

Е.С. Белоусова, Мохамед Абдулсалам Муфтах Абулкасем,
Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько

**ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ЭКРАНЫ
НА ОСНОВЕ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Минск
«Бестпринт»
2018

УДК 537.531:621.039.537-037.87

Электромагнитные экраны на основе наноструктурированных углеродосодержащих материалов / Е.С. Белоусова [и др.]; под ред. Л.М. Лынькова. — Минск: Бестпринт, 2017. — 317 с., ISBN 978-985-90446-5-6.

В монографии представлены подробные результаты исследований экранов электромагнитного излучения на основе шунгита и технического углерода, приведены методики их изготовления и рекомендации по возможному использованию. Показаны результаты исследования спектральных и спектрально-поляризационных характеристик экранов электромагнитного излучения на основе шунгита и технического углерода.

Для инженерно-технических и научных работников различных областей промышленности, а также для студентов старших курсов и аспирантов, изучающих вопросы экранирования электромагнитных полей и обеспечения защиты информации от утечки по электромагнитному каналу.

Рекомендована Советом БГУИР, протокол № 10 от 23.06.2017 г.

Авторы:

Е.С. Белоусова, Мохамед Абдулсалам Муфтах Абулкасем,
Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько

Рецензенты:

д-р. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Сети и устройства телекоммуникаций»
УО «БГУИР» *В.К. Конопелько*
д-р. тех. наук Института физики НАН Беларуси *Н.И. Мухуров*

ISBN 978-985-90446-5-6

© Оформление УП «Бестпринт», 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
1 Современные методы и средства экранирования электромагнитного излучения наноструктурированными материалами	8
1.1 Взаимодействие электромагнитного излучения с макромолекулярными материалами.....	8
1.2 Взаимодействие электромагнитного излучения с нанокompозитами	10
1.3 Наноструктурированные углеродные порошкообразные материалы для экранов электромагнитного излучения и конструкции на их основе.....	13
1.3.1 Наноструктурные ферромагнитные материалы	13
1.3.2 Влагосодержащие наноматериалы.....	17
1.4 Общая характеристика и средства формирования углеродосодержащих материалов для экранов электромагнитного излучения	22
1.4.1 Модификации углерода.....	26
1.4.2 Аморфный углерод.....	28
1.4.3 Технический углерод.....	30
1.4.4 Графит.....	34
1.4.5 Фуллерен.....	39
1.4.6 Углеродные нанотрубки.....	45
1.4.7 Углеродные нановолокна.....	49
1.4.8 Шунгитосодержащие материалы	52
1.5 Радиопоглощающие электромагнитные экраны и их области использования.....	59
2 Методика проведения эксперимента	64
2.1 Методика термообработки порошкообразного шунгита.....	64
2.2 Вяжущие материалы для создания углеродосодержащих экранов электромагнитного излучения	67
2.3 Стабилизация влагосодержания в коллоидных смесях на основе углеродосодержащих материалов	76
2.4 Методика рентгенофазового анализа.....	80
2.5 Методика проведения микроскопического анализа материалов	84
2.6 Методика измерения коэффициентов передачи и отражения конструкций экранов электромагнитного излучения	86
2.7 Методика измерения уровней мощности электромагнитного излучения, проходящего через конструкцию экрана электромагнитного излучения	91
2.8 Методика измерений спектральной плотности энергетической яркости материалов.....	92

2.9	Методика исследования свойств огнестойкости элементов конструкций экранов электромагнитного излучения	96
3	Наноструктурированный шунгит в вязущих материалах.....	98
3.1	Влияние среды термообработки на экранирующие свойства шунгита	98
3.1.1	Режимы термообработки порошкообразных материалов	98
3.1.2	Влияние воздушной среды в отжиговой камере на экранирующие свойства наноструктурированного шунгита.....	102
3.1.3	Влияние среды с добавлением хлорида аммония в отжиговой камере на экранирующие свойства шунгита	105
3.1.4	Влияние вакуумной среды в отжиговой камере на экранирующие свойства шунгита	109
3.1.5	Влияние термообработки порошка шунгита на изменение его проводимости	113
3.2	Шунгитосодержащие композиционные материалы.....	114
3.2.1	Шунгитосодержащие композиционные материалы на основе эмалевой краски	114
3.2.2	Шунгитосодержащие композиционные материалы на основе огнезащитных красок	116
3.2.3	Воздействие открытого пламени на шунгитосодержащие краски	122
3.3	Шунгитосодержащие композиционные материалы на основе клеев....	130
3.4	Формирование коллоидных смесей на основе наноструктурированного шунгита	132
3.5	Влияние полиэлектролитного гидрогеля на экранирующие электромагнитные свойства наноструктурированного шунгита.....	138
4	Композиционные материалы на основе технического углерода	146
4.1	Влияние пропитки углеродосодержащих порошкообразных материалов на их экранирующие характеристики	146
4.2	Влияние пропитки технического углерода водными растворами на экранирование электромагнитного излучения.....	147
4.3	Влияние добавления технического углерода в бетон на радиоэкранирующие характеристики	153
4.4	Влияние добавления технического углерода в краски для создания экранирующих электромагнитное излучения покрытий	160
4.5	Композиционные материалы на основе порошков технического углерода и гидрогеля	166
4.6	Влияние пропитки углеродосодержащими растворами волокнистых материалов	172

4.6.1 Пропитка углеродосодержащими растворами хлопчатобумажных материалов	173
4.6.2 Пропитка углеродосодержащими растворами трикотажных материалов	176
4.6.3 Пропитка углеродосодержащими растворами синтетических нетканых материалов.....	180
4.6.4 Пропитка углеродосодержащими клеевыми растворами синтетических нетканых материалов	186
4.6.5 Пропитка углеродосодержащими клеевыми растворами эластичного пенополиуретана.....	189
5 Конструкции экранов электромагнитного излучения на основе наноструктурированных углеродосодержащих материалов.....	194
5.1 Методика изготовления защитных экранов электромагнитного излучения на основе шунгитосодержащей эмалевой краски	194
5.2 Методика изготовления защитных экранов электромагнитного излучения на основе огнезащитной шунгитосодержащей краски.....	201
5.3 Методика изготовления защитных экранов электромагнитного излучения на основе шунгитосодержащего эпоксидного клея.....	210
5.4 Методика изготовления защитных экранов электромагнитного излучения на основе огнезащитных красок с добавлением технического углерода.....	217
5.5 Спектрально-поляризационные свойства порошкообразного шунгита после термической обработки.....	229
5.6 Спектрально-поляризационные свойства композитов на основе порошка наноструктурированного шунгита и гидрогеля.....	237
5.7 Спектрально-поляризационные свойства композиционных материалов на основе порошков технического углерода и гидрогеля.....	240
5.8 Методика создания гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе шунгита, нанесенного на волокнистые основы	245
5.9 Устройство для ослабления электромагнитного излучения сотовых телефонов	263
5.10 Гибкие экраны электромагнитного излучения на основе заполнения полиэтиленовых контейнеров наноструктурированными углеродосодержащими материалами	266

5.11 Метод индивидуальной сборки с использованием клеевых основ для гибких конструкций защитных экранов электромагнитного излучения на основе углеродсодержащих порошковых наполнителей.....	273
5.12 Методика создания гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе влагосодержащего технического углерода.....	278
Заключение	285
Литература	287

Введение

Современные подходы к использованию минерального сырья, в том числе углеродосодержащих пород, основаны на поиске принципиально новых методов модификации для получения новых компонентов, которые впоследствии могут быть применены в различных отраслях деятельности. Перспективными в этом плане являются шунгитовые породы, уникальные по генезису, минеральному составу и проявлениям углеродистого вещества. Их свойства определяются структурой, распределением углерода и характером полиминерального структурообразования. Исследование этих особенностей на микро- и наноуровне может внести вклад не только в решение фундаментальной проблемы эволюции углеродистого вещества, но также в разработку новых направлений практического использования углеродосодержащих пород.

На настоящий момент перспективным является создание экранов электромагнитного излучения на основе композиционных материалов, содержащих порошкообразные углеродосодержащие и растворные наполнители. Создание экранов электромагнитного излучения с заданными значениями характеристик ослабления и отражения электромагнитного излучения осуществляется путем подбора концентрации порошкообразного наполнителя и связующего. Для этих целей используются различные модификации углерода: аморфный углерод, графит, углеродные нанотрубки и др. Углеродосодержащие порошкообразные материалы характеризуются меньшей по сравнению с металлами массой и низкой стоимостью. Углеродные материалы характеризуются различной структурой, и их физические свойства изменяются в широком диапазоне. Среди таких материалов значительный интерес вызывает шунгит, у которого выявлены уникальные электромагнитные свойства, предоставляющие большие возможности использования его при экранировании электромагнитного излучения. Научный и практический интерес к шунгитам усилился после обнаружения в них фуллеренов и наноразмерных фуллереноподобных, в том числе луковичных, структур. В целом шунгит рассматривается как композит из углеродных наночастиц и разупорядоченного (турбостратного) углерода с разнообразными микро- и наноразмерными минеральными примесями.

1 Современные методы и средства экранирования электромагнитного излучения наноструктурированными материалами

1.1 Взаимодействие электромагнитного излучения с макромолекулярными материалами

На макроскопическом уровне процессы взаимодействия электромагнитного поля с веществом являются предметом классического раздела физики – электромагнетизма, а инструментом исследования этих процессов является электродинамика, базирующаяся на уравнениях Максвелла для электромагнитного поля.

Электромагнитным полем (ЭМП) называется вид материи, оказывающий на заряженные частицы силовое воздействие и определяемый во всех точках двумя парами векторных величин, которые характеризуют две его стороны – электрическое и магнитное поля.

Взаимная связь электрического и магнитного полей заключается в том, что всякое изменение одного из них приводит к появлению другого: переменное электрическое поле, возбуждаемое ускоренно движущимися зарядами (источником поля), возбуждает в смежных областях пространства переменное магнитное поле, которое в свою очередь возбуждает в прилегающих к нему областях пространства переменное электрическое поле, и т. д.

ЭМП характеризуется четырьмя векторными величинами: \vec{E} – напряженность электрического поля; \vec{D} – электрическая индукция; \vec{H} – напряженность магнитного поля; \vec{B} – магнитная индукция.

Электромагнитное поле полностью описывается системой уравнений Максвелла:

$$\operatorname{rot}\vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{j}, \quad (1.1)$$

$$\operatorname{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}, \quad (1.2)$$

$$\operatorname{div}\vec{D} = \vec{\rho}, \quad (1.3)$$

$$\operatorname{div}\vec{B} = 0, \quad (1.4)$$

$$\vec{B} = \mu\mu_0\vec{H}, \quad (1.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon\varepsilon_0\vec{E}, \quad (1.6)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (1.7)$$

где \vec{j} – плотность тока проводимости;
 $\bar{\rho}$ – объемная плотность заряда;
 μ – относительная магнитная проницаемость среды;
 $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Г/м – магнитная постоянная;
 ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;
 $\varepsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная;
 σ – удельная проводимость среды.

Электромагнитные свойства любого материала или среды описываются параметрами магнитной и диэлектрической проницаемости μ и ε . В общем случае эти характеристики являются комплексными величинами [1]:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (1.8)$$

$$\mu = \mu' - j\mu'', \quad (1.9)$$

где ε'' , μ'' – мнимые части, характеризующие электрические и магнитные потери соответственно на поглощение в материале (плотность токов проводимости);

ε' , μ' – действительные части, описывающие интенсивность процесса поляризации.

При падении электромагнитных волн (ЭМВ) на границу раздела двух сред, значения диэлектрической и магнитной проницаемостей которых отличаются, имеют место явления отражения и преломления волн, при которых последние частично проходят во вторую среду. В случае если среда содержит наполнитель в виде частиц определенного размера, поглощение ЭМИ определяется соотношением размера частиц (l) и расстояния между ними (d) с длиной падающей волны (λ). Когда размер частиц много меньше длины волны, т. е. d/λ мало, распространение волны в среде определяется величиной l/λ , которая может быть больше или меньше 1.

Случай, при котором $l/\lambda > 1$, соответствует малонаполненным средам, когда расстояние между частицами больше длины волны. При этом волны свободно проникают через слои частиц и почти не взаимодействуют с ними, т. е. фазовый сдвиг волн после их прохождения через частицы крайне незначителен. Рассеянием волны на частицах можно пренебречь и, следовательно, фазовый фронт волны не изменяет своего положения относительно направления распространения в любой точке материала. При этом среду можно считать радиопрозрачной.

Случай, при котором расстояние между частицами меньше длины волны ($l/\lambda \leq 1$), аналогичен дифракции волн на мелкой решетке. При этом как

коэффициент поглощения, так и коэффициент отражения ЭМВ зависят от размера частиц, расстояния между частицами и слоями частиц.

В случае когда расстояние между частицами много меньше длины волны ($l/\lambda \ll 1$), волны воспринимают материал как целое. Подобной структуре распределения частиц будет соответствовать материал с некоторыми распределенными равномерно по объему макропараметрами относительных магнитной (μ'') и диэлектрической (ϵ'') проницаемостей. Это соответствие можно объяснить на основании теории дифракции ЭМВ на многослойной решетке, тем более что в общем случае частицы распределены по объему материала хаотично. При этом распространение волны в среде, содержащей частицы наполнителя (сосредоточенные μ'' и ϵ''), эквивалентно распространению волны в среде с равномерно распределенными μ'' и ϵ'' .

Вторая возможная ситуация соответствует случаю, когда d/λ сравнимо с 1 или велико, т. е. когда размер частиц соизмерим с длиной волны или больше нее. В этом случае для распространяющихся ЭМВ каждая частица будет представлять препятствие. Распространение волн в такой среде описывается законами их дифракции на единичном препятствии. Суперпозиция волн, как прошедших, так и отраженных от каждой частицы, будет давать сложную картину, характеризуемую в общем случае одной закономерностью: при увеличении содержания наполнителя будет расти коэффициент отражения (если частицы имеют коэффициент преломления n^* , существенно отличный от n свободного пространства) [2].

1.2 Взаимодействие электромагнитного излучения с нанокompозитами

В силу эффекта пространственного ограничения движения носителей заряда решение задач взаимодействия электромагнитных волн с наноразмерными структурами выходит за рамки классической электродинамики и требует использования современных методов физики твердого тела. В наном мире возникает неразрывная связь уравнений Максвелла и уравнения Шрёдингера, базового уравнения квантовой механики. Исходной позицией в формировании квантовой модели служит уравнение Шрёдингера для волновой функции ψ атомов, взаимодействующих с электромагнитным полем:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad (1.10)$$

где \hbar – приведенная постоянная Планка, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

- $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ – полный оператор Гамильтона для атома, взаимодействующего с излучением;
- \hat{H}_0 – оператор Гамильтона для невозмущенного атома (в отсутствие электромагнитного поля);
- \hat{V} – оператор взаимодействия атома с полем [3].

По сути дела, электродинамическая задача на наноуровне должна формулироваться как самосогласованная задача о движении носителей заряда в создаваемом ими электромагнитном поле. Очевидно, что в этом случае традиционное для классической электродинамики введение материальных параметров среды становится невозможным или, по крайней мере, требует существенной модификации. В частности, квантование движения носителей заряда и неоднородность электромагнитного поля внутри и вблизи наноразмерных объектов часто приводит к пространственной нелокальности электромагнитного отражения, обеспечивает необычные механизмы неустойчивости и нелинейности [4]. Уникальное свойство, характерное для квантовых частиц, заключается в их способности проникать через преграду, даже когда их энергия ниже потенциального барьера, соответствующего данной преграде. Электрон, встретив на своем пути преграду, для прохождения которой требуется больше энергии, чем есть у него, не отразится от нее, а с потерей энергии (как волна) преодолет эту преграду.

В соответствии с молекулярно-кинетическими воззрениями [5, 6] наночастицы в полимерных нанокомпозитах находятся в трех состояниях: свободном (частицы не агрегированы, количество частиц n_2), связанном с себе подобными (частицы агрегированы, количество частиц n_3), связанном с кинетическими элементами полимерной матрицы (количество частиц n_1).

Количество частиц на каждом уровне определяется соотношением частот $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ и, в свою очередь, энергетическими характеристиками связанных и свободных уровней.

Каждому из этих трех состояний соответствует свой спектр поглощения электромагнитного излучения. Частота взаимодействия с электромагнитным излучением несвязанной частицы определяется частотой акустического резонатора, в качестве которого можно рассматривать наночастицу.

Минимальная частота такого резонатора $\nu_{\min} = \frac{v}{2d}$, где $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$; d – диаметр частицы; E – модуль упругости; ρ – плотность. Фононы в изолированной частице меньше $h\nu_{\min}$ возбудиться не могут.

Для связанных частиц частота взаимодействия (ν_c) с электромагнитным излучением определяется энергией связей [7].

$$v_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}, \quad (1.11)$$

где k – силовая постоянная;
 M – приведенная масса.

В работе [8] представлен подход к описанию электромагнитного отклика углеродных наноструктур на примере углеродных нанотрубок (УНТ), этот подход основан на методе эффективных граничных условий (ЭГУ), первоначально развитом в теории антенн [9, 10] для периодических структур с периодом, значительно меньшим длины волны в свободном пространстве. В отношении УНТ метод ЭГУ применим в широком частотном диапазоне – от СВЧ до рентгеновского – там, где длина волны превышает длину С–С связи в графите. Такой подход определяет общий метод решения широкого круга задач электродинамики наноструктур.

УНТ – углеродная макромолекула, получаемая сворачиванием плоского графитового слоя в цилиндр. Типичный радиус УНТ лежит в пределах 5–20 нм, тогда как ее длина может достигать нескольких микрон. Геометрическая конфигурация УНТ зависит от направления вектора сворачивания R_c и классифицируется индексом (m, n) с $(m, 0)$ для *zigzag* УНТ и (m, m) для *armchair* УНТ (рисунок 1.1). $R_c = m \cdot a_1 + n \cdot a_2$, $|a_{1,2}| = b\sqrt{3}$, $b = 0,142$ нм – длина С–С связи в графите.

Идея метода состоит в том, что периодическая структура заменяется гладкой однородной поверхностью, на которой определяются подходящие ЭГУ для электромагнитного поля. ЭГУ выбираются таким образом, что пространственная структура электромагнитного поля, индуцированного эффективным током, текущим по однородной гладкой поверхности, и пространственная структура поля реального тока в решетке оказываются идентичными на достаточно большом расстоянии от поверхности. Параметры решетки при этом включаются в коэффициенты ЭГУ. ЭГУ возникают в результате усреднения микроскопических полей по физически бесконечно малому элементу цилиндрической поверхности. Принимая непрерывность тангенциальной составляющей электрического и аксиальной компоненты магнитного полей на поверхности УНТ и воспользовавшись уравнением для аксиальной проводимости УНТ [11, 12], получаем

$$E_{\varphi,z} \Big|_{\rho=R_{cn}+0} - E_{\varphi,z} \Big|_{\rho=R_{cn}-0} = 0, \quad H_z \Big|_{\rho=R_{cn}+0} - H_z \Big|_{\rho=R_{cn}-0} = 0, \quad (1.12)$$

$$H_\varphi \Big|_{\rho=R_{cn}+0} - H_\varphi \Big|_{\rho=R_{cn}-0} = \frac{4\pi}{c} \sigma_{zz}(\omega) E_z \Big|_{\rho=R_{cn}}.$$

где $\sigma_{zz}(\omega)$ – аксиальная проводимость УНТ;
 R_{cn} – ее радиус.

Пространственная дисперсия вводится в ЭГУ заменой $\sigma_{zz}(\omega) \rightarrow \sigma_{zz}(\omega)/[1 + \gamma(\omega)\partial^2/\partial^2z]$, где $\gamma(\omega)\partial = l_0/[k(1+i/\omega\tau)]^2$, $k = \omega/c$, τ – среднее время свободного пробега электрона. Величина l_0 характеризует вклад пространственной неоднородности поля.

Равенства (1.12) образуют полную систему ЭГУ для электромагнитного поля на поверхности нанотрубки.

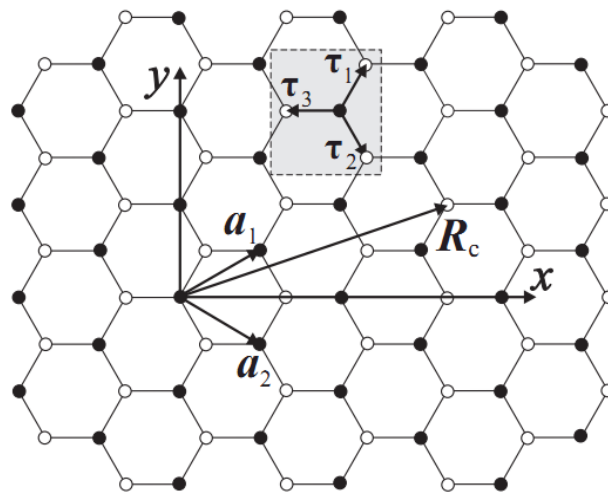


Рисунок 1.1 – Схема кристаллической решетки графитового монослоя

1.3 Наноструктурированные углеродные порошкообразные материалы для экранов электромагнитного излучения и конструкции на их основе

1.3.1 Наноструктурные ферромагнитные материалы

Наноструктурный ферромагнитный микропровод (рисунок 1.2) в стеклянной изоляции (НФМП) представляет собой композиционный материал с внутренней жилой из аморфных металлических сплавов на основе переходных металлов [13].

Основным радиопоглощающий элементом в нем является НФМП, представляющий собой тонкий металлический сердечник в стеклянной изоляции. Технология получения НФМП обеспечивает одновременное плавление металла, размягчение стеклянной трубки, окружающей навеску металла, и закалку получающегося композита. В результате получается трехслойный композит, состоящий из металлического проводника с диаметром 1–30 мк, наноструктурного переходного слоя толщиной порядка 50 нм и стеклянной изоляции толщиной 2–30 мк [13].

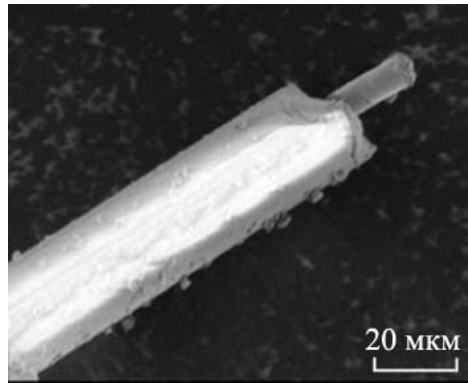


Рисунок 1.2 – Электронная микрофотография строения наноструктурного ферромагнитного микропровода в стеклянной изоляции [13]

Хлопчатобумажная экранирующая ткань с наноструктурным ферромагнитным микропроводом (рисунок 1.3) может применяться в изготовлении спецодежды для биологической защиты технического персонала, работающего в условиях воздействия электромагнитных полей, а также в пошиве штор и изготовлении жалюзи в целях обеспечения информационной безопасности зон повышенной конфиденциальности [14]. Ослабление электромагнитного поля в диапазоне 30 МГц–1 ГГц составляет от 15 дБ до 40 дБ в зависимости от количества использованного наноструктурного ферромагнитного микропровода на 1 см².



Рисунок 1.3 – Внешний вид хлопчатобумажной экранирующей ткани с наноструктурным ферромагнитным микропроводом [14]

Радиопоглощающий материал МРПК-1Л на основе НФМП предназначен для маскировки военной техники от обнаружения и наведения высокоточного оружия противника в радиолокационном и оптическом диапазоне. Он обладает коэффициентом отражения не ниже –17 дБ в рабочем диапазоне длин волн от 0,2 см до 15 см. На основе НФМП разработан модельный суперлегкий материал с коэффициентом отражения не хуже –15 дБ в диапазоне 5–30 ГГц, толщина 5–6 мм, вес 1 м² составляет 50 г.

На основе наноструктурного ферромагнитного микропровода разработан уголкового отражатель, который представляет собой легкую конструкцию,

обеспечивающую высокий уровень отражения радиолокационного сигнала. Конструктивное исполнение уголкового отражателя следующее: отражающая поверхность изготовлена из светопрозрачного материала (стекло, пластик) с введенным в него наноструктурным ферромагнитным микропроводом [15].

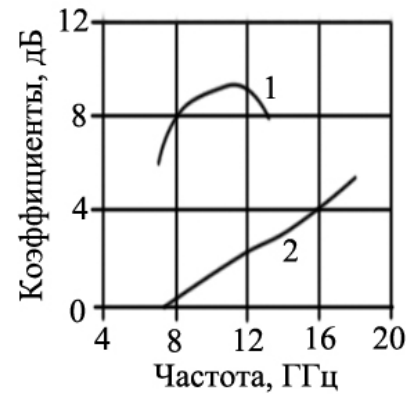
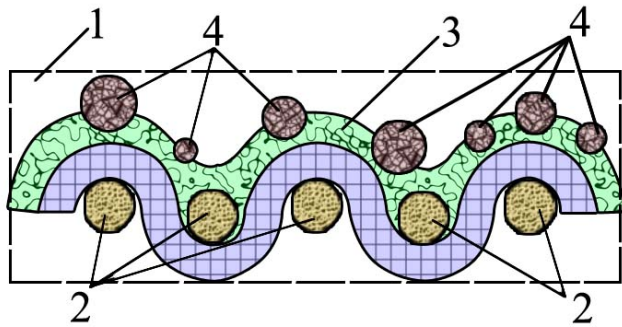
Среди магнитных наноматериалов пленочные материалы занимают особое место. Они представляют собой нановключения ферромагнитного металла (Co, Ni, Fe и их сплавы) в диа- либо парамагнитной матрице.

В работе [16] представлены нанокпозиционные материалы на основе диоксида кремния, полученные золь-гель методом путем введения в золь диоксида кремния тонкодисперсного порошка феррита с последующим переводом золя в гель и его сушкой. Концентрация феррита по отношению к SiO_2 достигала 30 % масс (толщина пластины 4 мм). Ослабление излучения при прохождении через материал составило 5–6 дБ в диапазоне частот 8–11 ГГц. В зависимости от использованного феррита поглощение электромагнитного излучения составляет 60–70 % от падающего излучения.

В работе [17] представлен материал для поглощения электромагнитного излучения, позволяющий повысить скрытность объектов наземной, морской, авиационной и космической техники и уменьшить вероятность их обнаружения радиолокаторами. Радиопоглощающее покрытие (рисунок 1.4) включает основу из одного слоя переплетенных арамидных высокомодульных нитей 2 с нанесенной на нити вакуумным напылением пленкой 3 из гидрогенизированного углерода с вкрапленными в него ферромагнитными кластерами 4 (50–80 масс. %).

Пленка 3 выполняется обычно толщиной 500–1500 нм. Ферромагнитные кластеры, как правило, имеют размер от 0,05 до 2,0 мкм и близкую к сферической геометрическую форму. На рисунке 1.4 приведена частотная характеристика зависимость коэффициента потерь электромагнитного излучения при его отражении 1 и при прохождении 2 радиопоглощающего покрытия, основа которого выполнена из четырех слоев переплетенных арамидных высокомодульных нитей, покрытых пленкой гидрогенизированного углерода с вкрапленными кластерами кобальта (60 масс. %) толщиной 910 нм.

Радиопоглощающее покрытие [18] включает трехслойную эластичную пластину на основе резины, наполненной ферритовым порошком с различным содержанием последнего в каждом слое (в первом слое от 0,1 об. %, в третьем до 45 об. %). Четвертый слой, прилегающий к защищаемой металлической поверхности объекта, выполнен из магнитотвердой резины. Данное покрытие обладает способностью легко монтироваться на броню машин и быстро демонтироваться. Коэффициент отражения изменяется от 4 % до 11,1 % в диапазоне частот 3–30 ГГц.



а

б

Рисунок 1.4 – Структура материала для поглощения электромагнитного излучения на основе углерода с ферромагнитными кластерами (а), графики частотных зависимостей отражения (1) и ослабления ЭМИ (2) в диапазоне частот 8–18 ГГц (б) [18]

В качестве базовых элементов безэховых комнат и камер могут быть использованы многослойные радиопоглощающие материалы (РПМ). Наружный слой является проводящим, внутренний слой выполнен из диэлектрического материала, на котором закреплены ферритовые пластины [19]. Толщина ферритового слоя составляет 7,5 мм, диэлектрического – 25 мм. Такая конструкция (рисунок 1.5) обеспечивает эффективность экранирования на уровне свыше 70 дБ в диапазоне частот от 30 МГц до 1 ГГц.

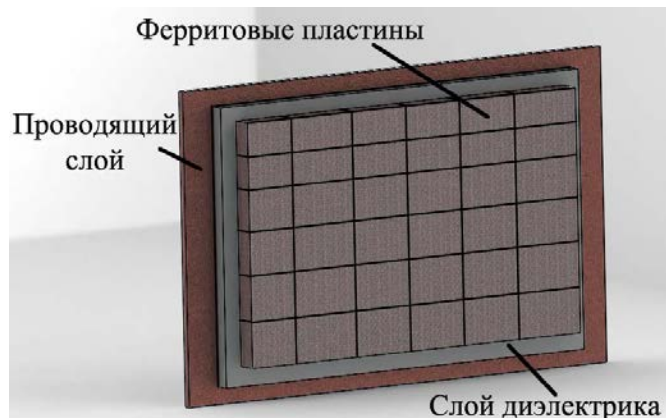


Рисунок 1.5 – Схема многослойного поглотителя для безэховой камеры [20]

Для безэховых камер используется также конструкция поглотителя ЭМИ [20] с ферритовой решеткой, закрепленной на проводящей основе, внутренняя стенка решетки имеет ступенчатый вид. Толщина решетки увеличивается по направлению к проводящей основе. Рабочий диапазон частот данного РПМ от 30 МГц до 3 ГГц.

Широкополосный поглотитель для безэховых камер предложен в [21]. На проводящей подложке фиксируются псевдопирамидальные элементы,

выполненные из NiZn феррита или из ферритового порошка, закрепленного в связующем материале (хлоропреновый каучук, полиолефин или подобный пластичный материал). Эффективность экранирования составляет 20 дБ в диапазоне частот 0,03... 1,0 ГГц.

1.3.2 Влагосодержащие наноматериалы

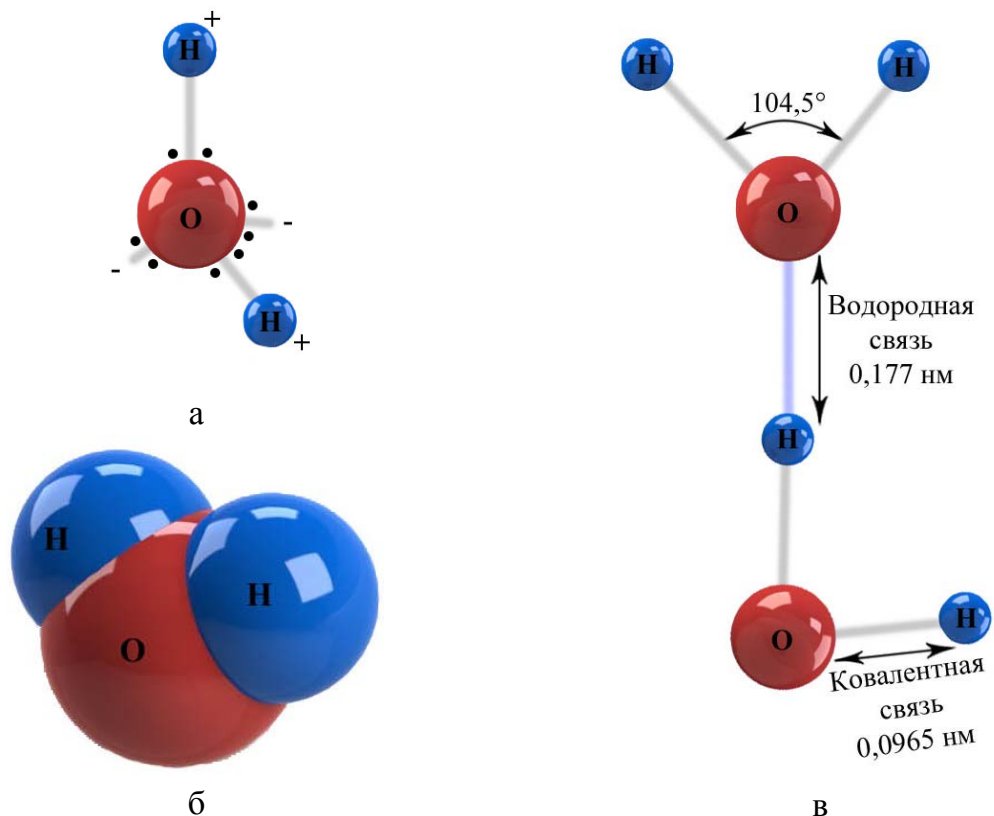
В работах [22, 23, 24] для создания средств защиты информации, обеспечивающих высокую эффективность экранирования в широком диапазоне частот, применяются водосодержащие капиллярно-пористые материалы с различными растворными наполнителями.

Вода является поглотителем СВЧ, особенно в диапазоне миллиметровых волн. В сантиметровом диапазоне ее ϵ' в результате релаксационной дисперсии снижается с 81 до 2, при этом ϵ'' имеет максимум. Воду можно использовать в связанном состоянии, вводя в пористые и гигроскопичные материалы [25]. Наибольшее применение в поглотителях нашли композиционные материалы, содержащие полимерное связующее и проводящий наполнитель. В качестве последнего применяют графит, сажу, фуллерены, металлы, оксиды металлов, полупроводники. Меняя соотношение компонентов, можно получать заданные значения ϵ' и ϵ'' , обеспечивающие оптимальное согласование.

В настоящее время на основе влагосодержащих материалов с различными растворными наполнителями созданы элементы конструкций экранов электромагнитного излучения [26], эффективные в широком диапазоне длин волн: СВЧ, видимом, инфракрасном [27, 28]. Высокие диэлектрические потери воды в СВЧ-диапазоне и совокупность ее физико-химических свойств обеспечивают перспективность ее применения в качестве основы для синтеза высокоэффективных радиопоглощающих материалов. Большим достоинством использования воды в качестве основы для поглощающих наполнителей композиционных материалов является ее высокая химическая активность, дающая возможность синтезировать растворы с различными свойствами на ее основе [29].

Молекула воды имеет угловое строение. Ядра, входящие в ее состав, образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине – ядро атома кислорода. Межъядерные расстояния O–H близки к 0,1 нм, расстояние между ядрами атомов водорода равно примерно 0,15 нм. Из восьми электронов, составляющих внешний электронный слой атома кислорода в молекуле воды, две электронные пары образуют ковалентные связи O–H, а остальные четыре электрона представляют собой две неподеленные электронные пары. Атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Поэтому валентный угол НОН ($104,3^\circ$) близок к

тетраэдрическому ($109,5^\circ$). Электроны, образующие связи O–H, смещены к более электроотрицательному атому кислорода. В результате атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды, так что на этих атомах создаются два положительных полюса [30, 31, 32]. Центры отрицательных зарядов неподеленных электронных пар атома кислорода, находящиеся на гибридных sp^2 -орбиталях, смещены относительно ядра атома и создают два отрицательных полюса (рисунок 1.6). В жидкой фазе связи молекул воды образуют непостоянные структуры. В твердой фазе каждая молекула воды жестко связана с четырьмя другими (рисунок 1.7).



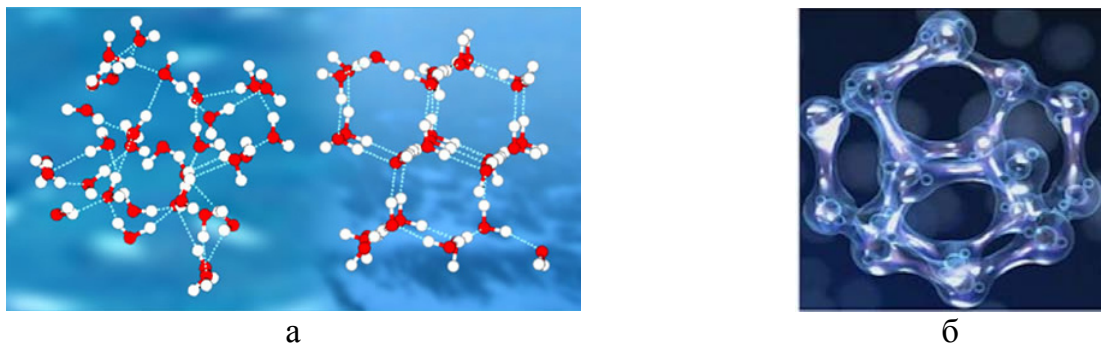
**а – распределение зарядов; б – пространственная структура;
в – модель водородных связей между молекулами воды**

Рисунок 1.6 – Строение единичной молекулы воды

В работах [33, 34, 35] были обнаружены стабильные долгоживущие кластеры воды. Вода представляет собой иерархию правильных объемных структур, в основе которых лежат кристаллоподобные образования, состоящие из 57 молекул, что приводит к появлению структур более высокого порядка в виде шестигранников, состоящих из 912 молекул воды. Между гранями элементов кластеров действуют кулоновские силы притяжения. Срок жизни таких образований тем длиннее, чем более упорядочена их внутренняя структура. Так, например, срок жизни ассоциата колеблется от $1 \cdot 10^{-12}$ с до

$1 \cdot 10^{-9}$ с [36]. Молекулы воды в таких образованиях могут взаимодействовать между собой по принципу зарядовой комплементарности, благодаря чему осуществляется соби́рание структурных элементов воды в ячейки (кластеры) [37].

В стандартных условиях около 30 % от всех молекул воды находится в свободном состоянии, 30 % приходится на случайные ассоциаты, не имеющие упорядоченной структуры, а 40 % входят в состав кластеров [38]. Совокупность отдельных молекул воды и случайных ассоциатов (60 %) составляет «деструктурированную» воду, а кластеры – «структурированную» воду [39].



