



ЖУРАВЛЕВ Сергей Юрьевич

**ТЕРМОСТОЙКИЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ.**

Специальность

05.16.09 – Материаловедение (Машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре “Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения” федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: - кандидат химических наук, доцент
Прокофьев Михаил Владимирович

Официальные оппоненты: - **Герасименя Валерий Павлович**
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Институт химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук», ведущий
научный сотрудник

- **Елизаров Сергей Валерьевич**

кандидат технических наук, Публичное акционерное
общество «Радиофизика», начальник сектора НИО-3

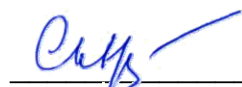
Ведущая организация: - Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «20» декабря 2018 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mai.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте <https://mai.ru/upload/iblock/444/Dis.-Zhuravlev.pdf>.

Автореферат разослан «___» _____ 2018г.

Учёный секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Актуальность работы связана с необходимостью защиты современной электроники летательных аппаратов (ЛА) от источников импульсных излучений средств электронного воздействия, а также естественного происхождения, промышленных и внутренних аппаратных помех. В условиях бурного развития средств преднамеренного деструктивного воздействия на электронные приборы и носители информации, задача защиты становится особенно актуальной.

До настоящего времени эта задача решалась путем применения методов экранирования многослойными комбинированными экранами, имеющими невысокие термостойкость и нагревостойкость в условиях воздушной и вакуумной среды. Задача создания легкого и устойчивого к внешним воздействиям (температурным, лучевым) в условиях вакуума экрана для защиты микроэлектроники летательных аппаратов и современных носителей информации в настоящее время практически не решена.

В результате проведенного поиска существующих технических решений выявлено, что экранирующие материалы для целей электромагнитной защиты электронных устройств ЛА разрабатывают по большей части на основе двух подходов: во-первых, с использованием углеродных волокон и, во-вторых, путем применения комбинаций материалов: ферромагнитных, сегнетоэлектрических радиоматериалов в сочетании с металлическими пленками. Углеродные волокна и композиты устойчивы к термическим воздействиям и вакууму, однако, обладая высокой электропроводностью, относятся к классу экранирующих материалов. При импульсном воздействии электромагнитных излучений (ЭМИ) такие материалы активно отражают ЭМИ в окружающее пространство и во внутреннее пространство ЛА, не соответствуют требованиям электромагнитной совместимости и снижения заметности. Найденные в литературе комбинации радиопоглощающих материалов на основе ферро- и сегнетоэлектриков, как правило, имеют весьма высокие весовые характеристики, не обеспечивают стабильных свойств в широком частотном диапазоне из-за высокой периодической частотной зависимости радиопоглощающих свойств, а также вследствие значительного изменения параметров в зависимости от температуры, что не совместимо с работой материала при условии возможного нагрева в процессе эксплуатации.

Разрабатываемые в данной работе материалы представляют собой покрытия из минеральных волокон, пропитанные растворами с коллоидными частицами графита пластинчатой формы. В обзоре литературы отмечены термостойкие радиопоглощающие материалы (РПМ), однако они имеют ряд недостатков, таких как сильные резонансы коэффициента отражения в зависимости от частоты, узкий рабочий диапазон частот, требования к принудительному охлаждению для

повышения значений поглощенной мощности. Материалы, предназначенные для использования в вакууме или космической среде, не выявлены.

В ходе создания материалов выяснилось, что некоторые важные научные вопросы, которые необходимы для разработки материалов с заданными характеристиками, в литературных источниках не описаны или относятся к другим группам материалов, что не позволило использовать эти сведения при разработке РПМ, устойчивых к действию электромагнитных импульсов. К таким вопросам относятся: влияние объемной структуры покрытия из минеральных волокон, свойств углеродного наполнителя и параметров пленочных покрытий на характеристики РПМ. Поэтому изучение зависимостей электрофизических характеристик разрабатываемых РПМ от структуры и физико-химических свойств, представляет как фундаментальный, так и прикладной научный интерес. Решение этих научных задач создает предпосылки для построения оптимальных многослойных радиопоглощающих структур и решения задачи защиты современной электроники летательных аппаратов от источников импульсных излучений как естественного происхождения, промышленных и внутренних аппаратных помех, так и средств электронного воздействия.

Таким образом, задача создания термостойких и устойчивых к нагреву в вакууме, радиопоглощающих материалов с низкими коэффициентами отражения и пропускания электромагнитных излучений является актуальной научной и практической задачей.

Цель работы - изучение влияния структуры, физико-химических свойств электропроводящих покрытий на адгезионные и электрофизические характеристики, нагрево- и термостойкость радиопоглощающего многослойного композиционного материала, а также изготовление на основе исследований устойчивых в вакууме радиопоглощающих материалов способных выдерживать электромагнитные импульсы высоких энергий. Поставлены **задачи**:

1. Изучить влияние условий химической активации порошков графитов на размеры и форму частиц графитового материала.
2. Изучить влияние планарных размеров и толщин частиц графита в активированных графитовых препаратах на электрофизические характеристики, нагрево- и термостойкость РПМ.
3. Изучить влияние параметров термообработки материалов на структуру и электрическое сопротивление графитового покрытия на минеральных материалах из стекла и базальта.
4. Установить закономерности, влияющие на адгезию при формировании углеродных покрытий на минеральных подложках. Исследовать влияние концентрации твердой фазы в водной и спиртовой суспензии активированных графитов на электрическое сопротивление покрытий на минеральных подложках.

5. Исследовать устойчивость изготовленных углеродных покрытий на минеральных волокнах на термостойкость и устойчивость к нагреву.

6. Разработать методику расчета и оптимизации радиофизических параметров композиционных многослойных радиопоглощающих материалов для ослабления электромагнитных импульсов высокой мощности.

7. Изготовить и произвести испытания электропроводящего вакуум-, нагрево- и термостойкого РПМ нового типа в условиях воздействия электромагнитных импульсов высоких энергий.

Научная новизна:

1. Установлено, что покрытия из активированных кислотным способом препаратов графита с удельной поверхностью 1000 м²/г и более при толщине до 5 мкм имеют достаточную для создания термостойкого РПМ электропроводность и устойчивость к нагреву на минеральных подложках из стекла и базальта.

2. Установлено, что РПМ с углеродными покрытиями из наноразмерных частиц графита с определенным соотношением планарных размеров к толщине обладают требуемыми нагрево-, термостойкостью и радиофизическими характеристиками.

3. Установлено влияние концентрации коллоидно-графитового препарата, ПВБ и растворителя в пропиточном растворе, а также параметров ультразвукового воздействия на механические свойства и электрическое сопротивление покрытий на минеральных волокнах

4. Установлено, что мокрый размол графита с последующей обработкой водной дисперсии ультразвуком в режиме кавитации и в присутствии гидроокиси аммония и перекиси водорода, обеспечивает расщепление по слоям и активацию частиц графита.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы:

1. Разработана новая концепция создания термостойких покрытий из химически активированных углеродных материалов путем нанесения на минеральные волокна. Предложенная концепция успешно применена при изготовлении радиопоглощающих материалов, предназначенных для защиты от высокоэнергетических электромагнитных воздействий.

