

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ



Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи.

ЖУРАВЛЕВ СЕРГЕЙ ЮРЬЕВИЧ

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

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (Машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
М.В.Прокофьев

Москва - 2018

Содержание

Введение	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Общие требования к термостойким РПМ	11
1.2. Классификация радиопоглощающих материалов	15
1.3. Радиопоглощающие материалы, полученные введением электропроводящих волокнистых наполнителей.	18
1.4. Радиопоглощающие материалы с нанесением электропроводящих покрытий на волокнистую основу.	19
1.5. Резистивные материалы с электропроводящими наполнителями типа сажи, графита, углеродных волокон.	19
1.6 Радиопоглощающие материалы с нанесением нано- и микрочастиц металлов.	22
1.7. Радиопоглощающие материалы с введением микро- и наноразмерных углеродных частиц.	30
1.8. Способы получения устойчивых в водных и спиртовых растворах дисперсий углеродных материалов	38
1.9. Анализ литературных данных по способам получения покрытий на волокнах, устойчивых к атмосферным воздействиям и нагреву	41
1.10. Выводы по анализу существующих решений в научной и патентно-технической литературе	46
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.	49
2.1. Исходные материалы	49
2.2. Методы исследования материалов	56
2.2.1. Методика определения гранулометрического состава образцов методом лазерной дифракции в водных дисперсиях.	56
2.2.2. Методика исследования структуры материалов методами растровой электронной микроскопии (РЭМ).	57
2.2.3. Методика исследования структуры материалов методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.	58
2.2.4. Термографические исследования на приборе термического анализа.	60
2.2.5. Методика измерения коэффициента отражения материалов при нормальном падении электромагнитного излучения на образец.	60
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ЗАДААННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	66
3.1. Методика интерактивного расчёта амплитудно-частотных зависимостей соответствующих радиотехнических параметров многослойной конструкции.	66
3.2 Расчет и комбинирование многослойных материалов из экспериментальных образцов.	72
3.3. Расчет допустимых параметров облучения	82
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА КВАРЦЕВЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКНАХ.	89
4.1. Исследование дисперсности КГП методом лазерной дифракции и предварительный выбор дисперсии для пропитки.	89
4.2. Выбор способа нанесения покрытия на поверхность подложки из КГП	93

4.3. Выбор температуры сушки для получения материалов с номинальным электрическим сопротивлением	95
4.3.1 Определение термической устойчивости покрытий из активированного углерода.	95
4.3.2 Особенности формирования покрытий из активированного углерода при сушке.	101
4.4. Вопросы адгезии к стекловолокнам углей, графита и высокодисперсных, форм углерода в электропроводящих композициях. Исследование условий изготовления опытных образцов покрытия.	102
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ НА КВАРЦЕВЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКНАХ	108
5.1 Исследование влияния концентрации твердой фазы в суспензии КГП на электрическое сопротивление покрытий.	108
5.3. Термографическое исследование пропитанных раствором КГП материалов.	118
ГЛАВА 6. ИЗГОТОВЛЕНИЕ НОВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ.	128
6.1. Исследование способа изготовления высокодисперсного препарата графита для покрытий на ультратонких стеклянных волокнах.	128
6.2. Исследование способа нанесения наноразмерных частиц графита на минеральные волокна.	137
6.3. Изготовление покрытий и экспериментальных образцов материалов на кварцевых и базальтовых волокнах.	144
6.4. Изготовление экспериментальных образцов материалов на волокнах в объеме, необходимом для тепло- и радиочастотных испытаний и их испытания.	148
ГЛАВА 7 ТЕРМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	156
7.1. Исследование нагрово- и термостойкости покрытий на базальтовом волокне.	158
7.2. Исследование устойчивости покрытий на базальтовом волокне к нагреву в вакууме.	160
8.1 Изготовление экрана.	162
8.2. Сопоставление результатов испытаний экрана с покрытием на базальтовом волокне с расчетными параметрами.	165
8.3. Сопоставление результатов испытаний разработанного экрана с экраном, изготовленным из альтернативных углеродных материалов.	168
8.4. Конструктивные особенности изготовленной нагрузки высокого уровня мощности.	173
8.5. Сопоставление результатов испытаний НС ВУМ с покрытием на базальтовом волокне с расчетными параметрами.	177
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	180
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	181
ПРИЛОЖЕНИЕ А	188
АКТ О ВНЕДРЕНИИ	188
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	189
АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ	189

Введение

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.

Актуальность работы подтверждается выполнением её в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- 1) Государственного контракта Министерства образования и науки РФ ГК 14.740.11.1129
- 2) Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 9.1077.2017/ПЧ
- 3) Хозяйственных договоров МАИ с ООО НПП «Радиострим» № 47670-09030 (3 года) и 51130-09030 (3 года).

Целью работы является исследование влияния структуры, физико-химических свойств электропроводящих покрытий на адгезионные и электрофизические характеристики, тепло и термостойкость радиопоглощающего многослойного композиционного материала, а так же изготовление на основе исследований

вакуумстойких радиопоглощающих материалов способных выдерживать электромагнитные импульсы высоких энергий. Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**, рассмотренные в работе, которые можно сформулировать следующим образом:

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.
5. Исследовать влияние концентрации твердой фазы в водной и спиртовой суспензии активированных графитов на электрическое сопротивление покрытий на минеральных подложках.
6. Исследовать устойчивость изготовленных углеродных покрытий на минеральных волокнах на термостойкость и устойчивость к нагреву.
7. Разработать методику расчета и оптимизации радиофизических параметров композиционных многослойных радиопоглощающих материалов для ослабления электромагнитных импульсов высокой мощности.
8. Изготовить и произвести испытания электропроводящего вакуум-, нагрево- и термостойкого РПМ нового типа в условиях воздействия электромагнитных импульсов высоких энергий.

Научная новизна работы:

1. 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.

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).

Объекты исследования

РПМ с различными значениями проводимости, изготовленные методом пропитки путем погружения в ванну в коллоидно-графитовых дисперсиях с последующей сушкой. В качестве основы использовали базальтовые волокна. В качестве электропроводящего наполнителя использованы различные виды коллоидов, отличающиеся размерами частиц и условиями активации порошков графита.

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 технологии получения активированного графита.
2. Закономерность изменения термостойкости и радиофизических характеристик РПМ на основе углеродных покрытий на минеральных волокнах в зависимости от планарных размеров и толщины графитовых частиц.
3. Зависимость электрического сопротивления минеральных волокон из 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 гидроокиси аммония, перекиси водорода и йода в условиях ультразвукового воздействия.
6. Результаты комплексных исследований изготовленных экранов для поглощения излучений высокого уровня мощности (до 60 Вт на кв. дм.).

7. Результаты комплексных 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 результатов 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.

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

1. 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. № 5-6. 2013. С. 56-64.
2. 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» Т. 23. № 2. 2016. С. 167-174.
3. 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 7(2). 2016. С. 97-105. Получение нанодисперсного препарата графита для покрытий на ультратонких минеральных волокнах. Прокофьев М.В., Вишнеvский Г.Е., Журавлёв С.Ю. Рабинский Л.Н.// Наномеханика, наука и технологии. Международный журнал 7(2). 2016. С. 97-105.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общие требования к термостойким РПМ

В соответствии со стратегическими направлениями развития материалов на ближайшие годы большое внимание в работах последних лет уделено композиционным и функциональным материалам, а также их применению в авиа- и ракетостроении [1]. Согласно [1] основными источниками мощных электромагнитных помех (МЭМП) являются мощные радиопередающие средства и радиолокационные станции, средства электронной борьбы (используются в качестве системы подавления электронных вычислительных устройств, создания организованных помех), а также высоковольтные установки для научных исследований и технологических целей. Причем радиоэлектронные средства (РЭС) могут быть и объектами неблагоприятного воздействия МЭМП, и их источниками, т. е. помехи создаются непосредственно в результате функционирования РЭС. Мощные радиопомехи охватывают достаточно широкий спектр частотного диапазона (от десятков герц до десятков гигагерц) и являются гармоническими сигналами, модулированными по амплитуде и частоте. Как правило, основными источниками мощного электромагнитного излучения любых РЭС является антенна, направленно или не направленно излучающая поток электромагнитной энергии в окружающее пространство. Антенны радиолокационных станций (РЛС), наряду со средствами электронной борьбы, в этом отношении наиболее опасные источники мощного излучения, так как обладают свойством концентрировать электромагнитную энергию в определенном направлении.

Мощные излучения современных радиолокационных передатчиков создают опасность воздействия в весьма разнообразных ситуациях [1, 2]. Сверхвысокочастотные (СВЧ) поля представляют опасность для людей и окружающих объектов. В мощном СВЧ-поле происходит значительное поглощение энергии тканями организма, возникновение резонансных колебаний на молекулярном уровне и повреждение белковых молекул. При воздействии на органические материалы, например легковоспламеняющиеся жидкости, пороговое значение плотности потока мощности величиной 5 Вт/см^2 соответствует полю СВЧ такого уровня, при котором возможно возгорание паров топлива. При испытаниях в БЭЖ есть опасность возгорания материалов при локализации электромагнитной энергии высокой мощности в одной точке. Особенно опасны ситуации тестирования и эксплуатации антенн РЛС.

В соответствии с требованиями к разрабатываемым в ходе работы изделиям очевидно, что материалы для целей защиты от ЭМИ высоких энергий должны

удовлетворять комплексу необходимых радиотехнических, механических, технологических и эксплуатационных требований и оптимизированы для конкретных условий эксплуатации. Основные требования к ним - это поглощение ЭМИ в заданном - желательно широком - диапазоне частот при минимальной толщине и массе поглощающей конструкции. Наряду с этим электрофизические параметры должны быть согласованы с необходимыми теплофизическими свойствами и термостойкостью. В нашем случае следует отметить, что данные материалы должны, с одной стороны, выступать в качестве электромагнитного экрана, а с другой стороны, должны обеспечить достаточную степень диссипации ЭМИ, обеспечивая требуемые величины коэффициентов отражения и прохождения. Кроме того, необходимо обеспечить гибкость конструкции с целью придания определенной формы подавляющего экрана в зависимости от вида защищаемого оборудования.

Принципы создания защитного материала от ЭМИ высокого уровня мощности, которые были заложены при разработке новых материалов, схематично показаны на рисунке 1.1. Ослабление МЭМП высокой частоты и амплитудой импульсов 1-2 кВ сопровождается поглощением и рассеиванием значительного количества тепла, что является наиболее сложной, с радиофизической точки зрения, задачей, так как нагрев элементов композиционного материала осуществляется неравномерно и в условиях термического удара. Как показано на рисунке 1.2. снижение интенсивности проникающего излучения обусловлено однократным прохождением через слой РПМ и частичным отражением. Преобразование в тепло происходит за счет потерь на электропроводность и переориентацию диполей. Количественной характеристикой работы защитного материала может служить коэффициент отражения от такого материала (конструкции), за которым находится 100% отражающий экран (например, металл).

Общей проблемой создания радиопоглощающих материалов и конструкций с низким коэффициентом отражения является то, что чем выше потери на электропроводность, тем выше нежелательное отражение от границы раздела [2, 3]. Для разрешения указанного противоречия применяют многослойные материалы. При этом первый слой обладает высоким объёмным сопротивлением и низкой диэлектрической проницаемостью, в результате - меньшим отражением от границы раздела. Поэтому в качестве элементов конструкции применяют тонкие высокоэффективные радиопоглощающие материалы, расположенные в определенной последовательности, один слой над другим. Предельным случаем являются материалы градиентного типа, характеристики которых меняются непрерывно в сторону увеличения вглубь материала. В зависимости от частотного диапазона, высокая степень защиты достигается при выборе

соответствующего удельной электропроводности материала и одновременном обеспечении теплоёмкости конструкции. Например, в качестве элементов многослойной конструкции в принципе могут применяться металлизированные ткани с высоким электрическим сопротивлением и ткани из углеродных волокон, углеродный войлок.

Как видно из рисунка 1.2. применение радиопоглощающих материалов с различными значениями удельного объёмного сопротивления заключается в создании условий для снижения отраженной волны и создания условий для равномерного преобразования электромагнитного излучения в тепло в объёме конструкции.

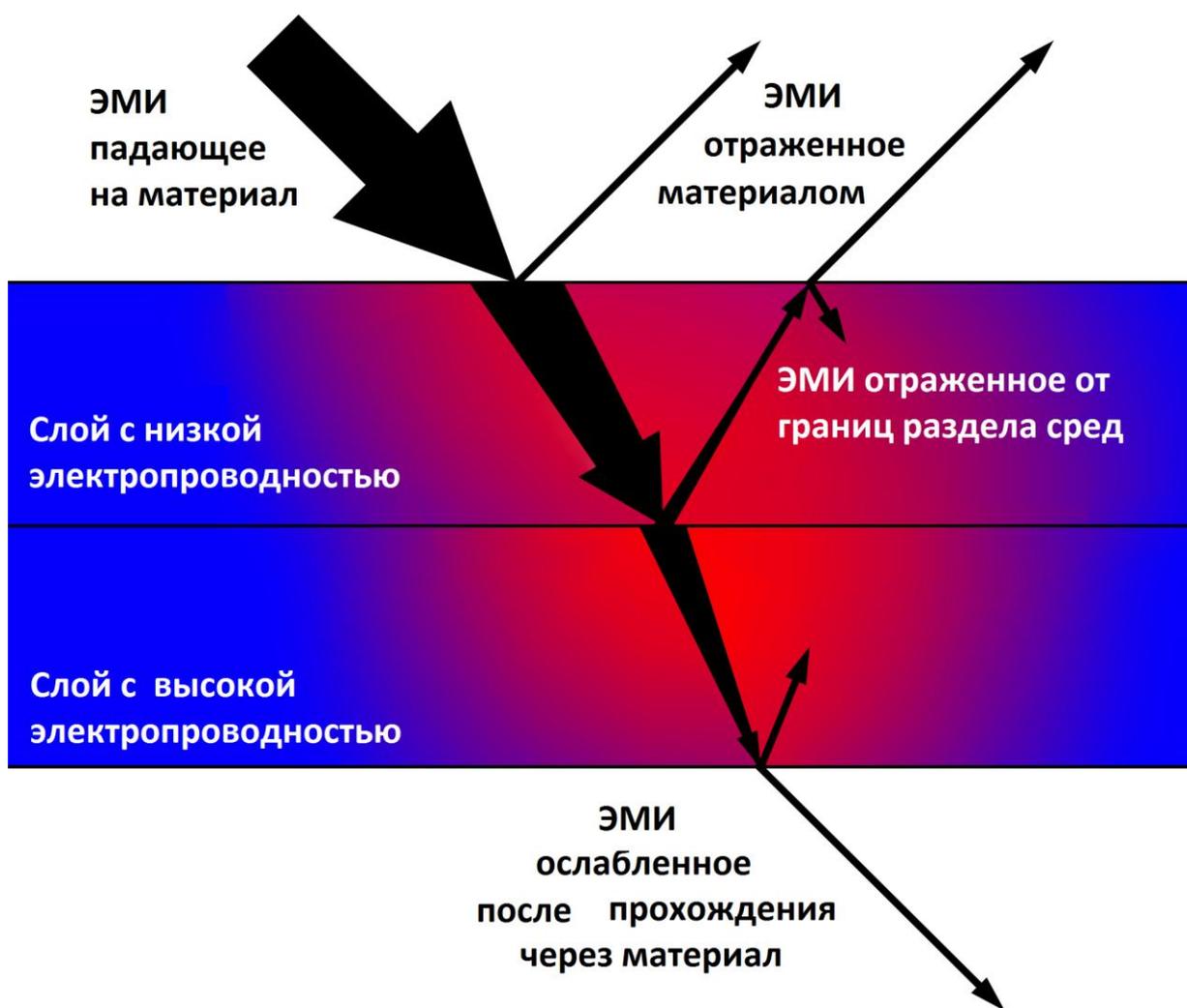


Рисунок 1.1. Принцип работы защитного экрана.

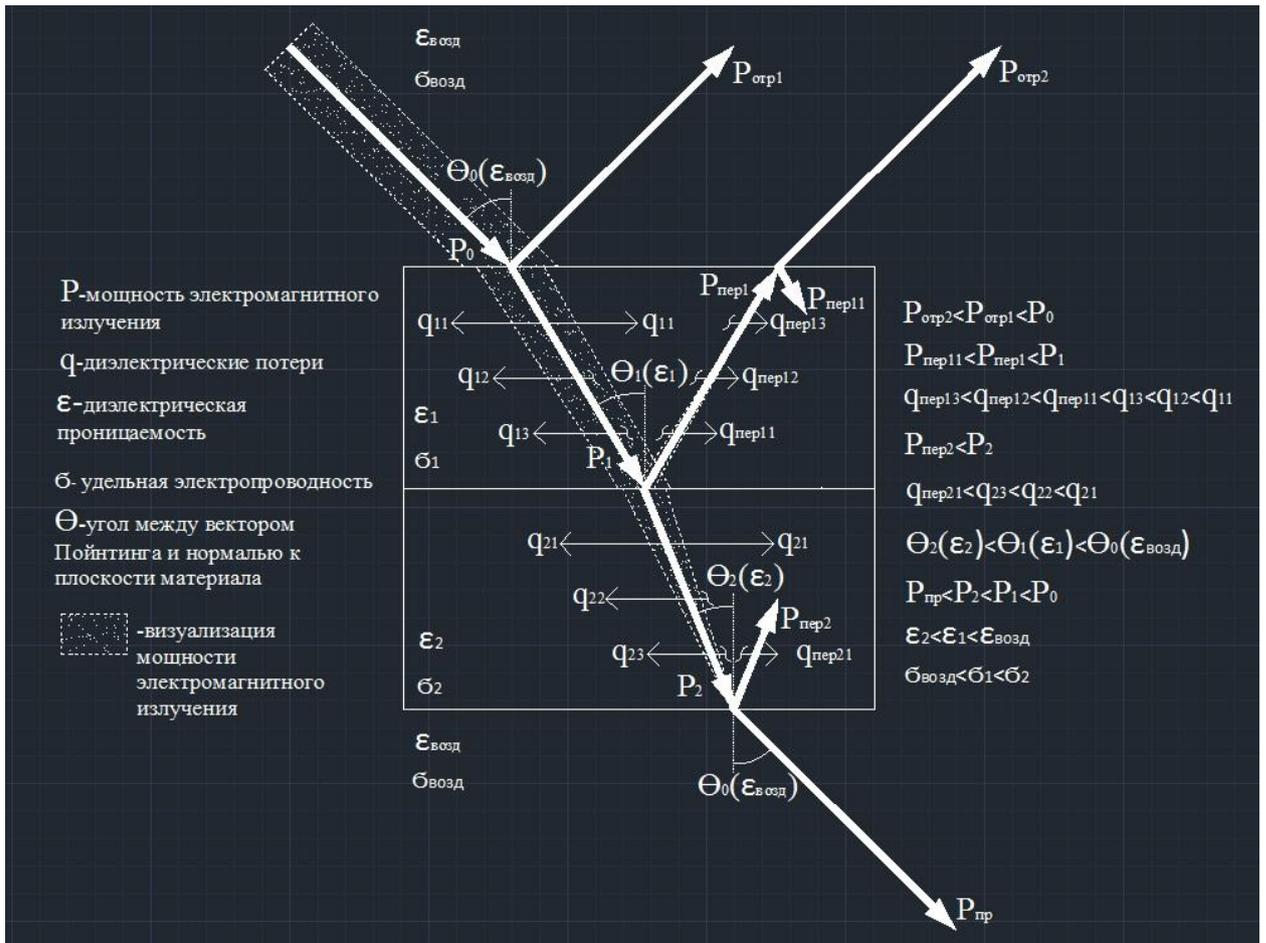


Рисунок 1.2. Принцип работы экрана с потерями на электропроводность и поляризацию.

Вопросы создания многослойных радиопоглощающих покрытий обеспечивающих работу в заданном диапазоне частот рассмотрены, например, в работе [4] (на основе искусственных диэлектриков) и в работе [5] (в виде структуры из диэлектрических слоев, разделенных электропроводящими пленками). В этих работах решается задача подавления на заданную величину отраженного сигнала от металлической поверхности при минимальной толщине радиопоглощающего покрытия. Решаемая в [4, 5] задача, в тоже время, отличается от проблемы оптимальной защиты электронных устройств, так как не учитывает тепловыделение при поглощении ЭМИ и требования к термостойкости, предъявляемые к радиопоглощающим защитным экранам или устойчивой к импульсным излучениям нагрузке. Внешняя поверхность экрана или нагрузки располагаются в свободном пространстве и для минимизации отражения должна иметь сопротивление, близкое к волновому сопротивлению свободного пространства (например, воздушного - 377 Ом). Внутренняя поверхность экрана по возможности должна обладать расчетным

сопротивлением и поглощать большую часть ЭМИ при этом не разрушаясь при нагреве или термоударе.

1.2. Классификация радиопоглощающих материалов

Обобщая данные различных источников [6-18] можно сформулировать следующее. Радиопоглощающие композиционные материалы для защиты от ЭМИ могут быть классифицированы по ряду радиофизических свойств и структурных признаков:

1. По диапазону длин электромагнитных волн, которые эффективно поглощаются РПМ.

Класс определяется шириной полосы поглощения. Ширина диапазона, характеризуемая коэффициентом α , рассчитывается из следующих соотношений:

- широкодиапазонные - $\alpha = (\lambda_{\text{макс}}) / (\lambda_{\text{мин}}) \geq 10$;

- узкополосные РПМ - ($\alpha=1,5-2$);

- РПМ, обеспечивающие поглощение на фиксированной длине волны ($\alpha=1,1 \div 1,2$);

- РПМ избирательного типа, поглощающие электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн ($\alpha \geq 10$), которые имеют окно прозрачности на определенной длине волны или в узком диапазоне длин волн.

2. По внутренней структуре слоёв:

- РПМ градиентного типа, представляющие собой многослойные структуры со ступенчатым изменением электродинамических свойств за счет различного количественного содержания поглощающего наполнителя в слоях;

- РПМ интерференционного типа, состоящие из чередующихся диэлектрических слоев и тонких проводящих прослоек с различной проводимостью, подобранных расчетным путём;

3. РПМ, отличающиеся внешними геометрическими или структурными признаками:

- пирамидальные;

- конические или шиловидные;

- цилиндрические;

- объёмные (пряжа);

- многослойные сетчатые.

4. Комбинированные РПМ, сочетающие свойства приведенных выше типов.

Наконец, РПМ для защиты от ЭМИ можно разделять по методу получения [19]:

- введение электропроводящих нитей;

- нанесение покрытий из металлов или электропроводящих соединений металлов, включая дублирование пленками с покрытиями из металлов или электропроводящих соединений металлов;

- введение микро- или наноразмерных углеродных частиц.

Предложенный вариант разделения РПМ по классам отражает принципиально разные подходы к созданию материалов каждого класса. При этом существует ряд комбинированных РПМ, выполняющих функции различных классов или сочетающие различные морфологические признаки [1, 19]. Фактически, наиболее эффективные РПМ в настоящее время разрабатывают именно как материалы комбинированного типа с многоуровневой композиционной структурой.

При разработке РПМ, которые имеют максимально широкий диапазон поглощаемых длин волн, приходится сталкиваться с противоречивыми требованиями к радиофизическим свойствам составляющих композиционного материала. С одной стороны, желательно использовать материалы с относительно высокой диэлектрической и магнитной проницаемостью, низким электрическим сопротивлением и, как результат – высокими значениями коэффициента поглощения и экранирования. С другой стороны, при этом возникают трудности, связанные со значительным изменением волнового сопротивления структуры и, как следствие, с возрастанием коэффициента отражения. Кроме того, в нашем случае, выбор материалов согласно поставленной цели, существенно ограничивает требование высокой (до 400⁰С) устойчивости на воздухе и в вакууме. Наконец, наиболее сложное условие для разработчиков создает условие высокой устойчивости к электромагнитным излучениям высокой мощности. Таким образом, выбор материалов ограничен применением тепло- и термостойких композиций с высокой радиационной стойкостью. К таким материалам могут относиться некоторые минеральные диэлектрики (чаще используются в качестве основы КМ), металлизированные пленки и волокна, полупроводниковые покрытия на различных носителях, керамики (феррито-диэлектрики и др.), материалы карбон.

В таблице 1.1 обобщены варианты реализации методов получения [19], иллюстрирующие возможности и недостатки этих подходов.

Таблица 1.1 – Методы получения радиопоглощающих материалов (с волокнистой основой)

п/п	Метод получения	Вариант реализации	Преимущества	Недостатки
1	Введение электропроводящих нитей	1. Углеродные нити 2. Металлические нити 3. Наноструктурированный микропровод в стеклянной изоляции	Высокие защитные свойства	1. Высокое отражение Только технические ткани 2. Высокое отражение 3. Высокое отражение
2	Нанесение электропроводящих покрытий	1. Слои из сульфидов, оксидов или металлов 2. Слои из металлов методом магнетронного напыления	Высокие защитные свойства Высокие защитные свойства	1. Токсичные соединения Высокое отражение Большие затраты энергии 2. Высокое отражение Разрушение при термоударе
3	Нанесение нано- и микрочастиц металлов	Металлический висмут и другие устойчивые к окислению металлы на хлопчатобумажной ткани или синтетических волокнах	Универсальность. Защита от радиации	Средние защитные свойства Разрушение при нагреве и термоударе
4	Введение микро- и наноразмерных углеродных частиц	Покрытие из плоских углеродных частиц на минеральных волокнах	Высокая термостойкость	Средние защитные свойства Плохие гигиенические свойства

По литературным данным [6-18], в современных разработках радиопоглощающих материалов (РПМ) с диэлектрическими потерями для поглощения энергии электромагнитных волн в основном используются традиционные электропроводящие дисперсные (сажа, графит, металлические частицы), волокнистые (углеродные, металлические и полимерные металлизированные) наполнители, применяемые как по отдельности, так и совместно [19,20]. Выбор связующего материала зависит не только от радиотехнических, но и от эксплуатационных требований (последние, как правило, являются определяющими), при этом могут использоваться диэлектрические полимерные и эластомерные материалы, краски, нетканые материалы, керамика и др. Как уже было отмечено ранее, полимерные материалы имеют (за исключением полиимидов) низкую тепло- и термостойкость. В настоящей работе полимерные подложки рассматриваются вынужденно. Это сделано для возможности сравнения электрофизических характеристик

с разрабатываемыми материалами. Количество публикаций в открытой печати о термостойких вариантах исполнения РПМ весьма ограничено [1, 22].

1.3. Радиопоглощающие материалы, полученные введением электропроводящих волокнистых наполнителей.

Волокнистые материалы используют для создания поглощающего слоя из-за их высокой адаптивности к техническим требованиям и высокого коэффициента поглощения и/или рассеяния электромагнитных волн. Типичными техническими решениями этой группы являются материалы по патентам [6,7,8]. Материал [6] содержит гидроотверждаемое неорганическое связующее и волокнистое резистивное вещество. Связующее представляет собой смесь, например, гипса и/или извести с водой. Резистивный наполнитель - это металлические и углеродистые волокна и/или волокна, покрытые металлом или углеродом. Согласно патенту [6], 100 мас.% связующего смешивают с 0,01 мас.% волокнистого резистивного наполнителя. Отношение концентраций компонентов смеси гарантирует достаточное поглощение электромагнитных волн.

В патенте [7] проводящие волокна распределяют по поверхности вспененного стекла. Так как вспененные стёкла имеют достаточную прочность, коэффициент вспенивания для РПМ на их основе может быть увеличен. При увеличении коэффициента вспенивания происходит не только уменьшение веса материала, но и увеличивается объем пор. Следовательно, отражение электромагнитных волн проводящими волокнами становится меньше, а эффект поглощения электромагнитных волн возрастает в широком диапазоне длин волн.

В работе [8] радиопоглощающий материал формируют на минеральной основе из трёх компонент. Во-первых, из порошкового неорганического вспениваемого связующего материала, представляющего собой силиказоль. Во-вторых, из вяжущего вещества, представляющего собой смесь на основе диоксида кремния, перлита, а также смесь на основе оксида алюминия и жидкого неорганического вспениваемого связующего материала. В-третьих, углеродного волокна длиной приблизительно 3-4 мм. Эти компоненты равномерно размешивают с помощью миксера и оставляют при комнатной температуре. Подготовленная смесь вспенивается и объем материала возрастает приблизительно в три раза, его сушат в формах, чтобы получить профилированный материал, который имеет пористую структуру.

1.4. Радиопоглощающие материалы с нанесением электропроводящих покрытий на волокнистую основу.

Для этих целей используются модульные конструкции сверхширокодиапазонных поглотителей электромагнитных волн. Радиотехнические характеристики лучших российских и зарубежных аналогов (TOYO Corporation, TDK, LTD - Япония; Rantec - США) модульных конструкций обеспечивают высокие радиотехнические характеристики.

Практически все РПМ для СВЧ имеют сложную многослойную структуру, в частности патенты [9,10,11] и другие.

Композиционный материал для поглощения волн РЛС описанный в [11], приспособленный для поглощения волн РЛС с частотами от 8 до 18 ГГц, и 35 ГГц и 94 ГГц, имеет не менее трех слоев немагнитного диэлектрического материала, полученных посредством наложения пропитанных складок. Внешний слой характеризуется малыми коэффициентом отражения и потерями и имеет диэлектрическую постоянную, равную 3, чтобы облегчить проникновение падающих волн РЛС. Диэлектрическая проницаемость промежуточного слоя лежит в диапазоне от 4 до 5. Внутренний слой содержит электропроводящие частицы и имеет диэлектрическую постоянную от 15 до 20.

1.5. Резистивные материалы с электропроводящими наполнителями типа сажи, графита, углеродных волокон.

Резистивные материалы могут быть сформированы в виде объемных материалов, сплошных, сетчатых и разрывных покрытий, отдельных углеродных волокон, дисперсных и наноразмерных частиц [19, 23÷27]. Таким образом, комбинируя перечисленные выше параметры, специализированные фирмы США, Англии, ФРГ, Японии и других стран в настоящее время разрабатывают и выпускают очень широкую номенклатуру материалов, пригодных для различных целей, в частности, для маскировки ВВТ. Преимущественно такие материалы используют с целью маскировки как объектов в целом, так и отдельных элементов, отличающихся специальными свойствами [19]. Технологические приемы получения материалов, с различными структурными характеристиками, трудно даже перечислить. В тоже время, учитывая прикладное значение анализируемых групп материалов, многие технические решения используются в военных целях и носят закрытый характер.

К наиболее интенсивно разрабатываемым материалам объемных структур РПМ относятся углеродные волокна, пеки, высокодисперсный графит. Кристаллическая структура графита и условия его получения оказывают существенное влияние на

поглощающие и отражающие свойства объемных структур. Использование всего комплекса углеродных материалов для этих целей запатентовано США в патенте [12].

Поглотитель электромагнитного излучения по патенту [13] содержит электропроводный элемент из сажи, графита или углеродных волокон и полый блок, изготовленный из порошкового или гранулированного неорганического материала и неорганических армированных волокон, связанных клеем. Сочетание электропроводного элемента и полого порошкового блока позволяет поглощать больше мощности. Армирующие волокна обеспечивают большую механическую прочность, устойчивость против воспламенения за счет покрытия поверхности негорючим слоем суспензии на основе сепиолита.

Значительное внимание в разработке оптимальных составов уделяется не только оптимизации резистивных компонентов, обеспечивающих поглощение ЭМИ, но также составу, и структуре связующих (как правило, диэлектрических) веществ. Для этих целей используются как органические, так и неорганические вещества.

Вариант использования неорганического пористого материала представлен в патенте [15]. На внутренних поверхностях непрерывных пор пористого спеченного керамического материала для поглощения электромагнитных волн формируют углеродные пленки. В материале относительное содержание пленок и диэлектрических потерь на них увеличивается от стороны плоскости падения в сторону плоскости отражения. Пленки сформированы в порах способом обработки дымом. В материале отношение трещин, созданных порами, уменьшается, и диэлектрическая проницаемость увеличивается от стороны плоскости падения в сторону плоскости отражения.

Предложены оригинальные технологии получения углеродных материалов, в частности по патенту [16]. Поглотитель содержит углеродистый пенный материал с малой плотностью, обладающий свойствами полупроводника. Материал может быть получен путем пиролиза в вакууме или инертном газе фенольного пенопласта низкой плотности, содержащего летучий компонент. Подбирая плотность и содержание углерода в исходном материале, можно получить углеродистый пенный материал с плотностью около 25 кг/м^3 . Поглотитель излучения может содержать ячеистую структуру из полиамида, заполненную углеродистым материалом. Поверхность поглотителя может быть обработана раствором полистирола в тетрагидрофуране для формирования покрытия из полистирола, повышающего прочность поглотителя.

Материал, применяющийся для поглощения электромагнитного излучения согласно патенту [17], предназначен для внешнего применения и содержит 100 ч. связующего, к которому добавлено 10-70 ч. угольной сажи или графита, а также 20-80

об.% микрогранул неорганического или органического вещества. В качестве связующего используется связующее на основе смолы, краски или каучука, например эпоксидная смола, полиэфирная смола, бисмалеимидная смола, фенольная смола, полиимидная смола. В качестве микрогранул неорганического вещества используется, например, стекло или оксид кремния. В качестве микрогранул органического вещества используется, например, сополимер хлористого винилидена с акрилонитрилом.

Пористый материал для поглощения электромагнитного излучения согласно патенту [13] содержит основу, в которой диспергированы демпфирующие или герметизирующие элементы, в которых содержится жидкое вещество для поглощения электромагнитного излучения. В качестве пористого вещества применяется неорганическое вещество, например: силикагель, кремневая кислота, соль кремневой кислоты, силикат кальция, силикат магния, силикат натрия, силикат алюминия, пористое стекло, пористый кварц, керамика, фарфор, графит, аморфный углерод, оксид алюминия, оксид кальция, оксид магния, оксид титана, карбид магния, карбид натрия, карбида кальция, пористый фосфат кальция; или органическое вещество, например: полиэтилен высокой плотности, полипропилен, полиуретан, вспененный полиимид, целлюлоза.

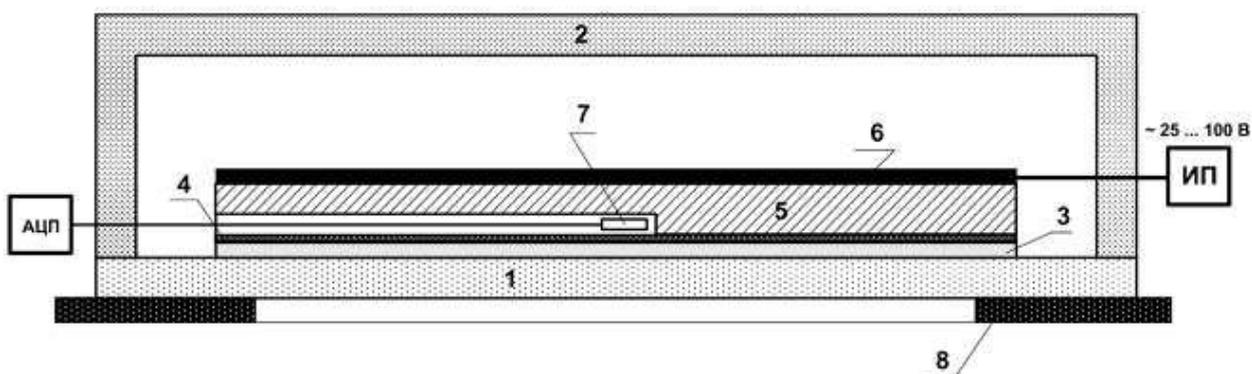
Значительная доля патентов по сверхширокодиапазонным поглотителям электромагнитных волн разработаны применительно к военным задачам и находятся в классе F41H3/00 [28÷31]. В связи с этим можно предположить, что значительное количество патентов «закрываются» в целях соблюдения оборонных интересов стран. Для целей радиомаскировки используются модульные конструкции сверхширокодиапазонных поглотителей электромагнитных волн. Радиотехнические характеристики лучших российских и зарубежных аналогов (TOYO Corporation, TDK, LTD - Япония; Rantec - США) модульных конструкций обеспечивают высокие радиотехнические характеристики. Которые приводятся для определения уровня техники в этой области в разделах ниже.

Имеются работы [20, 21], как фундаментального, так и прикладного характера, посвященные исследованиям композиционных материалов, содержащих в диэлектрической матрице фракцию проводящего наполнителя в форме протяженных включений. Эти материалы имеют область перколяционного перехода при малых концентрациях проводящей фазы. Все они обладают частотной зависимостью комплексной диэлектрической и магнитной проницаемостями, подходящими для создания РПМ. Применение волокнистых материалов (углеродных волокон) совместно с дисперсными электропроводящими и магнитными порошками позволяет создать РПМ и РПП с весовыми характеристиками менее 5 кг/м² в широком диапазоне частот (7...20 ГГц).

1.6. Радиопоглощающие материалы с нанесением нано- и микрочастиц металлов.

В [2] представлено широкополосное радиопоглощающее покрытие марки РАН-67, разработанное ИТПЭ РАН. Покрытие РАН-67 относится к группе силоксановых материалов и представляет собой многослойный композиционный материал на основе кремнийорганического связующего, наполненного мелкодисперсными порошками модифицированного железа. Нанесение покрытия производят послойно методом лакокрасочного напыления. Покрытие не токсично, трудногорюче. Работа интересна как с методической точки зрения, так и по достигнутым в ходе реализации технического решения результатам. По этой причине остановимся на ней несколько подробнее.

Согласно [2], измерения температурной зависимости коэффициента отражения образца покрытия проводились в диапазоне частот от 2 до 24 ГГц в интервале температур от минус 60 °С до +180 °С. Для охлаждения образца до температуры минус 60 °С использовалась горизонтальная низкотемпературная морозильная камера SANYO MDF-193. В морозильную камеру помещался образец вместе с малоотражающей теплоизолированной ячейкой (рисунок 1.3) и массивной металлической пластиной (5) с впаянным температурным датчиком (7), которая тыльной стороной прижималась к металлической подложке РПП (4). При достижении требуемой температуры образец покрытия вместе с пластиной в теплоизолированной ячейке (1, 2) переносился на измерительный стенд, где производились измерения коэффициента отражения образца покрытия. Пластина (5) сразу же подключалась к источнику питания (ИП) переменного тока для осуществления ее разогрева путем подачи на контакты переменного напряжения от 25 до 100 В. Измерения и контроль температуры осуществлялись с помощью аналогового платинового термосопротивления, интегрированного в металлическую пластину, и аналогово-цифрового преобразователя (АЦП). Запись и первичная обработка результатов измерений коэффициента отражения проводились с интервалом 5°С в автоматизированном режиме средствами программного обеспечения, разработанного на языке С++. Нижняя крышка термоячейки (1), изготовленная из радиопрозрачного материала ТЗМ-23М на основе стеклянных волокон, при измерениях помещалась на диафрагму с нанесенным радиопоглощающим покрытием. Верхняя крышка ячейки (2) была сделана из теплоизоляционного материала АТМ-9 на основе супертонкого кремнеземного волокна.



- 1 – нижняя крышка термоизолированной ячейки из материала ТЗМ-23М
 2 – верхняя крышка термоизолированной ячейки из материала АТМ-9
 3 – образец покрытия РАН-67
 4 – металлическая подложка образца
 5 – металлическая пластина
 6 – плоский электрический нагреватель
 7 – аналоговый платиновый температурный датчик
 8 – металлическая радиопоглощающая диафрагма

Рисунок 1.3. Схема термоизолированной ячейки (вид А).

Результаты проведенных испытаний [2] образцов РПП РАН-67 свидетельствуют о том, что покрытие имеет значительные вариации значений коэффициента отражения при изменении температуры. На рисунке 1.4 представлено несколько кривых частотной зависимости в диапазоне от 8 до 18 ГГц коэффициента отражения образца покрытия в интервале температур от минус 70 °С до +180 °С. Для удобства отображения на графике показаны кривые, записанные с шагом 10 °С. Выносными линиями изображены зависимости, полученные в исходном состоянии при комнатной температуре +20 °С, при минимальной температуре минус 70 °С и при максимальной +180 °С. Охлаждение образца покрытия приводит к смещению зависимости коэффициента отражения в область высоких частот с формированием одного выраженного локального минимума на частоте 17,3 ГГц. При термическом нагреве наоборот происходит смещение частотной зависимости коэффициента отражения в область более низких частот со снижением значения минимума отражения до уровня минус 37 дБ. При этом точно так же формируется единственный локальный минимум частотной зависимости коэффициента отражения в данном диапазоне на частоте 9,9 ГГц. Однако и при нагреве до максимальной температуры, и при охлаждении до минимальной РПП РАН-67 [2] сохраняет свою работоспособность – значения коэффициента отражения удовлетворяют требованиям технических условий (не более минус 15 дБ в диапазоне частот от 8 до 18 ГГц) на данное покрытие независимо от его рабочей температуры. Такие смещения обусловлены значительными изменениями диэлектрической и магнитной проницаемости материала покрытия в данном диапазоне температур (рисунок 1.4).

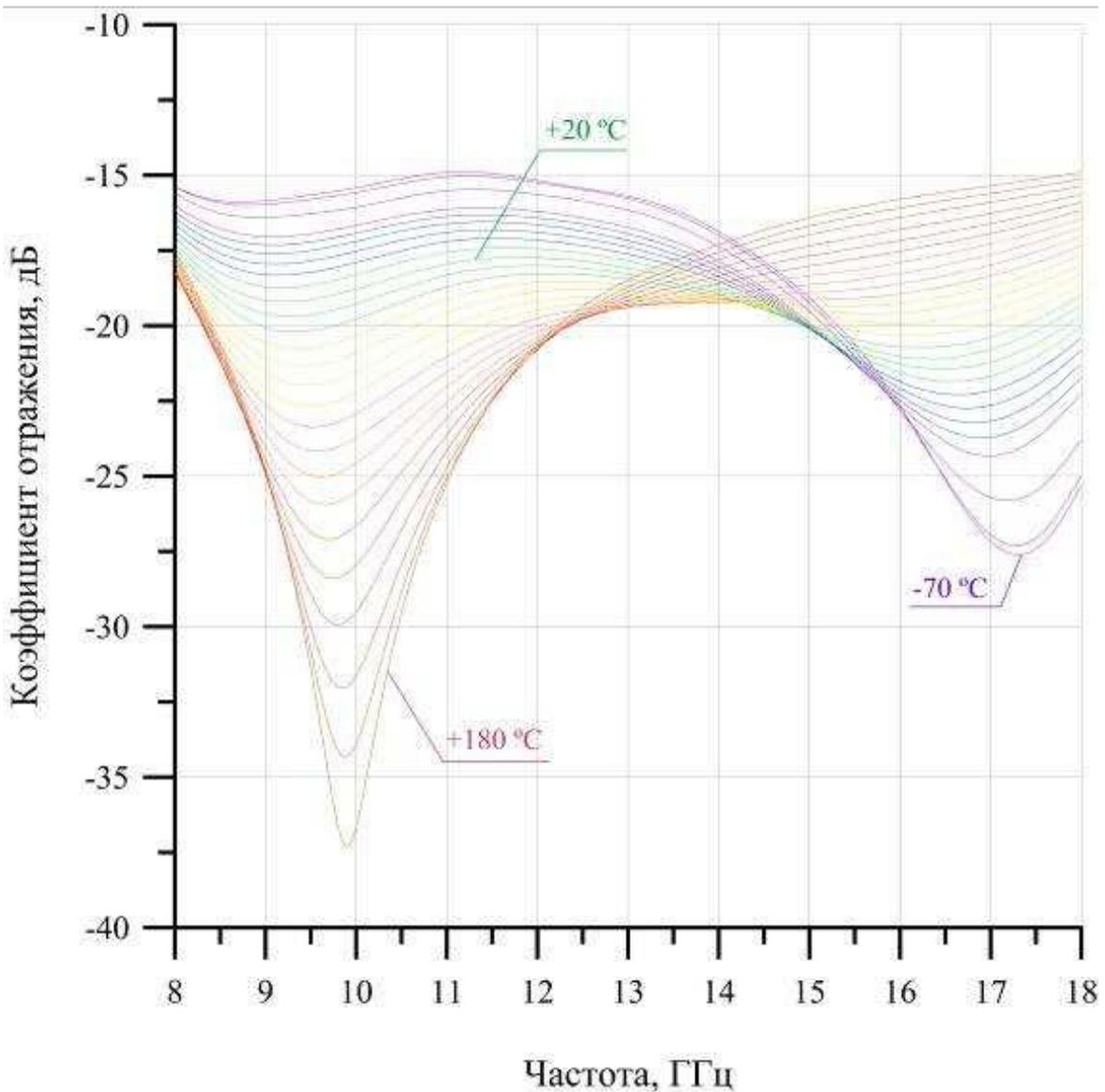


Рисунок 1.4. Частотная зависимость коэффициента отражения РПП РАН-67 [2] в диапазоне температур от минус 70 °C до +180 °C.

На рисунке 1.5 приведены зависимости коэффициента отражения образца покрытия РАН-67 от температуры на частотах 2, 7, 8, 10, 12, 16, 18, 19 и 23 ГГц. Анализ результатов показывает, что наибольшие изменения коэффициента отражения наблюдаются на частотах в окрестности формирования локальных минимумов частотной зависимости коэффициента отражения: 10 и 18 ГГц.

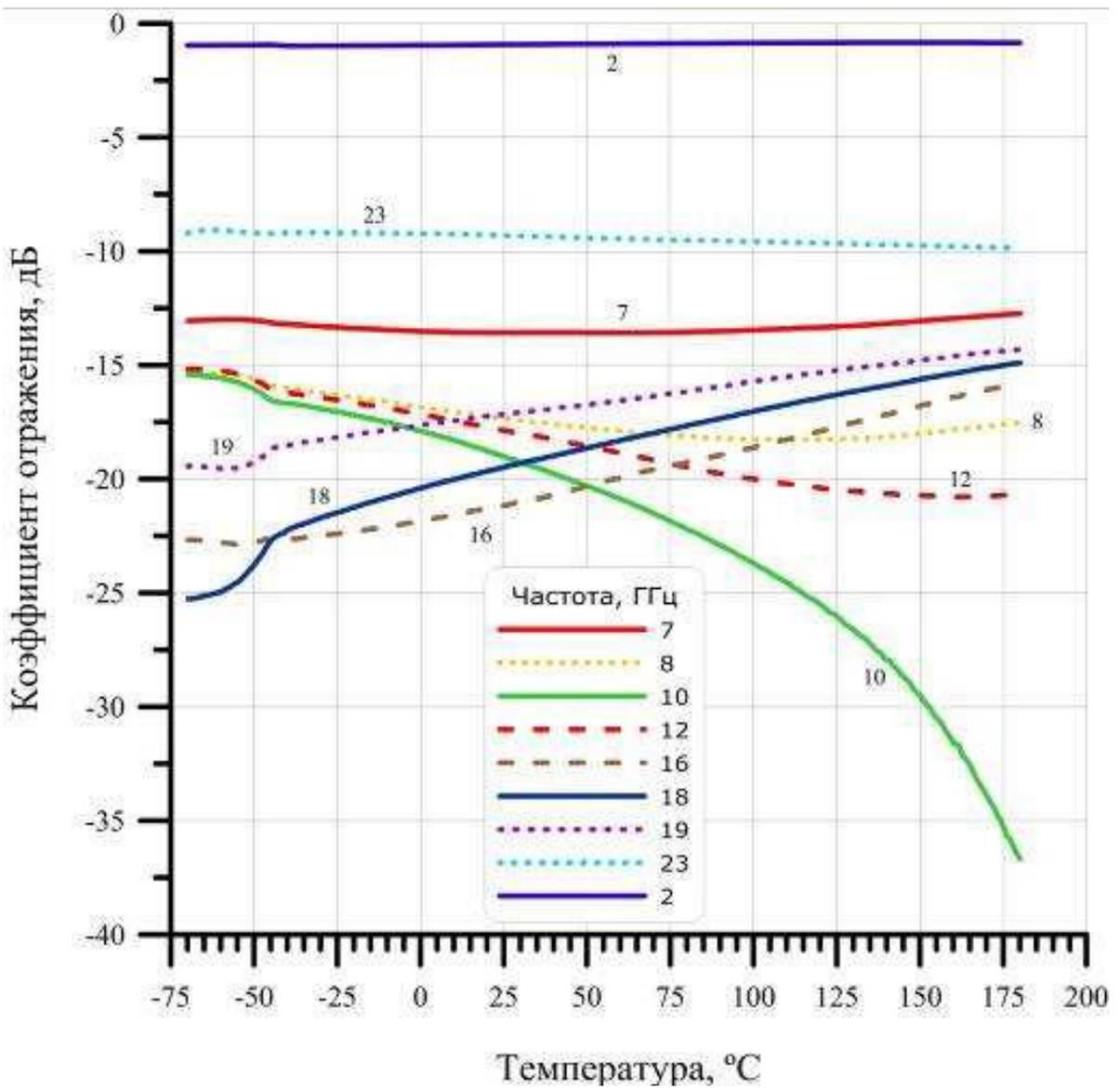


Рисунок 1.5. Температурная зависимость коэффициента отражения РПП РАН-67 [2] при фиксированных частотах.

Стоит отметить, что при температуре приблизительно минус 45°C у покрытия РАН-67 наблюдается фазовый переход. Такой вывод можно сделать по характерному излому кривых зависимости коэффициента отражения от температуры на рисунке 1.5.

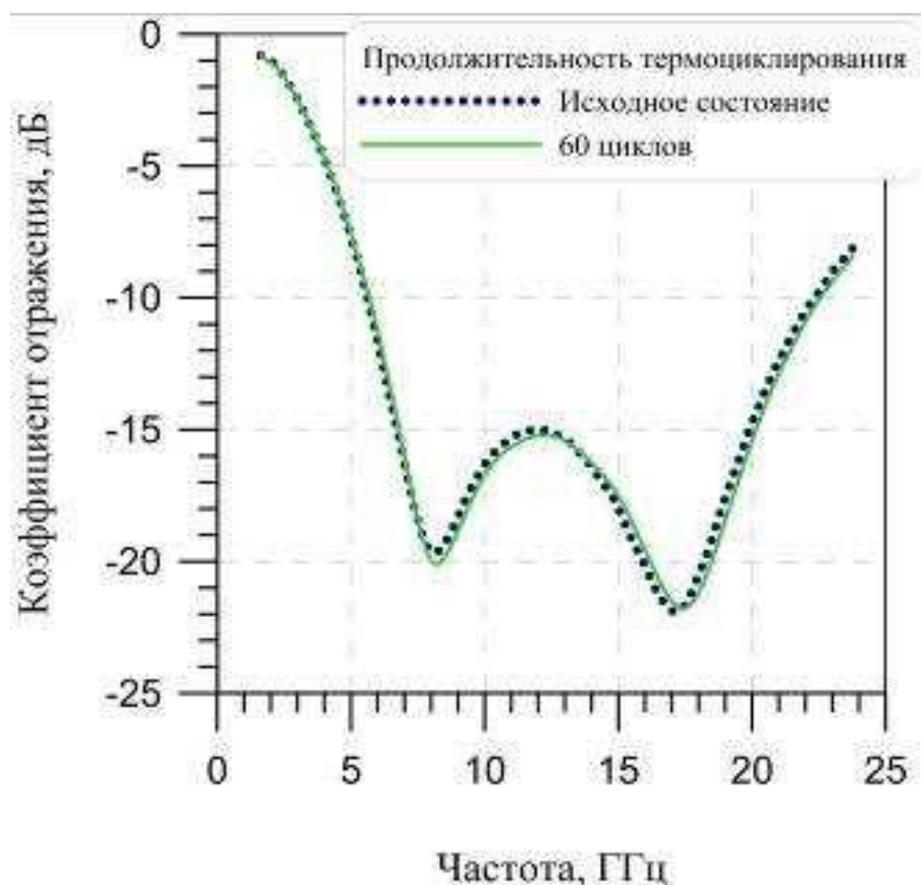


Рисунок 1.6. Частотная зависимость коэффициента отражения РПП РАН-67 [2] при испытаниях на стойкость к воздействию термоциклирования.

На рисунке 1.6 приведены результаты испытаний покрытия на стойкость к воздействию термоциклирования периодическое изменение температур от минус 60°C до +120°C. Покрытие РАН-67 [2] демонстрирует слабую зависимость значений коэффициента отражения от воздействия циклических изменений температуры среды – после 60 циклов модуль коэффициента отражения отличается от исходного состояния на величину порядка 1,5 дБ. Обнаружено, что после прохождения 20 циклов значения коэффициента отражения во всем диапазоне от 2 до 24 ГГц остаются практически неизменными. Это связано с прохождением образцами покрытия термостабилизации и завершением процессов отверждения. продолжительному воздействию пониженных и повышенных температур РПП имеет высокую стойкость к воздействию термического старения как при низких (минус 60 °С), так и при высоких (+120 °С) температурах. Покрытие полностью сохраняет свою работоспособность после теплового старения в течение 1000 часов.

На рисунках 1.8 и 1.9 представлены диаграммы обратного рассеяния образца покрытия РАН-67 [2] на металлической подложке, а также металлической пластины того же размера без покрытия на частотах 8, 12 и 18 ГГц при горизонтальной (а) и вертикальной (б) поляризациях электромагнитного поля. Измерения показывают, что

нанесение РПП РАН-67 на металлическую пластину размером 200×200 мм способно уменьшить ее ЭПР на величину порядка 5...20 дБ при углах падения волны до 85 град в широком диапазоне частот. Для оценки радиопоглощающих свойств РПП РАН-67 не только при нормальном облучении, но и при различных углах падения электромагнитной волны проводились измерения диаграмм обратного рассеяния (ДОР) – однопозиционных диаграмм эффективной поверхности рассеяния (ЭПР) образца покрытия. Был проведен сравнительный анализ ДОР «голой» металлической пластины размером 200×200 мм и пластины того же размера с нанесенным на одну из ее сторон покрытием РАН-67. Измерения ДОР проводились в безэховой камере (БЭК) согласно аттестованной методике измерений. Схема измерений приведена на рисунке 1.7.

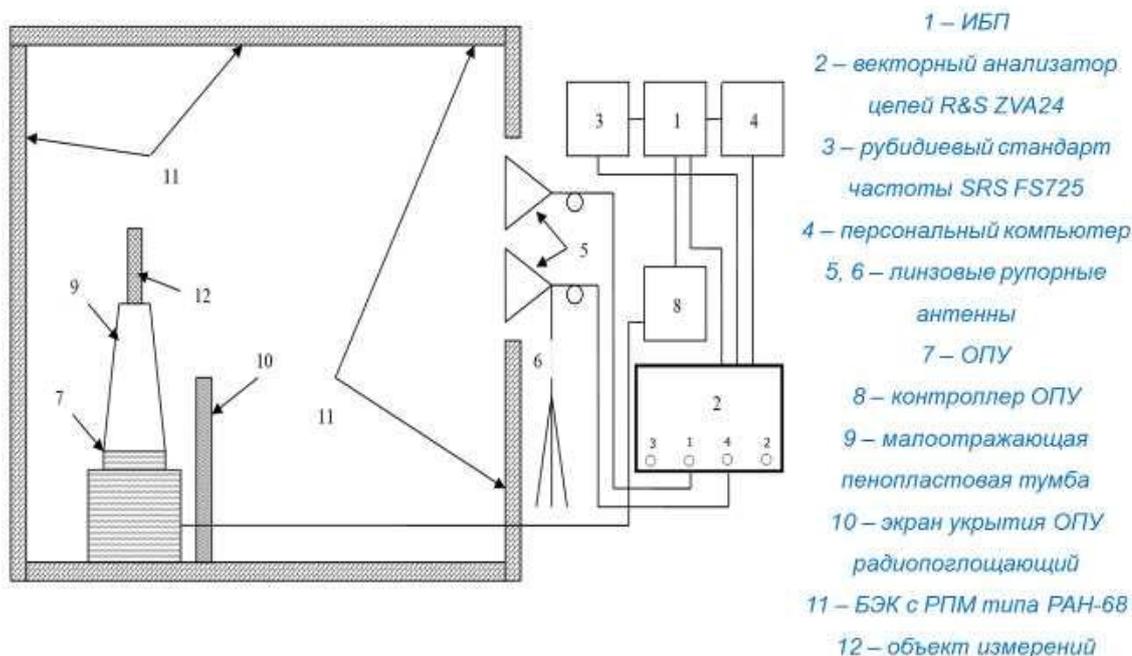
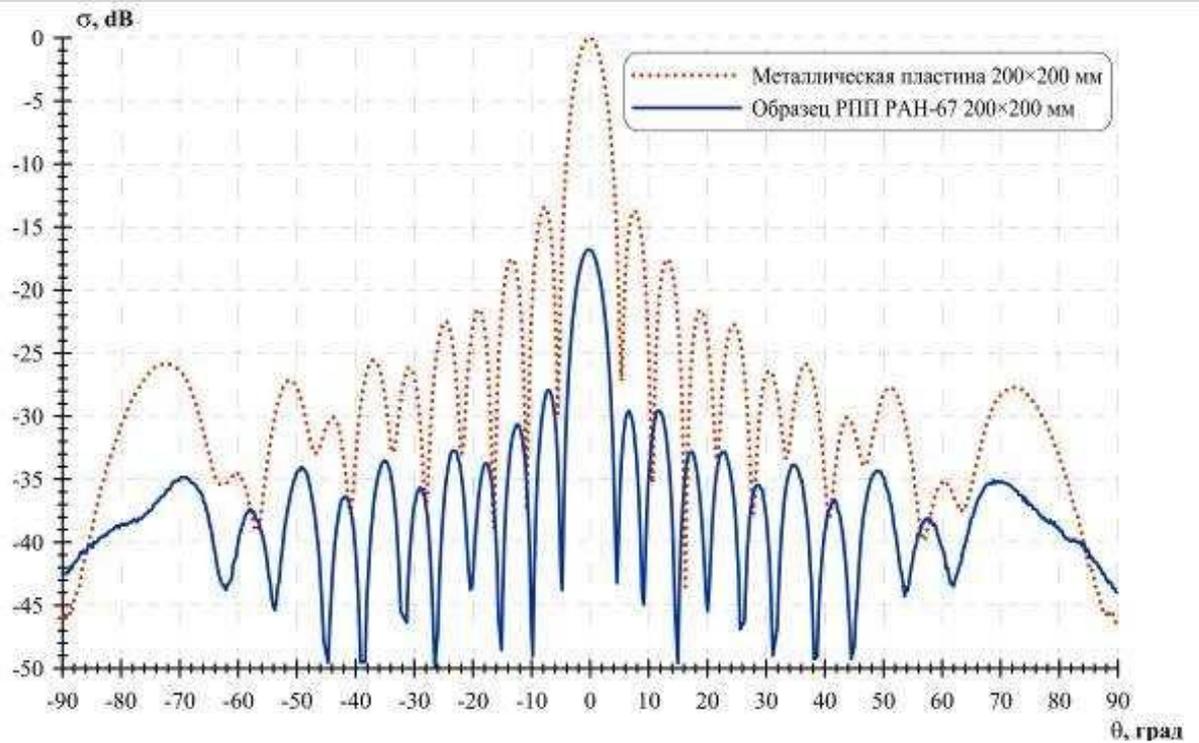
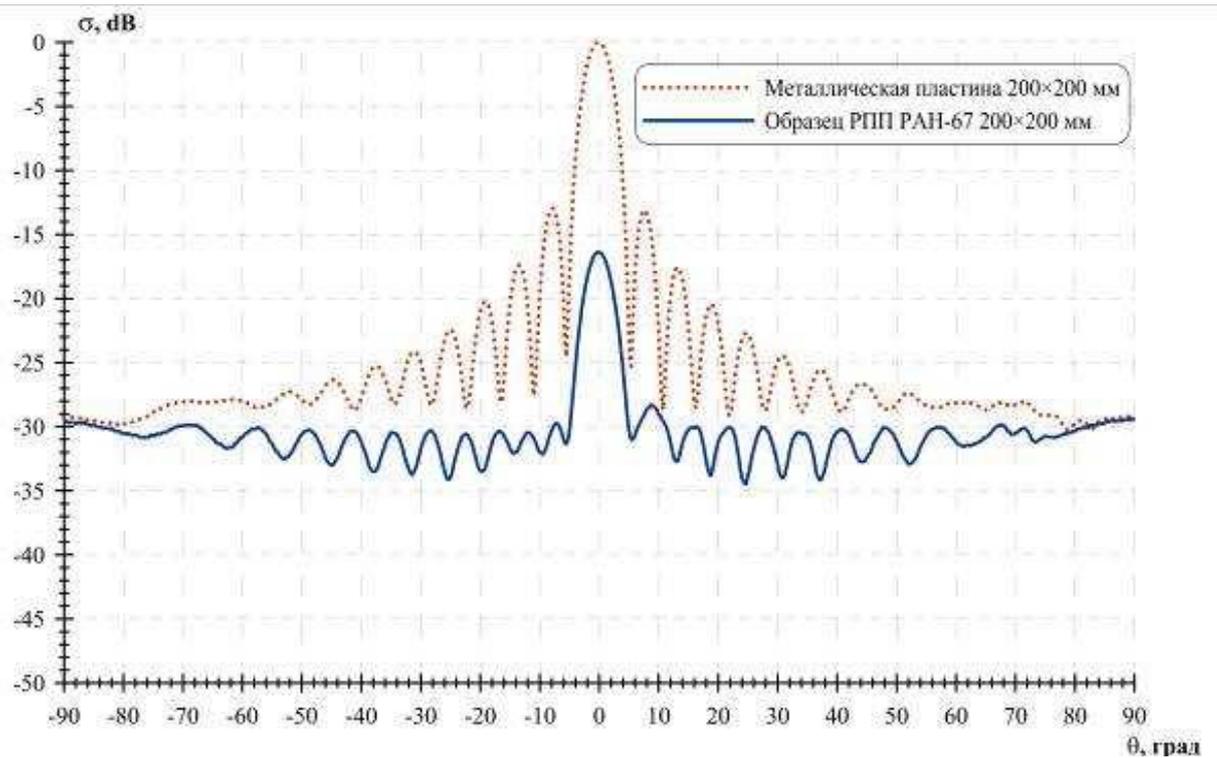


Рисунок 1.7. Схема безэховой камеры для проведения измерений ДОР и ЭПР объектов по [2].