**а – структурные модели воды и льда;
б – кластерная модель структурированной воды**

Рисунок 1.7 – Структурные модели воды [39]

Механизм поглощения электромагнитной энергии водой связан с процессом ориентационной дипольной релаксации. Молекула воды представляет собой диполь, содержащий положительный и отрицательный заряды на полюсах (рисунок 1.8).

При помещении определенного объема воды в электромагнитное поле происходит тепловое движение дипольной молекулы воды перпендикулярно силовым линиям магнитного поля, в результате чего возникает момент сил F_1 , F_2 (сила Лоренца), пытающихся развернуть молекулу в горизонтальной плоскости, обуславливая тем самым механизм потерь в определенном диапазоне частот магнитного поля [40].

Электрические моменты диполей в обычных условиях ориентированы произвольно. Под действием внешнего поля эти молекулы частично ориентируются вдоль силовых линий поля. Поворот диполей в направлении поля связан с преодолением межмолекулярных сил, поэтому протекает сравнительно медленно и сопровождается потерями энергии на нагрев воды. После прекращения действия поля ориентированность частиц постепенно ослабляется, и поляризованность воды уменьшается. Создание растворов на основе воды позволяет изменять ее физические свойства (вязкость,

электропроводность, диэлектрическую проницаемость и т. д.) и, как следствие, изменять величину поглощаемой и отражаемой энергии [41]. Предполагается, что аномальные поглощающие энергию ЭМВ свойства воды обусловлены особенностями ее структуры, в частности, наличием кластеров и ассоциатов.

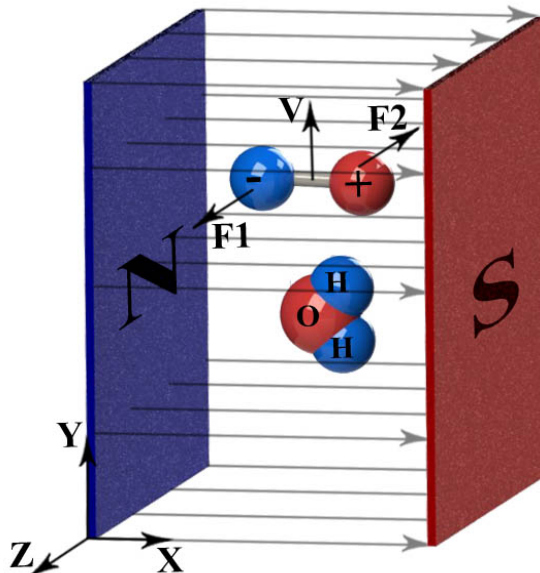


Рисунок 1.8 — Поведение молекулы воды в электромагнитном поле [41]

У воды существуют частотные резонансы поглощения на частотах 32,5 ГГц и 65 ГГц, и сделано предположение, что на частотах 130, 195 и 260 ГГц вода также имеет резонанс [42]. В диапазоне СВЧ дисперсия диэлектрической проницаемости воды может быть описана с помощью формулы Дебая [43]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}, \quad (1.13)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau, \quad (1.14)$$

где ε_s , ε_∞ – статическое и высокочастотное значение диэлектрической проницаемости;

ω – частота внешнего переменного электрического поля;

τ – время релаксации молекул воды.

Диэлектрические потери воды различны во всем диапазоне частот, на низких и на высоких частотах они малы, однако вблизи частоты $\omega\tau$ существует широкий максимум (рисунок 1.9), значение частоты ω оказывается равным примерно 56 ГГц. Время релаксации диполей воды составляет около $17,8 \cdot 10^{-12}$ с при 0 °С.

Действительная часть диэлектрической проницаемости является функцией температуры и частоты внешнего электрического поля. Статическая диэлектрическая проницаемость повышается с понижением температуры (в исследованном диапазоне температур) воды. В микроволновом диапазоне действительная диэлектрическая проницаемость воды монотонно уменьшается от значения статической диэлектрической проницаемости (81) и стремится к минимальной постоянной величине ϵ_{∞} .

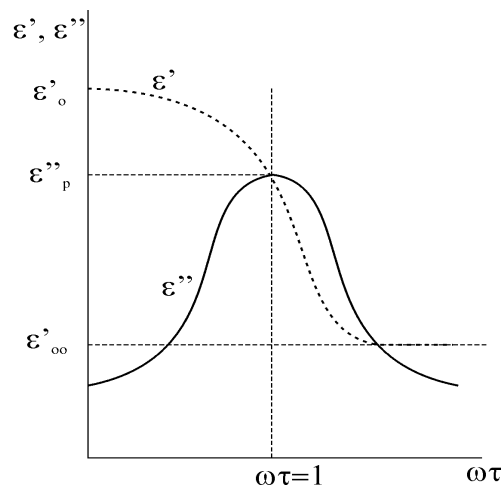


Рисунок 1.9 – График частотной зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости

В диапазоне СВЧ действительная часть диэлектрической проницаемости уменьшается, а мнимая часть достигает максимума, поэтому диэлектрические потери в воде тоже максимальны.

Большим достоинством использования воды в качестве основы для поглощающих влагосодержащих наноматериалов является ее высокая химическая активность, дающая возможность создавать растворы с различными свойствами на ее основе. Вода характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью и является диэлектриком с низким удельным сопротивлением порядка 10^3 – 10^4 Ом·м. При увлажнении диэлектрики заметно повышают величину тангенса угла диэлектрических потерь [44]. Введение проводящих компонентов в раствор дополнительно создает потери на проводимость за счет возникновения вихревых токов в электролите. Использование органических и неорганических добавок, образующих соединения с молекулами воды и ограничивающих их движение в электрическом поле, приводит к уменьшению диэлектрических потерь жидкости, понижению уровня коэффициента отражения ЭМИ однослойным влагосодержащим материалом.

Снижение коэффициента отражения ЭМИ достигается использованием водных растворов органических и неорганических соединений, что приводит к

понижению концентрации воды и, следовательно, повышению проводимости раствора за счет связывания молекул воды. В работе [45] использование воды для заполнения пенополимерного материала создает ослабление ЭМИ около 9 дБ в диапазоне частот 0,8... 12 ГГц. Коэффициент отражения при этом составляет $-5... -7$ дБ. Введение соли NaCl приводит к увеличению электропроводности водного раствора, ослабление электромагнитной энергии повышается до 12–13 дБ за счет роста доли отражаемой энергии (до $-4... -5$ дБ).

В [46, 47, 48] описаны волокнистые, порошкообразные, углеродосодержащие материалы, пропитанные раствором наполнителем на основе воды с добавлением органических и неорганических соединений, эффективность экранирования которых обусловлена присутствием воды в пористом пространстве материалов, а величины ослабления и коэффициентов отражения в диапазоне частот 3...30 ГГц регулируются концентрацией органических и неорганических добавок в растворе.

В работе [49] пропитывание гибких экранов водой увеличивает их эффективность на 10–20 дБ при незначительном изменении коэффициента отражения в случае использования полотен с никелевым покрытием.

1.4 Общая характеристика и средства формирования углеродосодержащих материалов для экранов электромагнитного излучения

В технологии машиностроения, радиоэлектроники и смежных отраслях весьма широкое использование приобретают углеродонаполненные композиты [50]. Данные композиты выполняют в виде покрытий, отдельных элементов конструкций (системы подогрева стационарного оборудования, полов, двигателей, аккумуляторов, смазки и др.) [51]. Большое развитие приобретает создание поглотителей ЭМИ на основе углеродосодержащих материалов [52, 53, 54]. В работе [55] показана возможность многофункционального использования полиуретана с различным содержанием технического углерода в качестве поглотителя ЭМИ, при этом данный материал разрабатывался в качестве нагревательных элементов.

Минеральное сырье на основе графита в древности использовали в качестве пигментов для керамики (Египет, 2000 лет до н. э.), а также в качестве средств создания изображений (карандаши, Европа, XII–XV век). Одновременно в качестве таких изделий использовали другие материалы (дисульфид молибдена, «серебристый свинец», «карбидное железо» и т. п.) [56]. Открытие способности графита образовывать различные соединения в XIX веке позволило создать бисульфит графита $C_{24}^+(HSO_4)^- \cdot 2H_2SO_4$, который

стал интенсивно использоваться в производстве графитовых уплотнений [57, 58].



Рисунок 1.10 – Классификация материалов для экранов ЭМИ на основе углерода

Графиты представляют собой аллотропную модификацию углерода. К ним относятся такие материалы как алмаз, лонсдейлит, аморфный (технический углерод). Недавно открытые материалы (графен, фуллерен, нанотрубки) могут быть отнесены как к аллотропным модификациям, так и к кластерным частицам углерода [56].

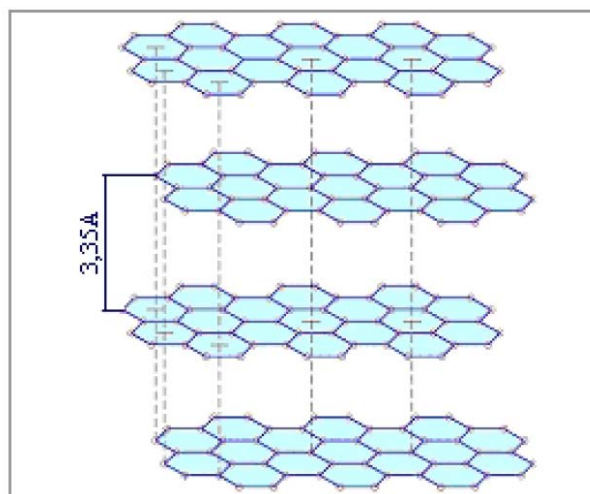


Рисунок 1.11 – Схема кристаллической решетки гексагонального графита

Природный графит добывается на рудниках 20 стран мира, при этом лидером является Китай (до 250 тыс. т в год). Основными формами графита являются следующие: аморфизированный, чешуйчатый и плотнокристаллический. На рисунке 1.11 представлена схема гексагонального графита. Другой формой является ромбоэдрическая [59]. Наиболее распространена в мире графит с гексагональной решеткой (95 %). Физические и химические свойства данных модификаций близки между собой.

Графит характеризуется наличием n -электронов, что обуславливает его электропроводность [60]. Природный графит характеризуется большим количеством разнообразных примесей (алюмосиликаты, кварц, оксиды титана, оксиды железа, сульфиды металлов) [61], газов (N_2 , H_2 , CO_2 , CO , NH_3 , H_2S), воды. Многие из них удаляются термообработкой при температуре более $900\text{ }^\circ\text{C}$ [62] как в вакууме, так и на воздухе. В ядерной энергетике находят применение искусственные графиты, сформированные из каменноугольного пека (связующее) и нефтяного кокса (наполнитель), взамен которого может быть использован технический углерод (сажа), фурановые синтетические смолы [63, 64]. В мире производится большое количество работ по получению интеркалированного графита, формируемого путем внедрения молекул и ионов кислот фторидов, хлоридов, их различных смесей между слоями решетки графита в присутствии окислителя (перекись водорода, бихромата калия, оксида хрома и др.) При этом данный материал не представляет собой карбид или соединение углерода, поскольку в процессе последующего синтеза внедренные элементы ведут себя как гигантская молекула и сохраняют свои свойства [65].

Быстропротекающая термообработка интеркалированного графита при температуре до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к синтезу терморасширенного графита с насыпной плотностью 4 г/дм^3 . На рисунке 1.12 представлен внешний вид терморасширенного графита.

Данный процесс характеризуется образованием летучих веществ между слоями графита и в зависимости от породы может быть получен в виде чешуек, лепестков и т. п. [66, 67]. На рисунках 1.13 и 1.14 изображен внешний вид таких материалов.



Рисунок 1.12 – Внешний вид терморасширенного графита



Рисунок 1.13 – Внешний вид чешуйчатых структур графита

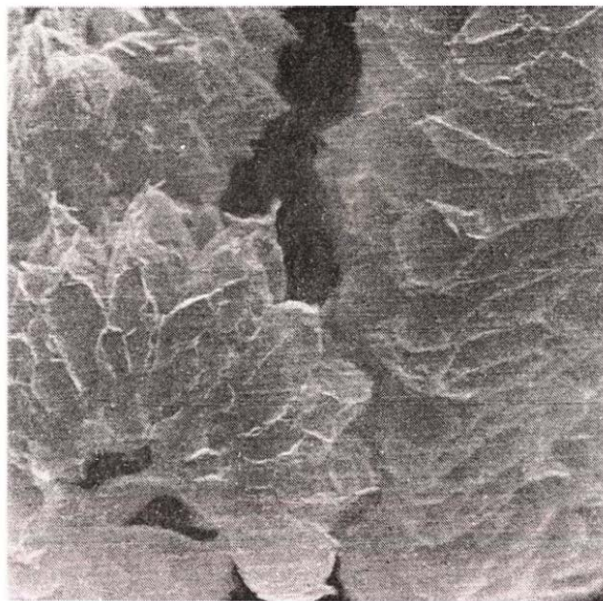


Рисунок 1.14 – Внешний вид лепестковых структур терморасширенного графита

Для создания различных видов изделий используются методы прокатки или прессования, при которых формируются неармированные материалы. К таким изделиям относится фольга, уплотнения из терморасширенного графита, ингибиторы коррозии, антиадгезионные добавки [68, 69]. При этом в зависимости от природного сырья их характеристики могут быть различными.

Помимо использования в атомной технике изделия на основе вышеперечисленных форм графита применяют в ракетной технике для целей теплозащиты, в химической промышленности в качестве тепловых труб и емкостей с агрессивными средами, в качестве основы для напыления алмазов [70].

1.4.1 Модификации углерода

Долгое время были известны три основные аллотропные модификации углерода – графит, алмаз и сажа (аморфный углерод). В 1985 году были обнаружены молекулы фуллеренов C_{60} и их производные молекулы C_n (низшие фуллерены – C_{24} , C_{28} , C_{30} , C_{32} , – средние фуллерены – C_{50} , C_{60} , C_{70} , – гиперфуллерены – C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} , C_{102} , C_{106} , C_{110} и другие фуллерены – C_{240} , C_{540} , C_{960}). Менее чем через 10 лет были проведены исследования, установившие существование цилиндрической модификации углерода – одномерных однослойных и многослойных углеродных нанотрубок.

Наипростейшей формой углерода является графен, планарная структура макроскопического размера и атомарной толщины, составленная из атомов углерода, в которой атомы углерода располагаются в узлах двумерной гексагональной решетки так, что каждый атом связан с тремя соседними ковалентными химическими связями с sp^2 -гибридизацией, а четвертый валентный электрон включен в сопряженную π -систему графена. Таким образом, три связи, расположенные в плоскости, задают геометрическую структуру графена, а четвертая – его уникальные электронные свойства. С точки зрения химика, графен – это конденсированная ароматическая макромолекула, а с точки зрения физика, это структурная единица кристаллической решетки графита, которая представляет собой стопку графеновых плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии 0,335 нм и связанных между собой вандер-ваальсовым взаимодействием [71]. Графен – это двумерный материал для других углеродных аллотропных модификаций. Он может быть свернут в фуллерен, скручен в углеродную нанотрубку или уложен в штабеля, образуя графит (рисунок 1.15).

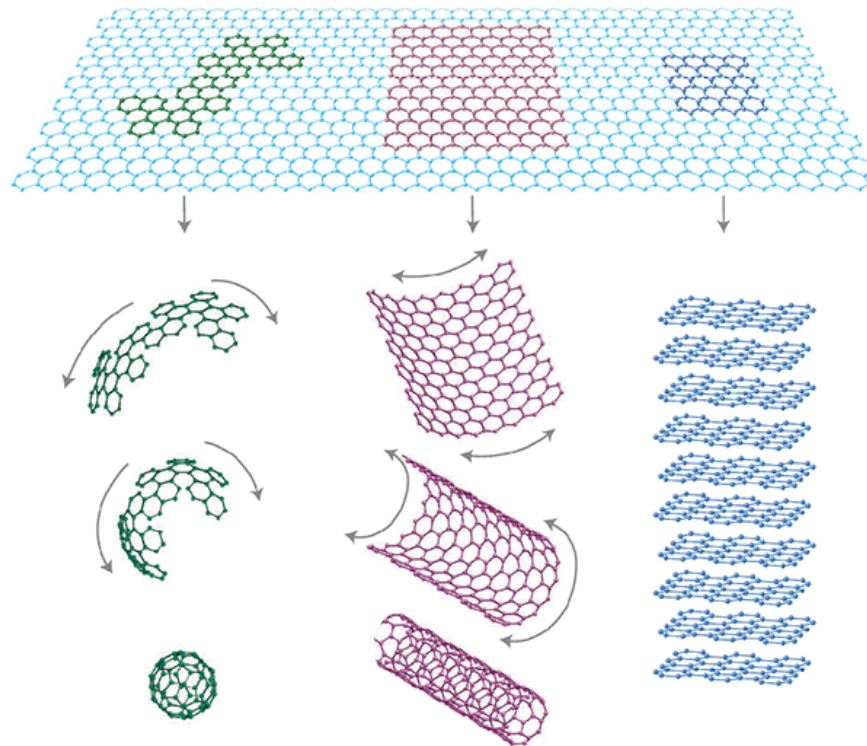


Рисунок 1.15 – Структурная схема образования углеродных аллотропных модификаций (фуллерена, нанотрубки, графита) из графена [72]

Для создания эффективной защиты головного мозга человека от ЭМИ исследователями из группы *Graham Hess* (Университет Земли г. Элсуорт) протестировали токопроводящий материал – графен (рисунок 1.16). Было обнаружено, что устройство, в котором между двумя листами двух- или трехслойного графена расположен слой диэлектрика толщиной 2–5 нм (в качестве диэлектрика могут выступать, как тонкие пленки полимеров, так и неорганические диэлектрики – например, нитрид бора) эффективно экранируют объекты от электромагнитного излучения [73].

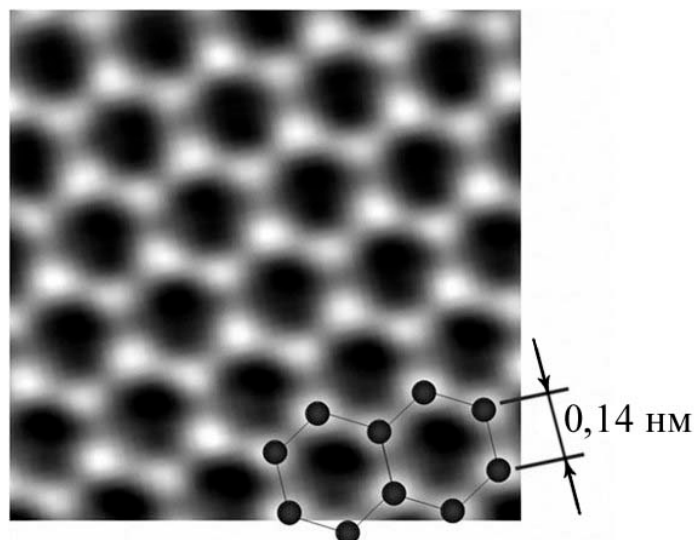


Рисунок 1.16 – Электронная микрофотография графена [73]

1.4.2 Аморфный углерод

При нагревании углеродосодержащие соединения без доступа воздуха разлагаются на аморфный углерод. Такой углерод состоит из мельчайших частиц с разупорядоченной структурой графита. Аморфный углерод в отличие от графита не имеет постоянных свойств; свойства его зависят от способа получения и от исходных материалов. Важнейшие технические сорта аморфного угля: кокс, древесный уголь и сажа. Кокс – наименее чистый сорт; он получается главным образом для целей металлургии путем пиролиза высокоуглеродистых каменных углей. Древесный уголь получается путем пиролиза дерева в результате разложения древесины, как углевода, на углерод и воду [74]. Сажу (технический углерод) получают сжиганием при недостаточной подаче воздуха различных веществ, богатых углеродом, – скипидара, смолы, нафталина и т. д. Сажа имеет черный цвет, ее применяют для изготовления красок, туши. Она входит в состав различных резин [75].

Технический углерод – высокодисперсное углеродистое вещество, получаемое при частичном сгорании или термическом распаде углеводородов. Технический углерод – один из наиболее универсальных и уникальных наноматериалов, получаемых в крупнопромышленном масштабе и используемый для производства многих продуктов и изделий (автомобильные шины, резинотехнические, пластмассовые, кабельные изделия, лаки, краски и т. п.). Универсальность этого материала определяют такие его качества, как турбостратное (разориентированное) строение частиц, органотфильность их поверхности, широкий интервал размеров первичных частиц и их агрегатов, разнообразие форм распределения частиц, способность формировать вторичную пространственную структуру [76, 77].

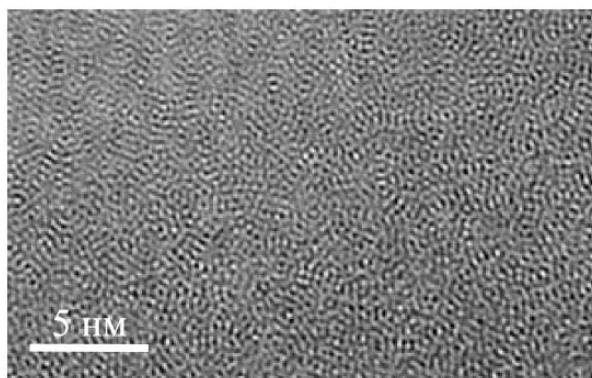


Рисунок 1.17 – Электронная микроскопия аморфного углерода [78]

Современные радиопоглощающие и радиозранирующие материалы создаются на основе тонких пленок аморфного гидрогенизированного углерода с наночастицами металлов (Ni, Co, Fe и ряда других), которые наносят методом

ионно-плазменного магнетронного напыления на арамидные ткани (кевлар). Таким образом создаются легкие сверхширокополосные радиопоглощающие покрытия с высоким уровнем поглощения электромагнитного излучения (коэффициент отражения электромагнитной волны -10 дБ) в сверхвысокочастотном, инфракрасном и оптическом диапазонах частот. Такие покрытия могут быть универсальными и применяться для решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств, защиты компьютерных систем, в том числе от несанкционированного доступа, защиты биологических объектов от электромагнитного излучения и даже для снижения радиолокационной заметности объектов [79].

В [80] представлена композиция для покрытий, содержащая 19–21%-й раствор хлорсульфированного полиэтилена в углеводородном органическом растворителе с добавлением смеси сажи и графита. Данная композиция предназначена для экранирования электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн в зданиях, расположенных в зонах работы активных источников радиоизлучений (радаров, теле-, радиорелейных станций, линий электропередач). Данный композит обладает ослаблением порядка 30,5... 41 дБ в диапазоне частот 0,225... 1,07 ГГц.

В работе [81] резонансным СВЧ-методом было проведено измерение поглощения ЭМИ пенополиуретаном с техническим углеродом П-701 в рабочем диапазоне частот 0,3–3,2 ГГц, ослабление сигнала составило 6,75 дБ.

Изобретение [82] может быть использовано для изготовления поглотителей электромагнитных излучений в волноводных и антенно-фидерных системах, высокочастотных блоках приборов и безэховых камерах и представляет высокопрочный радиопоглощающий состав, обладающий низким коэффициентом отражения в диапазоне СВЧ, высокой однородностью с плотностью не более 1 г/см^3 . Радиопоглощающий материал, содержащий полимерную основу – отверждаемый компаунд и частицы углерода технического, гранулированного, дополнительно содержит полые полимерные или стеклянные микросферы (средний размер менее 0,1 мм) со следующим соотношением компонентов, масс. %: отверждаемый компаунд 60... 77 %, углерод технический 20... 30 %, микросферы полые 3... 10 %. Толщина покрытия – 5 мм. Покрытие обеспечивает отражение ЭМИ от 25 % до 30 %.

В [83] представлен электропроводящий строительный материал на основе гипса, экранирующий электромагнитное излучение. Электрическая проводимость и экранирующий эффект достигаются путем добавления в аморфный углерод смеси частиц графита размером меньше или равным 12 мкм. Содержание смеси графита и аморфного углерода составляет от 25 % до 75 % от полной массы строительного материала. Содержание аморфного углерода составляет от 10 % до 95 %. Ослабление ЭМИ строительным материалом на

основе гипса с добавлением частиц графита составляет более 40 дБ в диапазоне частот от 1 МГц до 18 ГГц.

Материал, описанный в патенте [84], представляет собой полимерную основу, в качестве которой используется пенополиуретан (82,23 %...88,47 %) и наполнитель – углерод технический (остальное). В [84] не указаны значения коэффициента отражения данного материала. Недостатком материала является низкая прочность и неоднородность (размер пор от 0,1 мм до 3 мм и не регулируется), не позволяющие изготавливать конструкционные и малогабаритные поглотители (волноводные нагрузки, бленды антенных систем) ударостойких приборов.

Для получения радиопоглощающего керамзита [85] гранулы керамзита покрывают пленкой углерода в модификации сажи путем окунания гранул керамзита в суспензию следующего состава в весовом соотношении: вода 81,5 %, сульфанол 1,9 %, сажа 11,9 %, жидкое стекло 4,7 %. Состав суспензии обеспечивает содержание сажи в покрытии 50 объем. %. Полученный материал может быть использован в радиотехнической промышленности для «безэховых» камер и строительства радиотехнических сооружений, обеспечивающих требования радиомаскировки и защиты персонала от воздействия мощных излучений СВЧ-энергии.

1.4.3 Технический углерод

В качестве проводящих компонентов для различных применений широко используются порошкообразный технический углерод и графит как дисперсные наполнители в полимерном связующем [86], так и в виде различных смесей.

Порошкообразный технический углерод представляет собой набор частиц размером 10^{-5} ... 10^{-6} см. В зависимости от исходного сырья и метода его получения различают печной, канальный и термический процессы формирования таких порошков [87, 88]. Температура образования таких материалов 1000 °С и выше. С использованием электрофильтров сформированные частицы улавливаются с последующей технологической операцией удаления гранул и уплотнений [50].

Основные характеристики технического углерода [89]:

- удельная поверхность – 12–350 м²/г;
- размер частиц – 9–600 нм;
- средний размер частиц – 10–120 нм;
- плотность – 180–350 кг/м³.

Поверхность частиц представляет собой неупорядоченный набор отдельных кристаллитов из нескольких прочных решеток атомов углерода [89] в зависимости от метода формирования.

Технический углерод (сажа) – продукт неполного сгорания при недостатке воздуха или термического разложения углеродистых веществ при отсутствии воздушной среды [87, 88]. Это темный порошок, состоящий из высокодисперсных частиц размером 10^{-5} – 10^{-6} см. Обычно используются три принципиально различных способа получения сажи: печной (обозначают буквой П); канальный, при котором сажу получают извлечением из диффузионного пламени (обозначают буквами Д, К); термический (обозначают буквой Т). Сырьем для получения сажи являются жидкие масла каменноугольного или нефтяного происхождения (обозначают буквой М) и газы (обозначают буквой Г) – природный, нефтяной, пиролизный или коксовый.

Образование сажи происходит при температуре выше 1000 °С. Чем выше температура процесса разложения углеводородов, тем формируется больше сажевых частиц и, соответственно, меньше их диаметр [89]. Образующиеся частицы технического углерода улавливаются электрофильтрами. Далее осуществляется обработка технического углерода, которая заключается в удалении посторонних включений, уплотнении и гранулировании с целью уменьшения объема и перевода в непылящее состояние.

Технические параметры сажи, широко используемой в производстве токопроводящих полимерных материалов, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Технические параметры сажи

Тип сажи	Удельная поверхность, м ² /г	Адсорбция ДБФ, мл на 100 г	Диаметр частиц, нм	Насыпная плотность, кг/м ³	Коэффициент шероховатости
ПМ-ЗОВ	90–100	160–180	28	240	2,4
ПМ-100	98–105	115–125	–	320	1,2
ПМ-90	95–100	97–105	30	330	1,2
ПМ-10	85–92	115–125	–	320	1,1
ТМ-70	72–80	100–115	30–36	360	1
ТМ-50	47–53	105–125	40–45	300	0,9
ТМ-30	20–26	110–130	80–100	–	1,2
ТМ-15	12–18	85–105	120–150	–	0,3
КГМ-30	80–88	85–110	34–39	230	1,1
КГ-100	92–105	80–90	25–35	310	1,4
Ketjenblack EC	108	350	30	180	8,6
Carbolac 1	323	230	10	–	2,3
Vulcan XC 72	111	178	29	–	1,6
Ketjenblack HAF	111	102	29	–	1
Vulcan SCF	–	106	–	–	–

Как видно из таблицы 1.1, величина частиц и удельная поверхность различных видов сажи колеблются в довольно широких пределах. Наиболее дисперсная сажа имеет средний диаметр частиц 9 нм и удельную поверхность 250 м²/г. У наименее дисперсной сажи диаметр частиц 320 нм, а удельная поверхность 12 м²/г. Удельная поверхность непосредственно связана со степенью дисперсности сажи. Чем больше ее удельная поверхность, тем меньше размер частиц сажи [89]. Истинная плотность различных саж находится в пределах 1800–2000 кг/м³, тогда как насыпная плотность сажи составляет 100–350 кг/м³. От степени дисперсности зависят многие свойства изделий, изготавливаемых с применением сажи. Высокодисперсная сажа обладает лучшей электропроводностью, как правило, имеет более черный цвет и высокую красящую способность.

Согласно литературным данным известно, что сажа состоит из частиц размером от 9 до 600 нм, образующих разветвленные цепочки (рисунок 1.18) – сажевые структуры [89].

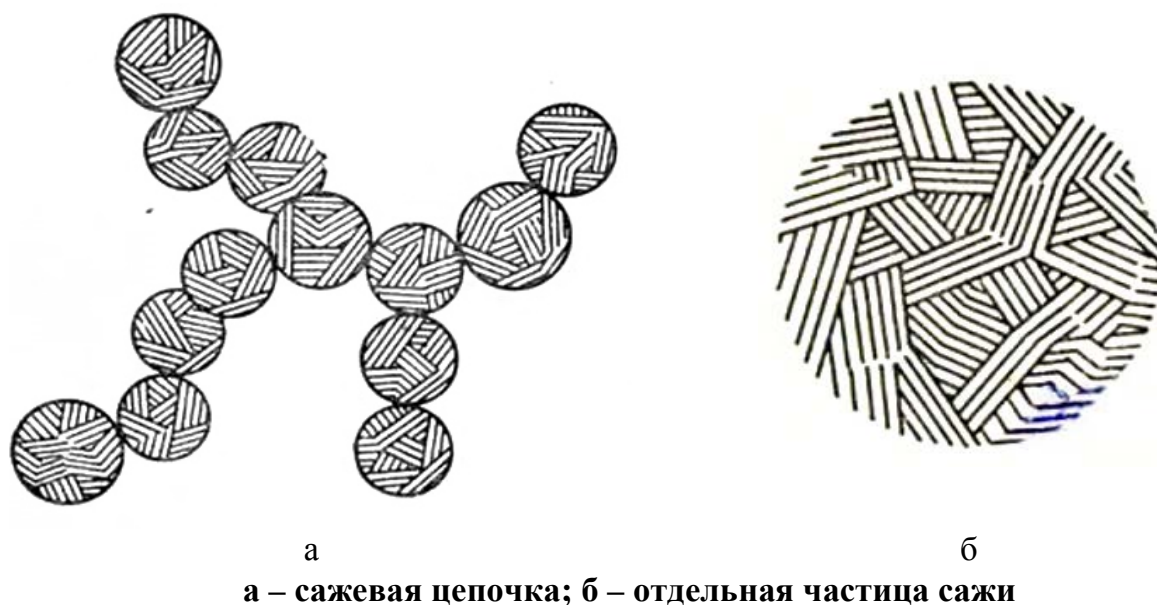
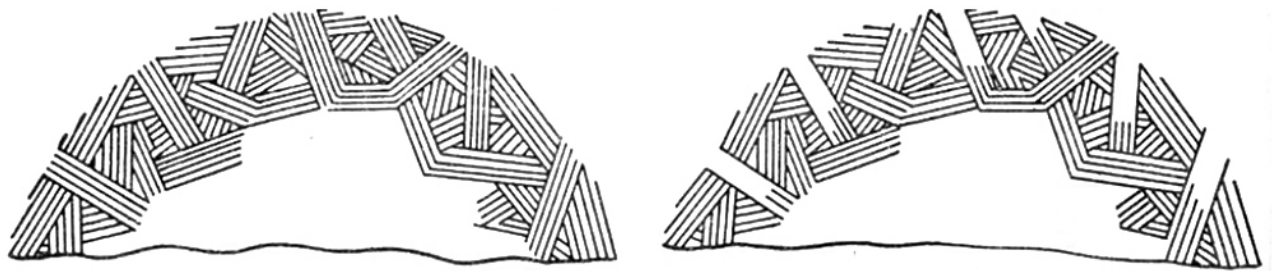


Рисунок 1.18 –Строение сажи

Большинства видов сажи имеют форму частиц близкую к сферической. У многих саж поверхность частиц сравнительно гладкая (рисунок 1.19, а), но бывают сажи с шероховатой поверхностью частиц (рисунок 1.19, б), что является следствием выгорания атомов углерода, расположенных на поверхности частиц, в процессе сажеобразования. Строение частиц сажи изучено недостаточно. Большинство исследователей считает, что частица сажи представляет собой беспорядочный набор отдельных кристаллитов, состоящих из 3–5 параллельных плоских решеток атомов углерода [89]. Есть сажи,

например ацетиленовая, у которых более семи таких решеток. Атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников в каждом слое кристаллита (рисунок 1.20, а).

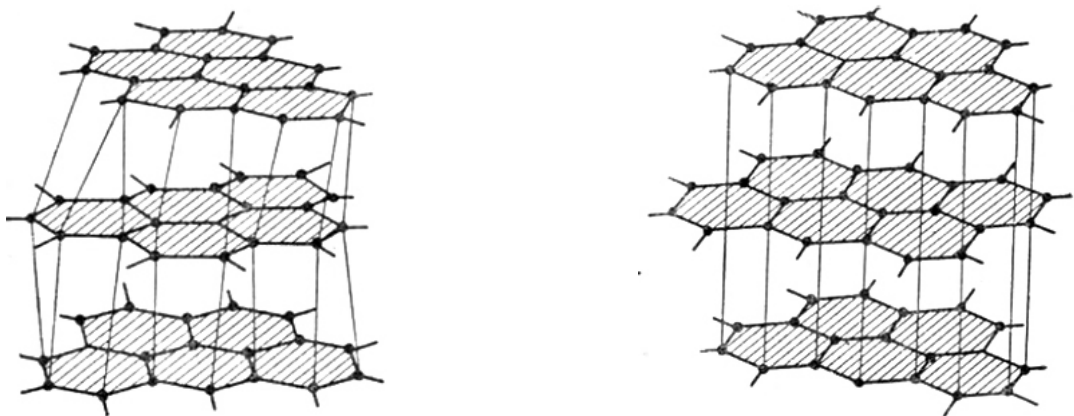


а

б

а – гладкая; б – шероховатая

Рисунок 1.19 – Поверхность сажевой частицы



а

б

а – сажа; б – графит

Рисунок 1.20 – Кристаллическая решетка

Расстояние между плоскостями параллельных слоев атомов – $3,45\text{--}3,65\text{ \AA}$, а между противоположными вершинами шестиугольника составляет $2,45\text{--}2,58\text{ \AA}$. Смещение плоских решеток в кристаллите одна относительно другой еще больше увеличивает неупорядоченность структуры сажевой частицы (рисунок 1.20). К атомам углерода, которые находятся на краях плоскостей оснований (на базисных плоскостях) присоединяются атомы отдельных плоских решеток и неориентированные в упорядоченную кристаллическую систему цепи атомов углерода (неорганизованный аморфный углерод). Они заполняют промежутки между кристаллитами, цементируя их в одно целое [89].

Таким образом, в сажевой частице имеется аморфная часть помимо кристаллических образований. Из этого следует, что по степени упорядоченности строения сажевая частица занимает промежуточное положение между аморфным углеродом и кристаллическим графитом [89]. В сажевой частице кристаллиты стремятся располагаться концентрическими плоскостями параллельно поверхности. Однако часть кристаллитов выходит на поверхность сажевой частицы под различными углами. Внутри сажевой частицы большинство кристаллитов расположено беспорядочно. Кроме того, на поверхности частиц всегда имеются минеральные вещества, попадающие в сажу на различных стадиях ее производства. Как правило, в состав сажи входят: углерод (89–99 вес. %); водород (0,3–0,5 вес. %); кислород (0,1–10 вес. %); сера (0,1–1,1 вес. %); минеральные вещества (до 0,5 вес. %).

Установлено, что технический углерод, полученный канальным способом, более эффективен в отношении фотоокисления, чем полученный печным, так как на поверхности частиц имеет реакционно-активные группы, связывающие кислород. Кроме того, наряду с высокими светозащитными свойствами, благодаря присутствию хемосорбированного кислорода, у канальной сажи появляется способность ингибировать термическое окисление, а также значительно облегчается процесс диспергирования ее в связующих материалах. Такая сажа характеризуется высокими показателями дисперсности, структурности и хорошей электропроводностью. Известно, что технический углерод с частицами размером больше 25 нм не является эффективным светофильтром, а с частицами меньше 15 нм дорог и трудно диспергируется. Технический углерод, полученный канальным способом, со средним размером частиц 18 нм, соответствующий марке К-163, является оптимальным для эффективной фильтрации УФ-излучения [89], обладает высокоразвитой поверхностью (удельная площадь поверхности по азоту 400–500 м²/г) и значительной химической активностью. Его проводящие частицы имеют окисленную и шероховатую поверхность, что благоприятно влияет на контакт с молекулами связующего материала и равномерное распределение в нем.