2. Разработан новый способ нанесения углеродных покрытий с заданными электрофизическими параметрами на минеральные подложки из стекла и базальта.

3. Разработан новый технологический режим активации углеродных материалов с помощью ультразвука для получения препаратов с увеличенными адгезионными характеристиками, которые можно наносить на минеральные подложки.

4. Предложен метод подбора слоев по диэлектрической проницаемости и объемному сопротивлению, используя который можно получить РПМ с

оптимальным соотношением материалоемкости, толщины и электродинамических свойств.

5. Установлены параметры градиентного увеличения электрической проводимости в многослойных РПМ для обеспечения максимальной эффективности конструкции экрана по снижению коэффициента отражения от металлической поверхности.

6. Установлены оптимальные концентрации и составы дисперсий активированного графита для получения материалов с заданной электрической проводимостью при использовании в многослойных РПМ.

7. Проведена апробация изготовленных радиопоглощающих материалов и экранов из них в ООО НПП «Радиострим», что подтверждено Актом об использовании в приложении к диссертации.

8. Изготовленная нагрузка для электромагнитных излучений высокого уровня мощности, предназначенная для испытаний антенных комплексов, использована в ЗАО «КИА Системы», что подтверждено Актом о внедрении (копия в приложении к диссертации).

Методы исследования

При выполнении работы были использованы апробированные экспериментальные методы, которые обеспечивают достоверность полученных экспериментальных данных. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ. Для исследования структуры материалов использованы современные методы исследования: рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, лазерная дифракция в дисперсных средах. Для изучения физико-химических свойств применяли термогравиметрический и дифференциально-термический анализы. Для исследования радиофизических свойств выполнены измерения коэффициента отражения и прохождения рупорным методом. Для оптимизации экспериментов использованы расчетно-аналитические методы моделирования многослойных структур с диэлектрическими потерями.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Закономерность изменения планарных размеров и толщины графитовых частиц в зависимости от условий активации высокодисперсного графита кислотным способом.

2. Закономерность изменения термостойкости и радиофизических характеристик РПМ на основе углеродных покрытий на минеральных (базальтовых) волокнах в зависимости от планарных размеров и толщины графитовых частиц.

3. Зависимость электрического сопротивления минеральных нитей из кварцевого стекла, от условий активации графитового материала и концентрации пропиточных растворов в условиях ультразвукового воздействия.

4. Зависимость адгезии при формировании углеродных покрытий на минеральных подложках от условий формирования покрытий и предварительной термообработки материала подложки.

5. Зависимость размеров и формы частиц в углеродной дисперсии от условий активации в присутствии гидроксида аммония, перекиси водорода и йода в условиях ультразвукового воздействия.

6. Результаты исследований изготовленных экранов для поглощения излучений высокого уровня мощности (до 60 Вт на кв.дм.).

7. Результаты исследований изготовленной нагрузки для испытания антенных комплексов, работающих в условиях облучения высокочастотными излучениями высокой мощности (до 60 Вт на кв.дм.).

Степень достоверности результатов

Все полученные в работе результаты и выводы обоснованы теоретическими решениями и экспериментальными данными, которые не противоречат известным положениям электродинамики сплошных сред и материаловедения, согласуются с известным опытом и обеспечиваются использованием современных методов физико-химических и радиофизических исследований. Правомерность применения рассматриваемых в работе физических моделей подтверждается соответствием результатов теоретического анализа и электродинамического моделирования разрабатываемых материалов и конструкций полученным экспериментальным данным и результатам испытаний.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих научно-технических конференциях: XVI Всероссийская научно-практическая конференция (Москва, 2013 г.); XXII Международная конференция «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)» (Москва, 2014 г.); XX Всероссийская научно-практической конференция РАН «Актуальные проблемы защиты и безопасности» (Санкт-Петербург, 2017 г.); XXIV Международный симпозиум «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» (г. Кременки, 2018 г.); V Всероссийская научно-техническая конференция «Технологии, измерения и испытания в области электромагнитной совместимости — ТехноЭМС-2018» (Москва, 2018 г.).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 9 работах, 2 из которых – в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК и 1 в журнале, входящим в международную систему цитирования «Scopus». Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Реализация и внедрение результатов работы

Результаты диссертационной работы использованы в деятельности НПП

«Радиострим» при разработке и производстве радиопоглощающих материалов, что подтверждено Актом об использовании в приложении к диссертации. Изготовленная в ходе выполнения работ над диссертацией нагрузка высокого уровня мощности для испытания антенных комплексов успешно используются в ЗАО «КИА Системы», Акт о внедрении результатов работы в приложении к диссертации.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 8 глав, общих выводов, списка использованных источников и 2 приложений. Диссертация изложена на 189 страницах, содержит 29 таблиц, 82 рисунка, 20 формул. Список использованной литературы содержит 88 источников.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

Глава посвящена анализу существующих решений создания композиционных материалов с электропроводящими покрытиями по научной и патентно-технической литературе. Выполнен анализ тенденций совершенствования существующих материалов и классификация их типов. Описаны основные достижения в разработке и использовании теплостойких, нагревостойких и термостойких материалов для обеспечения помехозащищенности приемо-передающих устройств. На основании литературных данных показано, что создание композиционных материалов на основе волокнистых материалов с резистивными покрытиями является перспективным путем развития технологии широкополосных РПМ.

В результате поиска выявлены современные технические решения в классах нагревостойких, теплостойких и термостойких РПМ. Уточнены параметры современных РПМ данного класса, их основные конструктивные и технико-эксплуатационные показатели в диапазоне давлений: 10 кПа ÷ 1 Па, температур: минус 60 ÷ плюс 600 градусов Цельсия, частот 1 ГГц ÷ 60 ГГц. Найдены дополнительные варианты применения разрабатываемых материалов, что позволяет прогнозировать возможность внедрения и патентования. Описаны основные достижения в разработке и использовании материалов для обеспечения помехозащищенности приемо-передающих устройств. Приведены примеры коммерческих и инновационных разработок композиционных материалов с электропроводящими наполнителями типа сажи, графита, углеродных волокон.

Подтверждена новизна поставленной задачи, так как анализ научно-технической литературы и коммерческих предложений по данному вопросу свидетельствует об отсутствии четких рекомендаций по изготовлению и использованию радиопоглощающих материалов в системах электромагнитной защиты в условиях вакуума и действия электромагнитных импульсов высоких энергий.

Из анализа литературы выявлена актуальность разработки новых материалов

на основе кварцевых и базальтовых волокон с углеродными наполнителями в виде тонкослойных покрытий на волокнах.

Глава 2. Исходные материалы, оборудование и методы исследования

Сведения об исходных материалах. Для нанесения покрытий на тепло- и термостойкие волокна использованы химически активированные кислотным способом углеродные дисперсии. Эти препараты получают в результате обработки дисперсных графитовых порошков (после 3-х÷9-ти часов размола) в смеси азотной и серной кислот при температурах 90÷120 градусов. Полученные пасты разводят в воде или спиртовых растворах для получения рабочих дисперсий. В качестве подложек использованы волокна и нити из кварца или базальта промышленного изготовления.