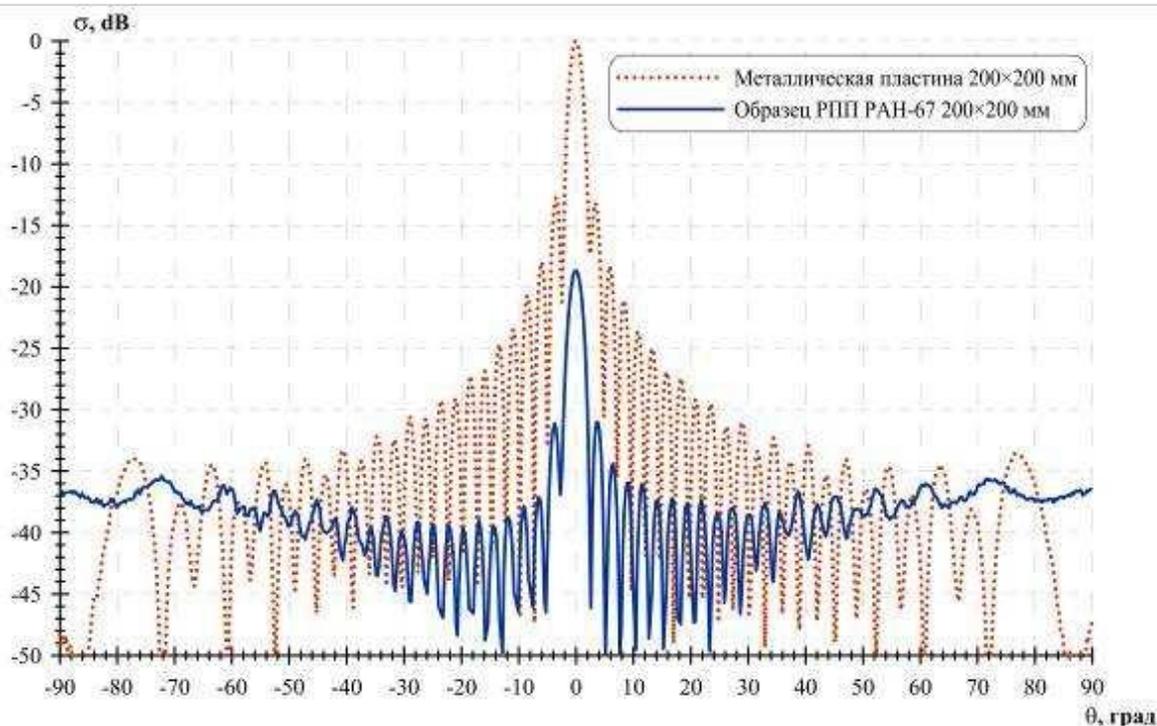


а)

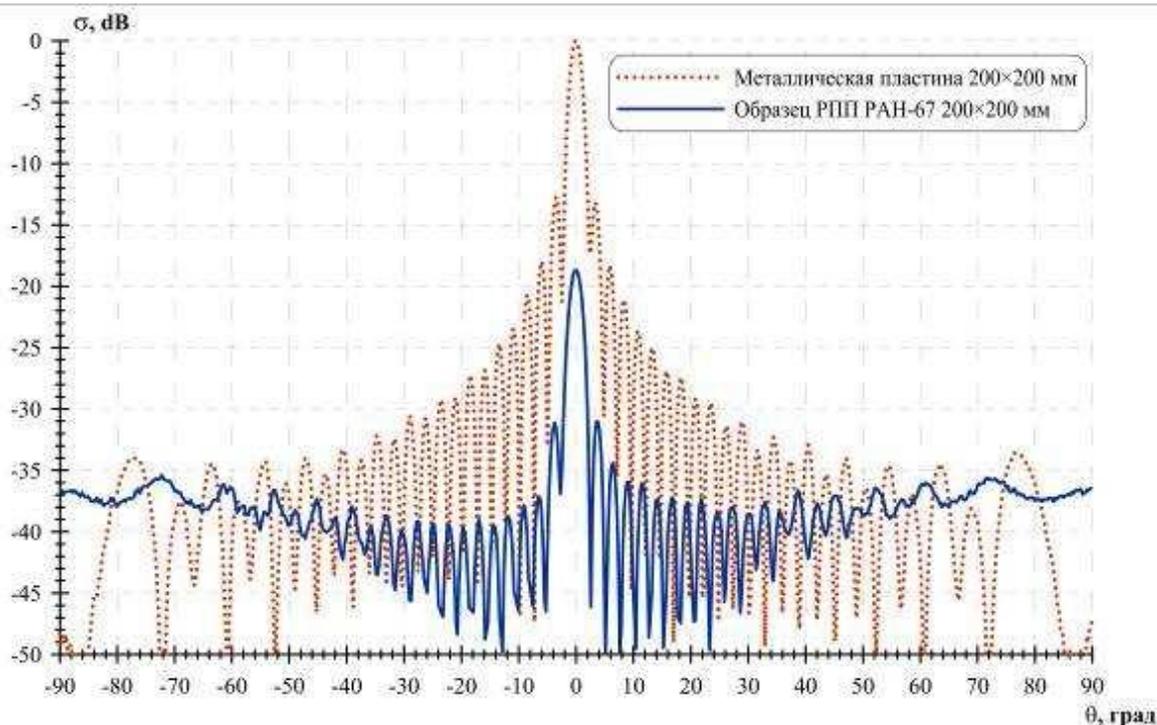


б)

Рисунок 1.8. ДОР образца покрытия РАН-67 [37] размером 200×200 мм в сравнении с ДОР металлической пластины того же размера на частоте 8 ГГц при горизонтальной (а) и вертикальной (б) поляризации электромагнитного поля.



а)



б)

Рисунок 1.9. ДОР образца покрытия РАН-67 [2] размером 200×200 мм в сравнении с ДОР металлической пластины того же размера на частоте 18 ГГц при горизонтальной (а) и вертикальной (б) поляризации электромагнитного поля

Стойкость РПП РАН-67 [2] к воздействию повышенных и пониженных температур, термоциклированию демонстрирует высокую эксплуатационную надежность данного

покрытия. В значительной мере эти данные послужили как методической основой, так и сравнительной базой при проведении выполненных нами работ.

1.7. Радиопоглощающие материалы с введением микро- и наноразмерных углеродных частиц.

К наиболее интенсивно разрабатываемым радиопоглощающим материалам объемных структур РПМ относятся углеродные волокна, пеки, высокодисперсный графит [23-27]. Кристаллическая структура графита и условия его получения оказывают существенное влияние на поглощающие и отражающие свойства объемных структур.

Материалы природного происхождения часто обеспечивают высокие технические параметры и низкую стоимость изделий. К резистивным материалам этой группы относится шунгит (месторождение в Карельском крае) и другие. Недостатком использования природных материалов является жесткая зависимость от качества исходного природного сырья. Вариантом интересного технического с использованием шунгита является патент [32]. Материал для поглощения электромагнитного излучения в субмиллиметровой и миллиметровой области содержит дисперсию из многослойных полых шариков углерода, частиц шунгита или руды шунгита, распределенных в материале с высоким электрическим сопротивлением. Таким материалом покрывают печатные платы, электронные элементы и схемы в электронных приборах, оптических передающих модулях, устройствах ВЧ связи.

Значительное внимание в разработке оптимальных составов уделяется не только оптимизации резистивных компонентов, обеспечивающих поглощение ЭМИ, но также составу, и структуре связующих (как правило, диэлектрических) веществ. Для этих целей используются как органические, так и неорганические вещества.

В [33] предложено использовать для получения радиопоглощающих текстильных материалов принцип пигментной печати, широко используемый в текстильной промышленности. В качестве активного наполнителя предложено использовать плоские углеродные частицы толщиной порядка 1-10 нм и поперечными размерами порядка 1-3 мкм. Размер таких частиц соответствует размерам обычных пигментов, что позволяет использовать оборудование и ТСВ, применяемых для пигментной печати. Кроме того, такие частицы, получаемые при физико-химической обработке графита, намного более доступны по сравнению с нанотрубками и графенами. В качестве многослойных (15-30 слоев) (УЧ-1) и малослойных (≤ 10 слоев) (УЧ-2) углеродных частиц использовали препараты, производимые ООО «НаноТехЦентр» в виде водных паст. Связующим

служили промышленные продукты марок Флир М, Helizarin Binder FWT и Tubicoat PU 80, а загустителем – Tubivis DL 600. Фиксацию печатного состава осуществляли термически при 100-160°C (в зависимости от связующего) или под действием СВЧ-излучения с частотой 2.45 ГГц и мощностью 100 Вт. Разработанные покрытия характеризуются хорошими радиотехническими характеристиками и высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям.

В [1] разработан ряд материалов на основе неорганических волокон (базальтового, асбестового, кварцевого и др.) для облицовки БЭК. Материалы обладают низким коэффициентом отражения – не более -30 дБ в диапазоне частот от 1 до 40 ГГц. Особое внимание уделяли пожаробезопасности материала – все выпускаемые в ВИАМ радиопоглощающие материалы для БЭК соответствуют АП-25 и являются негорючими или самозатухающими [34, 35].

Для обеспечения повышенных требований по пожаробезопасности, стойкости к воздействию электромагнитного излучения высокой мощности потока (локализации направленного потока), при разработке материалов для облицовки безэховых камер выбрано направление создания многослойного волокнистого материала (мат или войлок) из термостойкого негорючего волокна – например, используют базальтовые, кварцевые, асбестовые или стеклянные волокна. Применение указанных волокон позволяет сохранять прочностные и диэлектрические характеристики при повышенных температурах. Для обеспечения заданной степени горючести разрабатываемого материала (снижение скорости распространения пламени и уменьшение размера прожога) необходимо обеспечить фиксацию волокон в структуре без применения органических связующих. Можно использовать свойство волокон асбеста фибриллировать и связываться без дополнительных связующих агентов, в качестве упрочняющих элементов могут быть использованы прутки или проволока, выполненные из диэлектрического материала. В системе также может быть использован адгезив для скрепления между собой волокон и слоев материала – фенольная, акриловая или латексная смолы [21, 36].

Для малого значения коэффициента отражения (КО) плотность РПМ вблизи его поверхности должна быть небольшой (желательно ≤ 100 кг/м³), что обеспечивает величину относительной диэлектрической проницаемости ненаполненной матрицы на входе $\leq 1,2$. Плотность материала и концентрация поглотителя возрастают в направлении от входной плоскости РПМ, для того чтобы проникающие в него радиоволны поглощались с минимальными отражениями внутри материала.

Для достижения малого значения КО в широком секторе углов падения радиоволн на материал (от 0 до 75 град), в достаточно широком диапазоне длин волн предложен

вариант создания немагнитного радиопоглощающего материала градиентного типа. Такие материалы обычно представляют собой многослойную структуру, обеспечивающую заданное изменение диэлектрической проницаемости в толще материала. Задача состояла в построении алгоритма для определения диэлектрической проницаемости слоев многослойной структуры с заданной диэлектрической проницаемостью среды [37, 38], причем структура может быть не только диэлектрически неоднородной, но и геометрически неоднородной. Материал собирают по принципу конструктора под требования заказчика, что позволяет решать задачи по обеспечению уровня безэховости, безопасности, экономичности и эргономичности в камере. Геометрически неоднородную структуру изготавливают, вырезая из многослойной структуры «клинья» или «пирамиды», и ее реальная диэлектрическая проницаемость может быть одинакова во всех слоях или изменяться от слоя к слою. Эквивалентная геометрически однородная многослойная структура позволяет использовать аппарат для расчета КО многослойной

Для материала типа ВРБ-3-80 [1] ВИАМ провёл специальные испытания на полигоне для определения критериев и пороговых уровней радиочастотного сигнала, воздействие которого могло бы привести к изменению радиопоглощающих свойств. Исследуемый материал располагали на расстоянии 1 м перед антенной, излучающей радиосигнал на частоте 0,8 ГГц в импульсном режиме с длительностью импульсов 0,6 мкс, частотой повторения 500 Гц, импульсной мощностью 150 кВт. Радиотехнические характеристики измеряли до и после воздействия излучения в течение 2 ч с каждой стороны. Измерения свойств материала проводили в безэховой камере с помощью векторного анализатора цепей Agilent Technologies PNA и измерительных антенн [1].

В результате испытаний в широком диапазоне частот получены высокие радиофизические свойства. Среднее значение величины затухания после воздействия СВЧ-сигнала большой мощности:

- в диапазоне частот 0,6–1,0 ГГц стало не более -21,43 дБ (до воздействия – не более -22,04 дБ).

- в диапазоне частот 0,8–18,0 ГГц – не более -34,81 дБ (до воздействия – не более -34,43 дБ).

- в диапазоне частот 18,0–40,0 ГГц – не более -43,93 дБ (до воздействия – не более -44,88 дБ).

Полученные результаты находятся в пределах погрешности измерений, поэтому можно сделать вывод, что воздействие СВЧ-излучения импульсной мощностью до 150 кВт не оказывает влияния на радиотехнические характеристики.

За рубежом также разрабатывают и применяют материалы, предназначенные для работы в условиях облучения излучениями высокой мощности. Так, например, [39] однослойные РПМ ECCOSORB[®]LS (Emerson&Cumming Microwave Products, США) представляют собой пенополиуретановые листовые материалы с большими потерями, имеющие высокую удельную проводимость, низкую плотность, гибкость и меньшую толщину по сравнению с дорогими резиновыми поглотителями. Такие поглотители предназначены для устранения паразитных резонансов в СВЧ электронных модулях, для уменьшения поверхностных токов на излучающих элементах и поверхностях. Отражение объекта (металл и др.) может быть уменьшено применением одного или нескольких слоев на его поверхности. Листы можно клеивать между собой, с металлом, шерстью и пластиковыми компонентами. Стойкость к климатическим воздействиям обеспечивается применением специальных покрытий. Материал легко режется ножом и ножницами. Для высоких потерь рекомендуется марки материалов LS-28, LS-30. Например, при толщине 1,8 см потери составляют - 50 дБ для частоты 3 ГГц.

Широкополосные поглотители для наружного применения ECCOSORB[®]AN [39] представляют собой легкие и гибкие многослойные пенные материалы, снижающие отражения заданной частоты до уровня 1% (-20 дБ) выше. Особенности этого пенополиуретанового поглотителя с открытой пористостью, наполненного углеродом, являются малый вес, гибкость, широкая полоса поглощения излучений. Рабочий частотный диапазон 600 МГц...40 ГГц (см. табл. 1.2.). Коэффициент отражения составляет не более -20 дБ при нормальном падении электромагнитной волны для указанных частот относительно металлической пластины.

Таблица 1.2. - Свойства широкополосных поглотителей ECCOSORB[®]AN [39]

Название	Диапазон отражения (>20дБ)	Толщина, см	Вес, кг	Плотность, г/см ³	Стоимость, \$
AN-72	>20 ГГц	0,6	0,6	0,11	54,35
AN-74	>3,5 ГГц	1,9 (1 слой)	0,7	0,10	77,45
AN-77	>1,2 ГГц	5,7 (3 слоя)	1,5	0,07	104,20
AN-79	>600 МГц	11,4 (6 слоев)	2,95	0,07	196,50

Материал ECCOSORB[®] AN используется для снижения отражения в малых БЭК (например, затенения опорных устройств), для развязки антенн посредством поглощающей вставки, для уменьшения уровня боковых лепестков и снижения заметности объектов. Кроме того, материал может применяться как поглощающая

накидка для снижения воздействия ЭМИ на работающий персонал. Для защиты ECCOSORB® AN от влаги используются специальные покрытия CERSEAL. Изделия предлагают в виде стандартных листов размером 61x61 см. Толщина зависит от минимальной частоты. Материал является формуемым.

Фирма Cumming Microwave Corporation (США) [40] производит плоские многослойные пенополиуретановые поглотители C-RAMLF для частот от 600 МГц до 40 ГГц, обладающие легким весом и гибкостью, что позволяет соответствовать очерченным поверхностям (см. таблицу 1.3). Материал выполнен из градиентных слоев ППУ открытой пористости с потерями, чтобы обеспечить отражение не более -20 дБ.

Таблица 1.3 - Свойства широкополосных поглотителей LF [40]

Model	Толщина, мм	Вес, кг	Отражение, дБ	Частота
LF-72	6,4	0,25	-20	>18 ГГц
LF-74	19,1	0,7	-20	>3,5 ГГц
LF-77	57,2	1,5	-20	>1,3 ГГц
LF-79	114,3	2,95	-20	>0,6 ГГц

Фирмой ALaird Technologies® Company (USA) производятся аналогичные материалы RF серии (RFProducts). Однослойные RFRET и многослойные RFML для частот 2...18 ГГц.

Фирмы Kempton Ltd. (Украина) и ARC Technologies, Inc. (Amesbury, MA) представляют пенополиуретановые поглотители серии ML (MLProducts)[41]: однослойные для частот 2 МГц до 40 ГГц и многослойные для частот 500 МГц до 40 ГГц.

Однослойные материалы (MicrowaveFoamAbsorberMaterials) могут быть настроены на любую частоту. Толщина варьируется от 0,32 см до 15,24 см. Выбором диэлектрических свойств можно оптимизировать коэффициент поглощения. Отличаются гибкостью и экологической чистотой.

Широкополосные многослойные поглотители серии ML, содержащие градиентные слои ППУ с открытой пористостью, предназначены для работы в диапазоне частот от 500 МГц до 40 ГГц (см. таблицу 1.4). Обеспечивают коэффициент отражения не более -20 дБ для указанного диапазона частот в зависимости от толщины. Максимальная толщина конструкции составляет 114,3 мм для работы в области низких частот. Применяется поверхностная обработка для работы в жестких климатических условиях.

Таблица 1.4 - Свойства широкополосных поглотителей ML [41]

ML Products	Толщина, мм	Рабочий диапазон частот, ГГц	Коэффициент отражения, дБ
ML-75	29	3...18	-20
ML-77	57,15	2...18	-20
ML-79	114,3	0,5...18	-20

Фирма ООО НПП «Радиострим» (Москва) производит плоский (многослойный) электропроводящий РПМ типа «Мох» широкого спектра применения [42]. Материал представляет собой плоские однослойные или многослойные листы ППУ с углеродсодержащим покрытием. Предлагаются листы толщиной от 20 до 50 мм с заданным уровнем удельного объемного сопротивления, что позволяет создавать покрытия интерференционного типа, а также широкодиапазонные многослойные материалы с типичными коэффициентами отражения порядка -5...-30 дБ в диапазоне длин волн 0.3...10 см. Материал может быть изготовлен в трудногорючем исполнении. Технические характеристики плоских материалов типа "Мох" приведены в табл.1.5.

Таблица 1.5 - Технические характеристики плоских материалов типа "Мох" [42].

Наименование параметра	Марка материала					
	Мох 1/20	Мох 1/50	Мох 2/40	Мох 2/70	Мох 2/100	Мох 3/60
Типичный размер, мм	500×500 или 1000×500					
Толщина, мм	20	50	40	70	100	60
Вес 1 блока, кг	0.12	0.3	0.25	0.45	0.65	0.4
Удельный вес, кг/м ²	0.5	1.2	1.0	1.8	2.5	1.5
Удельное объемное сопротивление	10 ¹ ...10 ⁴ Ом·см					
Коэффициент отражения	оптимизируется для конкретной частоты (-5...-30 дБ при нормальном падении)					
Диапазон температур	+5...+60 ⁰ С					
Токсичность	Нетоксичное					

Ниже приведена сводная таблица для сравнения характеристик плоских пенополиуретановых поглотителей резистивного типа, выпускаемых основными зарубежными и российскими производителями (табл.1.6).

Таблица 1.6 - Технические характеристики плоских поглотителей на основе ППУ

Фирма производит ель (страна)	Марка материала	Рабочий диапазон частот, ГГц	Толщин а, см	Масса, кг/ Плотность, г/см ³	Рабочий интерва л темпера тур, °С	Стоимост ь листа 61×61см, \$
Emerson& Cumming Microwave Products (США)	Eccosorb [®] LS (однослойный) LS-28, LS-30	1...26	0,3... 1,8	0,25...0,5 кг	-70... +93	31,8... 53,5 /зависит от толщины/
	Eccosorb [®] AN (многослойный) AN-74, AN-77, AN-79	0,6...40	0,6... 11,4	0,25... 2,95 кг	-50... +120	54,35... 196,5
Cumming Microwave Corporation (США)	C-RAM LF	0,6...40	0,6... 11,4	0,25... 2,95 кг	-50... +120	Нет данных
	C-RAM MT MT-14, MT-30	1...100	0,32... 25,4	0,6...13 г/см ³	-50... +120	Нет данных
A Laird Technologie s [®] Company (США)	RF RET (однослойный)	2 ...18	0,95... 3,18	Нет данных	Нет данных	Нет данных
	RF ML (многослойный)	2...18	0,64... 11,4	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Kempton Ltd. (Украина) ARC Technologie s, Inc. (Amesbury, MA)	Microwave Foam Absorber Materials	2...40	0,32... 15,2	Нет данных	Нет данных	Нет данных
	Multilayer Foam Materials ML-75, ML-77, ML-79	0,5...40	0,6...11, 4	Нет данных	-57... +130	Нет данных
ООО НПП «Радиостри м» (Россия)	РПИМ «Мох»	>3...20	2...10	Удельный вес 0,5...2,5 кг/м ²	+5... +60	30,2... 131

Отметим, что однослойные материалы зарубежного производства в 2 раза дороже Российских аналогов, а многослойные - в 1,5 раза.

Коммерческий характер разработок в области резистивных поглотителей на основе электропроводящих ППУ (особенно зарубежных производителей) свидетельствует об актуальности применения такого типа материалов в силу технологичности, рентабельности и гибкости реализации на их основе многослойный градиентных структур. Тем не менее, несмотря на широкое применение таких материалов, некоторые важные вопросы разработки материалов с заданными характеристиками, а именно, влияние объемно-пористой структуры, свойств углеродного наполнителя и параметров

пленочных покрытий на резистивные (диэлектрические) свойства, не исследовано достаточно подробно.

По [1, 40] многие производители радиопоглощающих материалов выпускают специальные поглотители для БЭЖ, в которых предполагаются испытания радиотехнических устройств высокой мощности излучения. Например, компания Emerson & Cuming Microwave Products, занимающая передовые позиции по разработке радиопоглощающих материалов более 60 лет, предлагает поглотители высокой мощности для задач, в которых используется высокая энергию излучения:

– ECCOSORB HFX-18-NC – полые, пирамидальной формы блоки с низкой плотностью размером 61×61 см и общей высотой ~45 см изготовлены с использованием углеродного покрытия [1, 40];

– ECCOSORB HFX-18-NC имеет удельную мощность поглощения 1,5 Вт/см² или 15 кВт/м² (что в ~10 раз выше по сравнению со стандартным пирамидальным абсорбером ECCOSORB VHP-18-NRL на основе пенополиуретана); такие значения гарантированы без принудительного воздушного охлаждения/принудительной циркуляции воздуха, однако, в случае принудительного охлаждения значения поглощаемой мощности могут быть увеличены до 3 Вт/см² или 30 кВт/м². Частотный диапазон материала ECCOSORB® HFX-NC составляет от 750 МГц до 40 ГГц [1, 40];

– ECCOSORB SPY изготовлен из прочной пены с открытыми ячейками, что позволяет циркулировать воздуху, повышающему удельную мощность поглощения – не менее 0,8 Вт/см² или 8 кВт/м² (что в ~2 раза выше по сравнению со стандартным пенообразным пирамидальным абсорбером ECCOSORB VHP). Частотный диапазон ECCOSORB®SPY-NRL составляет от 400 МГц до 90 ГГц [1, 40].

Материалы ECCOSORB HT-98 и ECCOSORB HT-99, изготовленные из пенокерамики, можно применять при значительно более высокой мощности излучения, чем в случае поглотителей на основе полимерных матриц. Рабочая температура этих материалов от -60 до 350°C, коэффициент отражения (по мощности) составляет 2% в диапазоне от 2,6 до 26 ГГц для ECCOSORB HT-98 и 2% в диапазоне от 1 до 26 ГГц для ECCOSORB HT-99. Блоки этих материалов изготовлены таким образом, что при максимальной мощности излучения принудительное воздушное охлаждение рассеивает образующееся тепло. Так, при мощности 1,24 Вт/см² температура поглотителя не превышает 93°C, при 2,32 Вт/см² она будет не более 150°C, а при 3,1 Вт/см² – не более 200°C [1, 40, 43].

Французским производителем SIEPEL [44] представлены поглотители серии АНР, специально предназначенные для облицовки мест, в которых предполагается высокая

плотность мощности (от 2 Вт/см² и выше для незатухающих гармонических волн), а также применения в таких областях, как телекоммуникации/беспроводная связь, спутниковая связь, автомобильная и оборонная промышленность и т. д. Благодаря специальной открытой структуре эти поглотители могут выдерживать высокие температуры, возникающие при воздействии полей высокой напряженности. Поглотители серии АНР обычно используют для облицовки «горячих точек» в безэховых камерах, в которых ожидается высокая концентрация энергии. Изготавливают их из сотовой фенольной матрицы. Блоки поглотителя целиком покрыты углеродным раствором, обеспечивающим им свойства поглощения электромагнитных волн, а их порая открытая структура создает пассивное воздушное охлаждение. В системах с высокими требованиями к поглощению энергии, в которых плотность мощности для незатухающих гармонических волн превышает 2 Вт/см², через поглотители серии АНР можно пропускать сжатый воздух для повышения их устойчивости к мощности.

Характеристики поглотителя серии АНР SIEPEL [44]:

Матрица: сотовая фенольная

Пропиточные средства: углеродный раствор, связующее вещество

Цвет: черный (неокрашенный)

Рабочие температуры: от -70 до +200°C

Максимально допустимая мощность (с возможностью повышения за счет принудительной вентиляции): 2 Вт/см².

Способ крепления – приклеивается на любую плоскую и чистую поверхность.

На примере передовых мировых разработчиков можно заметить, что основными тенденциями при создании радиопоглощающих материалов и покрытий для защиты технических средств от мощных электромагнитных воздействий являются:

- использование материалов с открытыми порами или ячеистой структуры, что позволяет воздуху циркулировать;
- возможность принудительного охлаждения, что позволяет повысить значения поглощаемой мощности до 3 Вт/см² (30 кВт/м²);
- поиск термостойкого огнестойкого пропитывающего состава для предотвращения возгорания в случае локализации направленной энергии.

1.8. Способы получения устойчивых в водных и спиртовых растворах дисперсий углеродных материалов

При воздействии источников электромагнитных излучений большой мощности резистивные углеродные покрытия на стеклянных волокнах резко нагреваются, в

результате возникают значительные термические напряжения. При неблагоприятных условиях это может приводить к частичному или полному отслаиванию покрытия от стекловолокна. Из [45] известно, что для формирования на поверхности волокон покрытий из частиц графита, устойчивых к перепадам температур, необходимо использовать углеродные материалы с особыми структурными и химическими свойствами. Углеродные материалы для этих целей в работе [46] получают путем влажного помола и химической активации в смеси серной и азотной кислот при нагревании. Способы получения устойчивых дисперсий графита в воде по [47] стали основой для разработки коллоидных графитовых препаратов различных марок и назначения.

Известен способ получения коллоидно-графитовых смесей из [48], который может быть использован при изготовлении электропроводных покрытий, смазок штампов, матриц и подшипников. Согласно этому способу порошок чешуйчатого природного графита смешивают с 80÷85% серной кислотой в соотношении 1:(1,5÷2,5). Затем получают интеркалированные соединения графита с серной кислотой электрохимическим окислением графита в электролизере, снабженном двумя металлическими валками-катодами и корпусом - анодом, с сообщением количества электричества 700÷750 А·ч/кг. Одновременно с электролизом происходит механическое измельчение частиц графита, разрыв связей между углеродными атомами и формирование на поверхности графита функциональных групп. Затем полученный продукт гидролизуют, промывают и разбавляют этиловым спиртом. Продолжительность процесса - не более 16 ч, размер частиц коллоидного графита 5-30 мкм, смесь не расслаивается после отстаивания в течение 10 ч, адгезия хорошая.

Активированные этим способом углеродные дисперсии обладают хорошей адгезией к алюминию, металлам, стеклу и др. Однако, размеры получаемых частиц составляют 5...10 мкм, а устойчивость дисперсии возможна только в кислых или слабокислых растворах, что связано со способом активации частиц в водном растворе серной кислоты. Получаемые по этому способу частицы графита существенно больше тех, что могут устойчиво удерживаться на поверхности ультратонких волокон диаметром от 5 до 10 мкм. Существенно то, что адгезионные свойства активированных кислотным способом графитов к стеклам недостаточны. Известно, что кварц, силикатные и алюмосиликатные волокна в силу своей химической природы хорошо смачиваются и имеют высокую адгезию к материалам, осаждаемым из щелочных растворов. По этим причинам упомянутый выше способ и рассмотренные в нём аналогичные способы не

удовлетворяют требованию получения устойчивых к температурным перепадам композиционных волокон.

Известны также способы активации углеродных материалов под воздействием ультразвука, например [49]. Согласно этому способу оксид графита в виде суспензии подвергают диспергированию путем воздействия ультразвуком, затем также под воздействием ультразвука осуществляют смешивание суспензии с комплексной солью переходного металла, высушивание суспензии и термическую обработку полученного продукта. Термообработку осуществляют в инертной, окислительной или восстановительной среде при температуре 250-1000°C. Пористый углеродный композиционный материал на основе терморасширенного оксида графита содержит наночастицы переходных металлов или оксидов переходных металлов с размером, не превышающим 30 нм, имеет площадь удельной поверхности не менее 500 м²/г и включения наночастиц металлов или оксидов металлов с размером, не превышающим 30 нм. Такой материал может быть использован в производстве катализаторов, электродов, фильтров, материалов для хранения водорода, покрытий для защиты от электромагнитного излучения и любых других изделиях, характеризующихся наличием наночастиц металлов или оксидов металлов.

Характерным признаком описанного выше, и ряда зарубежных патентов является использование в качестве исходного материала терморасширенного оксида графита. Терморасширенный графит, вследствие своей структуры, можно применять для получения чешуйчатых или пластинчатых форм графита, так как при соответствующей обработке происходит его послойное расщепление. Для интенсификации процесса расщепления используют воздействие ультразвука. Промежуточный продукт (оксид графита) подвергают нагреванию в воздушной, восстановительной или инертной атмосфере, в результате получают углеродный материал с высокой площадью поверхности. Предложенный по [49] материал интересен возможностью использования наноразмерных частиц углерода пластинчатой формы для повышения эффектов рассеяния электромагнитного излучения. Однако, для нанесения слоев высокой плотности на ультратонкие волокна он, и аналогичные материалы из окисленного графита, имеет существенные недостатки. Окисленные графиты получают в кислой среде. По этой причине коллоидная устойчивость дисперсий в водной среде возможна только в кислых или слабокислых растворах, что, как уже обсуждалось выше, препятствует формированию термостойких покрытий на алюмосиликатных или кварцевых стеклах. Нанесение покрытий из спиртовых растворов создает значительные технологические трудности и приводит к существенным затратам при изготовлении больших объемов

радиопоглощающих материалов. Исходный окисленный графит, несмотря на его значительные объемы производства в настоящее время, является очень дорогим материалом.

Способ [50] включает окисление сажи раствором перекиси водорода и диспергирование окисленной сажи в полярном растворителе в присутствии гидроокиси аммония при $pH=5\div 8$. Отличительной особенностью этого способа является то, что окисление ведут в присутствии гидроокиси аммония. Это дает возможность устранить необходимость в отмывке от коагулирующих ионов, поскольку в окислительной смеси присутствуют, в основном, ионы гидроксидов (OH^-) и ионы аммония (NH_4^+) и нет анионов кислотных остатков. Перекись водорода в контакте с частицами сажи разлагается, при этом на поверхности частиц сажи возникают функциональные группы, придающие саже способность образовывать дисперсию в воде. В присутствии гидроокиси аммония реакция разложения перекиси водорода протекает с преимущественным окислением сажи, что делает плёнку сажи (после ее осаждения) более прочной и плотной.

Однако, описанный выше способ позволяет получить стабильные коллоидные системы в водных и спиртовых растворителях и обеспечивает возможность формирования покрытий сажи из этих препаратов на различных подложках. В тоже время, электропроводность покрытий из сажи в тысячи раз ниже, чем покрытий из пластинчатых форм графита. Для обеспечения необходимых резистивных свойств, требуются относительно толстые (около 5-10 мкм) покрытия, которые отслаиваются от ультратонких (диаметром 7-10 мкм) волокон при термоударе.

1.9. Анализ литературных данных по способам получения покрытий на волокнах, устойчивых к атмосферным воздействиям и нагреву

Структурированность технического углерода влияет на электропроводность композиций, однако структура разрушается (в большей или меньшей степени в зависимости от типа технического углерода и полимера и технологии смешения) во время введения наполнителя в полимер. Поэтому прямая корреляция между удельным сопротивлением материала и структурой сухого технического углерода невозможна [51, 52]. Увеличение структурированности не всегда является желательным, поскольку оно приводит к повышению вязкости композиций в текучем состоянии, их модуля упругости и твердости после отверждения.

Следует указать еще одну важную особенность выбора пары: органическое связующее – углерод. Со стороны частиц электропроводного дисперсного материала различие заключается в степени окисления и степени чистоты поверхности частиц

углерода или графита. Окисление графита не однозначно влияет на электрическое сопротивление, как исходных порошковых материалов, так и на электрофизические свойства материалов со связкой. Вещества, которые адсорбированы или химически связаны с поверхностью, могут препятствовать образованию контактов между частицами, мешать или способствовать образованию связей полимера с наполнителем. Обзоры по химии поверхности технического углерода [53, 54] дают следующую картину: химические свойства поверхности определяются наличием функциональных групп, в состав которых входят кислород и водород. Количество водорода и кислорода достигает 5% от массы углерода. Достаточно высокая реакционная способность обуславливает их взаимодействие с полимером и ингредиентами, вводимыми в смеси. Химический состав поверхности обычно характеризуется общим содержанием кислорода и отдельных кислородсодержащих групп. Кислород находится в основном в составе гидроксильных и карбоксильных групп. Имеется много данных о свободно-радикальной природе поверхности технического углерода [55÷57]. Влияние функциональных групп на сродство технического углерода к полимеру зависит от природы последнего. Взаимодействие между техническим углеродом и макромолекулами полимера происходит путем физической адсорбции и окклюзии, причем эти взаимодействия обычно весьма существенны. Химическое взаимодействие полимера может происходить за счет кислородсодержащих функциональных групп на торцах активированных графитовых частиц.

Особую группу материалов представляют собой химически активированные нанодисперсные углеродные дисперсии в различных растворителях. Средние размеры углеродных частиц этих материалов могут находиться в интервале 5...100 нм, по этой причине сухие порошки горючи и взрывоопасны на воздухе при комнатной температуре. Получение таких материалов сопряжено с заметными технологическими трудностями и материальными затратами, однако это окупается высокими электрофизическими и адгезионными характеристиками получаемых на их основе материалов. Активацию исходного порошка проводят в одну или две стадии. В одном случае порошок измельчают в вибрационной мельнице в водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ). Отмечено, что в процессе измельчения существенно меняется структура и свойства исходного порошка. Зольность возрастает на порядок, что связано с износом мелющих тел [58, 59]. Пикнометрическая плотность падает. Удельная поверхность возрастает на два порядка, что связывают с усложнением микрорельефа поверхности частиц. Рентгеновская плотность, степень трехмерного упорядочения и размер кристаллитов уменьшаются, что объясняют ростом аморфизированной фазы и разрушением кристаллитов. Наиболее

интенсивно разрушение идет по базисным плоскостям, что подтверждается более быстрым уменьшением толщины кристаллитов, по сравнению с уменьшением их диаметра.

Измельчение порошка сопровождается ростом содержания кислорода, который сорбируется в виде функциональных групп, преимущественно, гидроксильных (-ОН), а также карбонильных (-C=O), и в малой степени карбоксильных (-COOH). Эксплуатационные качества покрытия, сформированного из порошков, активированных растворами ПАВ, во многом зависят от свойств графитовой суспензии: ее стабильности, формы, размера и структуры графитовых частиц, количества и химического состава стабилизатора (ПАВ), а также от соотношения всех компонентов суспензии.

Повысить эксплуатационные качества покрытий, полученных из суспензий, позволяют методы химической активации поверхности графитовых частиц. Один из них основан на специфическом свойстве графита, способного образовывать тончайшие слои в процессе химического окисления [60, 61]. По этой технологии исходный графит с низким содержанием примесей и высокой степенью трехмерного упорядочения измельчают в вибромельнице до удельной поверхности 100-600 м²/г, затем активируют сильными окислителями (например, азотной кислоты) в присутствии серной кислоты при температуре 90-120°C, отмывают дистиллированной водой от продуктов окисления, центрифугируют, после чего получают стабильную графитовую суспензию, которую можно наносить на подложку или смешивать с полимерными связующими. Такие покрытия и композиции обеспечивают высокую электропроводность при минимальной толщине слоя.

Эти способы получения устойчивых дисперсий графита в воде стали основой для разработки коллоидных графитовых препаратов (КГП) различных марок и назначения [61]. Способы [62÷64] получения коллоидно-графитовых препаратов различного целевого или универсального назначения за последние годы были значительно усовершенствованы. Основным недостатком покрытий из КГП без добавления полимерных связующих является их низкая устойчивость к атмосферным воздействиям. Это связано с тем, что графитовая пленка адсорбирует влагу из воздуха.

Наконец, чистый графит легко подвергается истиранию в плоскости, параллельной плоскостям (002) гексагональной кристаллической решетки. Эти недостатки в совокупности ограничивают применение волокон для изготовления из них объемных РПМ.

Из патентной литературы последних лет известны способы получения электропроводящих волокон и нитей с углеродными покрытиями. Согласно патенту WO

3022026 А1 на способ изготовления пропитанного электропроводного волокна [65], волокно пропитывают органическим смачивающим реактивом для изготовления жгута и затем заключают в оболочку. Из такого пропитанного волоконного жгута в оболочке изготавливают пластмассовые экраны для защиты от электромагнитного излучения.

В основу волокна согласно патенту [65] положен уникальный материал, изготовленный по патентованной технологии, разработанный ведущей текстильной компанией EeonTex™. Индивидуальные волокна в пределах ткани или пряжи полностью и единообразно покрыты допированным полипирролом (polyruggole (PPY)). Это покрытие, в сущности, определяет поведение полимера. Почти все ткани - текстильные, вязанные, и нетканые, а также крученые пряжи, могут быть покрыты в водном растворителе. Типичные подложки включают полиэстер, нейлон, стекло, и Kevlar. Создавая высокую удельную электропроводность и темный цвет, покрытие полипиррола не значительно влияет на свойства подложек, их механическую прочность и гибкость. Получаемые по этой технологии ткани обеспечивают возможность широкого изменения параметров, в частности, для желаемого дельного электрического сопротивления, толщины, пористости, сопротивления возгоранию и т.п.

К существенным недостаткам этого способа [65] следует отнести сложность получения электропроводящего органического допированного полипиррола, и как следствие, высокую стоимость изделий, изготовленных по этой технологии.

Известен также патент [66] №2472825, в котором предложена электропроводящая краска для радиопоглощающих наполнителей, включающая полимерное связующее, углеродсодержащий наполнитель, эмульгатор и растворитель. В качестве связующего краска содержит поливинилацетатную смолу, а в качестве углеродсодержащего наполнителя - коллоидный графит при следующем соотношении компонентов:

Поливинилацетатное связующее: 18,5-20,3 мас. %;

Коллоидный графит: 22,3-23,9 мас. %;

Эмульгатор ОП-100: 0,2-0,03 мас. %;

Вода: остальное.

Изобретение может быть использовано для получения искусственных пленочных электропроводящих покрытий (резистов), предназначенных для изготовления радиопоглощающих наполнителей.

Способ получения электропроводного лакокрасочного состава (краски) осуществляется следующим образом.

Для приготовления раствора эмульгатора в смеситель заливают 99,95 мас. % умягченной воды, добавляют 0,05 мас. % эмульгатора (ОП-10) и тщательно

перемешивают. В другой смеситель загружают навеску 23,3 мас. % коллоидного графита (КГ), прибавляют 38,3 мас.% приготовленного раствора эмульгатора и перемешивают 30 минут. К графитовой пасте прибавляют 38,4 мас. % поливинилацетатной (ПВА) дисперсии (сухой остаток 50%) и перемешивают в течение 60-90 минут до образования однородного состава. При необходимости проводят корректировку добавлением пасты КГ или дисперсии ПВА. В качестве коллоидного графита используют препарат коллоидно-графитовый марки КГП-С ТУ 113-08-48-63-90. В качестве поливинилацетатного связующего используют дисперсию ПВА ГОСТ 18992-80. Содержание сухого остатка 50%. В качестве эмульгатора используют продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена - ОП-10 ГОСТ 8433-81.

Предложенная в [66] краска на поливинилацетатной основе изменяет свойства во влажной среде, что препятствует ее использованию в условиях воздействия дождя и отрицательных температур.

Патент на электронагревательную ткань и способ изготовления электропроводной резистивной нити для этой ткани представлен в работе [67]. В этом техническом решении описан способ изготовления электропроводной резистивной нити с высокой электропроводностью для электропроводящей нагревательной ткани. Техническим результатом является обеспечение стабильного электрического сопротивления по всей длине получаемого изделия и надежного электрического контакта. Согласно этому способу [67], изготовление электропроводной резистивной нити включает несколько стадий. Во-первых, получение раствора полимерного резистивного материала путем растворения полимерного связующего в растворителе. Во-вторых, смешение полученного раствора с углеродным наполнителем. В-третьих, нанесение полученной смеси в виде оболочки на центральное волокно путем прохождения через раствор и фильеру. В четвертых, удаление растворителя из резистивной оболочки путем сушки нити в токе горячего воздуха. В качестве полимерного связующего используют полиуретановую смолу, в качестве центрального волокна берут нить из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна или комбинированную нить из базальтовых и полиэстерных волокон.

Процесс нанесения резистивного материала на нить согласно [67] проводят при комнатной температуре со скоростью протяжки нити 10 м/мин путем ее пропускания через вращающуюся вокруг своей оси фильеру. Диаметр фильеры регулирует степень пропитки нити. Угол наклона фильеры от вертикального положения составляет 10-20°. Фильеру устанавливают в вертикальном положении с возможностью вращения вокруг ее оси и с возможностью ее наклона от вертикального положения, при этом нижнее отверстие фильеры погружено в раствор полимерного углеродсодержащего резистивного

материала и имеет диаметр больший, чем верхнее отверстие. Сушку нити осуществляют при температуре 150-160°C. Высушенная готовая нить наматывается на приемную бобину.

Полученная по способу [67] электропроводная резистивная нить обладает одинаковым сопротивлением по всей длине получаемого изделия. Из представленных в патенте [67] данных видно, что электронагревательная ткань из этой нити имеет высокую стабильность значений электрического сопротивления по всему объему изделия.

Как уже было указано выше в [67], используется нить из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна или комбинированная нить из базальтовых и полиэстерных волокон. Использование такой основы связано с тем, что полиуретановая смола плохо пропитывает стеклянные ультратонкие нити вследствие относительно высокой вязкости и плохого смачивания волокон смолой. Образующийся при плохой адгезии «рукав» из полимерной пленки не обеспечит стабильных свойств волокна при изгибе, растяжении и трении. В тоже время, для изготовления радиопоглощающих материалов, в которых объемная конструкция формируется из скрученных нитей, имеющих структуру, аналогичную еловым веткам (например, материал «ВОРС» Технические условия ДМГ 6.439.003), основа из стеклянных нитей придает необходимую упругие свойства, т.е. объемную устойчивость материала.

1.10. Выводы по анализу существующих решений в научной и патентно-технической литературе.

В настоящее время разработки существующих радиопоглощающих материалов (РПМ) базируются на следующих принципиальных подходах:

- 1) Увеличение поглощения электромагнитной энергии (точнее, перевод в тепловую энергию) в материале благодаря наличию омической проводимости и диэлектрических потерь материала (при больших значениях мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'');
- 2) Увеличение поглощения энергии за счёт увеличения магнитных потерь (при больших значениях мнимой части магнитной проницаемости μ'').
- 3) Уменьшение отражения от передней грани покрытия как результат интерференции отражений от разных слоёв (частей) покрытия (многослойные покрытия и покрытия специальной формы);
- 4) Уменьшение отражения от передней грани покрытия путём согласования волновых сопротивлений материала покрытия со средой распространения электромагнитной волны.

Известно, что в дециметровом и метровом диапазоне частот эффективное снижение коэффициента отражения можно достичь применением магнитных материалов с высокой магнитной проницаемостью и потерями (реализуется подход №2). Это могут быть как традиционные ферриты, так и композиционные материалы с наполнителями на основе наноструктурированных магнитных сплавов [68]. Однако, получение эффективных низкочастотных РПМ на основе магнитных материалов требует значительной весовой доли магнитной фракции, что приводит к невозможности их применения в космических системах. Кроме того, общим недостатком материалов, имеющих высокую магнитную и диэлектрическую проницаемости, является сильная частотная дисперсия и температурная зависимость характеристик. Эти свойства, характерные для коллективного механизма взаимодействия (образование доменной структуры), не проявляются в материалах, дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлена только резистивными (джоулевыми) потерями.

Поэтому в данной работе произведена оценка возможности получения сверхширокополосных материалов на основе объемно - резистивных материалов, где дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлена джоулевыми потерями и слои согласованы по волновому сопротивлению (т.е. используются подходы №1 и №4). Для авиационных систем применение РПМ на базе конструкций из объемных пирамидальных элементов практически не целесообразно. Поэтому одним из достоинств объемно-резистивных материалов является возможность построения градиентных конструкций на основе материалов с различной концентрацией проводящей фазы, что позволяет снизить общую толщину поглощающей структуры. Практика показывает, что подход, связанный с применением резистивных материалов для СШП приложений, весьма полезен в силу его технологичности, гибкости реализации и рентабельности.

Анализ литературных источников показывает, что с целью создания высокоэффективных радиоэкранирующих и радиопоглощающих материалов интенсивно развиваются следующие направления:

Во-первых, это использование новых физико-химических методов и технологий для получения наполнителей с заданными электрофизическими параметрами (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'') в заданном частотном диапазоне. К таким методам относятся: химическое осаждение солей металлов, пиролиз и карбонизация, интеркалирование слоистых соединений, микрокапсулирование, получение наночастиц и нанотрубок, и другие.

Во-вторых, активно ведётся поиск методов совмещения синтезированных наполнителей с олигомерами и полимерами различных классов для достижения оптимального сочетания электрофизических и физико-механических свойств

композиционного материала (экструзия, каландрирование, прессование, вспенивание композиций и т.д).

В заключение отметим, что создание широкого класса композиционных материалов, экранирующих и поглощающих ЭМИ, обусловлено возрастающими запросами таких интенсивно развивающихся отраслей, как приборостроение и электроника, необходимостью защиты различных объектов от воздействия ЭМИ, решения экологических задач. В настоящее время в связи с интенсивным развитием различных радиотехнических средств также возрастает актуальность создания композиционных материалов, поглощающих ЭМИ, для безэховых камер.

Таким образом, можно утверждать, что одним из перспективных путей развития технологии широкополосных радиопоглощающих материалов (РПМ) является создание композиционных материалов на основе резистивных наполнителей, обладающих специальными свойствами.

Поскольку не существует универсального сверхширокополосного поглотителя ЭМИ, для решения задачи экранирования приемо-передающих устройств в работе предлагается применение новых материалов на основе кварцевых и базальтовых волокон с углеродными наполнителями в виде покрытий на волокнах. Такие материалы обладают малой массой и возможностью создания объемных структур. Материалы на основе стекло- или базальтовых волокон с графитовыми наполнителями относятся к классу электропроводящих композиционных материалов и отличаются, с одной стороны, хорошими физико-механическими характеристиками, в частности, устойчивостью к действию вакуума, термостойкостью, гибкостью, а с другой позволяют варьировать электрофизические и радиотехнические характеристики в достаточно широком интервале, что необходимо при создании широкополосных РПМ.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1. Исходные материалы

Для нанесения покрытий на тепло- и термостойкие волокна использованы специализированные коллоидные препараты. Эти препараты получают в результате специальной обработки дисперсных графитовых порошков в смеси азотной и серной кислот. В качестве сырья для получения препаратов графита предпочтительно использовать метаморфические руды крупно-чешуйчатого графита Тайгинского или Завальевского добывающих комбинатов, обладающих высокой чистотой и необходимыми свойствами при размоле. В связи с проблемами поставок графита с Украины ходе работ преимущественно использовали графит группы компаний УралГрафит.

В процессе подготовки препаратов графит подвергается влажному размолу и активации. Химически активированный графит (ХАГ) обладает пластинчатой формой и наличием функциональных групп на торцевых гранях частиц [60, 47]. Поставщиком препаратов графита является компания «ЮЛСЕМ Интернешнл» (г. Электроугли). Ранее проведенные исследования [23-27] показали возможность формирования плотных графитовых покрытий с относительно низким удельным объемным электрическим сопротивлением и новыми свойствами в СВЧ-диапазоне на полимерных материалах и металлах. В результате этих работ разработаны уникальные РПМ, в которых углеродные покрытия имеют высокую адгезию к полимерным подложкам без использования органических (или каких-либо иных) добавок. Однако нанесение этих покрытий на стеклянные и другие минеральные волокна до сих пор оставалось нерешенной технологической проблемой.

Промышленные стеклянные волокна Российского производства выпускают в виде тонких или ультратонких волокон из кварцевого или алюмоборосиликатного стекла. Для нанесения покрытий были выбраны ультратонкие волокна ВМПС-6-14,4-2×2-78; ВМПС-8-29×2×1; ВМПС8-29×1×2(100)-4С кварцевого (наиболее термостойкого, с низким коэффициентом термического расширения) стекла. Волокна для производства стеклопластиков и других изделий скручивают в нить по 90...120 штук с разной скруткой. Волокна поступают в промышленность на шпулях с длиной нити в 2,5 километра и маркируются (в зависимости от массы) значением «текса», характеризующего массу при номинальной длине. После тщательного анализа возможного влияния параметров нитей на свойства материалов для работы были использованы нити из волокна толщиной 7 мкм по 90 штук, скрученные из 2-х жгутов по 45 волокон. Фотографии нитей с разным тексом и круткой показаны на рисунках 2.1 и 2.2 (а-г). Как можно видеть из представленных

фотографий, нити значительно отличаются по плотности скрутки и толщине. Для создания равномерного покрытия на отдельных волокнах необходимо равномерное проникновение раствора в объем стеклонити. Это возможно при неплотной скрутке и малой толщине нити. К этой группе относится нитка из 90 волокон с круткой из двух прядей. Практическая работа со стеклянными нитями подтвердила, что такая структура обеспечивает наилучшие свойства материалов после пропитки.

Для проведения экспериментов и изготовления изделий использованы промышленные базальтовые волокна и маты. Состав плавящего базальта отвечает смеси оливина и магнетита в соотношении приблизительно 2 к 1. Остальные минералы базальта в плавящем образце присутствуют в качестве примесей. Материалы представляли собой микроскопические жгуты из тончайших волокон, показанных на микрофотографиях (рисунки 2.3 и 2.4). Изображения волокон получены с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO-40 (Karl-Zeiss) во вторичных электронах. Условия регистрации и увеличение при сканировании фиксируются прибором на цифровом фото автоматически (на рисунке вставка внизу).

Для создания достаточной электропроводности (для схода электронов с диэлектрической поверхности) стекловидного базальта исследование выполняли вблизи специального электропроводящего фиксирующего пластыря («электропроводный скотч») при низких значениях тока зонда. Тем не менее эффект быстрого образования заряда на поверхности ограничивал возможное разрешение и увеличение при сканировании. Это отразилось на снимках в виде «засвеченных» участков и посторонних полос на фото волокна с торца.

Из технических условий (ТУ) на промышленные стеклянные и кварцевые волокна известно, что они покрыты различными видами специальных смазок – замасливателей. Замасливатели применяют для уменьшения трения при изготовлении тканей из волокон. Значительное влияние замасливателей (покрытий из кремнийорганических олигомеров) на адгезионные свойства графитовых покрытий было выявлено на предыдущих этапах работы. Присутствие замасливателей 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. Вопрос влияния растворителя на адгезионные свойства формируемых покрытий ранее детально не изучали. В результате проведенных работ не только установлено вредное влияние замасливателей на качество материалов, но и предложен способ их удаления с поверхности волокон.

Разработаны методики и создан экспериментальный участок для измерений адгезионных характеристик растворов КГП к различным подложкам методом измерения диаметра дозированных по массе капель, что условно можно назвать критерием «растекаемости». Методики исследований и расчетов адгезионных характеристик уникальны, так как применены к совершенно новому типу объектов, и обеспечивают эффективное исследование свойств путем анализа размеров капли. Измерения выполнены на модернизированной лабораторной установке.



А – Оптическое увеличение х60 крат



Б – Оптическое увеличение х60 крат

Рисунок 2.1. Нити стеклянного волокна с разным тексом и круткой.
А – 120 по 40; Б – 100 по 25; Оптический микроскоп МБС-10. Регистрация на фотопленку Agfa100. Перевод в цифровую форму NikonScan V ED.

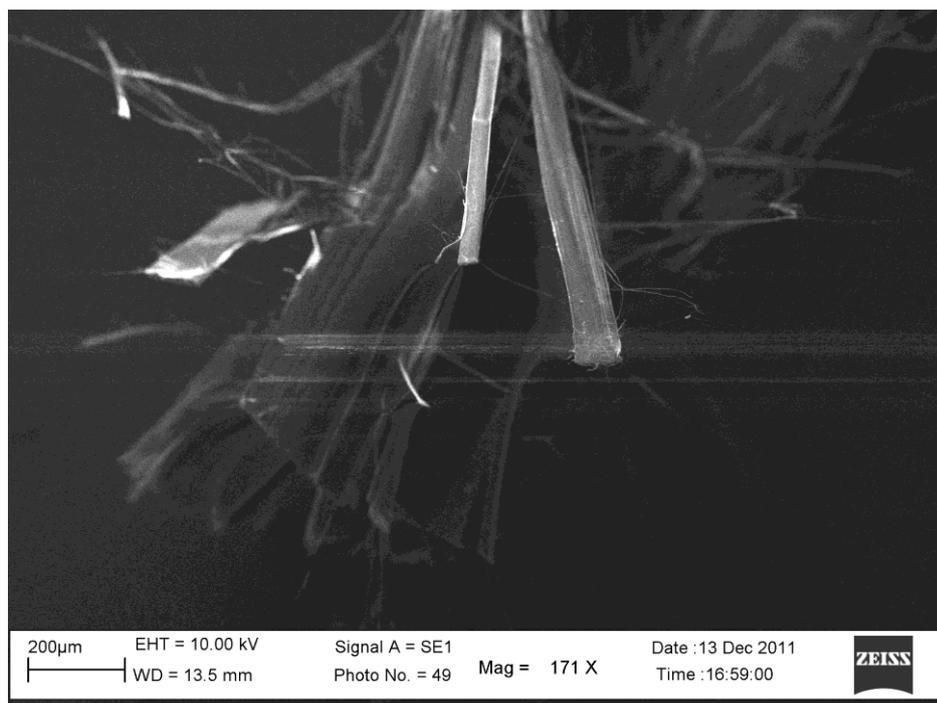


В – Оптическое увеличение х60 крат

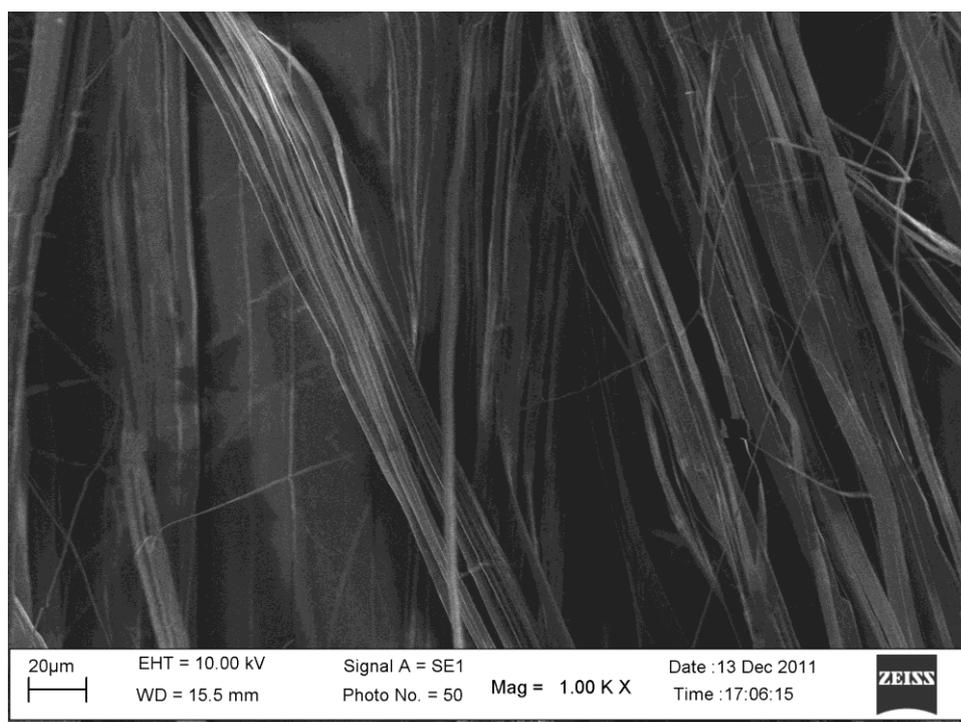


Г – Оптическое увеличение х60 крат

Рисунок 2.2. Нити стеклянного волокна с разным тексом и круткой.
В – 100 по 50; Г – 90 по 45. Микроскоп МБС-10. Регистрация на фотопленку Agfa100.
Перевод в цифровую форму NikonScan V ED.



А – увеличение при сканировании x171 крат

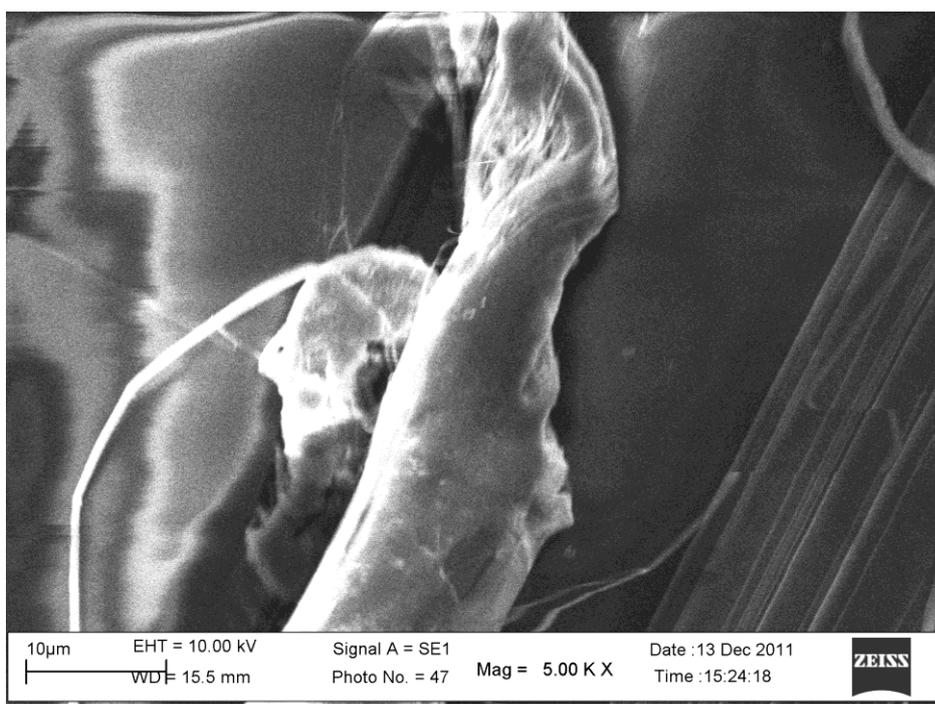


Б – увеличение x1000 крат

Рисунок 2.3 Структура базальтовой волокнистой массы.
Сканирующий электронный микроскоп EVO-40 (Karl-Zeiss). Изображение получено во вторичных электронах. Условия регистрации фиксируются прибором на цифровом фото автоматически (на рисунке вставка внизу)



В – увеличение при сканировании x1290 крат



Г – увеличение при сканировании x5000 крат

Рисунок 2.4 Структура жгута из базальтового волокна. Сканирующий электронный микроскоп EVO-40 (Karl-Zeiss). Изображение получено во вторичных электронах. Условия регистрации фиксируются прибором на цифровом фото автоматически (на рисунке вставка внизу).

2.2. Методы исследования материалов

2.2.1. Методика определения гранулометрического состава образцов методом лазерной дифракции в водных дисперсиях.

Измерения размеров частиц производили методом лазерной дифракции в водных дисперсиях на приборе Analysette22 (Fritsch). Анализ выполняли в диапазоне вероятных размеров частиц от 0,08 до 48 мкм с использованием зеленого лазера. Водные или спиртовые дисперсные препараты графита или сажи в течение 5-ти минут предварительно обрабатывали ультразвуком в циркуляционной системе прибора для разрушения агломератов, затем производили дифракционный анализ. Полученные данные показывают, что препараты имеют относительно широкие распределения размеров частиц с большим количеством мелкой фракции (менее 5÷10 мкм). По этой причине расчеты производили в приближении Ми. Гистограммы распределения объемной доли частиц по размерам прибор рассчитывает по оригинальной патентованной методике Fritsch.

Обозначения в стандартных отчётах об исследованиях: Mode – центр тяжести области под кривой распределения по линейному размеру (условный размер частиц в котором сконцентрировано наибольшее число частиц); Span – характеристика ширины распределения; D[4,3] -условный средний размер частиц из степенного распределения размеров по объему (условный размер частиц в котором сконцентрирован максимальный объем материала), X [μm] – размер частиц в микрометрах.