1.4.4 Графит

Не менее распространенным, чем сажа, токопроводящим наполнителем в полимерных связующих является графит. Графит – один из самых мягких минералов темно-серого цвета с металлическим блеском [90]. Структура графита представляет собой непрерывный ряд слоев, параллельных основной плоскости и состоящих из гексагонально связанных друг с другом атомов углерода. Различают ромбоэдрическую (30 % в природных графитах) и гексагональную формы. Содержание ромбоэдрической формы в искусственных

графитах практически не встречается. Между соседними атомами углерода в плоскости слоя расстояние равняется 0,142 нм, а между слоями – 0,335 нм. Каждый атом в слое связан с тремя соседними [90]. Такое строение приводит к анизотропии физических свойств графита в двух направлениях: перпендикулярном и параллельном слоям.

Описанная выше структура характерна для монокристалла. В реальности графитовые тела состоят из множества областей упорядоченности углеродных атомов, имеющих конечные размеры, отличающиеся на несколько порядков для различных образцов углеродистых тел графитовой или графитоподобной структуры [90]. Структура этих областей может приближаться к идеальной решетке графита или отличаться от нее за счет искажений внутри слоев и неправильности их чередования. Такие области упорядоченности называются кристаллитами [91]. Также в графитовых телах имеется некоторое количество аморфного углерода, внедренного между слоями или занимающего пространство между кристаллитами [91].

В поликристаллических углеродных материалах общая проводимость определяется двумя составляющими: электропроводностью кристаллитов и проводимостью аморфного углерода. Этим обусловлена экстремальная зависимость электропроводности многих графитовых материалов от температуры, так как электрическое сопротивление полупроводника с ростом температуры падает, а металла – растет [91]. Поэтому существует минимум температурной зависимости сопротивления этих материалов, при чем его положение смещается в область более низких температур при совершенствовании кристаллической структуры образца. Таким образом, по положению экстремума можно судить о степени приближения структуры к идеальной графитовой. Существует три основных вида графита с почти идеальной структурой: синтетический графит, образующийся при дегидрогенизации и полимеризации углеродов из конденсированной или газовой фазы; графит, кристаллизующийся в процессе выплавки чугуна (спелевый, доменный); природный графит [91].

Элементный графит марки ГЭ-3 (рисунок 1.5) относится к одним из основных материалов, применяемых для производства высококачественных гальванических элементов и электродов [92]. Добавление графита этой марки улучшает контакт между частицами в связующем, тем самым повышая электропроводность.

Элементный графит соответствует требованиям по предельно допустимому содержанию меди и отсутствию примесей свинца, кобальта, никеля, мышьяка, что позволяет увеличить срок службы материалов на его основе [92]. Он пригоден для использования в материалах, подвергаемых воздействию высоких температур, а также химически инертен.



Рисунок 1.21 – Графит элементный марки ГЭ-3

Кроме элементного графита, несомненный интерес для изготовления композиционных покрытий представляет ультрадисперсный коллоидно-графитовый препарат [93], который изготавливают из чистого графита, термически обработанного, высокой степени размельчения. Его получают путем просева чешуйчатого природного графита, термического рафинирования при $(2500 \pm 50)^\circ\text{C}$, сушки в целях удаления влаги, виброизмельчения [94]. Затем проводят холодное и горячее окисления в смеси концентрированных серной и азотной кислот до образования межслоевых соединений, промывку осадка на фильтре и обезвоживание этиловым спиртом или ацетоном [95]. По адгезии к металлической поверхности и способности к образованию зеркальной поверхности коллоидный графит превосходит все остальные графиты.

Коллоидно-графитовые препараты можно разделить на три группы: водные, масляные и сухие [96]. Коллоидно-графитовые препараты из естественного графита (ГОСТ 5613-50) (водные пасты (48 % влаги)) высокодисперсного графита (изготавливают четырех марок: К-1, К-2, К-3 и К-4). Применяют в металлокерамике, при графитизации ткани и т. п. Коллоидно-графитовый препарат ВКГС (ГОСТ 5.1385-72) – суспензия высокодисперсного графита (20 %) в воде, стабилизированная аммиачным раствором сульфитно-спиртовой барды [95]. Препарат предназначен для смазки при горячем волочении проволоки из тугоплавких металлов. Коллоидно-графитовые препараты марок МП, МО и М выпускались по ГОСТ 5962-67 в виде концентрированной суспензии термографита в минеральном масле с содержанием графита не менее 23–24 % [96]. Препарат коллоидно-графитовый сухой – высокодисперсный малозольный искусственный графит. Выпускается трех марок: С-1 (из графита с частицами размером до 4 мкм) (рисунок 1.6); С-2 (из графита с частицами размером до 15 мкм); С-3 (с частицами до 30 мкм) [96]. Препарат малозольный (1,5– 2,5 %), сухой (влага до 0,5 %) благодаря хорошим электрическим характеристикам применяется в качестве электропроводных покрытий стеклянных электроннолучевых трубок и магнитных лент для звукозаписи, для контактов и резисторов в радиотехнике [97].



Рисунок 1.22 – Коллоидно-графитовый препарат С-1

Графит – это гексагональная модификация углерода. Графит имеет слоистую структуру (рисунок 1.23, стрелкой показаны фуллереноподобные образования с размерами от 1 нм до 3 нм), которая состоит из чередующихся слоев, каждый из которых построен по одному и тому же закону из гексагональных ячеек – правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода. Расстояние между слоями 0,34 нм, между атомами в слое – 0,14 нм. Слои ориентированы относительно друг друга таким образом, что три вершины шестиугольника одного слоя расположены над центрами шестиугольника следующего слоя. Силы связи между атомами внутри слоя гораздо выше сил связи между слоями, благодаря чему в графите ярко выражена анизотропия свойств.

Графит существует в виде чешуек с линейными размерами около 20 нм. Вследствие слоистости структуры графит легко деформируются путем смещения вдоль плоскостей расположения слоев.

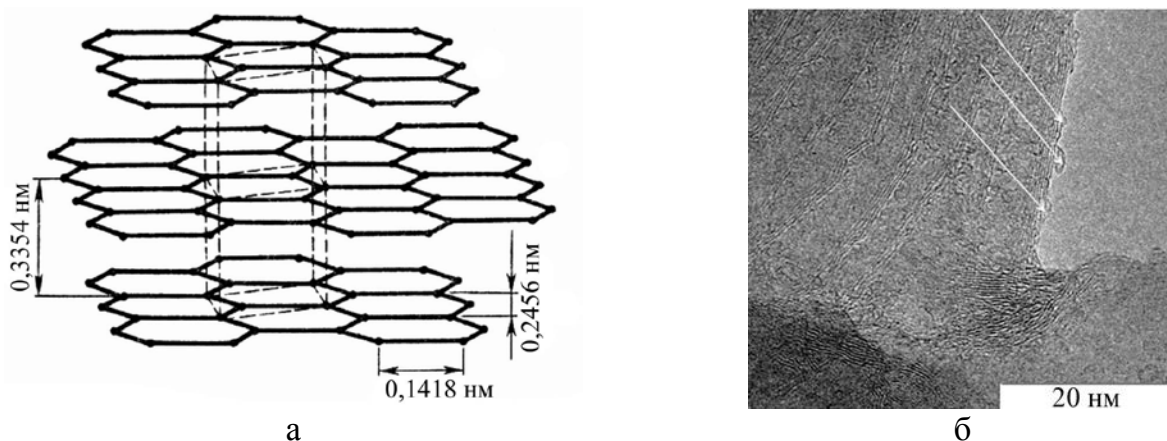


Рисунок 1.23 – Структура кристаллической решетки графита (а), электронная микроскопия графита (б) [98]

В работе [99] представлено изобретение строительного материала на основе гипса, содержащего молотый компактированный вспененный графит из

интеркалированных соединений графита в количестве большее 25 %, в расчете на сухую массу строительного материала. Добавление графита позволило достичь защитного ослабления в микроволновом диапазоне частот. Ослабление при экранировании увеличивается вместе с содержанием добавки; однако повышение ослабления при экранировании было намного ниже в случае содержания добавки выше 15 %, в расчете на сухое вещество, чем в случае содержания добавки до 15 %, в расчете на сухое вещество (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Значения ослабления строительного материала на основе гипса с различным массовым содержанием графита (толщина 1 мм)

Массовая доля графита, %	Ослабление, дБ				
	107 МГц	407 МГц	997 МГц	10 ГГц	18 ГГц
5	2	9	8	18	34
10	6	18	15	31	56
15	13	26	23	46	70
17	16	28	24	43	60
20	18	29	27	51	68

В [100] представлен композиционный материал для экранирования электромагнитного излучения, который может быть использован в электронике, радиотехнике, для экранирования безэховых камер и технических приборов, радиотехнических устройств. Композиционный материал состоит из электропроводящего наполнителя, содержащего модифицированный графит, и полимерного связующего при массовом соотношении, равном 50–80:20–50 масс. % соответственно. После совмещения смеси дополнительно осуществляют терморасширение смеси в режиме термоудара при температуре 250–310 °С с последующим ее формованием. Причем полимерное связующее выбирают из группы, включающей полиолефин, полистирол, фторопласт, ПВХ-пластизол, а в качестве модифицированного графита используют продукт модифицирования графита концентрированными серной и азотной кислотами. Полученный композиционный материал характеризуется в диапазоне длин волн от 2 до 5 см при толщине материала не более 0,1 мм с уменьшением коэффициента передачи от –40 до –85 дБ.

Конструкция экрана ЭМИ, состоящего из набора слоев из неоднородных материалов, включает слои диэлектрика с электропроводящей сеткой между ними. Сетка образована расположенными с горизонтальным смещением относительно друг друга окружностями и/или контурами треугольников и выполнена из нанесенной на диэлектрик краски, содержащей 50... 85 масс. % электропроводящего наполнителя, в качестве которого могут быть использованы порошок графита и/или металла с размерами частиц 1... 50 мкм.

В качестве диэлектриков могут быть использованы любые известные неэлектропроводные материалы: бумага, слюда, органические полимерные пленки и т. д. [101].

В работе [102] исследуются слоистые композиционные материалы, состоящие из картона, гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и природного чешуйчатого графита: поглотителей трех видов (двухслойный образец, состоящий из слоя картона и слоя $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; трехслойный образец, аналогичный первому образцу, к которому добавлен слой $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 5 %, равномерно распределенной по объему образца примеси графита; четырехслойный образец, аналогичный второму образцу, к которому добавлен тонкий слой частично ориентированных чешуек графита). Коэффициент отражения ЭМИ в диапазоне частот 8–12 ГГц для двухслойного образца составляет $-5,5 \dots -7$ дБ, при добавлении слоя $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с примесями графита коэффициент отражения уменьшается до -8 дБ. Минимальный коэффициент отражения ЭМИ получен для четырехслойного образца составляет $-6 \dots -9$ дБ, коэффициент передачи изменяется в пределах $-12 \dots -15$ дБ.

В работе [103] представлены исследования диэлектрической матрицы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которой сформирована регулярная проводящая структура из графитовых стержней. Данная структура представляет собой двумерный электромагнитный кристалл. Период решетки кристалла варьировался от 2 мм до 12 мм с шагом 1 мм, при этом диаметр графитовых цилиндров был равен 0,7 мм, а его погонное сопротивление 10 Ом/см. Минимальный коэффициент отражения получен при падении волны параллельно осям цилиндров электромагнитного кристалла с периодом решетки 2–7 мм и составил -9 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц, при этом коэффициент передачи составлял порядка $-20 \dots -40$ дБ.

1.4.5 Фуллерен

В фуллерене C_{60} плоская сетка шестиугольников – графитовая сетка свернута и сшита в замкнутую сферу. При этом часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники. Каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной связью. Образовавшаяся структура – усеченный икосаэдр имеет 10 осей симметрии третьего порядка и 6 осей симметрии пятого порядка. Каждая вершина этой фигуры имеет трех ближайших соседей. Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально неотличим от других атомов углерода. Толщина сферической оболочки 0,1 нм, радиус молекулы C_{60} – 0,357 нм. Длина

связи С–С в пятиугольнике – 0,143 нм, в шестиугольнике – 0,139 нм. Молекула фуллерена C_{60} является наиболее устойчивой в связи с высокой степенью нейтральной симметрии в сравнении с другими фуллеренами (рисунок 1.24).

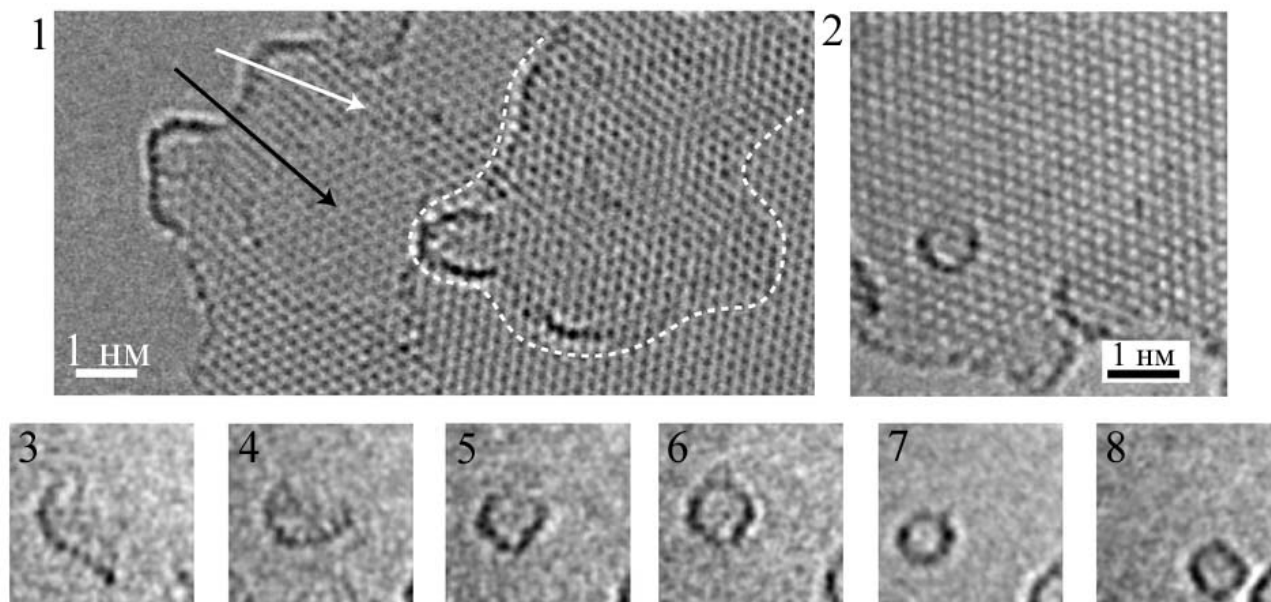


Рисунок 1.24 – Электронная микроскопия процесса формирования фуллерена C_{60} из фрагмента графена [104]

Согласно данным [105], к свойствам фуллеренов относится высокая стабильность, о которой свидетельствуют результаты исследований процессов с участием фуллеренов. В частности, автор [106] отмечает, что кристаллический фуллерен существует как стабильное вещество вплоть до температур 1000–1200 К, что объясняется его кинетической устойчивостью. Правда, это касается стабильности молекулы фуллерена C_{60} в инертной атмосфере аргона [107], а в присутствии кислорода наблюдается значительное окисление уже при 500 К с образованием СО и СО₂.

Комплексному исследованию электрофизических и термодинамических свойств фуллеритов C_{60} и C_{70} в условиях экстремального ударного нагружения посвящена работа [106].

Химические свойства фуллерена C_{60} показаны на рисунке 1.25 [108]. Фуллерен гидрируется до $C_{60}H_{36}$ (реакция 1), галогенируется подобно олефинам (реакции 2, 3).

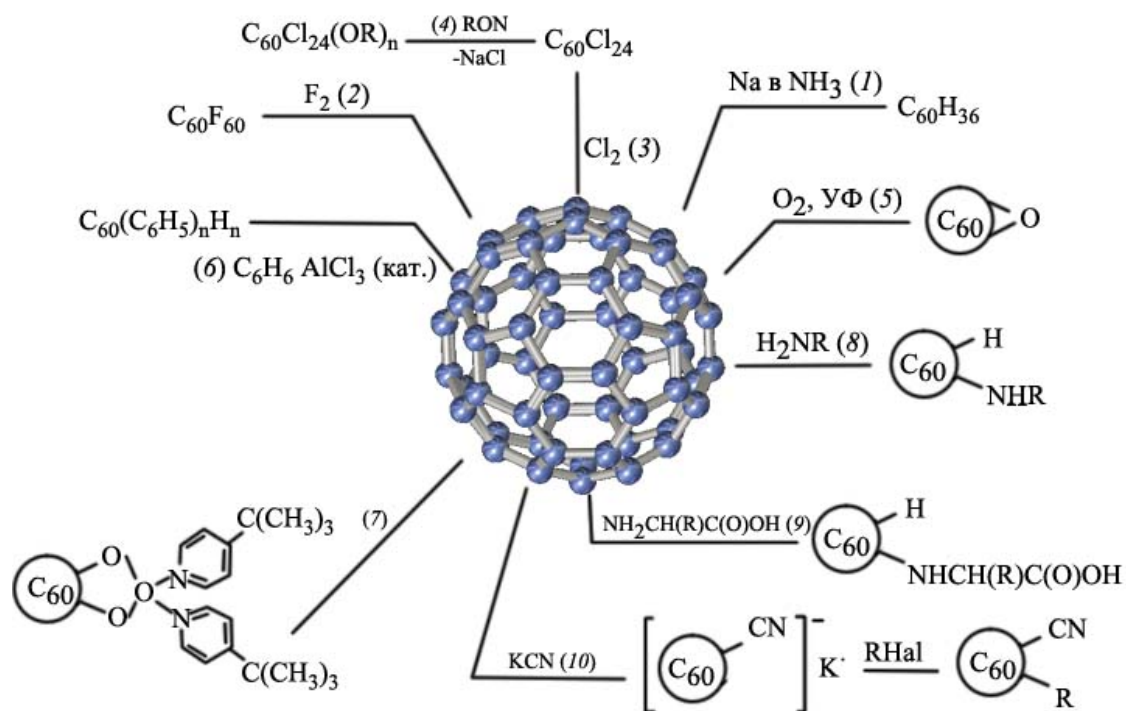


Рисунок 1.25 – Химические свойства фуллеренов [108]

Продукты галогенирования легко вступают в реакции нуклеофильного замещения (реакция 4). При окислении кислородом (при УФ-облучении) образуется оксид фуллерена (реакция 5). В связи с этим растворы фуллерена в органических растворителях рекомендуется хранить и работать с ними в инертной атмосфере. Фуллерен арилируется в присутствии AlCl_3 (реакция 6). Рассмотренное выше присоединение оксида осмия является по существу окислением, которое проходит по раскрывающейся двойной связи (реакция 7). Также с раскрытием двойных связей фуллерена присоединяются амины (реакция 8), аминокислоты (реакция 9) и цианиды (реакция 10). Фуллерен, содержащий несколько аминогрупп, водорастворим.

Способность углеродных материалов эффективно взаимодействовать с ЭМИ в настоящий момент широко используется для практических целей. В силу уникальных электрофизических свойств, легкости, высокой прочности, термостабильности наночастицы углерода могут быть использованы в качестве строительных блоков для разработки новых композиционных материалов с большей поглощающей способностью и с улучшенными эксплуатационными свойствами. Использование наночастиц углерода, в частности углерода луковичной структуры (УЛС) [109], позволяет существенно уменьшить геометрические параметры покрытий, сохраняя их высокую эффективность и предоставляя возможность для целенаправленного формирования поглощающих свойств.

Материал для экранирования ЭМИ [110], выполненный путем ввода в полимерный диэлектрический материал, содержащий микрогранулы, матрицы которых являются прозрачными для излучения радиоволнового диапазона, веществ, поглощающих электрическую и магнитную составляющие радиоволнового излучения, в составе микрогранул среднего диаметра 26 мкм, при этом каждый вид микрогранул содержит только одно радиопоглощающее вещество, выбранное из группы, содержащей феррит, медь, фуллерен C_{70} , равномерно распределенное во всем объеме материала матрицы в форме нанокластеров. Материал характеризуется величиной ослабления ЭМИ не менее 26 дБ в диапазоне частот от 5 до 70 ГГц. На рисунке 1.26 представлена структура радиопоглощающего материала, где 1 – полимерное диэлектрическое связующее; 2 – микрогранулы, содержащие вещество, способное поглощать электрическую составляющую радиоволнового излучения, равномерно распределенное в объеме микрогранулы в форме нанокластеров; 3 – микрогранулы, содержащие вещество, способное поглощать магнитную составляющую ЭМИ, распределенное в объеме микрогранулы в форме нанокластеров; 4 – микрогранулы из вещества, прозрачного для ЭМИ радиоволнового диапазона, и не содержат каких-либо радиопоглощающих компонентов; 5 – ЭМВ; 6 – различных размеров релейные рассеивающие структуры и зоны.

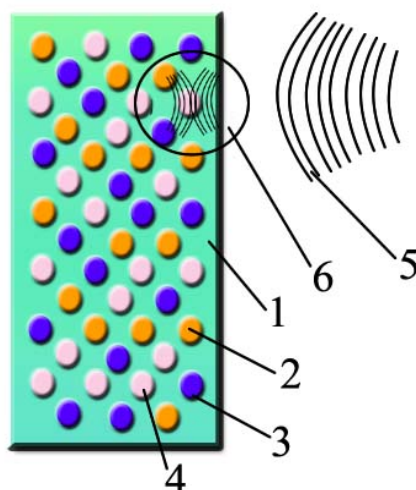


Рисунок 1.26 – Структура радиопоглощающего материала [110]

Основными элементами УЛС (получаемыми термической обработкой детонационных наноалмазов) являются вложенные друг в друга замкнутые фуллереноподобные оболочки [111] (рисунок 1.27). Изменения свойств УЛС можно добиться путем варьирования размера их агрегатов, температуры отжига исходного наноалмаза (НА), влияющей на соотношение sp^2/sp^3 форм углерода, а также на тип и количество дефектов.

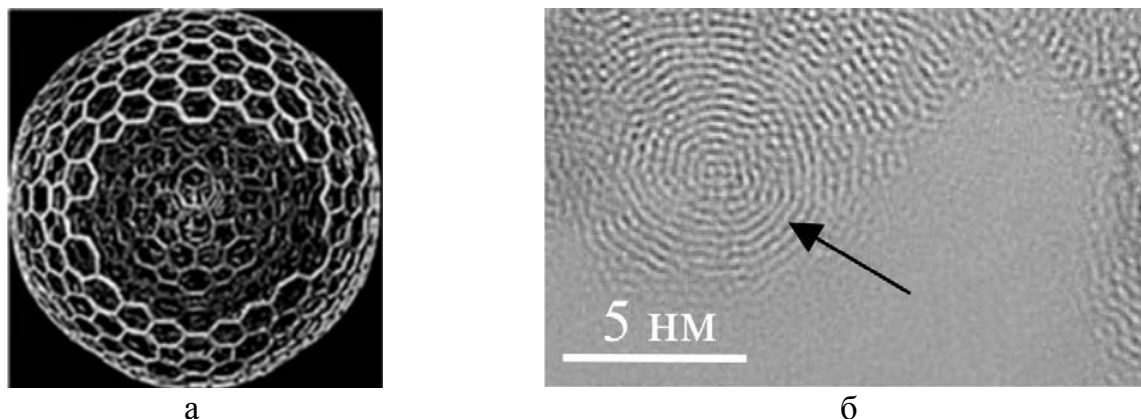


Рисунок 1.27 – Атомная модель (а) и электронная микрофотография углерода луковичной структуры (б) [112]

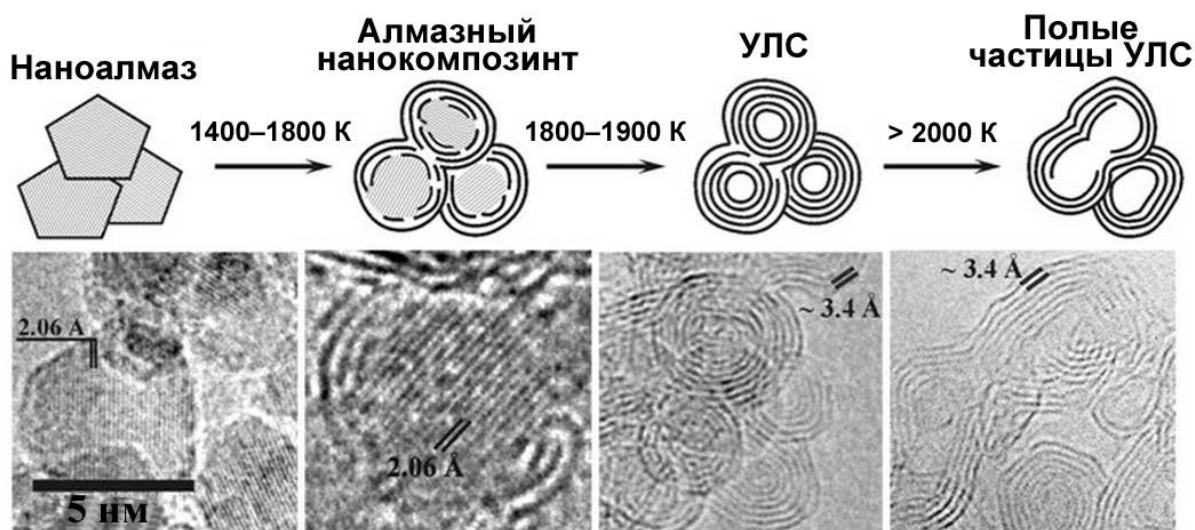


Рисунок 1.28 – Структура УЛС и электронно-микроскопические изображения высокого разрешения при отжиге нанодIAMONДОВ [113]

Углеродные луковички обладают довольно совершенной структурой и имеют центральную оболочку диаметром $0,7... 1$ нм, что близко к диаметру фуллерена C_{60} . Предполагается, что луковички состоят из вложенных друг в друга фуллеренов. В частности, предлагается модель, согласно которой луковички состоят из фуллеренов, содержащих число атомов углерода $N=60n^2$, где $n=1, 2, 3, \dots$. Таким образом, луковичная структура представляет собой последовательность оболочек фуллеренов. В луковичках, состоящих из таких фуллеренов, расстояние между соседними оболочками составляет около $0,34$ нм, что соответствует межслоевому расстоянию в графите [114].

Синтез УЛС осуществляют термическим воздействием на ультрадисперсные алмазы, которые отжигают при $1100-2000$ °С в вакууме при давлении не выше 10^{-2} Па или в инертной атмосфере [115].

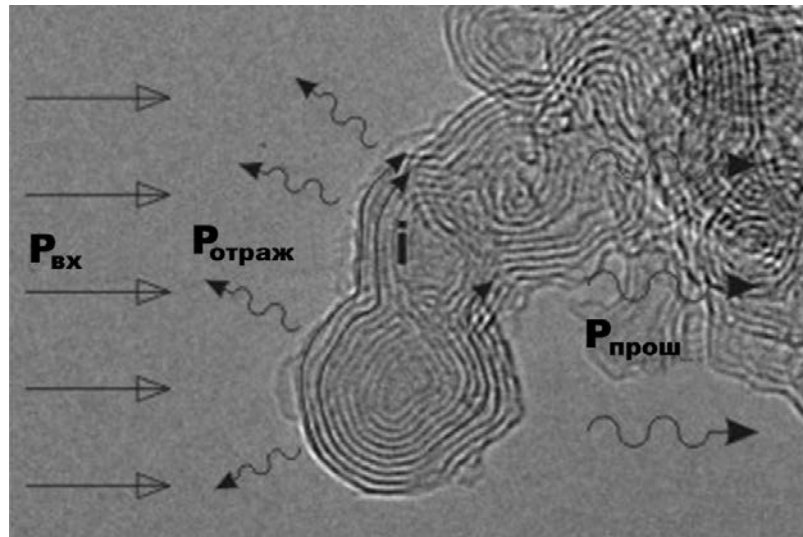


Рисунок 1.29 – Схема взаимодействия ЭМИ с УЛС [114]

Устройство (болومتر) для регистрации ЭМИ в терагерцевом диапазоне с чувствительным слоем непроводящей суспензии УЛС в полимерной матрице (рисунок 1.30) основано на поглощающем электромагнитное излучение (ЭМИ) материале в диапазоне 30–230 ТГц. Сущность изобретения заключается в том, что углерод луковичной структуры применяют как чувствительный элемент детектора в терагерцевом диапазоне волн [116]

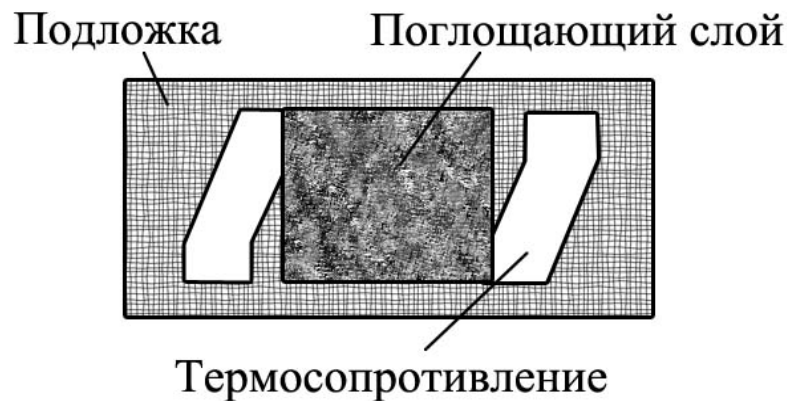


Рисунок 1.30 – Структурная схема устройства (болومتر) для регистрации ЭМИ в терагерцевом диапазоне с чувствительным слоем непроводящей суспензии УЛС в полимерной матрице с высокой теплопроводностью

В [117] представлены варианты материалов, экранирующих электромагнитное излучение в диапазоне частот от 500 МГц до 30 ТГц, за счет содержания в их составе УЛС-частиц. На кремниевую подложку 1 наносят тонкий слой покрытия из связующего 2, содержащего частицы УЛС 3. На рисунке 1.31 представлена частотная зависимость коэффициента передачи поглощающего электромагнитное излучение материала на основе УЛС.

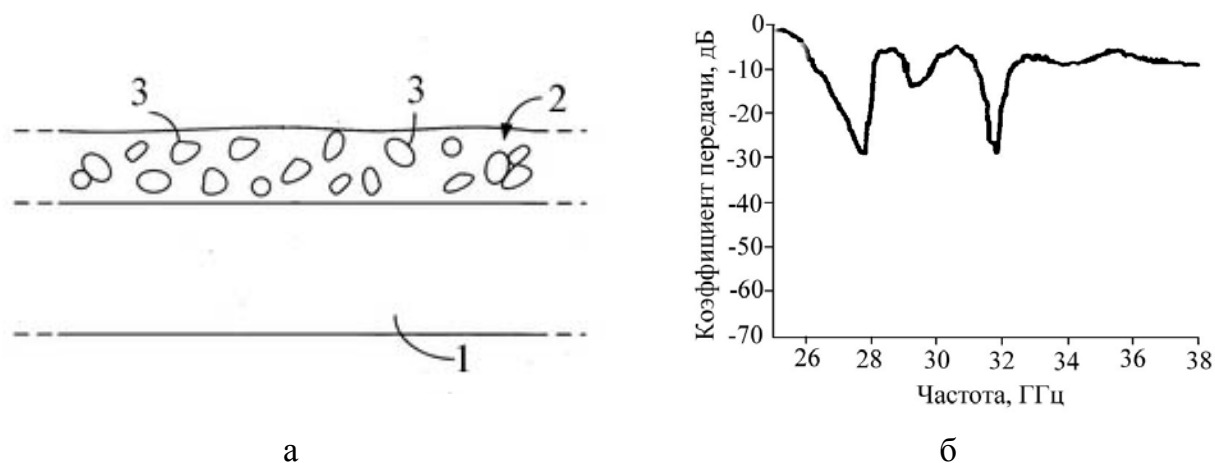


Рисунок 1.31 – Структурная схема материала, экранирующего электромагнитное излучение на основе УЛС (а) и график частотной зависимости коэффициента передачи в диапазоне частот 25–38 ГГц (б) [117]

В работе [118] исследованы поглощающие свойства порошков УЛС и приведены сравнительные характеристики максимальных потерь на пропускание с образцами многослойных УНТ, волокнистого углерода, сажи (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Характеристики материалов и экранирующие электромагнитные свойства УЛС в сравнении с образцами многослойных УНТ и сажи [118]

Образцы	Плотность порошка, г/см ³	Максимальные потери на пропускание		
		2–5 ГГц	8–12 ГГц	26–37 ГГц
УЛС	0,45	-27,4	-11	-50
УНТ	0,10	–	–	-42,0
Сажа	0,42	-10,1	–	–

1.4.6 Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) хорошо проводят электрический ток и тепло, прочны, устойчивы к механическим и температурным воздействиям [119, 120]. Углеродная нанотрубка – это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов (рисунок 1.32).

Как правило, углеродные нанотрубки получают термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. Катодный осадок содержит нанотрубки самого разнообразного строения (одностенные, многостенные) и свойств (проводники, полупроводники).

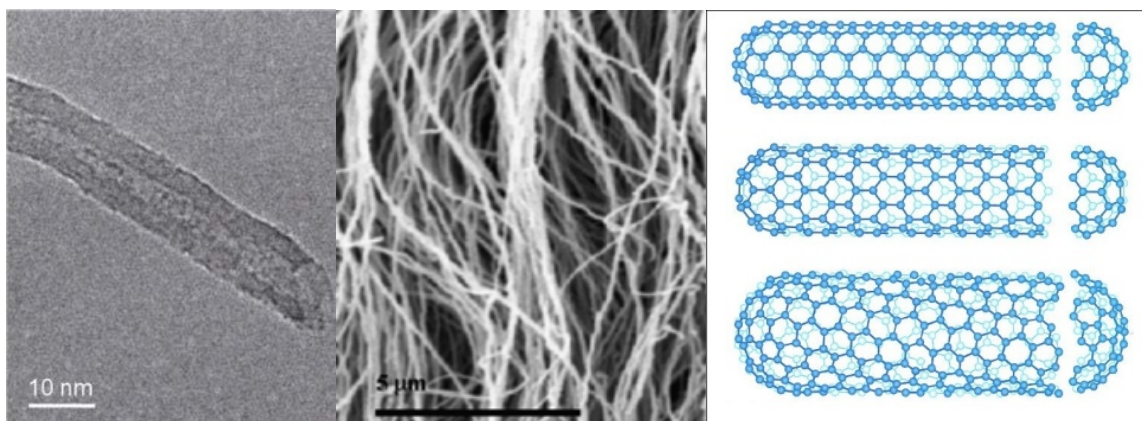


Рисунок 1.32 – Электронные микрофотографии и структура УНТ [121, 122, 123]

Формирование однослойных нанотрубок можно представить как процесс свертывания полос плоской атомной сетки графита (графена) в бесшовные цилиндры, торцы которых обычно закрываются полусферическими колпачками. Однослойные нанотрубки состоят из шестиугольных ячеек на боковой поверхности цилиндра и пяти- и шестиугольных ячеек на торцевых полусферах. Полусферические колпачки представляют собой части фуллеренов C_{60} . Наличие комбинации из пяти- и шестиугольников на концах нанотрубок позволяет рассматривать их как предельный случай фуллеренов C_{60} , длина продольной оси которых значительно превышает диаметр. Обычно диаметр однослойных нанотрубок составляет от 0,8 нм до 5,0 нм, а длина – от 1 мкм до 500 мкм [114].

В работе [124] показано, что введение в композит полимерного связующего и ферритового порошка с добавлением углеродных нанотрубок в количестве 2 масс. % позволяет увеличить максимальное значение поглощения электромагнитного излучения в 30 раз (28 дБ). Отражение электромагнитного излучения для композита с содержанием 2 масс. % углеродных нанотрубок в диапазоне частот от 8 до 26 ГГц возрастает незначительно (в 1,2 раза) и составляет 1,67 дБ.

Эффективными наполнителями экранирующих материалов являются углеродные нанотрубки. В частотном диапазоне 2–18 ГГц для материала на основе однослойных углеродных нанотрубок с поперечными молекулярными связями, закрепленных в полиуретане, при их содержании 5 масс. % значение коэффициента отражения составляет –22 дБ для толщины материала 3 мм (рисунок 1.33). С ростом концентрации нанотрубок экранирующие материалы на их основе эффективны только для низких частот [125].

В работе [126] представлены результаты исследований коэффициента отражения образцов углеродных нанотрубок в диапазоне частот 26–37 ГГц. Показано, что коэффициент отражения образцов УНТ уменьшается с увеличением частоты от 0,45 до 0,22. Образцы углеродных нанотрубок

(порошки, суспензия, пленка, осадок) характеризуются стабильно высоким ослаблением от 45 до 60 дБ в миллиметровом диапазоне длин волн (рисунок 1.34).