Основные методы исследования. Для определения размеров частиц в водных дисперсиях применяли метод лазерной дифракции с использованием прибора Analysette22 (Fritsch). Исследования структуры материалов и покрытий выполнены методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе EVO-40 с приставкой для микроанализа. Радиофизические свойства в комнатных условиях изучали рупорным методом измерений с использованием векторного анализатора цепей Anritsu VectorStar MS4644A и антенных устройств Пб-23М (Госреестр СИ 24810-10), Пб-59 (Госреестр СИ 27570-04), Пб-69 (Госреестр СИ 32117-06). Испытания проводили с целью определения модуля коэффициента отражения плоской электромагнитной волны (мода TEM) от образцов материалов, расположенных на плоской металлической поверхности или на согласованной нагрузке, для случая нормального падения на опорную плоскость с образцом. Кроме этого, определяли коэффициент отражения и прохождения на фиксированной частоте 6,4 ГГц для расчета диэлектрической проницаемости и волнового сопротивления поверхности. Для исследования фазового состава и планарных размеров частиц использованы методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов с использованием аппарата ALR X'TRA (Thermo-Fisher Scientific). Изучение поведения материалов при нагревании в интервале 20÷600⁰С выполнили методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов на приборе STA 449 *F3 Jupiter* (NETZSCH).

Глава 3. Разработка модели композиционного материала с заданными параметрами тепловых и электрофизических свойств

В третьей главе представлены результаты выбора расчетной методики и расчетов радиофизических параметров многослойных композиционных материалов. В результате проведенной расчетно-аналитической работы были достигнуты следующие результаты:

1. Выбран алгоритм и интерактивная компьютерная программа расчета радиофизических параметров многослойных композиционных материалов по

электрофизическим данным отдельных слоёв, образующих радиопоглощающие конструкции (работа проведена совместно с к.ф.-м.н. Бибиковым С.Б. из ИБХФ им. Эмануэля РАН). Программа позволяет проводить в интерактивном режиме расчёт частотных и параметрических зависимостей радиофизических параметров (коэффициентов прохождения и отражения при различных нагрузках) многослойных (до 15 слоёв) и градиентных плоскопараллельных структур, образованных из материалов с известными частотными электродинамическими характеристиками, представленными в одном из стандартных видов или из файлов данных. Представлено теоретическое обоснование расчета по выбранной методике.

2. По программе, реализованной на основании выбранного алгоритма, выполнены расчеты многослойных структур с диэлектрическими потерями, состоящих от одного до семи слоев.

3. Интерактивным путем с использованием выбранной методики путём многочисленных расчетов поливариантной модели проведена оптимизация набора электрофизических параметров материалов, составляющих многослойную конструкцию. Результатом оптимизации является набор параметров комплексной диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления (проводимости) слоев многослойной конструкции, который реализован на практике при создании радиопоглощающего экрана и радиопоглощающей нагрузки для излучений высокого уровня мощности.

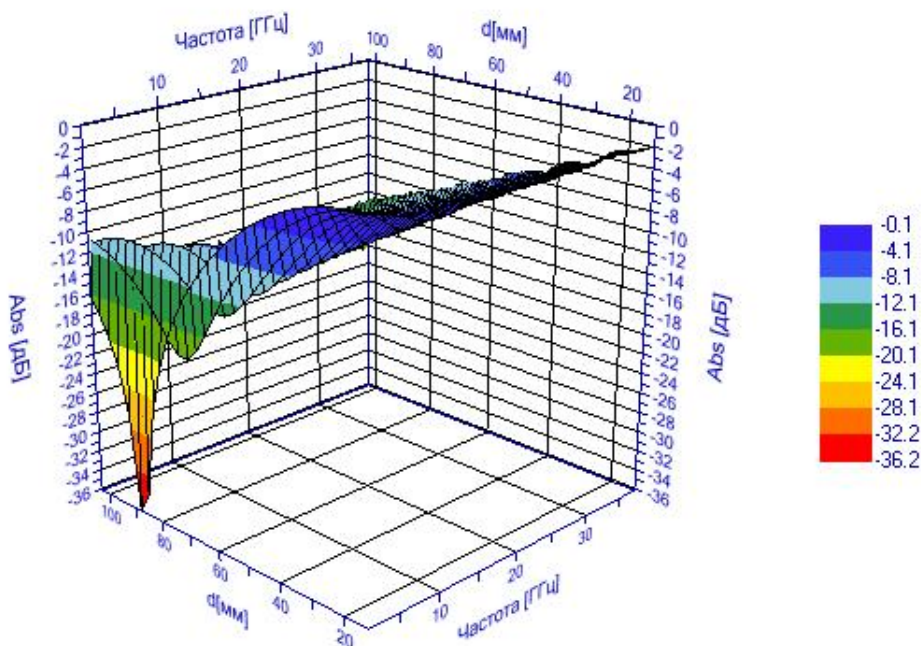


Рисунок 1 – Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины слоя материала ($\epsilon'=1,2$; $\sigma=0.00057$).

4. Выполнено моделирование амплитудно-частотных характеристик коэффициентов отражения в зависимости от параметров слоев с использованием моделей двух-, пяти- и семислойных покрытий. Эти расчеты позволили путём применения градиентных многослойных конструкций, согласованных по волновому сопротивлению, расширить полосу резонансного поглощения ЭМИ до заданного уровня 1÷12 ГГц с минимумом коэффициента отражения менее -22÷-25 Дб в области 3±0,7 ГГц.

С целью создания РПМ, устойчивого в условиях воздействия ЭМИ высоких энергий проведен приближенный расчет теплофизических свойств конструкции. Расчетную оптимизацию итогового изделия производили одновременно по радиофизическим и теплофизическим свойствам.

Глава 4. Технологические аспекты изготовления покрытий на кварцевых и базальтовых волокнах

Глава 4 посвящена исследованию влияния параметров пропиточных материалов и подложек на свойства покрытий и экспериментальных образцов материалов на кварцевых и базальтовых волокнах. Описана методика выбора (путем исследований методом ДСК) и способ нанесения покрытия на поверхность подложки из КГП.

Физико-химические исследования размеров частиц в коллоидно-графитовых растворах (КГР), использованных для нанесения покрытий, КГР-1000...КГР-1800 выполнили на лазерном анализаторе Analizette22 фирмы Fritch в водной среде.

В результате выполненных анализов установлено, что методика регистрации размеров частиц, примененная в лазерном анализаторе Analizette22, при исследовании частиц пластинчатой формы, имеет свою специфику. Пластинки графита, проходящие в потоке под лучом лазера, имеют произвольную ориентацию, в том числе и ребром по отношению к направлению луча. Эти частицы не могут быть зарегистрированы из-за малой толщины. Оценка толщины, составляющей величину менее 80 нм, выполнена рентгеноструктурным методом анализа и подтверждена прямыми наблюдениями в сканирующем электронном микроскопе EVO-40.