Диаграммы распределения объемной доли частиц по размерам в порошках, установленные на лазерном анализаторе Analysette22, позволяют оценить средний размер частиц и объёмную долю частиц в порошке заданного размера.

Условия проведения измерений (которые в той или иной степени влияют на результаты) и пояснения (перевод) к подрисуночным подписям на английском языке приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Условия проведения измерений на лазерном анализаторе Analysette22.

Calculation Fraunhofer	Метод расчета - по Ми
TradeOff automatic 1000	Подстановка: автоматическая - 1000 единиц
Error 0,3067356	Доверительная ошибка измерений 0,31
Scans Fine 100	Сканирование точно - 100 совпадение с оценочным расчетом
Scans Coarse 100	Сканирование грубо - 100 % совпадение с оценочным расчетом
Channels 102	Количество одновременно регистрируемых каналов - 102 (для каждого лазера)
Beam Obscuration 6,0	Поглощение первичного луча мутной средой 6%
Meas. Range 0,08-48	Диапазон измерений 0,08 мкм - 2000 мкм (два лазера в максимальном диапазоне измерений)
Pump 7	Прокачка жидкости насосом 7 условных единиц (средний)
Ultrasonics 10	Уровень ультразвуковой обработки 10 условных единиц (максимальный)

Обозначения на рисунках стандартного отчёта: Линия отражает интегральную объем частиц в зависимости от их размера; столбчатая диаграмма отражает объем частиц данного размера от их общего количества; Meas.Range – диапазон измерений, Pump – скорость движения жидкости; Ultrasonics – интенсивность воздействия ультразвуком в приборе; Mode – средний размер частиц из линейного распределения размеров по массе(размер частиц в котором сконцентрирована наибольшее число частиц); Span – характеристика ширины распределения; D[4,3] - средний размер частиц из степенного распределения размеров по объему (размер частиц в котором сконцентрирована объем);

2.2.2. Методика исследования структуры материалов методами растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Метод растровой электронной микроскопии относится к современным методам неразрушающих исследований фазового состава и микроструктуры поверхности. Рентгеновский локальный метод хорошо совмещается с РЭМ так как возбуждение рентгеновского характеристического излучения элементов, входящих в состав образца, происходит при воздействии сканирующего электронного зонда. Методика предусматривает возможность определения состава рентгеновским локальным методом, а также исследования микроструктурных параметров: размеров и ориентации микроблоков, макроструктуры, пористости, изломов и трещин.

Обычными требованиями к образцу при проведении анализа поверхности являются:

- электропроводность,

- достаточная эффективная толщина,
- минимальное содержание легких элементов (до 5-го 8-го элементов в зависимости от способов регистрации рентгеновского излучения).

Образцы для исследований должны выдерживать глубокий вакуум (до 10^{-5} Па) и, при этом, не претерпевать структурных изменений.

Для исследования структуры и состава материалов чаще всего используют ускоряющее напряжение на электронной пушке 15-20 кВ. Увеличение ускоряющего напряжения при исследовании образцов, содержащих преимущественно легкие элементы, не обеспечивает необходимой локальности рентгеновского анализа из-за проникновения первичных электронов пучка в глубину образца, а также вследствие увеличения объема области выхода вторичных электронов. С другой стороны, ускоряющее напряжение менее 10 кВ применять не желательно из-за трудности интерпретации рентгеновских спектров.

Большая глубина проникновения первичных электронов в образец нежелательна, так как вероятность того, что вторичные электроны с низкой энергией выйдут из образца, уменьшается экспоненциально с удалением в глубину от поверхности места из образования. Кроме того, расширяется область выхода рентгеновского излучения. В тоже время, вторичные электроны наиболее информативны при формировании изображения в РЭМ, а характеристическое рентгеновское излучение является единственным для данного метода источником информации о составе образца. На основании изложенного при исследовании образцов было предложено использовать ускоряющее напряжение 5...10 кВ, ток пучка 100 мкА, смещающее напряжение на детекторе увеличить до 300 В (максимальное возможное).

2.2.3. Методика исследования структуры материалов методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.

Запись рентгенограмм проводили на рентгеновском аппарате для структурного анализа ALR X'TRA (Thermo-Fisher Scientific, Швейцария). Для измерений использовали "Θ - Θ" способ регистрации с горизонтальным расположением столика образца на главной оси гониометра и излучение медного анода (CuKα) рентгеновской трубки Thales electron devices MC 61-04X12Cu. Прибор ALR X'TRA оснащен полупроводниковым детектором Si(Li), обеспечивающим подавление белого излучения анода и β-линии спектра рентгеновской трубки с соотношением 1/300. Работа прибора обеспечивается программным комплексом WinXRD 2.0-8с и базой данных эталонных рентгенограмм ICDD PDF-2 (2010 г). Съемку рентгенограмм производили при максимальном радиусе гониометра 520 мм. Режим съемки 30 мА, 40 кВ. Коллимационные горизонтальные щели

(ограничивающие вертикальное расхождение пучка рентгеновских лучей) имели размер 2 и 1 мм (узкие щели необходимы для локализации области падения луча). Щели на детекторе 0,7 мм и 0,5 мм ограничивали регистрируемое излучение, обеспечивая разрешение $0,11^{02\theta}$ при регистрации дифракционных максимумов. В вертикальном направлении пучок ограничивали щели Соллера с угловым расхождением 1,5 градуса и ограничитель ширины из пластины никеля толщиной 0,1 мм. При съемке рентгенограмм использовали дискретный способ движения счетчика с временем набора импульсов в точке 2,4 сек/точка, что эквивалентно скорости съёмки в непрерывном режиме 0,5 градус в минуту. Фотография установки ALR X'TRA приведена на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5. Установка ALR X'TRA.

Установка состоит из высоковольтного источника питания (внизу), источника рентгеновского излучения (слева за экраном сверху), гониометрического устройства со столиком для размещения образца (в центре за экраном сверху), детектирующего устройства (справа за экраном сверху) и управляющего персонального компьютера на базе процессора P4-3 ГГц. Для защиты оператора от рентгеновского излучения столик образца и гониометрическое устройство закрывают толстым экраном со стеклом с высоким содержанием оксида свинца (щит приподнят для доступа оператора к держателю образца).

Методом РФА анализировали образцы исходных порошков для нанесения покрытий и покрытий из них на поверхности материалов. Порошковые образцы насыпали в стандартную кювету (толщина кюветы существенно превышает глубину проникновения рентгеновского излучения медного анода в образец) и исследовали в соответствии с

инструкцией к прибору. Образцы с покрытиями представляли собой плоские прямоугольные пластины с покрытиями площадью более 9 см². Покрытия изучали «как» есть на подложках тех материалов, на которые они были нанесены. Эти образцы имели достаточные для высококачественной съемки размеры и геометрические характеристики (плоскостность, шероховатость поверхности и др.). Измерения покрытий показывало, что их толщина достаточна для подавления дифракции от подложки, что подтверждалось при расшифровке рентгенограмм.

Для выполнения рентгенофазового анализа использовали программу Crystallographica Search-Match Version 3, 1, 0, 0 Copyright © 1996-2008, Oxford Cryosystems и базу данных эталонных рентгенограмм ICDD PDF-2 (2010 г). Для уточнения параметров элементарных ячеек по совокупности всех выявленных линий на рентгенограмме использовали приложение Crystallinity разработки Thermo Fisher Scientific, а также программу количественного рентгеноструктурного анализа SIROQUANT v.3.0.

2.2.4. Термографические исследования на приборе термического анализа.

Физико-химические исследования методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализов выполнили на приборе термического анализа STA 449 *F3 Jupiter* (NETZSCH). Запись термограмм производили в печи с SiC (карбид кремния) нагревателями. В рабочей зоне печи размещался платиновый измерительный блок (ячейка-держатель для двух плоских миниатюрных тиглей). Для удаления продуктов химических реакций в образце использовали продувку воздухом и гелием (гелий – только для предотвращения проникновения горячих газов из печи в область механизма весов). Образец размещали в корундовых тиглях объемом 0,1 мл., поставленных в комплекте к прибору. Обработку термограмм производили с помощью программного комплекса NETZSCH-Proteus F3 Jupiter 2011.

2.2.5. Методика измерения коэффициента отражения материалов при нормальном падении электромагнитного излучения на образец.

Испытания проводят 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.

При выполнении измерений применяют средства измерений и вспомогательные устройства, приведенные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Применяемые средства измерений и вспомогательные устройства

Порядковый номер, наименование и тип средства измерений, вспомогательные устройства	Метрологические и технические характеристики	Наименование измеряемой величины или функциональное назначение
1 Анализатор цепей векторный Anritsu VectorStar MS4644A.	Диапазон рабочих частот: 0,8- 40,0 ГГц. Пределы абсолютной погрешности измерений модуля коэффициента отражения, не более ± 8 дБ.	Измерение модуля коэффициента отражения плоской электромагнитной волны.
2 Антенна рупорная П6-23М (Госреестр СИ 24810-10).	Рабочий диапазон частот: 0,85 - 17,5 ГГц. Предел допускаемой относительной погрешности эффективной площади не более $\pm 15\%$ от $A_{эф}^0$ в диапазоне частот от 17,44 до 8,5 ГГц включительно и не более $\pm 20\%$ от $A_{эф}^0$ в диапазоне частот от 8,5 ГГц до 0,85 ГГц.	Измерение плотности потока мощности электромагнитного поля.
3 Антенна рупорная П6-59 (Госреестр СИ 27570-04).	Диапазон рабочих частот: 1,0 - 18 ГГц. Коэффициент усиления антенны: 6 - 20 дБ. Коэффициент калибровки антенны: 23 - 38 дБ (1/м). Погрешность измерения кф. усиления не более $\pm 2,0$ дБ.	Измерение плотности потока мощности электромагнитного поля.
4 Антенна рупорная П6-69 (Госреестр СИ 32117-06).	Диапазон рабочих частот: 17,5 - 40 ГГц. Пределы допускаемой относительной погрешности эффективной поверхности и коэффициента калибровки антенны не более $\pm 2,0$ дБ.	Измерение плотности потока мощности электромагнитного поля.
5 СВЧ кабель 3671 КФК 50-60	-	Обеспечение гальванической связи.
6 СВЧ кабель 02.92.	-	Обеспечение гальванической связи.
7 Переходник MCL.	-	Сопряжение трактов.
8. Программное обеспечение AC_GUI Main.exe V6/1/0/0005	-	Встроенное программное обеспечение.

Согласно настоящей методике коэффициент отражения ($K_{отр}$) определяется как логарифмическое отношение величины мощности СВЧ излучения, отражённой от образца ($W_{отр}$), к величине мощности, падающей на образец ($W_{пад}$), для случая нормального падения, в соответствии с выражением (2.1):

$$K_{отр} = 10 \cdot \lg(W_{отр}/W_{пад}) \quad (2.1)$$

Коэффициент отражения $K_{отр}$ измеряется в дБ и, в силу соотношения $W_{отр} < W_{пад}$, является отрицательной величиной.

Величина $W_{пад}$ считается равной $W_{отр}$ в случае отражения от идеально проводящей поверхности, расположенной нормально к падающему излучению; данное условие при использовании реальной металлической подложки без образца используется для калибровки установки.

В качестве элементов, формирующего плоское электромагнитное излучение (ТЕМ мода) используются коаксиально-рупорные (П6-59, П6-69, П6-23М и др.) или другие рефлекторные (фокусирующие) системы соответствующего диапазона, формирующие плоскопараллельный фронт в ближней зоне. Тип поляризации излучения – линейный.

Методика реализует метод косвенных измерений величины мощности СВЧ излучения. Схема соединений установки для измерений электродинамических свойств материалов приведена на рисунке 2.6.

Измерения проводят в условиях, соответствующих рабочим условиям эксплуатации используемых средств измерений: температура окружающего воздуха, °С. от 15 до 25; относительная влажность воздуха при температуре; 20 °С, %, не более...80; - атмосферное давление, кПа...от 84 до 106,7.

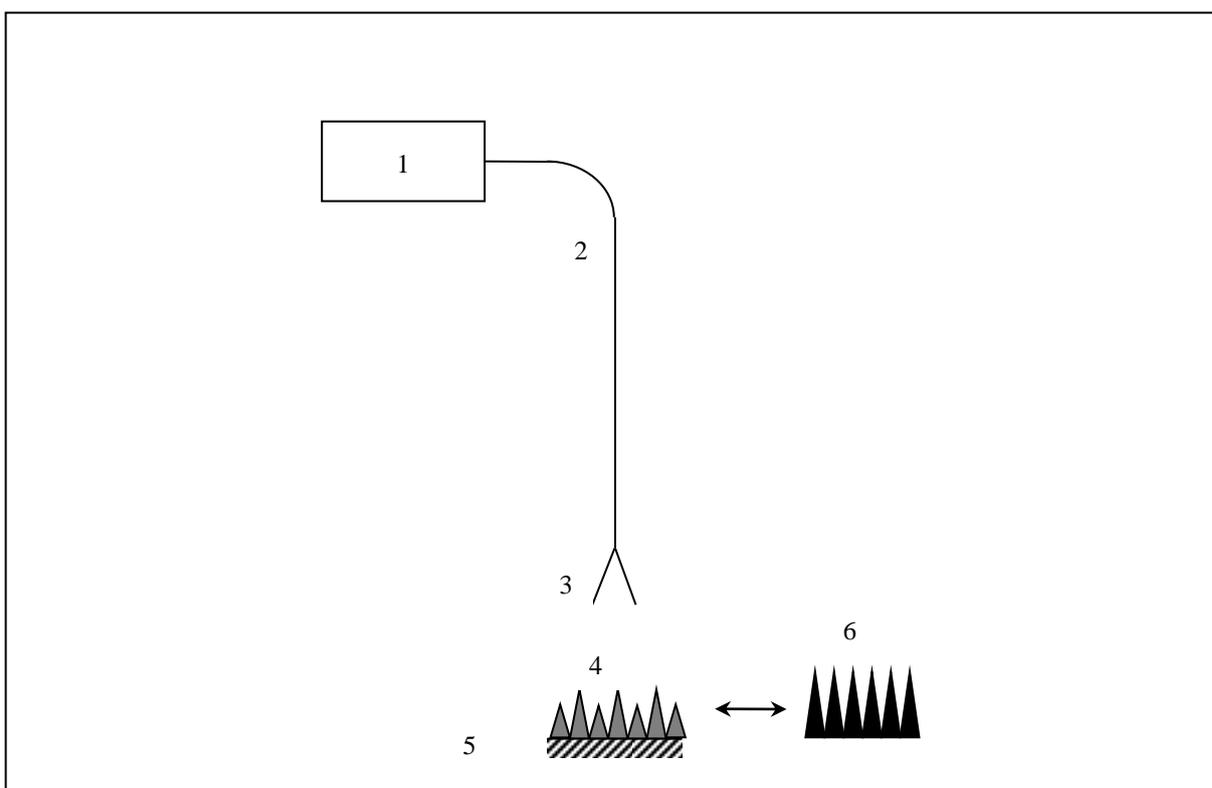


Рисунок 2.6. – Схема соединений установки для измерений электродинамических свойств материалов. 1 – Анализатор цепей векторный. 2 - Коаксиальный тракт. 3 - Антенна измерительная рупорная. 4 - Исследуемый объект. 5 - Отражатель (металлическая пластина). 6 - Эталонная нагрузка.

Показателем, определяющим качество образца изделия, является усреднённое (по мощности) значение величины $K_{отр}$, полученное при измерении величины $K_{отр}$ в нескольких точках образца при не менее чем двух различных поляризациях падающего излучения относительно направления образца в плоскости, параллельной опорной.

В качестве основного измерительного прибора используется векторный анализатор цепей диапазона частот, соответствующего используемым антенно-фидерным трактам (0,8 – 40,0 ГГц для набора антенн П6-23М, П6-59, П6-69) с динамическим диапазоном измерения $|S_{nk}|$ на входных портах не менее 80 дБ, погрешностью установки частоты не хуже 10^{-5} .

В качестве излучающего устройства, формирующего излучение (ТЕН мода) используются широкополосные антенны с коаксиальным входом, раскрывом с диэлектрической линзой, например, типа П6-23М, П6-59, П6-69, или аналогичные.

Соединение антенн с портами измерительного прибора осуществляется высококачественными СВЧ кабелями, при необходимости – с соответствующими стандартными внутриканальными и/или межканальными переходами фабричного изготовления (для диапазона частот более 20 ГГц рекомендуется использовать фазостабильный кабель). Положение антенн и кабелей (переходов) фиксируется и не изменяется в пространстве в процессе калибровки и измерений.

Расчёт истинной величины $K_{отр}$ образца по данным измерений параметра S_{11} (S_{22}) на соответствующих портах прибора производится по следующему алгоритму. Схематически модель ошибок представлена на рисунке 2.7, где 1 - измерительный порт, 2 – испытуемый объект (материал).

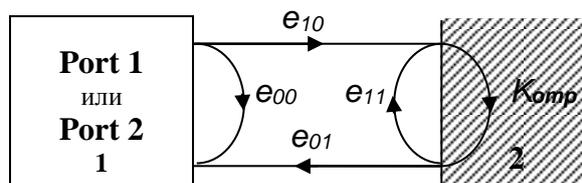


Рисунок 2.7. Схема модели ошибок измерений.

В соответствии с данной моделью, измеренная векторная величина S_{11} (или S_{22} , т.к. измерения проводятся по схеме для двухполюсника) связана с истинным коэффициентом отражения $K_{отр}$ следующим соотношением:

$$S_{11} = e_{00} + \frac{(e_{10} \cdot e_{01}) \cdot K_{отр}}{1 - e_{11} \cdot K_{отр}}, \quad (2.2)$$

где e_{00} – поправка на направленность, e_{11} – поправка на согласование, e_{10} и e_{01} – поправки на частотную неоднородность и потери в тракте. При измерении РПМ, когда $|K_{отр}| < -10$ дБ, поправка e_{11} не даёт значительного вклада и (2.2) переходит в приближённое выражение

$$S_{11} \approx e_{00} + A \cdot K_{отр}, \quad (2.3)$$

При калибровке проводится измерение эталонной нагрузки $|K_{отр}| \approx -50$ дБ, при этом

$$e_{00} \approx S_{11_эт}, \quad (2.4)$$

а также проводится нормировка по идеальному отражателю – металлической пластине, когда $K_{отр} = -1$, тогда

$$A = e_{00} - S_{11}. \quad (2.5)$$

Зная поправочные коэффициенты e_{00} и A , искомая величина $K_{отр}$ определяется из (2.3).

Измерения проводят с использованием векторного анализатора цепей «Anritsu MS4644A» в соответствии с техническими описаниями и инструкциями по эксплуатации на данный прибор. Конкретная модель антенны определяется частотным диапазоном испытаний. Для диапазона частот 0,8 – 15,0 ГГц рекомендуется антенна П6-23М, для диапазона 1,5 – 17,5 ГГц – антенна П6-59, для диапазона 17,5 – 40,0 ГГц – антенна П6-69. Связь ВАЦ и антенны осуществляется фазостабильными коаксиальными кабелями, при необходимости дополненными межканальными и внутриканальными высококачественными коаксиальными переходами (рекомендуется производства Rosenberger или аналогичными). Подсоединение кабелей осуществляется только обученным персоналом, с соблюдением рекомендуемых моментов затяжек и правил монтажа СВЧ оборудования.

Количество измеряемых (контрольных) точек для каждого образца определяется размерами его сторон:

- при размерах сторон от 70 до 120 см выбирается одна измеряемая контрольная точка;
- при размерах сторон от 120 см до 160 см выбирается не менее двух контрольных точек;
- при размерах сторон от 160 см выбирается не менее трёх контрольных точек.

Измерения образцов в контрольной точке проводятся для двух поляризационных ориентаций образца (параллельно и перпендикулярно вектору электрического поля падающей волны) или, при обнаружении ярко выраженных анизотропных свойств, проводятся дополнительные измерения в промежуточных поляризационных положениях.

При проведении измерений образец располагают таким образом, чтобы измеряемая контрольная точка находилась в зоне облучения падающей электромагнитной волны на

проекции центра раскрыва рупора на плоскость образца. Образец (подложка, соответственно) должен полностью перекрывать проекцию раскрыва рупора на плоскость образца с запасом >10 см. При удалении плоскости калибровочного листа запас должен быть увеличен в соответствии с линейным законом на 50 см при удалении на 1 м.

При проведении измерений над согласованной нагрузкой образец располагается над эталонной согласованной нагрузкой следующим образом: верхняя граница образца находится на уровне металлического листа, при котором проводилась калибровка установки.

Среднее значение коэффициентов отражений образца $K_{отр}$, выраженное в дБ, для произвольной частоты, рассчитывается по формуле (2.6) на основе результатов измерений коэффициентов отражения, зафиксированных в файле измерений:

$$K_{отр} = 10 \cdot \lg \left(\sum_{i=1}^N 10^{K_i/10} \right), \quad (2.6)$$

где N — количество измерений данного образца на этой же частоте, равное произведению количества контрольных точек на количество поляризационных положений для каждой точки;

K_i — измеренное значение [дБ] коэффициента отражения в i -й точке образца для определенной поляризации.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ЗАДАНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

3.1. Методика интерактивного расчёта амплитудно-частотных зависимостей соответствующих радиотехнических параметров многослойной конструкции.

Разработка РПМ, в особенности многослойных и композиционных, требует адекватных методов прогнозирования и расчета их электродинамических параметров [38, 69]. При создании РПМ на базе материалов резистивного типа одной из принципиальных задач, является учёт частотной зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости. Электро- и радиофизические свойства таких ЭКМ определяются химическим составом наполнителя, структурой материала, особенностями распределения наполнителя и геометрического фактора частиц наполнителя в матрице, свойствами диэлектрической матрицы, а также электродинамической схемой конструкции покрытия [24, 25, 26]. Как правило, при разработке композиционных материалов считается, что взаимодействие электромагнитного излучения с конструкцией, включающей разнородные материалы, описывается одной или несколькими известными физическими моделями. Учитывают, в частности, интерференцию электромагнитных волн на плоских границах раздела, диэлектрические поляризационно-дипольные или поляризационно-резонансные потери, Джоулевы потери и др.

При электродинамическом описании моделей любой иерархии и уровня сложности исходными величинами, полностью характеризующими базовые электрофизические параметры материалов, являются комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости (материальные константы). В общем случае эти параметры являются тензорами, однако для подавляющего большинства композиционных материалов, в которых наполнитель в виде дисперсной среды хаотически распределён в матрице, материальные константы можно считать скалярными комплексными величинами, мнимые части которых соответствуют обобщённо-диэлектрическим или магнитным потерям.

Из анализа патентной и технической литературы, проведенного в главе 1, видно, что значительного расширения рабочего диапазона частот часто добиваются путем использования многослойных радиопоглощающих структур. Эти структуры содержат слои с заданными электрофизическими свойствами – диэлектрической проницаемостью и удельной электропроводностью, которые обеспечивают в рассматриваемом диапазоне длин волн наименьшую толщину РПМ для заданного уровня коэффициентов отражения и прохождения.

В радиотехнических приложениях нередко используют термин "коэффициент поглощения электромагнитной энергии", подразумевая под этим коэффициент отражения от исследуемого материала, непосредственно за которым находится отражающая поверхность, для случая нормального падения электромагнитной волны на поверхность с покрытием. Вопрос выбора расчетной модели для оптимизации состава многослойного композиционного материала проведён аналогично с ранее выполненными работами научной группы [24÷26, 87, 88].

В общем случае можно получить точное аналитическое выражение для коэффициента отражения многослойной плоскопараллельной структуры с произвольным набором параметров: комплексных диэлектрических (ϵ_i^*) и магнитных (μ_i^*) проницаемостей, толщин слоёв (d_i).

Рассмотрим, например, двухслойное покрытие (слои 2 и 3, Рисунок 3.1) на проводящей подложке 4 (металлическом экране), на которую нормально падает электромагнитная волна типа ТЕН (плоскопараллельный фронт, дальняя зона) из среды 1 [87]. Все среды в нашем случае – однородные, изотропные. Слои покрытия имеют толщины d_i и характеризуются следующими параметрами (все величины – комплексные):

- абсолютными диэлектрической и магнитных проницаемостями $\epsilon_i^* = \epsilon_i' - \epsilon_i''$,
 $\mu_i^* = \mu_i' - \mu_i''$;

- постоянной распространения $\gamma_i^* = j\omega\sqrt{\epsilon_i^* \cdot \mu_i^*}$; (3.1)

- волновым сопротивлением $Z_i^* = \sqrt{\frac{\mu_i^*}{\epsilon_i^*}}$; (3.2)

Тогда для логарифмического коэффициента отражения A можно получить выражение:

$$A[\text{дБ}] = -20 \lg_{10} \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2d_2\gamma_2^*)}{1 - r_{12} \cdot r_{23} \exp(-2d_2\gamma_2^*)} \right|, \quad (3.3)$$

где $r_{23} = \frac{Z_{32} \text{th}(d_3\gamma_3^*) - 1}{Z_{32} \text{th}(d_3\gamma_3^*) + 1}$; $r_{12} = \frac{Z_2^* - Z_1^*}{Z_2^* + Z_1^*}$; $Z_{32} = \frac{Z_3^*}{Z_2^*}$.

Положив $d_3 = 0$, переходим к случаю однослойного покрытия:

$$A[\text{дБ}] = -20 \lg_{10} \left| \frac{r_{12} - \exp(-2d\gamma_2^*)}{1 + r_{12} \cdot \exp(-2d\gamma_2^*)} \right|, \quad (3.4)$$

Коэффициент r_{12} - коэффициент отражения парциальной волны от границы раздела сред 1 и 2 (Рисунок 3.1). Чем выше модуль $|r_{12}|$, тем большая часть электромагнитной энергии отражается от этой границы раздела, не проникая внутрь покрытия. Таким образом, увеличение омической проводимости или диэлектрических потерь в образце приводит, с одной стороны, к увеличению рассеяния в материале электромагнитной энергии, но, с другой стороны, к увеличению нежелательного отражения от границы раздела с окружающим пространством [87]. В результате, в случае однослойных проводящих покрытий из таких материалов приемлемых значений коэффициента поглощения можно добиться лишь на некоторых фиксированных частотах (за счёт интерференции отражений от передней и задней граней покрытия). Покрытия, построенные по такому принципу, имеют ограниченные функциональные возможности, но при этом являются наиболее удобными и технологичными в изготовлении и имеют минимальную стоимость.

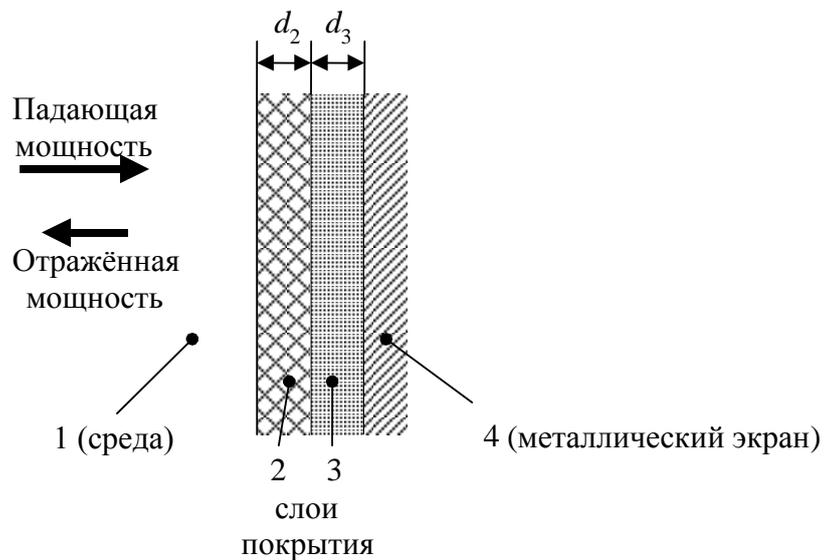


Рисунок 3.1. Нормальное падение волны ТЕМ-моды на двухслойное плоскопараллельное покрытие [87].

Если среды 2 или 3 содержат неоднородности в виде макроскопических включений с отличными от матрицы диэлектрическими параметрами, то уравнения (3.1) - (3.4) перестают быть точными, и задача сводится к строгому решению волнового уравнения с учетом рассеяния волны на границах неоднородностей, дисперсии и закона распределения неоднородностей в матрице. Для общего случая произвольного распределения неоднородностей такая задача решается только численно.

Приведённый ниже алгоритм расчета радиофизических параметров по данным электрофизических параметров материалов, образующих многослойные конструкции,

базируется на известных аналитических соотношениях и частями приводится в различных монографиях и учебных пособиях. Здесь приводится описание процедуры расчёта, охватывающего аспекты электродинамики сплошных сред и теорию линий передачи многополюсников, что позволяет представить сквозной цикл аналитического расчёта – от ввода исходных данных до построения интегральных частотных зависимостей различных радиотехнических параметров. Этот подход частично описан в [25], и использовался ранее [87]. Рассматривается задача плоскопараллельной конструкции с произвольным количеством слоёв, каждый из которых считается однородным. Материал предполагается изотропным по диэлектрическим свойствам, либо ориентирован так, что вектор электрического поля направлен вдоль направлению главного значения тензора диэлектрической проницаемости. Для упрощения, применимого в большинстве задач, связанных с техническими применениями электропроводящих материалов, также считаем магнитные характеристики однородными изотропными (усреднёнными по направлению).

Наиболее часто встречаемая задача – определение коэффициентов прохождения, отражения многослойной конструкции в режимах различной нагрузки при нормальном падении электромагнитного излучения.

Для практически используемого случая распространения ЭМИ в прямоугольном волноводе, заполненном однородным изотропным материалом, охарактеризованным диэлектрической и магнитной проницаемостью ϵ^* и μ^* , комплексная постоянная распространения γ^* определяется по величинам комплексных относительных диэлектрической проницаемости ϵ^* и магнитной проницаемости μ^* :

$$\gamma^* = j \cdot \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \epsilon^* \mu^* \omega^2 - k \cdot \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}, \quad (3.5)$$

где ω - круговая частота излучения, $k = 1$ для волноводной моды H_{10} , a – размер широкой стенки волновода, $k = 0$ для волны типа ТЕН. Фундаментальные константы в системе единиц СИ равны $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м и $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м.

Действительная часть $\text{Re}(\gamma^*)$ определяет степень затухания (диссипацию) электромагнитной энергии в образце, а мнимая – длину волны λ_v соответствующей моды излучения в образце.

Зная постоянную распространения, определяем комплексное характеристическое сопротивление Z^* , физический смысл которого заключается в отношении компонент векторов электрического и магнитного полей в плоскости постоянной фазы:

$$Z^* = \frac{j \cdot \mu \cdot \omega}{\gamma} \quad (3.6)$$

В случае плоскопараллельной волны ТЕН, при $k = 0$ в (3.6), выражение (3.7) записывается как хорошо известное выражение:

$$Z^* = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon^*}{\mu_0 \mu^*}} = 377 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\mu^*}} \text{ [Ом]} \quad (3.7)$$

Далее вводим нормированное сопротивление (комплексное) $Z_k = Z_k^*/Z_0$ и, следуя идеологии теории цепей, перейдём к стандартным решениям задачи определения обобщённых характеристик составного четырёхполюсника. Для этого удобно использовать матрицу передачи (иногда – волновую матрицу передачи, что, впрочем, не даёт никаких преимуществ в использовании и понимании физики процесса). Матрица передачи определяется через безразмерные величины нормированных величин тока и напряжения. Один слой материала можно рассматривать как состоящий из "элементарного" скачка характеристического сопротивления от Z_0 (среда без потерь) к Z_1^* , имеющего нулевую длину, затем части материала, идеально согласованного на входе и выходе с трактом, характеризующегося длиной l (толщиной слоя) и постоянной γ^* , затем снова скачком сопротивления от Z_1^* к Z_0 . В этом случае общая матрица передачи для слоя k выражается через произведение соответствующих матриц:

$$T_k = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{Z_k^*}{Z_{k-1}^*}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{Z_{k-1}^*}{Z_k^*}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \text{ch}(\gamma_k^* \cdot l) & \text{sh}(\gamma_k^* \cdot l) \\ \text{sh}(\gamma_k^* \cdot l) & \text{ch}(\gamma_k^* \cdot l) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{Z_{k-1}^*}{Z_k^*}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{Z_k^*}{Z_{k-1}^*}} \end{bmatrix}, \quad (3.8)$$

Гипотетически можно поместить между слоем k и соседними слоями участки линии с полным сопротивлением Z_0 (т.е. без материала заполнения) с длиной, стремящейся к нулю.

Нетрудно показать, что в этом случае математически задача эквивалентна "встраиванию" слоя k между слоями $k-1$ и $k+1$. Преимуществом такого подхода является то, что матрица передачи каждого слоя не включает характеристик физических соседних слоёв. Это позволяет разбить решение на автономные блоки. После преобразований получим для слоя в такой системе:

$$\tilde{T}_k \square \begin{bmatrix} \tilde{T}_k^{(11)} & \tilde{T}_k^{(12)} \\ \tilde{T}_k^{(21)} & \tilde{T}_k^{(22)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{ch}(\gamma_k^* \cdot l) & Z_k \cdot \text{sh}(\gamma_k^* \cdot l) \\ Z_k^{-1} \cdot \text{sh}(\gamma_k^* \cdot l) & \text{ch}(\gamma_k^* \cdot l) \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Общая матрица передачи равна произведению соответствующих матриц:

$$A \square \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} = \prod_k T_k = \prod_k \tilde{T}_k \quad (3.10)$$

Далее, в зависимости от режима нагрузки, получим выражения для коэффициентов отражения от конструкции, находящейся на отражающей поверхности ($K_{\text{отр}} = -1$) или за которой отсутствуют отражения ($K_{\text{отр}} = 0$), пересчитав матрицу передачи в элемент матрицы рассеяния S_{11} . Аналогично, можно получить выражение для элемента S_{21} – коэффициента передачи. Переведа в логарифмические единицы, получим:

$$S_{11}(K3) = 20 \cdot \log \left| \frac{a_{12} - a_{22}}{a_{12} + a_{22}} \right| \quad (3.11)$$

- коэффициент отражения от образца на идеально проводящей поверхности;

$$S_{11}(K3) = 20 \cdot \log \left| \frac{a_{11} + a_{12} - a_{21} - a_{22}}{a_{11} + a_{12} + a_{22} + a_{21}} \right| \quad (3.12)$$

- собственный коэффициент отражения от образца;

$$S_{21}(K3) = 20 \cdot \log \left| \frac{2}{a_{11} + a_{12} + a_{22} + a_{21}} \right| \quad (3.13)$$

- коэффициент прохождения ЭМИ через образец.

Разработанный алгоритм является весьма удобным инструментом для оперативного решения ряда прикладных задач, на основании которого реализована программа расчета многослойных структур с диэлектрическими и магнитными потерями, состоящих от одного до пятнадцати слоев. Рассматривали случай нормального падения плоской электромагнитной волны типа ТЕН - близкой к формируемой рупорно-линзовой антенной или поля дальней зоны, а также типа Н₁₀ - для случая измерений в волноводных трактах. Решение справедливо для плоскопараллельных образцов.

Для расчёта радиотехнических характеристик многослойных покрытий (коэффициентов отражения и коэффициентов прохождения) использовали обобщенную матрицу передачи, рекурсивно выраженную через матрицы передачи отдельных слоёв, и приведённую к элементам стандартной S-матрицы [69, 88]. Входными параметрами программы для расчетов служат таблицы частотно-зависимых значений комплексных

диэлектрической и магнитной проницаемостей, при необходимости может быть задана проводимость каждого слоя, а также толщины и распределение слоев. Результатами расчетов являются 2D и 3D графики модулей радиотехнических характеристик в зависимости от частоты и/или одного из материальных параметров, а также толщин слоёв. Отличительной особенностью данной программы моделирования является интерактивный расчёт амплитудно-частотных зависимостей соответствующих радиотехнических параметров многослойной конструкции. Амплитудно-частотные зависимости коэффициента отражения рассчитываются для различных режимов проведения эксперимента: в режиме короткого замыкания, когда образец находится на отражающей пластине, в режиме согласования образца с нагрузкой (когда за образцом располагается поглощающая нагрузка), а также в режиме холостого хода.

Таким образом, выполняется электродинамический анализ отражающих свойств многослойной структуры, образованных из материалов с известными электродинамическими характеристиками, после чего вариацией тех или иных параметров проводится оптимизация структуры под заданные выходные характеристики. Результатом оптимизации является набор желаемых параметров комплексной диэлектрической проницаемости слоев многослойной конструкции.

3.2. Расчет и комбинирование многослойных материалов из экспериментальных образцов.

Для решения задачи оптимального выбора параметров плоскопараллельных многослойных резистивных материалов проводилось математическое моделирование амплитудно-частотных характеристик коэффициентов отражения с использованием описанной выше приближенной модели [69, 88]. В качестве электропроводящего наполнителя КМ на волокнах используются ультрадисперсный графит, обеспечивающий необходимые удельную объёмную электропроводность σ_v и диэлектрическую проницаемость ϵ' .

Предварительная оценка электрофизических параметров модельных ЭКМ на основе покрытий из ультрадисперсных графитов показала, что величина ϵ' в зависимости от концентрации наполнителя меняется в пределах $1,2 \div 2,5$ в частотном диапазоне от 2 ГГц до 23 ГГц [69]. Величина ϵ'' изменяется в пределах $0,02 \div 3,0$ в исследуемом диапазоне и зависит от концентрации наполнителя в композиции и структуры подложки. Следовательно, при расчёте возможных величин коэффициентов отражения в области сантиметровых волн в модельных экспериментах допущение об отсутствии частотной зависимости является не точным, так как в реальном материале величины

диэлектрической проницаемости ϵ' и высокочастотной проводимости не постоянны во всём диапазоне частот.

Модельные эксперименты по определению оптимальных параметров – проводимости σ_v и диэлектрической проницаемости ϵ' , при которых происходит эффективное рассеяние электромагнитной энергии в диапазоне частот $5 \div 20$ ГГц, показали, что для однослойного покрытия фиксированной толщины существует область значений $(\sigma_v; \epsilon')$, где коэффициент отражения ($K_{отр}$) имеет выраженный многорезонансный характер. Согласно проведенным модельным экспериментам установлено, что существует область концентраций проводящего наполнителя, соответствующая оптимальным величинам проводимости σ_v композиционного однослойного покрытия, при котором поглощение СВЧ энергии наиболее эффективно. Увеличивая общую толщину материала, можно свести к минимуму число парциальных отраженных волн, дающих интерференционно-резонансные отклики в частотной зависимости коэффициента отражения. На рисунках 3.2-3.5 показана амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины слоя материала, у которого $\epsilon'=1,3$; $\sigma=0.00071$. Согласно рисункам 3.2-3.5 оптимальная толщина слоя материала составляет 90 мм, при которой отсутствуют резонансные отклики коэффициента отражения, и дальнейшее увеличение толщины не целесообразно.

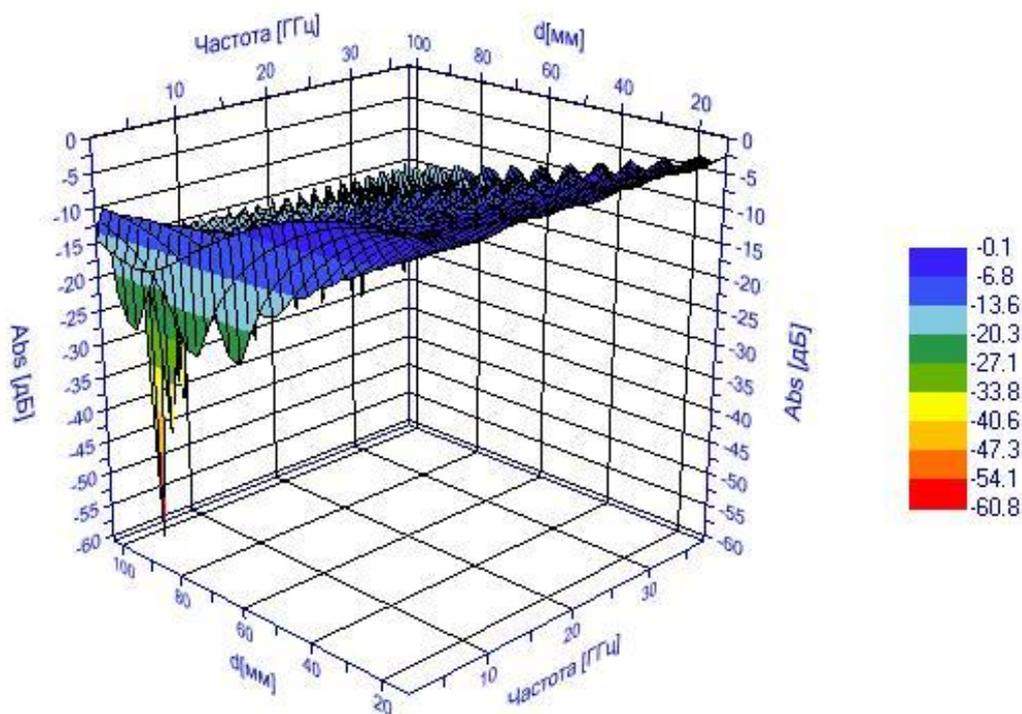


Рисунок 3.2. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины слоя материала ($\epsilon'=1,35$; $\sigma=0.00095$).

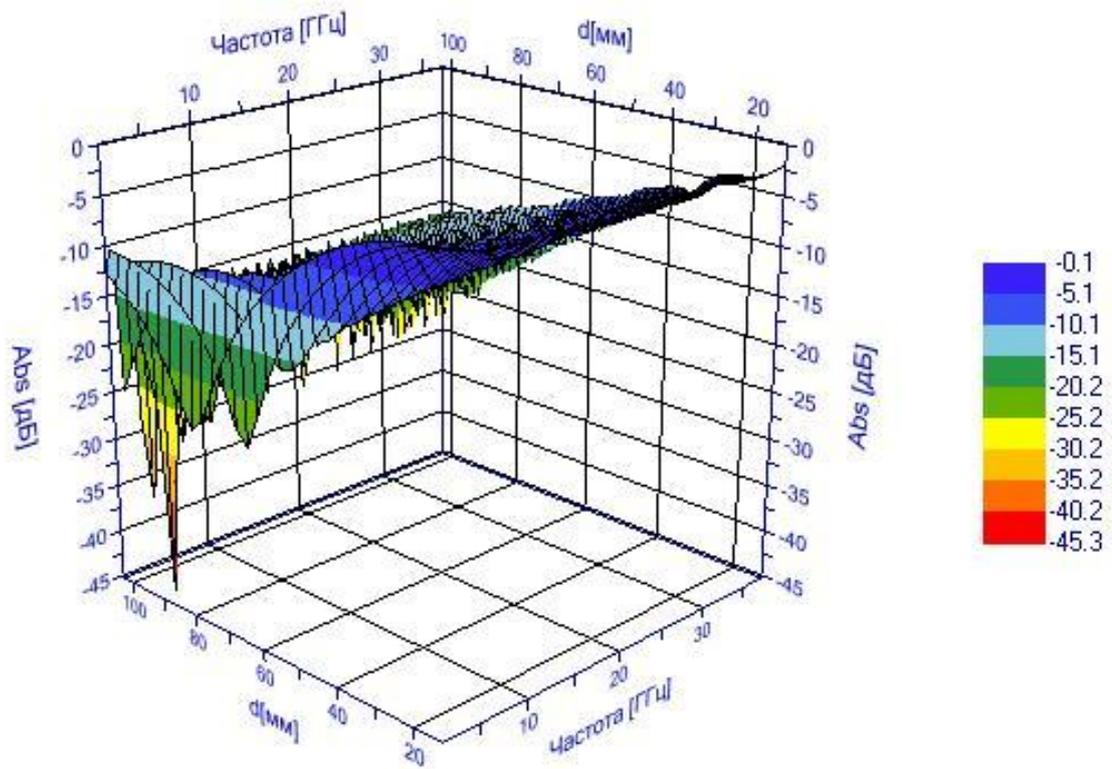


Рисунок 3.3. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины слоя материала ($\epsilon'=1,3$; $\sigma=0.00071$).

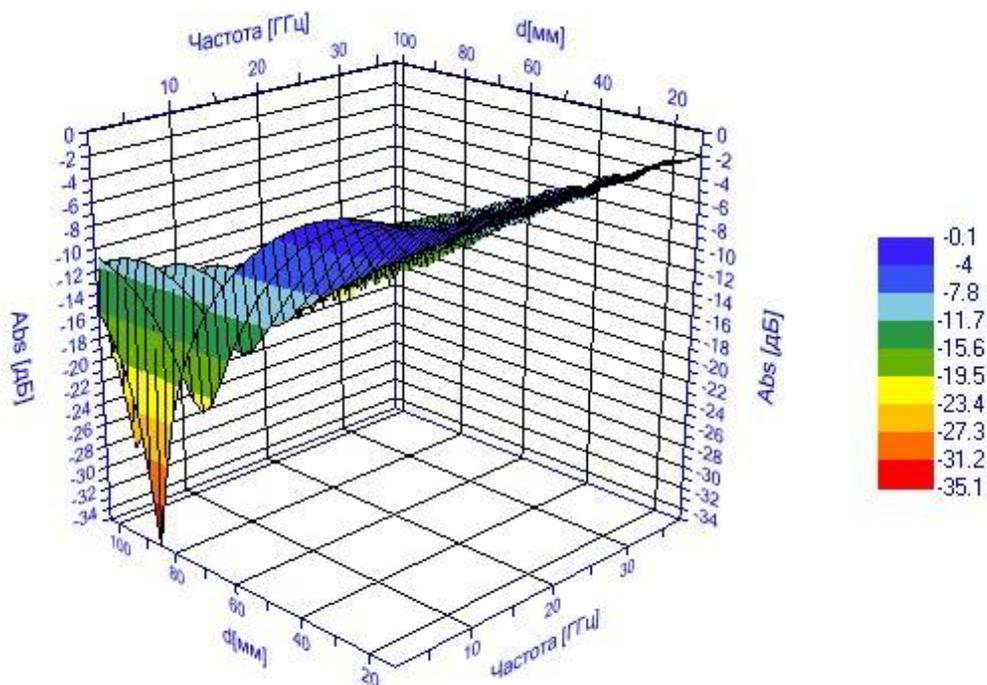


Рисунок 3.4. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины слоя материала ($\epsilon'=1,2$; $\sigma=0.00061$).

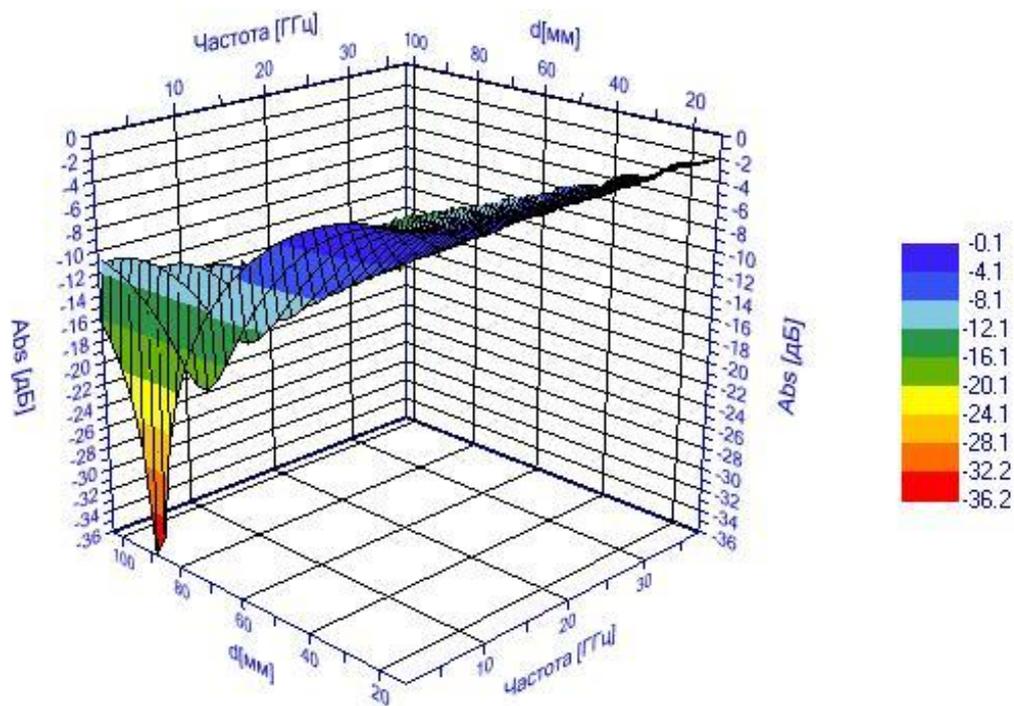


Рисунок 3.5. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины слоя материала ($\epsilon'=1,2$; $\sigma=0.00057$).

Другим подходом к созданию покрытий, согласованных по волновому сопротивлению со средой, является создание многослойных покрытий, в которых

волновое сопротивление $Z^* = \sqrt{\mu^* / \epsilon^*}$ изменяется (уменьшается) по мере погружения вглубь покрытия. Это позволяет избежать резких скачков волнового сопротивления и, следовательно, нежелательных отражений. Наиболее простым вариантом такой структуры является двухслойное покрытие из материалов с разной проводимостью, где верхний слой с меньшими значениями σ часто называют согласующим, а нижний (с большими σ) – поглощающим.

Как показывает расчет, уже при использовании двухслойной конструкции общей толщиной 90 мм можно обеспечить высокую эффективность поглощения излучения при минимальном коэффициенте отражения от верхнего слоя. Пример функциональной зависимости коэффициента поглощения двухслойного покрытия, приведенный на рисунке 3.7 (в зависимости от толщины верхнего слоя) и рисунке 3.6 (в зависимости от проводимости верхнего слоя), показывает возможность изменения (уширения) частотной полосы эффективного поглощения в многослойных структурах (рисунки 3.6-3.11).

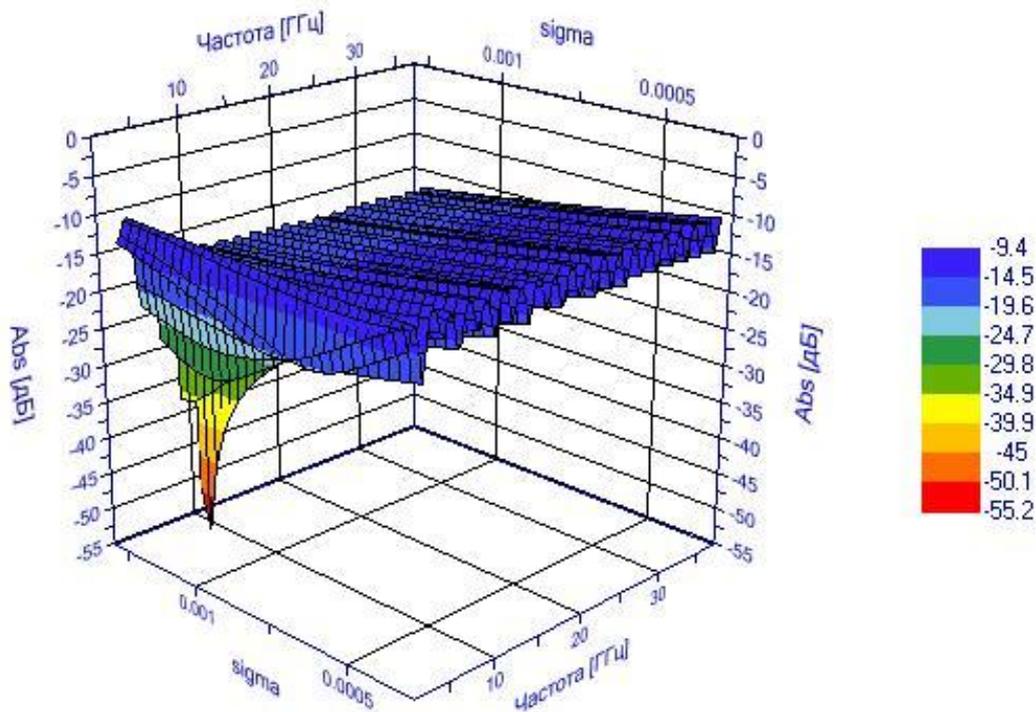


Рисунок 3.6. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от проводимости верхнего слоя двухслойной конструкции НС ВУМ.

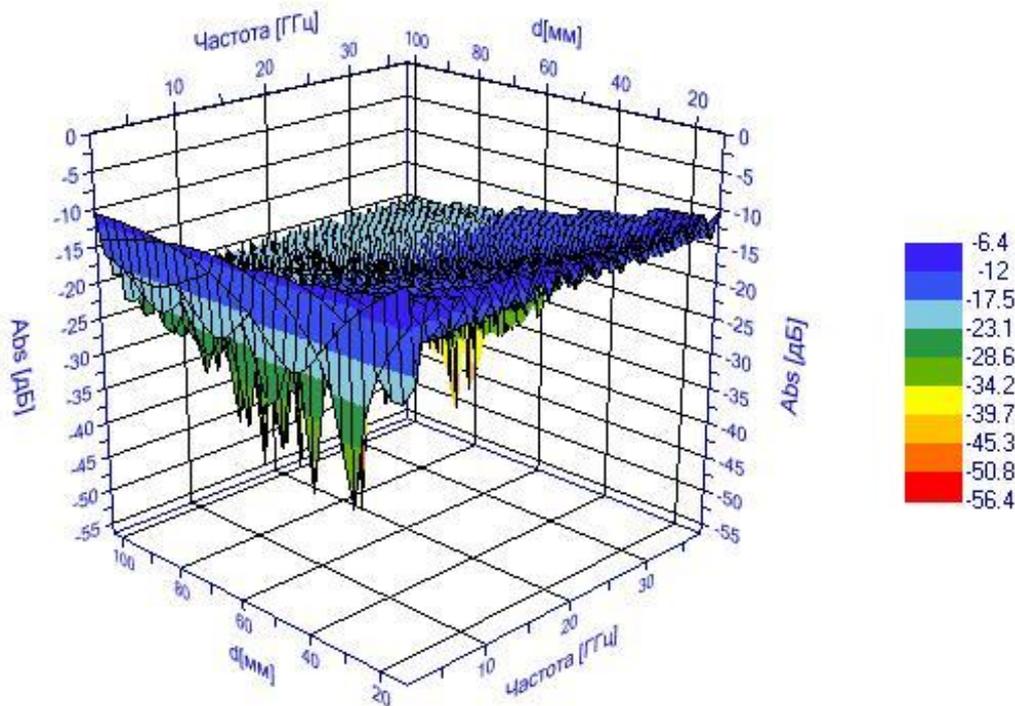


Рисунок 3.7. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины верхнего слоя двухслойной конструкции НС ВУМ.

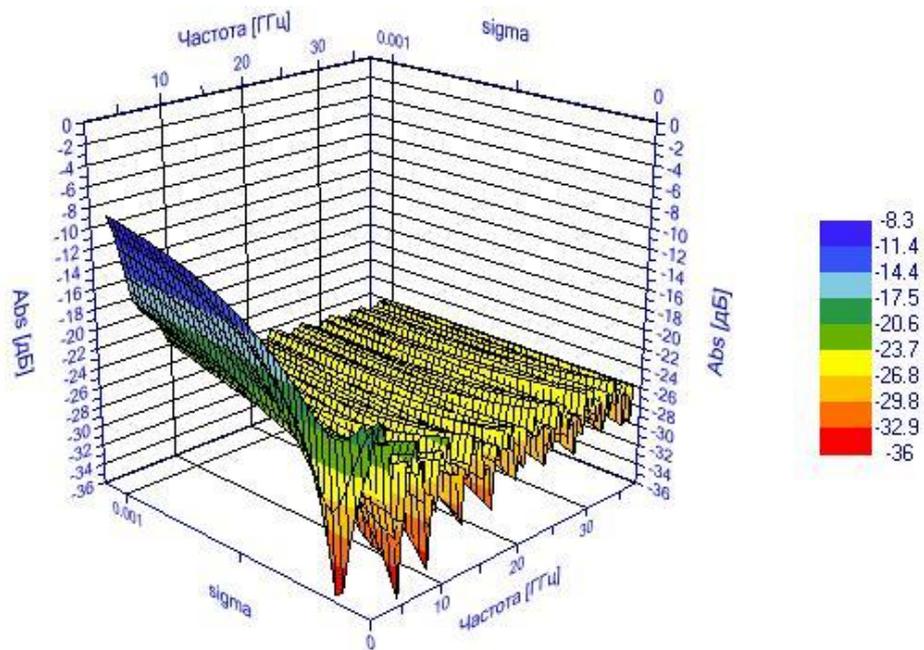


Рисунок 3.8. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от проводимости верхнего слоя семислойной конструкции НС ВУМ.

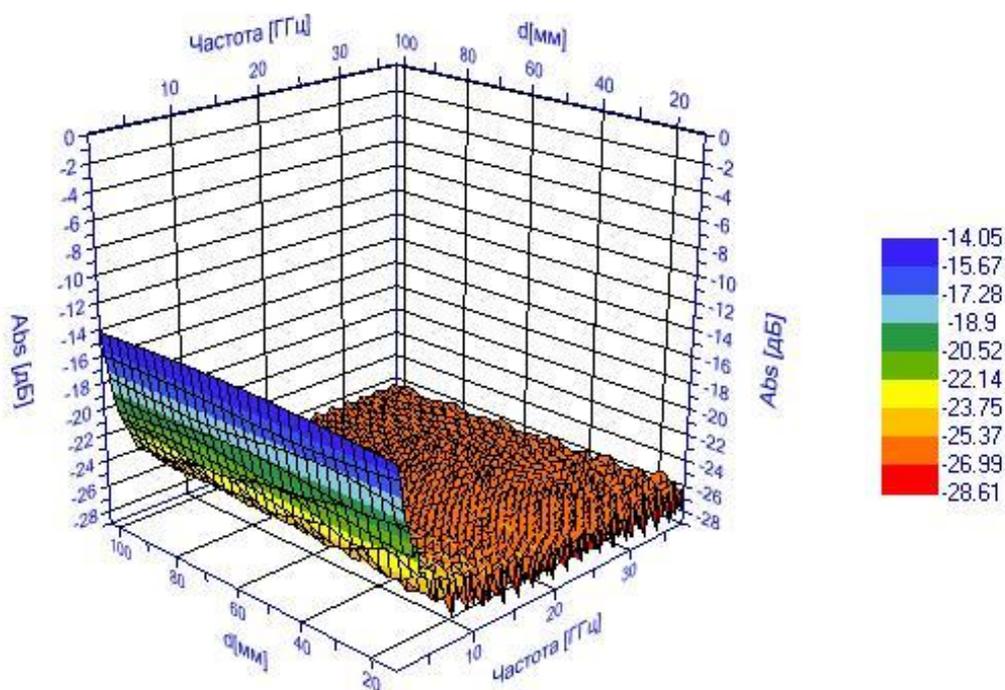


Рисунок 3.9. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины верхнего слоя семислойной конструкции НС ВУМ.

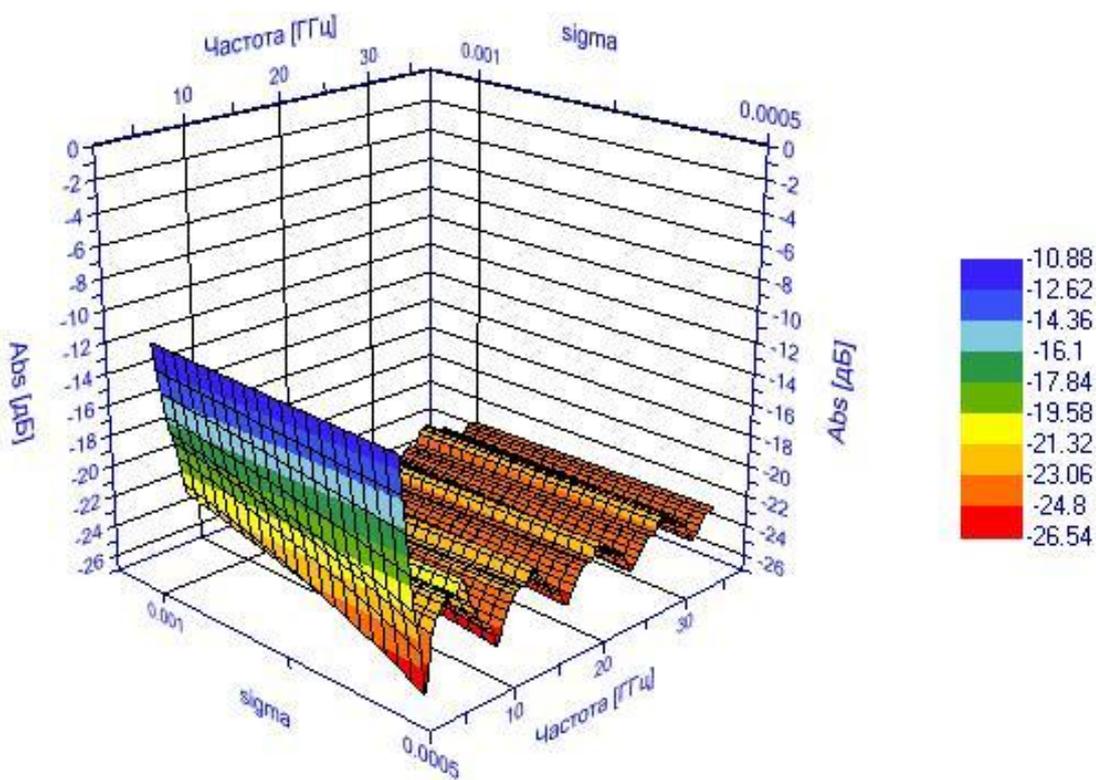


Рисунок 3.10. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от проводимости верхнего слоя пятислойной конструкции экрана.