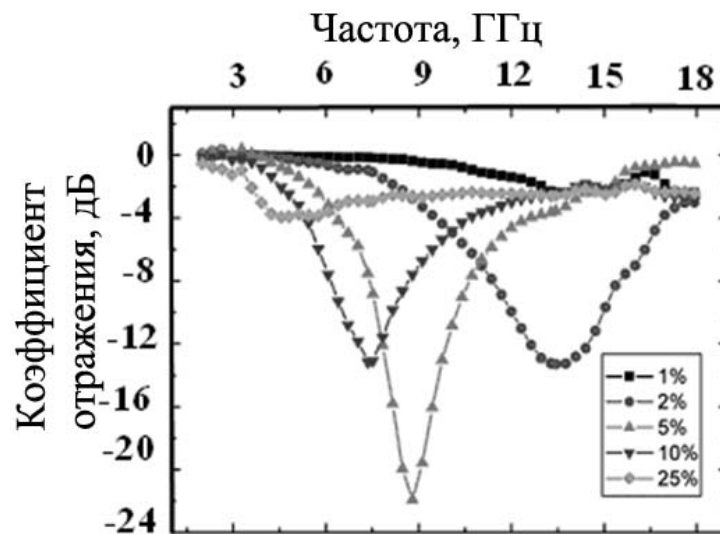


Рисунок 1.33 – График частотной зависимости коэффициента отражения от концентрации нанотрубок в материале в диапазоне частот 2–18 ГГц [125]



Рисунок 1.34 – График частотной зависимости отражения различных фракций углеродных наноматериалов

В работе [127] рассматривается материал, полученный при осаждении углеродных нанотрубок, по своей структуре очень похожий на обыкновенную бумагу черного цвета. С использованием метода изготовления УНТ за счет декомпозиции СО с применением карбонила железа в качестве катализатора создан массив одностеночных УНТ с преобладанием трубок металлического типа с диаметром от 0,8 нм до 0,9 нм. При осаждении связки из УНТ переплетаются между собой, образуя плотную и устойчивую сетку. Ослабление

интенсивности электромагнитного излучения в диапазоне частот 25,5... 73,3 ГГц достигает 40 дБ (рисунок 1.35).

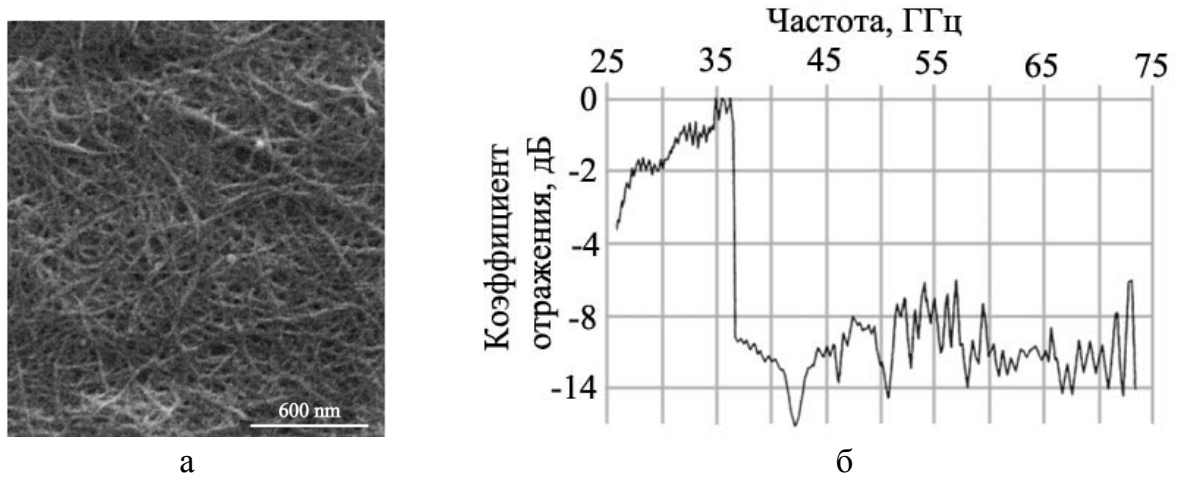


Рисунок 1.35 – РЭМ-изображения поверхности бумаги из углеродных нанотрубок (а), график частотной зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения для бумаги из углеродных нанотрубок в диапазоне частот 25,5... 73,3 ГГц (б) [127]

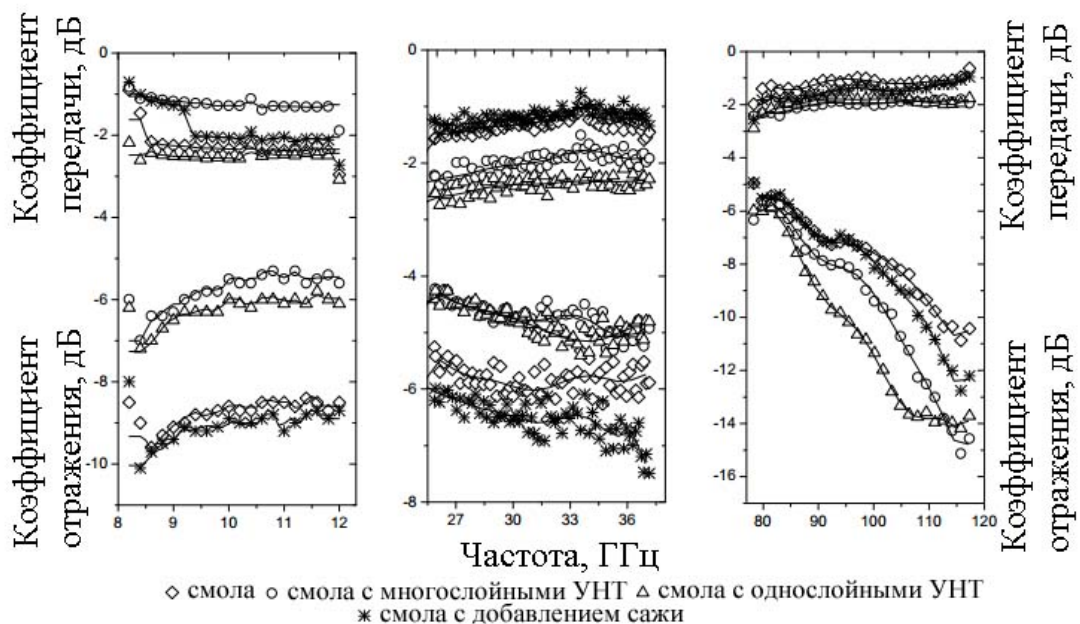


Рисунок 1.36 – График частотной зависимости коэффициента отражения и коэффициента передачи ЭМИ [128]

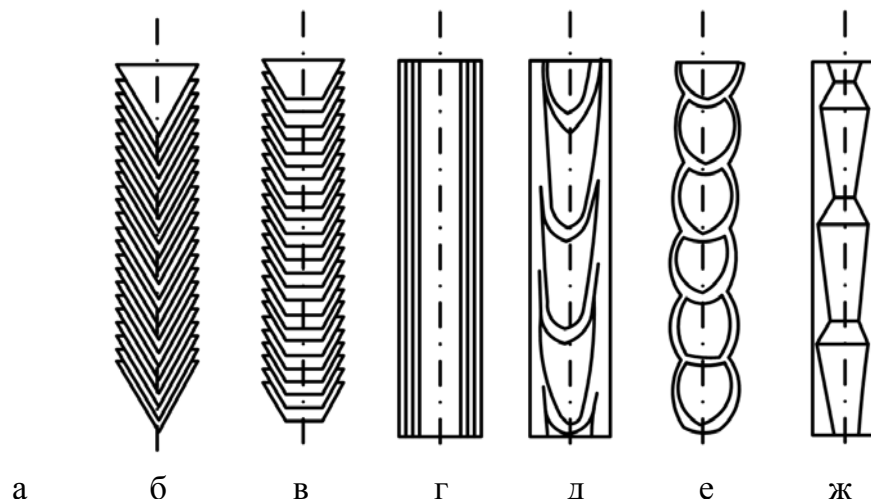
В работе [128] проведено экспериментальное исследование электромагнитного отклика полимерных композитов на основе углеродных нанотрубок и аморфного углерода в частотных диапазонах 8–12 ГГц, 26–37 ГГц, 78–118 ГГц. Проведено восстановление диэлектрической проницаемости композитов по данным рассеяния. Исследованы образцы углеродных нанотрубок и аморфный углерод в растворе эпоксидной смолы с отвердителем в ацетоне. Средняя толщина образцов составила: 0,750 мм у многослойный

УНТ в эпоксидной смоле, 0,678 мм у однослойный УНТ в эпоксидной смоле, 0,685 мм у аморфного углерода в эпоксидной смоле, 0,686 мм у эпоксидной смолы. Результаты измерений в СВЧ-диапазонах приведены на рисунке 1.36.

1.4.7 Углеродные нановолокна

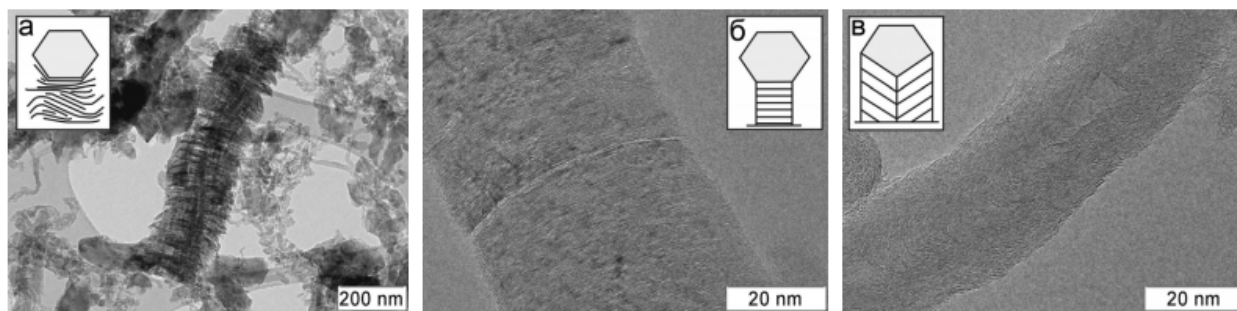
Среди углеродных наноматериалов наиболее перспективными считаю углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ). В структуре УНТ графеновые плоскости ориентированы в концентрических слоях вдоль оси трубки, в результате чего поверхность представлена базальными гранями. В случае УНВ графеновые плоскости расположены в виде отдельных конусов вдоль оси волокна, а поверхность представлена исключительно призматическими гранями [129]. Диаметр углеродных нановолокон составляет менее 100 нм. В зависимости от способа укладки графеновых слоев, образующих структуру УНВ (рисунки 1.37, 1.38), строение нановолокон может существенно различаться, но в большинстве случаев эти слои представляют собой атомные сетки из сочлененных шестиугольников [130].

Наиболее распространенным способом синтеза УНВ является каталитическое разложение углеводородного сырья, протекающее по механизму карбидного цикла [131]. Структурный тип УНВ определяется взаимной ориентацией графеновых слоев в теле нити, которая в свою очередь зависит от состава катализатора, температуры процесса, а также природы углеродосодержащего предшественника.



- а – нановолокно «столбик монет»; б – нановолокно «елочная структура»;
в – нановолокно «стопка чашек»; г – нанотрубка «русская матрешка»;
д – бамбукообразное нановолокно; е – нановолокно со сферическими секциями;
ж – нановолокно с полиэдрическими секциями**

Рисунок 1.37 – Структура различной морфологии УНВ



а – «перистые»; б – столбчатые; в – коаксиально-конические

Рисунок 1.38 – Электронная микроскопия УНВ различной морфологии [132]

В работе [133] представлены результаты экспериментов, которые показали, что в качестве компонента поглощающего ЭМИ материала наиболее перспективны углеродные нановолокна (УНВ), особенно в случае их функционализации, например обработки поливиниловым спиртом (ПВС) или активации гидроксидом калия (KOH) (рисунок 1.39).

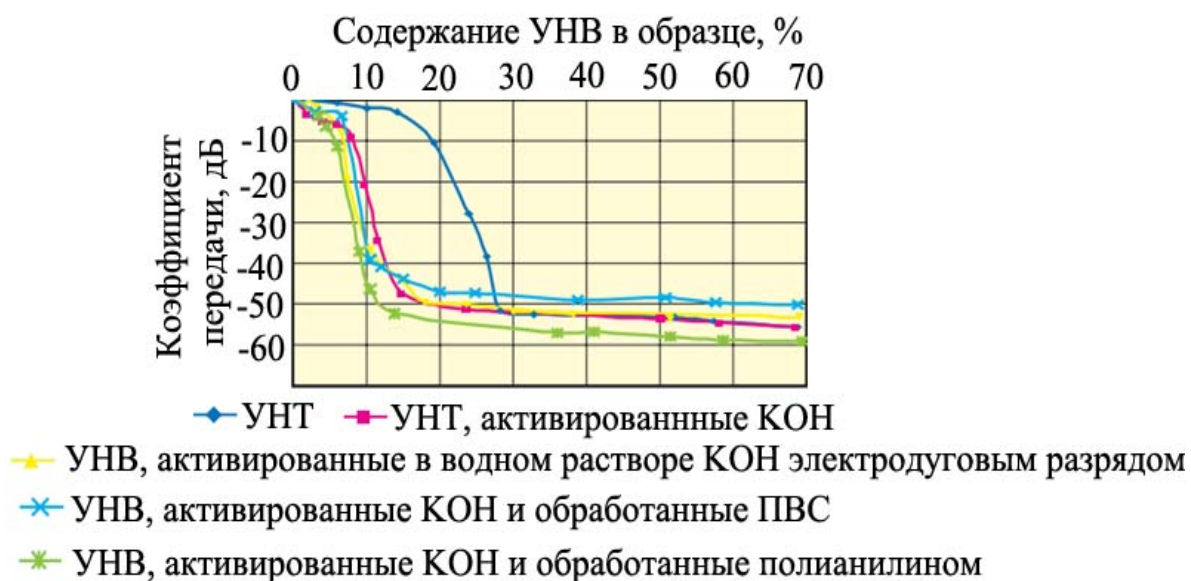


Рисунок 1.39 – Усреднение значения ослабления ЭМИ в диапазоне 100–1200 МГц при прохождении через образцы с УНВ [133]

РУП «Светлогорское ПО «Химволокно» производит высококачественные углеродные материалы, в том числе радиопоглощающие материалы, металлоуглеродные волокна с магнитными свойствами и др. Коэффициент ослабления ЭМИ в диапазоне частот 0,15... 1000 МГц радиопоглощающих углеродных тканей на основе вязкого углеродного волокна (рисунок 1.40), производимого карбонизацией и графитацией жгута из вязких технических некрученых нитей, составляет не менее 40 дБ [134].

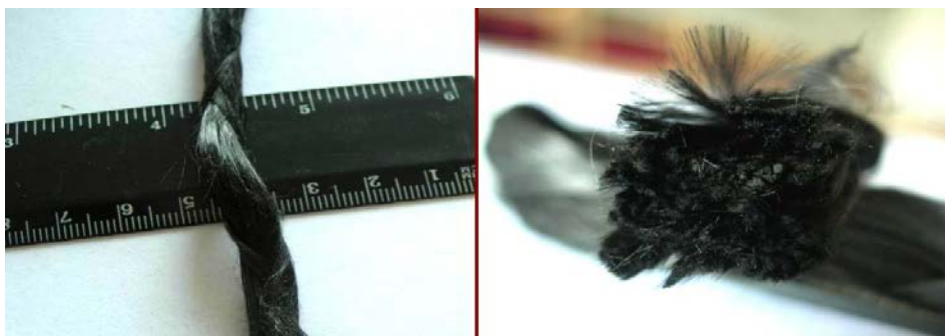
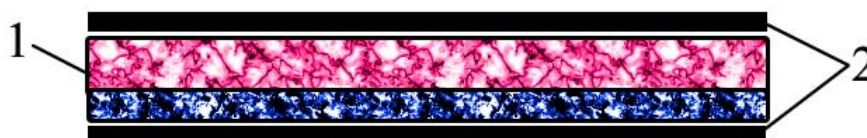


Рисунок 1.40 – Вискозное углеродное волокно производства Светлогорского производственного объединения «Химволокно»

В [135] представлен волокнистый поглотитель электромагнитного излучения, который включает два внутренних слоя из смеси диэлектрических и электропроводящих углеродных волокон, механически скрепленных между собой иглопрокалыванием. Изготовление поглотителя проводят из смеси диэлектрических и электропроводящих углеродных волокон, в которой в качестве электропроводящих углеродных волокон используется углеродное волокно. Углеродное волокно используют с удельным объемным электрическим сопротивлением от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $1,0$ Ом·см. Поглотитель дополнительно содержит два внешних слоя прорезиненной ткани (рисунок 1.41). Коэффициент отражения электромагнитного излучения в диапазоне от 3,5 до 37,5 ГГц составляет $-20 \dots -26$ дБ.



1 – двухслойный нетканый материал; 2 – прорезиненная ткань

Рисунок 1.41 – Структурная схема устройства волокнистого поглотителя

В работе [136] представлено изобретение нетканого материала, предназначенного для изготовления защитной одежды и экранов от воздействия СВЧ-излучения. Сущность изобретения заключается в приготовлении смеси волокон в три этапа. На первом этапе раскладывают углеродное волокно на диэлектрическое основание в виде клочков массой $0,5 \dots 1,0$ г. На втором – проводят грубое рыхление с контролем массы клочков до уменьшения их средней массы менее $0,01$ г. На третьем – проводят тонкое рыхление и расчесывание смеси, причем фиксацию структуры холста и дублирование осуществляют одновременно путем прокалывания иглами. На рисунке 1.42 представлена частотная зависимость коэффициента отражения нетканого материала, изготовленного по технологии, описанной выше.

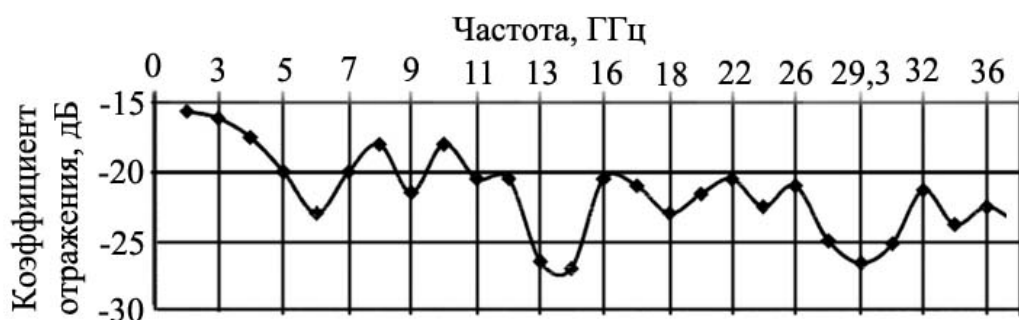


Рисунок 1.42 – График частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ от частоты для нетканого материала на основе углеродного волокна

1.4.8 Шунгитосодержащие материалы

На настоящий момент перспективным является создание экранов ЭМИ на основе нанопорошкообразных наполнителей, обладающих за счет своей размерности особыми свойствами, что обеспечивает возможность управления характеристиками экранирования электромагнитного излучения и обеспечивает высокие механические характеристики получаемых покрытий. Предпочтительно использование электропроводных углеродосодержащих минералов в порошкообразном виде, которые в отличие от металлических порошков не подвержены коррозии и обладают электропроводностью [137].

Проводимость шунгитовой породы изменяется от 265 до 1050 См/м [138], при этом такой широкий разброс значений проводимости обусловлен микрораспределением углерода и его собственной проводимостью. На основе наноструктурированного шунгита создан ряд экранирующих электромагнитное излучение материалов и изделий, которые могут быть использованы в строительстве и облицовке защищаемых помещений, при формировании защитных корпусов и чехлов для электронного оборудования (персональных компьютеров, мобильных телефонов и т. д.) [139].

Основным проводником электрического тока в шунгите является углерод с графитоподобной структурой. Атомы углерода на краях плоскостей графеновых слоев имеют свободные валентности. Это способствует присоединению к ним углеродных атомов, входящих как в отдельные плоские слои, расположенные вне пачек, так и в атомарные цепи. Такие структурные фрагменты заполняют промежутки между графеновыми пачками, цементируя их в одно целое и формируя неупорядоченную (турбостратную) фазу углерода в шунгите. Кроме того, к свободным валентностям атомов углерода на краях графеновых плоскостей присоединяются гетеро-атомы и атомы H, Si, Fe, K и т. д. Роль диэлектрических примесей выполняют прежде всего SiO₂ и структурные и структурные фрагменты на краях графеновых плоскостей, содержащие связи C–O, C–H [140].

В работе [141] представлены результаты исследования методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии поверхности шунгита, на которой имеются частицы с размерами в пределах 5–10 мкм. В отдельных случаях встречаются мелкие частицы, размер которых лежит в пределах 18–23 нм, пик которых приходится на уровне 22 нм. На микрофотографиях наноструктурированного шунгита видно наличие микрочастиц углерода, предположительно фуллеренов и кристаллитов слоистых силикатов (рисунок 1.43).

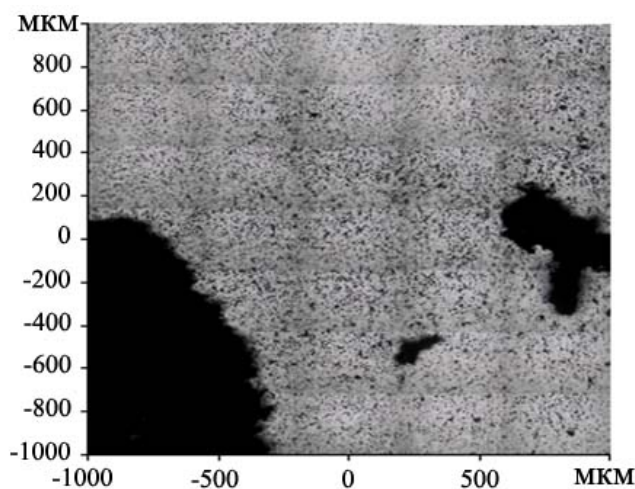


Рисунок 1.43 – Электронная микрофотографии поверхности шунгита [141]

В работе [142] предложена модель строения углеродистого вещества шунгитовых пород – шунгита, в основе которого лежат глобулы – фуллереноподобные образования, состоящие из 3-мерных замкнутых оболочек, а в общем случае, фрагментов таких оболочек или изогнутых пакетов графеновых слоев, охватывающих нанопоры. Основной единицей надмолекулярной структуры углеродистого вещества шунгитовых пород является глобула – фуллереноподобное образование размером порядка 10 нм, представляющее собой 3-мерную замкнутую оболочку, а в общем случае, состоящее из фрагментов таких оболочек или плавно изогнутых полос, образующих пакеты из 5–14 углеродных слоев, охватывающих наноразмерную пору (рисунок 1.44). Полосы представляют собой проекции графеновых слоев, ориентированных почти параллельно падающему пучку электронов. Многие слои изгибаются и в ряде случаев они замыкаются, образуя внутреннюю пору размерами до 10 нм.

Дифракционное исследование глобулярного наноструктурированного шунгитового углерода выявило ряд пятен, соответствующих расстоянию 0,34 нм. Сканирующие трансмиссионные электронно-микроскопические (СТЭМ) изображения характерны для разупорядоченного графитоподобного углерода и включают изогнутые разориентированные пакеты, содержащие от

трех до семи слоев. Сканирование пучка вдоль различных направлений выявило линейное изменение эллиптичности дифракционных максимумов, что определяется плавным изгибом графеновых слоев по отношению к падающему пучку. На некоторых участках изменение эллиптичности соответствовало наличию замкнутых трехмерных оболочек. Подобное изменение эллиптичности дифракционных максимумов было обнаружено в фуллереновидных наноболочках, синтезированных в углеродной дуге. В большинстве случаев пакеты графеновых слоев образуют только фрагменты оболочек, связанных более или менее плоскими участками. При этом на расстоянии от 2 до 5 нм слои обычно изгибаются на угол от 60 до 150 градусов.

Таким образом, дифракционное исследование показало, что шунгитовый углерод характеризуется в общем случае наличием фрагментов 3-мерных замкнутых оболочек или изогнутых пакетов графеновых слоев, охватывающих наноразмерные поры, что является одним из признаков фуллереноподобных структур.

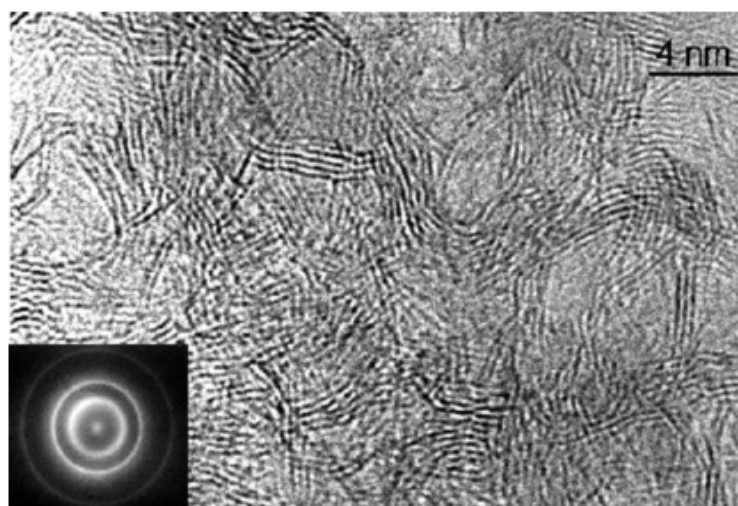


Рисунок 1.44 – Надмолекулярная структура наноструктурированного углерода шунгитов (ВРЭМ-изображение шунгита Зажогоино)

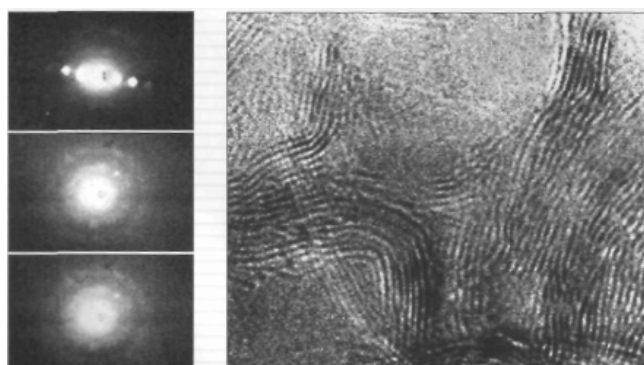


Рисунок 1.45 – Дифракционная картина шунгитового углерода (зонд 0,3... 0,7 нм) [143]

Молекулярная структура углеродистого массива шунгитовых пород характеризуется графитоподобной структурой, искаженной как в плоскости слоя, так и перпендикулярно ему таким образом, что гексагональная симметрия структуры понижается до тригональной. При этом нарушения периодичности в графеновых слоях могут быть вызваны неуглеродными включениями и наличием негексагональных углеродных колец. В углеродистом веществе шунгитовых пород выявлены высшие фуллерены, а также фуллереноподобные структуры, как обособленные, так и связанные с минералами. Минеральные компоненты представлены кристаллическими фазами, а также атомарными слоями и кластерами, внедренными в углеродистое вещество. Между минеральными компонентами и углеродистым веществом существуют переходные области, отражающие совместное углерод-минеральное структурообразование. Особенности природного структурообразования шунгитовых пород на микро- и наноуровнях определяют направления преобразования пород в техногенных условиях. Фуллереноподобный углерод шунгитовых пород может трансформироваться под воздействием термической обработки в фуллереновые структуры. Мелкодисперсное распределение углеродной и минеральных компонент может приводить в техногенных условиях к образованию нанодисперсных и волокнистых карбидов кремния, имеющих различную структуру, длину и диаметр.

Сканирующие трансмиссионные электронно-микроскопические (СТЭМ) изображения, характерные для разупорядоченного графитоподобного углерода, показывают изогнутые разориентированные пакеты, содержащие от трех до семи слоев (рисунок 1.44). Дифракционное исследование [144] показало, что шунгитовый углерод характеризуется в общем случае наличием фрагментов трехмерных замкнутых оболочек или изогнутых графеновых пакетов, охватывающих наноразмерные поры, что является одним из признаков фуллереноподобных структур. В работе [145] приведены результаты рентгенографического исследования и компьютерного моделирования атомной структуры аморфной углеродной составляющей шунгита месторождений Шуньга и Максово. Показано, что наблюдаемую в эксперименте дифракционную картину удастся рассчитать, предполагая, что для образца месторождения Шуньга в области когерентного рассеяния системы представляют собой в среднем пакеты из шести графитоподобных сеток, преимущественно плоских с числом атомов 300–600. Для образцов других месторождений – пакеты состоят из шести графитоподобных сеток, как плоских, так и изогнутых с числом атомов 400–500.

На основе анализа компонентов, входящих в состав данной породы, была предложена его физико-химическая модель строения. В основе модели – полые многослойные глобулы – менее 6 нм в диаметре, в которых определена роль

компонент, экстрагируемых из шунгитового углерода: воды, микроэлементов, дифильной битумоидной органики, фуллеренов [146].

Был проведен рентгенофазовый анализ порошка наноструктурированного шунгита по методике, представленной в разделе 2.4, полученные дифрактограммы представлены на рисунке 1.46. В таблице 1.4 представлены вещества, определенные вследствие рентгенофазового анализа, и их примерное процентное содержание в порошке шунгита. Полученные результаты соответствуют информации, приведенной в [147].

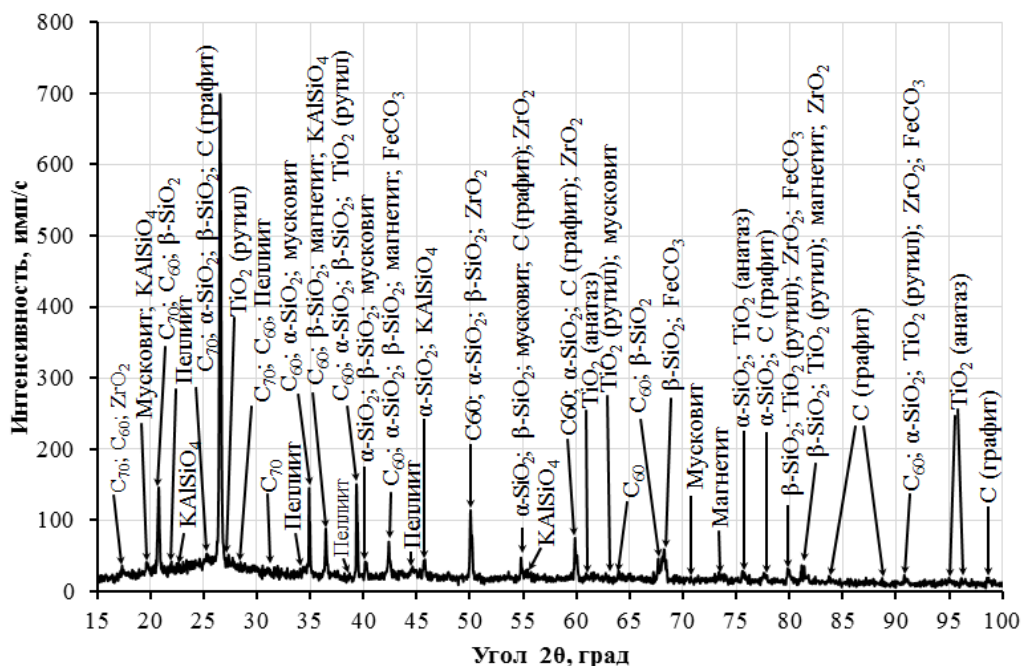


Рисунок 1.46 – Дифрактограмма порошка наноструктурированного шунгита

Основу шунгита составляет углеродосиликатная составляющая, представленная кварцем (β - SiO_2) и различными формами углерода. В частности, в результате рентгенофазового анализа были идентифицированы фазы фуллерена C_{60} и C_{70} . Также показано наличие в составе шунгита одной из форм магнетита, мусковита (слюды) и некоторых других минералов и соединений.

Экранирующие ЭМИ материалы являются композиционными, т. к. помимо шунгитового наполнителя включают и другие компоненты – связующее и другие добавки.

Трехслойные конструкции [148] включают два внешних слоя картона или листового пластика, на каждую сторону которых нанесена типографская краска, содержащая частицы шунгита размером 5–10 мкм в объеме 90 % от массы типографской краски, а в качестве среднего слоя используется алюминиевая фольга, причем слои соединяют клеем. Материал характеризуется снижением уровня ЭМП сотовой связи GSM 900/1800 МГц в среднем на 77,4 %.

Таблица 1.4 – Результаты рентгенофазового анализа порошка наноструктурированного шунгита

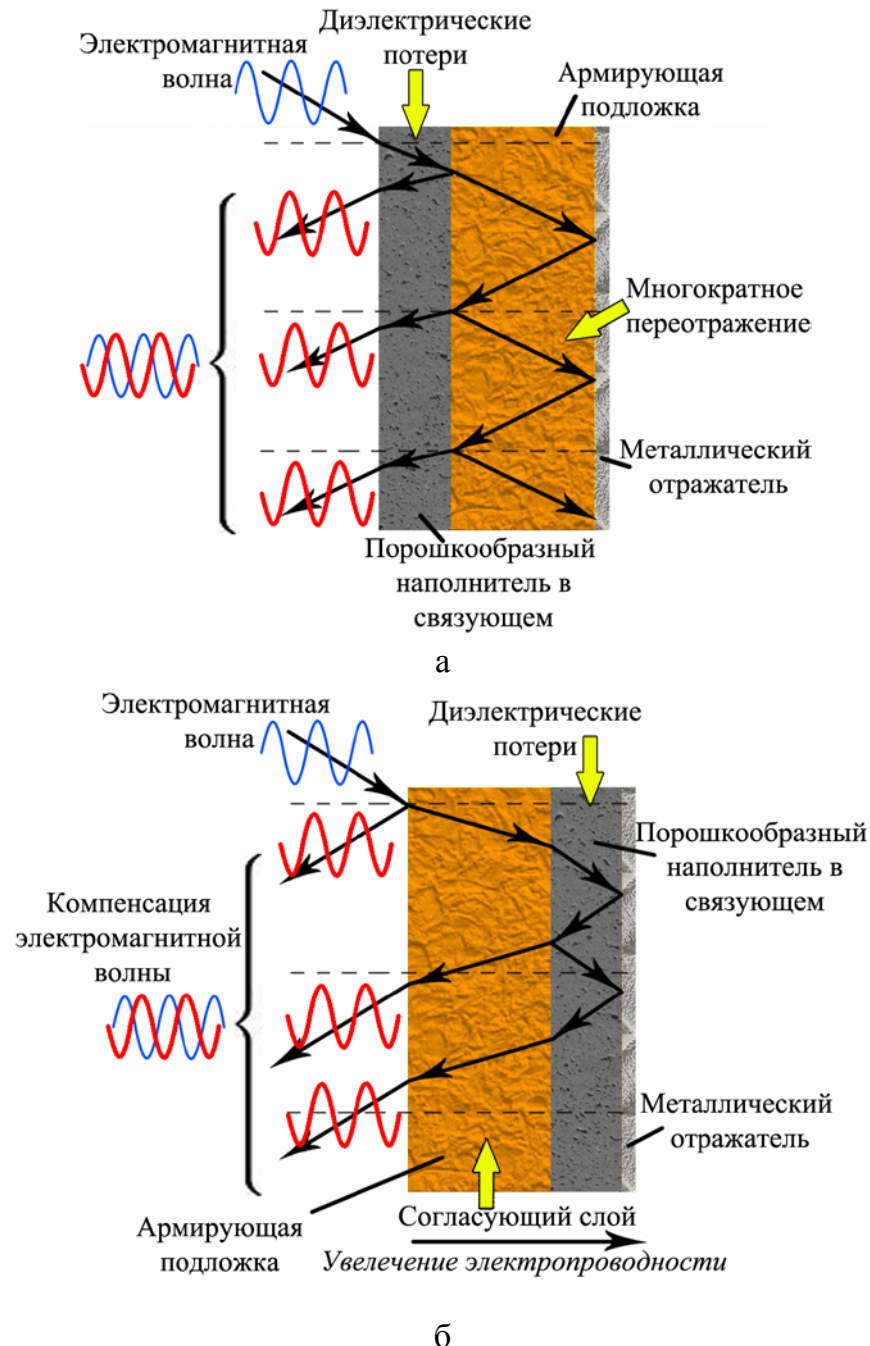
Название фазы	Химическая формула	Номер записи в базе данных COD	Содержание, масс. %
Диоксид кремния (α-кварц)	SiO_2	96–101–1173	50,1
Углерод (графит)	C	96–901–2231	11,3
Фуллерен	C_{60}	96–901–1581	18,8
Мусковит (слюда)	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$	96–101–1050	7,7
Оксид циркония	ZrO_2	96–900–7449	1,1
Пеллиит	$\text{CaMg}_{0,22}\text{Ba}_2\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,48}\text{Mn}_{0,18}\text{Zn}_{0,12}\text{Si}_{5,8}\text{O}_{17}$	96–900–0483	3,0
Карбонат железа	FeCO_3	96–500–0037	0,5
Магнетит	$\text{Ca}_{0,01}\text{Mg}_{0,06}\text{Al}_{0,05}\text{Fe}_{2,1}\text{Mn}_{0,02}\text{V}_{0,01}\text{Ti}_{0,74}\text{Si}_{0,01}\text{O}_4$	96–900–4157	4,4
Кальсилит	KAlSiO_4	96–900–9435	0,2
Рутил	TiO_2	96–900–7433	1,2
Анатаз	TiO_2	96–900–8214	1,7

Для экранирования стен помещения предложено радиопоглощающее покрытие на основе порошкообразного шунгита (размер фракции до 20 мкм), распределенного в водном растворе силиката натрия (жидкое стекло) при концентрации наполнителя 50–60 %, которое наносится на стены экранируемого помещения [149]. На покрытие может наноситься декоративная краска или обои. Предложенное радиопоглощающее покрытие при толщине 5 мм ослабляет ЭМИ на величину порядка 15–20 дБ в диапазоне частот 0,2... 20 ГГц.

Отделочные материалы на основе шунгита применяются для экранирования электромагнитного излучения радиоэлектронной аппаратуры промышленного назначения для создания благоприятной электромагнитной обстановки в селитебных зонах, защиты от излучений аппаратуры медицинского назначения. В работе показано, что отделочные материалы на основе шунгита характеризуются значениями коэффициентов передачи от – 10 дБ до –30 дБ в частотном диапазоне 0,7... 17 ГГц.