С целью выявления закономерностей при использовании активированных графитовых препаратов, оптимизированных с точки зрения температурной устойчивости, были проведены термографические исследования материалов, полученных осаждением при выпаривании в электропечи при температуре 120⁰С из коллоидных растворов. Полученные осадки отделяли от подложки и исследовали дифференциально-термическим и термогравиметрическим методами.

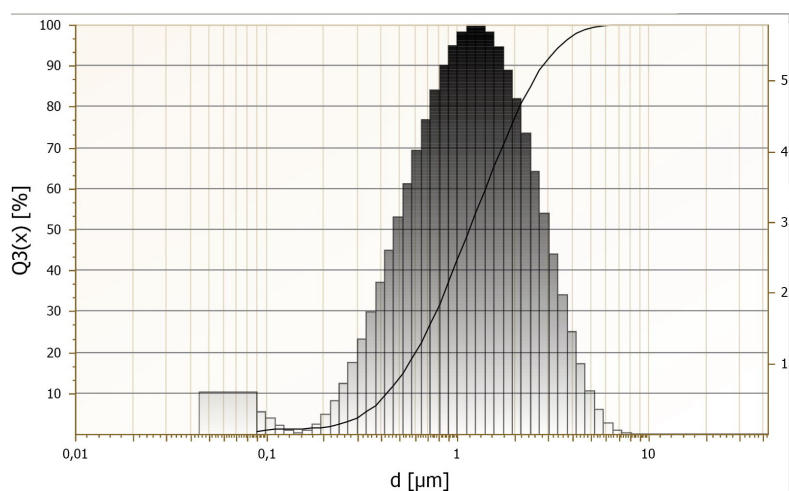


Рисунок 2 – Данные измерений размеров углеродных частиц в растворе КГР-1700

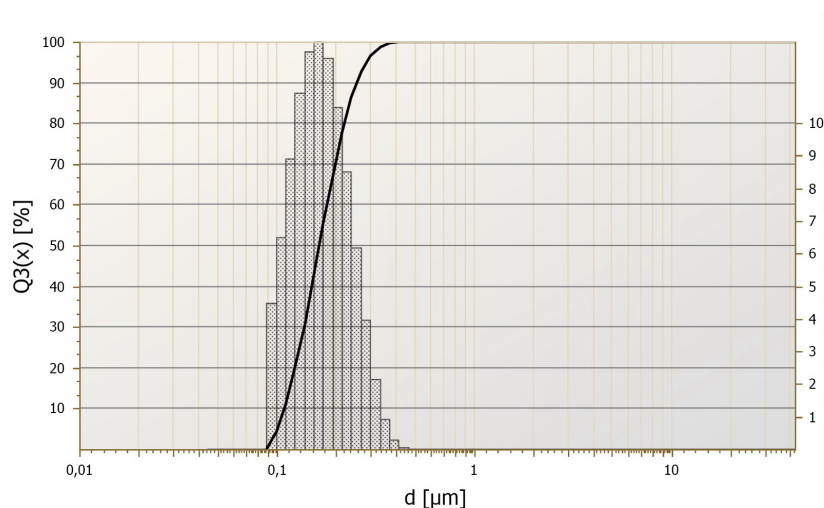


Рисунок 3 – Данные измерений размеров углеродных частиц в растворе КСР-1800 (Сажа)

На всех термограммах при температурах до 100°C происходит потеря веса за счет удаления сорбционной влаги. Медленное снижение массы образцов после 100°C происходит за счет медленного окисления функциональных групп. При температурах выше $250-400^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от образца) начинаются процессы окисления наиболее активных в химическом отношении частиц графита. Устойчивость к окислению возрастает с увеличением размеров частиц до активации (графитовый препарат с минимальным временем размола перед активацией). Наиболее устойчив к окислению после нанесения покрытия является дисперсный материал КГР-1000 с удельной поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

На основании термографических данных установлены закономерности формирования покрытий из активированного углерода при сушке.

Рассмотрены вопросы адгезии к стекловолокнам углей, графита и высокодисперсных форм углерода в электропроводящих композициях.

Установлено, что при формировании покрытия с высокой адгезией, нельзя не учитывать поляризуемость растворителя и подложки, т.е. их относительную диэлектрическую проницаемость ϵ_r , диэлектрическая проницаемость ϵ_r растворителя оказывает также влияние на коллоидную устойчивость частиц осаждаемых материалов.

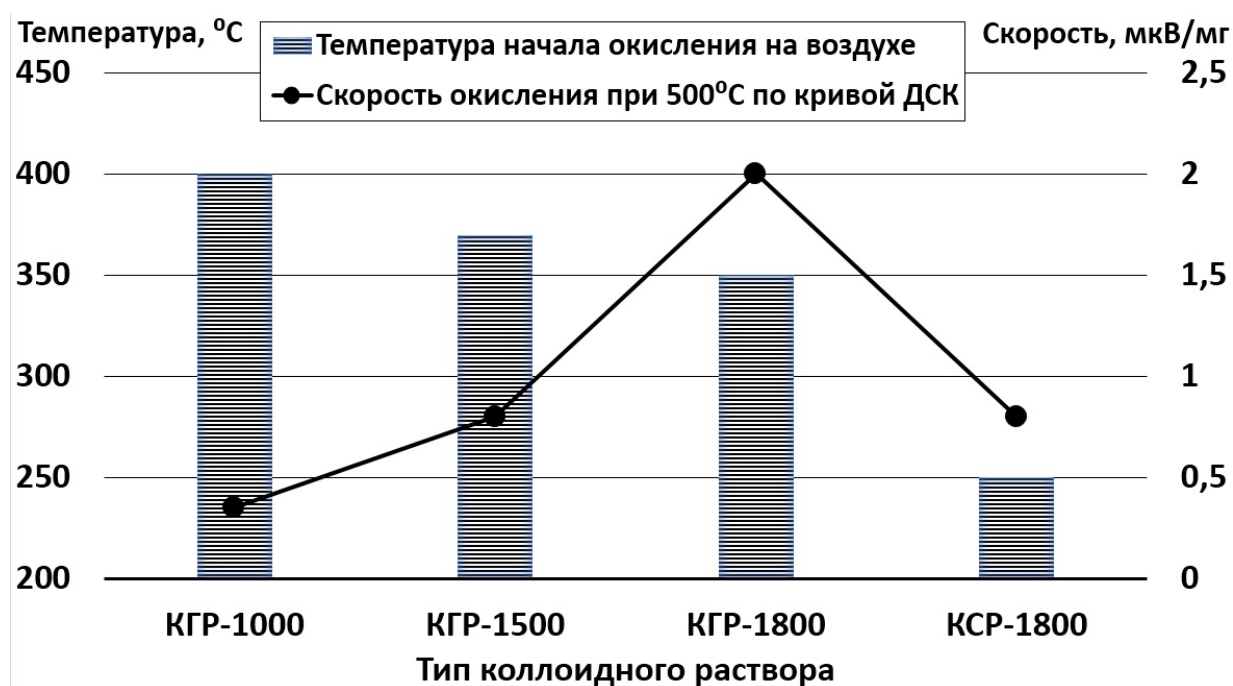


Рисунок 4 - Результаты определения окислительных процессов в графитовых покрытиях, полученных осаждением из коллоидных растворов с разной дисперсностью частиц по данным STA 449 *F3 Jupiter*.