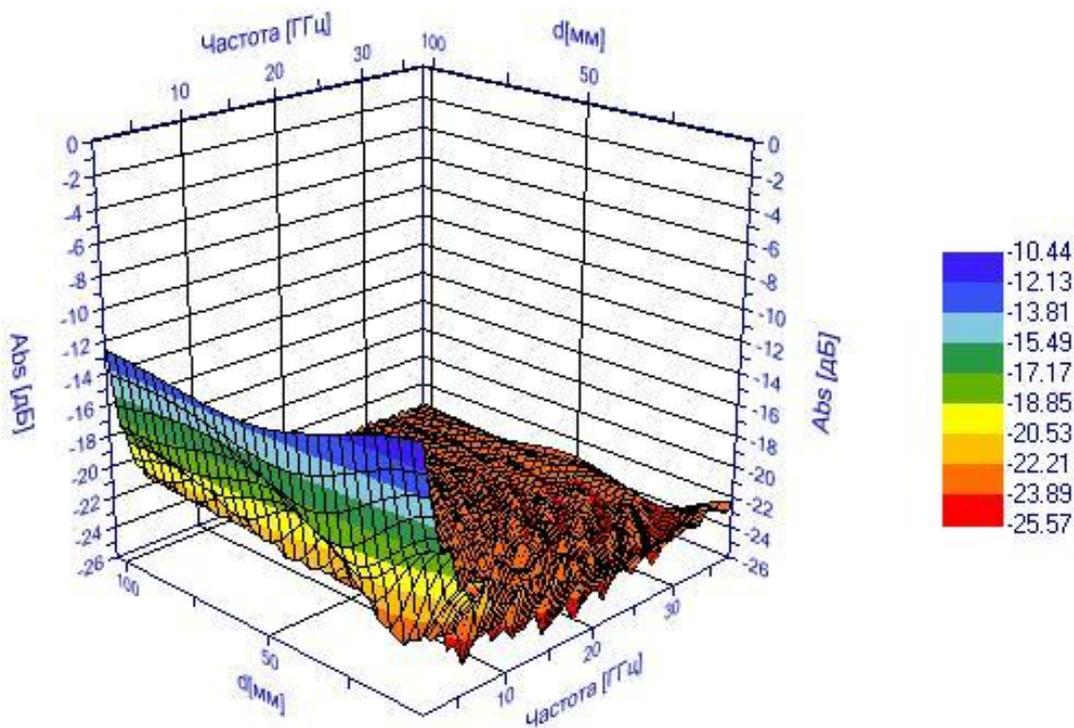


Рисунок 3.11. Амплитудно-частотная характеристика коэффициента отражения в зависимости от толщины верхнего слоя пятислойной конструкции экрана.

Для расчета эффективности поглощения плоского РПМ, расположенного на поверхности отражающего металлического листа, нами была использована специализированная программа FlatMode7. Эта программа разработана сотрудником ИБХФ РАН Бибиковым С.Б. и передана на безвозмездной основе для личного использования (freeware). Расчеты по программе FlatMode7 позволяют оптимизировать выбор материалов для комбинированного многослойного РПМ и оценить его возможные характеристики в широком диапазоне частот. После получения экспериментальных характеристик РПМ на стеклоткани и базальтовом картоне нами были выполнены оценочные расчеты для получения информации о поведении разрабатываемых материалов в диапазоне частот от 3 до 15 ГГц. При этом в качестве варьируемых при расчетах параметров задавали диэлектрическую проницаемость, удельное сопротивление поверхности и толщину материалов. Соответствующие расчетные зависимости отражены на графиках коэффициента абсорбции (коэффициента отражения при расположении РПМ между металлическим листом и антенной при нормальном расположении падающей волны) в зависимости от частоты электромагнитного излучения (рисунок 3.12÷рисунок 3.15).

В целом, как можно видеть из представленных графиков, эти зависимости напоминают синусоиду, расположенную с определенным (часто малозаметным) наклоном по отношению к оси абсцисс. Периодичность функции коэффициента отражения при данных условиях объясняется явлением гашения плоскопараллельной падающей волны отраженными волнами от наружной кромки материала и волны, отраженной от металлического листа.

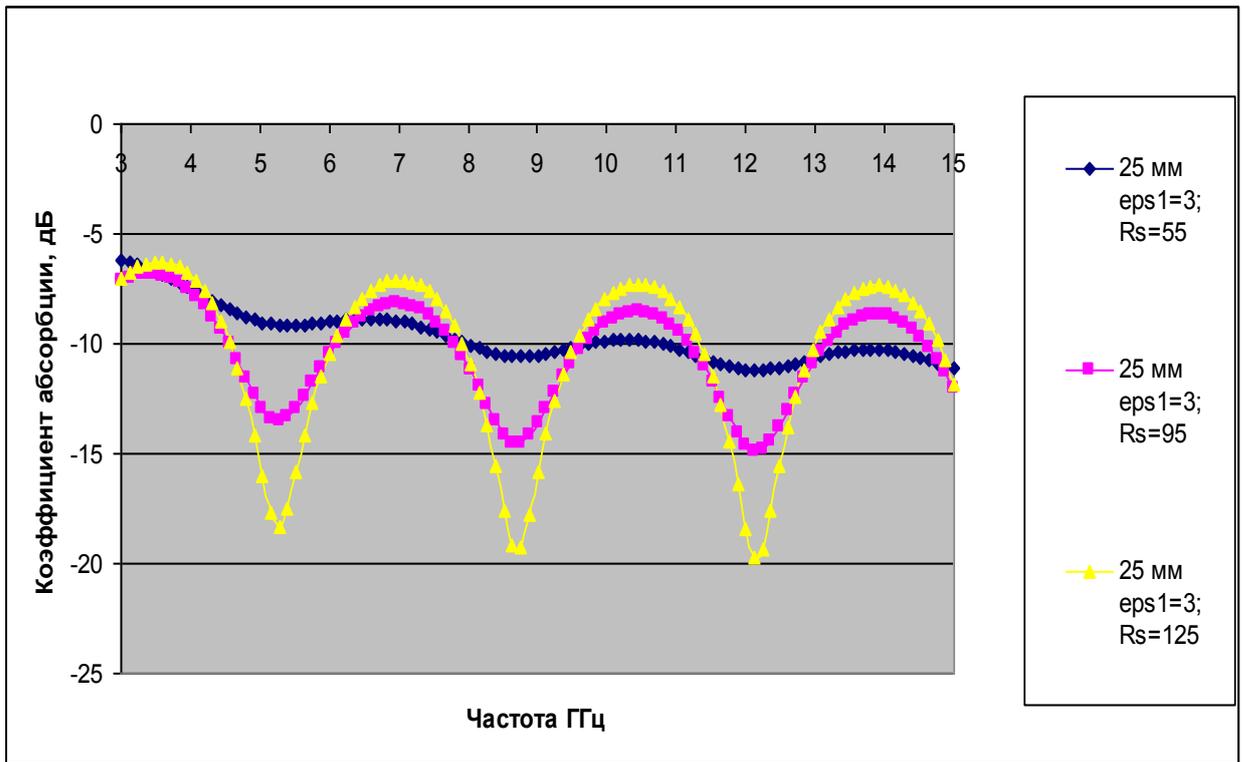


Рисунок 3.12. Влияние сопротивления поверхности РПМ (или ϵ'') (для плотных материалов типа кварцевой ткани) на коэффициент абсорбции при фиксированных значениях толщины (25 mm) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon_r=3$) (ϵ').

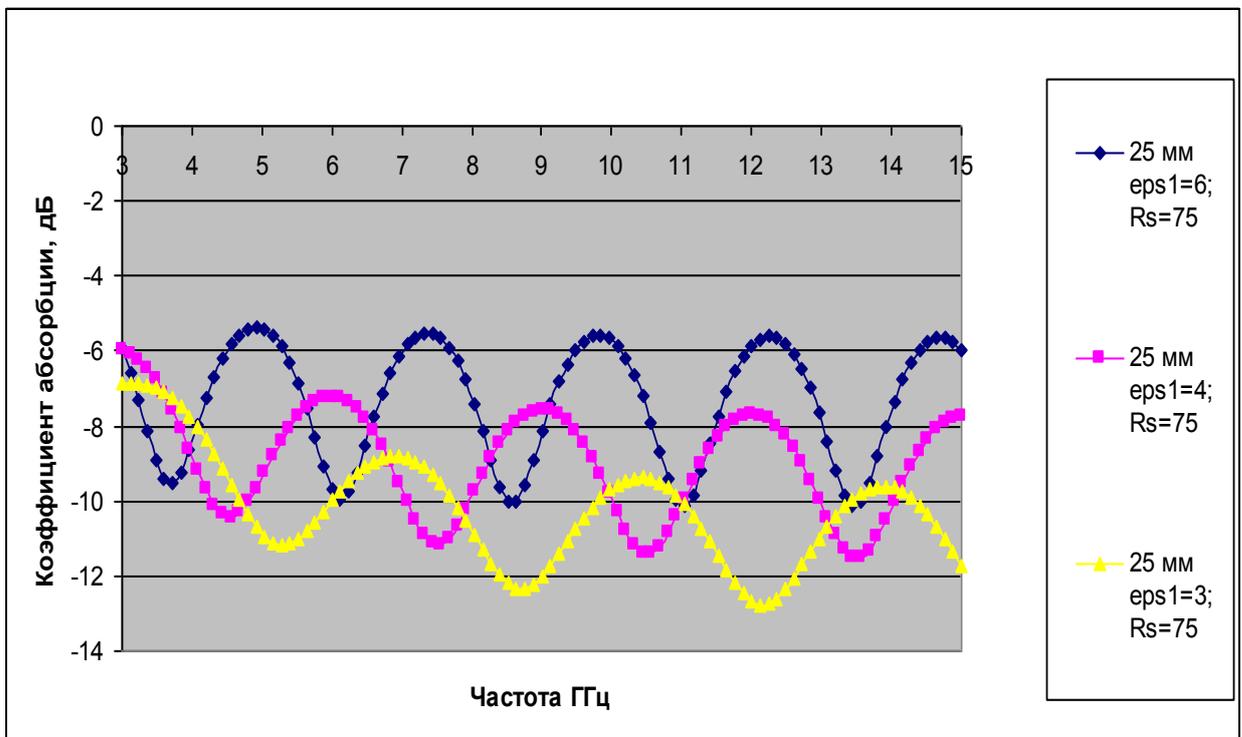


Рисунок 3.13. Влияние диэлектрической проницаемости (ϵ') (для плотных материалов типа кварцевой ткани) на коэффициент абсорбции при фиксированных значениях толщины (25 mm) и сопротивления поверхности (75 Ом) РПМ (или ϵ'').

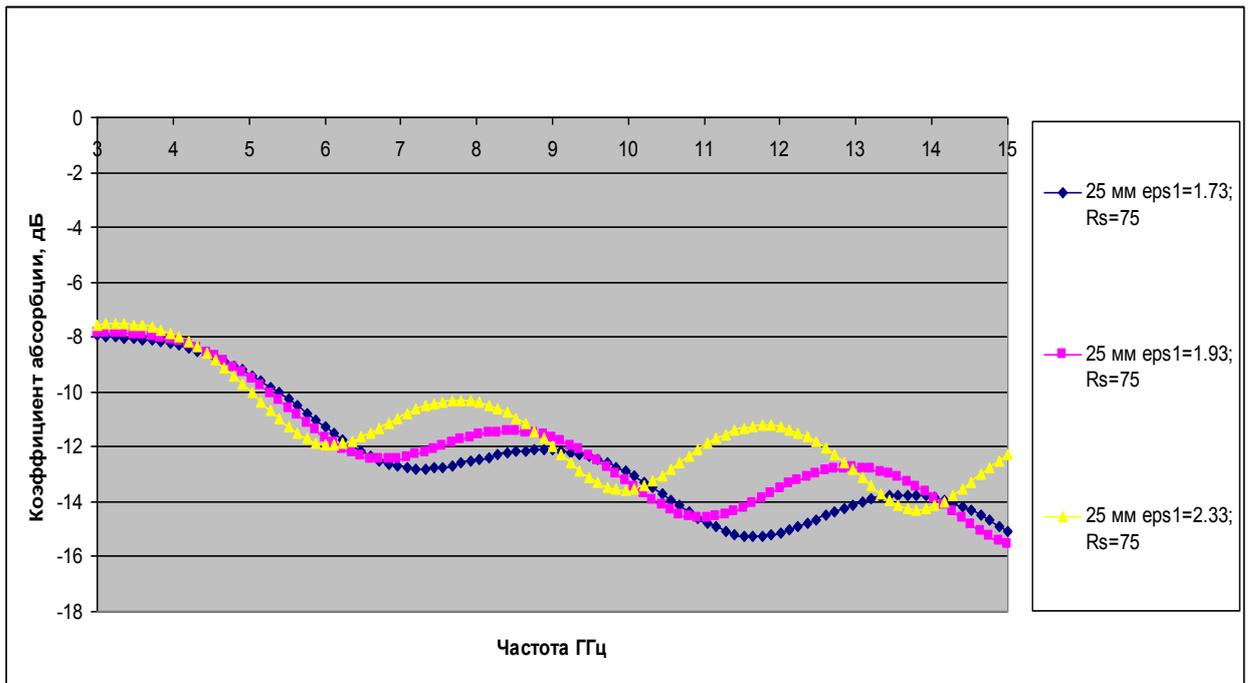


Рисунок 3.14. Влияние диэлектрической проницаемости (ϵ') (для пористых материалов типа базальтового картона) на коэффициент абсорбции при фиксированных значениях толщины и сопротивления поверхности (75 Ом) РПМ (или ϵ'').

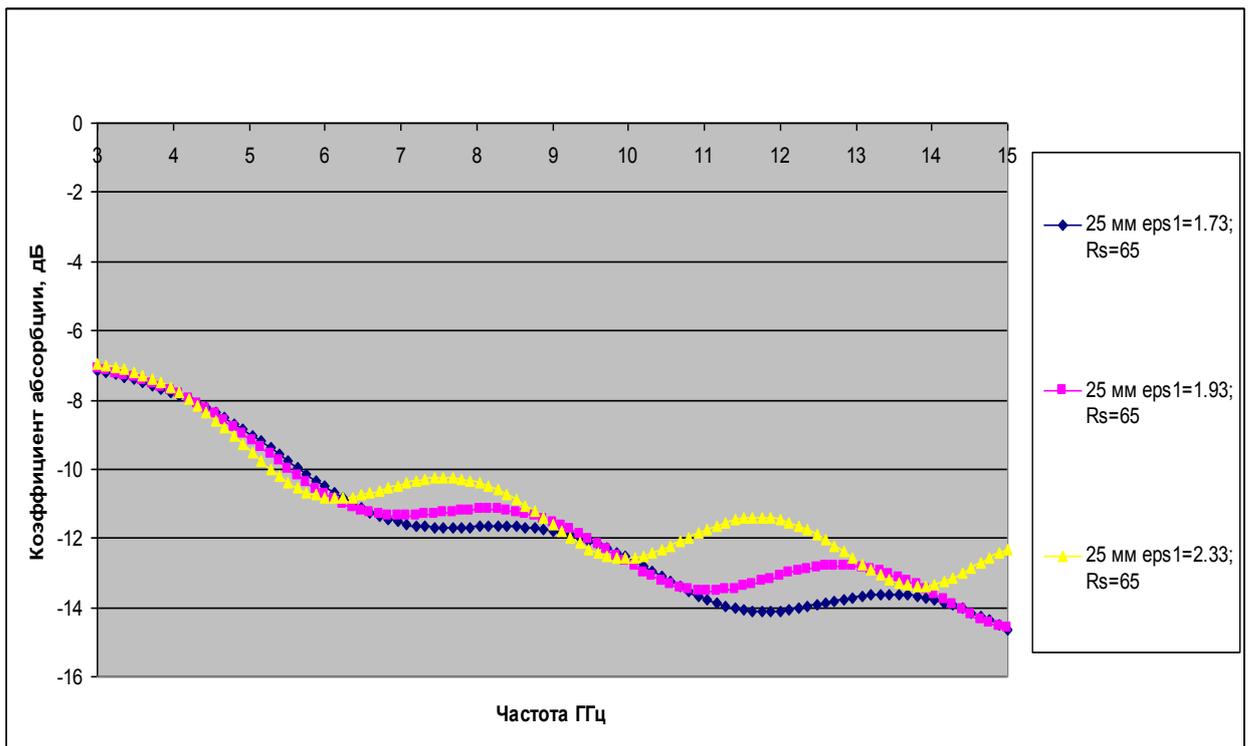


Рисунок 3.15. Влияние диэлектрической проницаемости (ϵ') (для пористых материалов типа базальтового картона) на коэффициент абсорбции при фиксированных значениях толщины (25 мм) и сопротивления поверхности (65 Ом) РПМ (или ϵ'').

Для широкополосного РПМ имеет значение верхняя огибающая линия, которая может быть построена исходя из эксплуатационных требований к материалу.

Исходя из изложенного выше для создания эффективных РПМ предложено построение многослойных композиционных материалов с чередованием листов базальтового картона и кварцевой ткани, пропитанных КГР-1700 разных концентраций. Для оптимизации коэффициента отражения в свободном пространстве от верхнего (наружного) листа требуется подбор параметров: толщины, поверхностного электрического сопротивления (эквивалент в расчетных формулах ε''), диэлектрической проницаемости ε_r (эквивалент в расчетных формулах ε'') в выбранной комбинации. Это возможно выполнить расчетным путем, исходя из реальных величин, полученных путем измерений соответствующих параметров для синтезированных материалов по разработанной ранее методике [38,69].

3.3. Расчет допустимых параметров облучения

Для создания радиопоглощающего экрана выполнен приближенный расчет многослойной конструкции с заданными радиофизическими и теплофизическими параметрами.

При проведении приближенных теплофизических расчетов исходили из следующих очевидных предположений:

1. Каждый слой рассеивает электромагнитную энергию и нагревается отдельно. Теплопередачей между слоями можно пренебречь. Это допущение позволяет рассчитывать нагрев каждого слоя отдельно, учитывая только коэффициент ослабления поля, вызванный действием вышележащих слоев.

2. Потери в слоях имеют только резистивный характер. Удельная мощность (удельные потери) P (Вт/м³), рассеиваемая в диэлектрическом (резистивном) слое может быть рассчитана по формуле:

$$P = \frac{\varepsilon_r \times \operatorname{tg} \delta}{1.8 \times 10^{10}} \times E^2 \quad (3.13),$$

где E – напряженность электрического поля В/м.

3. Мощность, рассеиваемая слоем, зависит от коэффициента поглощения, который может быть рассчитан на основании коэффициентов прохождения и отражения, получаемых из прямых измерений на этих материалах.

4. Рассеиваемая мощность расходуется на нагрев слоя равномерно по длине, ширине и толщине. Допущение завышает предполагаемые характеристики изделия, так как локальный перегрев может привести к выгоранию отдельного участка.

5. Нагрев материала обратно пропорционален теплоемкости, причем теплоемкость не зависит от температуры. Допущение завышает предполагаемые характеристики изделия, так как в реальных материалах теплоемкость с увеличением температуры снижается.

6. Расчет нагрева слоя производим как для однородного непористого слоя. Грубое допущение – сильно завышает предполагаемые характеристики изделия, так как углеродное покрытие нагревается и передает тепло подложке. Для отслаивания углеродного слоя от подложки достаточно значительного различия в КТР. После отслаивания сопротивление углеродного слоя увеличится, и изделие может изменить параметры, т.е. станет неработоспособным.

Теплоемкость C_p Дж/г град при постоянном давлении составляет: базальта 0,70, Дж/г град ; углеродного волокна 0,67 Дж/г град

7. Для компенсации допущений, максимальную мощность следует снизить в 8 ($=2^3$) раз.

8. Масса поглощающего материала не более 6,7 кг. Расчет на среднюю массу с отделкой стеклотканью

9. Расчет выполнен для пяти слоев с толщиной, оптимизированной по электрофизическим параметрам.

Данные тепловых расчетов представлены на рисунках 3.16 и 3.17, а также отражены в таблицах 3.1...3.3.

В процессе разработки РПМ с высокой устойчивостью к воздействию электромагнитных излучений, были испытаны прототипы, изготовленные по альтернативным технологиям. Для их изготовления были использованы РПМ двух составов. Во-первых, изготовлен экран из углеродной ткани с высокой проводимостью. Со стороны облучателя на слой углеродной ткани был наложен поглощающий ЭМИ материал (углеродный войлок), снижающий коэффициент отражения. Такая конструкция при сравнительно небольшой толщине (70 мм) обеспечила низкие коэффициенты отражения и прохождения ЭМИ. Во-вторых, изготовлен экран большой толщины (250 мм) из углеродных матов (углеродного войлока) с различной проводимостью. Углеродный войлок был сформирован в виде пакета, прошитого стеклотканью. Слои углеродного войлока подобрали по электрическому импедансу таким образом, чтобы обеспечить низкие коэффициенты отражения и прохождения ЭМИ. Расчет допустимых параметров облучения экранов-аналогов (разрушенных при испытаниях) отражен в таблице 3.1 и 3.2, а также показан на рисунке 3.16.

В таблице 3.1 приведены данные расчетов тонкостенного экрана из углеродной ткани с углеродным войлоком. После испытаний радиофизических свойств пакета было показано, что его нельзя оптимизировать по коэффициенту отражения и коэффициенту прохождения для обеспечения поставленных задач. Кроме того, расчетные данные показывали, что он не может работать по условиям теплоемкости, т.е. допустимым температурам. Экран этой конструкции натурным испытаниям в вакуумной камере не подвергали.

В таблице 3.2 приведены данные расчетов толстостенного экрана из углеродного войлока. На Рисунок 1 видны зависимости температуры с внешней стороны четвертого слоя (внутри экрана) от времени и мощности облучения для толстостенного экрана из углеродного войлока. Последующие испытания показали, что экран не удовлетворяет условиям по коэффициенту прохождения и допустимым температурам.

Перегибы на температурной кривой связаны с процессами теплопередачи внутри изделия и теплового излучения. Теплопередача в вакууме связана в основном с тепловым излучением, которое при малых температурах внешней поверхности экрана незначительна. При малом времени облучения нагрев материала обратно пропорционален теплоемкости, при увеличении времени становится заметным процесс теплопередачи в соседние слои и излучение с поверхности. При большой мощности излучателя и большом времени облучения тепловое излучение не способно компенсировать поступление энергии из-за малой величины теплового потока. При этих условиях материал разогревается по экспоненциальному закону. Эта часть ветви температурной кривой на графиках не показана, так как соответствующие температуры выше температурной устойчивости материалов. В таблицах 3.1÷3.3 для наглядности температурная область, где РПМ разрушается под действием высокой температуры, выделена красным, а область, соответствующая полному разрушению материала отмечена прочерком. Однако, конструктивно экран может быть не работоспособен при более низких температурах вследствие механического разрушения.

Таблица 3.1 - Расчетная таблица для двойного углеродного слоя из углеродной ткани с высокой проводимостью. Масса углеродной ткани 0,8 кг*.

Параметры нагрева			Температура, град. С			
Падающая мощность, Вт	Рассеиваемая мощность в РПМ, Вт	Температура через 10 сек.	через 60 сек.	через 180 сек.	через 300 сек.	через 600 сек.
250	239	36	113	300	487	-
500	479	51	207	580	-	-
750	718	67	300	860	-	-
1000	957	82	394	-	-	-
1250	1196	98	487	-	-	-
1500	1436	113	580	-	-	-
2000	1914	129	674	-	-	-
2500	2393	145	767	-	-	-
2750	2632	160	860	-	-	-
3000	2871	176	-	-	-	-

* - красным выделена область, где температура превышает устойчивость РПМ к возможному нагреву.

- материал не существует.

Таблица 3.2 - Расчетная таблица теплового нагрева для пятислойной конструкции из углеродного войлока. Масса углеродного войлока 2,0 кг. Масса экрана – 6 кг.

Параметры нагрева			Температура, град. С			
Падающая мощность, Вт	Рассеиваемая мощность в РПМ, Вт	Температура через 10 сек.	через 60 сек.	через 180 сек.	через 300 сек.	через 600 сек.
250	241	27	59	138	217	414
500	481	33	99	256	414	807
750	722	40	138	374	610	-
1000	962	46	177	492	807	-
1250	1203	53	217	610	-	-
1500	1443	59	256	728	-	-
2000	1924	66	295	846	-	-
2500	2405	72	335	-	-	-
2750	2646	79	374	-	-	-
3000	2886	86	414	-	-	-

* - красным выделена область, где температура превышает устойчивость РПМ к возможному нагреву.

- материал не существует

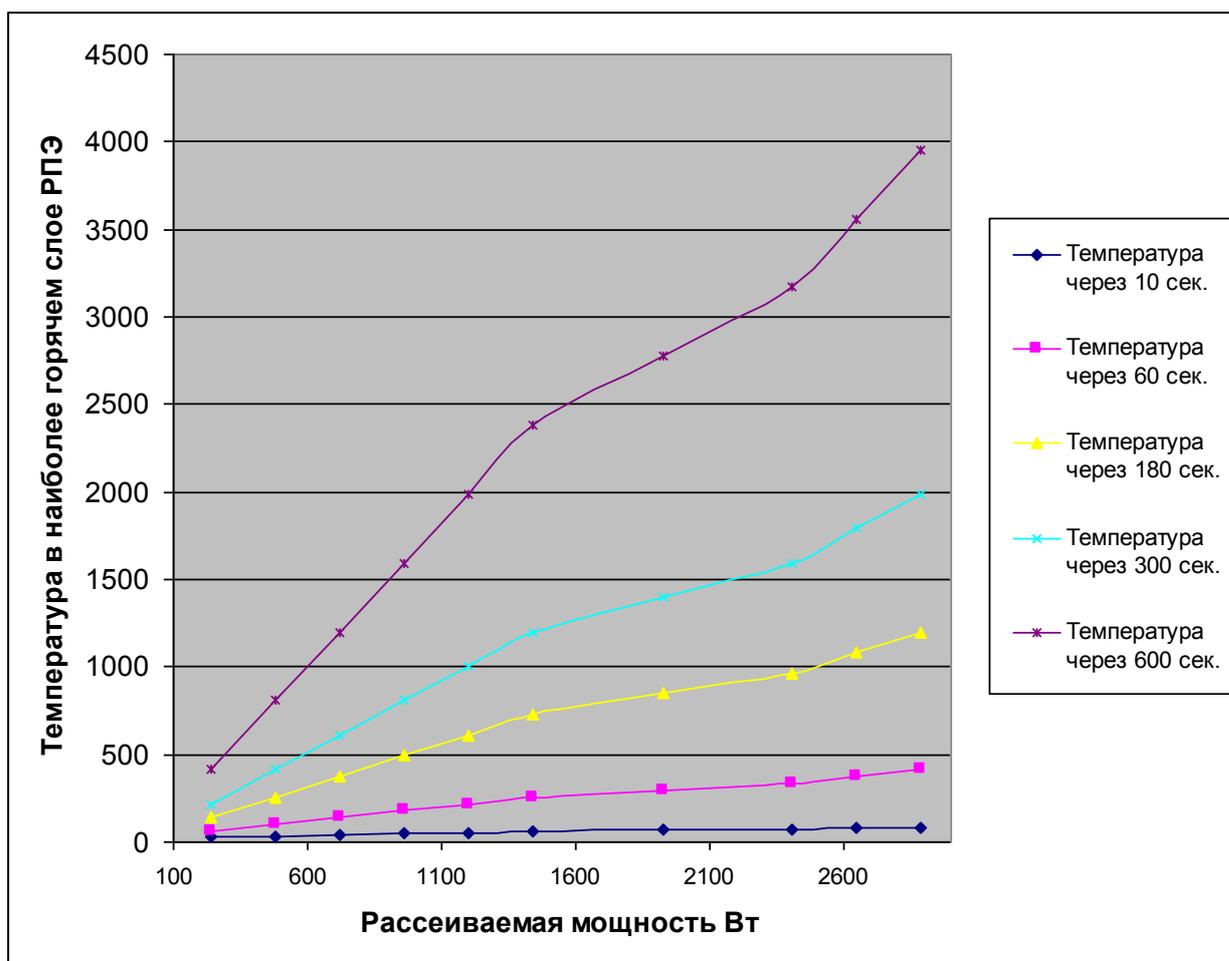


Рисунок 3.16. Расчетная диаграмма, показывающая изменение температуры в рабочем слое РПМ при использовании пятислойной конструкции разрушенного при испытаниях экрана.

Таблица 3.3 - Расчетная таблица теплового нагрева для пятислойной конструкции планируемого материала. Масса РПМ 6,7 кг. Масса экрана – 9 кг.

Параметры нагрева			Температура, град. С			
Падающая мощность, Вт	Рассеиваемая мощность в РПМ Вт	Температура через 10 сек.	через 60 сек.	через 180 сек.	через 300 сек.	через 600 сек.
250	248	22	32	56	80	140
500	496	24	44	92	140	259
750	744	26	56	128	200	379
1000	992	28	68	164	259	499
1250	1240	30	80	200	319	618
1500	1488	32	92	235	379	760
2000	1984	34	104	271	439	935
2500	2480	36	116	307	499	-
2750	2728	38	128	343	670	-
3000	2976	40	140	379	890	-

* - красным выделена область, где температура превышает устойчивость РПМ к возможному нагреву.

- материал не существует

Тепловые параметры экрана, изготовленного из разработанного материала, приведены в таблице 3.3 и отражены на рисунке 3.17. Масса поглощающего слоя 6,7 кг., масса экрана с учетом массы отделочной стеклоткани – 9 кг. В таблице и на рисунке отражена расчетная температура с внешней стороны четвертого слоя (внутри экрана). Экран имеет требуемые параметры по коэффициенту отражения и пропускания и, таким образом, удовлетворяет всем условиям.

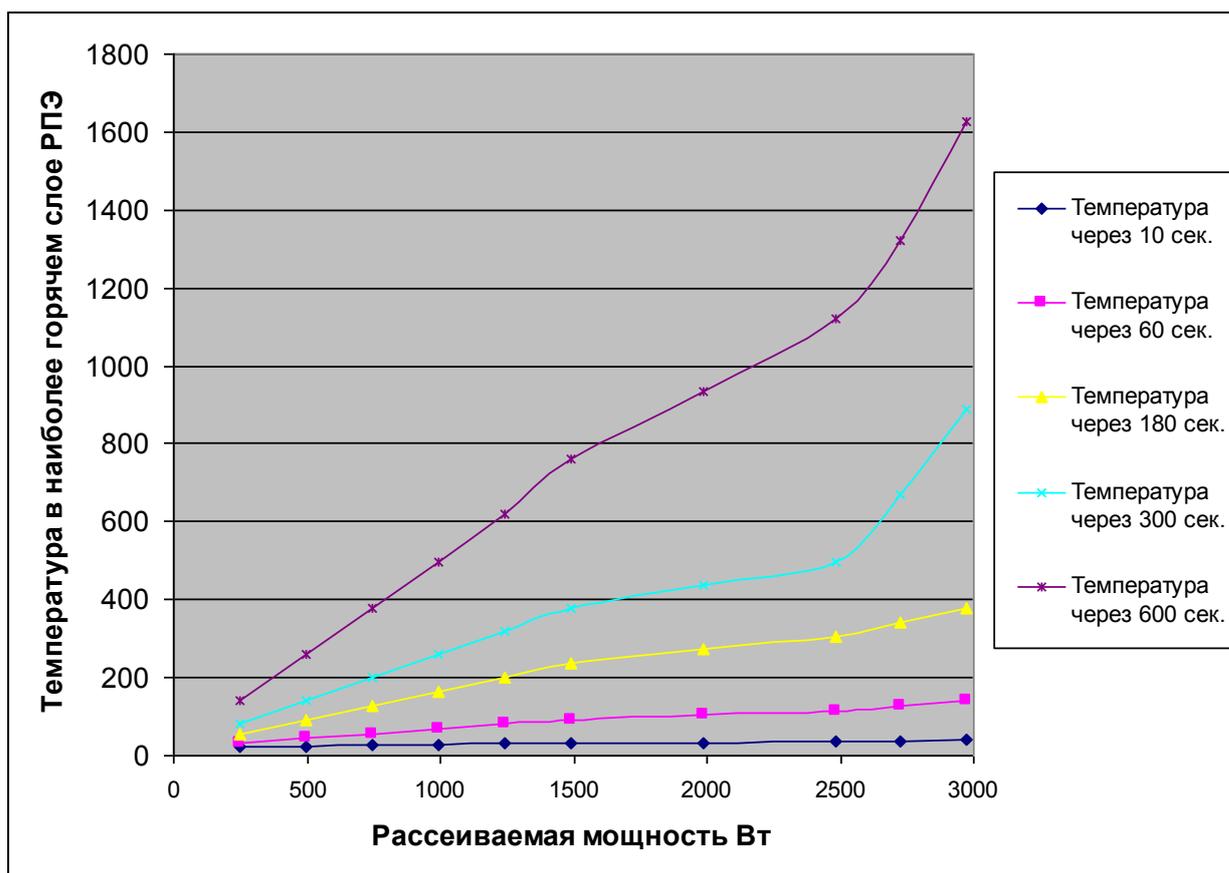


Рисунок 3.17. Расчетная диаграмма, показывающая изменение температуры при использовании пятислойной конструкции устойчивого к нагреванию экрана из разработанного материала.

Таким образом, в результате проведенной расчетно-аналитической работы были достигнуты следующие результаты:

1. Выбран алгоритм и интерактивная компьютерная программа расчета радиофизических параметров по данным электрофизических параметров материалов, образующих многослойные радиопоглощающие конструкции (работа проведена совместно с к.ф.-м.н. Бибиковым С.Б. ИБХФ 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.

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

3. Проведена оптимизация набора электрофизических параметров материалов, составляющих многослойных конструкций. 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.

4. Выполнено математическое моделирование амплитудно-частотных характеристик коэффициентов отражения в зависимости от параметров слоев с использованием моделей двух-, пяти- и семислойных покрытий. Показано, что применение градиентных многослойных конструкций, согласованных по волновому сопротивлению, позволяет расширить полосу резонансного поглощения ЭМИ.

5. Показано, что модельные расчеты позволяют оптимизировать процесс подбора многослойных структур с различной проводимостью: определить предельно возможную толщину покрытия в заданном частотном диапазоне, а также предельную ширину частотного диапазона покрытия с заданным количеством слоев.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА КВАРЦЕВЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКНАХ.

4.1. Исследование дисперсности КГП методом лазерной дифракции и предварительный выбор дисперсии для пропитки.

На основании литературных данных, приведенных в главе 1, в качестве электропроводящего покрытия на волокнах в КМ предложены покрытия из коллоидно-графитовых препаратов (КГП) [46, 47]. Термин «коллоидные растворы» по отношению к таким дисперсиям применен в связи с их высокой устойчивостью в различных растворителях. По дисперсности частиц графита препараты делятся на три основные марки ТО-3, ТО-6, ТО-12. Для получения специфических свойств покрытий выпускается препарат на основе сажи марки КРС-0.

Для исследований были использованы химически активированные графиты (ХАГ) производства ЮЛСЭМ Интернешнал (г. Электроугли) марок КГР1000 (или ТО-3), КГР1500 (или ТО-6), КГР1700÷1800 (или ТО-12). Согласно разработанной ранее [46,47] в НИИЭИ (г. Электроугли) технологии (ТУ 16-538.317-77) ультрадисперсные КГП изготавливаются на основе обеззоленного натурального пластинчатого графита, подвергнутого вибрационному размолу с последующей обработкой по особому режиму смесью концентрированных азотной и серной кислот и отмывкой дистиллированной водой. После отмывки окисленный графит приобретает способность к образованию устойчивых дисперсных систем (которые часто называют коллоидными) в полярных растворителях (спирт, ацетон, вода) без введения каких-либо стабилизирующих добавок. Стабилизация частиц графита в растворах осуществляется за счет кислородсодержащих функциональных групп (типа -ОН, -СООН, =С=О), образующихся на поверхности графитовых частиц. Основные технические характеристики КГП по данным изготовителя даны в таблице 4.1. При нанесении на подложку, после испарения растворителя, образуется прочная, устойчивая до 400 °С (на воздухе) пленка с зеркальной поверхностью и хорошей адгезией к стеклу, фарфору, металлам, полимерам и другим материалам. Получаемые пленки имеют низкое удельное электрическое сопротивление поверхности, зависящее, как показали наши исследования, от размера частиц в растворе (соотношения диаметра и толщины). Покрытия отличаются стабильностью толщины нанесенного слоя, низким коэффициентом трения поверхности. Покрытия после нанесения на подложку экологически чистые, термически и химически стойкие.

Таблица 4.1. Основные технические характеристики КГП и покрытий.

Параметры	КГР 1000	КГР 1500	КГР 1700	КРС-0
1. Содержание углерода после отжига при температуре 420 °С, % вес.	99,8	99,8	99,8	99,8
2. Удельная поверхность частиц графита в растворе, м ² /г, не менее	1 300	1 500	1 700	2 000
3. Дисперсионная среда (растворитель)	спирт, вода, ацетон	спирт, вода, ацетон	спирт, вода, ацетон	спирт, вода, ацетон
4. Толщина получаемых покрытий, мкм	0,5-25	0,5-25	0,5-25	0,5-25
5. Удельное электрическое сопротивление покрытий, Ом*м×10 ⁻⁶ , не более	100	200	2000	1 000 000
6. Падение концентрации графита в растворе после отстаивания в течение 3 часов, не более, %	10	10	10	10
7. Гарантийный срок хранения растворов, месяцев	6	6	12	12

Физико-химические исследования размеров частиц в коллоидно-графитовых растворах КГР-1000...КГР-1800 выполнили на лазерном анализаторе Analizette22 фирмы Fritch в водной среде. Зеленый лазер прибора позволяет определять размеры частиц от 80 нм до 42,3 мкм с дискретизацией по 51 каналам. Все дисперсии показали высокое содержание частиц диапазона от 80 нм до 4 мкм, поэтому расчет результатов измерений производили по прилагаемой к прибору программе с использованием приближения Ми (Mie). Расчет с использованием метода расчета по Фраунгоферу (Fraunhofer) показывает аналогичные результаты. Для материалов с размером частиц более 2 мкм корректным считается расчет по Фраунгоферу [70]. Во время измерений задавали средние значения перемешивания и прокачки растворов, и минимальную интенсивность ультразвуковой обработки. Ультразвуковая обработка, как показали предварительные измерения, нарушает устойчивость дисперсии, т.е. вызывает коагуляцию коллоидной системы. Результаты измерений размеров частиц углеродных наполнителей в растворах методом лазерной спектроскопии приведены на рисунках 4.1 – 4.3.

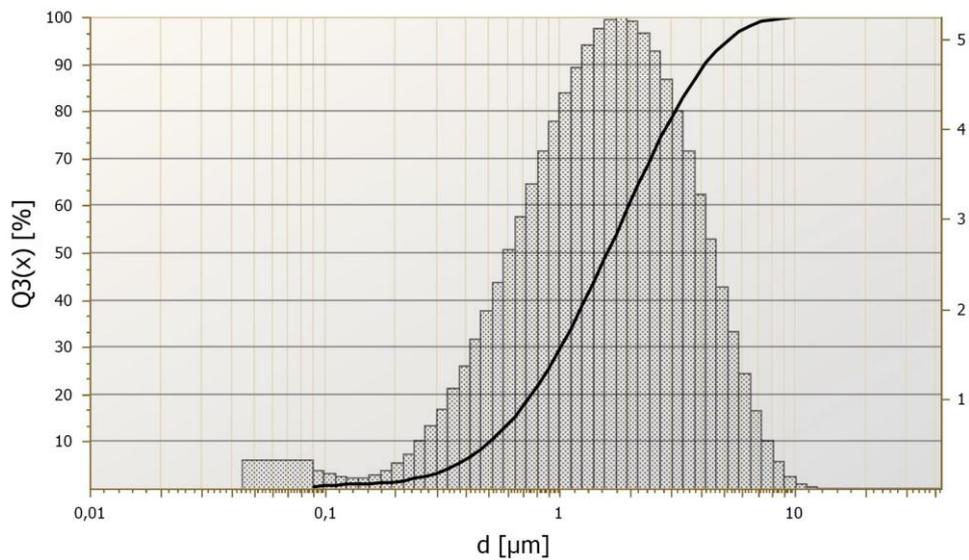


Рисунок 4.1. Данные измерений размеров углеродных частиц в растворе КГР-1000.

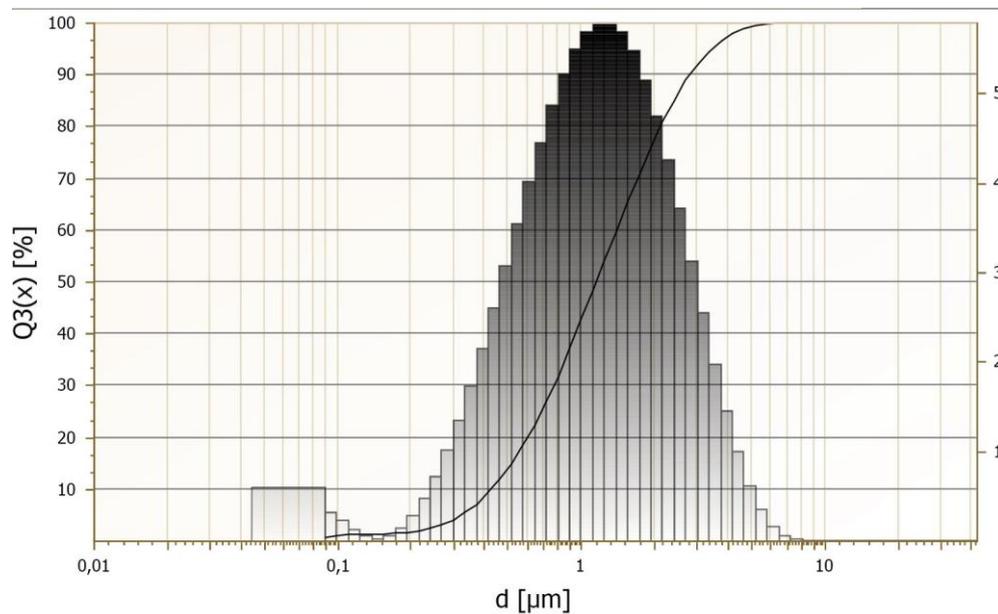


Рисунок 4.2. Данные измерений размеров углеродных частиц в растворе КГР-1700.

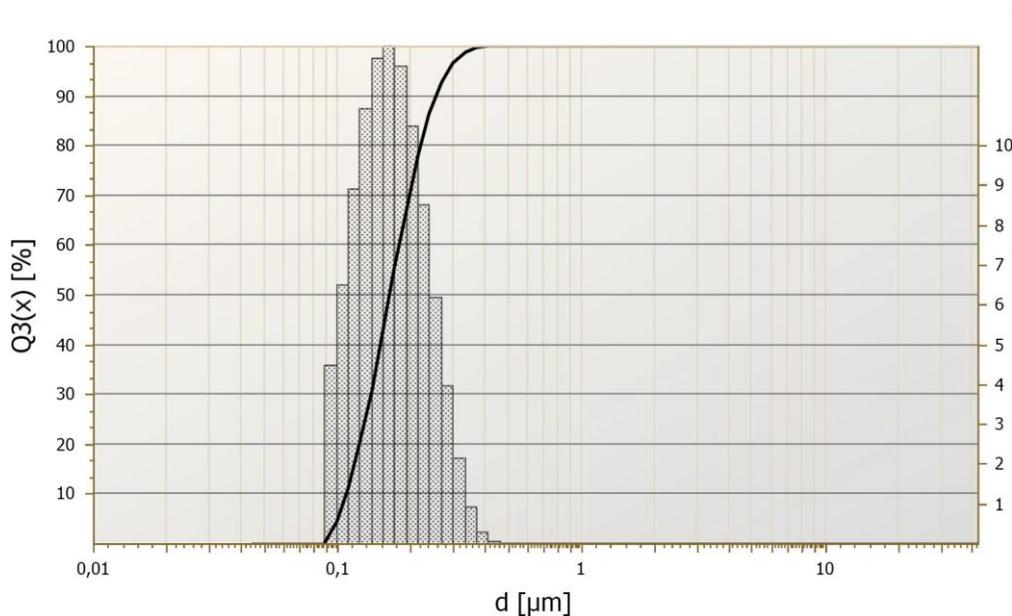


Рисунок 4.3. Данные измерений размеров углеродных частиц в растворе КСР-1800 (Сажа).

На представленных графиках показано распределение частиц по размерам в виде зависимости числа частиц заданного размера в процентах (столбчатая диаграмма) и интегральная кривая, показывающая суммарную долю частиц менее определенной величины от общего числа частиц (наклонная линия).

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 прямыми наблюдениями в сканирующем электронном микроскопе EVO-40. На полученных кривых распределения частиц по размерам (рисунок 4.1...4.3) для коллоидных систем КГР-1000...КГР-1800 в области 0,1 мкм наблюдается подъем, отражающий начало второго максимума. Этот незарегистрированный максимум, вероятно, соответствует торцевой ориентации частиц по отношению к лазерному лучу. Распределение отражает, таким образом, различные проекции дисков в потоке рабочей жидкости. Из этого следует, что данные о среднем размере частиц из данных лазерной дифракции сильно завышены, а расчетные значения удельной поверхности частиц, получаемые из этих размеров путем пересчета на сферическую поверхность - занижены.

Сразу следует оговориться, что значения удельной поверхности, которые приводятся поставщиком в качестве характеристики материала. Являются значительно завышенными. Расчет удельной поверхности, который может быть выполнен из

геометрических размеров частиц, определенных в ходе описанного выше анализа методом лазерной дифракции показывает, что значения, указанные поставщиком отличаются от возможных в 3÷5 раз! Предположительно, высокая систематическая ошибка для материалов КГР, поставляемых ЮЛСЭМ Интернешнел связана методом измерения удельной поверхности по поглощению света в дисперсных системах. Для этого строится калибровочная кривая, где дисперсность порошка, определённая методом БЭТ, сопоставляется с его способностью уменьшать световой поток, проходящий через дисперсию порошка в жидкости. При этом с целью определения светового потока используется фотоэлектрический колориметр. Так как активированные графитовые препараты нельзя выделить из растворителя, к исследованию их дисперсности метод БЭТ не применим. Для оценки дисперсности кривую поглощения света экстраполируют в область больших значений дисперсности, что, вероятно, является источником систематической ошибки в использованной поставщиком методике.

Для сравнения электрофизических свойств образцов ЭКМ, выбран принципиально другой тип КГП, который представляет собой водную стабилизированную суспензию высокодисперсного графита. Стабилизированные графитовые суспензии получают физической активацией частиц графита (размолом) с последующей стабилизацией дисперсии в щелочной среде с органическими стабилизаторами, в качестве которых используются поверхностно-активные вещества и латексы. Графитовая суспензия «стабилизированный графит» содержит латексный загуститель и раствор аммиака. В зависимости от технологических условий размолла графитовых частиц могут быть получены частицы различных размеров.

Предварительные исследования показали, что КГП марки КГР-1000 по сравнению с суспензией «стабилизированный графит» обладает дисперсной устойчивостью при хранении системы, а также меньшей истоощаемостью раствора в процессе замачивания стеклянных или базальтовых волокон.

Нанесение дисперсий КГП на поверхность подложек допускается любым известным способом: распыление, намазка, полив, пропитка и т.п. Однако, не все эти способы применимы для создания термостойких покрытий.

4.2. Выбор способа нанесения покрытия на поверхность подложки из КГП

Среди различных способов придания радиофизических свойств выбранным композиционным материалам был выбран способ пропитки их растворами коллоидно-графитовых препаратов (КГП).

Пропитка водными растворами КГП при изготовлении образцов радиопоглощающих материалов на волокнах (в качестве пористой основы) – является методом нанесения резистивных покрытий, оказывающим существенное влияние на качество материалов. Нанесение покрытия предполагает три стадии: замачивание в КГП (пропитку), удаление излишков КГП и сушку для полного удаления растворителя и формирования резистивной пленки на поверхности носителя.

Условия проведения замачивания и удаления излишков определяют равномерность нанесения резистивного слоя, что, в конечном счете, определяет качество РПМ. Сушка – продолжительный во времени процесс, который можно производить при различных условиях, отличающихся температурой, динамикой движения воздушного потока над материалом и др. По этой причине условия сушки также оказывает существенное влияние на свойства материала и на производительность процесса изготовления.

Замачивание можно производить по времени (кратковременное погружение подложки в раствор), по концентрации (длительное нахождение подложки в КГП с одновременной механической обработкой для придания равномерности распределения) и по массе (механическая обработка в ограниченном количестве раствора с заданным количеством углеродного материала).

Замачивание по времени выполняют в большом количестве раствора заданной концентрации путем полного погружения образцов, причем контролируют время погружения. Этот вариант наиболее прост с точки зрения технологической реализации и существенно быстрее других, но равномерность покрытия полностью зависит от свойств подложки. Так как углеродный материал осаждается на подложке (а не только захватывается в виде раствора определенной концентрации) при таком замачивании обязателен контроль остаточной концентрации КГП и регенерация раствора.

Замачивание по концентрации предполагает использование большого избытка раствора КГП и полное заполнение пор подложки рабочим раствором путем механического воздействия на подложку, после чего производится удаление излишков до заданного веса. Этот прием в большей степени адаптирован к нестандартным подложкам, и позволяет обеспечить относительную равномерность покрытия.

Замачивание по массе выполняют в таком количестве КГП, которое полностью может быть впитано данным объемом подложки. Если свойства подложки существенно отклоняются от номинальных, нужное количество углеродного материала все равно распределяется в объеме РПМ. Для замачивания каждого образца берут новую порцию раствора КГП. После замачивания по этой методике удаление излишков не требуется. Для замачивания по массе требуется знать емкость подложки по отношению к данному

растворителю, на основании чего рассчитывается концентрация КГП и его объем. Предварительный эксперимент по замачиванию в растворителе (воде, спирте) одного образца позволяет определить оптимальное количество растворителя, которое хорошо удерживается подложкой. Зная электрофизические свойства материалов с определенным количеством графитового материала в пересчете на сухую массу, рассчитывают концентрацию раствора для замачивания.

Замачивание в этом варианте выполняли в плоской ванночке нужного размера, в которой свободно помещается образец и небольшое (рассчитанное) количество КГП. В конце операции раствор в ванночке полностью впитывается подложкой. Увеличение количества раствора путем его разведения позволяет уменьшить время пропитки, при недостатке раствора время, которое требуется затратить на то, чтобы добиться равномерного смачивания, резко возрастает. При высокой концентрации и существенном недостатке раствора и равномерность пропитки не обеспечивается.

Замачивание требует особой тщательности. Неточности в выполнении этой операции выявляются в виде областей с отличающимися электрофизическими свойствами. Неравномерность пропитки выявляется на стадии сушки, что позволяет выполнить предварительную отбраковку образцов и повторную пропитку для получения материалов с более высокой электропроводностью. При этом неравномерность может быть частично скомпенсирована за счет повторного процесса.

4.3. Выбор температуры сушки для получения материалов с номинальным электрическим сопротивлением

4.3.1 Определение термической устойчивости покрытий из активированного углерода.

С целью выяснения устойчивости материалов к термическим воздействиям выполнены исследования чистых осадков графита разных дисперсий методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализов. Эти данные послужили основой для выбора температур сушки и при исследовании радиофизических характеристик.

Материалы для анализа получали осаждением и последующим выпариванием в электропечи при температуре 110⁰С...120⁰С из коллоидных растворов в фарфоровых чашечках. Полученные осадки в количестве 0,5..1,0 г. отделяли от подложки и исследовали дифференциально-термическим и термогравиметрическим методами на приборе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH). Запись термограмм производили в печи с SiC (карбид - кремниевыми) нагревателями. В рабочей зоне печи размещался платиновый

измерительный блок (ячейка-держатель для двух плоских миниатюрных тиглей). Образец размещали в корундизовых тиглях объемом 0,1 мл., поставленных в комплекте к прибору. Для выяснения температуры начала химической реакции окисления выполняли запись двух термограмм: первую термограмму получали при нагревании в воздушной атмосфере, вторую – в атмосфере гелия. Обработку термограмм производили с помощью программного комплекса NETZSCH-Proteus F3 Jupiter 2011. Результаты исследования материалов покрытий отражены на рисунках 4.4÷4.7. На каждом рисунке показаны две термограммы. Зеленым цветом выделены кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальная термическая кривая (ДСК) для образцов, исследованных в атмосфере гелия. Красным цветом выделены те же кривые для образцов, нагревание которых выполняли в воздушной окислительной атмосфере. Слева на диаграммах показана кривая потери массы образца в процентах (%) от первоначального веса (ТГ). Справа расположена шкала, отражающая скорость отклонения температуры образца от температуры в тигле эталона (ДСК), в котором находится навеска вещества не испытывающего при этих температурах полиморфных или каких-либо других термических превращений (кристаллы корунда).

На всех термограммах при температурах до 100⁰С происходит потеря веса за счет удаления сорбционной влаги. При более высоких температурах (100⁰С ...300⁰С) кривые ДСК показывают отсутствие термических эффектов. Снижение массы образцов в этом интервале температур носит характер медленного снижения, что происходит за счет медленного окисления функциональных групп. При температурах выше 300⁰С начинаются процессы окисления наиболее активных в химическом отношении частиц графита. В зависимости от удельной поверхности выбранного образца этот процесс начинается при разных температурах. Удельную поверхность определяли тербидиметрическим методом, по поглощению коллоидными растворами света на ФЭК-М с синим фильтром.

На рисунке 4.4 показана термограмма графита, осажденного из коллоидного раствора в котором графит имел дисперсность, соответствующую материалу с удельной поверхностью 1000 м²/г. Кривая ДСК у этого образца резко уходит вверх при температурах выше 400⁰С. Максимальное отклонение, соответствующее протекающему экзотермическому эффекту не велико (предел шкалы 0,35 мкВ/мг).

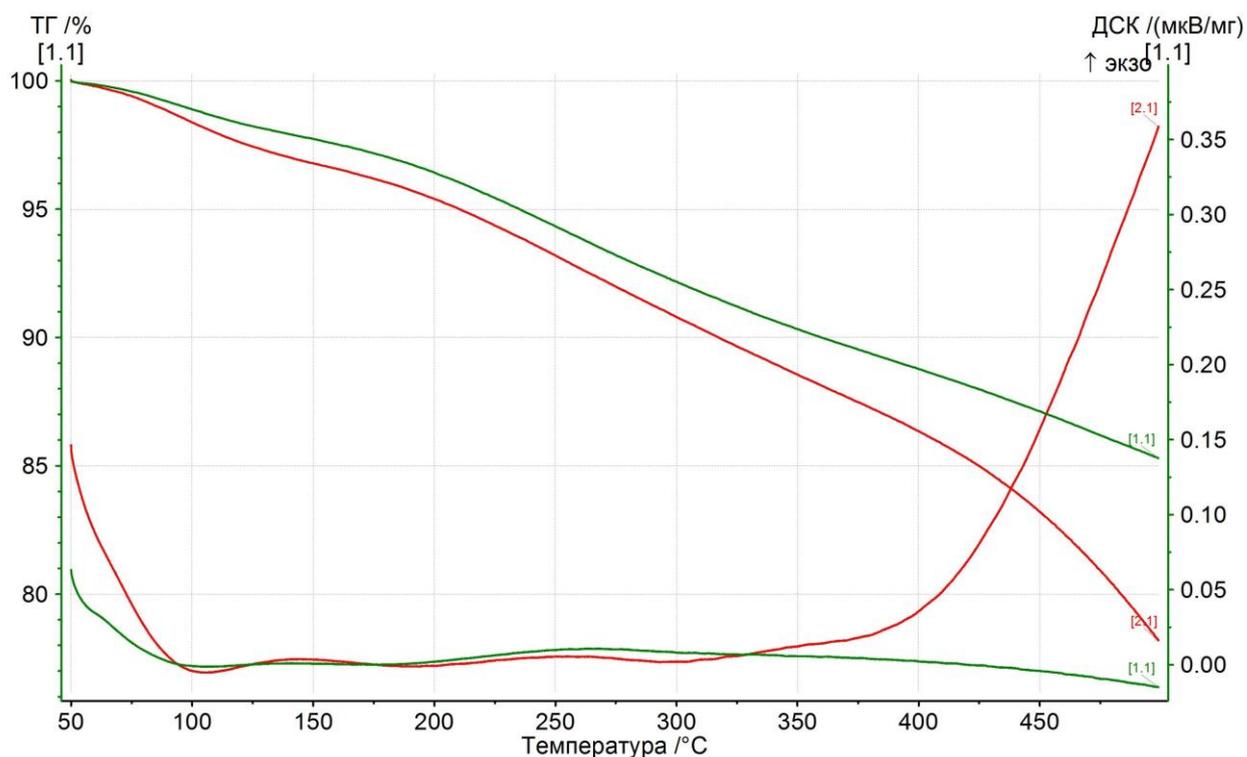


Рисунок 4.4. Термограмма покрытия из препарата с удельной поверхностью 1000 см²/г.

На рисунке 4.5 показана термограмма графита, осажденного из коллоидного раствора в котором графит имел удельную поверхность 1500 м²/г. Кривая ДСК у этого образца резко уходит вверх при температурах выше 370⁰С. Экзотермический эффект реакции окисления значительно выше: Максимальное отклонение поднимается к 0,8 мкВ/мг.

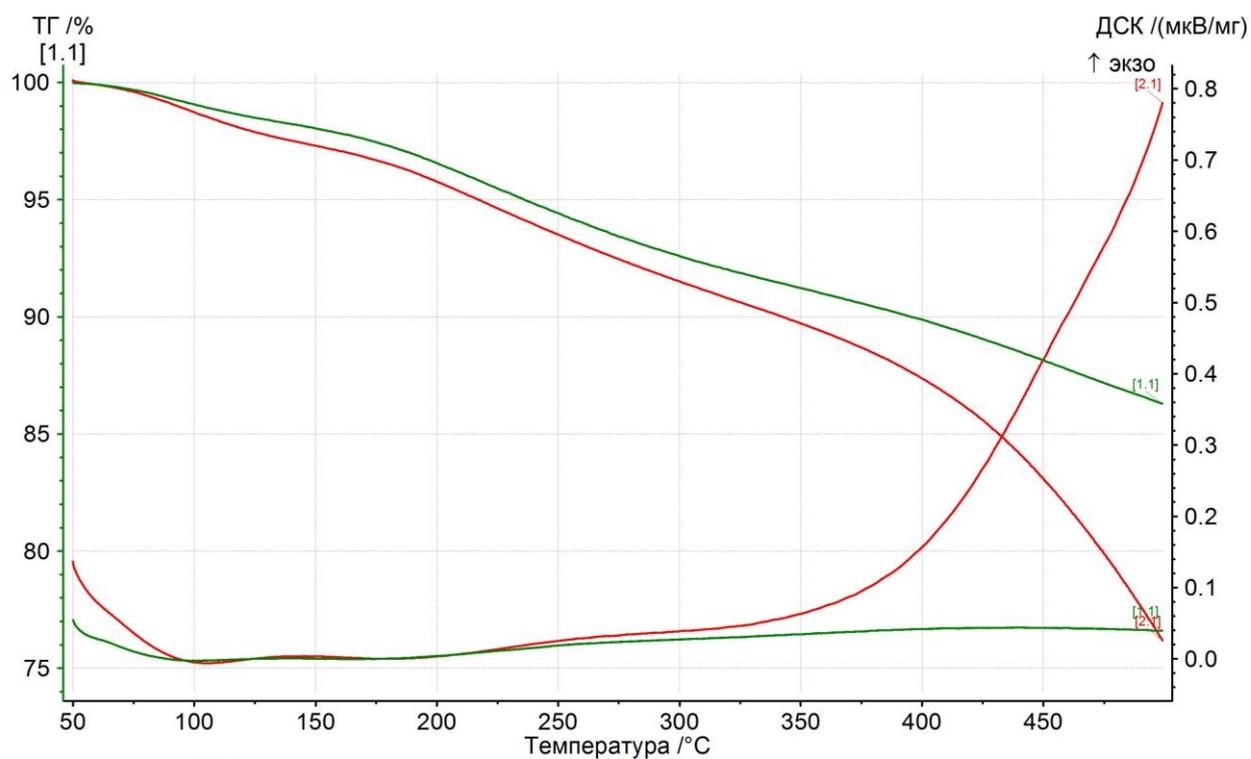


Рисунок 4.5. Термограмма покрытия из препарата с удельной поверхностью 1500 см²/г.

Рисунок 4.6 отражает результат термографического анализа графита, осажденного из коллоидного раствора с удельной поверхностью графита 1800 м²/г. Кривая ДСК у этого образца резко уходит вверх при температурах выше 350⁰С, а экзотермический эффект реакции окисления вызывает отклонение кривой ДСК до 2,0 мкВ/мг.