В работе [150] разработаны две базовые многослойные конструкции экранов ЭМИ (четвертьволновой и градиентный экраны) на основе порошкообразных углеродосодержащих наполнителей шунгита, таурита и активированного угля со следующим чередованием слоев по мере

проникновения ЭМВ в глубь экрана ЭМИ: первый слой толщиной ≈ 1 мм – порошкообразный наполнитель (шунгит, таурит или активированный уголь), закрепленный в связующем веществе, второй слой – машинно-вязаное ПАН полотно толщиной 1,5 мм или целлюлозное полотно толщиной 3 мм, третий слой – металлический отражатель – алюминиевая фольга толщиной 9 мкм (рисунок 1.47).



а – четвертьволновой экран ЭМИ; б – градиентный экран ЭМИ

Рисунок 1.47 – Взаимодействие электромагнитных волн с многослойными экранами ЭМИ

Предлагаемые экраны ЭМИ обеспечивают ослабление ЭМИ на величину 35–40 дБ вследствие диэлектрических потерь в полотне и слое порошкообразного материала в связующем веществе и потерь на проводимость в металлическом отражателе, многократных переотражений электромагнитных волн от различных слоев и их взаимной компенсации.

В [151] представлено малогабаритное мобильное устройство для испытания антенн из пирамидообразных конструкций экранов ЭМИ на основе шунгитобетонных покрытий (рисунок 1.48). Значение коэффициента отражения имеет тенденцию к снижению от –5 дБ (диапазон частот 0,7... 3 ГГц и 12–18 ГГц) до –15 дБ (диапазон частот 3–12 ГГц).

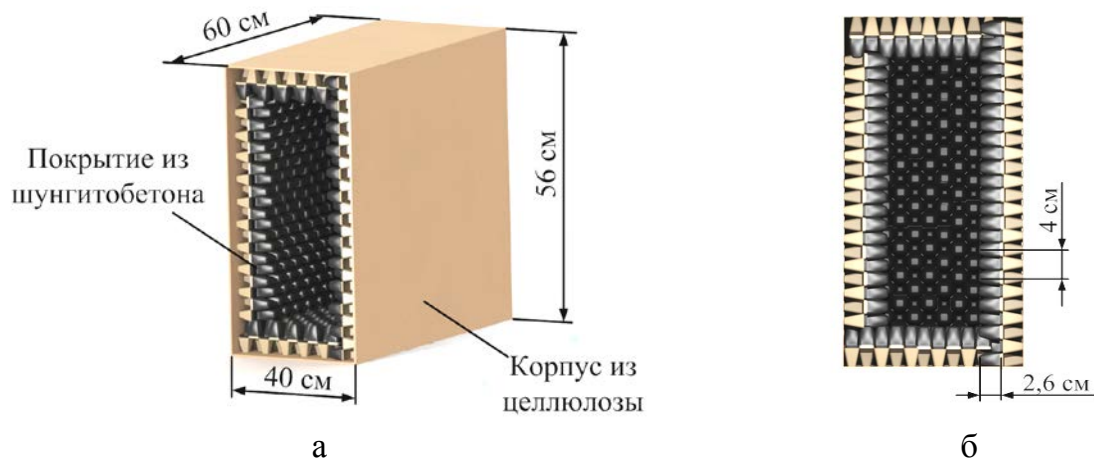


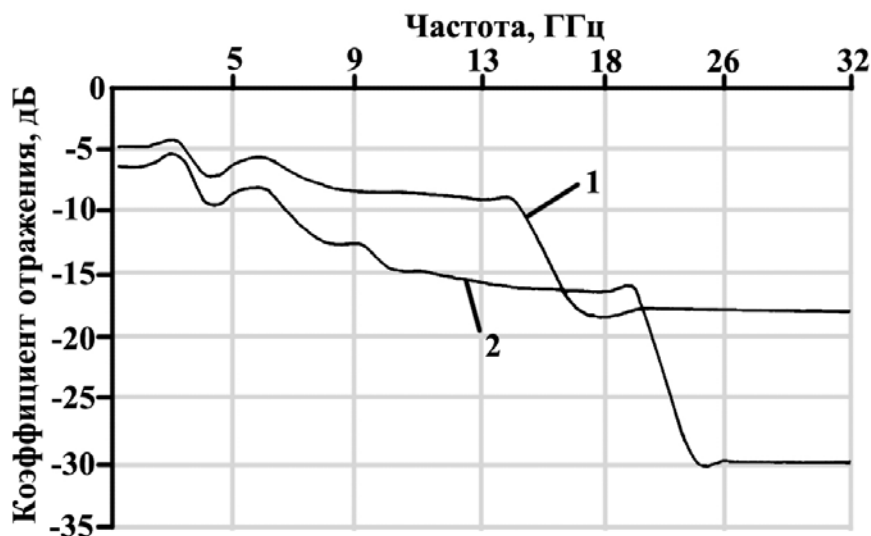
Рисунок 1.48 – Внешний вид (а) и вид с торца (б) мобильного устройства испытаний антенн [152]

В работе [152] разработано устройство защиты средств вычислительной техники от утечки информации по электромагнитному каналу на основе переносных конструкций экранов ЭМИ, представляющее собой пирамидообразный модуль из целлюлозы, на поверхности которого формировалось трехмиллиметровое покрытие из шунгитобетона общим размером 0,8×0,72 м и размещался отражатель из металлической фольги толщиной 2 мкм. Такое устройство обеспечивает снижение уровня ЭМИ в пределах 2... 10 дБ в диапазоне частот 0,3... 1 ГГц.

1.5 Радиопоглощающие электромагнитные экраны и их области использования

В работе [136] описан способ изготовления нетканого материала для поглощения СВЧ-энергии, заключающийся в возможности контроля приготовления равномерного содержания волокон углерода (0,5... 15 мас. %) в иглопробивном холсте. На рисунке 1.49 представлена зависимость коэффициента отражения ЭМИ от частоты. Однако в данном контексте не

приводятся характеристики ослабления ЭМИ, что затрудняет возможность анализа перспектив их использования.



1 – 3 % волокон углерода; 2 – 4 % волокон углерода

Рисунок 1.49 – Зависимость коэффициента отражения ЭМИ от частоты для поглотителя электромагнитного излучения

В описании к патенту [84] сообщается о создании радиопоглощающего материала с удельным весом $0,4 \text{ г/см}^2$, функционирующего в условиях повышенной влажности, сниженного давления, существенного изменения температур и вибрационных нагрузок. Применение таких материалов в самолетной и ракетной технике связано с требованием к их массе и габаритам. При этом содержание технического углерода в порошкообразной форме в пенополиуретановом связующем составляет 7–35 %. Армирование изделий толщиной 5 мм проводят стеклотканью.

В НИИТУ «МИСИС» разработана технология создания нанокompозитов FeNi_3/C путем дисперсии наночастиц пермаллоя диаметром менее 100 нм в углеродном материале путем его обработки инфракрасным нагревом. В результате происходит образование материала, содержащего различные формы углерода (графеновые, фуллереновые, табуленовые и кольцеобразные структуры) [153, 154, 155]. В качестве основы используются полиакрилонитрил $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На рисунке 1.50 представлен внешний вид формируемых нанокompозитов.

В таблице 1.5 представлены параметры радиопоглощающих материалов с нанокompозитом FeNi_3/C , полученных в различных условиях [156].

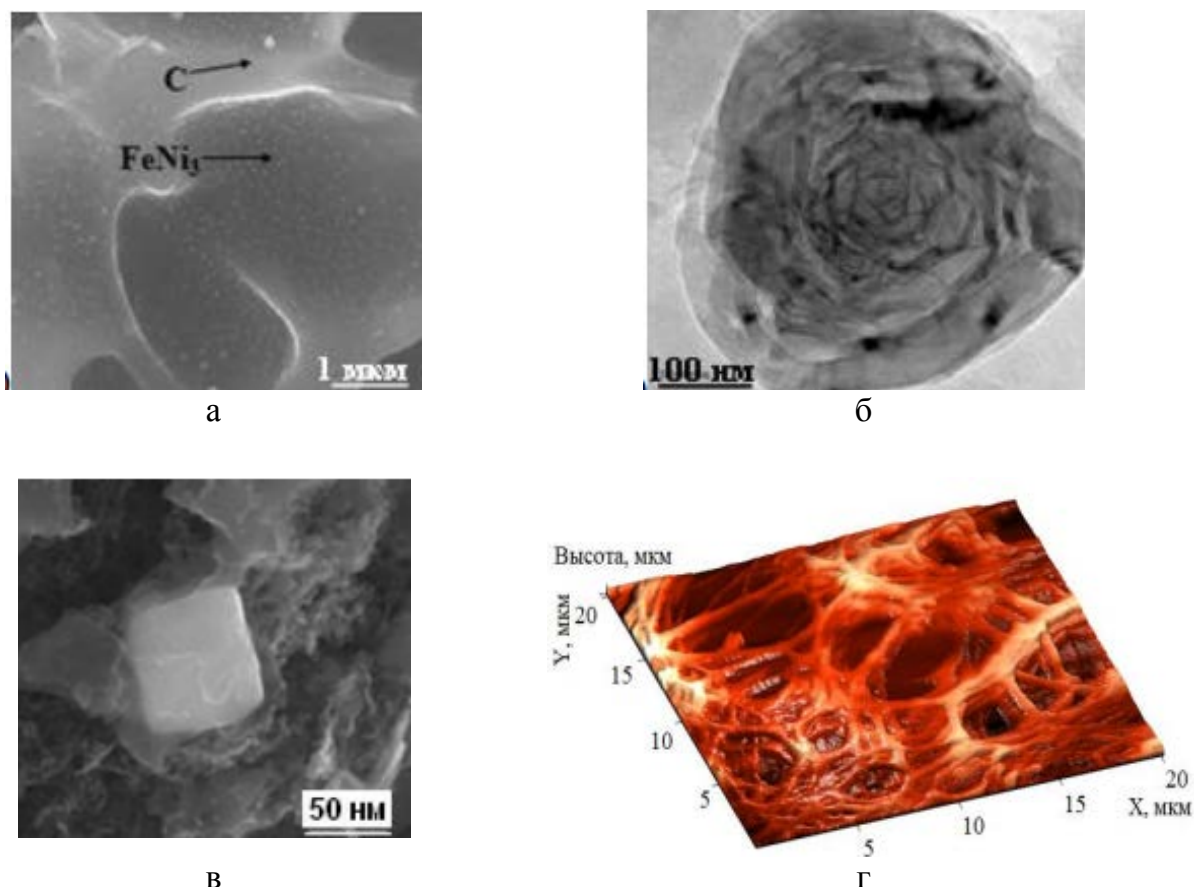


Рисунок 1.50 – Фотографии нанокompозита FeNi₃/C, полученные с помощью методов СЭМ, C_{Fe}=C_{Ni}=10 масс. %, 600 °C (а,б); СЭМ, C_{Fe}=C_{Ni}=20 масс. %, 700 °C (в); АСМ, C_{Fe}=C_{Ni}=10 масс.%, 600 °C (г)

Таблица 1.5 – Параметры радиопоглощающих материалов с нанокompозитом FeNi₃/C, полученных при различных условиях

Номер образца	Условия синтеза нанокompозита FeNi ₃ /C		ρ _{пов.} , кг/м ²	Коэффициент отражения		Коэффициент поглощения, %	
	C _{Fe} =C _{Ni} , масс. %	T _{синтеза} , °C		дБ	дБ	%	
				8–12 ГГц	25–37 ГГц	8–12 ГГц	25–37 ГГц
1	10	700	0,3	-0,6	-1,0	13	21
2	10	700	0,6	-1,1	-9,9	22	90
3	10	700	0,8	-2,4	-12,5	42	94
4	10	700	0,8	-3,3	-15,2	53	97
5	20	700	1,2	-7,2	-16,6	81	98
6	30	700	1,2	-6,7	-15,8	79	97

Применение качественных электромагнитных экранов, позволяет решать следующие задачи:

– эффективная защита по электрической и магнитной составляющим поля объектов обработки, приема-передачи конфиденциальной информации;

- защита конфиденциальной информации, обрабатываемой отдельными техническими средствами и компонентами вычислительной техники, приемной и радиопередающей техники, технических средств (ТС), имеющих повышенные уровни электромагнитных излучений от перехвата информации по электромагнитному каналу;
- защита ТС, к которым предъявляются жесткие требования по уровням взаимных помех;
- экранирование ТС, создающих проблемы электромагнитной совместимости и проблемы промышленных помех;
- противодействие средствам радиолокационной разведки;
- защита персонала от повышенного уровня электромагнитных полей;
- обеспечение надлежащей экологической обстановки вокруг работающих электроустановок и СВЧ-устройств и т. д.

Потребность в применении качественных электромагнитных экранов возникает практически во всех отраслях промышленности и у большого количества субъектов производственно-хозяйственного комплекса. В области информационной безопасности также существуют задачи, связанные с экранированием ЭМИ.

Современные радиопоглощающие и радиоэкранирующие материалы создаются на основе различных модификаций углерода: аморфного углерода [80, 82], графита [99, 100], углеродных нанотрубок [157, 158] и др. Углеродсодержащие порошкообразные материалы являются ингибиторами процесса коррозии, характеризуются меньшей по сравнению с металлами массой и низкой стоимостью. Графитоподобный углерод обеспечивает электропроводность, поэтому можно предположить, что подбором концентрации порошкообразного наполнителя возможно получение экранов электромагнитного излучения с заданными значениями характеристик ослабления и отражения электромагнитного излучения.

Исследование частотных зависимостей коэффициента отражения и передачи углеродсодержащих порошков показал, что минимальное значение коэффициента передачи составляет не менее -40 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц для порошка технического углерода и графита. Коэффициент передачи электромагнитного излучения для порошка активированного угля составляет $-10...-12$ дБ, для порошкообразного шунгита коэффициент передачи изменяется в пределах $-22...-23$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц (рисунок 1.51).

Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, для порошка графита составляет $-0,3...-0,8$ дБ, коэффициент отражения в режиме короткого замыкания изменяется в пределе от $-0,8$ дБ до $-1,5$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Для порошка технического углерода

коэффициент отражения в режиме согласованной нагрузки и короткого замыкания в среднем составляет $-2,5$ дБ. Для порошка шунгита значение коэффициента отражения составляет $-2,8 \dots -3,3$ дБ (при измерениях в режиме согласованной нагрузки) и $-2,4 \dots -2,8$ дБ (при измерениях в режиме короткого замыкания). Наименьшее значение коэффициента отражения ($-3 \dots -4$ дБ) в диапазоне частот 8–12 ГГц получено для порошка активированного угля (рисунок 1.52).

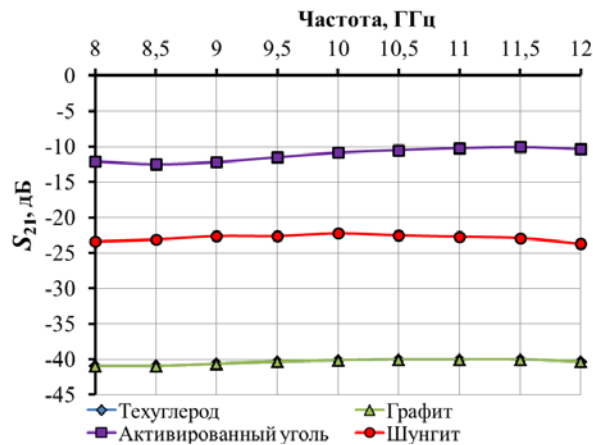


Рисунок 1.51 - Частотные зависимости коэффициента передачи углеродосодержащих материалов в диапазоне частот 8-12 ГГц

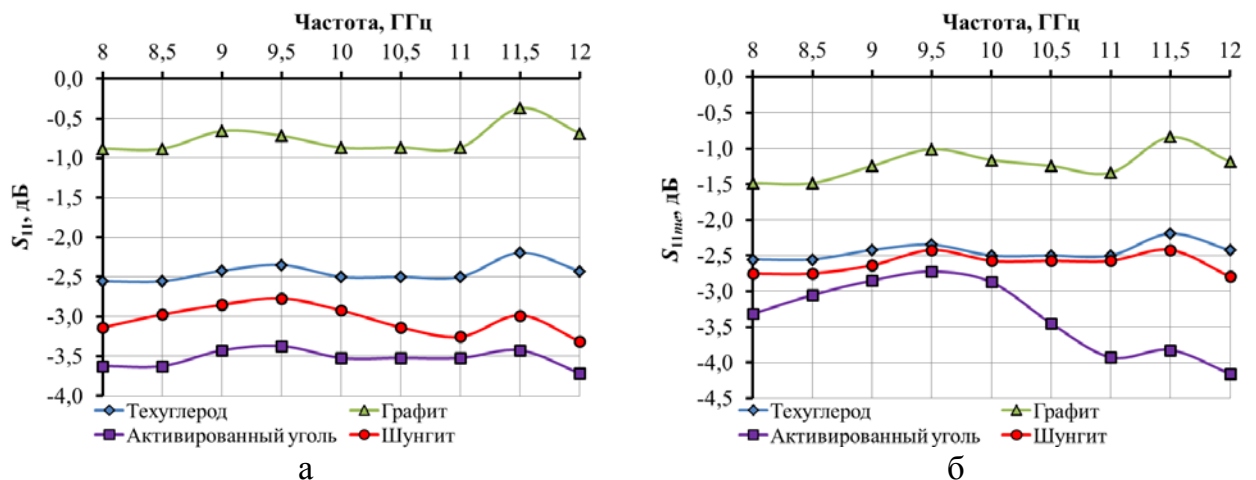


Рисунок 1.52 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (а) и короткого замыкания (б) для углеродосодержащих материалов в диапазоне частот 8-12 ГГц

2 Методика проведения эксперимента

2.1 Методика термообработки порошкообразного шунгита

Наиболее актуальным представляется направление, связанное с изучением и использованием продуктов глубокой модификации шунгитовых пород, которое базируется на полученных в последние годы фундаментальных знаниях об их структуре и свойствах. Целью модификации является существенное изменение состава, структуры и свойств минеральных и углеродных компонентов. Среди способов, позволяющих осуществить глубокую модификацию шунгитовых пород, можно выделить температурную обработку.

Термообработка является одним из наиболее простых и широко используемых методов управления структурными, фазовыми, электрофизическими и другими свойствами различных материалов. При термической обработке уменьшается концентрация дефектов кристаллической решетки, структура кристаллических тел переходит в термодинамически более устойчивое состояние, которому соответствуют более стабильные физические свойства. Изменяя условия и режимы термообработки, можно определенным образом влиять на изменения структуры, а следовательно, и свойства кристаллических тел [159].

Специфическая структура шунгита и шунгитовой породы определяет их свойства. Углерод в шунгите обладает высокой реакционной способностью в окислительно-восстановительных реакциях. Благодаря матричной структуре породы и дисперсности силикатов контактная поверхность между углеродом и силикатами оказывается чрезвычайно развитой (до $20 \text{ м}^2/\text{г}$). Вследствие этого окислительно-восстановительные реакции между ними протекают исключительно интенсивно. В результате термической обработки и тонкого измельчения может происходить слияние глобул с образованием крупных полых преимущественно полиэдрических частиц. Углеродосодержащие материалы обладают комплексом физико-химических свойств: термостойкостью, химической стойкостью, прочностью, которая возрастает при повышении температуры до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Благодаря этому данные материалы широко применяются в машиностроении, авиакосмической, металлургической, атомной, химической промышленности и др. В вакууме и инертных средах углеродные материалы работоспособны вплоть до $3000 \text{ }^\circ\text{C}$, однако в воздушной среде они окисляются (выгорают) уже при температурах $350\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Термообработка порошка наноструктурированного шунгита проводилась в разных газовых средах: в окислительной среде (на воздухе), в среде с добавлением хлорида аммония (NH_4Cl), в вакуумной среде.

При термической обработке порошков в окислительной среде происходит взаимодействие компонентов порошка с кислородом, что приводит к обезуглероживанию поверхностного слоя и потере легирующих элементов. В процессе термообработки на воздухе идет окисление частиц бескислородных веществ, взаимодействие продуктов окисления между собой и исходными веществами.

Термообработка на воздухе проводилась с целью удаления углерода из порошка, т. к. при обычных условиях углерод химически инертен, при высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства. Химическая активность углерода убывает при температурах выше 300–500 °С с образованием двуокси углерода (CO_2) и окиси углерода (СО).

Термообработку в газовой среде с добавлением хлорида аммония производят для насыщения порошков металлами. При температуре более 200 °С начинается разложение хлорида аммония с выделением газообразного аммиака и хлороводорода (NH_3 и HCl). Образующиеся хлориды переносятся в газовой среде к поверхности насыщаемых порошков, где они разлагаются как на катализаторе, в результате чего высвобождаются атомы металлов, а оставшийся хлор продолжает двигаться в газообразной среде, участвуя в новых взаимодействиях с новыми атомами металлов. Термообработка производилась в среде с добавлением хлорида аммония с целью удаления адсорбированных и хемосорбированных кислородосодержащих групп, воды и замены их на водородосодержащие соединения, что позволяет защитить частицы углерода от графитизации в условиях высоких температур и низкого давления. Термообработка проводилась при температуре 900 °С в течение 2 ч.

Вакуум в термических печах и установках создается главным образом в двух целях: а) для уменьшения содержания водорода в веществе до безопасного уровня, гарантирующего отсутствие водородной хрупкости; б) для предотвращения взаимодействия металлов с газами, составляющими атмосферу обычной печи. Температура вакуумной термообработки должна быть достаточно высокой для удаления водорода. Проведение десорбции газов, физически адсорбированных поверхностью порошка, осуществлялось путем термообработки в вакууме в течение 2 ч при температуре 900 °С. При такой температуре с поверхности нанодисперсных порошков практически полностью удаляются физически адсорбированные вода и CO_2 , при этом графитизированный и фуллереновый углерод сохраняются.

Разработана методика проведения термообработки порошков наноструктурированного шунгита в газовых средах и их последующего анализа. Термообработка проводится при контролируемой температуре с заданным режимом нагрева и охлаждения в электропечи. Современные

электropечи, управляемые электронным регулятором или компьютером, позволяют реализовать весьма сложные режимы нагрева.

Для исследования влияния высокой температуры и среды в отжиговой камере на экранирующие свойства наноструктурированного шунгита предложена методика проведения исследований, которая включает следующие этапы (рисунок 2.1):

1. Приготовление порошка шунгита:

- помол шунгита до размера фракций не более 20 мкм;
- тщательная промывка порошка шунгита в дистиллированной воде;
- сушка порошкообразного шунгита при температуре 50 °С в сушильном шкафу.

2. Термообработка:

- помещение порошка шунгита в тигель из инертного материала;
- помещение тигля с порошком шунгита в печь;
- термическая обработка порошка шунгита в течение 2 ч при температуре 900 °С;
- после окончания термообработки печь должна остыть, затем образец изымается из печи и охлаждается в течение суток.

3. Исследование свойств порошка шунгита после термообработки:

- рентгенофазовый анализ порошка шунгита до и после термообработки на установке ДРОН–3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны $\lambda=1,5417737 \text{ \AA}$) и графитового фильтра в диапазоне углов от 15° до 100°;
- исследование экранирующих электромагнитное излучение характеристик порошков шунгита, подвергнутых термической обработке (измерение коэффициента отражения и передачи) с помощью панорамного измерителя ослабления и КСВН Я2Р–67 с ГКЧ–61.

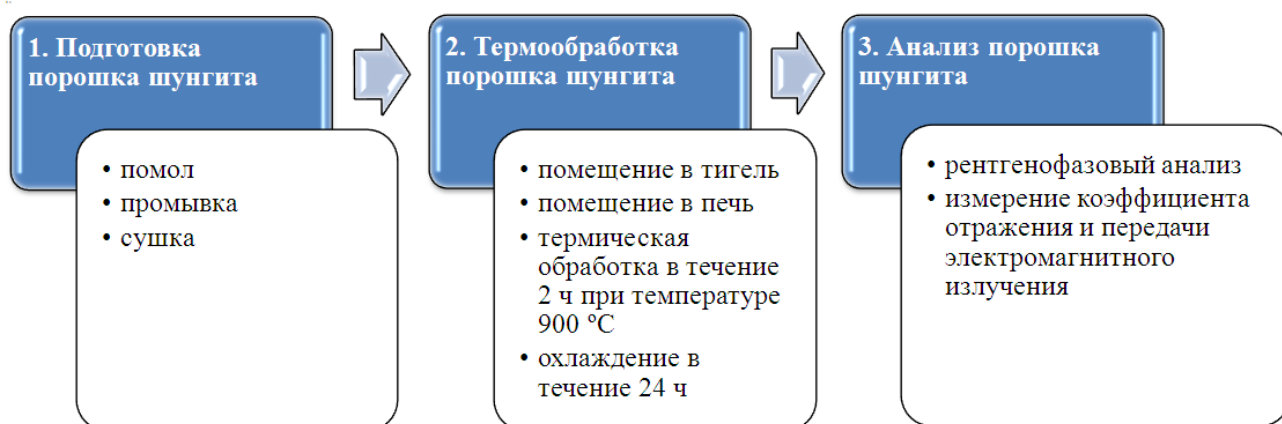


Рисунок 2.1 – Этапы модификации порошка шунгита термообработкой

Для проведения термообработки порошка шунгита в вакууме использовалась вакуумная печь СНВ–1.31/20 с номинальной температурой 2000 °С, степень вакуумирования составляла 10^{-2} Па, стабильность температуры в установившемся тепловом режиме ± 2 °С.

Для проведения термообработки порошка шунгита на воздухе и в среде с добавлением хлорида аммония применялась лабораторная муфельная печь СНОЛ 8,2/1100, осуществляющая равномерный нагрев до 1100 °С, стабильность температуры в установившемся тепловом режиме ± 2 °С, время разогрева электропечи до номинальной температуры составляет 40 мин.

Для проведения термообработки приготавливалась смесь раствора хлорида аммония и порошка шунгита в соотношении 1:10. При температуре более 200 °С начинается разложение хлорида аммония с выделением газообразного аммиака и хлороводорода (NH_3 и HCl), который разрушает окисную пленку, и тем самым очищает поверхность.

Для измерения массы образцов использовались лабораторные портативные весы II класса точности, соответствующие ГОСТ 24104–88 «Весы лабораторные общего назначения и образцовые», пределы допустимой погрешности составляет ± 3 мг.

2.2 Вяжущие материалы для создания углеродосодержащих экранов электромагнитного излучения

К экранам ЭМИ предъявляются специальные требования как по радиотехническим (максимальное поглощение и минимальное отражение электромагнитного излучения в широком диапазоне частот; слабая зависимость коэффициента отражения от угла падения и вида поляризации электромагнитной волны; максимальная мощность поглощения на единице поверхности поглотителя ЭМИ без нарушения его радиофизических свойств), так и по конструктивно-технологическим и эксплуатационным параметрам. При этом должны быть соблюдены требования к минимальной массе, размерам, механической прочности, надежности и упрощению крепления узлов к рабочим поверхностям, высокой степени огнестойкости и минимально допустимому уровню выделения токсичных и вредных веществ и сохранению радиотехнических и эксплуатационных характеристик в течение длительного срока [160]. Совмещение всех перечисленных требований в одном типе экрана ЭМИ – задача в настоящее время трудновыполнимая, поэтому имеется огромное разнообразие номенклатуры данной продукции, различающееся по многим параметрам. Для создания конструкций экранов ЭМИ применяются различные материалы и методы их компоновки.

Современные экраны ЭМИ выполняются из композитов и включают дисперсный наполнитель (частицы порошкообразных веществ, волокна,

микросферы и частицы различной формы), распределенный и зафиксированный в связующем веществе (матрице).

Использование порошковых наполнителей в различных экранирующих конструкциях и покрытиях позволяет разработать оптимальный состав поглощающего композиционного материала и варьировать гибкость экранирующей конструкцией путем выбора несущей матрицы и типа связующего вещества в композите [161]. Как показывают исследования, порошковые сорбенты обеспечивают дополнительное поглощение ЭМИ в СВЧ-диапазоне частот при их насыщении жидкими включениями на основе различных растворов за счет диэлектрических и поляризационных свойств воды [162, 163]. При разработке радиопоглощающих покрытий были использованы органические вяжущие материалы, приведенные в таблице 2.1.

Эмаль ПФ–115 (ГОСТ 6465–76) – суспензия двуокиси титана рутильной формы и других пигментов и наполнителей в пентафталево-лаке. В состав эмали входят также растворители, сиккатив и модифицирующие добавки. Примерный состав эмалей белого, голубого и серого цвета приведен в таблице 2.2 [164].

Таблица 2.1 – Оценка стоимости и области применения органических вяжущих материалов, используемых при разработке радиопоглощающих покрытий

Наименование вяжущего материала и марка	Область использования
Эмаль ПФ–115 ГОСТ 6465-6	Для окраски металлических, деревянных и других поверхностей, подвергающихся атмосферным воздействиям, для окраски внутри помещений
Огнезащитный состав марки «АгниТерм М»	Для огнезащитных покрытий элементов стальных несущих конструкций и стальных воздуховодов, воздуховодов из оцинкованного металла
Эпоксидный клей марки ЭДП (ТУ 2385-024-75678843-2010)	Склеивание металлов и их сплавов, древесины, керамики, фарфора, стекла, декоративно-облицовочных материалов

Огнезащитный состав «АгниТерм М» предназначен для нанесения покрытий, обеспечивающих пассивную противопожарную защиту путем образования под воздействием высокой температуры трудногорючего пенообразного термоизолирующего слоя. Огнезащитный состав представляет собой суспензию пигментов, реактивных и инертных наполнителей с модифицирующими добавками в стабилизированной водной дисперсии синтетических полимеров или в органическом растворе синтетических

полимерных смол. Огнезащитный состав наносится на подготовленные металлические поверхности послойно, с использованием ручного инструмента (кистей, валиков) или методами безвоздушного или воздушного распыления. Для обеспечения гомогенности конечного покрытия огнезащитный состав при использовании ручного инструмента наносится не менее чем в два слоя, при этом каждый последующий слой рекомендуется наносить в направлении, перпендикулярном предыдущему. Общее число наносимых слоев определяется необходимой конечной толщиной сухого слоя, регламентированной для достижения требуемой группы огнезащитной эффективности для металлоконструкций [165].

Таблица 2.2 – Компонентный состав эмали ПФ-115 [166]

Компоненты	Процентное содержание компонента в эмали ПФ-115, %		
	белой	голубой	серой
Лак пентафталевый полуфабрикатный	28	26	20
Двуокись титана (рутил)	62	60	75
Цинковые белила	–	6	–
Уайт-спирит	10	4	4,5
Технический углерод	–	–	0,5
Лазурь железная	–	4	–

Эпоксидный клей марки ЭДП предназначен для склеивания при температуре от +10 °С до +30 °С металлов и их сплавов, древесины, керамики, фарфора, стекла, декоративно-облицовочных и других материалов, а также для заделки пор, трещин, раковин при ремонте домашнего инвентаря и автомобилей. Клей поставляется в комплекте: основа – эпоксидная модифицированная смола и отвердитель. Эпоксидный клей приготавливается в соответствии с инструкцией по применению, путем тщательного перемешивания эпоксидной модифицированной смолы (3,75 г) с отвердителем (25 г) [167].

В таблице 2.3 приводится перечень используемых при разработке радиопоглощающих покрытий порошкообразных материалов.

Выбор титаномагнетита обусловлен его магнитными свойствами (относится к ферримагнетикам). Для него характерно наличие точек Кюри в двух интервалах: 0–100 °С и 500–570 °С. При частичном распаде твердого раствора в титаномагнетите наблюдается явление самообращения термоостаточной намагниченности [168]. Значение магнитной

восприимчивости титаномагнетита – $650\text{--}13500 \cdot 10^{-6}$, намагниченности (χ) – до 26 [169].

Таблица 2.3 – Оценка стоимости и области применения порошкообразных материалов, используемых при разработке радиопоглощающих покрытий

Наименование вяжущего материала и марка	Область использования
Титаномагнетит ($\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4\text{Ti}_{0,75}$)	Металлургия, получение железа и титана
Силикагель КСМГ	Используется в качестве осушителя для предохранения оборудования от коррозии
Диоксид титана (TiO_2)	Пигмент лакокрасочных материалов
Алебастр ГОСТ 125-79 марки Г-13Б III	Для производства различных строительных изделий (панели и плиты для перегородок, листы для обшивки стен и перекрытий и др.)
Таурит	Для производства минеральных пигментов, наполнитель композиционных полимерных материалов и др.
Активированный уголь	Медицина, фильтры очистки воду и воздуха, пищевая промышленность и др.
Технический углерод (сажа строительная)	Производство резинотехнических изделий
Шунгит	Производство резин и пластмасс, подготовка питьевой воды и др.

Титаномагнетит ($\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4\text{Ti}_{0,75}$) – вещество из класса сложных окислов; промежуточный член изоморфной серии твердых растворов магнетит (FeFe_2O_4) – ульвешпинель (Fe_2TiO_4) – магнезиальная ульвешпинель (Mg_2TiO_4). Кристаллическая структура титаномагнетита – типа обращенной шпинели. Размер элементарной ячейки возрастает в ряду магнетит – магнезиальная ульвешпинель от 8,39 до 8,53 Å. Титаномагнетит содержит 50–55 % Fe, 8–12 % Ti и до 33 % примесей. В роли примесей в титаномагнетите выступают Al^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и др. Плотность титаномагнетита – $4800\text{--}5300 \text{ кг/м}^3$, твердость породы, на основании которой он получается, по минералогической шкале – 5... 5,5 [168].

Выбор **силикагеля** основан на его свойствах поглощения воды и водяных паров, адсорбента, носителя каталитически активного вещества и катализатора, что обусловлено сильно развитой внутренней поверхностью.



а

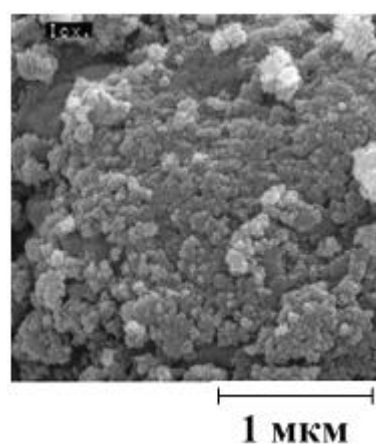


б

Рисунок 2.2 – Внешний вид (а) и электронная микрофотография (б) структуры титаномагнетита (увеличение $\times 70$) [168]



а



б

Рисунок 2.3 – Внешний вид (а) и электронная микрофотография поверхности силикагеля (б) [171]

Силикагель известен под формулой $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и является твердым веществом. Синтетический аморфный диоксид кремния отличается гидроксильной поверхностью. Структура силикагеля представляет собой взаимосвязанную сеть случайно соединенных предельно полимеризованных силикатных частиц – мицелл. Они являются сферическими и составляют в диаметре от 2 до 10 нм, приводя к высоким значениям площади поверхности материала – от 300 до 1000 $\text{м}^2/\text{г}$. Свойства силикагеля являются результатом свойств мицелл, их условий агрегации и химии поверхности [170, 171].

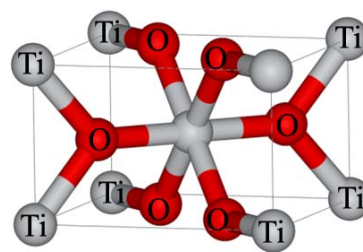
Двуокись титана (TiO_2) – белый порошок, встречается в природе главным образом в виде минералов рутила или анатаза. Рутильный диоксид примерно на 30 % лучше рассеивает свет, чем анатазный, поэтому последний используется гораздо реже. К тому же, анатаз менее атмосферостоек, чем рутил. Анатаз гораздо хуже работает в защите полимера (акрилата, пластмассы) от УФ лучей и приводит к фотокатализу и потере свойств полимера

(происходит деструкция, выцветание, меление и т. д.) [172]. Основной структуры двуокиси титана являются октаэдры TiO_6 , т. е. каждый ион Ti^{4+} окружён шестью ионами O^{2-} , а каждый ион O^{2-} окружён тремя ионами Ti^{4+} . Октаэдры расположены таким образом, что каждый ион кислорода принадлежит трём октаэдрам (рисунок 2.4).

Способность TiO_2 легко удерживать водный наполнитель позволяют использовать его для изготовления поглотителей электромагнитного излучения, обладающих высокой эффективностью [173].



а



б

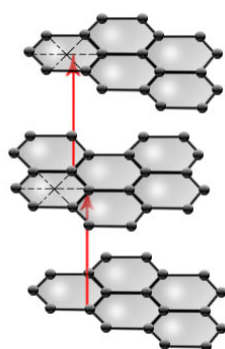
Рисунок 2.4 – Внешний вид (а) и схематическое строение (б) атомной структуры диоксида титана (рутил)

Диоксид титана TiO_2 относится к группе широкозонных полупроводников и находит широкое применение в самых разнообразных областях современной техники. В настоящее время материалы на основе тонкодисперсного TiO_2 рассматриваются в качестве одних из наиболее перспективных для создания высокоэффективных катализаторов фотохимического разложения органических веществ, обеззараживания воды и воздушной среды [174, 175]. Известно, что фотокаталитическая активность таких материалов в значительной степени зависит от дефектной структуры: наличие в решетке полупроводника примесей и собственных дефектов определяет его энергетический спектр и оказывает влияние на концентрацию и подвижность свободных носителей заряда (электронов и дырок), принимающих участие в окислительно-восстановительных реакциях. Кроме того, точечные дефекты, локализованные на поверхности, могут выступать в качестве ловушек для электронов и дырок и способствовать возникновению на поверхности катализатора химически активных частиц, например O_2 и OH [176]. В работе [177] представлено исследование экранирующих свойств тонкой пленки диоксида титана, нанесенного на машинно-вязаную основу. Коэффициент отражения составил $-15... -25$ дБ в диапазоне частот 27–115 ГГц. Также TiO_2 является полупроводником с широкой запрещенной зоной, что определяется его механической и электронной структурой, на которую большое влияние

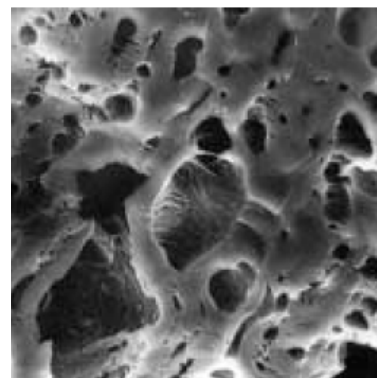
оказывают различные адсорбаты. Гидроксильные группы ($-OH$) всегда присутствуют на поверхности диоксида титана.