Установлено, что присутствие замасливателей на стеклянных и базальтовых волокнах сильно ухудшает электрофизические свойства материалов при пропитке волокон водными растворами КГП. В связи с этим выполнены поисковые работы по определению условий смачивания волокон в различных растворителях и удаления замасливателей.

Для сравнения адгезионных свойств поверхностей кварца и базальта к КГП проведены исследования растекания капель (10 капель из бюретки) препаратов одинаковой концентрации с использованием в качестве стабилизирующих коллоид растворителей: воды, этилового и изопропилового спирта, ацетона. Используемая методика предназначена для быстрой оценки совместимости растворителя и материала подложки и может служить инструментом при выборе оптимального сочетания материалов. Данные отражены в таблице 1.

Таблица 1 - Сравнительные свойства поверхностей подложечных материалов при смачивании препаратами графита с концентрацией 7 г/л.

Материал подложки	Площадь растекания капель, мм ²			
	Вода	Спирт этиловый	Спирт изопропиловый	Ацетон
Полированная кварцевая кювета	23	41	45	49
Полированное стекло	25	43	45	45
Базальт плавленный полированный	28	42	44	45
Полированная кварцевая кювета с ПМС*	17	22	20	29
Полированное стекло с ПМС*	17	22	20	32
Базальт плавленный полированный с ПМС*	17	22	21	31
Лавсан пленочный, 40 мкм	33	118	120	130

* ПМС- замасливатель полиметилсилоксан

Материалы, покрытые кремнийорганическим замасливателем (полиметилсилоксаном - ПМС) обладают в несколько раз меньшими значениями адгезии к воде, спирту и другим растворителям по сравнению с остальными подложечными материалами. Таким образом, адгезионные свойства подложек к растворителю в данном случае являются существенными и невысокое качество покрытий на стеклянных и кварцевых волокнах с замасливателем связано именно с его наличием. В результате выполненных измерений показано, что КГП в изопропиловом спирте имеет наилучшую адгезию к кварцу и базальту, раствор в ИПС удобен в работе из-за сравнительно низкой по сравнению с этиловым спиртом и ацетоном летучести и удовлетворительной адгезии.

После экспериментов с отмыжкой и др. способов удаления замасливателей на поверхности промышленно выпускаемых материалов остановились на следующей технологии: волокна с замасливателем для его удаления термообрабатывали при 600⁰С в воздушной атмосфере. Затем экспериментальные образцы обмывали изопропиловым спиртом, коротко (5...7 минут) подсушивали и наносили покрытия КГР из раствора изопропилового спирта. Далее производили сушку в сушильном шкафу 3 часа при 120⁰С. Правильные условия сушки: 1) образцы находятся на подставке, обеспечивающей доступ ко всей поверхности, 2) производится подогрев воздуха нагревателем для снижения влажности, и его

отток (приточно-вытяжной принцип) со скоростью 0,1 м³/мин, 3) влажность в помещении поддерживается на уровне не выше 60% при температуре не ниже 18...20⁰С.

Глава 5. Исследование условий формирования углеродных покрытий и получение экспериментальных образцов материалов на кварцевых и базальтовых волокнах

В главе 5 отражены результаты экспериментальных работ по изучению свойств покрытий, получаемых в различных технологических условиях. Полученные экспериментальные данные отражены на рисунках 5 и 6, а также в таблицах 2÷3.

Исследовано влияние концентрации твердой фазы в суспензии на электрическое сопротивление покрытий методом нанесения графитового покрытия на минеральные подложки.

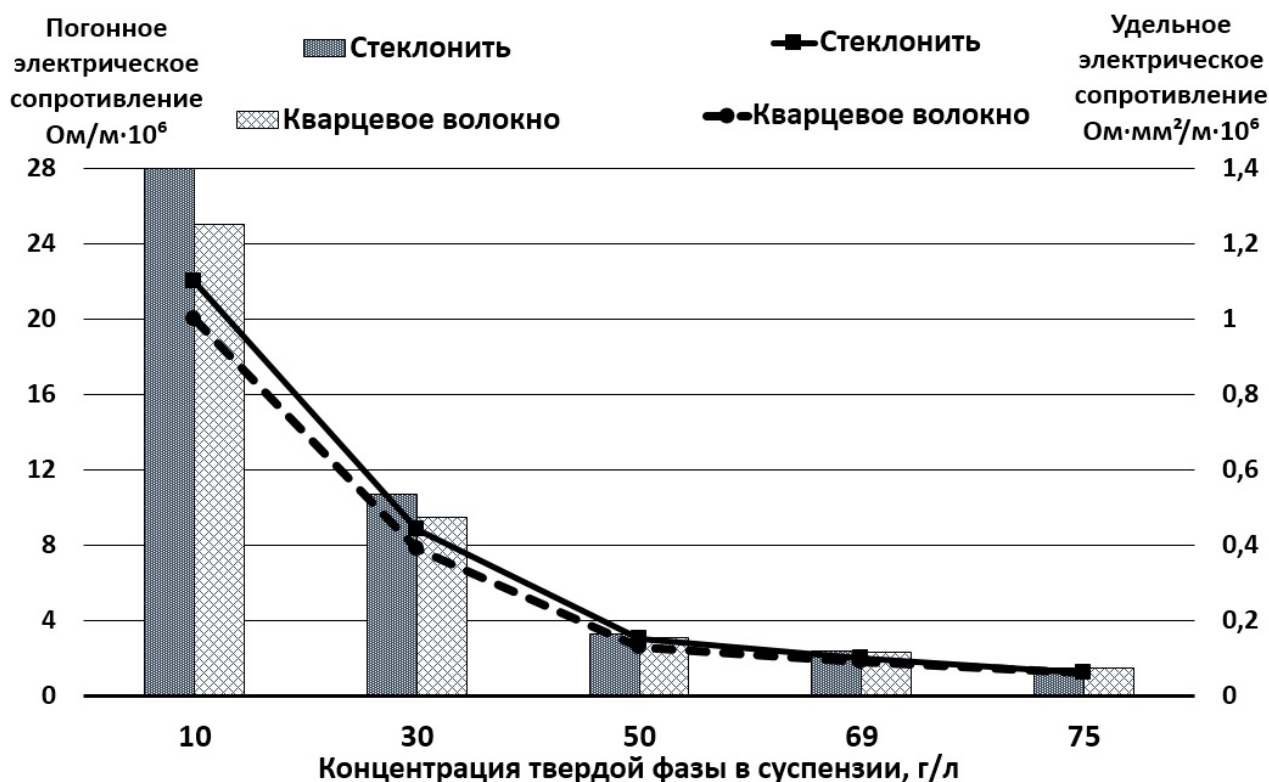


Рисунок 5. Влияние концентрации твердой фазы в суспензии на электрическое сопротивление.