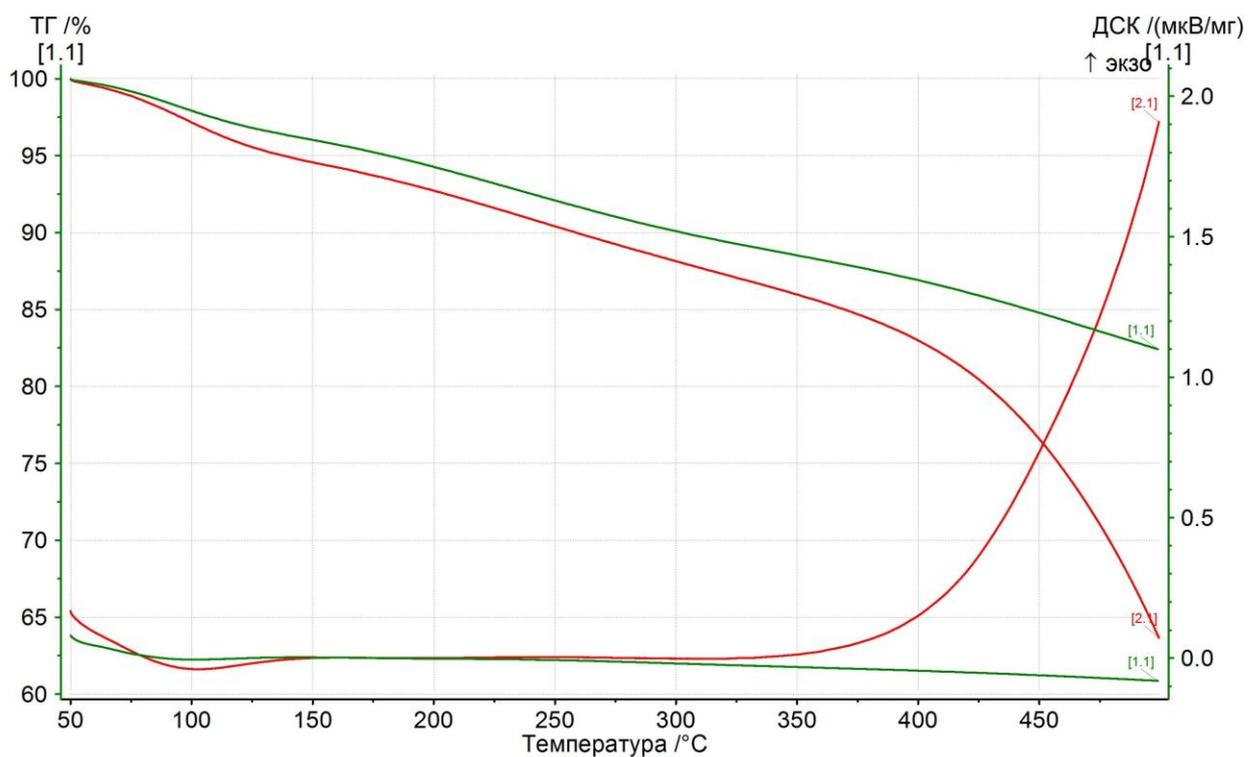


Рисунок 4.6 Термограмма покрытия из препарата
с удельной поверхностью 1800 см²/г.

Наконец, образец сажи (рисунок 4.7) имеет наиболее низкую температуру начала окисления - 250⁰С и умеренную скорость окисления при температурах, приближающихся к 500⁰С: кривая ДСК поднимается к 0,8 мкВ/мг.

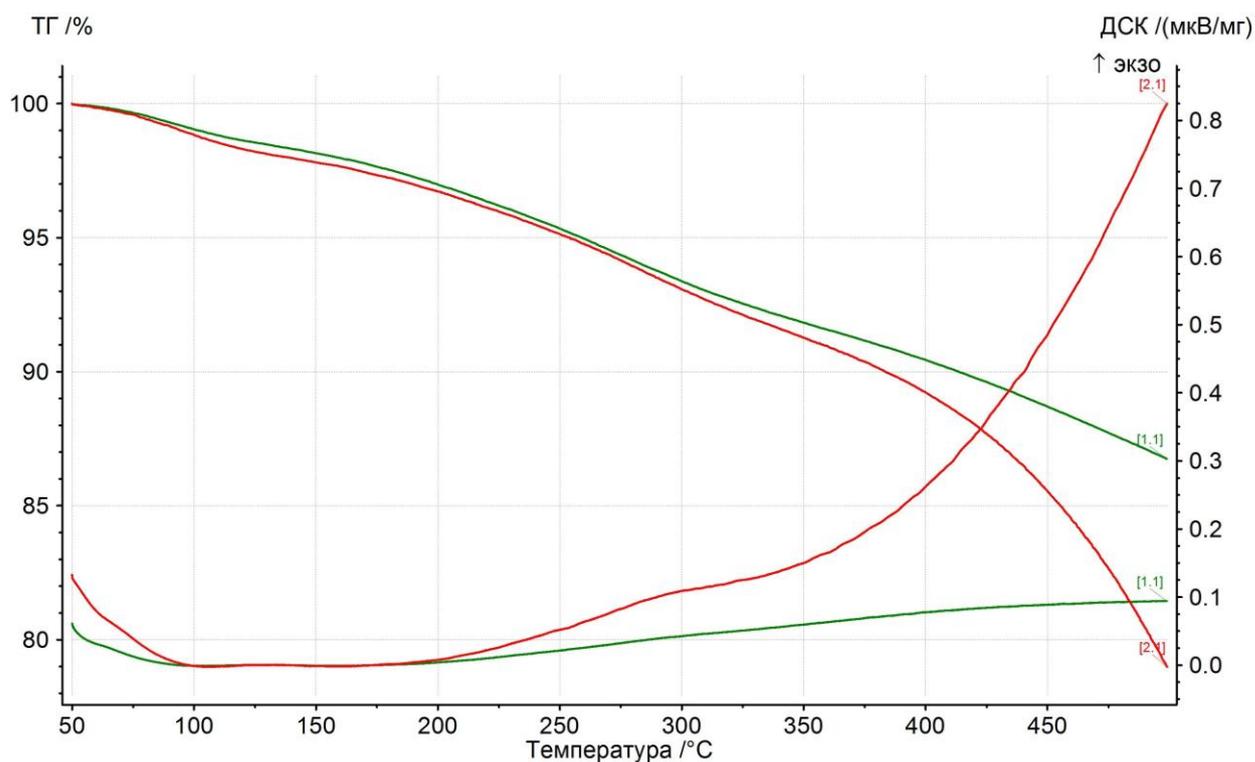


Рисунок 4.7. Термограмма покрытия из сажевого коллоидного препарата.

Таблица 4.2 - Результаты определения окислительных процессов в графитовых покрытиях, полученных осаждением из коллоидных растворов с разной дисперсностью частиц.

Удельная поверхность КГР м ² /г	Температура начала окисления на воздухе	Скорость окисления при 500 ⁰ С по кривой ДСК мкВ/мг	Потеря веса образца в % на воздухе	Потеря веса образца в % атмосфере гелия
1000	400	0,35	23	15
1500	370	0,8	25	14
1800	350	2,0	37	17,5
сажа	250	0,8	21	13

Результаты термографических исследований сведены в таблицу 4.2. Из экспериментальных данных, представленных в таблице 4.2 видно, что потеря массы при нагреве в гелии у всех образцов практически одинакова. В тоже время, на воздухе окисление закономерно изменяется: для наиболее дисперсных исходных веществ

окисление идет интенсивнее. Сажевый раствор имеет среднюю окисляемость, так как частицы сажи имеют другую геометрию и не активированы.

4.3.2 Особенности формирования покрытий из активированного углерода при сушке.

Разработка способов увеличения адгезии покрытий из КГП к различным материалам подложек требуют детального знания свойств поверхности этих материалов. Сведения о поверхности стекла были взяты нами из работ [71,72]. Несмотря на существующие особенности поверхности применяемых в настоящей работе материалов практические выводы, изложенные в этих работах, как показали экспериментальные исследования, применимы к настоящим исследованиям.

С точки зрения подготовки поверхности к нанесению покрытий КГП важно учитывать, что “чистую” поверхность, свободную от загрязнений и адсорбированных частиц, на практике получить достаточно сложно. В качестве примера можно указать, что перед выполнением процессов металлизации для удаления различного рода загрязнений стекло и керамику обрабатывают растворителями с последующей сушкой при нагревании или в вакууме. Активацию поверхности стекла и ее высокую очистку от загрязнений различного рода достигают промывкой в теплых концентрированных щелочных растворах или обработкой в низкоплавких расплавах солей. Явление образования активных функциональных групп в поверхностных и граничных слоях материалов при их формировании или последующей модификации может быть использовано на практике. Такие эффекты оказывают большое влияние на смачивание, адгезию и электрические свойства. Если в поверхностном слое достигнута достаточная концентрация активных полярных групп, превышающая равновесную, вне зависимости от способа ее создания, в дальнейшем будет происходить самопроизвольная перестройка поверхностного слоя. Эти (вообще говоря, довольно медленные для стекла) процессы можно использовать, если сразу после формирования активной поверхности на нее нанести слой КГП, содержащий (в результате активации в смеси азотной и серной кислот) активные полярные функциональные группы. Из сказанного выше следует простой, осуществимый на практике вывод: формирование покрытий графита из КГП необходимо производить сразу после термического разложения полиметилсилоксана, который при разложении оставляет активные группы двуокиси кремния, способствующие адгезии.

В соответствии с изложенным выше, для увеличения адгезии графитовых покрытий к стеклам, были проведены эксперименты по нанесению КГП на волокна кварца. Волокна с замасливателем термообработывали при 600⁰С в воздушной атмосфере. Затем экспериментальные образцы обмывали изопропиловым спиртом, коротко (5...7

минут) подсушивали и наносили покрытия КГР1500 10 г/л из раствора изопропилового спирта. Далее производили сушку в соответствии с рекомендациями, разработанными ранее: выдерживали в сушильном шкафу 3 часа при 120⁰С.

Предложенная методика ориентирована на изготовление сложных конструкций из композиционных материалов с покрытиями КГП, заменяющими металлизацию.

Правильная сушка предполагает приточно-вытяжную вентиляцию в камере и правильно выбранную влажность (давление паров – при использовании других растворителей). Неправильная сушка изделий может приводить к ухудшению свойств РПМ. Высокая влажность в помещении приводит к увеличению неравномерности распределения КГП в образцах, так как процесс сушки удлиняется и происходит стекание раствора по волокнам подложки под действием сил тяжести. Под действием сил поверхностного натяжения КГП концентрируется в капли, которые медленно сохнут и. по этой причине, препарат частично вытекает из образцов. Неравномерная сушка (сильное движение воздуха в одну сторону) также ухудшает свойства РПМ. В этом случае наблюдается зональное распределение областей с высоким и низким сопротивлением.

Для предварительного подсушивания композиционного материала и получения оптимальных свойств РПМ необходимо регулировать влажность в помещении, поддерживая ее на уровне не выше 60% при температуре не ниже 18...20⁰С. Возможно увеличение температуры до 60⁰С, что ускоряет сушку.

Правильные условия предварительного подсушивания образцов ЭЖМ предполагают, что образцы находятся на подставке, обеспечивающей доступ ко всей поверхности, производится подогрев воздуха нагревателем для снижения влажности, и отток через вытяжную вентиляцию. Контроль влажности осуществляли гигрометром психрометрического типа. Описанные операции выполняли при изготовлении большого количества опытных образцов покрытий на различных волокнах из стекла и базальта.

4.4. Вопросы адгезии к стекловолокнам углей, графита и высокодисперсных, форм углерода в электропроводящих композициях. Исследование условий изготовления опытных образцов покрытия.

Фактор сцепления с подложкой (адгезия) радиопоглощающих покрытий играет немаловажную роль в процессе эксплуатации изделий. Исходные материалы графитовых препаратов и сажи традиционно изготавливают на водно-аммиачной или спиртовой основе, однако вопрос влияния растворителя на адгезионные свойства формируемых их них покрытий в литературе не описан. Большое количество материалов можно обнаружить по проблеме химической или вакуумной металлизации различных подложек, в частности

стекла, кварца. Эти сведения собраны в известных обзорных публикациях и монографиях (например [73-75]). Сведения о термостойкости систем покрытие – подложка носят уже отрывочный характер и касаются в основном материалов конструкционного назначения [76]. Однако, об устойчивости таких покрытий к действию радиоизлучений, упоминания нами не выявлены. Это может свидетельствовать либо о новизне затронутого вопроса, либо об особой его коммерческой значимости.

Для объяснения особенностей взаимодействия дисперсных частиц (осаждаемых для изготовления проводящего покрытия) с поверхностью подложки с равным успехом можно использовать несколько, казалось бы, разных моделей [77, 78]. Можно объяснить наблюдаемые факты сцепления образованием ионных пар частиц и подложки, диполь-дипольными взаимодействиями разного типа и т. д. При нанесении пленок осаждением из растворов вопросы смачивания несомненно зависят от диэлектрической проницаемости растворителя. Известно, что диэлектрическая проницаемость учитывается в выражении для силы притяжения или отталкивания между двумя заряженными телами

$$F = \frac{qq'}{\epsilon r^2}, \quad (4.1)$$

где q и q' — заряды двух тел, находящихся на расстоянии r друг от друга в однородном диэлектрике с диэлектрической проницаемостью ϵ .

Из научной и учебной литературы (например [79]) известно, что коэффициент активности электролита тесно связан с такими факторами, как взаимодействие ионов, ионная ассоциация и ионное отталкивание, большая часть которых может быть понята с позиций электростатического взаимодействия. Из сказанного выше видно, что, при формировании покрытия с высокой адгезией, нельзя не учитывать поляризацию растворителя и подложки, т.е. их относительную диэлектрическую проницаемость ϵ_r . Диэлектрическая проницаемость растворителя оказывает также влияние на коллоидную устойчивость частиц осаждаемых материалов. При проведении работ эти вопросы необходимо было решить в практической плоскости с целью оптимизации адгезионных свойств покрытия к подложке.

В ходе предварительных экспериментов было установлено значительное влияние замасливателей (специальных покрытий из кремнийорганических жидкостей) на адгезионные свойства образцов. Замасливатели необходимы при изготовлении тканей из волокон, однако сильно ухудшают свойства материалов при пропитке водными растворами КГП. Существенное ухудшение адгезии было отмечено у кварцевых волокон с тонким слоем кремнийорганического замасливателя (до 1,5 масс%) на поверхности.

Покрытие препарата «КГР1500» на поверхности стекловолокна без использования специальной подготовки волокон показано на рисунке 4.8. На микрофотографии волокон кварца видно небольшое количество чешуек с явными признаками низкой адгезии: края чешуек загнуты вверх, на подложке лежат отвалившиеся кусочки углеродного покрытия.

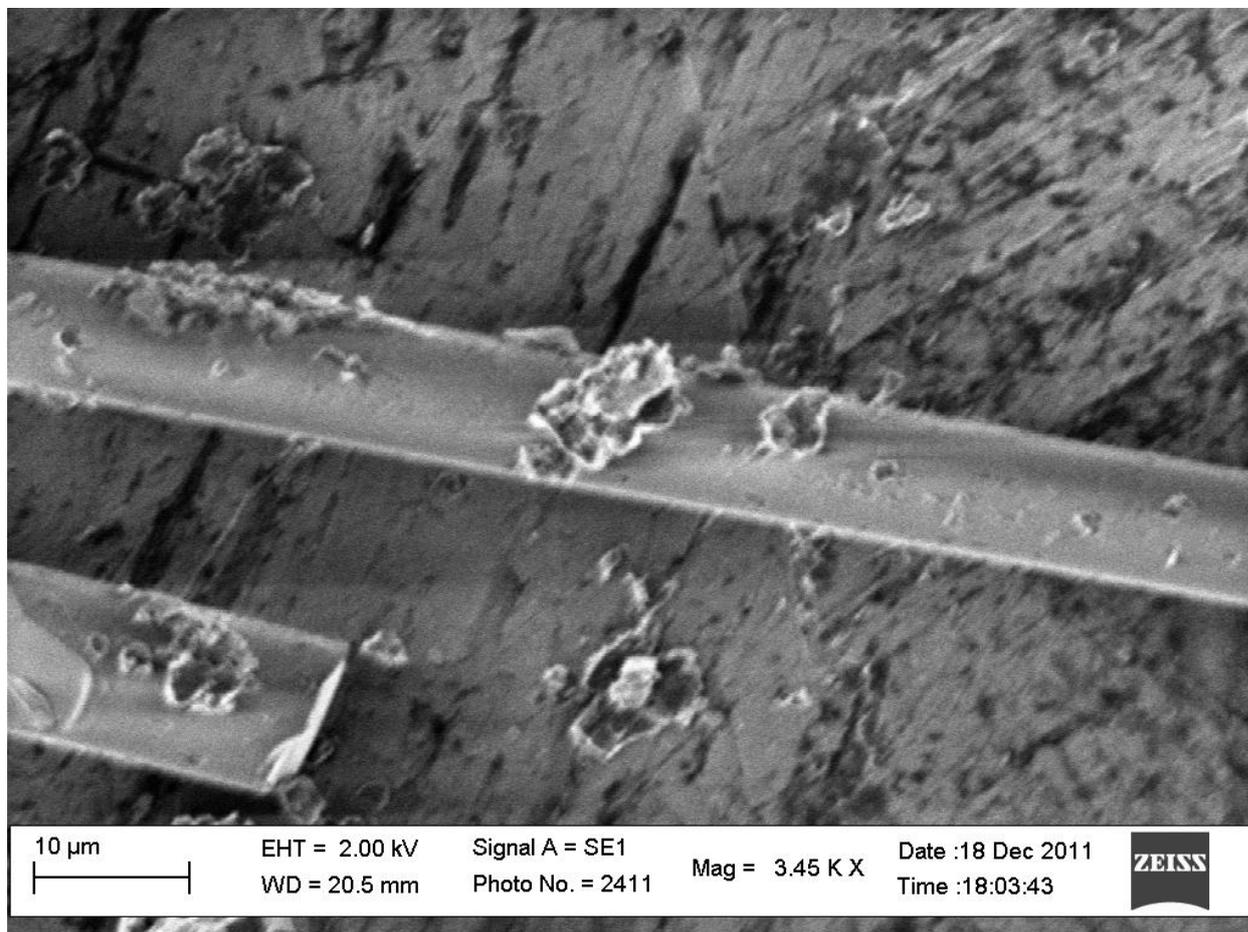


Рисунок 4.8. Отсутствие адгезии покрытия препарата «КГР1500» к поверхности стекловолокна с замасливателем. Изображение получено во вторичных электронах. Условия регистрации фиксируются прибором на цифровом фото автоматически (на рисунке вставка внизу)

Для сравнения адгезионных свойств поверхностей кварца и базальта к КГП проведены исследования растекаемости капель препаратов одинаковой концентрации с использованием в качестве стабилизирующих коллоид растворителей: воды, этилового и изопропилового спирта, ацетона. Для измерений растекаемости на поверхность материалов из мерной пипетки наносили каплю (0,12 мл) КГП «КГР1500» в спирте, воде, изопропиловом спирте и ацетоне, используемых в качестве дисперсионных сред для коллоидного графита. Затем измеряли площадь капли на поверхности под бинокулярным

микроскопом МБС-10 с встроенной в окуляр мерной сеткой для измерения площади фазовых выделений. Полученные значения сравнивали с аналогичными значениями на пленках из полиэтилентерефталата, с которым, как было показано ранее, графитовые покрытия имеют сравнительно высокую адгезию. Эти измерения дают сравнительную характеристику поверхности применительно к процессу нанесения графитового препарата. Результаты этих анализов приведены в таблице 4.3 и отражены на рисунках 4.8÷4.11.

Таблица 4.3 - Сравнительные свойства поверхностей использованных подложечных материалов.

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 плавный полированный	28	42	44	45
Полированная кварцевая кювета с ПМС	17	22	20	29
Полированное стекло с ПМС	17	22	20	32
Базальт плавный полированный с ПМС	17	22	21	31
Лавсан пленочный, 40 мкм	33	118	120	130

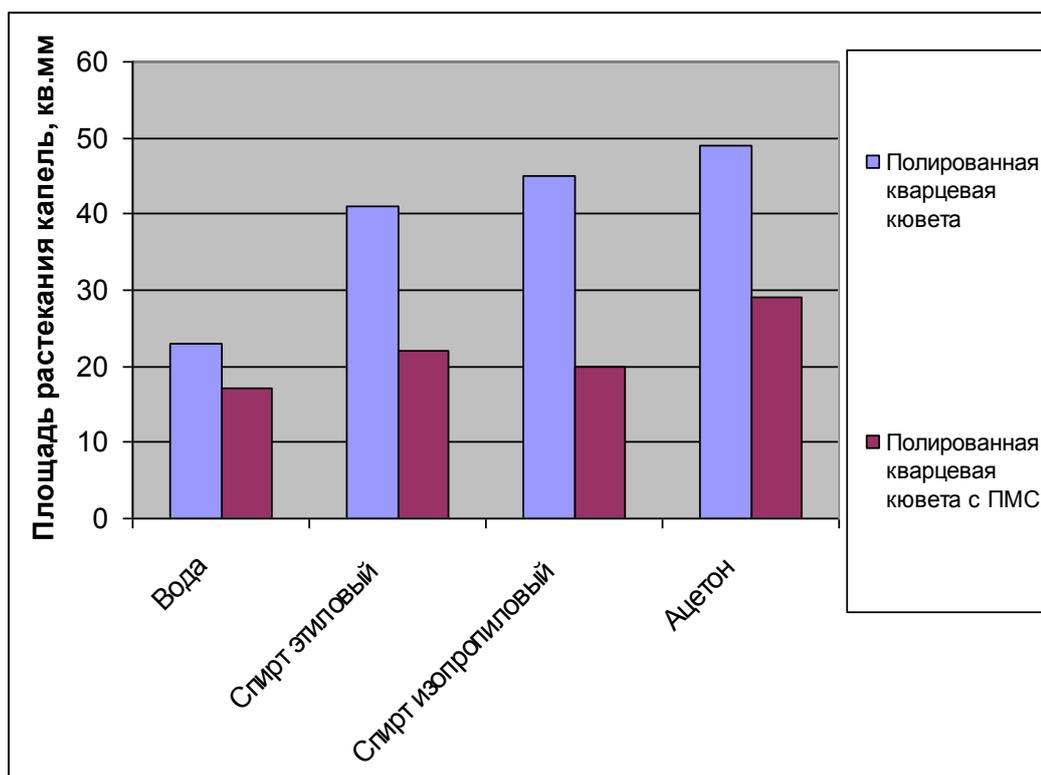


Рисунок 4.9. Влияние замасливателя на адгезию препарата «КГР1500» к поверхности кварца.

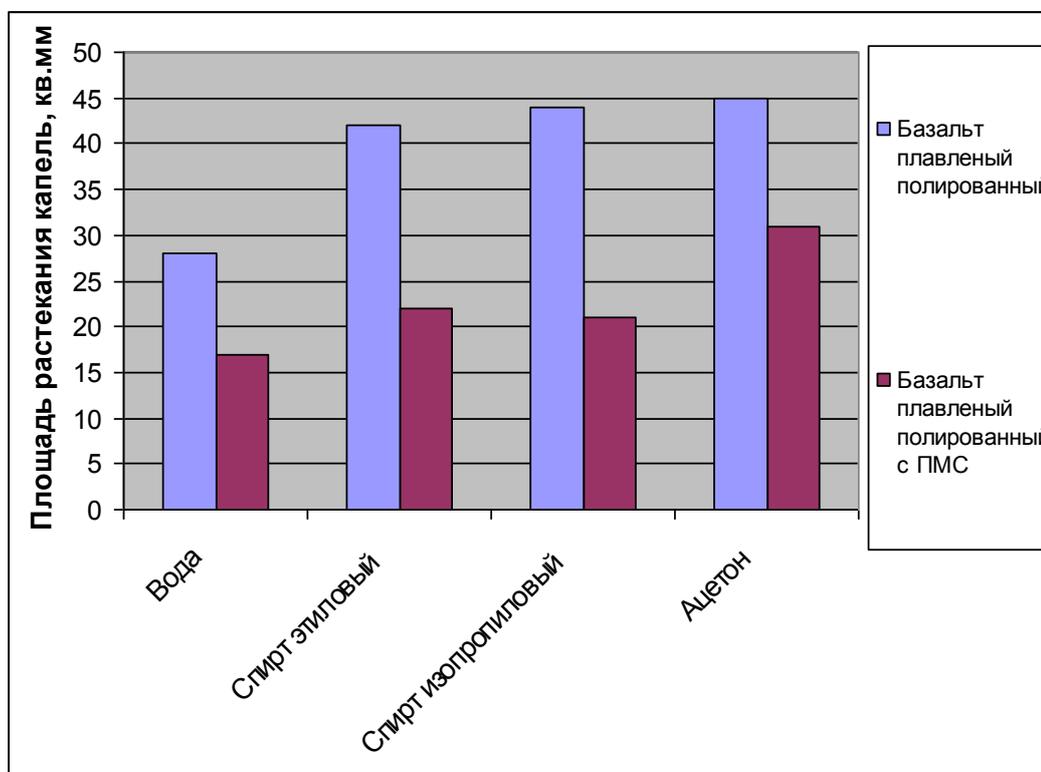


Рисунок 4.10. Влияние замасливателя на адгезию препарата «КГР1500» к поверхности базальта.

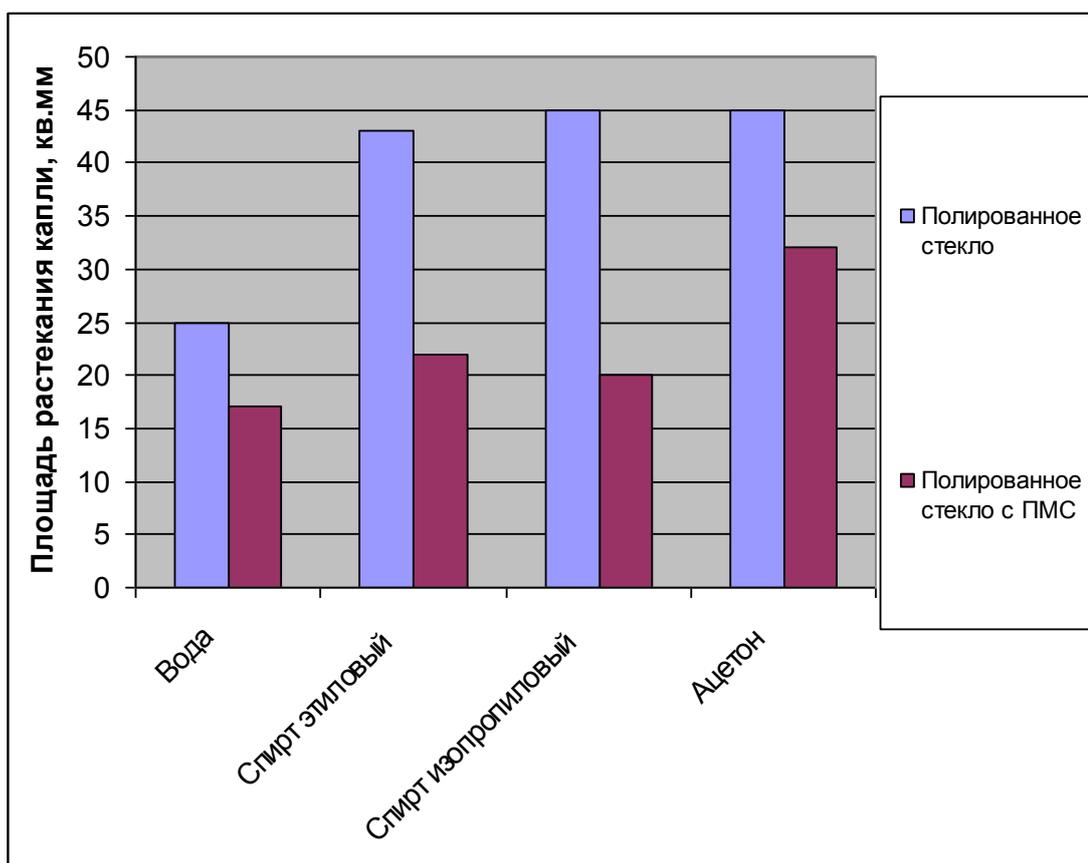


Рисунок 4.11. Влияние замасливателя на адгезию препарата «КГР1500» к поверхности стекла.

Данные о растекаемости капель (Рисунок 4.9...Рисунок 4.11) показывают, что пленочный лавсан имеет значительно более высокие адгезионные свойства к используемым при получении пленок графита из КГП растворителям. 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. Данная методика предназначена для быстрой оценки совместимости растворителя и материала подложки и может служить инструментом при выборе оптимального сочетания материалов.

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.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ НА КВАРЦЕВЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКНАХ

Образцы готовили на подложках из стеклянных и базальтовых волокон с различными углеродными (КГР1000, КГР1700, «стабилизированный графит») наполнителями. Из листовых заготовок изготовлен ряд многослойных конструкций и проведены их исследования в широком диапазоне длин волн.

5.1 Исследование влияния концентрации твердой фазы в суспензии КГП на электрическое сопротивление покрытий.

В работе было исследовано влияние концентрации твердой фазы в суспензии на электрическое сопротивление покрытий. В качестве основы использовали нити из 90 стеклянных и кварцевых волокон диаметром 7 мкм с круткой из двух жил по 45 волокон. Покрытия из суспензии активированного графита получали на установке, включающей ванну пропитки с двумя катушками, приводимыми в движение двигателем типа СД-54 с редуктором и трубчатую электропечь длиной 60 см. (для сушки). Скорость протяжки нити равнялась 0,1 м/мин. Температура воздуха на выходе из печи - 90⁰С.

Для предотвращения рассыпания нитей при измерениях их центральную часть одевали в кембрик с относительно большим диаметром. Подготовленная к измерениям нить показана на рисунке 5.1.

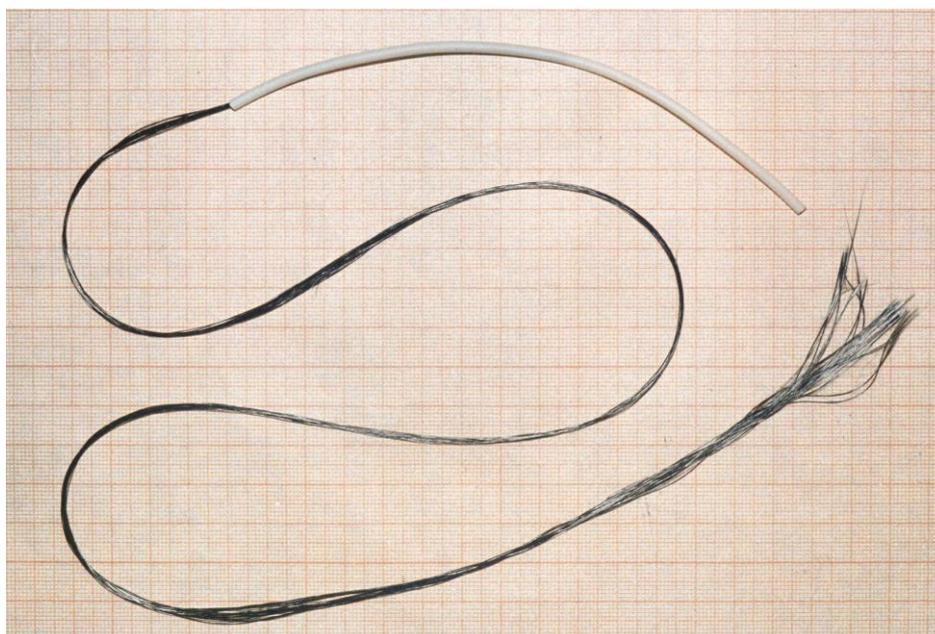


Рисунок 5.1. Жгут из стекловолокна, покрытый КГ для измерений погонного электрического сопротивления стеклонити. Жгут помещен в кембрик для предотвращения рассыпания на волокна при измерениях.

Измерения (носят преимущественно сравнительный характер) выполняли при постоянном токе с двумя посеребренными медными захватами. Измерения выполняли по 4-х контактной схеме цифровым измерителем импеданса Е7-8. Для получения усредненных данных 4 раза измеряли погонное сопротивление 5 см нити из разных кусков мотка. Результаты измерений, характеризующие влияние концентрации твердой фазы в суспензии на электрическое сопротивление можно видеть в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Влияние концентрации твердой фазы в суспензии на электрическое сопротивление.

Материал подложки	Концентрация твердой фазы в суспензии, г/л	Погонное электрическое сопротивление Ом/м · 10 ⁶	Удельное электрическое сопротивление, Ом · мм ² /м · 10 ⁶
Стеклонить ГОСТ 8325-89 после ТО при 600 ⁰ С	75,0	1,5	0,06
	69,0	2,4	0,10
	50,0	3,3	0,15
	30,0	10,7	0,44
	10,0	28,0	1,10
Кварцевое волокно ГОСТ 8325-89 после ТО при 600 ⁰ С	75,0	1,5	0,06
	69,0	2,3	0,09
	50,0	3,10	0,13
	30,0	9,50	0,39
	10,0	25,0	1,00

Таблица 5.2. Испытания макетных изделий на погонное сопротивление переменному электрическому току.

№ образца	Длина образца, мм	Погонное электрическое сопротивление, кОм/м
1.	50	125
2.	50	115
3.	50	120
4.	50	130
5.	50	140
6.	50	125

Электродинамические характеристики однослойных материалов (тканей) исследовали рупорным методом. Производили измерения коэффициентов отражения над нагрузкой, прохождения и отражения над металлическим листом.

В настоящее время известно много вариантов измерения величины коэффициента отражения R , различающихся подчас лишь в отдельных деталях [80]. Однако, поскольку результаты измерения коэффициента отражения для одних и тех же образцов по этим методикам могут различаться, то создание некоторой общей методики представляется необходимым. Требования к такой методике достаточно сложны и противоречивы. Они касаются рабочего диапазона длин волн, пределов измерения коэффициентов отражения, размеров образцов, габаритов измерительной установки, наличия необходимого набора измерительных приборов и т.д. Естественно, что при разработке методики эти требования могли быть учтены только на основе известного компромисса между ними.

В качестве базового измерительного прибора был взят измеритель КСВН с волноводным выходом P2-M18 (МИКРАН), перекрывающий диапазон частот от 0,020 ГГц до 20,0 ГГц. Однако малые толщины образцов и сравнительно небольшие размеры кусочков ткани (120 на 130 мм) при толщине 2 мм обеспечивали возможность исследования в достаточно узком, преимущественно высокочастотном диапазоне 10 и 15 ГГц.

Между волноводным выходом и измеряемым образцом включается плавный пирамидальный рупор, обеспечивающий согласование волноводного выхода со свободным пространством. Чтобы коэффициент отражения от рупора был достаточно малым, а поле в его раскрытии приближалось к плоскому, полные углы раскрытия рупора в обеих плоскостях не превосходят 0,12 радиана, а размеры его выходной апертуры составляют не менее 4...5 длин волн. Исследуемый образец помещается перед рупором

перпендикулярно его оси. Сигнал, отраженный от образца, сравнивается с сигналом, отраженным от металлического зеркала, при этом коэффициент отражения от зеркала принимается равным 1.

Отметим, что в полученных результатах измерений и расчетных формулах величины коэффициентов отражения выражены в децибелах (децибелы - отрицательные).

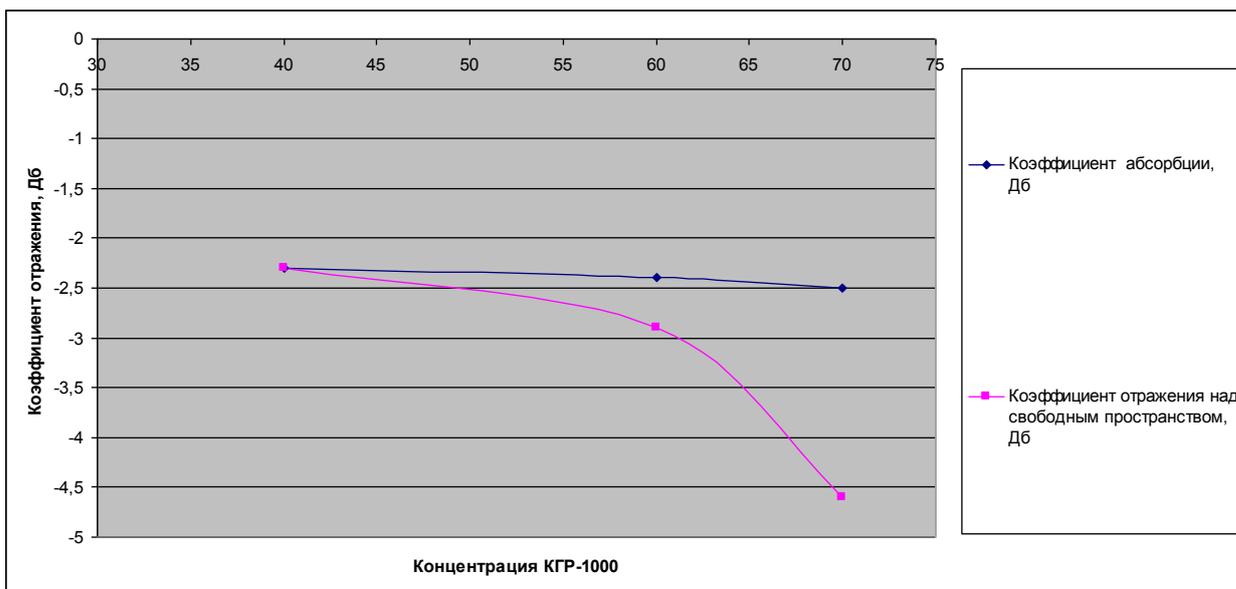
Коэффициент отражения от образцов композиционных материалов измерен рупорным методом при частотах 10 ГГц и 15 ГГц. Результаты измерений приведены в табл.5. и табл.6.

При частотах 10 и 15 кГц, а также, вероятно, и в диапазоне между этими частотами исследуемые образцы показали способность к поглощению электромагнитного излучения. Это видно из данных измерений коэффициента отражения на металлическом листе, которое снижается на -1,2...-1,5 дБ, что при такой толщине используемого для измерений материала является весьма неплохим показателем.

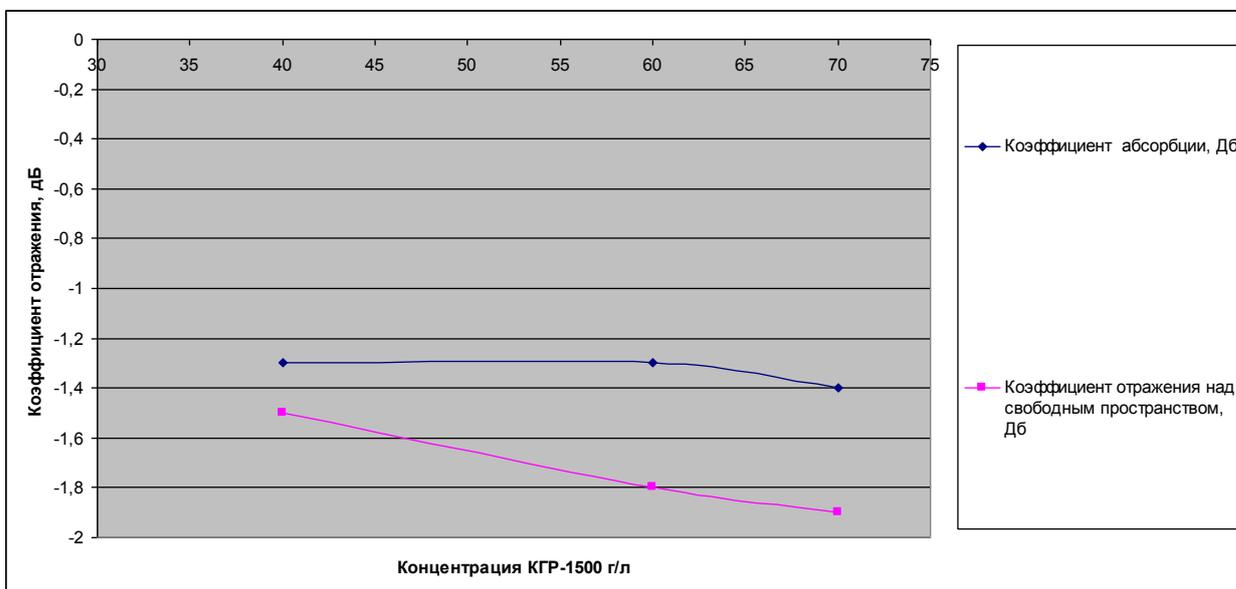
Изменение модуля коэффициента отражения электромагнитного излучения над свободным пространством находится в согласии с измерениями электрического сопротивления переменному току на частоте 1 кГц, которые были выполнены на подложках из полированных материалов: кварца и базальта. Коэффициент отражения больше у образцов с высокой электропроводностью (с покрытием из КГР-1000) и существенно меньше (образцы тканей практически прозрачны для ЭМИ) для тканей с покрытием из КГР-1500.

Концентрационная зависимость коэффициентов отражения также вполне объяснима исходя из представлений об электропроводности покрытий. 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). Данные измерений отражены на диаграммах (Рисунок 5.2 и Рисунок 5.3)

Если принять во внимание увеличение коэффициента поглощения материала (прямые измерения этого параметра невозможны) с увеличением толщины покрытия КГП, то изменение модуля коэффициента отражения образцами, расположенными на металле находится корреляционной зависимости с изменением коэффициента отражения над нагрузкой. Максимумы коэффициента отражения над металлическим листом (коэффициент абсорбции) соответствуют максимумам коэффициента отражения над нагрузкой. Из измерений следует, что на концентрационной зависимости коэффициента абсорбции мы не достигли максимума при выбранных концентрациях эксперимента и находимся на практически прямолинейном участке.

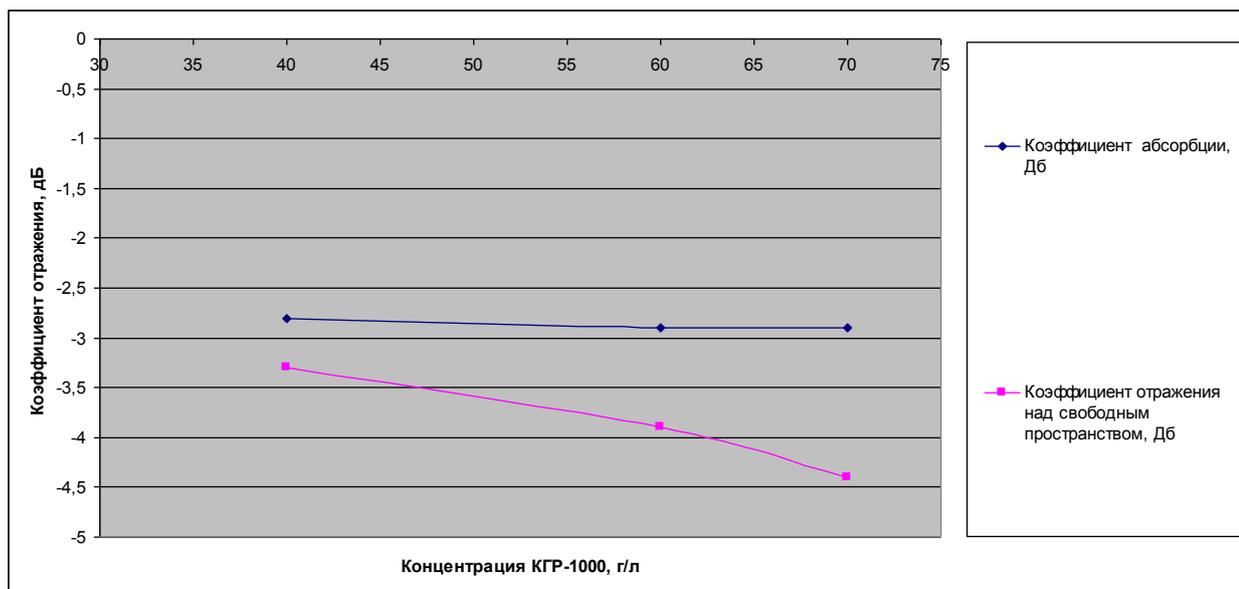


КГР-1000 10 ГГц

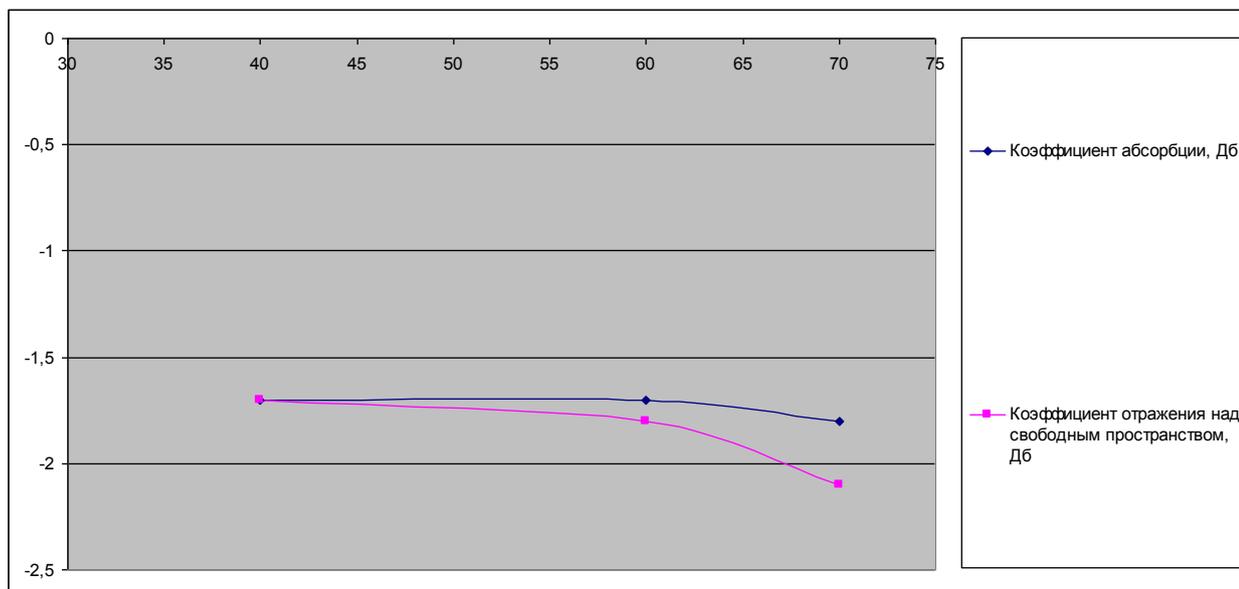


КГР-1500 10 ГГц

Рисунок 5.2. Концентрационная зависимость коэффициентов отражения от листа стеклоткани с покрытием на кварцевых волокнах в растворах КГР-1000 и КГР-1500, измеренная на частоте 10 ГГц рупорным методом.



КГР-1000 15 ГГц



КГР-1500 15 ГГц

Рисунок 5.3. Концентрационная зависимость коэффициентов отражения от листа стеклоткани с покрытием на кварцевых волокнах в растворах КГР-1000 и КГР-1500, измеренная на частоте 15 ГГц рупорным методом.

Таблица 5.3 - 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 «КГР1000» 70 г/л	-2,3	-2,3
Сетка с «КГР1000» 60 г/л	-2,4	-2,9
Сетка с «КГР1000» 40 г/л	-2,5	-4,6
Сетка с «КГР1500», 70 г/л	-1,3	-1,5
Сетка с «КГР1500», 60 г/л	-1,3	-1,8
Сетка с «КГР1500», 40 г/л	-1,4	-1,9

Таблица 5.4 - Данные измерений коэффициентов отражения от стеклоткани, пропитанной КГП разной дисперсности и концентрации на частоте 15 ГГц.

Композиционный материал	Коэффициент абсорбции, дБ	Коэффициент отражения над свободным пространством, дБ
Сетка с «КГР1000» 70 г/л	-2,8	-3,3
Сетка с «КГР1000» 60 г/л	-2,9	-3,9
Сетка с «КГР1000» 40 г/л	-2,9	-4,4
Сетка с «КГР1500», 70 г/л	-1,7	-1,7
Сетка с «КГР1500», 60 г/л	-1,7	-1,8
Сетка с «КГР1500», 40 г/л	-1,8	-2,1

5.2. Изучение структуры химически активированных графитов (ХАГ), полученных осаждением из КГП рентгенографическим методом.

Для оценки инструментального уширения при выбранных параметрах геометрии съемки образца использовали рентгенограммы эталонного образца графита марки С1 в виде порошка 1...3 мкм, подвергнутого 2-х часовому нагреву на воздухе при 400⁰С для выгорания фракции менее 0,05 мкм. Для съемки на приборе порошки эталона или исследуемых материалов засыпали в аморфную кювету из пластика - стандартный держатель объектов из комплекта ALR X'TRA глубиной 0,6 мм.

Методика определения рентгеноструктурных характеристик высокодисперсных (наноразмерных) углеродных материалов имеет ряд особенностей, влияющих на конечный результат [2.3].

Известно, что одной из распространенных ошибок при подготовке образцов из графитовых материалов является их недостаточная толщина. Это связано с низким коэффициентом поглощения характеристического рентгеновского излучения графитом (для стандартных медных и даже менее распространенных железных анодов рентгеновских трубок) и небольшой плотностью порошковых материалов. Значительное проникновение рентгеновского излучения в образец приводит к отклонению положения “отражающей” поверхности образца от плоскости фокусировки и увеличению инструментальных систематических погрешностей.

С целью сохранения первоначальной структуры и получения сопоставимых результатов порошки осажденных КГР1000...1800 перед съемкой смешивали с глицерином. Порошки и глицерин взвешивали и соединяли перемешиванием в соотношении 2 к 1 по массе соответственно. Соединение порошков и глицерина производили непосредственно в кювете-держателе образца до момента, когда масса становилась густой. После этого излишки массы обрезали скальпелем.

Размер частиц графита в направлении кристаллографической оси «с» оценивали методом профильного анализа по уширению рентгеновских дифракционных линий. Были исследованы осадки КГР1000...1800, а также образцы покрытий на базальтовой вате. Осадки КГР1000...1800 в достаточных количествах для структурного анализа получали путем высушивания растворов в чашечках при температуре 120⁰С с последующим дроблением крупных кусочков в агатовой ступке.

Обработку рентгенограмм, а именно: измерения межплоскостного расстояния по центру тяжести дифракционной линии и расчет полуширины (ширины на половине

высоты) линии, выполняли с помощью программного обеспечения, поставляемого в составе управляющего комплекса к ALR X'TRA.

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 $\text{CuK}\alpha$).

В связи с этим при проведении расчетов уширение рентгеновской линии (002) относили только за счет измельчения блоков когерентного рассеяния графита. С целью рентгенографического контроля состава выполняли запись дифрактограмм в интервале углов $10 - 100$ град. 2Θ . Рентгенофазовый анализ показал отсутствие определяемых количеств (в пределах 0,5% масс.) примесей посторонних фаз.

Данные измерений размеров частиц графита, осажденного путем удаления растворителя из КГР1000...1800 методами рентгеноструктурного анализа порошков, а также данные оптической лазерной дифракции в водном растворе приведены в табл. 5.5. По данным измерений рентгенограмм порошков КГР толщина частиц графита составляет 4,2...85 нм.

Таблица 5.5. 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

Несмотря на специальные меры, обеспечивающие необходимую толщину графитового слоя на стандартной подложке, профили рентгеновских линий несимметричны. Следовательно, искажение профиля рентгеновской линии связано с особенностью структурного состояния углеродных частиц графита. Из полученных значений межплоскостных расстояний для образцов КГР-1000...1800 можно видеть, что в процессе обработки размеры блоков когерентного рассеяния графитовых препаратов уменьшаются, а межплоскостное расстояние $d_{(002)}$ параметра решетки, характеризующего межслоевое расстояние между плоскостями гексагональной сетки графита - растет. Это относится к рядам данных, полученных на образцах с различной методикой подготовки, т.е. характеризует свойство графитовых частиц. Следовательно, обнаруженный в данном

случае эффект смещения линий можно объяснить только присутствием каких-либо посторонних фаз, например присутствием окисленного графита. Окисленные формы графита принято относить к группе соединений с внедрением атомов в межслоевой промежуток по оси «с» [3]. Увеличение межплоскостного расстояния по этой оси эквивалентно появлению внутренних краевых напряжений в кристаллах. Такое состояние является неустойчивым и при нагревании через ряд превращений должно разрушаться с образованием отдельных мельчайших кристаллов графита.

Следовательно, на основании измерений параметра «с» элементарной ячейки графита осажденного из КГР-1000...1800 можно предполагать присутствие в исходных материалах и покрытиях (не подвергавшихся термообработке свыше 70⁰С) трех фаз: кристаллического и аморфного графитов, а также окисленной формы графита. Как будет показано ниже, это дает ключ к объяснению термограмм пропитанного растворами КГР-1000...1800 базальтового картона.

Рентгенограммы базальтового картона с покрытием КГР-1700 и без покрытия приведены на рисунок 5.4.

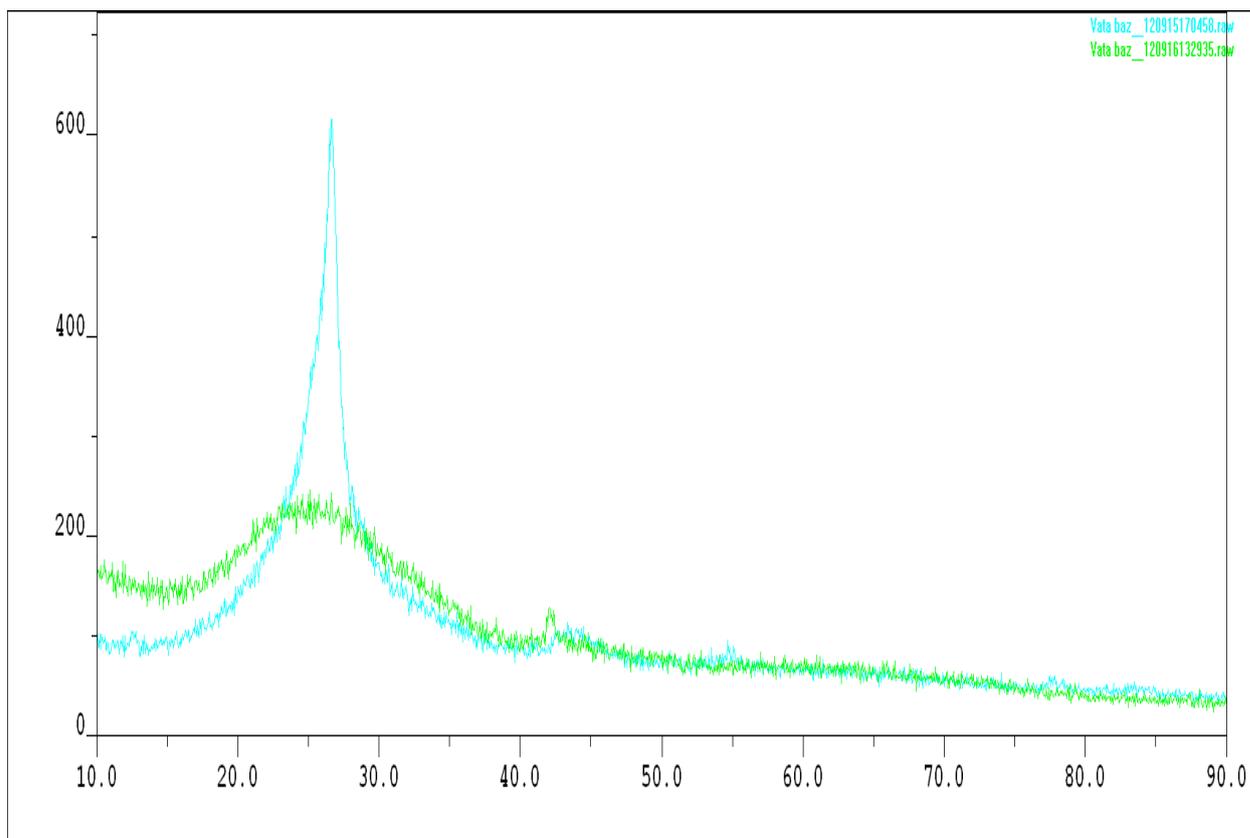


Рисунок 5.4. Рентгенограммы базальтового картона без покрытия (зеленый цвет) и с покрытием из спиртового раствора КГР-1700 после термообработки (голубой цвет).

Из представленных рентгенограмм видно, что базальтовый картон состоит из рентгеноаморфных волокон и незначительного (менее 1 мол.%) количества кристаллических фаз (по-видимому, входящих в состав связки). После пропитки рентгенограмма показывает присутствие кристаллической фазы графита. Эта рентгенограмма после вычитания фона, вычитания рентгенограммы подложки и соответствующей математической обработки позволяет уверенно выполнить фазовый анализ. Данные рентгенофазового анализа приведены в таблице 5.6 и на рисунке 5.5.

Таблица 5.6. Данные рентгенофазового анализа покрытия на базальтовом картоне

Угловое положение 2-Тета (Cu K α)	Межплоскостное расстояние d .	Интенсивность I имп/с.	Ширина	Достоверность
26.464	3.3653	433	1.073	100%
43.436	2.0817	17	1.208	95.6%

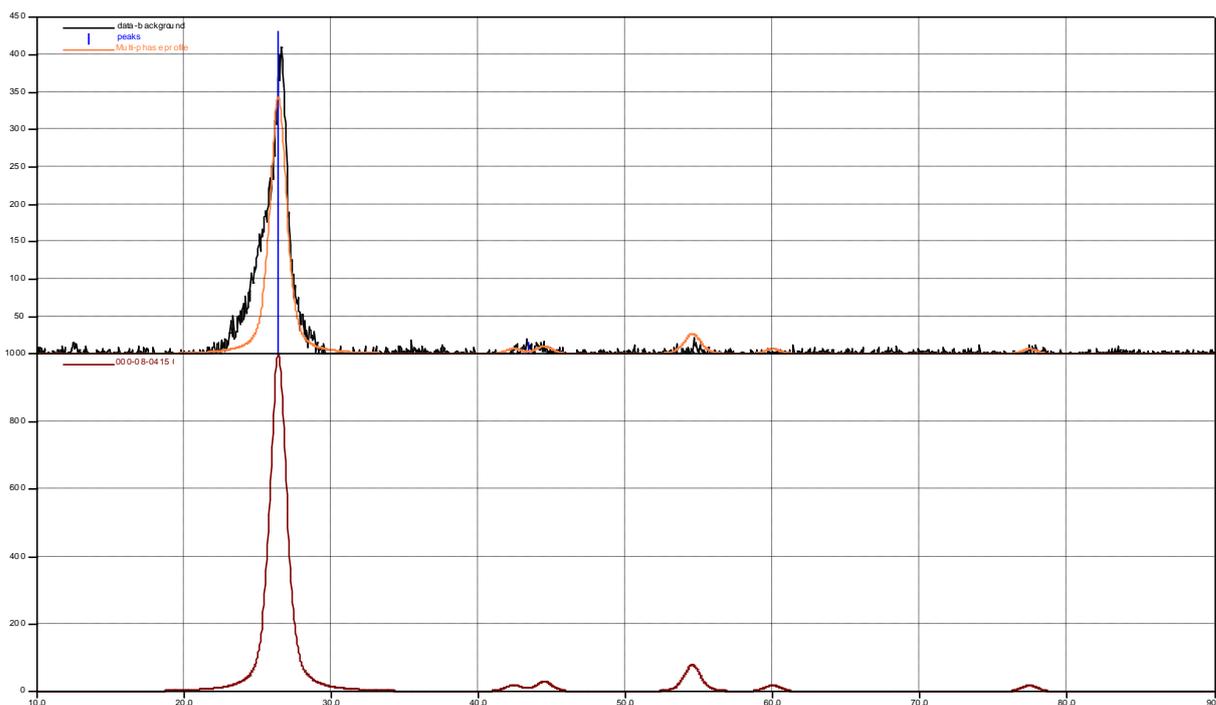


Рисунок 5.5. Рентгенограмма углеродного покрытия на базальтовом картоне после вычитания фона (вверху черный цвет) с наложением линий рентгенограммы эталона (вверху красный цвет). Внизу рентгенограмма эталона графит карточка PDF Number 000-08-0415.

5.3. Термографическое исследование пропитанных раствором КГП материалов.

На рисунках 5.6...5.11 представлены термограммы РПМ на основе базальтового картона с покрытием резистивными пленками из ХАГ. Зеленая сплошная линия (ТГ) на термограммах – кривая потери веса в процентах от массы навески при начальном взвешивании. Соответствующая ось расположена слева от графика. Синяя сплошная линия (ДТА) – кривая дифференциально-термического анализа, отражающая разность температур образца и эталона. Экзотермические эффекты на этой кривой отражаются в виде максимумов, расположенных выпуклостью вверх, а эндотермические – в виде максимумов, направленных выпуклостью вниз. Перегибы на этой кривой соответствуют изменениям теплоемкости или теплопроводности исследуемых материалов в сравнении с эталоном. Штрих-пунктирная малиновая линия ($dTГ$) (расположенная на графиках рядом с кривой потери веса) – дифференциальная кривая потери веса. Эта кривая позволяет обнаружить малозаметные перегибы на кривой ТГ. Аналогичная штрих-пунктирная линия красно-коричневого цвета ($dДТА$) отражает изменение дифференциальной зависимости от кривой разности температур образца и эталона. Эта кривая обеспечивает наглядность при анализе перегибов на кривой ДТА. Соответствующие масштабные оси расположены на рисунках термограмм справа.

Анализ термограмм основывается на результатах исследования препаратов КГР-1000...1800 на лазерном анализаторе размеров частиц и данных поставщика (ЮЛСЕМ-Интернэшнл, г.Электроугли) о химическом составе материалов: количестве и природе функциональных групп, массовой доле графита в коллоидном растворе и др..

На термограмме образца базальтового картона, пропитанного раствором КГР 1700 в изопропиловом спирте (рисунок 5.6), видно несколько экзотермических эффектов, сопровождающихся потерей массы. Интерпретировать полученные результаты термографического анализа можно, если принять во внимание процессы, происходящие в графитовом покрытии на базальтовом картоне, приводящие к изменению теплофизических характеристик образцов. Нагревание до 197°C не сопровождается какими-либо заметными эффектами. При $197...205^{\circ}\text{C}$ наблюдается начало химических процессов в графитовом покрытии. Это экзотермические реакции между функциональными группами активированного химически способом графита, сопровождающиеся выделением продуктов конденсации CO , H_2O , CO_2 и соответствующей потерей веса образца. По мере формирования покрытия, выделение газов замедляется, и на кривых ТГ и ДТА наблюдаются прямолинейные участки. Значительный наклон ДТА свидетельствует о низкой теплопроводности минеральной ваты по сравнению с материалом эталона. Следующий перегиб на кривых при

температурах 347...350⁰С можно объяснить началом низкотемпературного процесса окисления наиболее реакционно-способных частиц графита. Эта реакция сопровождается образованием углекислого газа (для этого задана продувка воздухом со скоростью 50 мл/мин) и выделением значительного количества тепла. Фактически это процесс окончательного формирования высокотемпературного покрытия, который заканчивается при 400⁰С. В ходе этого процесса наиболее активная часть графитового слоя выгорает, а оставшаяся – вжигается в основу. На кривых ТГ и ТДА в этой области наблюдается резкий излом.