Одним из наиболее активно используемых материалов для формирования экранов ЭМИ является углерод в форме порошка или волокон [178]. Преимуществом углерода по сравнению с используемыми металлическими наполнителями являются более низкие вес, стоимость и неподверженность коррозии, а поэтому и лучшие эксплуатационные свойства. При исследовании использовались такие углеродосодержащие материалы, как активированный уголь, технический уголь (сажа), таурит и шунгит в порошкообразном виде с размером фракций не более 10–20 мкм. Данные материалы различаются по процентному содержанию углерода, структуре и химическому составу. Активированный уголь был использован в настоящей работе для исследования влияния структуры углерода на экранирующие свойства поглощающих материалов.

Активированный уголь состоит из частиц, представляющих собой кристаллиты размерами 1–3 нм. Активный уголь относят к группе микрокристаллических разновидностей углерода. Хотя графитовые кристаллиты состоят из плоскостей протяженностью 2–3 нм, образованных шестичленными кольцами, типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга нарушена.



а



б

Рисунок 2.5 – Атомная структура активированного угля (а) и электронно-микроскопическая фотография (б) поверхности активированного угля (увеличение $\times 650$)

Это означает, что в активных углях слои беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении, перпендикулярном плоскости слоев. Расстояние между слоями больше, чем у графита (0,3354 нм) и составляет от 0,344 до 0,365 нм. Диаметр заключенного в одной плоскости строительного элемента составляет 2,0... 2,5 нм, а иногда и больше. Высота пачки слоев равна 1,0... 1,3 нм.

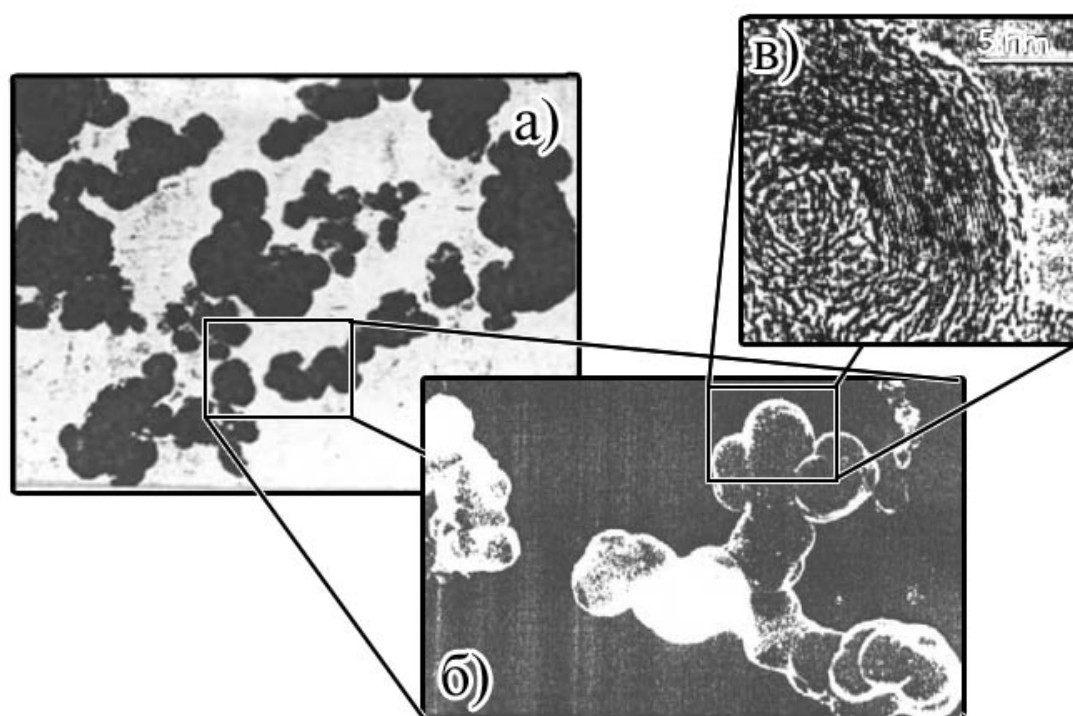
Таким образом, графитовые кристаллиты в активном угле содержат три параллельных углеродных слоя [179]. Кроме графитовых кристаллитов активные угли содержат, по данным рентгенофазового анализа [180], от одной до двух третей аморфного углерода. Наряду с этим присутствуют гетероатомы, в частности, кислород. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, обуславливает необычную структуру активных углей. Между отдельными частицами появляются щели и трещины (поры) шириной порядка 10^{-10} – 10^{-8} м. Эти промежуточные поры прежде называли «микропорами» [181], а большие полости с диаметром до 1 мкм – «макропорами». Через эту систему пор осуществляется массопередача во всех процессах, протекающих на внутренней поверхности углеродосодержащего материала. Полости, не сообщающиеся с внешней поверхностью, называются «криптопорами».

Таурит – природный полимер кластерного типа, имеющий в своей структуре как органические, так и минеральные вещества. В своем составе он содержит глобулярный «неграфитизируемый» углерод с метастабильной надмолекулярной структурой кремнистого или карбонатного типа. Размеры глобул тауритового углерода составляют до 10 нм, с внутренними порами, которые образуют в минерале матрицу с равномерно распределенными тонкодисперсными силикатами со средним размером частиц до 10–20 мкм [182]. Различают сланцевый и карбонатный таурит, плотности соответственно равны $2,5 \dots 2,65$ г/см³ и $2,3 \dots 2,5$ г/см³. В зависимости от месторождения таурита в нем может быть от 10 % до 12 % углерода и 68 % диоксида кремния [183].

Технический углерод (сажа) – это высокодисперсный продукт термического или термоокислительного разложения углеводородов. В исследованиях технический углерод использовался для сравнения экранирующих характеристик поглощающих материалов на основе шунгита. Плотность технического углерода составляет $1,76 \dots 1,95$ г/см³.

Как видно на электронных микрофотографиях (рисунок 2.6), технический углерод представляет собой совокупность отдельных сфероидальных частиц, близких к правильной сфере, и агрегатов, образуемых при срастании частиц, в интервале размеров 10–90 нм [184].

Технический углерод состоит главным образом из углерода (не менее 90 %), содержит до 5 % хемосорбированного O₂, до 0,8 % H₂, до 1,1 % S и до 0,45 % минеральных примесей. Технически углерод обладает такими качествами, как турбостратное (разориентированное) строение частиц, органофильность их поверхности, широкий интервал размеров первичных частиц и их агрегатов, разнообразие форм распределения частиц, способность формировать вторичную пространственную структуру [76, 77].



а – совокупность отдельных частиц и агрегатов; б – пространственная структура агрегата ($\times 120000$); в – атомная структура частиц технического углерода, полученного при термическом разложении природного газа

Рисунок 2.6 –Электронные микрофотографии изображения частиц дисперсного углерода [184]

Обоснование выбора наноструктурированного шунгита в качестве основного материала при разработке радиопоглощающих покрытий обусловлено его свойствами. Так шунгит обладает каталитическими, восстановительными и бактерицидными свойствами, высокой механической прочностью и электропроводностью, способностью к взаимодействию со всеми связующими, обеспечивает получение строительных материалов в виде кирпича, бетона, кладочных и штукатурных растворов с электропроводными свойствами, способными экранировать электромагнитные излучения высоких частот [185]. Такие свойства наноструктурированной шунгитовой породе придает химический состав и глобулярная структура. Вследствие структурных особенностей, химического состава и физических параметров шунгита частицы углерода представляют собой локальные проводящие объемы, распределенные в пористой силикатной матрице, что обуславливает перспективность их применения в качестве компонентов экранирующих ЭМИ композиционных материалов. Для проведения исследований был выбран порошок шунгита Зажогинского месторождения производства предприятия «Карелшунгит» с процентным содержанием углерода порядка 30 % с размером фракции менее 20 мкм. Размер частиц порошка шунгита определялся в соответствии с ГОСТ 18318–94 «Определение размера частиц сухим просеиванием».

2.3 Стабилизация влагосодержания в коллоидных смесях на основе углеродосодержащих материалов

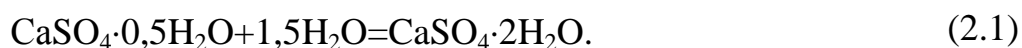
Высокие диэлектрические потери воды в СВЧ-диапазоне и совокупность ее физико-химических свойств обеспечивают перспективность ее применения в качестве основы для синтеза высокоэффективных радиопоглощающих материалов. Большим достоинством использования воды в качестве основы для поглощающих наполнителей композиционных материалов является ее высокая химическая активность, дающая возможность синтезировать растворы с различными свойствами на ее основе [29]. Однако применение водосодержащих поглощающих материалов не гарантирует стабильности эксплуатационных характеристик в течение длительного времени (более года), в связи с чем возможно ухудшение экранирующих характеристик. Кроме того, наличие влаги при герметизации используемых материалов, как правило, приводит к появлению и развитию плесневых грибов, которые могут неблагоприятно сказываться на эксплуатационных и экранирующих характеристиках влагосодержащих конструкций экранов ЭМИ [186, 187].

Поэтому предложена методика создания коллоидных смесей на основе порошка наноструктурированного шунгита с содержанием сульфата кальция (технический гипс), хлорида кальция (или хлорида магния).

Использование сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) обусловлено тем, что процесс твердения гипса составляет три периода, один из которых стадия схватывания (коллоидации), которая длится несколько минут, но при добавлении солей эту стадию можно стабилизировать.

В зависимости от условий процесса (влажности, температуры) сульфат кальция может образовывать три различных гидрата: дигидрат ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полугидрат ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и ангидрит (CaSO_4). Процесс твердения гипса можно разделить на три периода.

Первый период – стадия насыщения. Ее продолжительность – несколько минут. На этой стадии происходит смешивание порошка вяжущего с водой, образуется пластичная масса. Происходит растворение β -модификации гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) с поверхности частиц, и образуется его насыщенный раствор в воде. Одновременно начинается гидратация:



Второй период – стадия схватывания (коллоидации). Растворимость двухводного гипса в воде значительно меньше (2 г/л) растворимости полуводного гипса (8 г/л), то насыщенный раствор полуводного гипса является перенасыщенным по отношению к образовавшемуся двухводному гипсу.

Избыток двуводного гипса выделяется в виде частиц (размер не больше 0,001 мкм). Эти частички притягивают молекулы воды к своей поверхности. Часть молекул воды из свободного состояния переходит в связанное. Система теряет пластичность. Частицы новообразований контактируют друг с другом через оболочки из ориентированных молекул воды на поверхности молекул $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Материал на данной стадии не имеет прочности. Длительность стадии коллоидации – несколько минут.

Стадия твердения (кристаллизации). Дальнейшее выделение $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ведет к росту кристаллов двуводного гипса, а переход молекул воды в их состав способствует утоньшению гидратных оболочек между ними – тем самым разрушается коллоидное состояние вещества. Возникает новая пространственная кристаллизационная структура, образуется искусственный камень, появляется механическая прочность [188].

Согласно кристаллизационной теории процесс твердения связывают с возникновением кристаллического сростка гидратных новообразований, выпадающих из раствора. Гипс при насыщении водой растворяется с образованием насыщенного по отношению к нему раствора. Вначале формируется каркас кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между молекулами, а затем происходит обрастание ранее возникшего каркаса, т. е. рост уже имеющихся кристаллов. Росту кристаллов и сращиванию их между собой способствуют испарение воды и высыхание твердеющей массы [188]. Добавление CaCl_2 или MgCl_2 в раствор гипса приводит к снижению растворимости гидратов CaSO_4 из-за возрастания концентрации одноименных катионов, заключающегося в подавлении степени диссоциации слабого электролита с общим ионом. Наличие воды, входящей в гидраты $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, препятствует высыханию воды и срастанию кристаллов в каркас, в результате чего затвердевания гипса не происходит и полученный материал имеет коллоидное состояние, содержащее отдельные кристаллогидраты.

Растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 22 °С составляет 0,0152 моль, в случае добавления 0,5 моль CaCl_2 в раствор растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ уменьшается до 0,007 моль (рисунок 2.7) и продолжает уменьшаться при большей концентрации CaCl_2 , т. к. растворимость уменьшается, кристаллизация не происходит из-за ненасыщенного раствора.

Хлорид кальция очень гигроскопичен, энергично поглощает водяные пары, образуя сначала твердые гидраты, затем расплываясь в жидкость. Для хлорида кальция характерен ряд кристаллогидратов. При охлаждении концентрированных растворов выпадает $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При 30 °С последний плавится в кристаллизационной воде и переходит в $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а затем в

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (при $50\text{ }^\circ\text{C}$), и, наконец, в $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (при $200\text{ }^\circ\text{C}$). Хлорид кальция обезвоживается полностью выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 2.8).

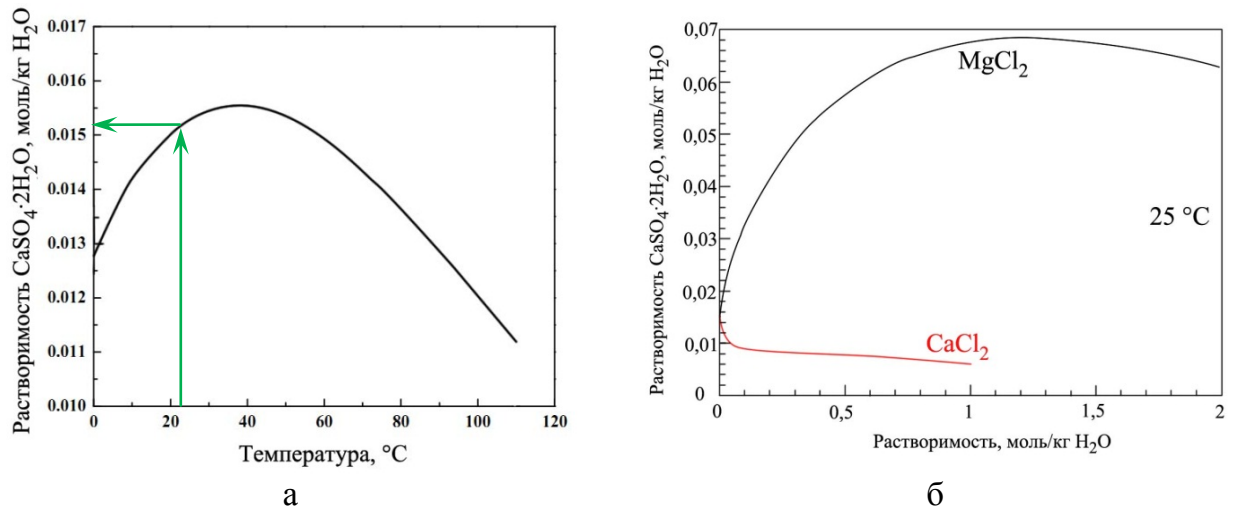


Рисунок 2.7 – Диаграммы растворимости дигидрата сульфата кальция в воде (а) и в растворе CaCl_2 (б) [189]

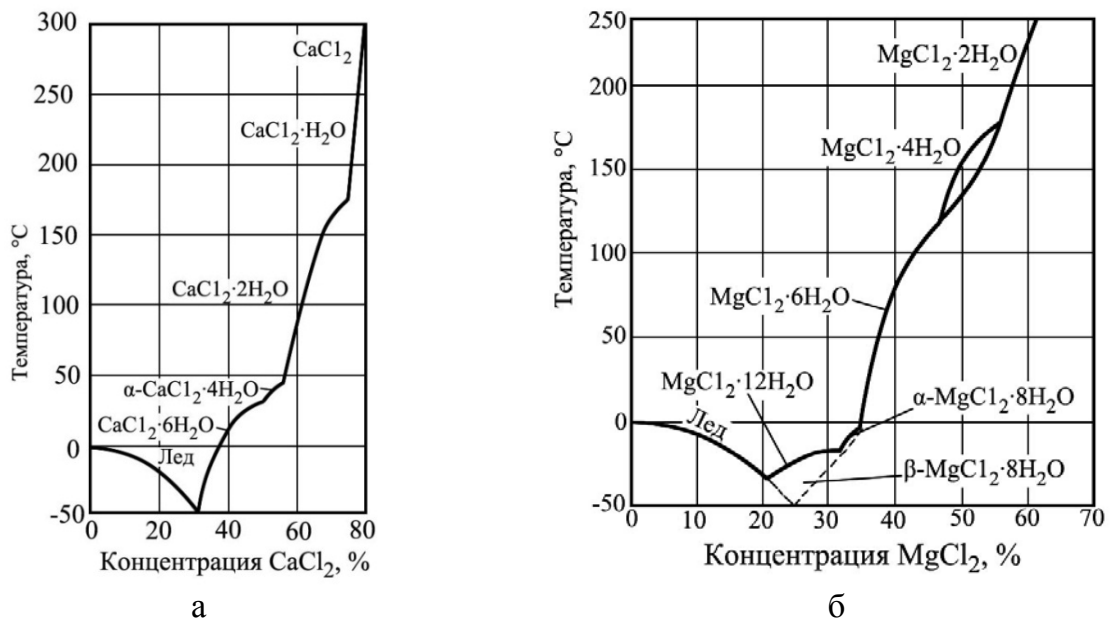


Рисунок 2.8 – Диаграммы растворимости в системе $\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ (а) и $\text{MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ (б)

Магния хлорид также весьма гигроскопичен, из водного раствора выделяются бесцветные кристаллогидраты с 1, 2, 4, 6, 8 и 12 молекулами воды. В интервале температур от $-3,4\text{ }^\circ\text{C}$ до $116,7\text{ }^\circ\text{C}$ устойчив кристаллогидрат $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – бишофит. Дигидрат стабилен от $181,5\text{ }^\circ\text{C}$ до $240\text{ }^\circ\text{C}$, при $240\text{ }^\circ\text{C}$ он переходит в моногидрат $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В случае добавления гипса в раствор CaCl_2 или MgCl_2 часть воды из свободного состояния переходит в связанное, т. е. притягиваются молекулы к поверхности $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, остальная вода, входящая в гидраты $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, препятствует утоньшению гидратных оболочек между кристаллами двухводного гипса и срастанию кристаллов в каркас. Дополнительное препятствие для схватывания частиц $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ создается за счет встраивания частиц наноструктурированного шунгита и CaCl_2 между частицами $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в результате чего затвердевания гипса не происходит и полученный материал имеет коллоидное состояние и содержит отдельные кристаллогидраты.

Определение условий сохранения коллоидного состояния полученных смесей рассчитывалось, исходя из химических свойств используемых компонентов, по следующему алгоритму.

Для расчета массы воды $m_{\text{В}}$, присутствующей в 43%-м водном растворе CaCl_2 и 35%-м водном растворе MgCl_2 , использовалось следующее соотношение:

$$m_{\text{В}} = \frac{m_{\text{В}\%} \cdot m_{\text{С}}}{100 \%}, \text{ Г}, \quad (2.2)$$

где $m_{\text{В}\%}$ – масса доля воды, %;

$m_{\text{С}}$ – масса соли, г.

Для расчета массы воды $m_{\text{ВШ}}$, поглощенной шунгитом, использовалось следующее соотношение:

$$m_{\text{ВШ}} = \frac{\text{ВП} \cdot m_{\text{Ш}}}{100 \%}, \text{ Г}, \quad (2.3)$$

где ВП – водопоглощение шунгита, ВП=3,5 % [190];

$m_{\text{Ш}}$ – масса шунгита, г.

Для расчета массы воды $m_{\text{ВГ}}$, поглощенной гипсом, использовалось следующее соотношение:

$$m_{\text{ВГ}} = \frac{m_{\text{Г}} \cdot 2m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{CaSO}_4}}, \text{ Г}, \quad (2.4)$$

где $m_{\text{Г}}$ – масса сульфата кальция (CaSO_4), г;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса H_2O , г/моль;

m_{CaSO_4} – молярная масса CaSO_4 , г/моль.

2.4 Методика рентгенофазового анализа

Рентгеновские методы исследования атомной структуры вещества относятся к информативным, надежным и широко распространенным. Одним из современных методов определения фазового состава кристаллических тел является метод рентгенофазового анализа (РФА).

В основе РФА лежат следующие принципы:

– порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества;

– каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$, соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$, присущим только данной кристаллической фазе;

– рентгенодифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;

– по дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце. Соотношение интенсивностей, присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз, пропорционально содержанию фаз в нем [191].

Под дифракцией понимается явление сильного рассеяния волн на периодической решетке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. Простейший случай такого явления возникает при рассеянии света на дифракционной решетке. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазовом анализе, в котором в качестве рассеивателя выступает кристаллическая решетка фазы. Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой и характеризуется только ей присущим набором межплоскостных расстояний. Определение фазового состава изучаемого вещества производят путем сравнения экспериментального набора значений углов наблюдения, межплоскостных расстояний, найденных из рентгеновских спектров, с их табличными значениями, которые хранятся в базе данных дифрактограмм веществ [192].

В методе РФА, использующем явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с длиной волны λ порядка величины межатомных расстояний в кристалле. Если любая точка кристаллической решетки способна рассеивать падающее рентгеновское излучение, то при определенных условиях между волнами, рассеянными отдельными электронами за счет разности фаз, возникает суммарная амплитуда рассеяния атомами.

Для определения химического состава исследуемых порошкообразных материалов и определения их химического состава был проведен рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы были получены с помощью установки ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения (длина волны $\lambda=1,5417737 \text{ \AA}$) и графитового фильтра в диапазоне углов от 15° до 100° . Порошкообразный материал смешивали с небольшим количеством рентгенопрозрачного клеевого состава, и полученную массу наносили на стеклянную пластинку (толщина слоя около 1 мм), а затем ее закрепляли в держателе.

На рисунке 2.9 представлена блок-схема дифрактометра ДРОН-3М, который состоит из следующих функциональных узлов:

- высоковольтный источник питания, обеспечивающий питание рентгеновских трубок;

- дифрактометрическая стойка, которая объединяет рентгеновское гониометрическое устройство (ГУР) с крепежным кронштейном рентгеновской трубки на общей жесткой плите;

- блок автоматического управления (БАУ), обеспечивающий управление работой ГУР, электронно-вычислительного устройства (ЭВУ) и вывода информации;

- электронно-вычислительное устройство, осуществляющее усиление, амплитудную дискриминацию и счет сигналов, поступающих от детектора. Из блока интенсиметра сигналы поступают на вход потенциометра для записи на диаграммной ленте. Одновременно с записью интенсивности на диаграммной ленте записывается угловая отметка перемещения детектора;

- цифровое печатающее устройство (ЦПУ) фиксирует интенсивность рассеянного излучения в зависимости от угла между первичным пучком рентгеновского излучения и счетчиком рассеянного рентгеновского излучения в цифровом виде [193].

Идентификация вещества основана на сравнении дифрактограммы исследуемого вещества с рентгенограммами целого ряда изученных веществ. Прежде чем приступить к поиску и идентификации фаз, нужно определить, с группой соединений какого элемента начать поиск. Для этого необходимо знать, с каким материалом проводят исследование, иметь данные о химическом составе, условиях получения, легирующих элементах, режиме термообработки и т. д. Начальную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Материал, имеющий в своем составе вещества с однородной кристаллической структурой, имеет узкие и высокие дифракционные пики. Материал, состоящий из неоднородных аморфных веществ, характеризуется широкими и низкими пиками.

Определение химического состава вещества производилось с помощью программы для идентификации рентгенодифракционных максимумов веществ «Crystal Impact MATCH! v. 1.11», которая позволила определить фазы в образце путем сравнения его дифракции с эталонными дифрактограммами веществ, находящимися в базе данных "Crystallography Open Database" (COD). Идентификация фаз осуществлялась не менее, чем по трем рентгенодифракционным максимумам. Программа «Crystal Impact MATCH! v. 1.11», помимо расшифровки спектров, служила для полуколичественной оценки соотношения фаз в образцах, содержащих примеси.

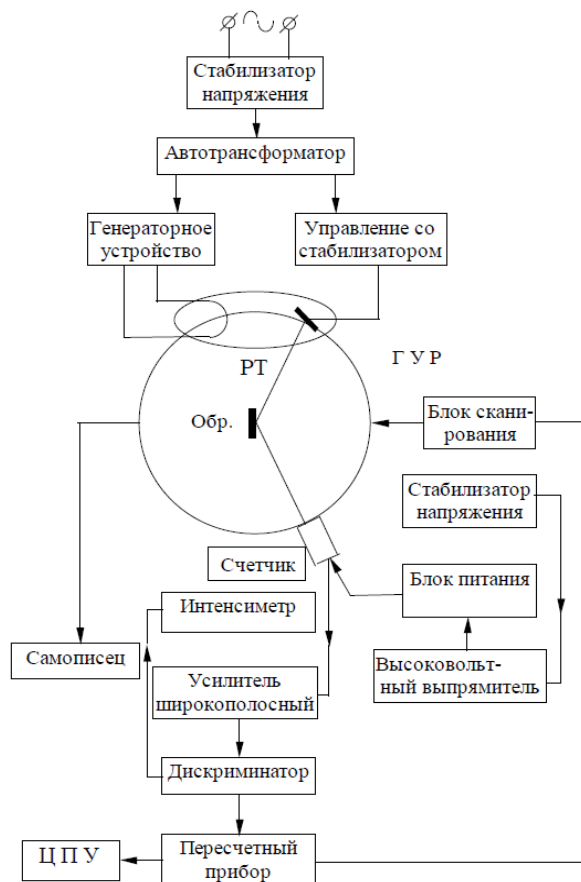


Рисунок 2.9 – Блок-схема дифрактометра ДРОН-3М

Рабочая область программы "Crystal Impact MATCH! v. 1.11" разделена на три части (рисунок 2.10): в верхней части рабочей области 1 отображается список веществ, дифракционные максимумы которых соответствуют исследуемому образцу; в нижней левой части экрана располагается дифрактограмма исследуемого образца 2; в правой нижней части 3 возможно переключение между следующими закладками: «Идентифицируемые пики», приводится список углов, соответствующих пикам на дифрактограмме (определяется автоматически); «Паспорт вещества», отображает описание выбранного из базы вещества; «Отчет рентгенофазового анализа», отображает итоги полуколичественного анализа в форме отчета.

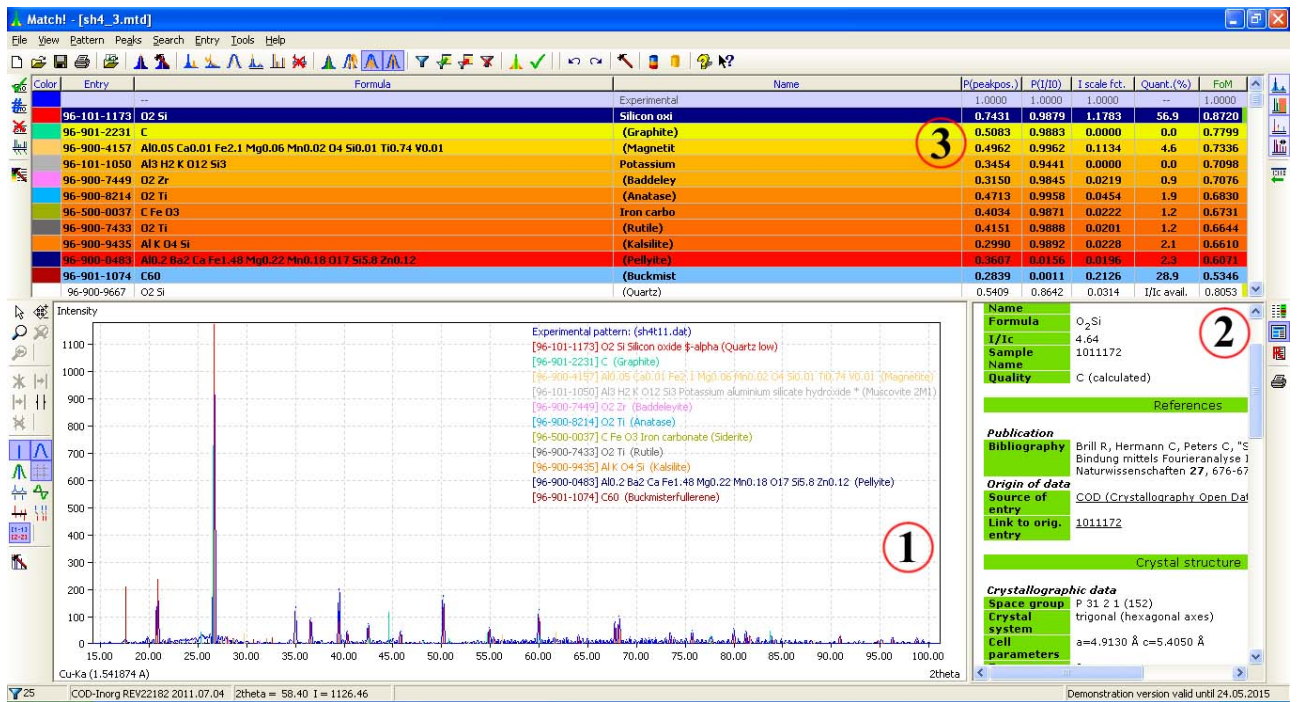


Рисунок 2.10 – Внешний вид экрана при работе в программе "Crystal Impact MATCH! v. 1.11"

Верхняя часть рабочей области представляет собой таблицу, в которой представлены следующие столбцы:

- цвет, которым отображаются дифракционные максимумы эталонного вещества из базы данных на дифрактограмме в нижней левой части экрана (2);
- знак качества выбранного эталона вещества (возможные значения «*» (отлично), «C» (расчетный), «I» (индексируется), «B» (нет), «O» (сомнительно) и «D» (удалены));
- номер записи в базе данных COD эталонного вещества;
- химическая формула эталонного вещества из базы данных;
- название эталонного вещества из базы данных;
- вероятность совпадения дифракционных максимумов эталонного вещества из базы данных и дифракционных максимумов исследуемого образца ($P(\text{peakpos})$);
- вероятность совпадения интенсивностей дифракционных максимумов ($P(I/I_0)$, I – интенсивность дифракционных максимумов, I_0 – интенсивность первичного пучка);
- коэффициент поправки ($I \text{ scale fct.}$);
- результат полуколичественного анализа программой для выбранного вещества, примерное процентное содержание (Quant. (\%));
- показатель добротности (FoM), рассчитываемый на основе показателей $P(\text{peakpos})$, $P(I/I_0)$, цвет строки выбранного эталонного вещества из базы данных изменяется от зеленого (соответствует максимальному показателю добротности) до красного (минимальное значение добротности).

2.5 Методика проведения микроскопического анализа материалов

Для проведения микроскопического анализа материалов, экранирующих электромагнитное излучение, использовался микроскоп МЕТАМ-Р1, изображенный на рисунке 2.11.

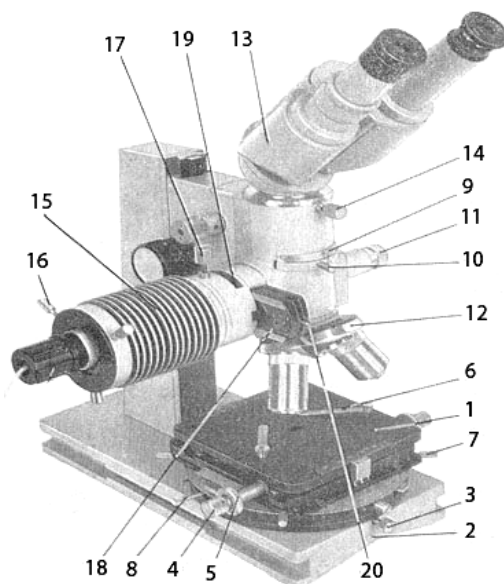


Рисунок 2.11 – Микроскоп МЕТАМ-Р1

Микроскоп металлографический агрегатный МЕТАМ-Р1 с нижним расположением столика предназначен для изучения структуры металлов в отраженном свете в светлом поле (при прямом освещении), в темном поле, а также в поляризованном свете. Микроскоп применяется в металлургических лабораториях заводов, научно-исследовательских институтах и учебных заведениях.

Основными узлами микроскопа являются тубусодержатель с фокусирующим механизмом, предметный столик 1, осветитель 15, штатив и основание 2.

Столик 1 установлен на основании 2 микроскопа и при отпущенном винте 3 может быть снят. Столик перемещается в горизонтальной плоскости в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Продольное перемещение осуществляется с помощью рукояток 4, поперечное – с помощью рукояток 5. Рукоятки расположены на одной оси и выведены с двух сторон столика. Объект на столике крепится специальными пружинными клеммами 6. Вращение столика производится специальными ручками 7. Поворот столика фиксируется винтом 8. Отсчет угла поворота производится по шкале 9. При работе без анализатора в паз вставляется пылезащитная заглушка 10. Рукоятка 11 служит для вывода лучей светоделительной пластины при работе в темном поле.

Револьвер 12 устанавливается в направляющие тубуса микроскопа. Бинокулярная насадка 13 закрепляется на тубусе винтом 14. Осветитель 15 с лампой РН8–20–1, центрируемой с помощью винтов 16, крепится к микроскопу винтом 17. В выдвижной планке 18 находятся ирисовая диафрагма и диафрагма темного поля. В паз 19 вкладывается светофильтр или поляризатор. Ирисовая диафрагма закрывается с помощью рукоятки 20.

В таблице 2.4 представлены технические характеристики микроскопа МЕТАМ-Р1. Цифровые фотографии поверхности материалов получались с помощью цифровой камеры ЦК–13, которая предназначена для захвата изображения и их записи на металлографических микроскопах.

Таблица 2.4 – Технические характеристики микроскопа МЕТАМ-Р1

Параметр	Величина
Увеличение микроскопа	50–507
Диапазон перемещения предметного столика в продольном направлении, мм	0–40
Диапазон перемещения предметного столика в поперечном направлении, мм	60–80
Диапазон вращения столика при установке его в среднее положение	0–360°
Диапазон перемещения тубуса микроскопа в вертикальном направлении с помощью механизма грубой подачи, мм	0–95
Диапазон перемещения тубуса микроскопа в вертикальном направлении с помощью механизма микрометрической фокусировки, мм	0–2,5
Цена деления шкалы отсчета величины перемещения столика, мм	1
Цена деления шкалы отсчета углов поворота столика	2°
Цена деления нониуса столика, мм	0,1
Цена деления барабана микрометрической фокусировки, мкм	2
Габаритные размеры микроскопа не более, мм	310×320×540
Масса микроскопа не более, кг	8
Источник света	Лампа накаливания РН8–20–1

2.6 Методика измерения коэффициентов передачи и отражения конструкций экранов электромагнитного излучения

Механизмы взаимодействия электромагнитного излучения с материалами включают отражение доли энергии $W_{отр}$ падающей волны $W_{пад}$ от границ раздела воздух–материал, поглощение энергии электромагнитной волны вследствие возникновения в материале токов проводимости (в случае проводящих материалов), токов смещения (в случае полярных диэлектриков), за счет чего энергия электромагнитной волны преобразуется в тепловую, при этом часть энергии ЭМВ $W_{пр}$ проходит сквозь материал (рисунок 2.12). Тепловые потери в материале определяются тангенсом угла диэлектрических потерь [194].

Доли электромагнитной энергии, участвующие в каждом из механизмов, зависят от свойств материалов – проводимости, диэлектрической и магнитной проницаемостей. Уровень отражаемой энергии определяется разницей волновых сопротивлений свободного пространства и материала.

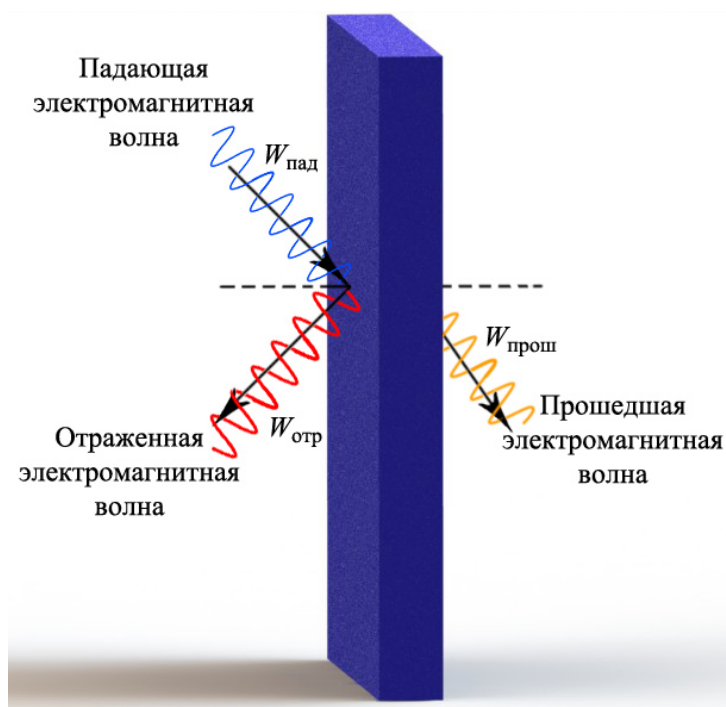


Рисунок 2.12 – Отражение и прохождение падающей ЭМВ

Для характеристики однородного пространства по отношению к плоской волне используют параметр волнового (характеристического) сопротивления, определяемый отношением амплитуд напряженности электрической и магнитной составляющих поля:

$$Z = \frac{E}{H} = \sqrt{\frac{\mu \cdot \mu_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}}, \quad (2.5)$$

где μ – относительная магнитная проницаемость среды;
 $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Г/м – магнитная постоянная;
 $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная;
 E, H – напряженности электрической и магнитной составляющих поля электромагнитной волны соответственно.