По результатам исследований подтверждено, что с увеличением концентрации раствора толщина покрытий увеличивается, за счет увеличения толщины растет электропроводность. Это, в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента абсорбции и увеличению коэффициента отражения над нагрузкой (свободным пространством).

Таблица 2 - Данные измерений коэффициентов отражения от стеклоткани, пропитанной КГП разной дисперсности и концентрации на частоте 10 ГГц.

Композиционный материал	Коэффициент абсорбции, дБ	Коэффициент отражения над свободным пространством, дБ
Сетка с «КГР-1000» 70 г/л	-2,3	-2,3
Сетка с «КГР-1000» 60 г/л	-2,4	-2,9
Сетка с «КГР-1000» 40 г/л	-2,5	-4,6
Сетка с «КГР-1500» 70 г/л	-1,3	-1,5
Сетка с «КГР-1500» 60 г/л	-1,3	-1,8
Сетка с «КГР-1500» 40 г/л	-1,4	-1,9

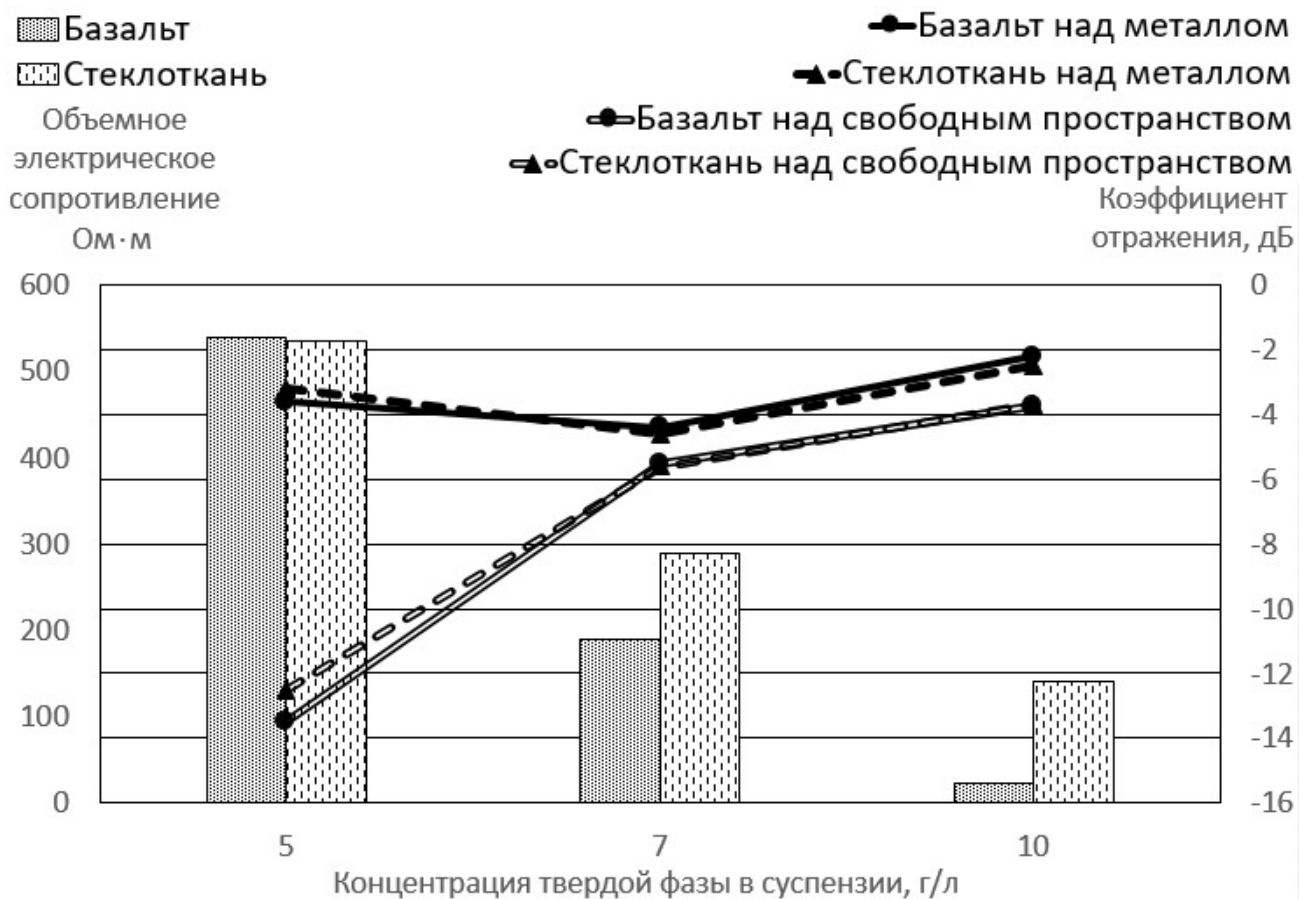


Рисунок 6. - Результаты измерений электродинамических свойств материалов.

Метод рентгеноструктурного анализа использовали для изучения фазового состава покрытий и измерений размера частиц графита в направлении кристаллографической оси «с». На рентгенограммах КГР-1000...1800 из-за малой толщины анизотропных частиц графита и связанного с этим физического уширения уверенно видна только одна линия графита (линия (002) в области ≈ 26 градусов 2Θ CuK α).

В связи с этим при проведении расчетов уширение рентгеновской линии (002) относили только за счет измельчения блоков когерентного рассеяния графита. Размер частиц графита в направлении кристаллографической оси «с» оценивали методом профильного анализа по уширению рентгеновских дифракционных линий.

Таблица 3 - Результаты оценки размеров частиц КГР методами рентгеноструктурного анализа порошков и оптической лазерной дифракции в водном растворе

Образец	Данные измерений лазерной дифракцией		Данные измерений рентгеновской дифракцией	
	Средний размер диаметров частиц, нм	Ширина распределения, нм	Средний размер толщины частиц, нм	Параметр «С» элементарной ячейки, нм
КГР-1000	2200	80-1000	15,7	3,43
КГР-1700	1300	80-700	4,2	3,47
КСР-1800	160	80-400	124	3,44

Физико-химические исследования методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализов выполнили на приборе термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH). Термографические исследования позволили получить сведения о химических процессах в графитовом покрытии и данные о температурных интервалах их протекания. По данным расчета массы и экзо-(эндо)-термическим эффектам предполагаются следующие процессы. Во-первых, экзотермические реакции между функциональными группами активированного химически способом графита, сопровождающиеся выделением продуктов конденсации CO, H₂O, CO₂ и соответствующей потерей веса образца. Во-вторых, низкотемпературный процесс окисления наиболее реакционно-способных частиц графита с образованием углекислого газа и выделением значительного количества тепла. Выявлена низкая теплопроводность минеральной ваты по сравнению с материалом эталона и температура окончания процесса формирования высокотемпературного покрытия с выгоранием наиболее активной части графита и вжиганием в основу остатка. Охлаждение образцов после достижения 400⁰С не сопровождается потерей массы и на кривых термические эффекты отсутствуют.