Охлаждение образца после достижения 400⁰С не сопровождается потерей массы и на кривых ТГ и ДТА термические эффекты отсутствуют, за исключением перелома, связанного с выключением нагрева печи. График, иллюстрирующий зависимость температуры (Т), ТГ, ДТА и *d*ДТА от времени показан на рисунке 5.7. Линия температуры выделена красным пунктиром, соответствующая масштабная шкала находится справа от графика. Температурная кривая отражает практически линейную зависимость температуры от времени. Это обеспечивается регулируемой автоматически продувкой печи воздухом.

На термограмме образца базальтового картона, пропитанного раствором КГР 1800 в воде (рисунок 5.8), видны экзотермические эффекты, сопровождающиеся значительной потерей массы (до 78% от массы первоначальной навески). Эти процессы имеют различную природу, что отражается на дифференциальных кривых *d*ТГ и *d*ДТА в виде максимумов и минимумов. По существу, это такие же процессы, что и у КГР 1700, однако они протекают с большей интенсивностью и с большим тепловым эффектом. При этом обращает на себя внимание тот факт, что химические реакции между функциональными группами начинаются при более высокой температуре, что объясняется влиянием водного растворителя на осаждение ХАГ. Углеродное покрытие из водного раствора не имеет достаточной плотности, частицы менее плотно прилегают друг к другу в слое и химическая реакция между функциональными группами начинается при более высоких температурах. Это приводит к наложению экзотермических эффектов реакций функциональных групп и окисления субмикронных частиц ХАГ. Существование двух экзотермических процессов видно только при рассмотрении дифференциальной кривой *d*ДТА. Доля частиц менее 0,1 мкм в КГР-1800 больше, чем в КГР-1700, что является причиной быстро протекающего процесса окисления, сопровождающегося 22%-ной потерей массы при нагревании до 400⁰С. С другой стороны, окисление заканчивается по температуре раньше, о чем свидетельствует перегибы на кривых ТГ и ДТА и максимумы на дифференциальных кривых.

Термограмма при охлаждении образца КГР-1800 (водный) после достижения 400°C также как и у КГР-1700 (спиртовой) не сопровождается потерей массы и на кривых ТГ и ДТА термические эффекты отсутствуют (за исключением перелома, связанного с выключением нагрева печи). График, иллюстрирующий зависимость Т, ТГ, ДТА и $d\text{ДТА}$ от времени показан на рисунке 5.9.

На термограмме образца базальтового картона, пропитанного раствором КГР-1000 в воде (рисунок 5.10), химические реакции между функциональными группами не проявляются. Это объясняется относительно небольшим количеством функциональных групп, реакция между которыми не обеспечивает значительного экзотермического эффекта. На этой термограмме виден экзотермический эффект, сопровождающийся относительно небольшой потерей массы (до 5% от массы первоначальной навески). Доля частиц менее 0,1 мкм в КГР-1000 не велика, что является причиной медленно протекающего процесса окисления, сопровождающегося относительно небольшой потерей массы при нагревании до 400°C .

Термограмма при охлаждении образца КГР-1000 (водный) после достижения 400°C аналогична уже описанным для материалов КГП. Термические эффекты - за исключением перелома, связанного с выключением нагрева печи - отсутствуют. График, иллюстрирующий зависимость Т, ТГ, ДТА и $d\text{ДТА}$ от времени показан на рисунке 5.11.

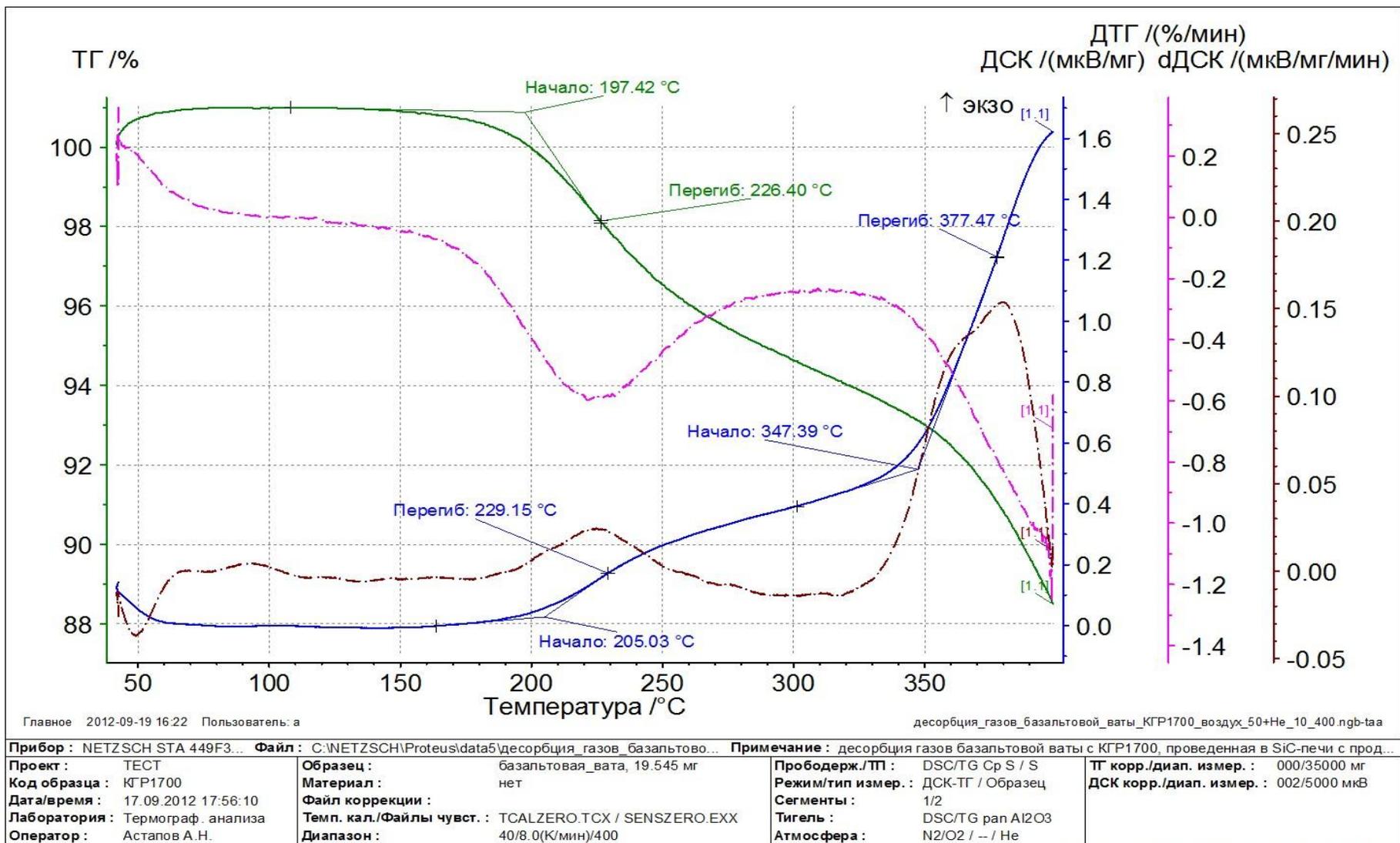


Рисунок 5.6. Термограмма базальтового картона с пропиткой спиртовым раствором КГР 1700 после сушки при 60°C.

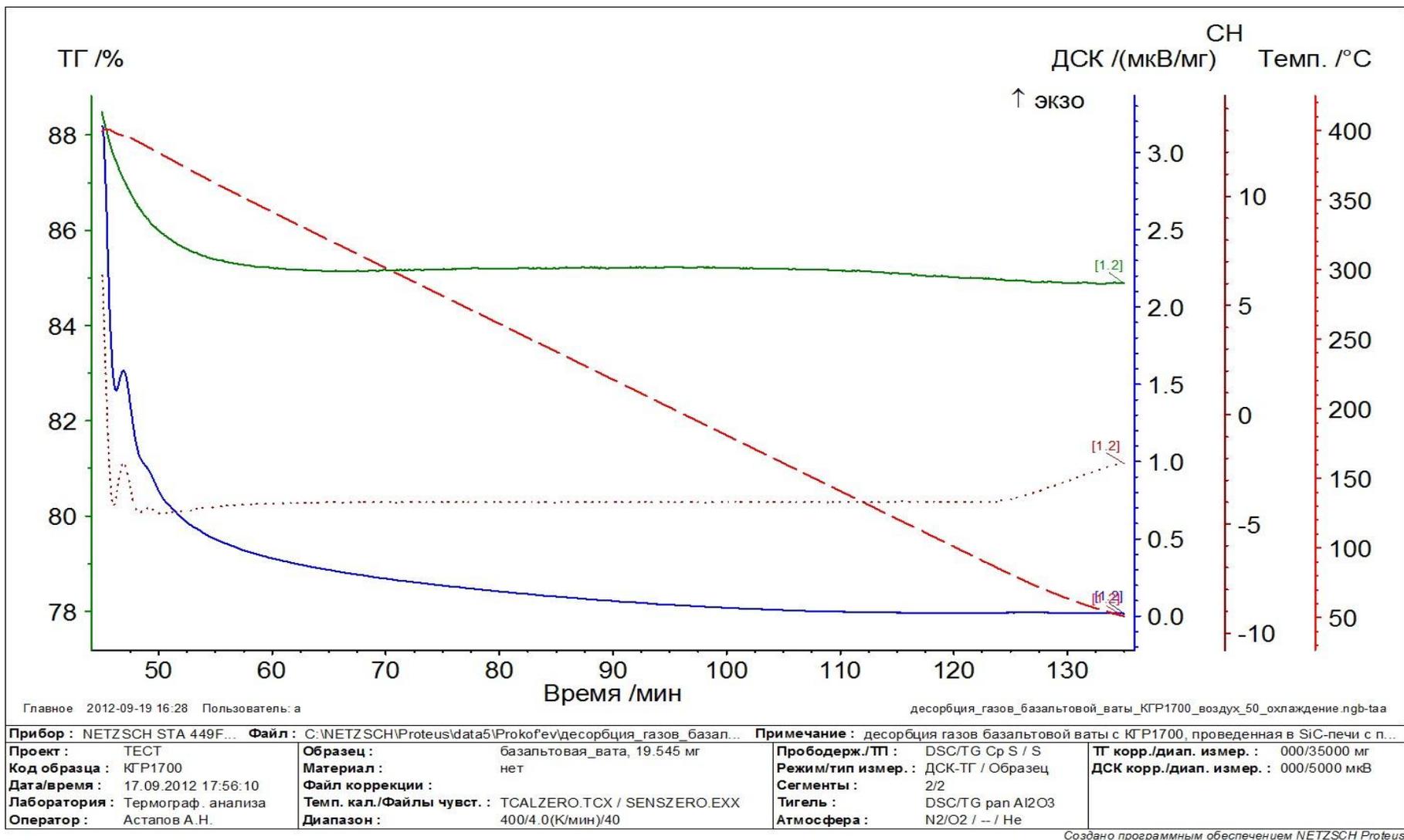


Рисунок 5.7. Охлаждение базальтового картона с пропиткой спиртовым раствором КГР 1700 после нагрева до 400⁰С.

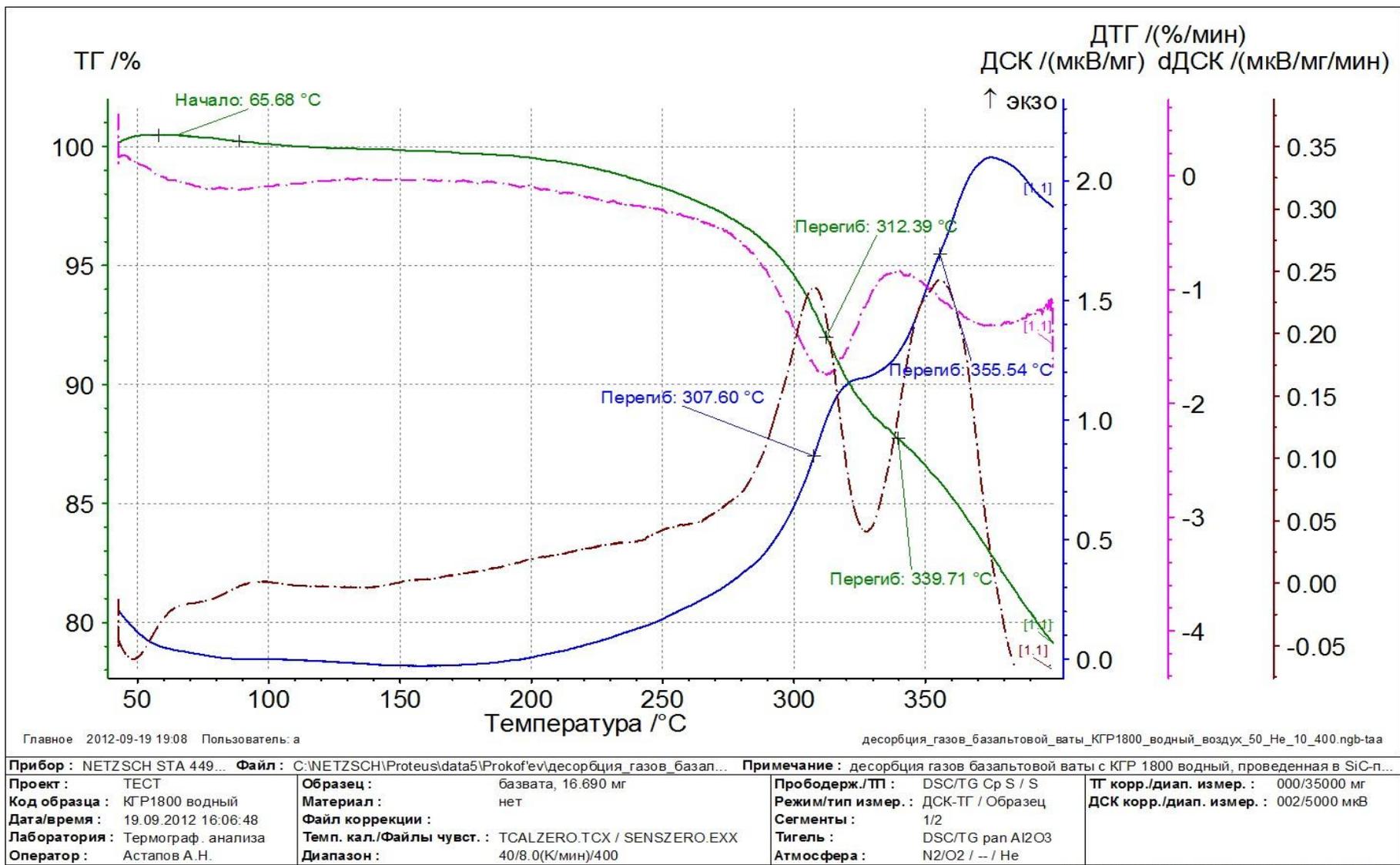


Рисунок 5.8. Термограмма базальтового картона с пропиткой водным раствором КГР 1800 после сушки при 60°C.

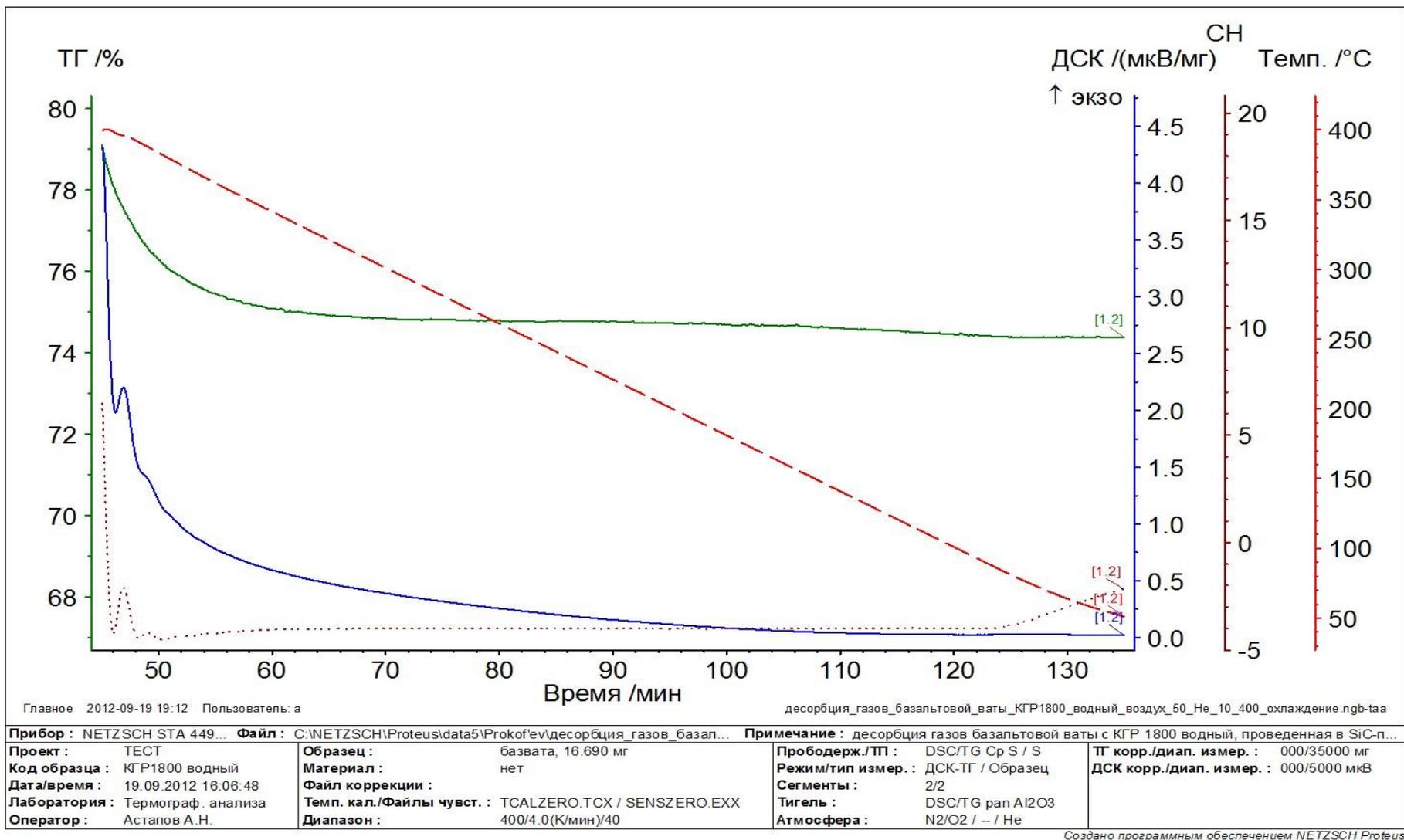


Рисунок 5.9. Охлаждение базальтового картона с пропиткой водным раствором КГР 1800 после нагрева до 400°C.

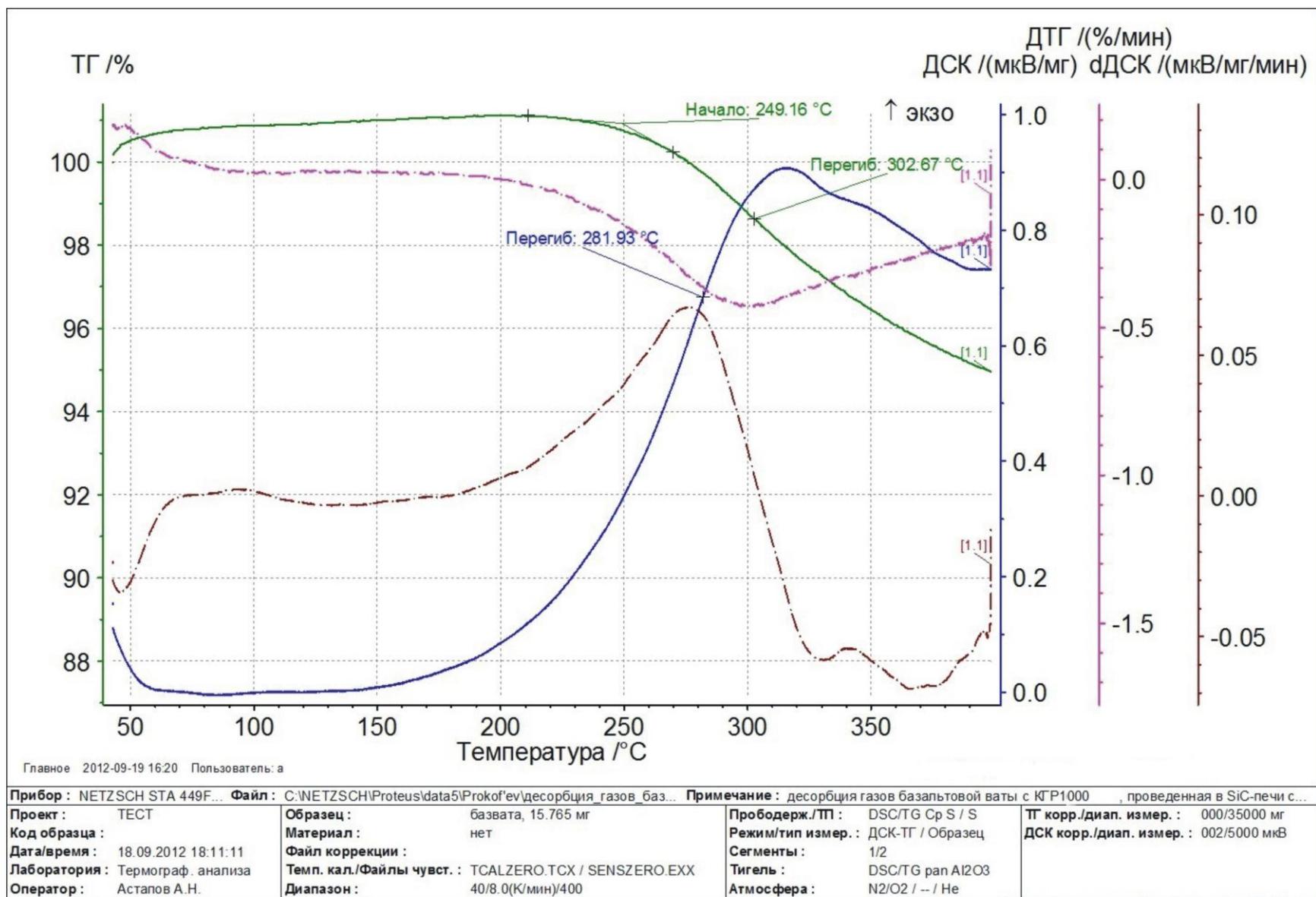


Рисунок 5.10. Термограмма базальтового картона с пропиткой водным раствором КГР-1000 после сушки при 70⁰С.

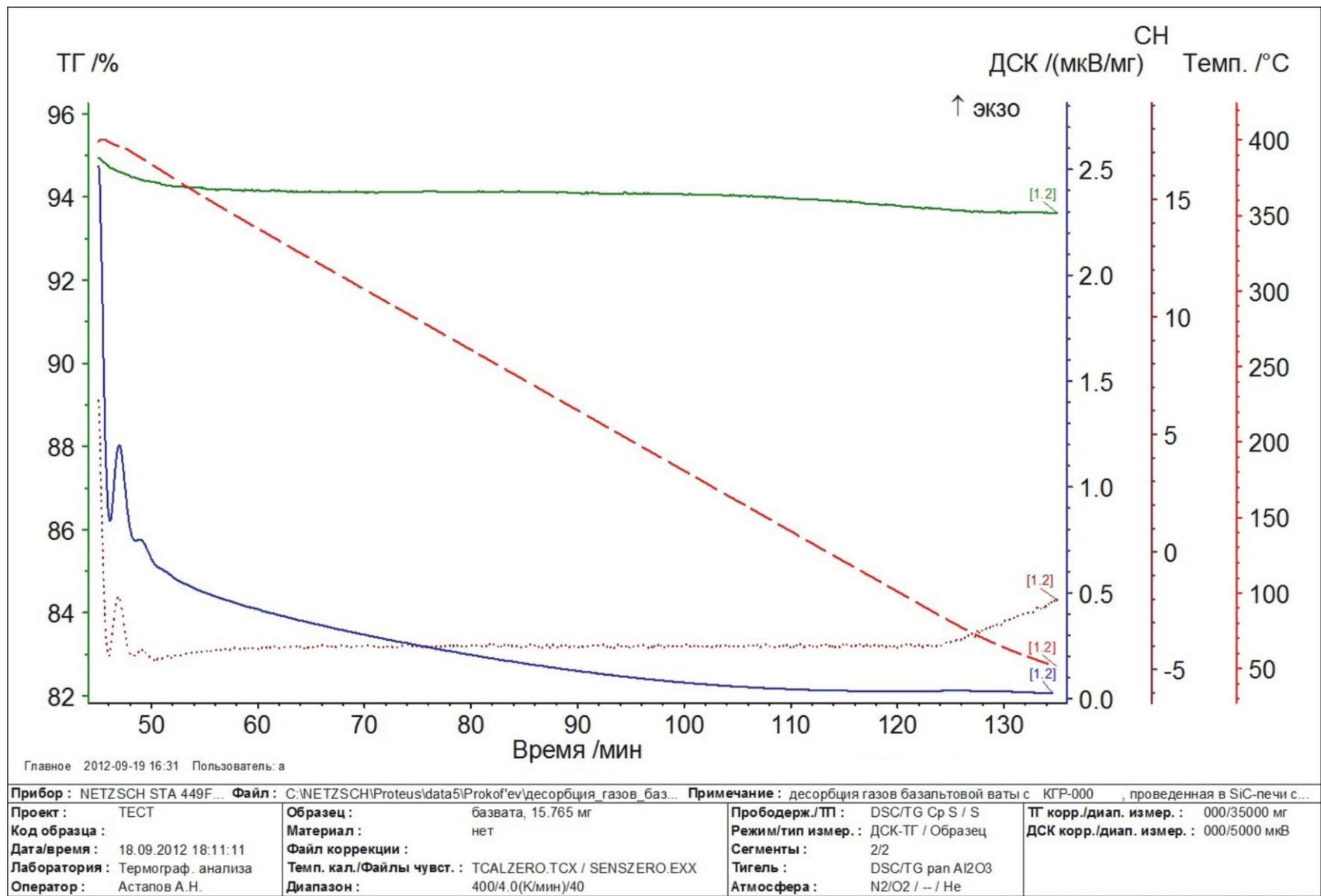


Рисунок 5.11. Охлаждение базальтового картона с пропиткой водным раствором КГР-1000 после нагрева до 400⁰С.

ГЛАВА 6. ИЗГОТОВЛЕНИЕ НОВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ.

6.1. Исследование способа изготовления высокодисперсного препарата графита для покрытий на ультратонких стеклянных волокнах.

В настоящем разделе рассматривается способ получения устойчивых дисперсий в водных и водно-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.

Сущность способа состоит в том, что для обеспечения возможности нанесения покрытий в щелочной среде графит подвергают мокрому размолу и стабилизируют водную дисперсию раствором аммиака (гидроокиси аммония NH_4OH) [82]. После размолы в мельнице углеродная масса состоит из агломератов частиц и дефектных кристаллов, имеющих трещины и надломы, что создает условия для их отделения в жидкой фазе. Диспергирование в жидкой среде происходит, так как графит имеет поликристаллическую структуру и разрушается по границам или дефектам кристаллов. В жидкой фазе после механического воздействия, при условии хорошего смачивания, разрушение происходит под действием внутренних напряжений в поликристаллической массе. В тоже время, для наиболее мелких частиц возможен обратный процесс - агломерация, которая снижает поверхностную энергию отдельных частиц за счет энергии межкристаллитного взаимодействия. Снизить удельную свободную энергию поверхности кристаллитов удастся добавлением аммиака в слабом спиртовом растворе, а отделить чешуйчатые частицы графита в местах надломов и обеспечить межслоевое расщепление - путём воздействия ультразвуком. Для дальнейшего расщепления частиц графита пластинчатой формы по слоям и увеличения анизотропии (соотношения размеров частиц в плоскости к их толщине) мокрого размолы и кавитации недостаточно. Для эффективного расщепления частиц графита по слоям процесс ведут в присутствии перекиси водорода и йода. Можно предположить, что молекулы перекиси водорода и йода в условиях слабого внешнего электрического потенциала активируют торцевые границы частиц, где межслоевые связи ослаблены. Дальнейшее расщепление происходит под воздействием кавитации и адсорбции на

поверхности аммиака и йода. Адсорбция приводит к локальному повышению концентрации адсорбата в микротрещинах. В результате в микротрещинах возникает осмотическое давление растворителя, что сопровождается дальнейшим расширением дефектов и снижению сцепления частиц друг с другом. Одновременное и длительное воздействие всех указанных факторов приводит к значительному изменению соотношения сторон частиц графита, увеличению удельной поверхности и образованию устойчивой к оседанию дисперсии в щелочном водно-спиртовом растворе [82]. Представленные выше соображения послужили основой для разработки оригинального способа получения графитового препарата с высоким соотношением условного диаметра углеродных частиц в плоскости к их толщине.

Для решения этой задачи выполнены экспериментальные исследования с целью выбора оптимального режима ультразвукового воздействия и поиска условий электрохимической активации частиц графита в присутствии перекиси водорода и йода. Таким образом, 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.

По сравнению с [63] разработанный в настоящей работе способ, позволяет активировать частицы графита в щелочной среде, отличается условиями ультразвукового воздействия, применением перекиси водорода в сочетании с йодом и концентрациями компонентов при проведении процесса.

Препараты получали в ультразвуковой (УЗ) ванне в виде фторопластового стакана 500 мл с вертикально расположенным активатором Hielscher Ultrasonics UP100H при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Мощность генератора подбирали таким образом, чтобы в ванне в течение всего процесса работы наблюдалась устойчивая кавитация. Положительный полюс источника постоянного тока ВИП 010 подавали на расположенный в стакане кольцевой платиновый электрод. Отрицательный полюс закрепляли на активаторе. В процессе УЗ обработки 1 раз в час подливали по 10 мл. 3%-ого раствора перекиси водорода. Фторопластовый стакан закрывали крышкой, но рядом с активатором был зазор, по этой причине в процессе обработки за счет нагревания раствора при обработке ультразвуком происходило его незначительное испарение. Воздействие осуществляли в течение 6-ти часов с обеспечением в обрабатываемой среде режима акустической кавитации на резонансной частоте ≈ 30 кГц. В качестве исходного графитового сырья для активации использовали водно-аммиачную дисперсию ВКГС-0 производства ООО «Коллоидные графитовые

препараты» (г.Воскресенск). ВКГС-0 относится к группе коллоидно-графитовых смазочных материалов на водной основе для горячей штамповки. В соответствии с [82] препарат ВКГС-0 разбавляли в различных соотношениях 3%-ным раствором перекиси водорода, добавляли, водный аммиак 25 % масс., ч.д.а. (ГОСТ 3760-79 Сигма-Тек) в количестве, достаточном для стабилизации дисперсии. Затем с помощью аналитической бюретки с точностью до 0,1 мл. приливали этиловый или изопропиловый спирт и 5%-й спиртовой раствор йода в иодиде калия из ампул для наружного применения (в медицине). После смешивания растворов увеличивали мощность УЗ активации до появления кавитации и подавали напряжение от источника постоянного (И.П.) тока. Условия, при которых проводился процесс, отражены в таблице 6.1. Объёмные проценты, использованные при смешивании растворов, переведены в массовые проценты, показанные в таблице.

Таблица 6.1 - Концентрации реагентов в % по массе дисперсий.

№ п/п	Раствор ВКГС-0	Перекись водорода,	Спирт,	Йодная наст.,	Аммиак водный,	Всего доб.	Вода	Напряжение ист.пит
	масс.%	масс.%	масс. %	масс.%	масс.%	масс.%	масс. %	В
1	12,49	1,27	6,51	0,02	1,01	21,31	78,69	0,6
2	10,08	1,54	6,50	0,02	1,01	19,16	80,84	0,6
3	8,45	1,72	6,49	0,02	1,01	17,69	82,31	0,5
4	6,38	1,95	6,48	0,02	1,03	15,86	84,14	0,5
5	5,12	2,09	6,51	0,02	1,03	14,78	85,22	0,4
6	4,28	2,18	6,51	0,02	1,04	14,04	85,96	0,6
7	8,58	1,75	6,57	0,01	0,69	17,60	82,40	0,3
8	8,58	1,75	6,57	0,01	0,69	17,60	82,40	0,7
9	8,64	1,76	4,50	0,02	1,03	15,96	84,04	0,5
10	8,99	1,83	2,34	0,01	0,73	13,90	86,10	0,5

При проведении процесса, отмеченного под номером 1, в ходе эксперимента обрабатываемая масса быстро загустела, процесс пришлось прервать из-за перегрева раствора вблизи активатора. Дисперсия через сутки оказалась неустойчива, произошло ее разделение. Увеличения дисперсности частиц не обнаружено. Таким образом, при

превышении верхней границы (не более 10 масс.%) концентрации дисперсной фазы раствор теряет коллоидную устойчивость.

Процессы, выполненные при условиях, зафиксированных в таблице 6.1 под номерами 2÷5, обеспечивают повышение дисперсности частиц, что отражено в таблице 6.2.

Условия процессов, приведенные в таблице 6.1 под номерами 6÷10 по разным причинам нельзя признать удачными. В примере 6 из-за низкой концентрации дисперсной фазы полученный раствор нельзя использовать для получения электропроводных покрытий с требуемой электропроводностью. Процесс обработки идет не эффективно вследствие непроизводительного расходования реагентов: перекиси водорода, спирта и аммиака. Размеры частиц при выбранном в процессе активации и при дальнейшем разведении увеличиваются. После обработки материала согласно примеру 7 не обнаружено заметного увеличения дисперсности так как напряжение на электроде менее допустимого предела 0,4 В, эффективность обработки падает.

При напряжении от источника постоянного тока 0,7 В. в процессе обработки ток цепи между электродами существенно увеличился, в конце проведения процесса раствор перегрелся (выше 70°C), произошло частичное оседание раствора в виде плотного осадка на платиновом электроде. Дисперсия оказалась неустойчивой и начала расслаиваться в ходе обработки. В ходе процесса на электроде наблюдалось образование газообразного водорода.

Влияние концентрации спиртового раствора и аммиака отражено в вариантах исполнения 9 и 10. Понижение концентрации этилового спирта менее 5 масс.% привело к увеличению толщины частиц графита за выбранное время обработки, таким образом, ухудшению эффективности процесса. Совместное влияние недостатка спиртового раствора и понижение концентрации аммиака привело к существенному увеличению размеров частиц и неустойчивости (коагуляции, осадению) дисперсии при последующем хранении в течение 5-ти суток.

Планарные размеры частиц (условный диаметр) определяли методом оптической лазерной дифракции на лазерном анализаторе Fritsch Analysette22.

Диаграммы распределения количества частиц в зависимости от их планарных размеров приведены на рисунках 6.1÷6.3. для исходного материала ВКГС и примеров 1 и 3.

Обозначения на рисунке: Линия отражает интегральную массу частиц в зависимости от их размера; столбчатая диаграмма отражает массу частиц данного размера от их общего количества; Meas.Range – диапазон измерений, Pump – скорость движения жидкости; Ultrasonics – интенсивность воздействия ультразвуком в приборе; Mode – средний размер частиц из линейного распределения размеров по массе(размер частиц в котором

сконцентрирована наибольшее число частиц); **Span** – характеристика ширины распределения; **D[4,3]** - средний размер частиц из степенного распределения размеров по массе (размер частиц в котором сконцентрирована масса);

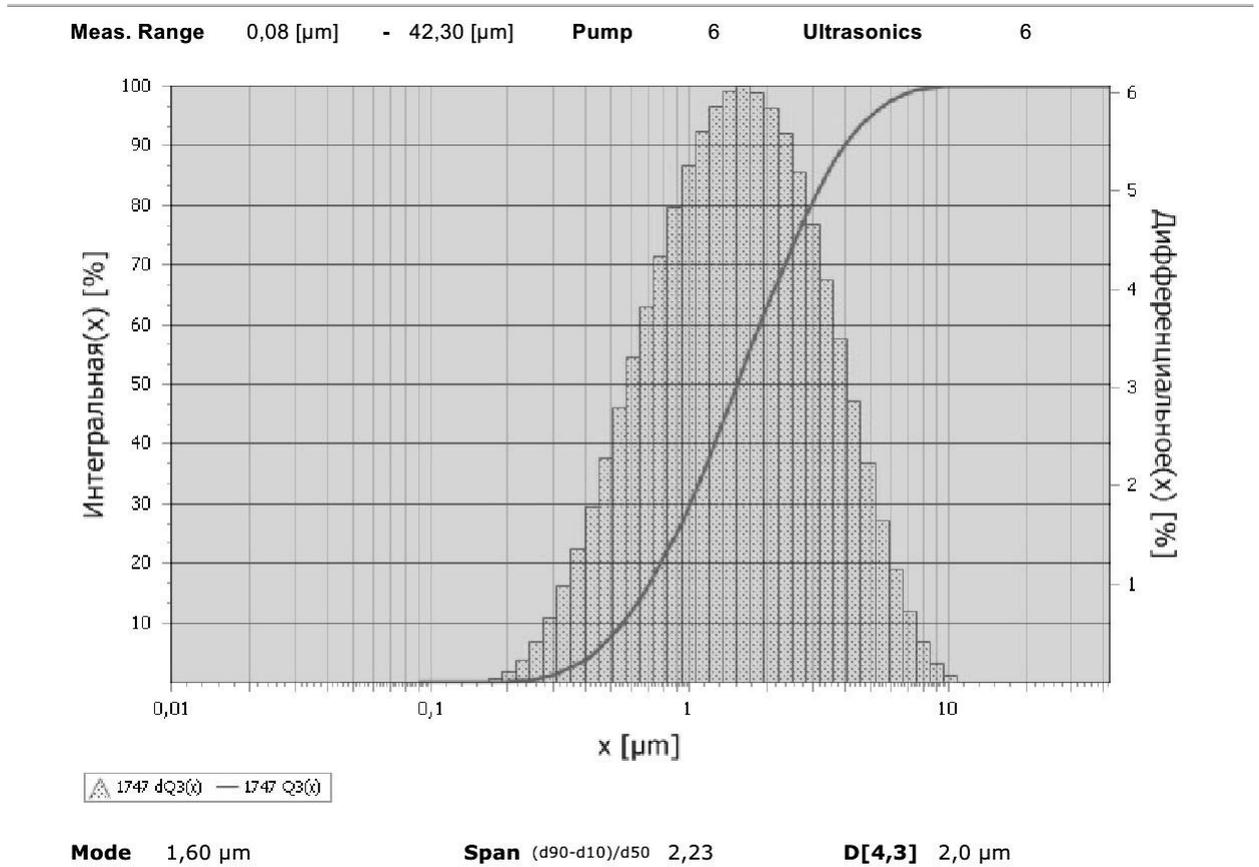
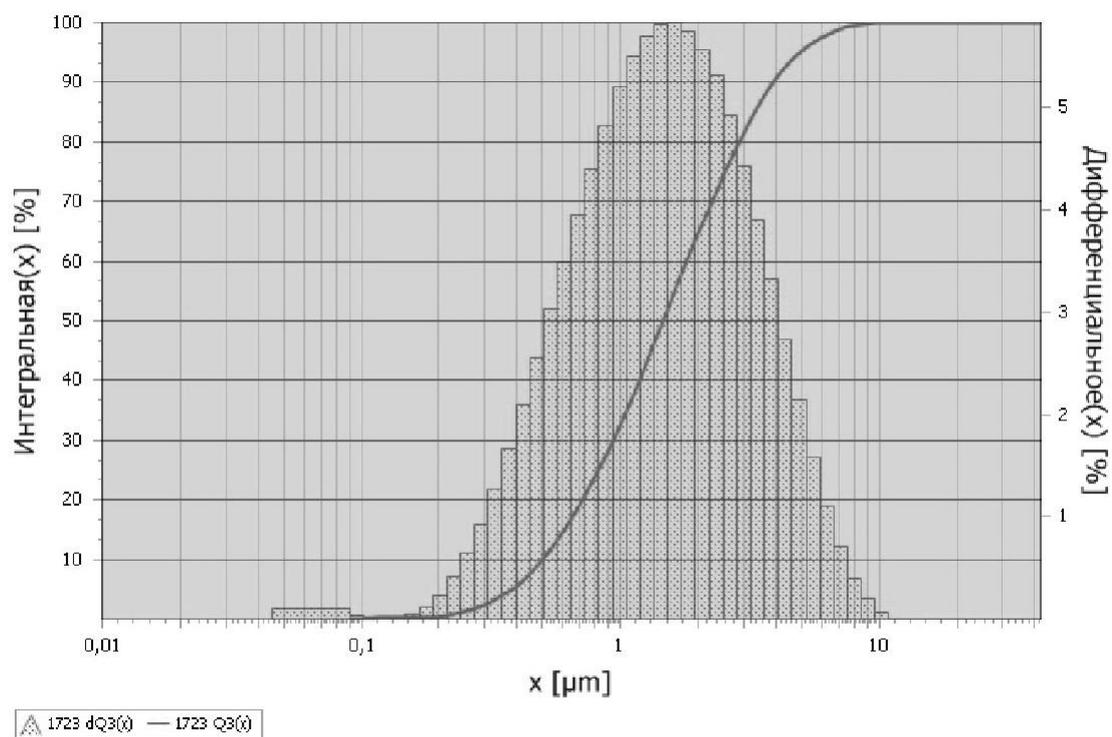


Рисунок 6.1. Данные о дисперсности исходного материала ВКГС-0.

Meas. Range 0,08 [µm] - 42,30 [µm] Pump 6 Ultrasonics 6



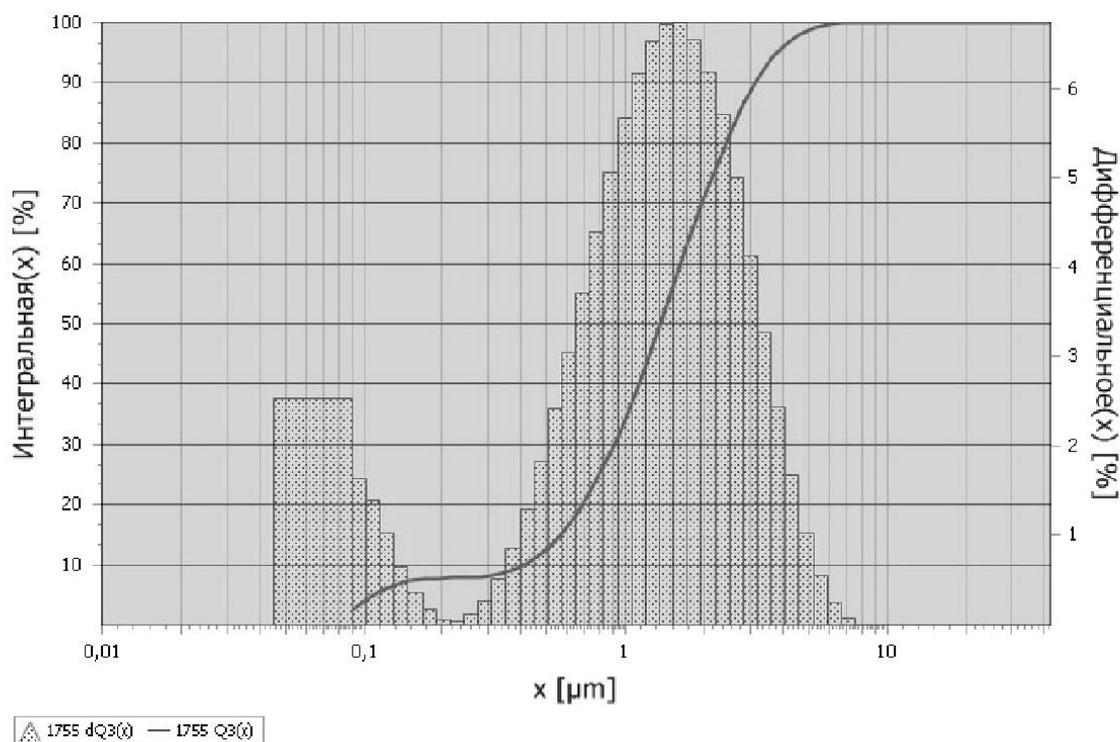
Mode 1,57 µm

Span (d90-d10)/d50 2,33

D[4,3] 1,9 µm

Рисунок 6.2. Данные о дисперсности материала, обработанного по примеру 1 с большим размером частиц.

Meas. Range 0,08 [µm] - 42,30 [µm] Pump 6 Ultrasonics 6



Mode 0,09 µm

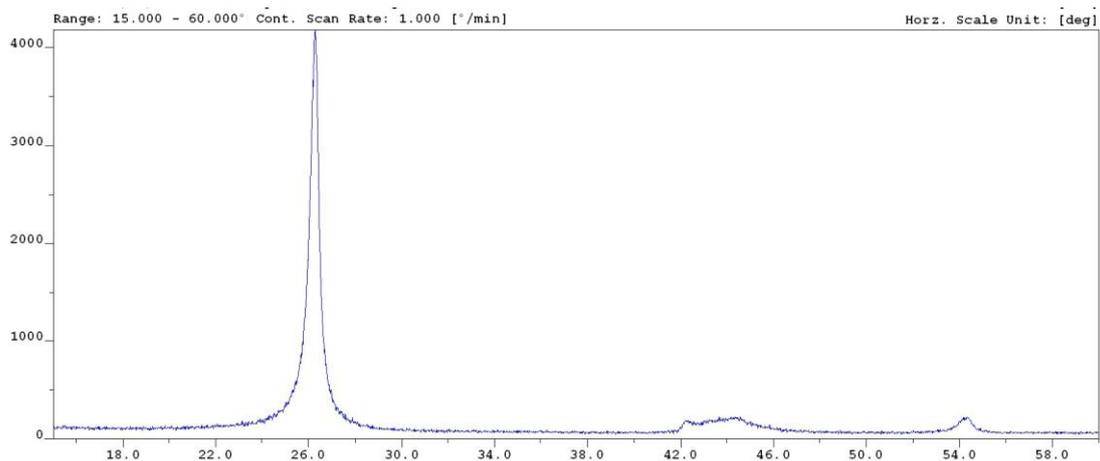
Span (d90-d10)/d50 1,99

D[4,3] 1,6 µm

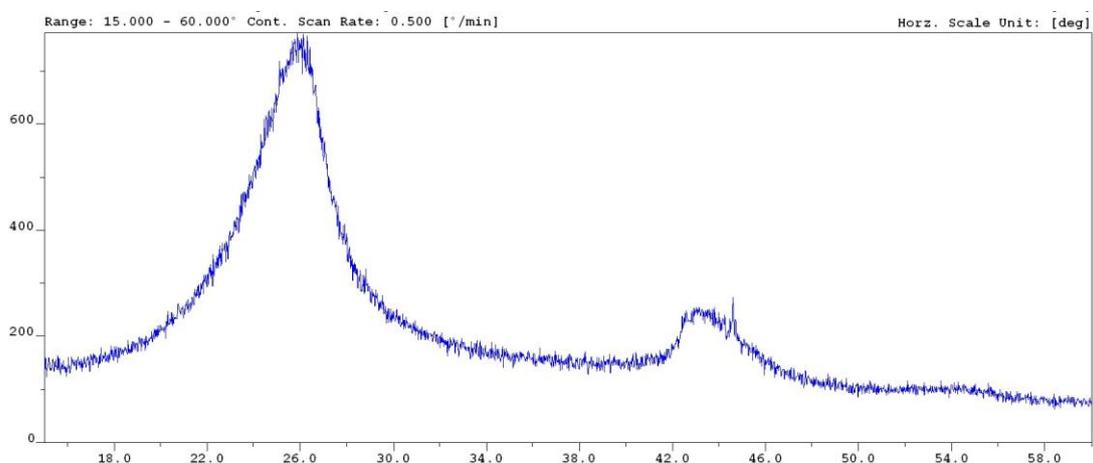
Рисунок 6.3. Данные дисперсности материала, обработанного согласно примеру 3, с резким увеличением соотношения размеров плоской пластины к её толщине.

Условную толщину частиц рассчитывали из данных об уширении рентгеновской линии (002) графита с помощью программы SIROQUANT (расчетная модель Уоррена и Авербаха). Съемку рентгенограмм производили на дифрактометре ALR X'TRA с θ - θ гониометром по Бреггу-Брентано, с медным анодом и полупроводниковым детектором.

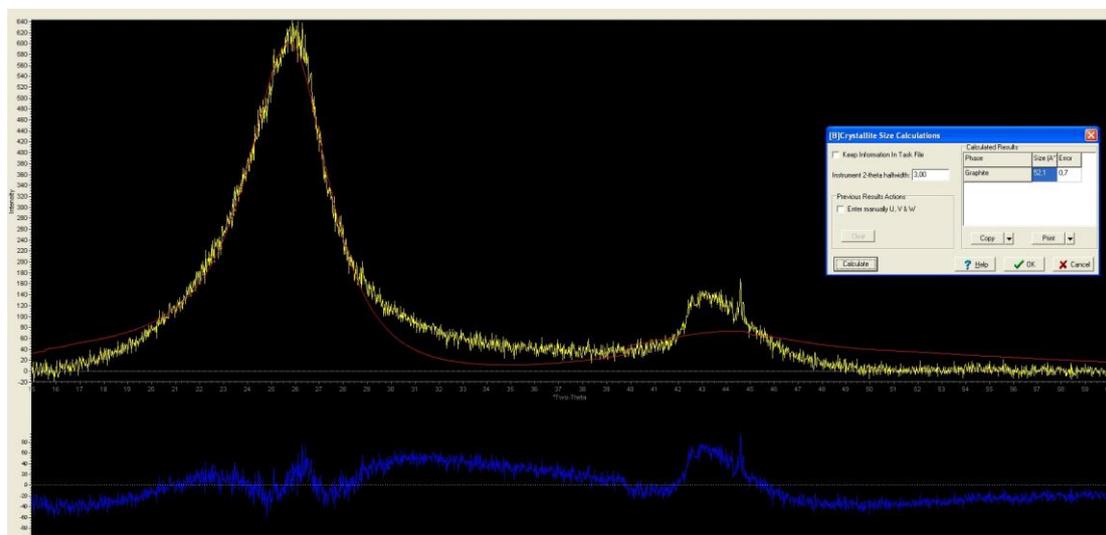
Примеры рентгенограмм ALR X'TRA исходного ВКГС и материала согласно примеру 3 отражены на рисунке 6.4.



а)



б)



в)

Шкалы на дифрактограммах: ось абсцисс градусы 2θ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение); ось ординат интенсивность импульс/секунда.

Рисунок 6.4. Рентгенограммы осажденных частиц графита из дисперсий, а) исходный ВКГС, б) согласно примеру 3, в) согласно примеру 3 с обработкой программой Siroquant.

Таблица 6.2 - Результаты испытаний свойств водно-спиртовых дисперсий

№№/п.п.	Данные Analysette 22				Данные ALR
	Mode, нм	SLSpan, нм	Span, отн.ед.	D[4,3], нм	Толщина, нм
ВКГС-0	1600	520-4000	2,23	2000	100...400
1	1570	470-4000	2,33	1900	70...150
2	105	410-3060	2,00	1640	6...8
3	90	400-3000	1,99	1600	5...8
4	93	405-3000	1,98	1610	5...8
5	91	400-3040	2,00	1630	5...8
6	1030	490-3600	2,30	1850	60...110
7	1430	490-3800	2,35	1880	65...120
8	1580	480-4100	2,35	1940	75...160
9	150	410-3900	2,20	1890	66...170
10	160	420-3900	2,21	1890	67...180

Примечание. Обозначения в табл. 6.2: Mode – средний размер частиц из линейного распределения размеров по массе (размер частиц в котором сконцентрирована наибольшее число частиц); Span – характеристика ширины распределения; D[4,3] - средний размер частиц из степенного распределения размеров по массе (средний размер частиц в котором сконцентрирована масса); SLSpan - размер частиц в слоевой плоскости.

Как видно из приведенных данных, разработанный способ обеспечивают достижение поставленной задачи получения устойчивой водно-спиртовой дисперсии с существенным уменьшением толщины графитовых частиц до размеров, необходимых при работе с ультратонким стеклянным волокном. К существенным достоинствам данного способа следует отнести низкие концентрации активирующих реагентов, отсутствие вредных испарений в процессе активации и безопасность электрического потенциала на электродах. Это отличает способ от вариантов активации в кислой среде или использования окисленных графитов в качестве полупродуктов.

В тоже время, следует отметить, что активированные этим способом коллоидно-графитовые препараты, имеют меньшую насыщенность функциональными группами. Это снижает коллоидную устойчивость при длительном хранении, не позволяет использовать активированный по данному способу препарат для формирования пленок на неполярных пластиках и т.д.

Использование графитовой дисперсии по разработанному техническому решению для нанесения покрытий на стеклянные волокна обеспечивает высокую термостойкость покрытия, расширение диапазона рабочих температур и возможных применений радиопоглощающего материала при сохранении эффективности поглощения радиоизлучений.

6.2. Исследование способа нанесения наноразмерных частиц графита на минеральные волокна.

В процессе выбора вариантов создания покрытий на различных типах волокон с целью получения термостойких материалов рассматривали различные варианты волокнистых подложек. В качестве одного из вариантов предполагали использование кварцевых термостойких нитей. Предполагалось, что после нанесения покрытия с малым количеством связки непосредственно на нить с замасливателем можно будет произвести термообработку и получить термостойкую нить. Однако термостойкое покрытие получить не удалось. Тем не менее, было получено покрытие с высокой электрической проводимостью на погонный метр длины нити. Такую нить можно использовать в атмосферных условиях с целью создания различных устойчивых к влаге радиопоглощающих материалов. Исследование относится к способу нанесения электропроводящего состава из химически активированных наноразмерных частиц графита, диспергированных в органическом связующем на подложку из минеральных волокон [84]. В качестве основы используются кварцевые волокна, на которых разработанный способ обеспечивает требуемую электропроводность и механические свойства композиционной нити. Исследуемый способ предназначен для создания не горючих и устойчивых к атмосферным условиям РПМ с заданными радиофизическими свойствами на основе минеральных волокон.

В настоящем исследовании для изготовления электропроводящей нити использовали коммерческий материал, полученный по описанной выше технологии горячего окисления в растворе серной и азотной кислот в течение 3-х часов (КГР1000), производства ЮЛСЭМ Интернешнл и различные марки поливинилбутираля (ПВБ).

Для повышения механической прочности и снижения горючести в качестве основы композиционной нити выбраны стеклянные волокна марок ВМП промышленного изготовления НПО «Стеклопластик». Выбор оптимального покрытия для создания резистивного слоя на поверхности волокна является основной задачей настоящего исследования. Углеродные наполнители отличаются друг от друга размером и формой частиц и их агрегатов, химическим составом поверхности и рядом других показателей. Влияние этих показателей на электропроводность композиции, как указано в обзоре

литературы, не тривиально. Прежде всего, это обусловлено многообразием структурных форм технического углерода и сложным характером взаимодействия углеродного наполнителя и полимерного связующего.

В соответствии с методикой, изложенной в патенте [84], для оценки влияния истирания покрытия стеклянную нить с покрытием пропускали через зажим с наклеенным фетром с одной стороны и деревянной шероховатой поверхностью - с другой. Протяжку осуществляли для каждого отрезка в 50 см. 10 раз в разных направлениях (по 5 раз в каждом направлении). Трение нити в зажиме регулировали так, чтобы усилие протяжки у нитей разной толщины было одинаковым. В результате испытаний при плохой адгезии покрытия в стекловолокно на фетре собирались обломки стекло волокон, составляющих стеклянную нить. До и после протяжки определяли сопротивление электрическому току и изменение массы нити.

Влияние изгибных деформаций и изломов определяли путем накручивания нити на стеклянный стержень (стеклянную палочку) небольшого радиуса (3,5 мм). Нить заданной длины 10 см накручивали вручную на стержень 4 раза и производили измерения погонного сопротивления до и после этой операции.

Исследования микроструктуры поврежденных и исходных нитей производили на бинокулярном микроскопе МБС-10 при кратности объектива $\times 2$, $\times 4$, $\times 7$. Взвешивание нитей выполняли на аналитических весах ВЭЛ-200 с точностью ± 2 мг. Для определения удельных характеристик нитей с покрытиями взвешивали суммарно в кусках 3 м нитей. Измерения длин производили на метровой железной линейке ГОСТ 432-56. Геометрические измерения толщин нитей выполнили на микрометре по ГОСТ 4381-80 зав. №31421 с ценой деления шкалы 2 мкм.

Оптимальные условия нанесения графитового покрытия определяли путем подбора удельной поверхности исходного графита, дисперсионной среды графитовой суспензии, концентрации твердой фазы в суспензии, толщины покрытия, условий сушки и условий ультразвукового воздействия в процессе нанесения покрытия на стеклонить. Кроме того, произведен выбор стеклонити с заданными свойствами.

Дисперсность исходного графитового порошка, подвергаемого химической активации методом, изложенным в работах [46, 47], подобрали согласно данным, которые показывают, что, с одной стороны, увеличение длительности вибрационного размола свыше 3-х часов, тем выше его электрическое сопротивление. С другой стороны, чем выше удельная поверхность порошков, тем выше выход годного (выход активированного графита в

суспензию). В этой связи был выбран материал из Тайгинского графита трехчасового вибропомола (ТО-3), после химической активации в смеси серной и азотной кислот.

Для получения прочной электропроводящей пленки с нужным электрическим сопротивлением и хорошей адгезией к стеклу, регулировали толщину покрытия. Для этого выполнены экспериментальные исследования влияния концентрации ТО-3 в КГП и специальных добавок (загустителей, пластификаторов и др.) на электрическое сопротивление и механические свойства стеклонитей, получаемых протяжкой через комбинированный раствор.

В качестве основы (в большей части экспериментов) использовали волокна ВМПС8-29×1×2(100)-4С диаметром 8÷10 мкм. Покрытия из суспензий активированного графита получали на установке, включающей ванну пропитки, снабженную рамкой для натяжения нити в растворе, две катушки, приводимые в движение электродвигателем с редуктором и трубчатую электропечь с кварцевым вкладышем длиной 50 см. (для сушки). Скорость протяжки нити равнялась 0,9 м/мин. Температура воздуха на выходе из печи +90°С÷+190°С. Температура стенки печи изменялась при этом от 150 до 310°С.

Конструкция установки для пропитки стекловолокна близка к конструктивному варианту, изложенному в [67] и/или в [65]. Исходная стеклянная нить с подающей бобины поступает для пропитки в ванну с раствором полимерного резистивного материала. Из пропиточной ванны нить проходит через ультразвуковую насадку и отверстие фильеры с оптимальной скоростью протяжки нити 0,9-1 м/мин. После прохождения пропитанной нити через фильеру она попадает в зону нагрева трубчатой печи, где при температуре с градиентом от «теплой» к «горячей» зоне от 90 до 190°С осуществляется ее сушка. Готовая резистивная нить сматывается на приемную бобину (рисунок 6.5). Схема нанесения резистивного слоя содержит дополнительный блок ультразвукового воздействия.

Влияние размеров ограничивающей фильеры отрабатывалось на растворах различной вязкости и состава. Экспериментальное исследование этого вопроса позволило установить понятные закономерности. Минимальный диаметр фильеры не может быть меньше или равен диаметру волокна. В этом случае происходит быстрое засорение фильеры обломками волокон стекла. Увеличение диаметра фильеры позволяет увеличить электропроводящий слой на поверхности. Увеличение слоя покрытия, соответственно, обеспечивает снижение его электрического сопротивления. Однако при этом увеличивается повреждаемость при истирании и изгибе. Для экспериментальных работ была выбрана фильера, равная трем диаметрам волокна.

Как уже обсуждалось в обзоре литературы, стеклонити, выпускаемые промышленностью покрыты замасливателем (это улучшает условия скольжения волокон в нити в условиях, перегибов при изготовления стеклотканей). В современном производстве кварцевых и алюмоборосиликатных нитей преимущественно используются кремнийорганические замасливатели, которые трудно удалить путем нагревания или смывки. Фактически это потребовало разработки способа нанесения покрытия не на стеклонить, а на тонкий слой замасливателя - полиметилсилоксана. Практические эксперименты по выбору нити были выполнены из образцов следующих марок промышленных стеклонитей: ВМПС-6-14,4-2×2-78; ВМПС-8-29×2×1; ВМПС8-29×1×2(100)-4С. Исходная нить ВМПС8-29×1×2(100)-4С во всех случаях показала наилучшие свойства. Исходя из этих (предварительных) наблюдений дальнейшие эксперименты выполнены с нитью ВМПС8-29×1×2(100)-4С.

Ультразвуковая установка малой мощности, использованная при пропитке, состояла из генератора синусоидального электрического сигнала переменной частоты, ультразвукового резонатора и ячейки с активатором из нержавеющей стали. К пластине активатора припаян направляющий нить элемент, выполненный в виде желоба шириной 1 мм со слегка скругленными по ширине и по длине краями. Такая форма обеспечивала протаскивание стеклонити без задиров на краях активатора. Ответная часть измерителя в виде плоской пластины прижималась сверху, касаясь раствора и края стеклонити. Генераторная часть и осциллографический измеритель ИЧЗ-2 обеспечивали возможность регулировать частоту, мощность сигнала и одновременно контролировать условия ультразвукового воздействия. Частоту генератора находили из условия устойчивого резонанса между пластинами (формирования стоячей волны) при протаскивании стеклонити, смоченной раствором, по желобу.

В таблице 6.3 отражены варианты проведения процесса, отличающиеся концентрацией использованных растворов и условиями проведения процесса ультразвуковой обработки. Проведенные эксперименты позволили выявить параметры, при которых полученные в результате нанесения графитовых частиц с поливинилбутиралем покрытия показали высокие электрические и механические свойства. Получаемая нить с покрытием показана на рисунке 6.5.