При нормальном падении электромагнитной волны на плоскую границу раздела двух сред с различными волновыми сопротивлениями происходит частичное отражение и частичное проникновение энергии ЭМВ во вторую среду [195]. Чем выше разница волновых сопротивлений сред, тем большая доля энергии волны, отраженной от границы их раздела. Коэффициент отражения при этом равен

$$\Gamma = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}, \quad (2.6)$$

где Z_1, Z_2 – волновое сопротивление первой и второй сред соответственно.

Большинство металлов обладает большим коэффициентом отражения (до 99 %), что объясняется их высокой проводимостью по сравнению с воздухом. Для увеличения проводимости экранирующего материала могут быть использованы металлы, например, в виде сеток, порошков, углеродные наполнители, а также использованы растворы электролитов.

Для диэлектрических материалов (при отсутствии магнитных свойств) волновое сопротивление определяется величиной диэлектрической проницаемости, т. е. чем выше способность диэлектрика реагировать на электрическое поле, тем ниже будет его волновое сопротивление, это объясняется возникновением токов смещения, которые в отличие от токов проводимости в проводниках образуются смещением зарядов. Получение наибольшего поглощения ЭМИ радиопоглощающим экраном достигается подбором материалов, у которых волновое сопротивление было бы близко по значению к волновому сопротивлению воздуха [196].

Исследования экранов ЭМИ связаны с измерением их эффективности экранирования, которая обычно характеризуется величиной коэффициентов передачи и отражения мощности энергии ЭМИ от образца в некотором диапазоне частот. Допущения, связанные с пренебрежением незначительным затуханием ЭМИ в свободном пространстве по сравнению с ослаблением

излучения, обеспечиваемым исследуемым материалом, позволяют использовать упрощенную методику измерения эффективности экранирования.

Для исследования экранирующих характеристик в диапазоне 8–12 ГГц использовался панорамный измеритель ослабления и КСВН Я2Р–67 с ГКЧ–61 и волноводным трактом, который обеспечивает выделение и детектирование уровней падающей и отраженной (или прошедшей) волн электромагнитного излучения. Калибровка оборудования перед началом измерений экранирующих характеристик производилась по стандартной методике [197].

Сигнал, пропорциональный мощности, падающей на нагрузку, выделяется направленным детектором падающей волны ($ДН_{пад}$). Ослабление, вносимое исследуемым образцом, определяется отношением сигналов, выделяемых $ДН_{отр}$ и $ДН_{пад}$. Сигнал, отраженный от исследуемого образца, выделяется направленным детектором отраженной волны $ДН_{отр}$ (рисунок 2.13).

Коэффициент передачи ЭМИ S_{21} определяется отношением напряженностей падающей волны и волны, прошедшей через образец, и представляет собой величину, обратную ослаблению A :

$$S_{21} = -A, \text{ дБ.} \quad (2.7)$$

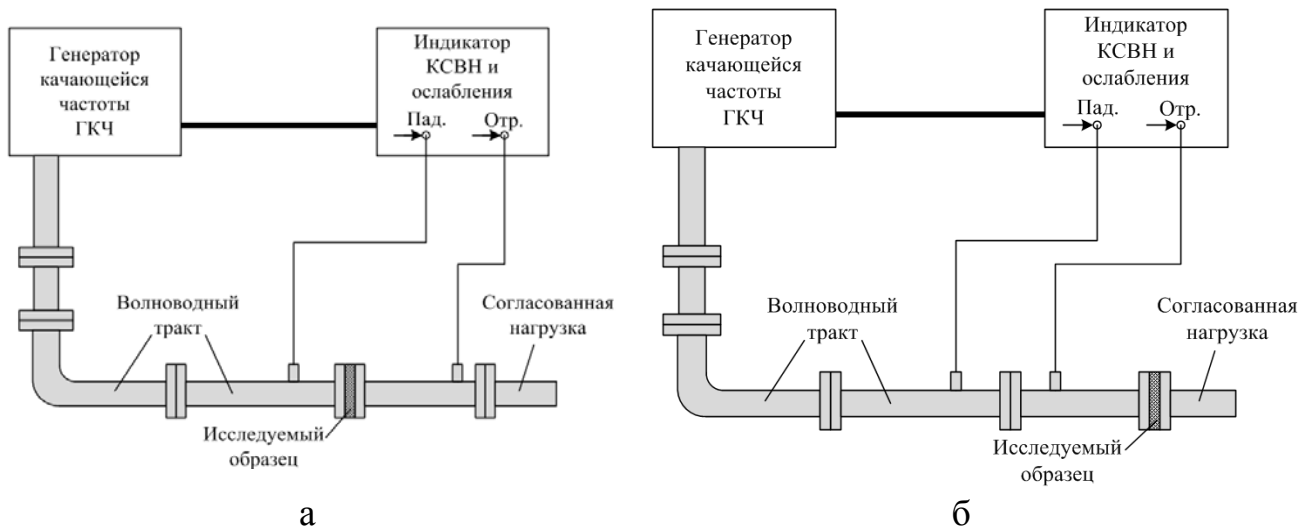


Рисунок 2.13 – Схема измерения ослабления ЭМИ (а) и КСВН (б) образцов

Коэффициент отражения S_{11} определяется через коэффициент стоячей волны по напряжению (КСВН) измерительного тракта с образцом в режимах согласованной нагрузки и короткого замыкания (с установленным металлическим отражателем):

$$S_{11} = 20 \log \left(\frac{\text{КСВН} - 1}{\text{КСВН} + 1} \right), \text{ дБ.} \quad (2.8)$$

Таблица 2.5 – Используемое оборудование для исследования экранирующих характеристик образцов элементов конструкций

Диапазон частот, ГГц	8...12 ГГц	
Используемый прибор	ГКЧ–61, Я2Р–67	
Диапазон измерения ослабления, дБ	–35...0	
Погрешность измерения ослабления, дБ	$\pm(0,5+0,05A)$	
Диапазон измерения КСВН	1,06...5,0	
Погрешность измерения КСВН, %		
– в диапазоне значений 1,2...2,0	$\pm(5 \cdot \text{КСВН} + 2)$	$\pm(5 \cdot \text{КСВН} + 6)$
– в диапазоне значений 2,0...5,0	$\frac{\pm(5 \cdot \text{КСВН} + 2)}{100 - [\pm(5 \cdot \text{КСВН} + 2)] \frac{\text{КСВН}}{\text{КСВН} + 1}} \cdot 100$	

Для измерения коэффициентов передачи и отражения конструкций экранов ЭМИ использовался панорамный измеритель коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01–18, работающий по принципу отдельного выделения и непосредственного детектирования уровней падающей и отраженной волн. В состав панорамного измерителя входят:

- генератор качающейся частоты (ГКЧ);
- блок обработки измерительных сигналов;
- передающая и приемная антенны;
- блоки направленных ответвителей (блоки В и А/Р), предназначенные для выделения и детектирования падающей, отраженной и прошедшей электромагнитных волн и соединяющиеся с каналами блока обработки измерительных сигналов и антеннами.

Рабочий диапазон частот панорамного измерителя – 0,01...18 ГГц. Измерения выполнялись в автоматическом режиме. Для задания начальных параметров измерений (диапазона частот, вида измеряемого параметра) и систематизации его результатов использовалось специальное программное обеспечение. Сам процесс измерений подразумевал выполнение трех этапов [197].

На первом этапе осуществлялась калибровка, во время проведения которой устанавливался оптимальный уровень мощности для работы детекторов измерителя.

Второй этап заключался в измерении коэффициентов передачи по схеме, изображенной на рисунке 2.14, а. При этом ГКЧ измерителя формировал сигнал в заданной полосе частот и через блок А/Р подавал его в передающую антенну. Блок обработки измерительных сигналов регистрировал ЭМИ, прошедшее через исследуемый образец.

Третий этап заключался в измерении коэффициентов отражения (рисунок 2.14, б) в режиме короткого замыкания. На выходе вместо приемной антенны устанавливался короткозамыкатель, ГКЧ измерителя формировал сигнал в заданной полосе частот и через блок А/Р подавал его в передающую антенну. Блок обработки измерительных сигналов регистрировал ЭМИ, отраженное от исследуемого образца. Согласно сведениям, представленным в разделе «Технические данные» руководства по эксплуатации панорамного измерителя коэффициентов передачи и отражения SNA 0,07–18, относительная погрешность проводимых с его помощью измерений составляет $\pm 1\%$.

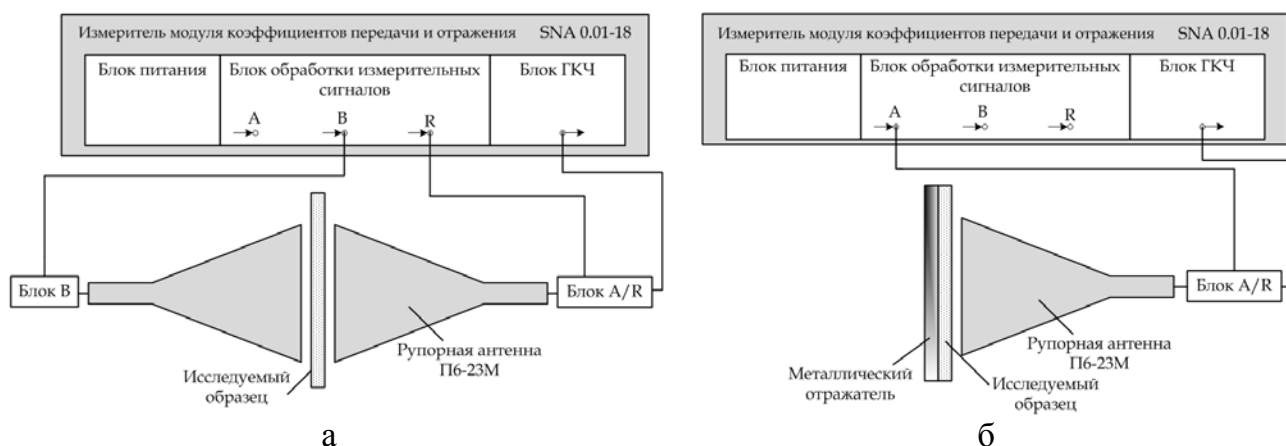


Рисунок 2.14 – Структурная схема измерительной установки SNA 0,01-18 при измерении коэффициентов передачи (а) и коэффициентов отражения в режиме короткого замыкания (б) экранов ЭМИ

Измерения параметров проводились на частотах диапазона 0,7–18 ГГц. ЭМИ данного частотного диапазона сопровождается работой систем мобильной связи, радиолокационных станций, средств вычислительной техники и пр.

При измерениях в пределах диапазона 0,7... 3 ГГц значения частот изменялись с шагом 0,009 ГГц, а в пределах диапазона 3–17 ГГц – с шагом 0,063 ГГц. Измерения параметров на каждой из частот проводились трехкратно.

2.7 Методика измерения уровней мощности электромагнитного излучения, проходящего через конструкцию экрана электромагнитного излучения

Измерения уровней мощности ЭМИ, проходящего через разработанные конструкции экранов ЭМИ, производились при помощи информационно-измерительной системы (ИИС), включающей в себя:

- ГКЧ, встроенный в конструктив панорамного измерителя коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01–18;
- передающую и приемную антенны;
- измеритель мощности ЭМИ РМ 0,01–39,5.

Порядок соединения устройств ИИС и расположение исследуемых образцов в процессе измерений показаны на рисунке 2.15.



Рисунок 2.15 – Структурная схема установки для измерения уровня мощности ЭМИ, пропускаемого конструкциями экранов

ГКЧ соединялся с передающей антенной посредством волновода, измеритель мощности с приемной антенной – посредством кабеля.

Для управления параметрами ГКЧ (амплитудой и частотой) использовалось специальное программное обеспечение. Согласно сведениям, представленным в разделе «Технические данные» руководства по эксплуатации измерителя мощности ЭМИ, погрешность установки его параметров посредством данного программного обеспечения составляет $\pm 0,1 \dots \pm 0,5 \%$.

Перед проведением измерений выполнялась калибровка ИИС, при которой передающая и приемная антенны устанавливались друг напротив

друга. Цель калибровки заключалась в том, чтобы поочередно для каждой из выбранных для проведения измерений частот определить, какого уровня мощности ЭМИ (в дБ) следует сгенерировать и подать на передающую антенну, чтобы зарегистрировать на приемной антенне ЭМИ уровня мощности 1, 2, 3, 4 мВт либо 5 мВт (максимальное значение уровня мощности, которое может быть зарегистрировано измерителем мощности составляет 10 мВт).

В процессе измерений на каждой из частот указанного диапазона генерировалось ЭМИ с уровнем, определенным на этапе калибровке, после чего снимались показания измерителя мощности [198].

2.8 Методика измерений спектральной плотности энергетической яркости материалов

Для исследования свойств созданных образцов в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн (450... 2300 нм) использовались гониометрическая установка и спектро радиометр ПСР–02, имеющий разрешение не хуже 2 нм с поляризационной насадкой, позволяющий регистрировать спектральную плотность энергетической яркости (СПЭЯ) образцов при различных положениях оси поляроида.

Спектро радиометр ПСР–02 предназначен для проведения измерения в лабораторных и полевых условиях спектральной плотности энергетической яркости (СПЭЯ), а также поляризационных характеристик отраженного растительными элементами или другими объектами излучения в диапазоне длин волн от 0,35 до 2,5 мкм. Погрешность измерения в диапазоне длин волн 400...1050 нм – не более 7 %, 1050...2400 нм не более 12 %.

Спектро радиометр состоит из спектрометрического модуля, управляющей портативной ЭВМ, комплекта специальных насадок, комплекта кабелей, специального программного обеспечения. Спектрометрический модуль предназначен для регистрации спектров в диапазоне длин волн от 0,35 до 2,5 мкм и состоит из полихроматора видимого диапазона (ПВД), полихроматора инфракрасного диапазона (ПИК), проекционного объектива, спектроделителя (СД), поворотного зеркала, микроЭВМ [199].

В результате обработки зарегистрированных на гониометрической установке спектров отражения в диапазоне 0,45... 2,3 мкм были получены зависимости спектральной плотности энергетической яркости (СПЭЯ) $L(\lambda)$ и степени линейной поляризации $P(\lambda)$ излучения при угле падения света 45° и углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° .

Спектральной плотностью энергетической яркости называется предел отношения энергетической яркости, соответствующей узкому участку спектра, к ширине этого участка. Блок-схема установки приведена на рисунке 2.16.

В качестве источника света использовалась галогеновая лампа КГМ–250, имеющая максимум СПЭЯ на длине волны порядка 1,0 мкм (световая температура ≈ 3000 К). Угол падения коллимированного пучка света на исследуемый объект (γ) составлял 45° . Использовались три положения оси поляроида относительно вертикальной плоскости: 0° , 45° и 90° с точностью $0,5^\circ$. Углы наблюдения (β) были выбраны фиксированные: 0° , 25° , 45° и 65° . Углы наблюдения и падения отсчитывались от нормали к плоскости исследуемого объекта. Спектрорадиометр ПСР–02 регистрировал отраженную от образцов СПЭЯ в диапазоне длин волн 450... 2300 нм. Полученные данные использовались для вычисления коэффициента спектральной яркости (КСЯ).

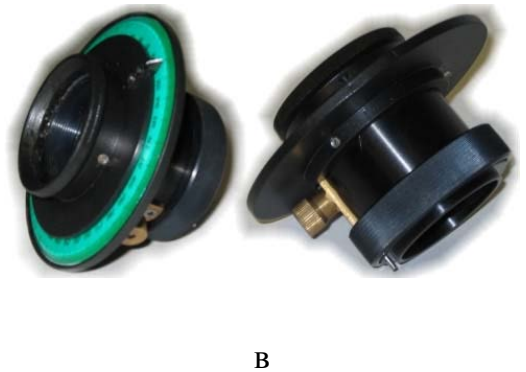
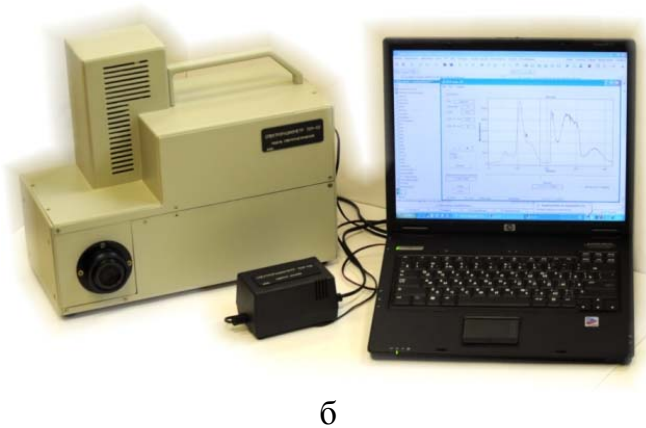
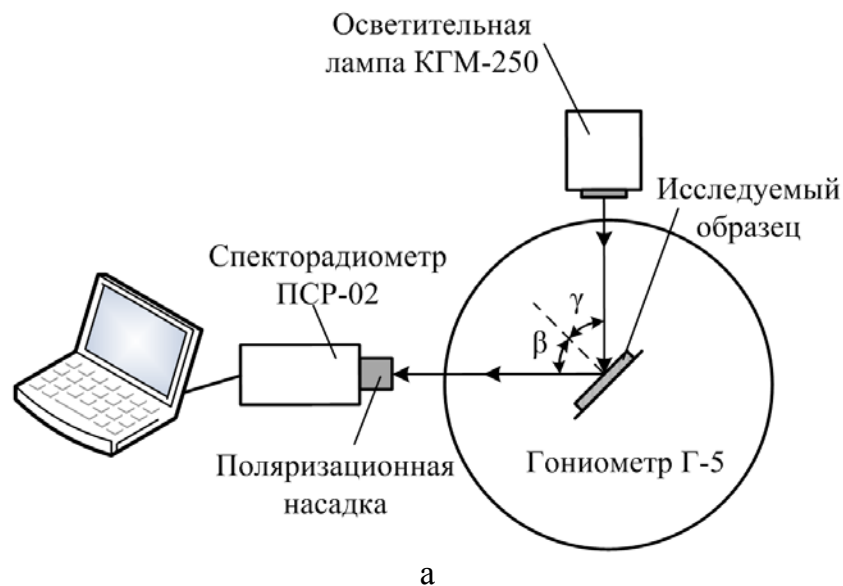


Рисунок 2.16 – Блок-схема гониометрической измерительной установки (а), внешний вид спектрорадиометра ПСР-02 (б) и насадка поляризационная (в)

Для обработки спектров отражения и вычисления КСЯ исследуемых объектов были получены спектры отражения для материала с равномерной индикатрисой, в качестве которой использовался диффузный отражатель (пластина молочного стекла МС–20 толщиной 10 мм). Для анализа спектров отражения и вычисления КСЯ исследуемого объекта были получены спектры

отражения для эталонного образца, выполненного на основе молочного стекла МС–20 с равномерной индикатрисой рассеяния при условиях измерений, аналогичных условиям для исследуемых образцов.

Таблица 2.6 – Технические характеристики спектрорадиометра ПСР–02 [199]

Характеристики		Значение
Рабочий спектральный диапазон	Видимого диапазона длин волн, мкм	0,35... 1,05
	ИК-диапазона длин волн, мкм	1,05... 2,5
Пороговая чувствительность	Видимого диапазона ($\lambda=0,61$ мкм), Вт/(см ² ·мкм·ср)	$4,8 \cdot 10^{-5}$
	ИК-диапазона ($\lambda=2,0$ мкм), Вт/(см ² ·мкм·ср)	$3,98 \cdot 10^{-5}$
Динамический диапазон по СПЭЯ	Видимого диапазона ($\lambda=0,61$ мкм, $t_{\text{эксп}}=0,1$ с), дБ	23,73
	ИК-диапазона ($\lambda=2,0$ мкм, $t_{\text{эксп}}=0,256$ с), дБ	22,72
Спектральное разрешение	Видимого диапазона, нм	2
	ИК-диапазона, нм	10
Время экспозиции	Видимого диапазона, с	0,012... 5
	ИК-диапазона, с	0,002... 0,512
Насадка поляризующая	Угол поворота поляроида НП, градусов	360
	Точность установки угла поворота поляроида НП, градусов	$\pm 1,5$
Электропитание	При постоянном токе, В	12
	При переменном токе, В	от 187 до 242
	Потребляемая мощность, Вт	25,2
Массогабаритные характеристики	Масса, кг	9,8
	Габариты (без объективов и насадок), мм	390×314×176

КСЯ вычислялся как отношение СПЭЯ исследуемого материала к СПЭЯ материала с равномерной индикатрисой рассеяния – МС–20. Величины СПЭЯ-спектров отражения образцов L_{ob} нормировались на величину СПЭЯ-спектра, отраженного от МС–20 излучения L_{ms} для каждой длины волны, получая коэффициент спектральной яркости (КСЯ) исследуемых образцов $R_{ob}(\lambda)$:

$$R_{ob} = \frac{L_{ob}}{L_{MS}}. \quad (2.9)$$

Учитывая спектральную чувствительность приемника измерительной установки и спектральную характеристику используемого источника света для исключения шумовых компонент в спектрах отражения, анализировались полученные значения КСЯ в диапазоне длин волн 450–940 нм.

Измерения степени поляризации отраженного от объектов излучения в диапазоне 0,45... 2,3 мкм проводились с помощью поляризационной насадки на основе призмы Глана–Тэйлора, устанавливаемой непосредственно перед объективом спектро радиометра. Для каждого угла наблюдения фиксировались спектральные сигналы L_0 , L_{45} и L_{90} при трех положениях оси (0°, 45°, 90°) поляризационной насадки [200]. Степень поляризации рассчитывалась для каждой длины волны λ следующим образом:

$$P = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2}}{L}, \quad (2.10)$$

где Q , U , L – параметры Стокса, определяемые по формулам

$$Q = L_{90} - L_0, \quad (2.11)$$

$$L = L_0 + L_{90}, \quad (2.12)$$

$$U = L_0 + L_{90} - 2L_{45}. \quad (2.13)$$

Спектральная зависимость степени поляризации P отраженного от объектов излучения корректировалась вычитанием известной поляризующей способности P_{PSR} спектро радиометра ПСР-02 [201]:

$$P = P_{ob} - P_{PSR}. \quad (2.14)$$

Поляризующая способность ПСР–02 определялась с помощью диффузного излучателя – неполной фотометрической сферы, являющейся источником деполаризованного излучения в широком спектральном диапазоне вследствие многократных переотражений внутри сферы.

Анализ погрешностей с учетом того, что относительная ошибка калибровки спектро радиометра не больше 4 %, показал, что относительная неопределенность измерения интенсивности излучения, степени и азимута поляризации не превышает: $\Delta L/L \leq 4\%$ (без поляризационной насадки в оптической системе спектро радиометра), $\Delta P \leq 3\%$, $\Delta \theta < 4^\circ$ (последнее для $P=20\%$, т. к. $\Delta \theta \sim 1/P$) [202].

2.9 Методика исследования свойств огнестойкости элементов конструкций экранов электромагнитного излучения

Испытания огнестойкости элементов конструкций экранов проводились в соответствии с Нормами пожарной безопасности Республики Беларусь [203] и санитарно-гигиеническими требованиями. Рабочее место оператора должно соответствовать санитарно-гигиеническим требованиям по ГОСТ 12.1.005 [204].

Исследуемый материал размером 220×170 мм закреплялся в вертикальном положении и на его поверхность осуществлялось воздействие открытым пламенем на расстоянии 17 мм посредством факела портативной газозооушной технической горелки ПАЛИР ("EUROGAS"). Высоту пламени температурой +1700 °С регулировали вентилем и в вертикальном положении горелки оно составляло (40±2) мм. Одновременно осуществлялось измерение термограммы в пределах среднего и дальнего ИК-диапазонов испытываемого материала посредством тепловизора ИРТИС–2000 СН, принцип работы которого основан на сканировании температурного излучения в поле зрения камеры оптико-механическим сканером с одноэлементным высокочувствительным ИК-приемником и трансформации этого излучения в электрический сигнал аналого-цифровым преобразователем. Данный тепловизор характеризуется высокой чувствительностью и стабильностью характеристик, портативностью, мобильностью. Технические характеристики тепловизора ИРТИС–2000 СН представлены в таблице 2.7

Таблица 2.7 – Технические характеристики тепловизор ИРТИС-2000 СН [205]

Характеристики	Значение
Чувствительность к перепаду температур на уровне 30 °С по всему полю зрения	0,05 °С (0,02 °С)
Поле зрения	Не менее 25×20°
Мгновенное поле зрения	Не более 1 мрад
Диапазон измерений	От –40 °С до +2000 °С
Диапазон рабочих температур	От –40 °С до +60 °С
Погрешность измерения абсолютных температур по всему полю зрения	±1 °С или ±1 % от измеряемого диапазона
Время формирования кадра (три скорости сканирования)	Не более 0,5 с; 1,6 с; 3,2 с

Для испытания огнестойкости элементов конструкций экранов горелку устанавливают в горизонтальном положении на 40 мм выше нижней кромки образца и придвигают к образцу на расстояние, равное 17 мм (рисунок 2.17).

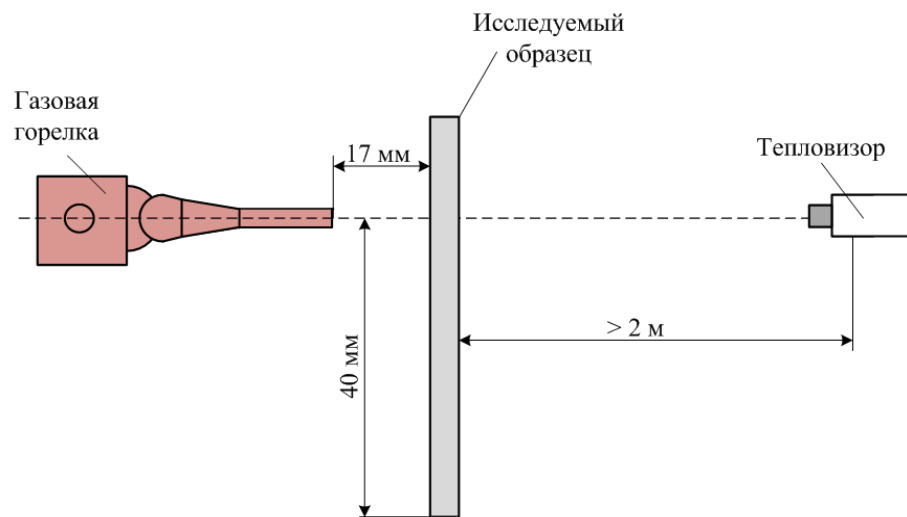


Рисунок 2.17 – Схема исследования конструкций экранов ЭМИ на огнестойкость

Измерение термограмм исследуемых материалов основано на методике дистанционного измерения температурных полей, распределённых по поверхности исследуемых материалов с разностью температур внутренней и внешней сторон [206].

Температура нагрева источника ИК-излучения до требуемой величины фиксируется тепловизором на расстоянии ≈ 2 м, для исключения воздействия теплового потока человека на суммарное температурное поле в области измерений. После прогревания источника ИК-излучения до фиксируемой величины его закрывают исследуемым материалом и снимают обзорные термограммы на том участке материала, который имеет линейные размеры свыше двух его толщин и равномерное температурное поле с минимальным значением сигнала тепловизором на выходе.

3 Наноструктурированный шунгит в вязущих материалах

3.1 Влияние среды термообработки на экранирующие свойства шунгита

3.1.1 Режимы термообработки порошкообразных материалов

Наиболее эффективным представляется направление, связанное с изучением и использованием продуктов глубокой модификации наноструктурированных шунгитовых пород, которое базируется на полученных в последние годы фундаментальных знаниях об их структуре и свойствах. Целью модификации является существенное изменение состава, структуры и свойств минеральных и углеродных компонент. Среди способов, позволяющих осуществить глубокую модификацию шунгитовых пород, можно выделить температурную обработку, изменение окислительно-восстановительного потенциала среды, инициирование каталитических процессов преобразования углерода и роста неуглеродных автоморфоз. При этом характер распределения и большая площадь контакта углеродной и минеральных компонент определяет возможность их взаимного кристаллогенеза, в том числе образование перспективных в технологическом аспекте фуллереновых форм углерода и нановолокнистых карбидов кремния.

Специфическая структура наноструктурированного шунгита и шунгитовой породы определяют их свойства. Шунгитовый углерод обладает высокой реакционной способностью в окислительно-восстановительных реакциях. Благодаря матричной структуре породы и дисперсности силикатов контактная поверхность между углеродом и силикатами оказывается чрезвычайно развитой (до 20 м²/г). Вследствие этого окислительно-восстановительные реакции между ними протекают исключительно интенсивно – при более низких температурах.

Шунгитовый углерод относится к неграфитируемым углеродным объектам (не графитируется до 2800 °С). Однако наблюдаемая модификация наноструктурных элементов при внешних воздействиях свидетельствует о метастабильности шунгитового углерода. В результате термической обработки и тонкого измельчения происходит слияние глобул с образованием крупных полых преимущественно полиэдрических частиц [207]. В работе [208] описаны аналогичные модификации для частиц углеродных саж, но происходящие при более высоких температурах (при 1200 °С и 2800 °С для шунгита и сажи соответственно).

В работе [209] представлено, что термообработка в инертной атмосфере не приводит к изменению структурных параметров шунгитового углерода и не

влияет на удельную поверхность и концентрацию парамагнитных центров вплоть до температуры 1000 °С.

В работах [210, 211, 212] исследован высокотемпературный отжиг шунгитового углерода, который оказывает активное влияние на его структуру. Так наблюдается слияние глобул с образованием более крупных, увеличение размеров кристаллитов шунгитового углерода и частичное разрушение шунгитовых глобул с их графитизацией. При высокотемпературном отжиге в восстановительной (NH_3) и окислительной (CO_2) атмосферах с последующей термобарической обработкой при 1000 °С и 1,5 ГПа наблюдается трансформация исходных глобул в кристаллы кубической (полиэдрической) формы (рисунок 3.1), при этом размер исходных глобулярных образований увеличивается после отжига и обработки более чем на порядок (с 0,1... 0,3 мкм до 5–10 мкм).

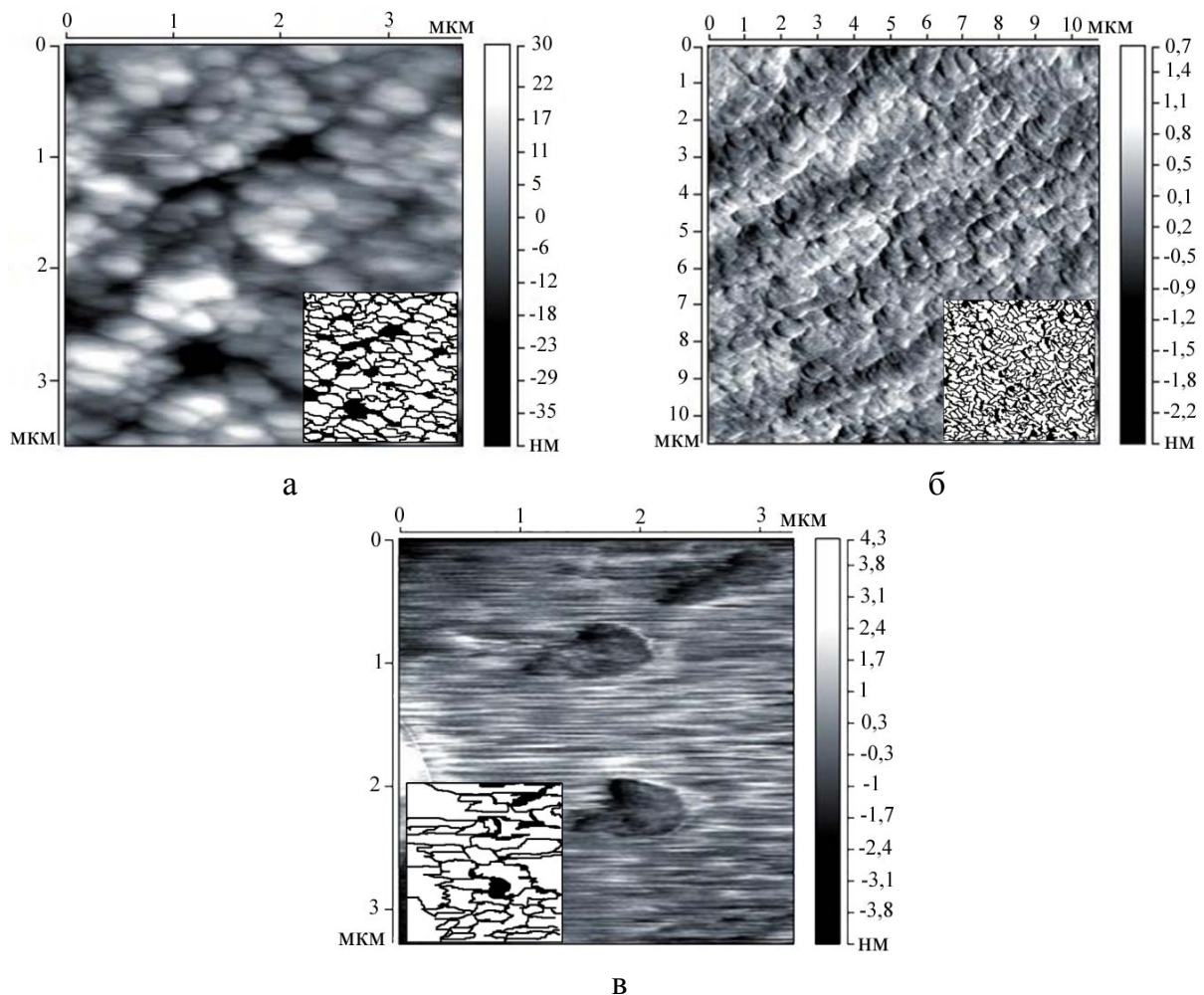


Рисунок 3.1 – АСМ-изображения структуры и соответствующие аппроксимированные структуры образцов шунгита после термобарического спекания при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200 °С (а); после отжига в восстановительной атмосфере (б); после отжига в окислительной атмосфере (в)

В работе [213] представлены результаты и особенности использования методов нетрадиционного модифицирования свойств шунгитового углерода, таких, как низкотемпературное окисление озоном и обработка в плазме тлеющего разряда. Термообработка без доступа воздуха по-разному влияет на свойства шунгитовых порошков. Общее содержание функциональных групп на поверхности исходного шунгитового углерода значительно больше, но процесс термодесорбции (выделяются CO_2 , CO , H_2O) для шунгита начинается при более низких температурах. Колебательная кинетика образования CO_2 при озонировании и отсутствие CO в продуктах реакции указывают на особую структуру и состав каталитически активных центров поверхности шунгитового углерода, отличных от поверхностных центров у других углеродосодержащих материалов. Обработка шунгитового углерода в аргоновой плазме тлеющего разряда позволяет практически полностью очистить его поверхность от функциональных групп, придав ей гидрофобные свойства.

В [214] приводится разработка эффективного способа получения в одном технологическом процессе комплексного материала, содержащего нановолокнистый карбид кремния и фуллереновый углерод, из доступного сырья. Это достигается тем, что в способе получения нановолокнистого карбида кремния на основе порошка кремния и углеродосодержащего материала (шунгит) путем его высокотемпературного нагрева в инертной среде, нагрев ведут до температуры 1400–2100 °С со скоростью 100–2000 град/мин и выдерживают при этой температуре в течение 5–30 мин, затем полученный материал охлаждают в инертной среде до температуры, равной или менее 400 °С, создаются оптимальные условия для интенсивного карбидообразования с получением нановолокнистых структур кристаллического и аморфного карбидов кремния при одновременном образовании фуллеренового углерода, представляющего собой полиэдральные, сфероидальные или волокнистые полые многослойные углеродные наноструктуры с диаметром 10–400 нм и межслоевым расстоянием 0,342... 0,348 нм.

При температуре ниже 1400 °С процесс образования нановолокнистых карбидов кремния не происходит. При температуре выше 2100 °С ухудшается процесс карбидообразования, т. к. волокна карбида кремния начинают объединяться в процессе синтеза, что приводит к ухудшению качества получаемого материала. Кроме того, поддержание температуры выше 2100 °С требует больших энергетических затрат и более сложного оборудования, что приводит к существенному удорожанию получаемого материала.

При скорости нагрева менее 100 град/мин механизмы роста карбида кремния в виде нановолокон (одномерный, анизотропный рост) подавляются параллельным синтезом карбида кремния в виде зерен (трехмерный, изотропный рост), что приводит к существенному уменьшению выхода

нановолокнистых карбидов кремния в получаемом материале. При скорости нагрева выше 2000 град/мин происходит чрезмерно интенсивное течение реакций с повышенным выделением вредных газов, что вызывает нерациональное использование углерода исходной породы и ухудшает экологичность процесса. При времени выдержки исходной породы менее пяти минут процессы роста волокнистых карбидов кремния и процессы образования фуллеренового углерода не успевают завершиться, что снижает их выход. При выдержке более 30 мин не происходит существенного увеличения выходов нановолокнистых карбидов кремния и фуллереновых структур и увеличиваются энергозатраты. При охлаждении полученного материала в инертной среде до температуры свыше 400 °С и удалении материала из этой среды происходит окисление углерода, что уменьшает выход фуллеренового углерода (рисунок 3.2).