Глава 6. Изготовление новых покрытий для композиционных материалов с заданными свойствами

В главе 6 отражены результаты экспериментальных исследований различных вариантов изготовления пропиточных растворов, покрытий на волокнах, которые были выполнены в ходе поиска. Одним из таких результатов является

ультразвуковой способ получения устойчивых дисперсий в водных и спиртовых растворах химически активированных наноразмерных частиц графита, предназначенных для нанесения покрытий на стеклянные и кварцевые волокна. Попытка разработать новый способ получения связана с высокой стоимостью углеродных препаратов кислотной химической активации, связанной с работой с концентрированными серной и азотной кислотами. Помимо этого, активированные кислотным способом формы графита после разведения паст сохраняют кислотные свойства и в пропиточных растворах. Это ограничивает использование дисперсий вследствие специфических адгезионных свойств кислых и щелочных растворов к соответствующим подложкам.

В результате найден режим ультразвукового воздействия для электрохимической активации частиц графита в присутствии перекиси водорода и йода. Разработанный способ позволяет обеспечить расщепление слоистой структуры графита и возможность последующего нанесения пластинчатой формы графита на поверхность кварцевых и алюмоборосиликатных волокон за счет хорошей адгезии активированной в щелочной среде поверхностью графита и стеклом. Исследования отражены в патенте № 2583099.

В процессе выбора вариантов создания покрытий на различных типах волокон с целью получения термостойких материалов рассматривали использование кварцевых термостойких нитей. Предполагалось, что после нанесения покрытия с малым количеством связки непосредственно на кварцевую нить с замасливателем можно будет произвести термообработку и получить термостойкую нить. В результате получено покрытие с высокой электрической проводимостью на погонный метр длины нити. Такую устойчивую к истиранию нить можно использовать в атмосферных условиях с целью создания различных устойчивых к влаге радиопоглощающих материалов. Разработанный способ включает получение раствора полимерного резистивного материала путем растворения полимерного связующего в растворителе и смешения полученного раствора с углеродным наполнителем, нанесение полученной смеси в виде оболочки на центральное волокно путем прохождения через раствор и фильеру, удаление растворителя из резистивной оболочки путем сушки нити в токе горячего воздуха. Причем покрытие на стеклянной нити получают пропиткой в растворе поливинилбутираля 2,5...6,7 г/л и активированного химическим способом графита 25...60 г/л в ацетоне или изопропиловом спирте в условиях воздействия резонанса ультразвуковой волны (стоячей волны) на выходе из пропиточной ванны. Исследования отражены в патенте № 2623401.

Для получения прочной пленки графита с хорошей адгезией к стеклу и другим подложкам регулировали ее толщину. Адгезию оценивали смывом струей воды, по весу остатка на стекле. Количество трещин определяли на EVO-40.

Таблица № 4 - Влияние толщины графитовой пленки на стекле на адгезию.

Вес пленки мг/см ² .	Толщина пленки (расчетная), мкм.	Количество трещин, шт./мм	Остаточный вес графитовой пленки после промывки, % вес.
2,07	25	15	0
1,03	14	5	0
0,59	9	0	30
0,53	8	0	50
0,46	6	0	70
0,26	5	0	100
0,12	4	0	100

Установлено, что, по мере уменьшения толщины графитового слоя, снижается количество усадочных трещин, и, начиная с толщины 9 мкм, они отсутствуют. Вместе с тем, растет адгезия, и, начиная с 5 мкм, графитовое покрытие практически не смывается со стекла струей воды.

Глава 7. Термические испытания новых композиционных материалов и изделий

В этой главе отражено исследование нагрево- и термостойкости покрытий на базальтовом волокне, а также исследование устойчивости покрытий на базальтовом волокне к нагреву в вакууме. Выявлены новые свойства покрытий из активированного углерода применительно к радиопоглощающим материалам, предназначенным для защиты от высокоэнергетических электромагнитных воздействий. Определена термическая устойчивость покрытий из активированного углерода.

Для термических испытаний были приготовлены семь вариантов покрытий. Покрытия готовили путем осаждения углеродных частиц из дисперсий с различной концентрацией активированного графита. Графит после 3-х или 6-ти часового мокрого помола активировали в серной и азотной кислотах (в соотношении 3 к 1), декантировали и готовили дисперсии в изопропиловом спирте с разной концентрацией от 6 до 15 г/литр. Графит наносили методом пропитки картона из тонкого базальтового волокна с диаметром волокон 4÷9 мкм.

Дополнительно для сравнения получали радиопоглощающее покрытие путем осаждения углеродных частиц из сажевого коллоидного раствора концентрацией 8 г/литр в изопропиловом спирте на ту же подложку.

Данные измерений радиофизических свойств покрытий приведены в таблице 5. Из полученных данных (таблица 5) можно сделать следующие заключения:

- при изготовлении радиопоглощающих покрытий с толщиной частиц

углеродного материала менее 4 нм происходит ухудшение свойств радиопоглощающего покрытия, в частности, уменьшение абсолютной величины коэффициента ослабления $|W|$ ниже минимально приемлемого значения (-7 дБ).

- при изготовлении радиопоглощающих покрытий с толщиной частиц углеродного материала более 7 нм происходит ухудшение свойств термостойкости.

- при использовании сажевого раствора с малыми размерами частиц в слоевой плоскости резко ухудшаются электрофизические параметры и устойчивость к нагреву, значения абсолютной величины коэффициента ослабления $|W|$ становятся существенно ниже минимально приемлемого значения (-7 дБ)

Полученные в этом эксперименте данные показывают, что найденное техническое решение обеспечило высокую термостойкость покрытия и расширение диапазона рабочих температур при сохранении эффективности поглощения радиоизлучений. Это предполагает существенное расширение диапазона возможных применений радиопоглощающего материала.

Глава 8. Конструктивные особенности изготовленных изделий из термостойких материалов

В главе 8 показаны изделия, полученные в результате научного поиска и разработки требуемых материалов, расчета радиофизических и тепловых свойств. Изготовлены термостойкий экран и термостойкая радиопоглощающая нагрузка, удовлетворяющие требованиям устойчивости к воздействию электромагнитных излучений высокой амплитуды и высокой мощности (до 60 Вт/дм²). Изделия имеют заданные коэффициенты отражения в плоскости, обращенной к излучателю (-22 дБ), заданные коэффициенты прохождения (-60÷65 дБ) и способны работать в вакууме при контрастных условиях радиационного нагрева. При изготовлении экрана проведены расчеты допустимых параметров облучения и его испытания в вакуумной камере в условиях высоких и низких температур. Все компоненты экрана обеспечивают работу при длительном нагреве внутренних частей до 300⁰С как на воздухе, так и в вакууме. Радиопоглощающие слои обеспечивают длительную работу при 400⁰С в вакууме, причем наиболее теплонагруженная часть (с высоким коэффициентом поглощения) – до 500⁰С в вакууме кратковременно.

Изготовлена нагрузка согласованная высокого уровня мощности (НС ВУМ), которая представляет собой экранированную камеру с размещенным внутри радиопоглощающим материалом (РПМ) и возможностью внешнего или внутреннего размещения излучателя (монтажа антенны). Внешний вид показан на рисунке 7.