В приведенных в таблице примерах 1÷4 использована нить ВМПС8-29×1×2(100)-4С, сушка при температуре 90÷190°С, намотка со скоростью 0,7 м/мин. Эти примеры демонстрируют реализацию способа с достижением необходимых свойств при истирании и изгибе при относительно низких значениях электрического сопротивления. Как можно

видеть на микрофотографиях нити (рисунок 6.5), покрытие проникает в стеклонить, образуя композит с пучком стеклянных волокон. В вариантах изготовления нитей 5÷8 использована сушка при температуре 90÷190°C, намотка со скоростью 0,9 м/мин. При этих параметрах пропитки также можно получить покрытие с удовлетворительными свойствами при истирании и изгибе при заданных параметрах электрического сопротивления, но свойства ухудшаются. Примеры 9÷12 показывают, что требуемые свойства при истирании и изгибе при заданных параметрах электрического сопротивления оказались неудовлетворительными, что можно видеть из таблицы 6.3. В примерах 13÷15 использованы оптимальные параметры реализации способа по составу растворов и условиям сушки, но ультразвуковая установка не настроена в резонанс, или не была включена. В результате не был достигнут требуемый уровень электрического сопротивления нити. Эти примеры показывают, что воздействие ультразвука в режиме резонанса является ключевым при проведении пропитки.

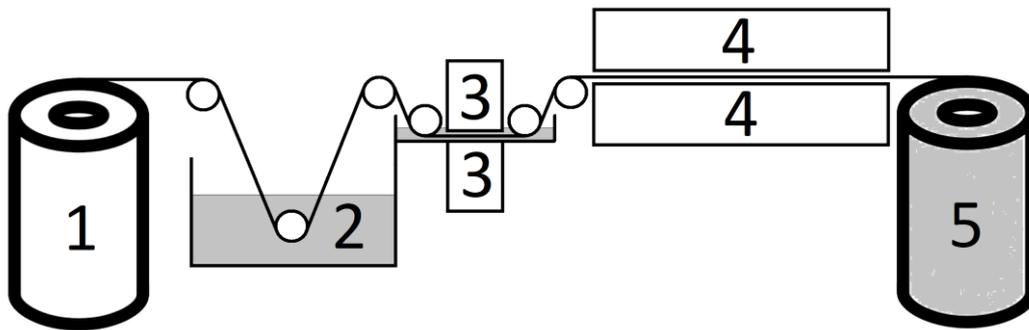
В результате исследования разработан способ нанесения на ультратонкие минеральные волокна радиопоглощающего покрытия из полимера, модифицированного высокодисперсным химически активированным графитом. Способ включает получение раствора полимерного резистивного материала путем растворения полимерного связующего 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. При этом 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.

Разработанный способ обеспечивает высокие упругие свойства минеральных нитей, их устойчивость к перегибу и истиранию при изготовлении объемных РПМ, а также достижение заданной электропроводности 200...300 Ом на погонный метр. Воздействие ультразвука обеспечило равномерность распределения покрытия по поверхности и в объеме стеклонити, что не удавалось даже в том случае, когда осуществляли пропитку в растворах низкой вязкости.

Таблица 6.3 – Условия получения и результаты измерений свойств резистивных стеклонитей с графитовым покрытием

№ п/п	Вид нити	Концентрация ПВБ, г/л	Концентрация ТО-3, г/л	Растворитель	Соотношение компонентов раствора по объему	Мощность УЗ облучателя, Вт	Сопротивление нити, Ом/м	Число дефектов на 1 метр нити после изгибов	Число дефектов на 1 метр нити после истирания	Сопротивление нити после испытаний, Ом/м
1	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	3,3	33,3	ИПС	1 / 1 / 2	2	220	30	48	300
2	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	7,5	35,0	ИПС	1 / 1 / 1	5	200	25	32	250
3	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	7,5	45,0	ацетон	1 / 1 / 1	10	160	28	41	200
4	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	6,7	46,7	ацетон	1 / 1 / 2	5	155	35	44	210
5	ВМПС-6-14,4-2×2-78	2,5	25,0	ИПС	1/1/1	2	240	44	36	240
6	ВМПС8-29×1×1	8,3	33,3	ИПС	1 / 1 / 2	1	240	22	35	290
7	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	8,3	33,3	ИПС	1 / 1 / 2	1	245	78	98	300
8	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	2,5	60,0	ИПС	1 / 1 / 2	2	150	29	43	300
9	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	1,3	75,0	ИПС	1 / 1 / 3	2	130	160	148	4700
10	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	3,3	16,7	ИПС	1 / 1 / 0,5	10	615	28	33	710
11	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	1,3	75,0	ацетон	1 / 1 / 3	2	120	200	180	5200
12	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	3,3	10,0	ацетон	1 / 1 / 0,5	10	7400	23	29	9500
13	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	7,5	35,0	ИПС	1 / 1 / 1	3	67000	250	450	72500
14	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	7,5	35,0	ИПС	1 / 1 / 1	10	58000	310	305	68000
15	ВМПС8-29×1×2(100)-4С	7,5	35,0	ИПС	1 / 1 / 1	0	83000	270	300	85000

Примечание: соотношения компонентов пересчитаны в граммы вещества по сухому остатку на литр растворителя.



А)



Б)



В)

Рисунок 6.5. А) Способ нанесения электропроводящего покрытия на минеральную нить 1- бухта исходного волокна; 2- пропиточная ванна; 3- ультразвуковая установка; 4- сушильная проходная печь; 5- бухта готового волокна.

Б) Микроструктура нити с электропроводящим покрытием. увеличение x35 крат

В) Микроструктура нити с электропроводящим покрытием увеличение x20 крат.

6.3. Изготовление покрытий и экспериментальных образцов материалов на кварцевых и базальтовых волокнах.

Для разработки технологии нанесения покрытий на кварцевое и базальтовое волокно процесс смачивания материалов углеродными дисперсиями в различных растворителях моделировали на плоских образцах аналогичного состава. Для этих целей были использованы пластины от кварцевых кювет для фотоэлектрокалориметрических измерений (из комплекта к прибору ФЭК-1). Эти пластины отличает высокая чистота и гладкость поверхности. Кроме того, были подготовлены базальтовые пластины размером 40x60 мм. Из заготовки пластины вырезали методом алмазной резки на высокоскоростном алмазном круге. Затем пластины полировали с одной стороны по ювелирной технологии на полировальном круге с окисью хрома. Полученные чистые поверхности кварца и базальта перед каждым нанесением покрытия протирали тряпкой, смоченной этиловым спиртом и сушили при температуре 55⁰С.

Оптимальные условия нанесения графитового покрытия определяли путем подбора удельной поверхности исходного графита, концентрации твердой фазы в суспензии, толщины покрытия, условий сушки.

Дисперсность исходного графитового порошка, подвергаемого активации методом [46,47], подбирали исходя из следующих предпосылок: с одной стороны, чем больше удельная поверхность исходного порошка перед активацией, тем выше его электрическое сопротивление. С другой стороны, чем выше удельная поверхность порошков, тем выше выход годного (выход активированного графита в суспензию). В этой связи был выбран порошок Тайгинского графита трехчасового влажного вибрационного размола, с удельной поверхностью 300 м²/г, который активировали при 100⁰С в течение 30 минут в смеси серной и азотной кислот в соотношении 1/ 2. Материал имеет удельную поверхность около 1130 м²/г по данным измерений коэффициента пропускания суспензии (по ТУ на КГР-1000). В качестве второго КГП для работы использовали порошок шестичасового влажного вибрационного размола, с удельной поверхностью 450 м²/г, который активировали при 90⁰С в течение 30 минут в смеси серной и азотной кислот в соотношении 1 к 2. Материал имеет удельную поверхность около 1800 м²/г по данным измерений коэффициента пропускания суспензии (по ТУ на КГР-1500).

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. Результаты измерений приведены в таблице 6.4. Данные получены после

нанесения покрытия на поверхность кварцевой кюветы из комплекта фотоэлектрокалориметра ФЭК-2.

Таблица 6.4 - Влияние толщины графитовой пленки на стекле на адгезию.

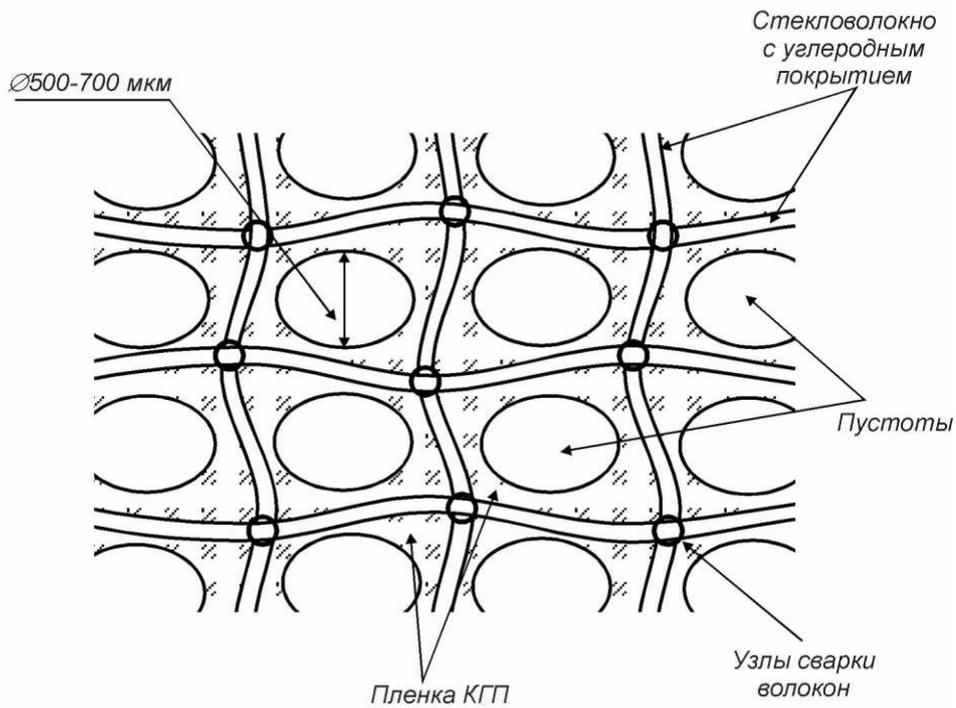
Вес пленки мг/см ² .	Толщина пленки (расчетная), мкм.	Количество трещин, шт.	Остаточный вес графитовой пленки после промывки, % вес.
2,07	25	15	0
1,03	14	5	0
0,59	9	0	30
0,53	8	0	50
0,46	6	0	70
0,26	5	0	100
0,12	4	0	100

Как видно из таблицы 6.4, 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. Этот вывод характерен для всех исследуемых материалов подложек.

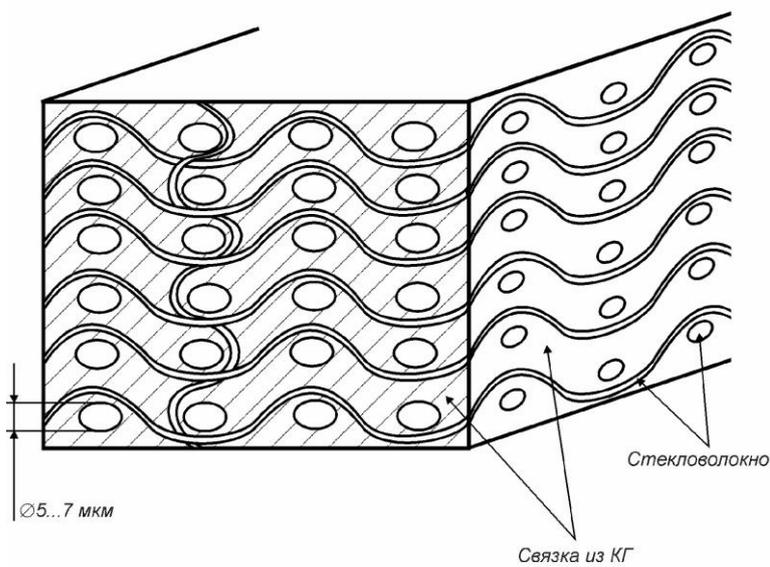
Для изготовления объемных материалов с требуемыми радиофизическими свойствами покрытия наносили на стеклонити, кварцевые нити, базальтовые волокна и многослойные кварцевые (кварцоидные теплозащитные) ткани, структура которых показана на рисунке 6.6.

Использование в качестве растворителя ИПС при изготовлении покрытий на стекле с замасливателем обеспечивает существенное увеличение адгезии к подложке, но такие покрытия не выдержали предварительных испытаний тепловым ударом. Для имитации теплового удара на стадии предварительных испытаний покрытий на стекле и базальте образцы помещали на короткое время в печь с температурой 600⁰С. Получение покрытий с практически полным смачиванием поверхности отдельных волокон стало возможным только при активировании поверхности стеклонитей предварительной термообработкой. Микрофотографии образцов, полученных в растворе «КГР-1000» без предварительной термообработки и с термообработкой стеклянных волокон диаметром 7 мкм показаны на рисунке 6.7. После технологических операций по нанесению покрытия на волокна стеклонить подвергали тепловому удару для выявления дефектов адгезии. Как можно видеть

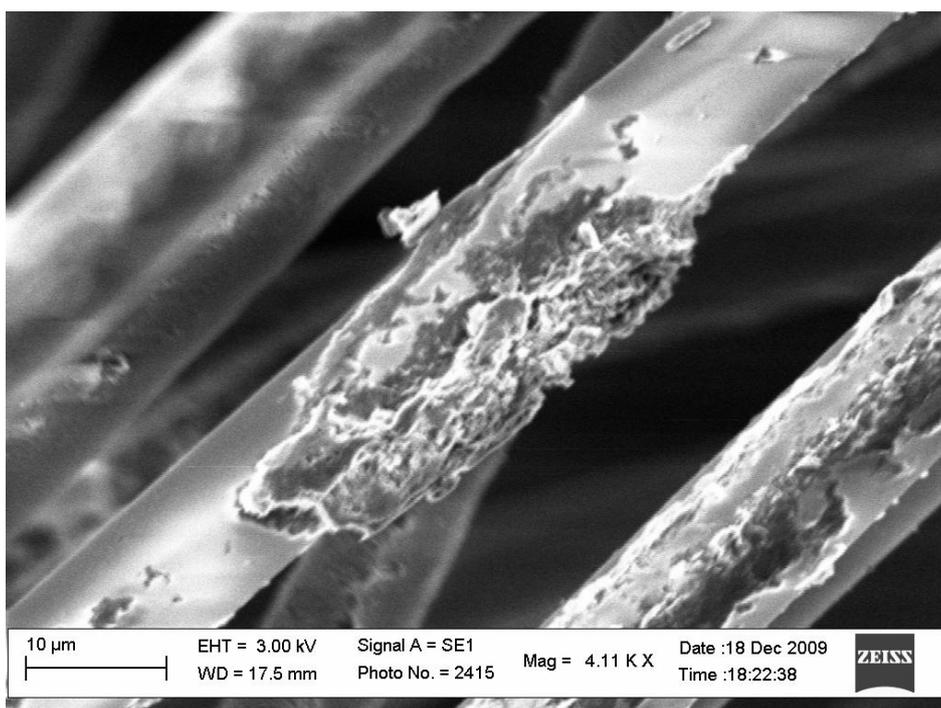
из микрофотографий, полученных на сканирующем микроскопе EVO-40, предварительная термообработка стекловолокна перед нанесением покрытий обеспечивает не только смачивание волокон, но и устойчивость к термоудару.



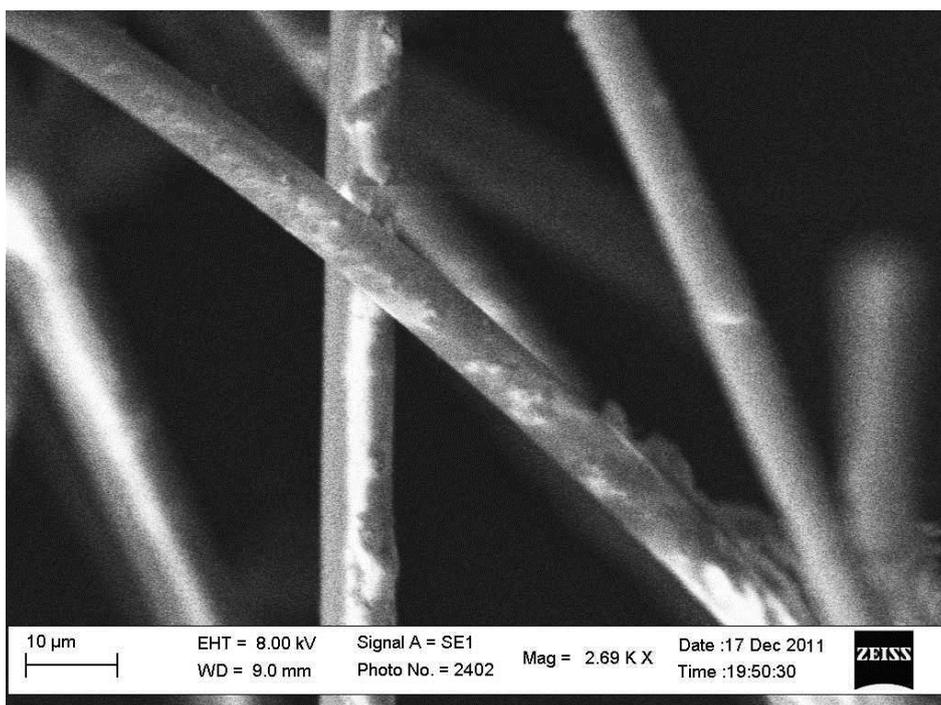
А) Углеродное покрытие на ткани из тонкого стекловолокна с объемным смачиванием



Б) Рисунок 6.6. Структура кварцевой объемной ткани с покрытием из КГП. А- вид сверху. Б – торцевое сечение.



А – отслаивание покрытия под влиянием замасливателя.



Б – Покрытие «КГР-1000» на стекловолокне после ТО при 600⁰С.

Рисунок 6.7. Покрытия, полученные в растворе «КГР-1000» без термообработки и с термообработкой стеклянных волокон при 600⁰С. Изображение получено во вторичных электронах. Условия регистрации фиксируются прибором на цифровом фото автоматически (на рисунке вставка внизу)

6.4. Изготовление экспериментальных образцов материалов на волокнах в объеме, необходимом для тепло- и радиочастотных испытаний и их испытания.

Для проведения испытаний радиофизических свойств материалов методом пропитки в растворах КГП различных концентраций были изготовлены листы РПМ размером 450x450 мм (0,5x0,5 м). Волокнистые материалы базальтовых подложек с замасливателем перед пропиткой термообработывали при 600⁰С в воздушной атмосфере. Затем экспериментальные образцы обмывали изопропиловым спиртом, коротко (5...7 минут) подсушивали и наносили покрытия КГР-1700 в растворе изопропилового спирта 5, 7 и 10 г/л. Далее производили сушку в соответствии с рекомендациями, разработанными ранее: выдерживали в сушильном шкафу 3 часа при 120⁰С. В связи с токсичностью паров изопропилового спирта операции по изготовлению материалов выполняли в изолирующем противогазе фирмы ЗМ при высокой (более 1000 м³/час) принудительной приточно-вытяжной вентиляции помещения объемом 140 м³. Объем выделяющегося при сушке растворителя в рабочем помещении по расчетным параметрам был в 1000 раз ниже концентрации вспышки.

Всего было изготовлено 6 образцов, по три образца на минеральном базальтовом картоне и кварцевой ткани соответственно. Толщина образцов после пропитки на базальтовом картоне составила 5...6 мм, на кварцевой ткани – 3 мм. Эти параметры использовали при расчетах согласованных слоев объемных РПМ.

Для характеристики электрических свойств полученных материалов использовали известные методики, адаптированные нами для исследования объемно-пористых материалов с относительно большим соотношением площади пластин к толщине [85]. К ним относятся косвенный метод измерения удельного сопротивления поверхности по данным коэффициента пропускания ВЧ излучения и контактный метод измерения электрического сопротивления с последующим пересчетом значений в удельное объемное сопротивление материала ρ_v .

Для оценки электрического сопротивления поверхности применяли метод измерения коэффициента прохождения в свободном пространстве на частоте 6,8 ГГц с последующим пересчетом по номограмме в значения удельного сопротивления поверхности. Номограмма строится экспериментально. Для этого применяют листы материалов малой толщины (в идеальном варианте – бесконечно тонких) с известным электрическим сопротивлением поверхности, которые размещают на предметном столе и определяют коэффициент прохождения. Измерения выполняли на установке «ГУСЬ-А», сконструированной инженерами лаборатории ООО НПП «Радиострим». Для генерации измерительного электромагнитного излучения использовали генератор СВЧ сигналов Г4-82. Линейно

поляризованная волна формировалась прямоугольным рупором, за которым помещался исследуемый плоский образец, расположенный нормально к вектору Пойнтинга. Аналогичный рупор использовали в качестве приёмной антенны. Образец размещали посередине между передающей и приемной антеннами вдоль плоскости рабочего стола. При проведении измерений образец полностью перекрывает «измерительное окно» стола. После квадратичного детектирования СВЧ сигнала с помощью полупроводникового детектора, низкочастотная (1 кГц) огибающая, модулированная меандром, поступает на вход селективного вольтметра В6-9 резонансного типа. Вольтметр настраивается на режим узкополосного приема, что обеспечивает высокую чувствительность и помехозащищенность. Показания селективного вольтметра пропорциональны плотности потока энергии по апертуре приемной антенны. После детектирования и усиления сигнал регистрировали и приводили к единицам коэффициента пропускания. Калибровка системы проводилась при следующих стандартных условиях: при отсутствии образца (линейный коэффициент прохождения $T_1 = 1$), при полном перекрытии канала металлическим листом (линейный коэффициент прохождения $T_2 = 0$). Система настроена в работе в линейном по мощности режиме, что проверялось с использованием перестраиваемого поляризационного аттенюатора. Измерения проводились для двух перпендикулярных ориентаций образца относительно вектора электрического поля относительно образца.

Метод измерения сопротивления образцов переменному электрическому или постоянному току при измерении объемных пористых пропитанных материалов по сравнению со стандартными методами, обеспечивающими высокую точность измерений, [72] имеет ряд особенностей и допущений. Так как образцы имеют значительную неоднородность и открытую пористость, использование рекомендуемой четырехконтактной схемы измерений (два точечных электрода служат для подачи тока, другие два - для измерения потенциала в промежутке между токовыми электродами) не обеспечивает воспроизводимость результатов. Однако задача оценки свойств материала для последующего использования в расчетной методике не требует точных удельных параметров материала, поэтому можно воспользоваться двухконтактной схемой измерений, если контактная группа обеспечивает необходимую точность и воспроизводимость результатов. Так как размеры образцов значительны, а свойства могут быть неоднородными, целесообразно измерение сопротивлений локальных участков по определенной методике, учитывающей место измерений, относительные размеры электродов и число измерений выбранного участка для получения статистически оправданного результата.

Для проведения измерений объемного электрического сопротивления были использованы плоские массивные накладные круглые электроды диаметром 36 мм из латуни с поверхностным хромированием. Крепление контактного провода было выполнено под винт М6 с шайбой. Электроды вдавливаются образец под собственным весом, расстояние между электродами контролируется в процессе измерений пластмассовым (для исключения короткого замыкания) штангенциркулем;

Предварительные измерения выполнены с помощью цифрового измерителя METEX M-3890D USB на постоянном токе.

Данные измерений отражены на графиках (рисунки 6.8, 6.9), отражающих полученные результаты на установке «ГУСЬ» и данные контактных измерений для материалов с пропиткой КГР1700 в растворе изопропилового спирта 5, 7 и 10 г/л.

На диаграммах отражены группы измерений электрического сопротивления в различных участках образцов размером 0,5x0,5м с одинаковой концентрацией пропиточного материала. Эти группы соединены кривой – линией тренда, отражающей концентрационную зависимость свойств. Для значений электрического сопротивления на базальтовой вате наиболее близкой по разности квадратов отклонений оказалась квадратичная зависимость, для стеклоткани – экспоненциальная кривая.

Из представленных графиков можно сделать несколько важных заключений. Во-первых, электропроводность сильно зависит от концентрации раствора при пропитке. Во-вторых, удельная электропроводность покрытий на кварцевом стекле соответствует полученным значениям на базальтовом картоне, так как толщина стеклоткани почти в два раза меньше, чем у базальтового картона, а поверхностное сопротивление, соответственно, в два раза выше. В-третьих, планарная электропроводность пропитанной стеклоткани близка к металлизированным покрытиям и приближается к таким известным экранирующим материалам, как металлизированная ткань «Метакрон» и другим. Наконец, видна анизотропия свойств материалов: сопротивление материала в плоскости слоя существенно меньше объемного сопротивления (в направлении перпендикулярном плоскости листа). Установленные нами закономерности в целом не противоречат известным свойствам волокнистых материалов [86].



Рисунок 6.8. Данные измерений электрического сопротивления материалов с пропиткой КГР-1700 на базальтовом картоне.

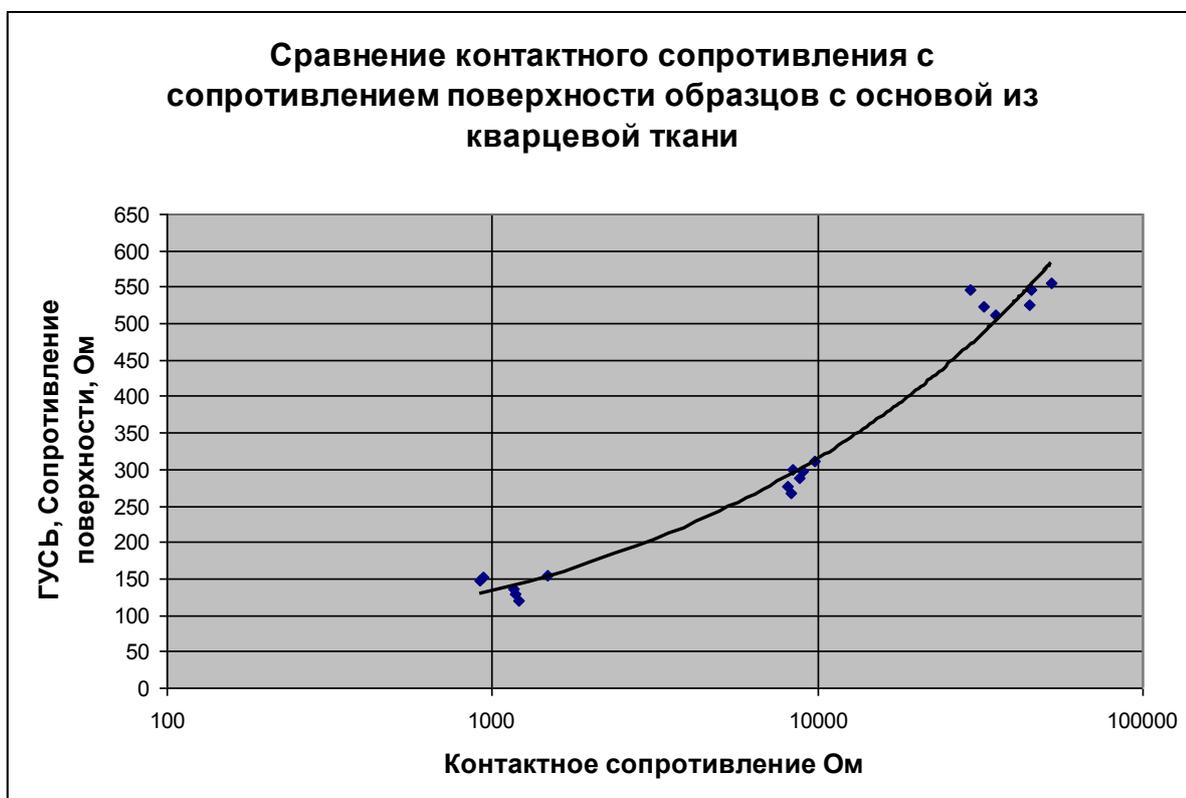


Рисунок 6.9. Данные измерений электрического сопротивления материалов с пропиткой КГР-1700 на кварцевой ткани.

Результаты измерений электродинамических свойств материалов при испытаниях рупорным методом представлены в таблице 6.5 и графиках зависимости коэффициентов отражения от образца, расположенного на листе металла и над нагрузкой (Рисунок 15,16).

Для исследований электродинамических свойств был использован измеритель КСВН с волноводным выходом P2-M18 (МИКРАН), перекрывающий диапазон частот от 0,020 ГГц до 20,0 ГГц. Относительно небольшая толщина и размеры (450x450 мм) изготовленных образцов обеспечили возможность исследования в высокочастотном диапазоне 7...15 ГГц, в частности при 10 ГГц.

Измерения проводили в свободном пространстве при нормальном падении электромагнитной волны частотой 10 ГГц на изделие, расположенное либо на металлической поверхности, либо над эталонным образцом радиопоглощающего материала (нагрузкой) в соответствии с ТО и ИЭ измерителя модуля коэффициента отражения P2-M18. Эталон РПМ в данном частотном диапазоне по коэффициенту отражения перекрывал диапазон измерений прибора P2-M18.

Листы испытывали в двух сторон. С каждой стороны производили 5 независимых измерений, сдвигая лист в разные стороны относительно оси излучения под рупором. Полученные данные с одной стороны листа усредняли. Среднее значение ($K_{отр}$) вычислялось через усреднение по мощности.

Из данных, представленных в таблице 2 видно, что изготовленные материалы имеют низкие значения $K_{отр}$ как над листом металла, так и над нагрузкой. Это характеризует высокие значения коэффициента поглощения, то есть высокую эффективность материалов как РПМ. При измерениях использовали электромагнитное излучение с длиной волны 3 см (10 ГГц), что в несколько раз превышает толщину испытываемых образцов. В тоже время считается, что РПМ эффективны при толщине не менее половины длины волны.

Коэффициент отражения над нагрузкой для всех образцов, как и ожидалось, монотонно убывает в зависимости при увеличении электрического сопротивления поверхности. Соответствующие графики показаны на рисунках 6.10, 6.11 (кривые красного цвета). Это связано с увеличением коэффициента пропускания образцов. Коэффициент отражения над металлическим листом $K_{абс}$ (коэффициент абсорбции), характеризующий поглощение электромагнитного излучения в материале, испытывает излом. При увеличении концентрации активного материала поверхностное сопротивление образцов падает, приближаясь к металлической проводимости, что увеличивает коэффициент отражения от материала. При увеличении сопротивления листа выше оптимальных величин, уменьшается

эффективность поглощения в материале. В результате измерения показывают возрастающее отражение от металлического листа.

Таким образом, изменение модуля коэффициента отражения электромагнитного излучения над свободным пространством находится в согласии с измерениями удельного поверхностного электрического сопротивления и сопротивления постоянному току, которые были выполнены на подложках из материалов: кварца и базальта. Коэффициент отражения больше у образцов с высокой электропроводностью (концентрация 10 г/л) и существенно меньше (образцы сравнительно прозрачны для ЭМИ) для листов материалов с покрытием из КГР-1700 концентрацией 5 г/л.

Таблица 6.5 - Результаты измерений электродинамических свойств материалов

Материал подложки	Концентрация КГП-1700 в изопропиловом спирте	Сопротивление поверхности	$K_{\text{отр. над листом металла}}$ дБ	$K_{\text{отр. над нагрузкой}}$ дБ
Базальт	10	22	-2,1	-3,6
Базальт	10	24	-2,3	-3,9
Базальт	7	177	-5,5	-4,8
Базальт	7	202	-5,5	-4,0
Базальт	5	538	-3,4	-14,0
Базальт	5	542	-3,8	-13,0
Стеклоткань	10	128	-2,2	-3,5
Стеклоткань	10	152	-2,8	-3,8
Стеклоткань	7	277	-4,7	-5,0
Стеклоткань	7	303	-4,5	-6,2
Стеклоткань	5	520	-3,3	-13,0
Стеклоткань	5	549	-3,1	-12,0

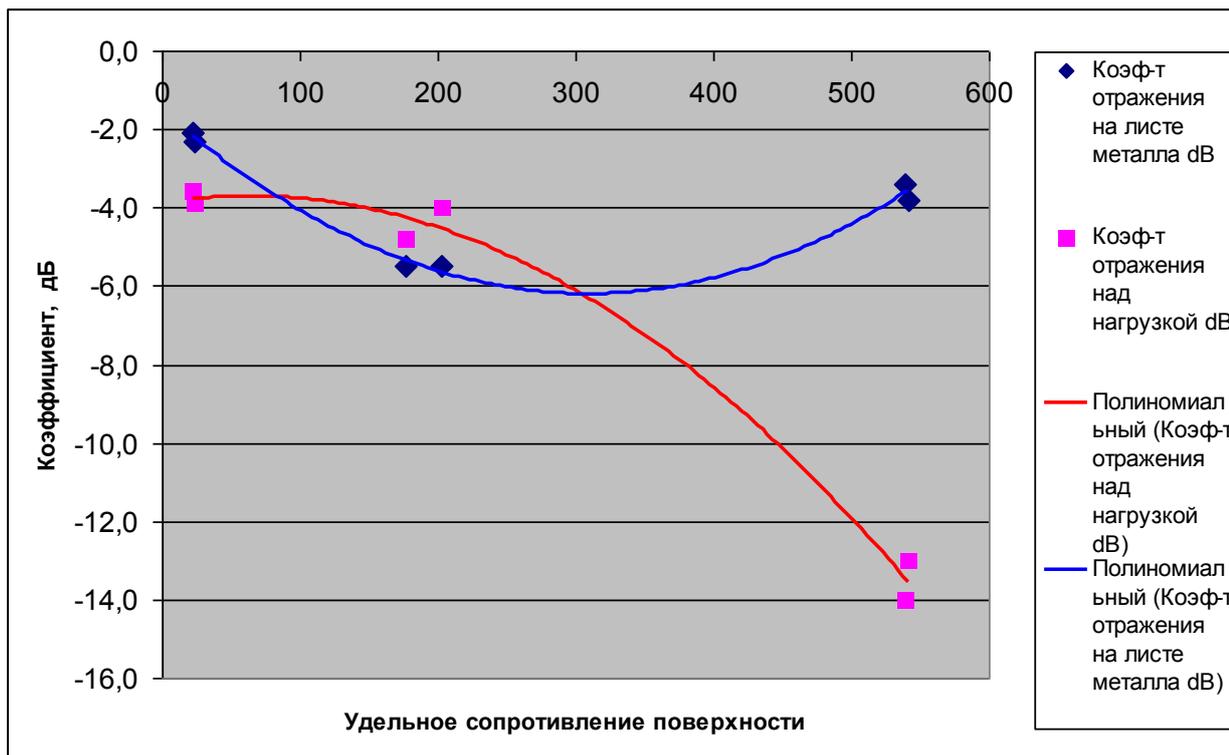


Рисунок 6.10. Зависимость коэффициентов отражения от поверхностного сопротивления листов базальтовой ваты, пропитанной раствором КГР -1700.

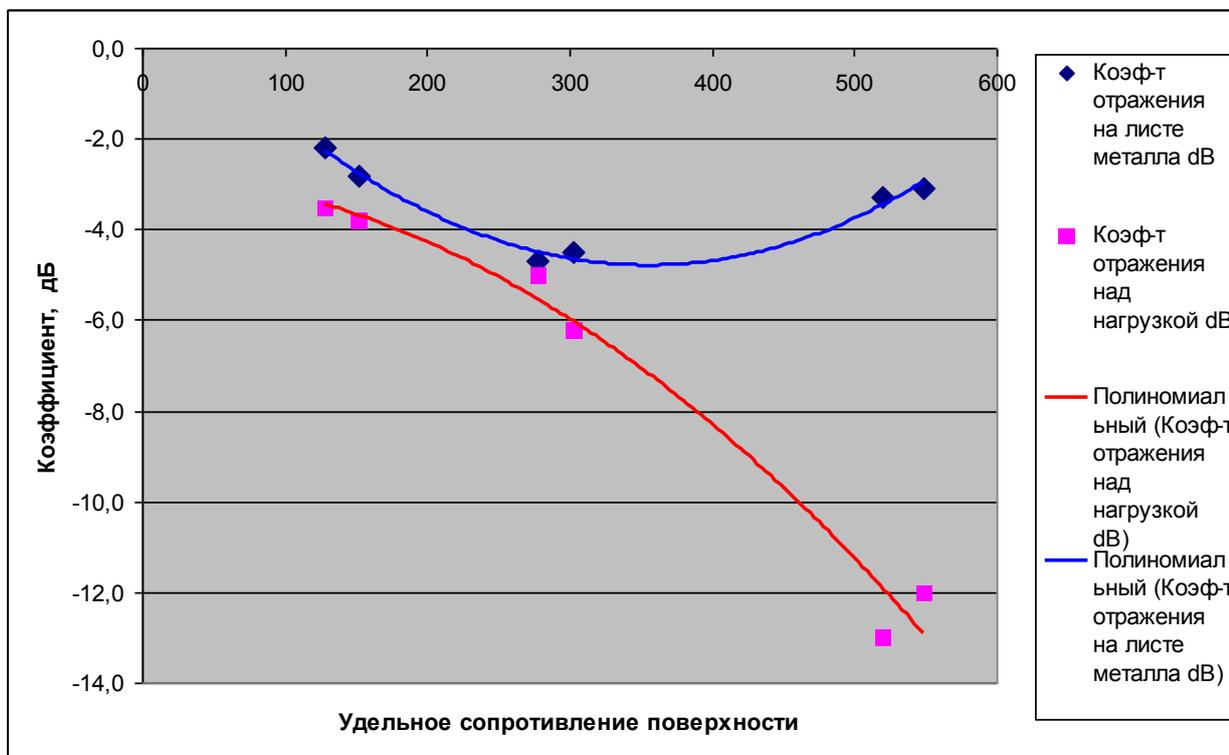


Рисунок 6.11. Зависимость коэффициентов отражения от поверхностного сопротивления листов кварцевой ткани, пропитанной раствором КГР -1700.

Концентрационная зависимость коэффициентов отражения также вполне объяснима исходя из представлений об электропроводности покрытий. 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). Если принять во внимание увеличение коэффициента поглощения материала (прямые измерения этого параметра невозможны) с увеличением толщины покрытия КТП, то изменение модуля коэффициента отражения образцами, расположенными на металле находится корреляционной зависимости с изменением коэффициента отражения над нагрузкой. Максимумы коэффициента отражения над металлическим листом (коэффициент абсорбции) соответствуют средним значениям коэффициента отражения над нагрузкой. Из измерений следует, что на концентрационной зависимости коэффициента абсорбции мы достигли максимума при выбранных концентрациях эксперимента и находимся на практически оптимальном участке.

Из изложенного выше следует, что для каждой длины волны и толщины материала существует оптимальное значение электрического сопротивления поверхности, обеспечивающее максимальную эффективность материала как РПМ. Указанные параметры могут быть найдены расчетным путем из предполагаемых значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь материала при фиксированном значении его толщины.

ГЛАВА 7 ТЕРМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

При создании термостойких покрытий использовали следующие материалы и технологические приёмы изготовления покрытий.

Для обеспечения высокой адгезии графитовых пленок к минеральным ультратонким волокнам использовали графиты, активированные после влажного помола в смеси серной и азотной кислот. В качестве подложки использовали картон из тонкого базальтового волокна с диаметром волокон $4\div 9$ мкм. Для удаления органической связки в картоне его перед пропиткой дисперсией активированного графита прокачивали при температуре $400\dots 450^{\circ}\text{C}$.

Сформированные термостойкие покрытия перед испытаниями на термические и радиофизические свойства контролировали описанными в главе 2 методами. Планарные размеры частиц (условный диаметр) определяли методом оптической лазерной дифракции на лазерном анализаторе Fritsch Analysette22. Условную толщину частиц рассчитывали из данных об уширении рентгеновских линии (002) графита по Уоррену и Авербаху. Съёмку рентгенограмм производили на дифрактометре ALR X'TRA с θ - θ гониометром по Бреггу-Брентано, с медным анодом и полупроводниковым детектором.

Коэффициент прохождения плоских образцов на подложке из базальтового картона толщиной 5 мм определяли на частоте 6,8 ГГц путем размещения между двумя симметричными рупорами, один из которых был подсоединен к генератору частоты снабженному аттенюатором, другой – полупроводниковым детектором падающей волны.

Микрофотографии покрытия высокой плотности без отслаивания частиц приведены на рисунке 7.1 и рисунке 7.2

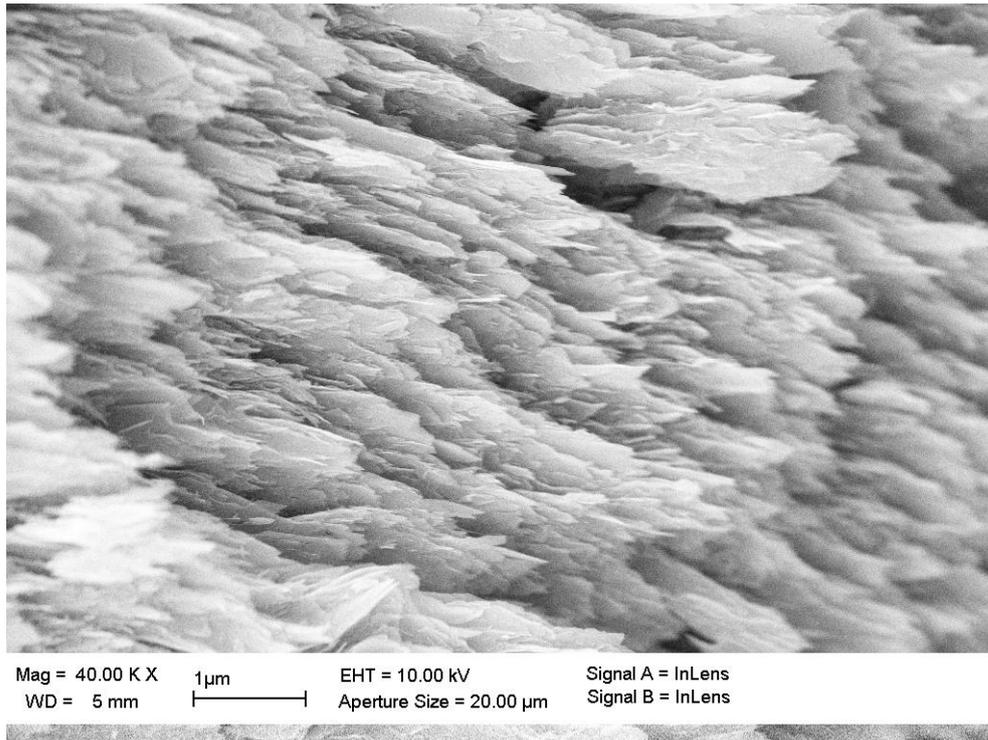


Рисунок 7.1. Микрофотография покрытия из углеродной массы с удельной поверхностью $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ (турбидиметрический метод) с торцевой части плоского излома. Фото EVO-40 (Karl-Zeiss) и предоставлено Кузнецовым А.М.

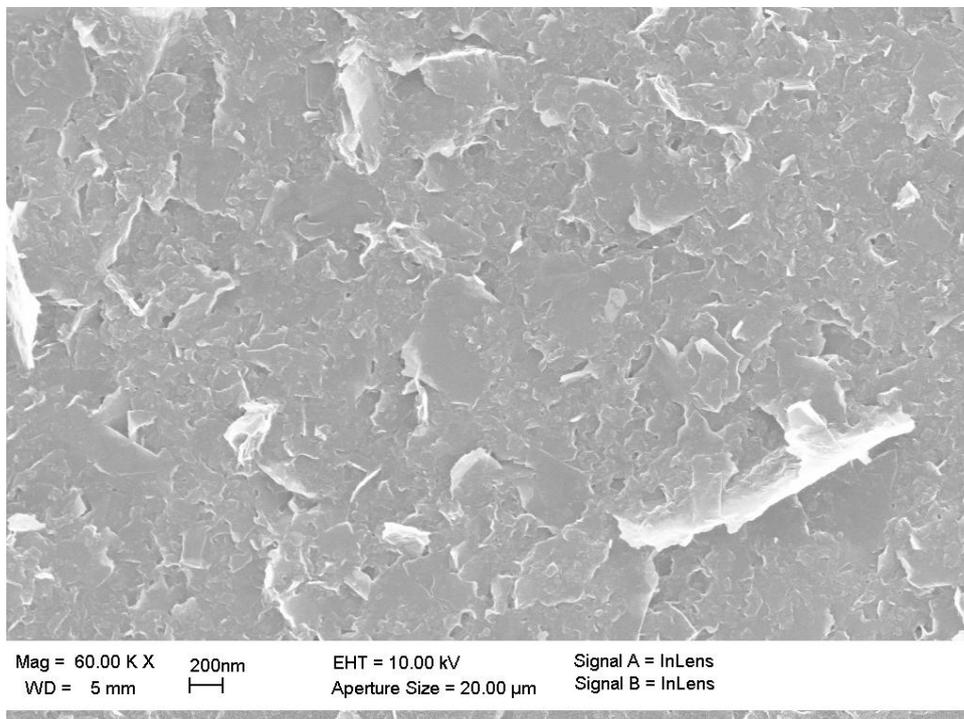


Рисунок 7.2. Микрофотография покрытия из углеродной массы с удельной поверхностью $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ (турбидиметрический метод) со стороны плоского покрытия. Фото EVO-40 (Karl-Zeiss) и предоставлено Кузнецовым А.М.

На приведенных микрофотографиях видно, что покрытие состоит из частиц малой толщины и размерами в плоскости от 200 до 3000 нм. Средние размеры и толщину частиц определяли по косвенным измерениям методами лазерной и рентгеновской дифракции.

7.1. Исследование нагрево- и термостойкости покрытий на базальтовом волокне.

Для выявления устойчивости покрытия к перепадам температур (термостойкости) производили испытания покрытия путем закалки с температуры 120⁰...130⁰С в открытую ванну с жидким азотом и обратно. Перед этим образец стабилизировали (подсушивали) в сушильном шкафу 30 минут. После выдержки в ванне с жидким азотом в течение 3-х минут образец вновь помещали в сушильный шкаф с температурой 120⁰С. После контрастного термического испытания образец выдерживали в сушильном шкафу еще 30 минут.

Для определения устойчивости покрытия при нагреве (нагревостойкости) выполняли термообработку материала в печи на воздухе при температуре 350⁰С в течение 4-х часов. Затем материал вынимали из печи с температурой 200⁰...230⁰С, охлаждали на воздухе.

Для выявления устойчивости покрытия к нагреву в вакууме образцы материалов нагревали в вакууме до температуры 350⁰С и 500⁰С с выдержкой при этой температуре в течение 4-х часов.

Радиофизические параметры определяли до и после контрастного термического удара (охлаждения и нагрева) и термообработк. Полученные данные отражены ниже.

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 7.1.

Таблица 7.1 - Результаты испытаний свойств покрытий после температурных контрастных испытаний.

Пример № п/п	Активация	Помол час	Соответствие	Концентрация пропиточного раствора г/литр	Размер частиц в слоевой плоскости, нм	середина	Коэф-т толщины	Толщина частиц, нм	Коэффициент ослабления (W) на частоте 6,8 ГГц, дБ при толщине 5 мм.		
									До термических испытаний	После выдержки и при 350 ⁰ С 4 часа	После термоудара в жидкий азот
1	1/3	3	да	8	500...5000	2750	500	4...7/5,5	-15,5	-16,2	-13,7
2	1/3	6	да	8	400...3000	1700	405	3,5...5/4,25	-8,8	-8,7	-8,5
3	1/3	9	нет	8	300...2000	1150	319	3,2...4/3,6	-6,1	-5,2	-6,3
4	нет	6	нет	8	1000...3000	2000	23	70...100/85	-3,2	-3,3	-1,3
5	1/3	6	да	6	400...3000	1700	405	3,5...5/4,25	-7,7	-7,3	-7,5
6	1/3	6	да	15	400...3000	1700	405	3,5...5/4,25	-14,8	-14,7	-14,4
7	нет	сажа	нет	8	80...300	190	13,5	7...20/13,5	-2,3	-1,4	-1,8

Из представленной выше таблицы видно, что: вариант покрытия №1 оптимален по электрическим параметрам и удовлетворителен по термостойкости. Варианты 2,5,6 оптимальны по термостойкости и удовлетворительны по электрическим параметрам. Покрытие, полученное в варианте №3 существенно хуже по электрическим параметрам. Наконец, варианты покрытий № 4, № 7 не являются термостойкими и уступают покрытию в образце №1 по электрическим параметрам.

Из приведенных выше (таблица 7.1) примеров следует:

- 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 радиопоглощающего покрытия.

- 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.

7.2. Исследование устойчивости покрытий на базальтовом волокне к нагреву в вакууме.

Для выявления устойчивости покрытия к нагреву в вакууме идентичные образцы №1÷7 (второй и третий экземпляр) нагревали в вакуумной печи СШВЭ-3,5 в течение 30 мин. до температуры 350⁰С и 500⁰С с выдержкой при этой температуре в течение 4-х часов. Затем материалы вынимали из печи с температурой 200⁰...230⁰С и охлаждали на воздухе. Радиофизические параметры определяли до - и после термообработки при 350⁰С и 500⁰С. Данные измерений радиофизических свойств покрытий приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 - Результаты испытаний свойств покрытий после температурных испытаний в вакууме при 350⁰С и 500⁰С.

Пример № п/п	Концентрация пропиточного раствора г/литр	Размер частиц в слоевой плоскости, нм	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 выдержки при 500 ⁰ С 4 часа
1	8	500...5000	4...7	-15,0	-16,2	-15,7
2	8	400...3000	3,5...5	-8,4	-8,8	-8,5
3	8	300...2000	3,2...4	-6,0	-6,8	-6,0
4	8	1000...3000	70...100	-3,7	-4,3	-4,3
5	6	400...3000	3,5...5	-8,8	-9,3	-9,0
6	15	400...3000	3,5...5	-16,2	-16,7	-16,3
7	8	80...300	7...20	-2,2	-2,0	-1,7

Из представленной таблицы 7.2 видно, что свойства покрытий в этой серии образцов после термической обработки не изменяются. Таким образом, углеродное покрытие, полученное из частиц дисперсной углеродной массы, активированной химическим способом в серной и азотной кислотах, обеспечивает высокую стойкость к нагреванию при 350⁰С и 500⁰С. Дальнейшие испытания идентичных образцов показали, что радиопоглощающее покрытие является эффективным поглощающим СВЧ излучение материалом на частотах больших 5 ГГц при толщине 5 мм.

ГЛАВА 8. КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

8.1 Изготовление экрана.

Экран изготовлен из терmostойких слоистых волокнистых материалов высокой теплоемкости. Наружная отделка экрана выполнена из стеклоткани, закрепленной по периметру алюминиевым уголком. Радиофизические свойства экрана определяются резистивными свойствами углеродсодержащих материалов, нанесенных на волокна. Внешний вид экрана показан на рисунках 8.1 и 8.2.

1. Экран (рисунок 8.1) имеет алюминиевый корпус из уголка, отделан прочной декоративной стеклотканью на заклепках снаружи и укреплен стальными струнами с тыльной стороны. Внутри расположены 7 слоев радиопоглощающего терmostойкого материала, которые согласованы по радиофизическим параметрам и теплофизическим свойствам для обеспечения требований заказчика.

2. Лицевая сторона экрана (к излучателю) не имеет окантовки из алюминиевого уголка, напротив, обратная сторона окантована уголком сварного корпуса экрана и усилена поперечными стальными струнами (рисунок 8.2), поддерживающими экран. Лицевая сторона имеет низкий коэффициент отражения (менее -20 дБ) на длине волн от 3 до 3,3 ГГц в центральной части экрана, обратная сторона при этом может находиться как в свободном пространстве, так и на металлической поверхности. При отклонении угла наклона падающей волны от нормали к лицевой плоскости экрана, коэффициент отражения снижается до -25...-30 дБ.

3. Из боковой части экрана выходят выводы 3-х термопар (рисунок 8.3). Термопары заглублены на 15 см в сторону середины экрана. Для идентификации термопар по толщине экрана надо найти на боковой стенке экрана надпись «верх», положить экран лицевой частью вверх, так, чтобы надпись «верх» оказалась справа от наблюдателя, а выходы термопар – со стороны наблюдателя. При этой ориентации левая термопара расположена по толщине в середине (за 5-м слоем), средняя – ближе к лицевой стороне (за третьим слоем), правая – ближе к тыльной стороне экрана (за 7-м слоем).

4. Радиофизические характеристики экрана обеспечены путем тщательного согласования всех составляющих экрана. Допускается использование экрана только как единого целого, без внесения изменений в конструкцию.

5. Наружная и внутренняя поверхности экрана не должны испытывать усилий сжатия или изгиба, колющих и режущих воздействий.

6. Экран предназначен для работы в вакууме и на воздухе.

7. Максимально допустимые температуры эксплуатации ограничены свойствами корпуса экрана (по просьбе заказчика корпус изготовлен из алюминиевого сплава) и возможным окислением покрытий на воздухе. Экран можно нагревать на воздухе не выше 450⁰С, в вакууме – не выше 500⁰С. Допускается перегрев отдельных внутренних частей экрана в вакууме на 100⁰С.

8. Не допустимо попадание на поверхности стеклоткани экрана растворителей, воды, масел. Электрофизические свойства при этом изменятся, возможно, необратимо. Высокая влажность (80-90% отн.) в помещении приведет к временному ухудшению параметров, однако после восстановления внешних условий эксплуатации или дегазации камеры в вакууме, параметры восстановятся.

9. Экран можно эксплуатировать в горизонтальном, вертикальном или наклонном положении при условии, что закрепление экрана осуществляют за сварной алюминиевый корпус.

10. При нагреве в вакууме первые 1-2 раза возможно выделение некоторого количества адсорбированных газов и продуктов разложения органического замасливателя отделочной стеклоткани (эта ткань прикреплена на заклепках). При этом поверхность стеклоткани станет серой или темно-серой, а продукты разложения могут попасть на размещенные в вакуумной камере объекты. В месте входа излучения в экран декоративная ткань может приобрести желтый или серый цвет. Это не должно сказываться на радиофизических свойствах экрана.



Рисунок 8.1. Внешний вид экрана с рабочей стороны.

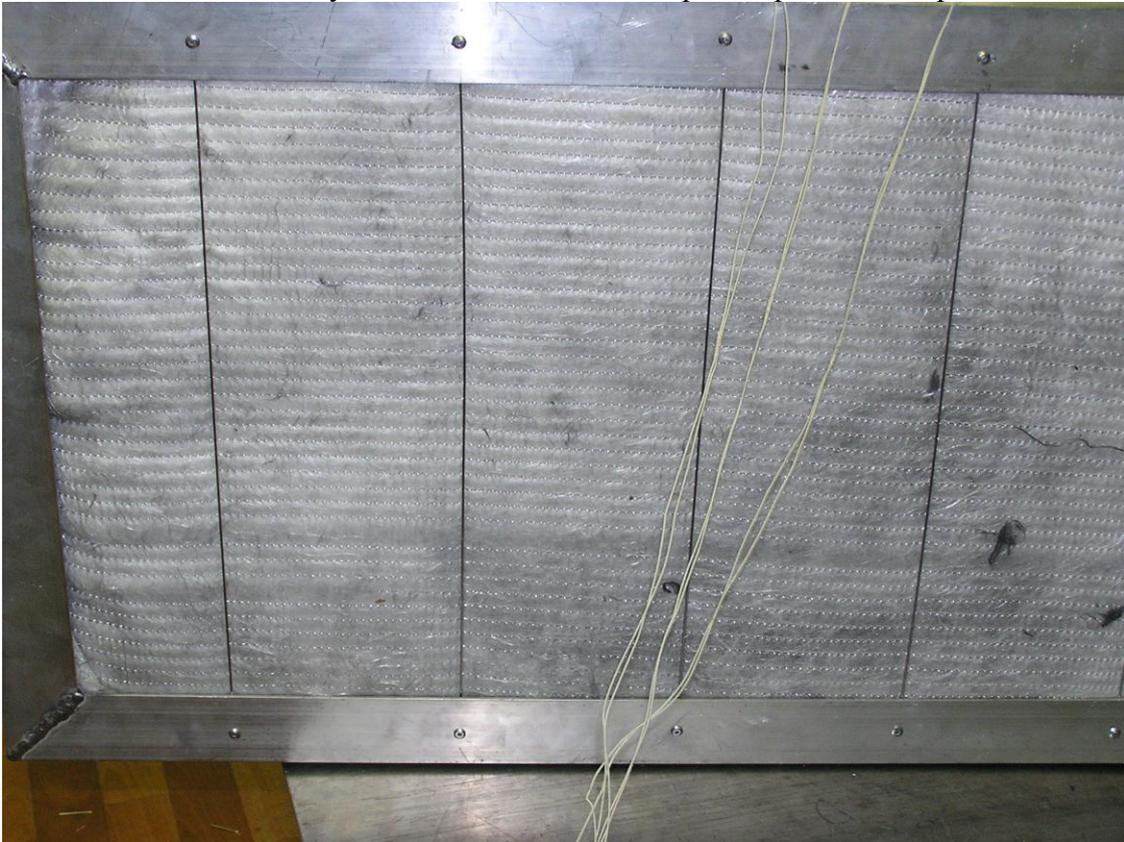


Рисунок 8.2. Внешний вид экрана с обратной стороны.

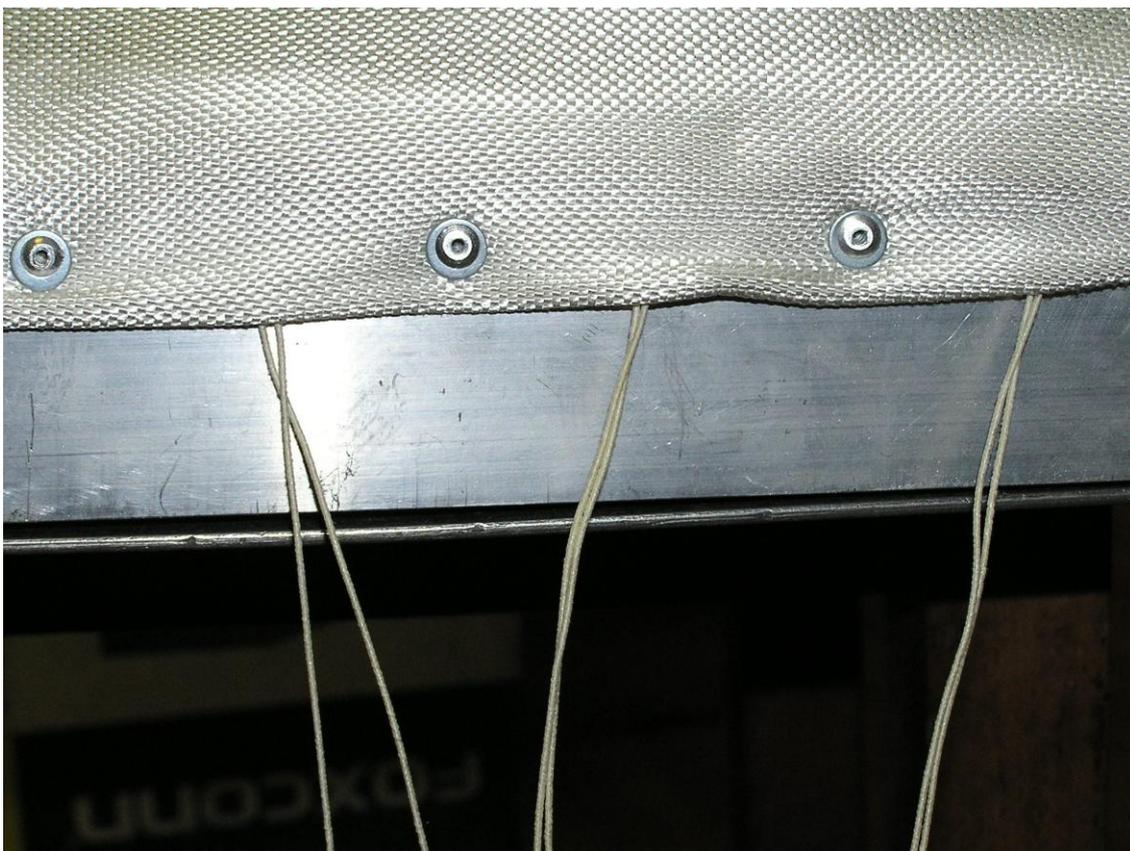


Рисунок 8.3. Внешний вид экрана с боковой стороны. Видны выведенные наружу термопары

8.2. Сопоставление результатов испытаний экрана с покрытием на базальтовом волокне с расчетными параметрами.

Параметры и состав разработанного экрана, испытания которого в вакуумной камере показали возможность многократного облучения ЭМИ высокой мощности (до 500 Вт) на эффективную поверхность РПМ.

Вариант исполнения поглощающего экрана с рассеиваемой мощностью до 500 Ватт. Физически состоит из 8 слоев, но три слоя увеличенной толщины (двойные).

Слой к облучателю - верх, и далее:

1) Базальтовый картон, пропитанный спиртовым раствором 7 г/л ТО-6 один раз суммарной толщиной 17 мм. $\epsilon_r=1,3$ $\rho_s=900$.

2) Базальтовый картон, пропитанный спиртовым раствором 7 г/л ТО-3 один раз суммарной толщиной 34 мм. $\epsilon_r=1,35$ $\rho_s=300$.

3) Базальтовый картон, пропитанный спиртовым раствором 7 г/л ТО-3 два раза суммарной толщиной 34 мм. $\epsilon_r=1,4$ $\rho_s=240$.

4) Базальтовый картон, пропитанный спиртовым раствором 9 г/л ТО-3 два раза суммарной толщиной 34 мм. $\epsilon_r=1,45$ $\rho_s=140$.

5) Базальтовый картон, пропитанный спиртовым раствором 15 г/л ТО-3 один раз суммарной толщиной 17 мм. $\epsilon_r=1,5$ $\rho_s=100$.

Коэффициент отражения на 9,5 см – не менее (-22) дБ, коэффициент прохождения - (-35...-40) дБ.

Как было показано на первом этапе работ, для оптимизации многослойных конструкций РПМ необходимо использовать расчетную методику, которую в виде рабочей программы FlatMode7 предоставил сотрудник ИБХФ РАН к.ф.-м.н. С.Б.Бибиков. Согласно заданным параметрам пропитанных пористых материалов расчетные характеристики некоторых вариантов защитных экранов представлены на рисунке 8.5. Из сопоставления рисунка 8.4 и 8.5, на котором показаны экспериментальные данные для изготовленной многослойной конструкции, видно, что экспериментальные данные прекрасно совпадают с расчетными параметрами. Экспериментальные данные приведены для пакета из базальтовых картонных матов, пропитанных материалами ТО-6 и ТО-3, состав которого приведен выше.

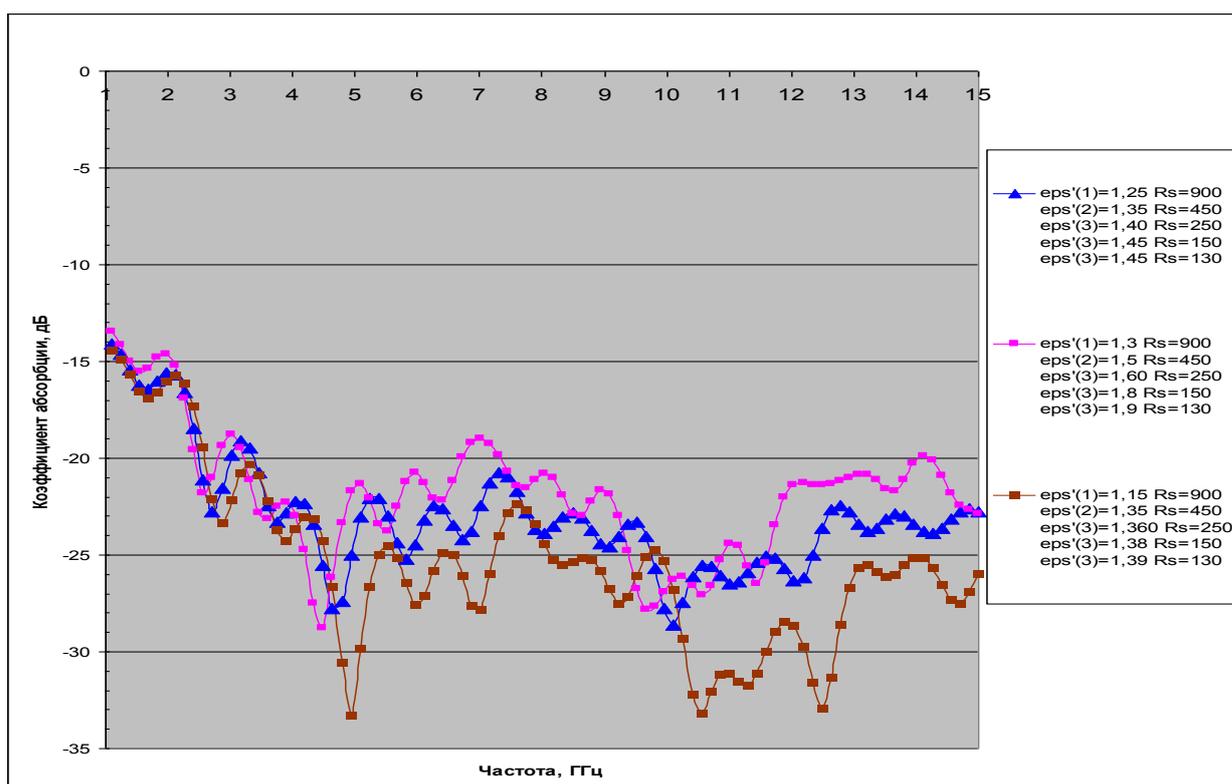


Рисунок 8.4 Расчетная диаграмма, показывающая изменение частотных характеристик пятислойной конструкции из материала на базальтовой основе. Рассчитано по программе FlatMode7, составленной С.Б.Бибиковым.

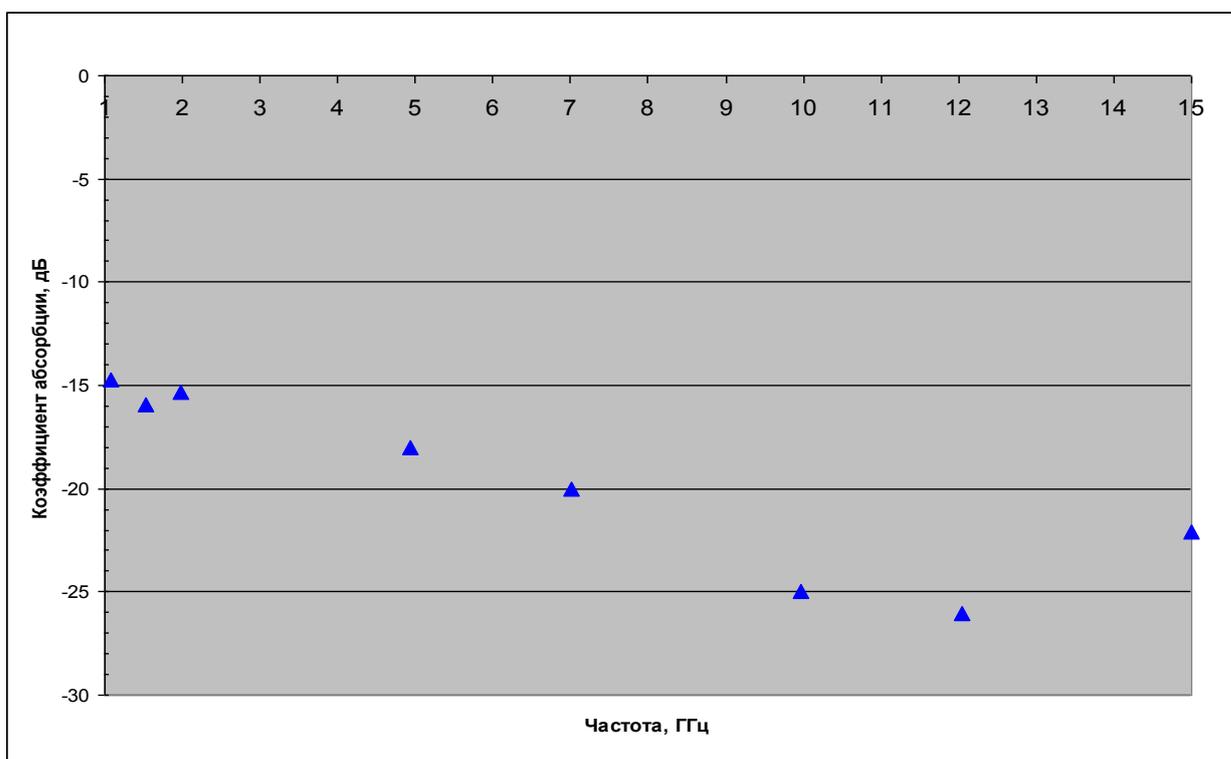


Рисунок 8.5. Измеренные частотные характеристики пятислойной конструкции. Вариант исполнения поглощающего экрана с рассеиваемой мощностью до 500 Ватт.

Характеристики изготовленного экрана отличаются по коэффициенту отражения от многослойного пакета, так как одеты в рубашку из стеклоткани, однако, как показали измерения, отличие составляет 2...3 дБ в худшую сторону, что при достигнутом уровне в -23...-25 дБ не является существенным. Результаты осмотра радиопоглощающего теплостойкого экрана (изделие 2) после натуральных испытаний воздействием электромагнитных колебаний высокой мощности, выполненных на экспериментальной базе ВЭИ, приведены ниже.

Для анализа результатов воздействия на экран электромагнитного излучения высокой мощности производили измерения коэффициента отражения от экрана на металлической поверхности ($K_{абс.}$) и над согласованной нагрузкой ($K_{отр.}$).

Измерения проводились в свободном пространстве при нормальном падении электромагнитной волны на модуль, расположенный на металлической поверхности, в соответствии ТО и ИЭ измерителя модуля коэффициента отражения Р2М-18. Измерения проводились в 3 точках модуля в области геометрического центра (для исключения влияния металлического корпуса на результаты измерений), после чего вычислялось среднее значение $K_{абс}$ для данного изделия через усреднение по мощности.

Аналогично выполнены измерения в свободном пространстве при нормальном падении электромагнитной волны на модуль, расположенный над согласованной нагрузкой,

в соответствии ТО и ИЭ измерителя модуля коэффициента отражения Р2М-18. Измерения проводились в 3 точках модуля, после чего вычислялось среднее значение $K_{отр}$ для данного изделия через усреднение по мощности.

Результаты измерений коэффициента отражения $K_{отр}$ изделия РПМ приведены в таблице 8.1 для различных длин волн излучения.

Таблица 8.1 - Результаты измерений коэффициента отражения $K_{отр}$ изделия «Экран»

№ п/п	Образец	$K_{абс}$, дБ			$K_{отр}$, дБ		
		$\lambda=9.0$ см	$\lambda=9.5$ см	$\lambda=10.0$ см	$\lambda=9.0$ см	$\lambda=9.5$ см	$\lambda=10.0$ см
1	ЭКРАН	-20.4	-21.7	-19.8	-20.7	-22.4	-20.1

Данные измерений $K_{абс}$, дБ и $K_{отр}$, дБ показывают, что коэффициент пропускания мал, и сохранился на прежнем уровне.

Внешний осмотр экрана не выявил существенных изменений по сравнению с исходным состоянием экрана до воздействия электромагнитного излучения высокой мощности.

Испытания показали, что свойства экрана после воздействия электромагнитного излучения высокой мощности практически не изменились и не вышли за пределы допустимых величин, разборка экрана после эксплуатации не требуется, экран может быть использован для дальнейшей работы по назначению.

8.3. Сопоставление результатов испытаний разработанного экрана с экраном, изготовленным из альтернативных углеродных материалов.

Для сравнения приводим параметры и свойства экрана – прототипа, изготовленного по альтернативной технологии из известных материалов: углеродного войлока, углеродных волокон и стеклоткани: из теплостойких слоистых материалов. Радиофизические свойства экрана определяются резистивными свойствами углеродсодержащих материалов. Каждый слой экрана имеет требуемую (предварительно рассчитанную и реализованную в изделии) толщину радиопоглощающего слоя и требуемые величины ϵ' ϵ'' . Все параметры экрана согласованы и обеспечивают необходимый коэффициент отражения (менее 20 дБ) от передней стенки и коэффициент пропускания (на уровне 35-40 дБ) через экран. Параметры и состав альтернативного экрана, испытания которого в вакуумной камере показали полную потерю работоспособности (разрушение) в результате облучения ЭМИ высокой мощности приведены ниже.

Вариант исполнения четырехслойного поглощающего экрана: физически состоит из 8 слоев, но два слоя увеличенной толщины. Состав экрана:

Слой к облучателю - верх, и далее:

1) Набор стеклоткани тонкой пропитанной ТО-3 спиртовым раствором 30 г/л один и два раза (чередование) суммарной толщиной 30 мм. $\epsilon_r=1,3$ $\rho_s=400$ (на толщине 30 мм).

2) Набор стеклоткани тонкой пропитанной ТО-3 спиртовым раствором 30 г/л два и три раза (чередование) суммарной толщиной 20 мм. $\epsilon_r=2,5$ $\rho_s=300$ (на толщине 20 мм).

3) Четыре слоя углеродного войлока суммарной толщиной 60 мм. $\epsilon_r=15$ $\rho_s=300$.

4) Два слоя углеродного войлока суммарной толщиной 60 мм. $\epsilon_r=25$ $\rho_s=100$.

Коэффициент отражения на длине волны 9,5 см - (-18) дБ, коэффициент прохождения - (-35) дБ

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. Теплостойкость материалов-носителей записана в ТУ на материалы. Электрически активные компоненты устойчивы при нагревании на воздухе до 350⁰С и в вакууме до 600⁰С, что подтверждено измерениями изготовителя на аналогичных изделиях.

Разборка экрана после эксплуатации (рисунок 8.6...рисунок 8.7) показала, что наиболее поврежденной (полное разрушение) частью экрана явился слой с высоким коэффициентом поглощения (высокие ϵ' и ϵ''), от которого осталась лишь минеральная добавка, придающая огнестойкость (рисунок 8.7). Предположительно эта часть нагрелась до 1000⁰С или более. Об этом свидетельствует вид прилегающих к теплонагруженному слою частей экрана, подвергшихся тепловому облучению и потерявших свои механические свойства.

Из полученных данных видно, что причиной разрушения экрана является превышение допустимой мощности или экспозиционной дозы излучения по отношению к возможным нагрузкам на экран. Конструктивным недостатком экрана является низкая теплопроводность составных частей, что ограничивает параметры воздействия.

Для выяснения результатов воздействия на экран электромагнитного излучения высокой мощности выполнили измерения коэффициента отражения на металлической поверхности ($K_{абс.}$) и над согласованной нагрузкой ($K_{отр.}$), также как и для разработанного экрана. Методика испытаний не отличалась от методики, описанной ранее.

Результаты измерений коэффициента отражения $K_{отр}$ изделия РПМ приведены в таблице 8.2 для различных длин волн излучения.

Таблица 8.2 - Результаты измерений коэффициента отражения $K_{отр}$ изделия «Экран»

№ п/п	Образец	$K_{абс}$, дБ			$K_{отр}$, дБ		
		$\lambda=9.0$ см	$\lambda=9.5$ см	$\lambda=10.0$ см	$\lambda=9.0$ см	$\lambda=9.5$ см	$\lambda=10.0$ см
1	ЭКРАН	-6.4	-7.4	-5.8	-16.7	-18.4	-18.9

Испытания показали, что свойства экрана после воздействия электромагнитного излучения высокой мощности существенно изменились и вышли за пределы допустимых величин. После воздействия электромагнитного излучения высокой мощности увеличился коэффициент пропускания электромагнитного излучения, о чем можно судить из соотношения коэффициентов абсорбции $K_{абс}$ и отражения $K_{отр}$.

Из рисунка 8.7 видно, что причина разрушения экрана заключается в выгорании углеродных резистивных волокон в результате действия импульсов высокой мощности. Ближе к наблюдателю видно полное разрушение активного углеродного материала после воздействия на экран. Участок, который был закрыт алюминиевым бортиком, остался неповрежденным и выглядит в виде черного канта вокруг разрушенной части. Предложено следующее объяснение этому факту. Волокнистое строение материала не обеспечивает необходимого теплового контакта между теплонагруженными волокнами, масса которых составляет менее 1 мг. Каждое волокно нагревается в вакууме самостоятельно и достигает температур деструкции – свыше 1000°C . В тоже время, теплоемкость слоя в целом имеет достаточный запас. Данный факт является новым и может быть предметом самостоятельного изучения.



А)



Б)

Рисунок 8.6 Разборка экрана из листов углеродного войлока с защитным покрытием из стеклоткани и базальтового картона без пропитки. Внешняя (к излучателю) А) и задняя (к приемнику) Б) стороны экрана после воздействия излучения.



Рисунок 8.7. Разрушенная часть экрана из РПМ на углеродном войлоке. Вверху фотографии – прилегающий слой, подвергшийся термическому воздействию.

8.4. Конструктивные особенности изготовленной нагрузки высокого уровня мощности.

Техническое задание на нагрузку согласованную высокого уровня мощности (НС ВУМ) заключалось в следующем:

Исходные данные для нагрузки X-диапазона.

На расстоянии $R=500$ мм плотность потока мощности составляет $P=36$ кВт/м²;

На расстоянии $R=200$ мм плотность потока мощности составляет $P=138$ кВт/м²;

Коэффициент отражения – не хуже 25 дБ;

Экранное ослабление – не хуже 50 дБ;

Время непрерывной работы – не более 1 мин;

Диаметр рупора – 43 мм.

Подводимая непрерывная мощность – 6 кВт.

Исходные данные для нагрузки Ka-диапазона.

На расстоянии $R=500$ мм плотность потока мощности составляет $P=29,4$ кВт/м²;

На расстоянии $R=200$ мм плотность потока мощности составляет $P=171$ кВт/м²;

Коэффициент отражения – не хуже 25 дБ;

Экранное ослабление – не хуже 50 дБ;

Время непрерывной работы – не более 1 мин;

Диаметр рупора – 43 мм.

Подводимая непрерывная мощность – 1 кВт.

Рупор имеет круглый фланец и плотно соединяется с лицевой стенкой. Необходимо, что бы лицевая стенка снаружи была идеально проводящей – либо в области расположения соединительного фланца, либо полностью. При этом, лицевая стенка должна быть съёмной.

Изготовленная НС ВУМ представляет собой экранированную камеру с размещенным внутри радиопоглощающим материалом (РПМ), с возможностью монтажа антенны. Для поддержания требуемой формы гибких радиопоглощающих материалов, сконструированы два (внутренний и внешний) каркасы. Внутренний каркас сконструирован диэлектрических стеклопластиковых материалов без использования металла, внешний каркас выполнен из дерева. Все материалы, применяемые в конструкции НС ВУМ, способны выдержать температуру не менее 300 °С.

Экранирование от ЭМИ обеспечивается чехлом из металлизированной ткани совместно с металлической крышкой, в которой выполнены отверстия для монтажа рупора антенны. Электрический контакт между тканевым металлизированным чехлом и металлической крышкой обеспечивается путем двойного прижима с огибанием по периметру тканью металлической крышки.

Материал поглотителя выполнен из теплоизолирующего материала с высоким тепловым сопротивлением, вследствие чего, после работы на высокой мощности НС ВУМ необходимо охлаждать. Для равномерного распределения тепловой энергии по всему объему материала, конструкция поглотителя выполнена так, что нагрев распределяется равномерно, отводя энергию к внешним стенкам. Непрерывное время работы на максимальной мощности не должно превышать 30 сек.

. Радиофизические характеристики НС ВУМ определяются резистивными свойствами радиопоглощающих материалов, составляющих семислойную композицию стенки напротив рупорной антенны и двухслойные композиции четырех боковых стенок. Все слои согласованы по радиофизическим параметрам и теплофизическим свойствам для обеспечения требований заказчика.

Внешний вид НС ВУМ показан на Рисунок 8.8. Внутренний объем НС ВУМ показан на рисунке 8.9.

Не допустимо попадание на поверхности внешней облицовочной металлизированной ткани НС ВУМ растворителей, воды, масел. Электрофизические свойства при этом изменятся, возможно, необратимо. Высокая влажность (80-90 отн.%) в помещении приведет к временному ухудшению параметров, однако после восстановления внешних условий эксплуатации параметры восстановятся.

Экран следует эксплуатировать в горизонтальном состоянии так, чтобы металлическая крышка находилась сверху.

При нагреве в вакууме первые 1-2 раза возможно выделение некоторого количества адсорбированных газов и продуктов разложения органического замасливателя отделочной кремнеземной ткани во внутреннем объеме НС ВУМ. При этом поверхность ткани станет серой или темно-серой, а продукты разложения могут попасть на размещенные в помещении объекты. В нижней части камеры напротив металлической крышки кремнеземная ткань может приобрести желтый или серый цвет. Это не должно сказываться на радиофизических свойствах экрана.



Рисунок 8.8. Внешний вид НС ВУМ.



Рисунок 8.9. Внутренний объем НС ВУМ.

Ниже приведены результаты измерений коэффициента отражения на металлической поверхности изделия НС ВУМ и его составных частей в виде семислойного радиопоглощающего материала для торцевой стенки, напротив раскрыва рупора антенны и двухслойных радиопоглощающих материалов для боковых стенок НС ВУМ (рисунки 8.10-8.12).

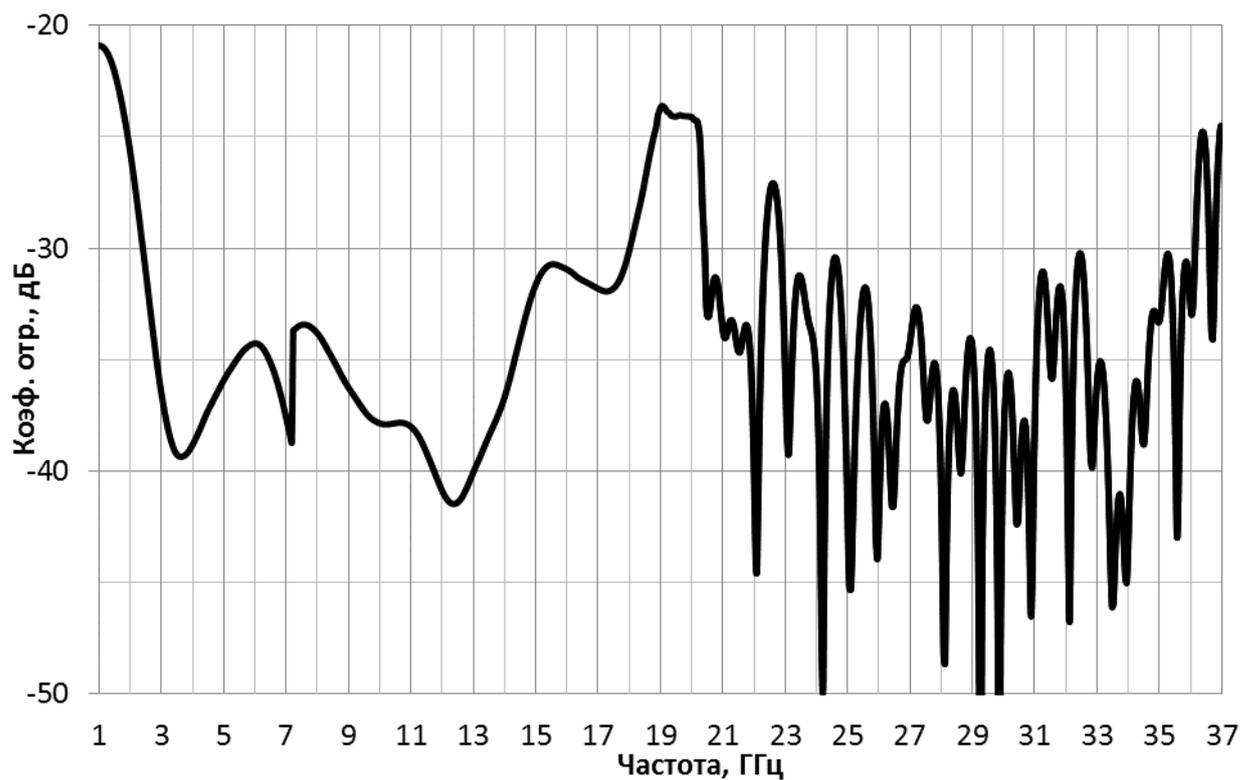


Рисунок 8.10. График зависимости коэффициента отражения от частоты для изделия НС ВУМ.

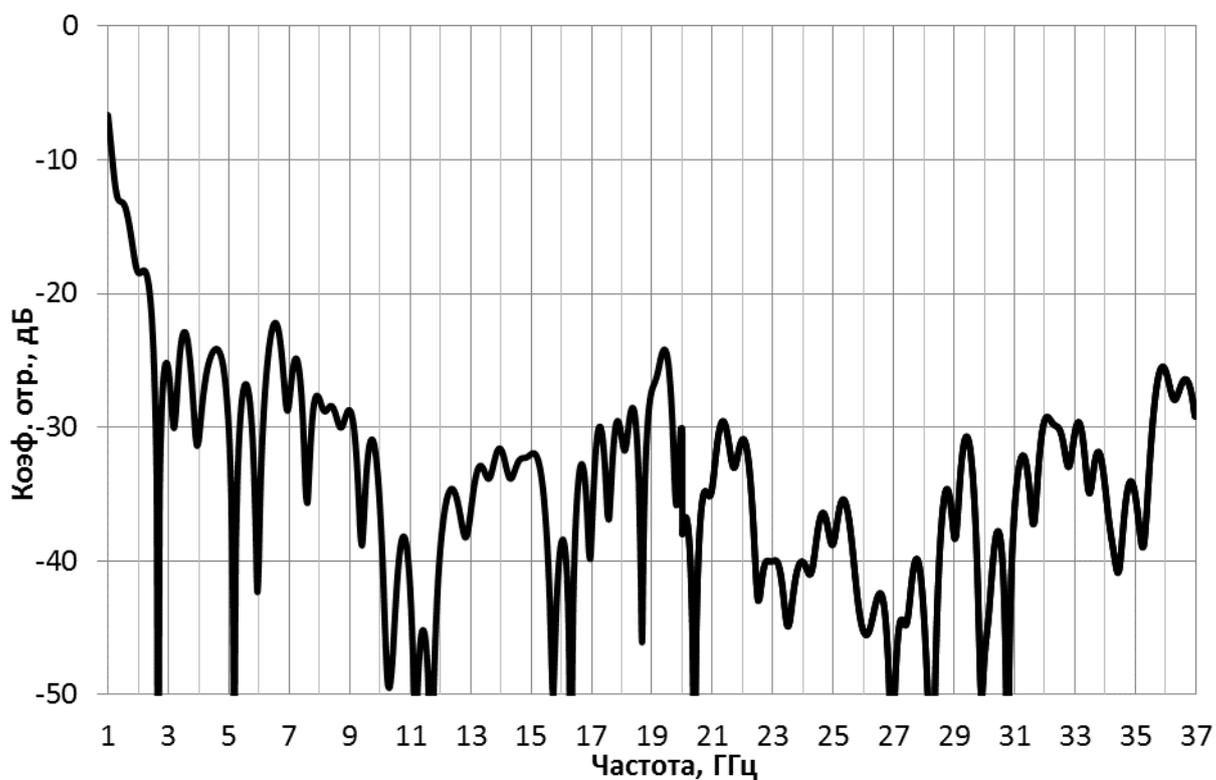


Рисунок 8.11. График зависимости коэффициента отражения от частоты для семислойной композиции на торцевой стенке НС ВУМ.

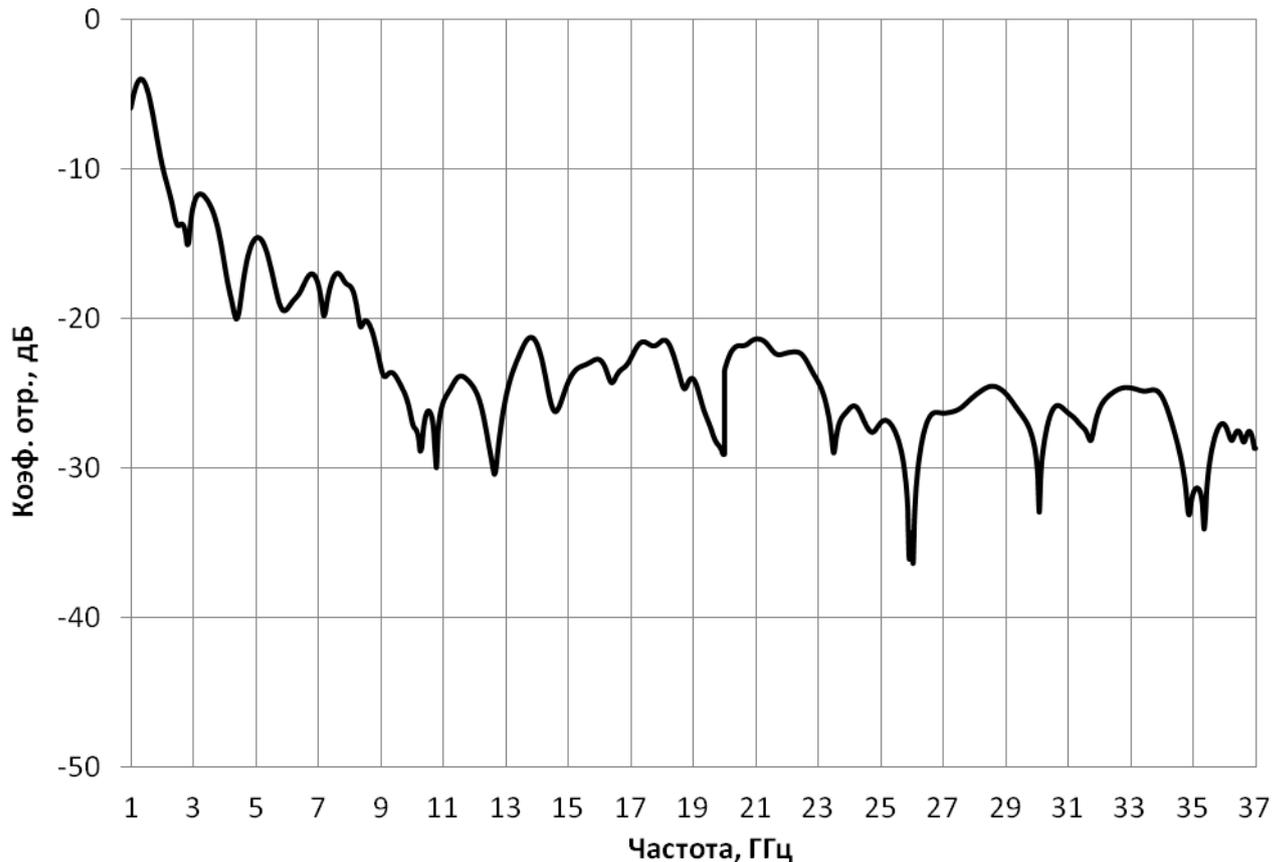


Рисунок 8.12. График зависимости коэффициента отражения от частоты для двухслойной композиции на боковых стенках НС ВУМ.

8.5. Сопоставление результатов испытаний НС ВУМ с покрытием на базальтовом волокне с расчетными параметрами.

Вариант исполнения семислойного радиопоглощающего материала для торцевой стенки НС ВУМ. Слой к облучателю - верх, и далее:

- 1) Базальтовый вата, пропитанная спиртовым раствором 15 г/л ТО-6 два раза суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,2$ $\rho_s=560$.
- 2) Базальтовый вата, пропитанная спиртовым раствором 15 г/л ТО-6 два раза суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,2$ $\rho_s=550$.
- 3) Базальтовая вата, пропитанная спиртовым раствором 15 г/л ТО-6 два раза суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,2$ $\rho_s=500$.
- 4) Базальтовая вата, пропитанная спиртовым раствором 15 г/л ТО-6 два раза суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,2$ $\rho_s=470$.
- 5) Базальтовый вата, пропитанная спиртовым раствором 15 г/л ТО-6 два раза суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,2$ $\rho_s=470$.

6) Базальтовый вата, пропитанная спиртовым раствором 5 г/л ТО-3 один раз суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,3$ $\rho_s=400$.

7) Базальтовый вата, пропитанная спиртовым раствором 7 г/л ТО-3 один раз суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,35$ $\rho_s=300$.

Как было показано на первом этапе работ, для оптимизации многослойных конструкций РПМ необходимо использовать расчетную методику, которую в виде рабочей программы FlatMode7 предоставил сотрудник ИБХФ РАН к.ф.-м.н. С.Б.Бибиков. Ниже приведены графики сопоставления результатов измерения коэффициента отражения на металлической поверхности готового семислойного изделия и результатов расчета этого же семислойного пакета, полученные в программе FlatMode (рисунок 8.13).

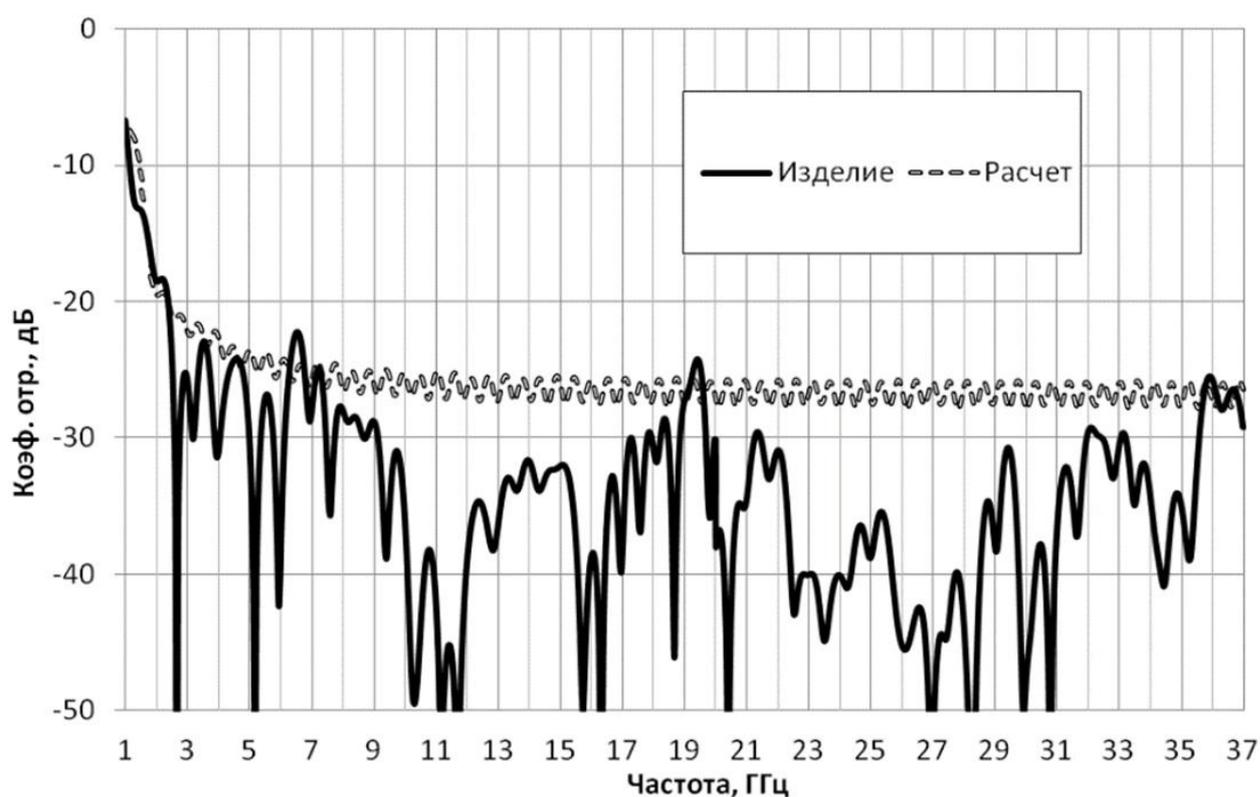


Рисунок 8.13. Сопоставление $K_{отр}$ на металлической поверхности семислойного изделия и результатов расчета, полученные в программе FlatMode

Вариант исполнения двухслойного радиопоглощающего материала для торцевой стенки НС ВУМ. Слой к облучателю - верх, и далее:

1) Базальтовый вата, пропитанная спиртовым раствором 5 г/л ТО-3 один раз суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,3$; $\rho_s=400$.

2) Базальтовый вата, пропитанная спиртовым раствором 7 г/л ТО-3 один раз суммарной толщиной 35 мм. $\epsilon_r=1,35$; $\rho_s=300$.

Ниже (рисунок 8.14) приведены графики сопоставления результатов измерения коэффициента отражения на металлической поверхности готового двухслойного изделия и результатов расчета этого же двухслойного пакета, полученные в программе FlatMode.

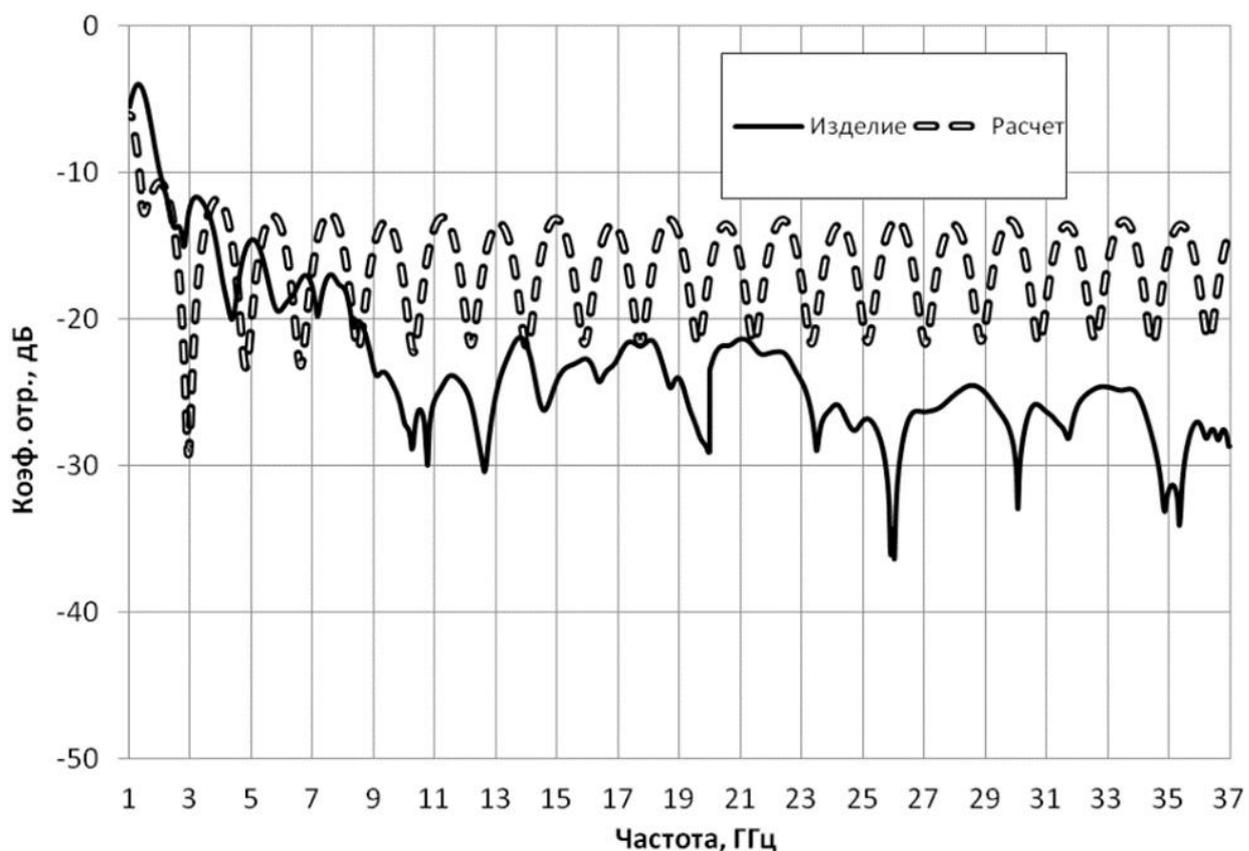


Рисунок 8.14. Сопоставление $K_{отр}$ на металлической поверхности двухслойного изделия и результатов расчета, полученные в программе FlatMode.

Радиофизические характеристики изготовленного экрана отличаются по коэффициенту отражения от расчетного пакета, так как материалы в расчетных моделях принимаются абсолютно плоскими. Изготовленные материалы обладают неровной поверхностью с перепадами высот в несколько миллиметров, за счет этого компенсируются резонансные отклики коэффициента отражения соответствующие плоским материалам и ярко выраженные особенно в расчетных результатах для двухслойного пакета и увеличивается рассеивание мощности падающего ЭМИ. Ввиду вышесказанного возникает различие коэффициентов отражения готового изделия относительно расчетных значений в худшую сторону в диапазоне частот 1-2 ГГц и в лучшую сторону на частотах свыше 1 ГГц.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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 радиопоглощающих материалов и проведенных радиофизических расчетов, разработаны условия синтеза радиопоглощающих материалов высокой термостойкости.
3. Выявлены закономерности влияния толщины графитовой пленки, полярности растворителя и вида графитового препарата на адгезию к минеральным подложкам.
4. Установлено влияние концентрации, планарных размеров и толщин частиц графита в растворе на электрическое сопротивление и коэффициент отражения пропитанного материала.
5. 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.
6. 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. Установлен оптимальный режим ультразвукового воздействия и условия электрохимической активации частиц графита в водно-спиртовом растворе с содержанием дисперсной среды 5...10 масс.%, содержании этилового или изопропилового спирта более 5 масс.%, при напряжениях 0,3-0,5 В в присутствии гидроксида аммония, перекиси водорода и йода.
7. 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Беспалова, Е.Е. Радиопоглощающие материалы для СВЧ-излучения высокой мощности. / Беляев А.А., Широков В.В. // Труды ВИАМ. – 2015. – № 3. – с. 45–51.
2. Иванова, В.И. Разработка широкополосного радиопоглощающего покрытия с высокими эксплуатационными свойствами / Иванова В.И., Кибец С.Г., Краснолобов И.И. и др. // Журнал радиоэлектроники. – 2016. – № 7. – с. 1–23.
3. Мухарев, Л.А. Неотражающие поглотители электромагнитных волн / Мухарев, Л.А. // Радиотехника и электроника. – 1996. – Т.41. – № 8. – с. 915–917.
4. Виноградов, А.П. Многослойные поглощающие структуры из композитных материалов / Виноградов А.П., Лагарьков А.Н., Сарычев А.К., Стерлина И.Г. // Радиотехника и электроника. – 1996. – Т. 41. – № 2. – с. 158–161.
5. Иванов, В.Б. Радиопоглощающие текстильные материалы / Иванов В.Б., Бибииков С.Б., Капаева И.Д., Солина Е.В. // Сборник трудов 12–ой Всероссийской научной конференции. – 2017. – с. 221–226.
6. Пат. 3519562 В2 10200285 А Япония, МКИ7 Н05 К9/00. Материал для поглощения электромагнитных волн.
7. Пат. 3615135 В2 2002076673 А Япония, МКИ7 Н05 К9/00, С03С14/00. Материал для поглощения электромагнитных волн.
8. Пат. 2903165 В2 3217081 А Япония, МКИ6 Н05 К9/00. Негорючий материал, способный к поглощению ВЧ излучения.
9. Пат. 2728394 А Франция, МКИ6 Н01Q 17/00. Microwave absorbent element e.g. for radar applications. Элемент поглощающей микроволны для применения в радарных устройствах.
10. Пат. 2736754 А Франция, МКИ6 Н01Q 17/00. Microwave frequency absorbing structure. Поглощающая структура микроволн.
11. Пат. 2772520 А Франция, МКИ6 Н01Q 1/42, Н01Q 17/00. Composite radar absorbing material and use of such a material.
12. Пат. 6259394 В1 США, МКИ⁷Н01Q 17/00. Electric wave absorber. Поглотитель электромагнитных волн
13. Пат. 6259394 ВА США, МКИ⁷Н01Q 17/00. Поглотитель электрических волн.
14. Пат. 6818821В2 США, МКИ⁷Н05К 9/00. Electromagnetic wave absorption material and an associated device.
15. Пат. 3448012В2 Япония, МКИ⁷С04В 38/00, Н01Q 17/00, Н05К 9/00. Electromagnetic-wave absorbing material and its manufacturing method.
16. Пат. 2324656А Великобритания, МКИ⁶Н01Q17/00. Radiation absorbing member.

17. Пат. 2961171 Япония, МКИ6 H05K9/00. Материал для поглощения электромагнитного излучения широкого диапазона длин волн.
18. Пат. 3023787 В2 Япония, МКИ7 H05K9/00, H01F1/00, H01Q17/00. Пористый материал для поглощения электромагнитного излучения с жидкой пропиткой.
19. Филин, С.А. Средства снижения заметности (по патентным материалам) / Филин С.А., Молохина Л.А. // М.: ИНИЦ Роспатента. – 2003. – 215 с.
20. Горшенёв, В.Н. Радиопоглощающие материалы и покрытия / Горшенёв В.Н., Бибилов С.Б., Спектор В.Н. // ВИНТИ. – 1996. – N2329-B96, – 32 с.
21. Gorshenev, V.N. Simulation, synthesis and investigation of microwave absorbing composite materials / Gorshenev V.N., Bibikov S.B., Spector V.N. // Synthetic Metals. – 1997. – V.86. – pp. 2255–2256.
22. Гращенков, Д.В. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al₂O₃ / Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Тинякова Е.В., Щеглова Т.М. // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – №4. – с. 8–14.
23. Смольникова, О.Н. Создание радиопоглощающих материалов для повышения обнаружительной способности устройств подповерхностного зондирования / Смольникова О.Н., Прокофьев М.В., Крахин О.И., Бибилов С.Б., Черепанов А.К. // Сборник трудов III Всероссийской научно-технической конференции «Радиолокация и связь», Москва – ИРЭ РАН им. В.А. Котельникова. – 2009. – Т.1. – с. 128–131.
24. Бибилов, С.Б. Диэлектрические свойства и СВЧ- проводимость пористых радиопоглощающих материалов / Бибилов С.Б., Смольникова О.Н., Прокофьев М.В. // Радиотехника. – 2011. – №3. – с. 62–76.
25. Bibikov, S.B. Composite Materials for Some Radiophysics Applications. International Journal of Radio Frequency Identification & Wireless Sensor Networks / Bibikov S.B., Prokofiev M.V. // Publ. InTech, Croatia; ISSN: 1847-9812; Numb.1. – 2011. – V.7. – pp. 525–544.
26. Смольникова, О.Н. Электродинамическое моделирование многослойных структур с диэлектрическими и магнитными потерями / Смольникова О.Н., Прокофьев М.В., Бибилов С.Б. // Сборник тезисов докладов Научно-практической конференции молодых ученых и студентов МАИ «Инновации в авиации и космонавтике-2010» – 2010. – с. 192-193.
27. Бибилов, С.Б. Определение электрофизических свойств пористых электропроводящих материалов на основе ультрадисперсных графитов в СВЧ диапазоне / Бибилов С.Б., Прокофьев М.В., Смольникова О.Н., Засовин Э.А., Евтихийев Н.Н. // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2009). – 2009. – Ч.2 – с. 148-151.

28. Пат. 2280229 РФ, МПК F41H3/00. Широкополосное радиопоглощающее маскировочное покрытие и способ его изготовления / Бурмицкий Ю.Н. и др. (Россия) Патентообладатель: 15 ЦНИИИ МО РФ им. Д.М. Карбышева (RU)
29. Полезная модель РФ №141780. Смолин С.И. и др. Владелец модели: Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт стали" (ОАО "НИИСтали") Маскировочное радиопоглощающее покрытие.
30. Пат. US 8138959 B2, PCT/JP2007/070319. Радиопоглощающий материал и поглотитель радиоволн / Shinroh Itoh, Yasuharu Miyoshi. Патентообладатель Hitachi Metals, Ltd.
31. Полезная модель РФ №145602 Классы МПК7: F41H3/00 Федорова Е.В. и др. Владелец модели ФГБОУ ВПО "КГЭУ" "Широкодиапазонное оптико-зеркальное маскировочное покрытие".
32. Пат. 2234176С2 РФ, МПК 7H01Q17/00. Защитный экран от воздействия электромагнитного излучения и способ его изготовления / Штогрин В.И. и др. (Россия). Патентообладатель ООО Научно-техническое внедренческое предприятие "Гироконт" (RU) Заявл.07.08.2002 Оpubл.10.08.2004
33. Пат. 2662701 РФ, МПК D03D15/00. Радиопоглощающее покрытие на текстильных материалах / Капаева И.Д. и др. (Россия) Патентообладатели: ФГБУ науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ФГБУ ВО Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина. Заявлено 12.07.2017 Оpubл.: 26.07.2018 Бюл. № 21
34. Беляев, А.А. Пожаробезопасные радиопоглощающие материалы для безэховых камер / Беляев А.А., Беспалова Е.Е., Романов А.М. //Авиационные материалы и технологии. – 2013. – №1. – с. 53–55.
35. Беспалова, Е.Е. Особенности корректировки рецептуры пожаробезопасного материала для безэховых камер при изменении параметров радиопоглощающего наполнителя / Беспалова Е.Е., Кондрашов Э.К. // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – №2. – с. 48–52.
36. Волков, В.П. Получение радиозащитных полимерных материалов пониженной горючести / Волков В.П., Зеленецкий А.Н. и др. // Пластические массы. – 2008. – №6. – с. 42–46.
37. Широков, В.В. Исследование диэлектрических характеристик стеклосотопласта волноводным методом / Широков В.В., Романов А.М. // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – №4. – с. 62–68.
38. Беляев, А.А. Особенности оптимизации резонансных радиопоглощающих материалов немагнитного типа / Беляев А.А., Широков В.В., Романов А.М. // Труды ВИАМ. – 2014. – №11. – 5 с.

39. Радиопоглощающие материалы Laird- Eccosorb solutions. [Электронный ресурс] // ООО «ЭрисКом». URL: <http://www.eriscom.ru/eccosorb-solutions.html> (Дата обращения: 09.05.2018).
40. Emerson and Cuming_Microwave products. [Электронный ресурс] // «ЭлекТрейд-М». URL: http://elmt.ru/editor/upload-files/Cuming_Microwave.pdf (Дата обращения: 09.05.2018).
41. Multilayer foam. [Электронный ресурс] // «ARC Technologies». <http://arc-tech.com/multilayer-foam/> (Дата обращения: 15.05.2018).
42. Радиопоглощающие материалы типа "Мох": [Электронный ресурс] // ООО НПП «Радиострим». URL: <http://www.radiostrim.ru/220-moh.htm>. (Дата обращения: 15.05.2018).
43. Emerson and Cuming_Microwave products. [Электронный ресурс] Development and Capabilities of Special Absorbers for High-Power Applications Nancy Laeveren, Jan Dauwen, Peter Van Roy EMERSON & CUMING MICROWAVE PRODUCTS Westerlo, Belgium URL: http://www.eccosorb.com/Collateral/Documents/English-US/paper_india_lay_out_3.pdf (Дата обращения: 15.05.2018).
44. АНР, Siepel. [Электронный ресурс] // Общество с ограниченной ответственностью «Гигапром». URL: http://www.gigaprom.ru/catalog/radiopogloshchayushchie_materialy_-grm/ahr_siepel/ (Дата обращения: 15.05.2018).
- 45 Пат. 2526838 РФ, МКИ8 Н 05 К 9/00. Термостойкое радиопоглощающее покрытие на минеральных волокнах / М.В. Прокофьев, С.Б. Бибииков, С.Ю. Журавлев, А.М. Кузнецов, Э.И. Куликовский (Россия). – № 2013126084/07; Заявлено 6.06.2013; Опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24.
- 46 А.с. 332044 СССР, МКИ С07С63/62. Способ получения коллоидного графита / А.С. Фиалков, Г.Н. Топоров, М.В. Семенов, Н.И. Тимофеев (СССР). – № 1260774/23-26; Заявлено 29.07.68; Опубл. 14.03.72; Бюл. № 10.
- 47 Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 366 с.
- 48 Пат. 2378193 РФ, МПК С 01 В 31/04. Способ получения коллоидно-графитовых смесей / А.И. Финаенов, В.В. Краснов, А.В. Яковлев, В.А. Настасин, С.Л. Забудьков, Е.В. Яковлева, М.А. Колесникова, А.А. Смолин (Россия). – № 2007110209/15; Заявлено 21.03.2007; Опубл. 10.01.20010; Бюл. № 1.
- 49 Пат. 2426709 РФ, МПК С04В 35/536, С01В 31/04, В82В 3/00. Способ получения пористого углеродного материала на основе терморасширенного оксида графита и материал / А.В. Дунаев, И.В. Архангельский, А.А. Бельмесов, А.Н. Селезнев, В.В. Авдеев (Россия). – № 2009140063/03; Заявлено 30.10.2009; Опубл. 20.08.2011; Бюл. № 23.

- 50 А.с. 857194 СССР, М. Клз. С 09 С 1/58, В 01 F 3/12. Способ получения коллоидного препарата сажи / П.А. Пшеничкин, Г.Н. Топоров, М.В. Семенов, Л.А. Набиева (СССР). – № 2836318/23– 26; Заявлено 21.08.79; Опубл. 23.08.81; Бюл. № 31.
51. Hansen, E.B. Technical Report RG-127 / Hansen E.B., Church F. C. // Cabot Corp., Boston, Mass. – 1968.
52. Fridelski, H.L. Rev. gener. Caout. – 1964. – V. 41, №3. – pp. 491–499.
53. Studebaker, M.L. Rubb. Chem. Technol. – 1957. – V. 30, №5. – pp. 1400–1404.
54. Лежнев, Н.Н. О химической природе поверхности сажи / Лежнев Н.Н., Терентьев А.П., Новикова И.С., Кобзева Т.А. // Каучук и резина. – 1961. – №11. – с. 21-23.
55. Riess, G. Rev. Gener. Caout. / Riess G., Donnet J. B. – 1964. – V. 41, №3. – pp. 429– 433.
56. Donnet, J.B. Rev. Gen. Caout. / Donnet J.B., Metzger I. – 1964. – V. 41, №3. – pp. 435– 439.
57. Магарил, Р.З. Исследование свойств саж с помощью реакции каталитического окисления иодид-иона / Магарил Р.З., Аксенова Э.И. // Каучук и резина. – 1966. – №2. – с. 26-28.
58. Фиалков, А.С. Углеродные материалы. – М.: "Энергия", 1979. – 320 с.
59. Hung, Ching-cheh. Carbon. Letters to the Editor / Hung, Ching-cheh, Corbin Jean. . – 1999. – №37. – pp. 701–711.
60. Топоров, Г.Н. Получение коллоидно-графитовых препаратов без стабилизирующих добавок / Топоров Г.Н., Семенов М.В., Елисеева Р.А., Хачатурьян Т.К., Татаренко В.А. // Коллоидный журнал. – 1978. – №3. – с. 575–577.
61. Фиалков А.С., Топоров Г.Н., Чеканова В.Д. О возможности регулирования содержания функциональных групп на поверхности углеродных порошков // ЖФХ. Т.37. №3. 1963. С.566-569.
62. Патент RU №2378193С2 МПК С01В31/04 (2006.01) Финаенов А.И. и др. Патентообладатель(и):"Карбон 213" (RU) Заявл: 2007-03-21 Опубл: 10.01.2010 Бюл.№1 Способ получения коллоидно-графитовых смесей.
63. А.с. 701083 СССР. Способ получения коллоиднографитового препарата. / Л.А. Набиева, П.А. Пшеничкин, Н.В. Семенов, В.И. Кузмин (СССР). – № 2651116/23-26; Заявлено 29.12.77.
64. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. // М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
65. Пат. 3022026 США, МПК7 Н05К 9/00. Способ изготовления пропитанного электропроводного волокна / С.G. Cofer, D.E. Мссоу. – № PCT/US02/15167; Заявлено 13.05.2002; Опубл. 13.03.2003.
66. Пат. 2472825 РФ, МПК С09D 5/24, С09D 131/04, С09D 5/02. Электропроводящая краска для радиопоглощающих заполнителей / Е.А. Куденкова, В.А. Михеев, В.В. Обносков, Ю.К.

- Александров, В.Н. Мелихов, К.Л. Девин (Россия). – № 2011145154/05; Заявлено 09.11.2011; Оpubл. 20.01.2013; Бюл. № 2.
67. Пат. 2282317 РФ, МПК H05B3/36 (2006.01). Электронагревательная ткань и способ изготовления электропроводной резистивной нити для этой ткани / Л.С. Тянь, А.С. Кан (Россия). – № 2005101811/09; Заявлено 27.01.2005; Оpubл. 20.08.2006; Бюл. № 23.
68. Кузнецов, П.А. Исследование на атомно-силовом микроскопе кинетики кристаллизации нанокристаллического сплава Fe-Cu-Nb-Si-B и создание на его основе систем электромагнитной защиты / Кузнецов П.А., Зворыгин Р.Г., Бибииков С.Б // *Металлы*. – 2005. - №6. – с. 25-31.
69. Bibikov, S.B. Composite Materials for Some Radiophysics Applications. *International Journal of Radio Frequency Identification & Wireless Sensor Networks* / Bibikov S.B., Prokofiev M.V. // *Publ. InTech, Croatia*; ISSN: 1847-9812; Numb.1. – 2011. – V.7. – pp. 525–544.
70. Ван де Хюлст, Г. Рассеяние света малыми частицами / Г. Ван де Хюлст: Пер. с англ. – М.: Изд. Иностранной литературы, 1961. – 536 с.
71. Корицкий, В.В. Электротехнические материалы: Справочник / Ю.В. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. – Л.: «ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ», 1987. – Т.2. – 464 с.
72. Корицкий, В.В. Электротехнические материалы: Справочник / Ю.В. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. – Л.: «ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ», 1989. – Т.3. – 722 с.
73. Шалкаускас М.И. Химическая металлизация пластмасс / Шалкаускас М.И., Вашкялис А.И. – М.: Химия, 1985. – 144 с.
74. Хасуй, А. Техника напыления // *Машиностроение*. – 1985. – 288 с.
75. Журавлев, Г.И. Химия и технология термостойких неорганических покрытий // *Химия*. – 1975. – 199 с.
76. Лапина, Н. А. Формирование адгезионного контакта в системе пек - углеродная подложка при нагреве / Н. А. Лапина, Н. С. Стариченко, В. С. Островский // *Структура и свойства углеродных материалов : Науч. тр. / В. И. Костиков*. – М. : *Металлургия*, 1987 . – с. 47-51.
77. Повстугар, В.И. Строение и свойства поверхности полимерных материалов / Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. – М.: Химия, 1988. – 190 с.
78. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах // Киев: «Наукова думка». – 1980. – 260 с.
79. Day, M.C. *Theoretical Inorganic Chemistry* / Day M.C., Selbin J. // N.-Y. Reinhold Pub. Corp. – 1966. – 590 с.
80. Аплеталин, В.Н. Методы и установки для измерения коэффициентов отражения от плоских образцов на миллиметровых волнах / Аплеталин В.Н., Дьяконова О.А., Казанцев Ю.Н., Солосин В.С. // *Измерительная техника*. – 1991. – №7. – с. 40-43.

81. Виноградов, А.П. Многослойные поглощающие структуры из композитных материалов / Виноградов А.П., Лагарьков А.Н., Сарычев А.К., Стерлина И.Г. // Радиотехника и электроника. – 1996. – Т. 41. – № 2. – с. 158–161.
82. M. V. Prokofiev, G. E. Vishnevskii, S. Yu. Zhuravlev, & L. N. Rabinskiy. Obtaining nanodispersed graphite preparation for coating ultrathin mineral fibers. *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal* 7(2), 97-105 (2016)
83. Пат. 2 583 099 С1 РФ, МПК2013 С09D 5/00; В02С 19/18; С01В 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; Опубл. 10.05.2016; Бюл. № 13.
84. Пат. 2623401 РФ, МПК51 С 03 В 37/02 / Способ изготовления электропроводной нити из ультратонких стеклянных волокон / М.В. Прокофьев, А.М. Кузнецов, С.Ю. Журавлев, К.В. Куликовский / № 2015146398; Заявлено: 28.10.2015; опубл. 26.06.2017; Бюл. № 18.
85. Еремина, А.И. Практические методы исследования поверхности конструкционных материалов, микро-, субмикро- и наноразмерных пленок и защитных покрытий: Учебное пособие / Еремина А.И., Прокофьев М.В., Терентьева В.С. – М.: МАИ-ПРИНТ, 2010. – 72 с.
86. Гарин, Б.М. Физические свойства резистивных нитей и структур на их основе в СВЧ диапазоне / Гарин Б.М., Дьяконова О.А., Казанцев Ю.Н. // ЖТФ. – 1999. – Т. 69, №1. – с. 104–108.
87. Смольникова О.Н. Разработка и исследование радиоматериалов для антенных устройств подповерхностного зондирования : дис.канд. тех. наук : 05.16.09 / Ольга Николаевна Смольникова; Москва гос. ун-т. МАИ – М., 2010. ? 160 с.
88. Смольникова О.Н. Разработка и исследование радиоматериалов для антенных устройств подповерхностного зондирования : автореф. дис.канд. тех. наук : 05.16.09 / Ольга Николаевна Смольникова; Москва гос. ун-т. МАИ – М., 2010. ? 24 с.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

ЗАО «КИА Системы»
 Юридический адрес: 105120, г. Москва, ул. Золоторожский Вал, д.38 А
 Почтовый адрес: 111024, г. Москва, 2-я ул. Энтузиастов, д.5, корп. 34
 ИНН 7722239961, КПП 770901001,
 р/с 40702810600000004303 в КБ «Нефтяной Альянс» (ОАО) г. Москва
 к/с 30101810100000000994, БИК 044583994, ОКПО 56550356

Для предоставления в диссертационный совет

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы

Настоящим удостоверяется, что результаты работы, содержащиеся в кандидатской диссертации «Радиопоглощающие и радиорассеивающие композиционные материалы на основе тонкопленочных наноструктурированных покрытий» Журавлева Сергея Юрьевича, использовались при разработке и изготовлении согласованной нагрузки высокого уровня мощности для испытания антенных комплексов по договору № 8-14 от 21.04.14 между ЗАО «КИА Системы» и ООО НПП «Радиострим». Данная нагрузка прошла испытания с положительным результатом, что позволило обеспечить электромагнитную совместимость радиоэлектронного оборудования и повысить защиту персонала, проводящего испытания, от воздействия электромагнитного излучения.

Руководство компании ЗАО «КИА Системы» отмечает целесообразность использования результатов кандидатской диссертации Журавлева С.Ю. в практической работе по обеспечению безопасности персонала в местах с превышением предельно допустимых уровней воздействия на людей электромагнитных излучений радиочастот.

Генеральный директор
 ЗАО «КИА Системы»



(Handwritten signature)

Чадов С.А.

АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ



125993, г. Москва, Волоколамское ш., д. 4,
тел./факс: (495) 734-93-43; e-mail: info@radiostrim.ru



“УТВЕРЖДАЮ”
Генеральный директор
ООО НПП “Радиострим”
Куликовский Э.И.
" 02 " октября 2018 г.

Акт

об использовании ООО НПП «Радиострим» научных результатов диссертационной работы Журавлева Сергея Юрьевича на тему «Термостойкие радиопоглощающие композиционные материалы на основе тонкопленочных наноструктурированных углеродных покрытий», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук

Мы, нижеподписавшиеся, *Заместитель генерального директора по науке к.т.н. Орлов Виктор Владимирович, ведущий научный сотрудник к.т.н. Ермищев Владимир Николаевич*, составили настоящий акт в том, что результаты диссертационной работы Журавлева С.Ю., представляют научный интерес и были использованы в деятельности нашего предприятия.

В частности, образец экрана 1000×500×100 мм из композиционных материалов с покрытиями на основе активированных углеродных частиц на минеральных волокнах, устойчивый к нагреву и воздействию электромагнитных излучений высокой мощности, использован в ряде опытно-конструкторских работах в качестве радиопоглощающего экрана для ослабления электромагнитных излучений.

Заместитель генерального директора

по науке к.т.н.

Орлов В. В.

" 02 "  2018 г.

ведущий научный сотрудник

к.т.н.

Ермищев В.Н.

" 02 " 10  2018 г.