НС ВУМ подвергалась испытаниям по воздействию ЭМИ с плотностью потока мощности на расстоянии 500 мм при мощности 36 кВт/м² и 29,4 кВт/м². Время непрерывной работы составляло 1 мин. Проведенные после испытаний измерения радиофизических параметров НС ВУМ установили соответствие значений значениям до испытаний.

Таблица 5 - Результаты испытаний свойств покрытий после температурных контрастных испытаний.

Активация HNO ₃ / H ₂ SO ₄	Помол, час	Концентрация пропиточного раствора, г/литр	Размер частиц в слоевой плоскости, нм	Середина распределения размеров в плоскости, нм	Коэффициент толщины	Толщина частиц, нм	Коэффициент ослабления (W) на частоте 6,8 ГГц, дБ при толщине 5 мм.		
							До термических испытаний	После выдержки при 350 ⁰ С 4 часа	После термо- удара*
1/3	3	8	500...5000	2750	500	4...7/5,5	-15,5	-16,2	-13,7
1/3	6	8	400...3000	1700	405	3,5...5/4,25	-8,8	-8,7	-8,5
1/3	9	8	300...2000	1150	319	3,2...4/3,6	-6,1	-5,2	-6,3
нет	6	8	1000...3000	2000	23	70...100/85	-3,2	-3,3	-1,3
1/3	6	6	400...3000	1700	405	3,5...5/4,25	-7,7	-7,3	-7,5
1/3	6	15	400...3000	1700	405	3,5...5/4,25	-14,8	-14,7	-14,4
нет	сажа	8	80...300	190	13,5	7...20/13,5	-2,3	-1,4	-1,8

* выполнено методом окунания в жидкий азот.

Таблица 9 - Результаты измерений коэффициента отражения Котр. экрана до и после термовакуумных испытаний.

№ п/ п	Образец	K _{абс} , дБ			K _{отр} , дБ		
		λ=9.0 см	λ=9.5 см	λ=10.0 см	λ=9.0 см	λ=9.5 см	λ=10.0 см
1	ЭКРАН	-20.4	-21.7	-19.8	-20.7	-22.4	-20.1

Проведено сопоставление результатов радиофизических характеристик многослойных радиопоглощающих конструкций с углеродным покрытием на базальтовом волокне, составляющих частей НС ВУМ с расчетными параметрами полученными в программе FlatMode.

В приложениях 1 и 2 представлены акт об использовании и акт о внедрении, подтверждающие, что разработанные материалы успешно выдержали все термические испытания и могут быть использованы в целях защиты от электромагнитных воздействий в условиях внутреннего нагрева излучением в вакууме и в условиях перепадов температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационной работы получены следующие научные и практические результаты:

1. Основываясь на выполненных в ходе работы над диссертацией исследованиях методами рентгеноструктурного анализа и лазерной дифракции установлено, что РПМ с углеродными покрытиями из наноразмерных частиц графита с определенным соотношением планарных размеров к толщине обладают требуемыми нагрево-, термостойкостью и радиофизическими характеристиками для создания радиопоглощающих материалов, устойчивых к воздействию импульсных излучений высокой мощности.

2. Основываясь на результатах экспериментальных исследований свойств композиционных РПМ и проведенных радиофизических расчетов, разработаны условия синтеза радиопоглощающих материалов высокой термостойкости. Выявлены закономерности влияния толщины графитовой пленки, полярности растворителя и вида графитового препарата на адгезию к минеральным подложкам.

3. Установлено влияние концентрации, планарных размеров и толщин частиц графита в растворе на электрическое сопротивление и коэффициент отражения пропитанного материала.

4. Установлено, что покрытия из активированных кислотным способом препаратов графита с удельной поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более при толщине до 5 мкм имеют достаточную для создания термостойкого РПМ электропроводность и устойчивость к нагреву на минеральных подложках из стекла и базальта.

5. Разработан способ активации высокодисперсного графита и измельчения до толщин 5...8 нм с использованием энергии ультразвуковых колебаний в режиме акустической кавитации в присутствии аммиака, перекиси водорода и йода.

6. Разработаны и изготовлены изделия из РПМ на основе базальтовых волокон и нанодисперсного углеродного наполнителя. Проведены натурные испытания изделий при воздействии электромагнитных колебаний высокой мощности и показана эффективность разработанных многослойных РПМ.

**Список основных публикаций в рецензируемых журналах,
рекомендуемых ВАК, и изданиях, включенных в базу данных Scopus**

1. Бибиков, С.Б. Разработка материалов и покрытий, используемых для проведения радиотехнических испытаний и обеспечения электромагнитной совместимости / Бибиков С.Б., Прокофьев М.В., Куликовский К.Э., **Журавлев С.Ю.** // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2013. – № 5-6. – стр. 56-64.

2. Прокофьев, М.В. Исследование влияния размера и формы нанодисперсных частиц графита на электрическую проводимость и термостойкость углеродных покрытий / Прокофьев М.В., **Журавлев С.Ю.** // Журнал «Вестник Московского авиационного института». – 2016. – Т. 23, № 2. – стр. 167-174.

3. Prokofiev, M.V. Obtaining nanodispersed graphite preparation for coating ultrathin mineral fibers / Prokofiev M.V., Vishnevskii G.E., **Zhuravlev S. Yu.**, Rabinskiy L.N. // Nanomechanics Science and Technology: An International Journal. – 2016. – Vol. 7. – p.p. 97-105. Прокофьев, М.В. Получение нанодисперсного препарата графита для покрытий на ультратонких минеральных волокнах / Прокофьев М.В., Вишневский Г.Е., **Журавлёв С.Ю.** Рабинский Л.Н. // Наномеханика, наука и технологии. Международный журнал. – 2016. – Ч. 7. – стр. 97-105.

Содержание диссертации дополнительно изложено в 6 других научных журналах и сборниках трудов.

СПИСОК ПАТЕНТОВ

1. Пат. 2526838 РФ, МПК⁵¹ H05K 9/00. Термостойкое радиопоглощающее покрытие на минеральных волокнах / М.В. Прокофьев, С.Б. Бибиков, **С.Ю. Журавлев**, А.М. Кузнецов, Э.И. Куликовский (Россия). – № 2013126084/07; Заявлено: 06.06.2013; Оpubл. 27.08.2014; Бюл. № 24.

2. Пат. 2583099 РФ, МПК2013 C09D 5/00; B02C 19/18; C01B 31/04. Способ получения активированного высокодисперсного препарата графита для покрытий на ультратонких стеклянных волокнах / М.В. Прокофьев, **С.Ю. Журавлев**, К.А. Смольников (Россия). – № 2014141911/05; Заявлено: 17.10.2014; Оpubл. 10.05.2016; Бюл. № 13.

3. Пат. 2623401 РФ, МПК⁵¹ C 03 B 37/02. Способ изготовления электропроводной нити из ультратонких стеклянных волокон / М.В. Прокофьев, А.М. Кузнецов, **С.Ю. Журавлев**, К.В. Куликовский (Россия). – № 2015146398; Заявлено: 28.10.2015; Оpubл. 26.06.2017; Бюл. № 18.