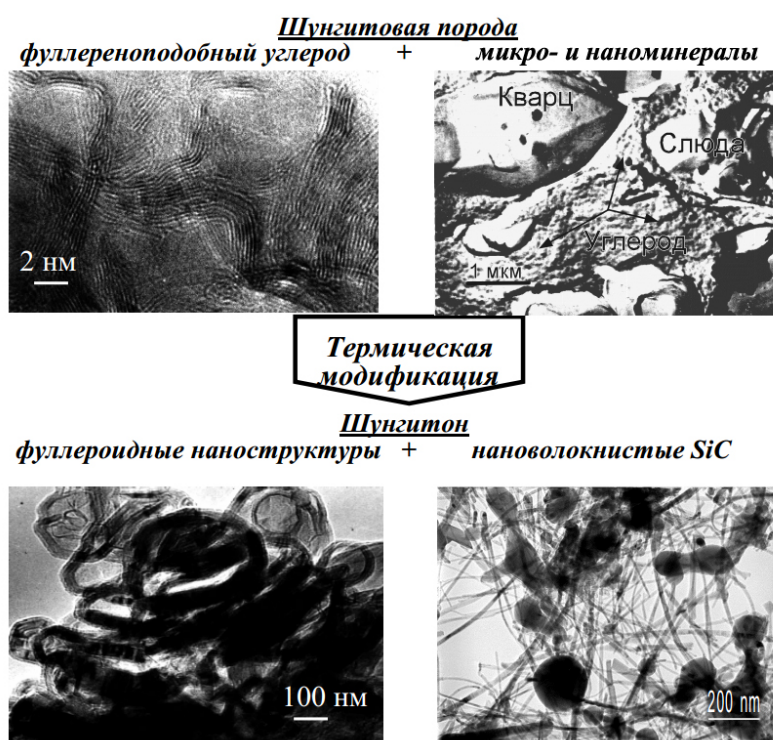


Рисунок 3.2 – Способы получения нановолокнистых карбидов кремния и фуллереновых структур [214]

В работах [215, 216] представлены результаты исследования влияния отжига порошкообразного шунгита на его экранирующие характеристики. Отжиг проводили при температурах 200 °С и 300 °С (в течение 20, 45, 60 мин), 400 °С (в течение 20 мин) и 500 °С (в течение 1, 3, 5, 20 с, 20 мин). Результаты исследований показали, что практически независимо от выбранного режима отжига порошка шунгита значение коэффициента передачи в диапазоне частот 8–11,5 ГГц уменьшается по сравнению с исходным материалом до –11... –16 дБ. Термическая обработка порошкообразного шунгита позволяет

получить низкое значение коэффициента отражения шунгита, причем наиболее оптимальным режимом обработки является режим с температурой 500 °С при времени отжига 3 с, что позволяет уменьшить коэффициент отражения с –9 дБ до –15 дБ при практически неизменном коэффициенте передачи (–16 дБ) [150].

3.1.2 Влияние воздушной среды в отжиговой камере на экранирующие свойства наноструктурированного шунгита

Для исследования влияния высокой температуры и окислительной среды в отжиговой камере на экранирующие ЭМИ свойства наноструктурированного шунгита были изготовлены образцы, представляющие собой порошкообразный шунгит с размером фракции не более 20 мкм, подвергнутый термообработке при температуре 900 °С в течение 2 ч.

На рисунке 3.3 представлены цифровые фотографии порошка шунгита до и после термообработки на воздухе. Рисунок 3.3, а характеризуется крупными светлыми частицами с черными компонентами, на рисунке 3.3, б преобладают черные частицы с белыми компонентами, что объясняется удалением углерода из состава порошка шунгита вследствие термообработки и образованием новых силикатных веществ [217, 218].

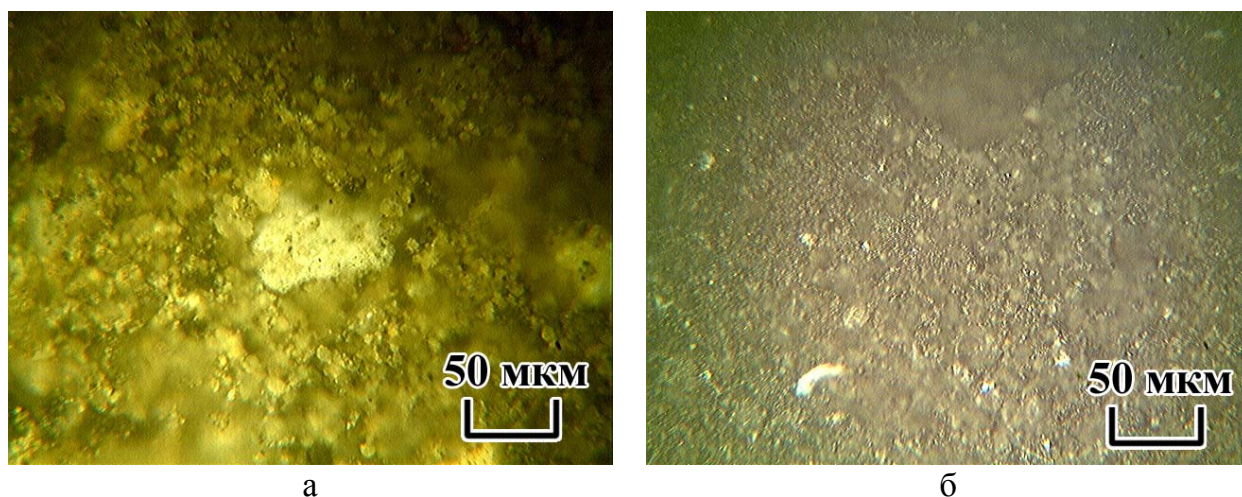


Рисунок 3.3 – Цифровая фотография порошкообразного шунгита, подвергнутого термообработке на воздухе (а), и исходного наноструктурированного шунгита (б)

Был проведен рентгенофазовый анализ порошка наноструктурированного шунгита до и после термообработки по методике, представленной в разделе 2.4, полученные дифрактограммы представлены на рисунке 3.4. В таблице 3.1 приведены вещества, определенные вследствие рентгенофазового анализа, и их примерное процентное содержание в порошке шунгита.

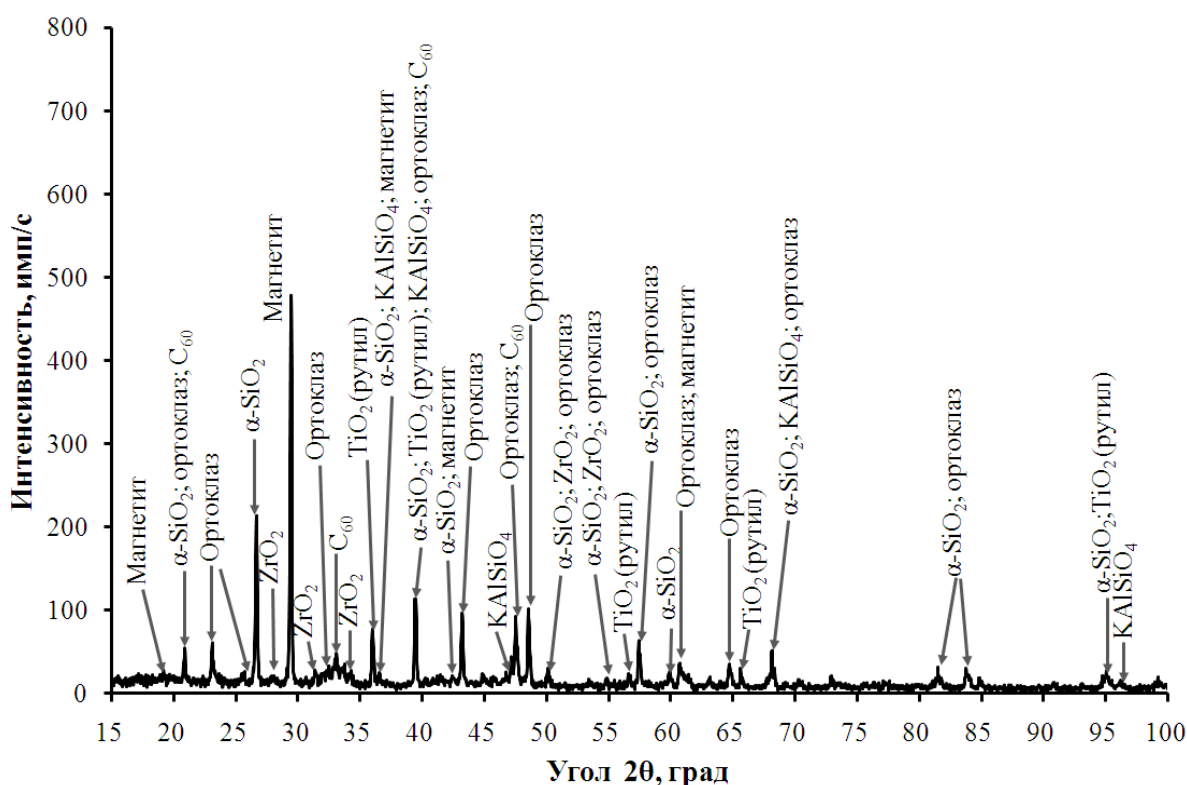


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма шунгита, подвергнутого термообработке на воздухе при температуре 900 °С

Как видно из таблицы 3.1, в результате термообработки на воздухе в течение 2 ч при температуре 900 °С углерод практически полностью переходит в аморфную форму, однако углерод сохраняется в форме C_{60} (0,8 %). При обычных условиях углерод химически инертен, при высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства. Химическая активность убывает при температурах выше 300–500 °С с образованием двуокси углерода (CO_2) и окиси углерода (CO) [219].

В результате рентгенофазового анализа в отожженном порошке шунгита практически не обнаружено мусковита ($KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$), при температуре 900 °С вода испаряется и мусковит переходит в ортоклаз ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), массовая доля которого составляет 68,8 % в полученном порошке.

Ортоклаз ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) – широко распространенный породообразующий минерал из класса силикатов, одна из разновидностей полевых шпатов (калиевый полевой шпат). В состав ортоклаза входят окись калия (K_2O) – 16,9 %, окись алюминия (Al_2O_3) – 18,4 %, двуокись кремния (SiO_2) – 64,7 %, также часто присутствует несколько процентов окиси натрия (Na_2O). Твердость ортоклаза составляет 6... 6,5, удельный вес 2,55... 2,58. Плавится при температуре 1170 °С, распадаясь на твердый лейцит и жидкое стекло, полное расплавление наступает при 1450 °С. Ортоклаз встречается главным образом в кислых, частью в средних по кислотности изверженных породах. При этом они гораздо чаще встречаются в более

высокотемпературных эффузивных изверженных породах. Изредка ортоклаз находится в виде совершенных кристаллов, представляющих собой чистый, прозрачный, слегка желтоватый камень. Растворяется в азотной кислоте. В чистом виде является сырьем для производства стекла и керамики [220].

Таблица 3.1 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа шунгита, подвергнутого термообработке на воздухе

Название вещества	Химическая формула	Номер записи в базе данных COD	Массовая доля в шунгите до термообработки, %	Массовая доля в шунгите после термообработки, %
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	96-900-0312	0	68,8
Диоксид кремния	SiO_2	96-101-1173	50,1	8,6
Углерод	C	96-901-2231	11,3	0
Фуллерен	C_{60}	96-901-1581	18,8	0,9
Мусковит	$KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$	96-101-1050	7,7	0
Оксид циркония	ZrO_2	96-900-7449	1,1	5,8
Пеллиит	$CaMg_{0,22}Ba_2Al_{0,2}Fe_{1,48}Mn_{0,18}Zn_{0,12}Si_{5,8}O_{17}$	96-900-0483	3,0	0
Карбонат железа	$FeCO_3$	96-500-0037	0,5	0
Магнетит	$Ca_{0,01}Mg_{0,06}Al_{0,05}Fe_{2,1}Mn_{0,02}V_{0,01}Ti_{0,74}Si_{0,01}O_4$	96-900-4157	4,4	10,9
Кальсилит	$KAlSiO_4$	96-900-9435	0,2	2,4
Рутил	TiO_2	96-900-7433	1,2	2,5
Анализ	TiO_2	96-900-8214	1,7	0

При температуре 900 °С диоксид кремния (SiO_2) взаимодействует с различными оксидами, в результате термообработки массовая доля диоксида кремния уменьшилась до 8,6 % и увеличилась массовая доля магнетита (до 10,9 %) и кальсилита (до 2,4 %). Оксид циркония до температуры 1172 °С сохраняет свою модификацию, поэтому вследствие термообработки его массовая доля в порошке шунгита не уменьшилась. При температуре 800–850 °С анатаз переходит в рутил, поэтому его не было обнаружено в отожженном порошке шунгита, массовая доля рутила увеличилась до 2,5 %.

Карбонат железа (FeCO_3) разлагается при температуре более 490°C и его в отожженном порошке обнаружено не было [218, 221].

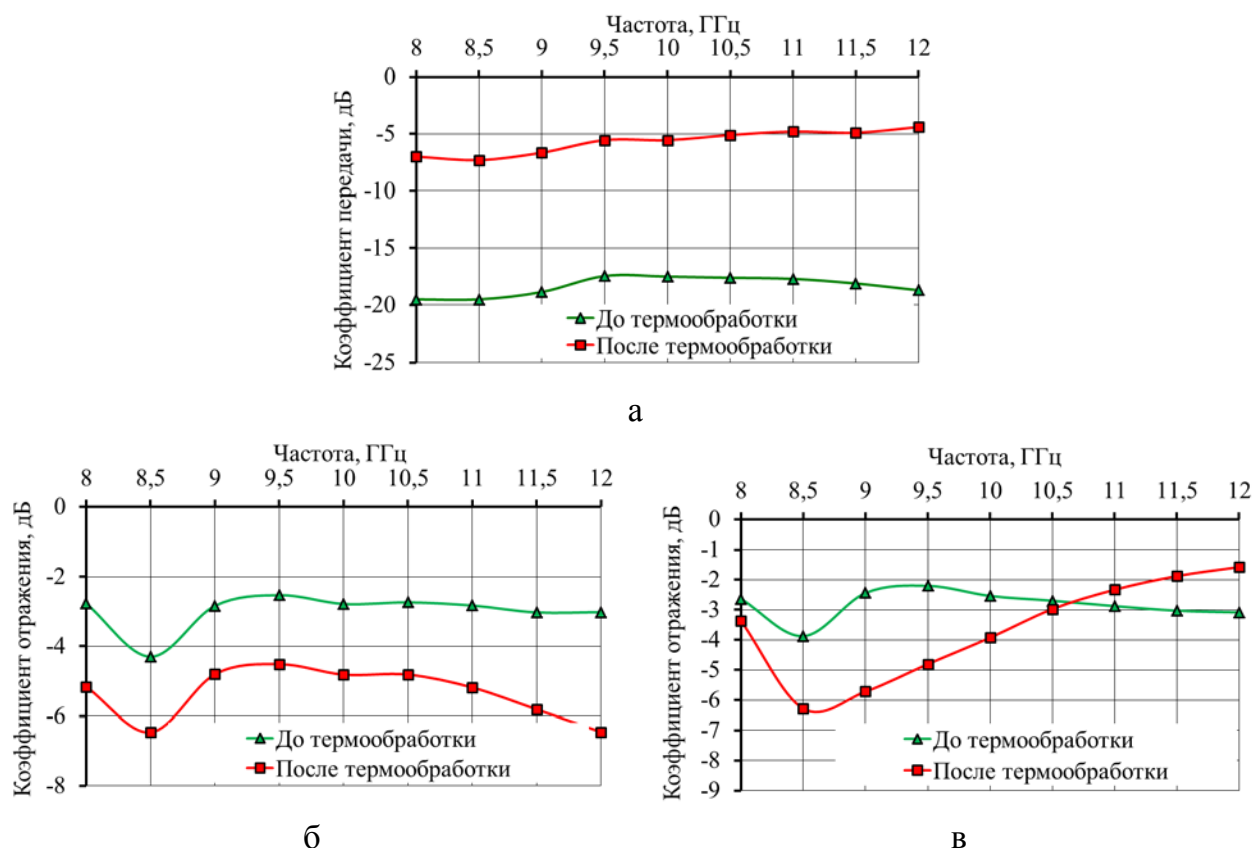


Рисунок 3.5 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи (а), коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б), коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания (в) в диапазоне частот 8–12 ГГц для исходного шунгита и шунгита, подвергнутого термообработке на воздухе

В результате анализа измерений экранирующих характеристик порошка шунгита до и после термообработки в окислительной среде установлено, что коэффициент передачи увеличивается более чем на 12 дБ (рисунок 3.5), при этом коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, уменьшается на 2 дБ (в режиме короткого замыкания коэффициент отражения уменьшается на 1–2 дБ), за счет перехода углерода в аморфную форму, уменьшения процентного содержания оксидов металлов в составе порошка [217].

3.1.3 Влияние среды с добавлением хлорида аммония в отжиговой камере на экранирующие свойства шунгита

Хлорид аммония, или нашатырь, NH_4Cl применяется при паянии, т. к. он способствует удалению с поверхности металла оксидных пленок, благодаря

чему припой хорошо пристает к металлу. При соприкосновении сильно нагретого металла с хлоридом аммония оксиды, находящиеся на поверхности металла, либо восстанавливаются, либо переходят в хлориды. Последние, будучи более летучи, чем оксиды, удаляются с поверхности металла [32]. Термообработка в среде с добавлением хлорида аммония производится с целью удаления оксидов металлов из шунгита и исследования изменений в экранирующих характеристиках полученного порошка.

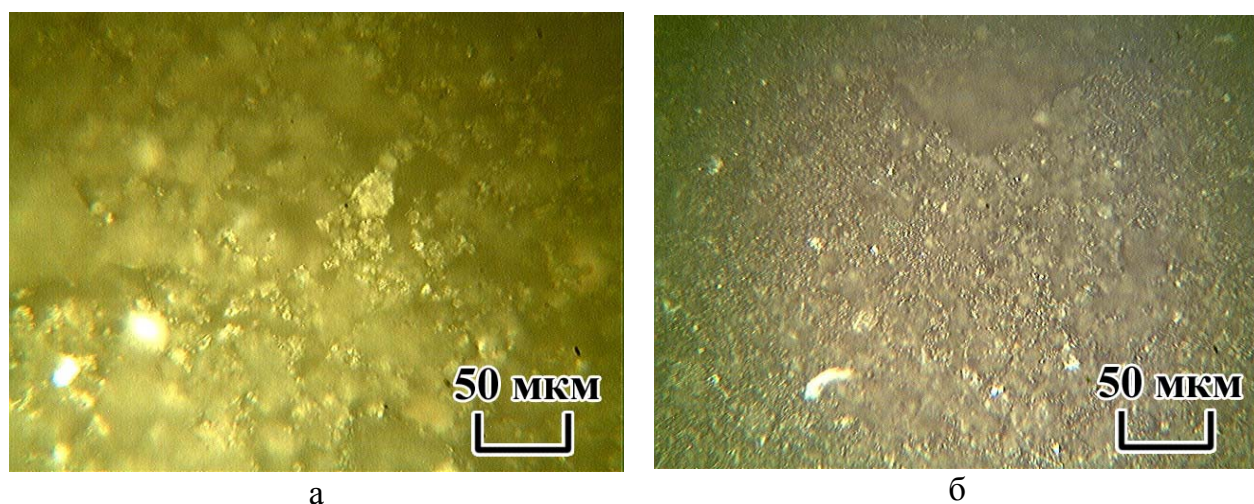


Рисунок 3.6 – Цифровая фотография порошкообразного шунгита, подвергнутого термообработке в среде с добавлением хлорида аммония (а), и исходного наноструктурированного шунгита (б)

На рисунке 3.6 представлены цифровые фотографии порошка шунгита до и после термообработки в среде с добавлением хлорида аммония, на которых видно, что после термообработки появляется больше белых частиц, соответствующих образованию новых силикатов или слюд, и меньше черных, что объясняется удалением углеродных составляющих из структуры шунгита вследствие воздействия высоких температур [217, 218].

В результате рентгенофазового исследования порошка шунгита до и после термообработки (рисунок 3.7), определен химический состав шунгита в программе для идентификации рентгенодифракционных максимумов веществ – МАТЧН!. Фазы веществ, полученных на основе исследования термообработанного порошка шунгита, приведены в таблице 3.2, также в таблице представлено сравнение примерной массовой доли веществ в порошке исходного шунгита и шунгита, подвергнутого термообработке.

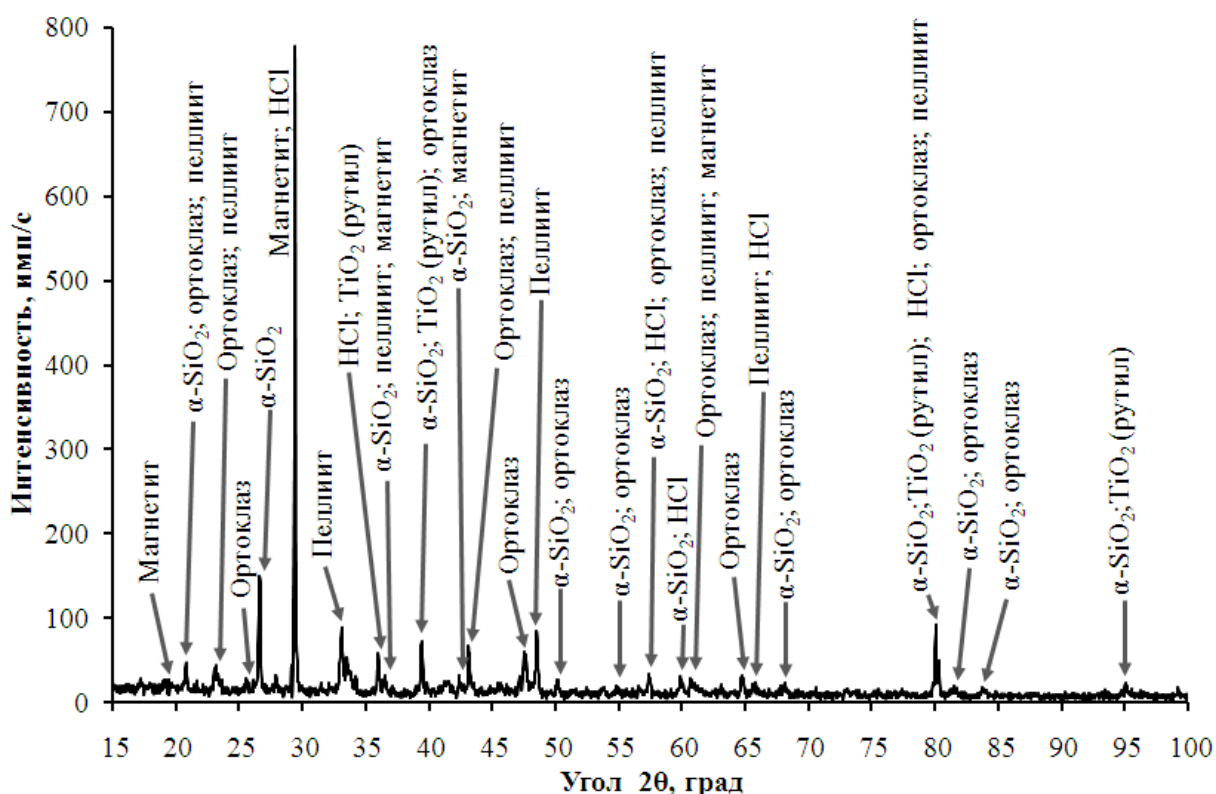


Рисунок 3.7 – Дифрактограмма порошкообразного шунгита, подвергнутого термообработке в среде хлорида аммония при температуре 900 °С

Как видно из таблицы 3.2, под действием среды хлорида аммония при высокой температуре произошло удаление оксидов металлов (анатаз, оксид циркония, диоксид кремния), углерод перешел в аморфное состояние, а вследствие разложения других веществ образовался ортоклаз (массовая доля 21,5 %), преимущественно это вызвано потерей воды в слюдах, так например мусковит при температуре выше 850 °С теряет воду, в исходном шунгите мусковита было 7,7 %. Также увеличилась массовая доля магнетита (34,9 %), пеллита (8,8 %) и рутила (8,4 %) за счет удаления других веществ из состава вещества и перерасчета состава [218, 222].

Для образцов экспериментально получены значения коэффициентов передачи и отражения в диапазоне частот 8–12 ГГц (рисунок 3.8). Необходимо отметить, что коэффициент отражения шунгита, подвергнутого термической обработке, уменьшался на 2–4 дБ в режиме согласованной нагрузки, при этом коэффициент передачи увеличивается на 11... 12,8 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц, что объясняется удалением оксидов металлов из состава шунгита [223].

Таблица 3.2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа шунгита, подвергнутого термообработке в среде хлорида аммония с помощью программы MATCH!

Название вещества	Химическая формула	Номер записи в базе данных COD	Массовая доля в шунгите до термообработки, %	Массовая доля в шунгите после термообработки, %
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	96-900-0312	0	21,5
Соляная кислота	HCl	96-101-0389	0	8,6
Диоксид кремния	SiO_2	96-101-1173	50,1	16,7
Углерод	C	96-901-2231	11,3	0
Фуллерен	C_{60}	96-901-1581	18,8	0
Мусковит	$KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$	96-101-1050	7,7	0
Оксид циркония	ZrO_2	96-900-7449	1,1	0
Пеллиит	$CaMg_{0,22}Ba_2Al_{0,2}Fe_{1,48}Mn_{0,18}Zn_{0,12}Si_{5,8}O_{17}$	96-900-0483	3,0	8,8
Карбонат железа	$FeCO_3$	96-500-0037	0,5	0
Магнетит	$Ca_{0,01}Mg_{0,06}Al_{0,05}Fe_{2,1}Mn_{0,02}V_{0,01}Ti_{0,74}Si_{0,01}O_4$	96-900-4157	4,4	34,9
Кальсилит	$KAlSiO_4$	96-900-9435	0,2	0
Рутил	TiO_2	96-900-7433	1,2	8,4
Анатаз	TiO_2	96-900-8214	1,7	0

При измерениях в режиме короткого замыкания коэффициент отражения увеличился на 0,5...1 дБ, что говорит о том, что часть электромагнитной волны не поглощается шунгитом, отожженным в среде с хлоридом аммония, из-за отсутствия углеродных составляющих, а отражается от металлического отражателя и изменение химического состава вследствие термообработки не влияет на отражательную способность шунгита.

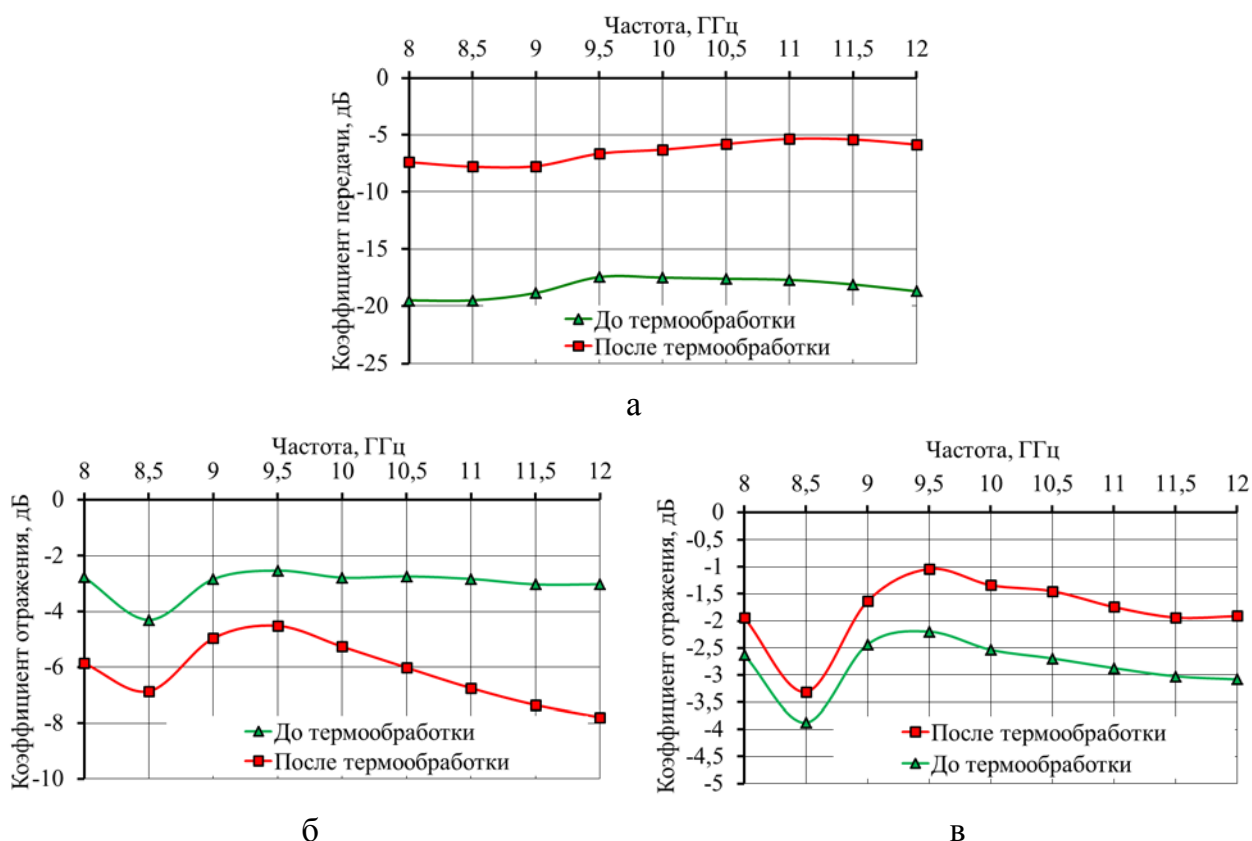


Рисунок 3.8 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи (а), коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б), коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания (в) в диапазоне частот 8–12 ГГц для исходного шунгита и шунгита, подвергнутого термообработке в среде с хлоридом аммония

3.1.4 Влияние вакуумной среды в отжиговой камере на экранирующие свойства шунгита

На цифровой фотографии шунгита (рисунок 3.9, б) видны темные частицы, которые представляют собой углерод, и светлые компоненты, представляющие кварц с примесью слюды и карбонатов. На рисунке 3.9, а светлых частиц значительно больше, чем черных компонентов, что говорит об увеличении в составе шунгита в результате термической обработки в вакууме содержания слюды и карбонатов за счет перераспределения α -кварца (SiO_2), размер частиц которых увеличивается до 2–3 мкм, за счет этого структура шунгита приобретает более шероховатую и разрыхленную поверхность [217, 218].

Проведен рентгенофазовый анализ порошка исходного шунгита и шунгита, подвергнутого термообработке в вакууме (рисунок 3.10). На основе исследования полученного при термообработке вещества были определены фазы веществ, приведенных в таблице 3.3, также в таблице представлено

сравнение примерного содержания веществ в порошке исходного шунгита и шунгита, подвергнутого термической обработке в вакууме.

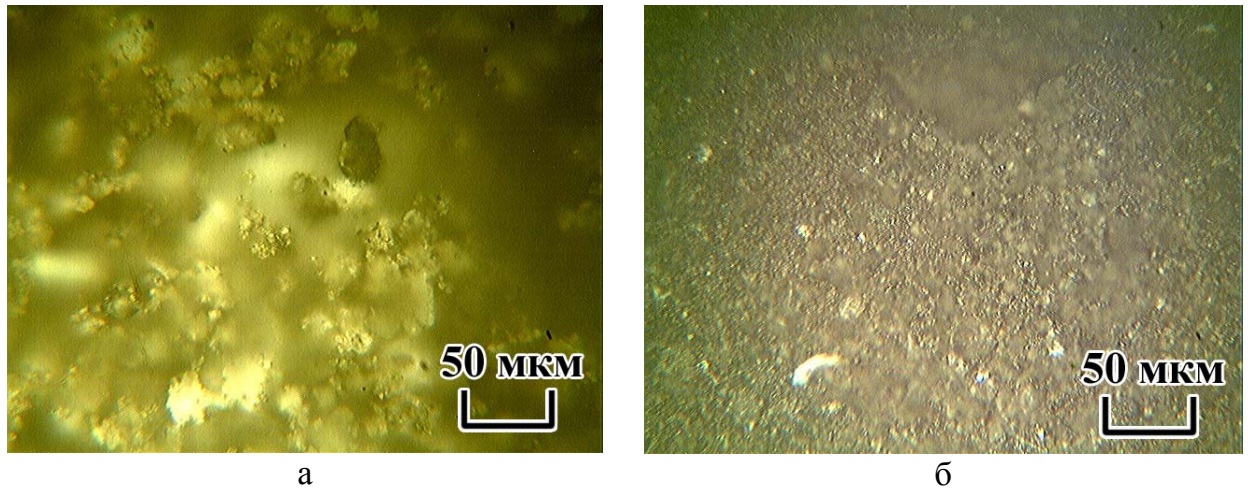


Рисунок 3.9 – Цифровая фотография порошкообразного шунгита, подвергнутого термообработке в вакууме (а), и исходного наноструктурированного шунгита (б)

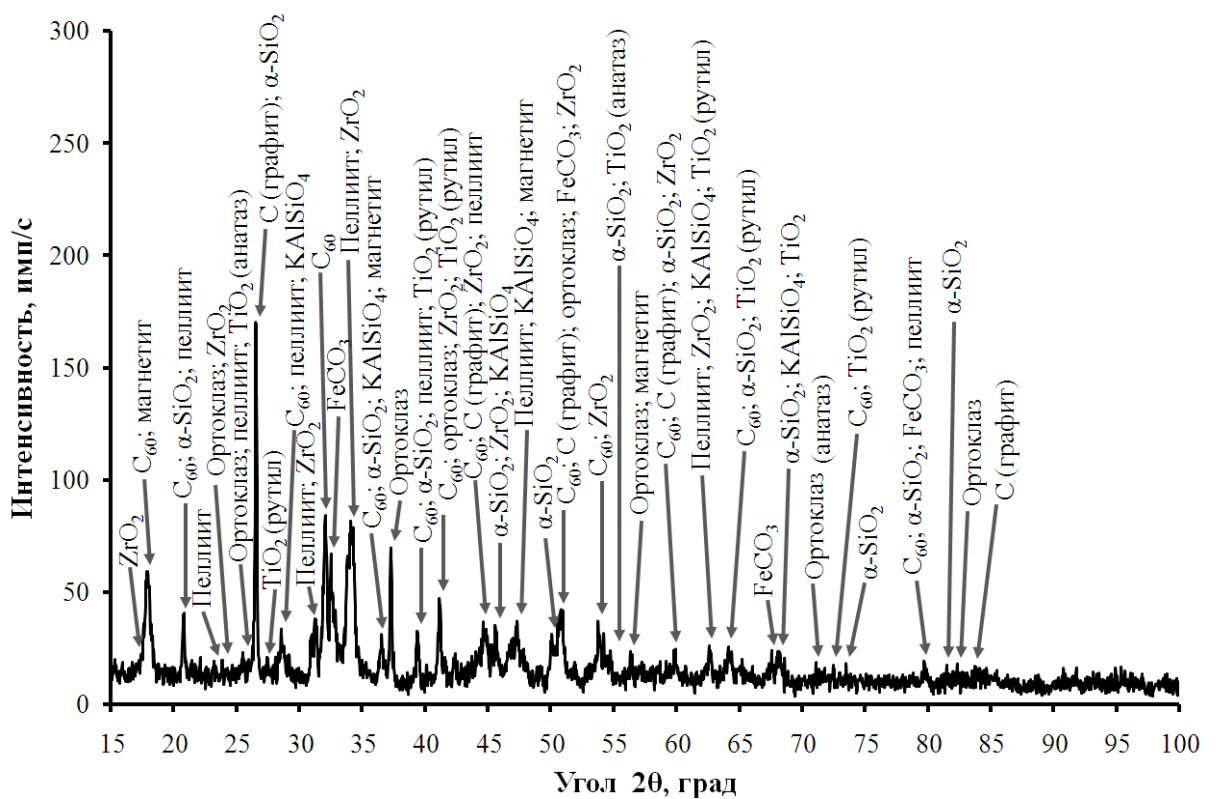


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма шунгита, подвергнутого термообработке в вакууме при температуре 900 °С

Таблица 3.3 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа шунгита, подвергнутого термообработке в вакууме с помощью программы МАТСН!

Название фазы	Химическая формула	Номер записи в базе данных COD	Массовая доля в шунгите до термообработки, %	Массовая доля в шунгите после термообработки, %
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	96-900-0312	0	13,8
Диоксид кремния (α -кварц)	SiO_2	96-101-1173	50,1	14,1
Углерод (графит)	C	96-901-2231	11,3	21,1
Фуллерен	C_{60}	96-901-1581	18,8	25,2
Мусковит (слюда)	$KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$	96-101-1050	7,7	0
Оксид циркония	ZrO_2	96-900-7449	1,1	3,4
Пеллиит	$CaMg_{0,22}Ba_2Al_{0,2}Fe_{1,48}Mn_{0,18}Zn_{0,12}Si_{5,8}O_{17}$	96-900-0483	3,0	6,6
Карбонат железа	$FeCO_3$	96-500-0037	0,5	11,2
Магнетит	$Ca_{0,01}Mg_{0,06}Al_{0,05}Fe_{2,1}Mn_{0,02}V_{0,01}Ti_{0,74}Si_{0,01}O_4$	96-900-4157	4,4	0,8
Кальсилит	$KAlSiO_4$	96-900-9435	0,2	2,2
Рутил	TiO_2	96-900-7433	1,2	0,8
Анатаз	TiO_2	96-900-8214	1,7	0,8

В результате рентгенофазового анализа можно сделать вывод об увеличении в химическом составе вещества углерода (C) и фуллерена (C_{60}) на 9,8 % и 6,4 % соответственно, что говорит о сохранении углеродом кристаллической формы в результате термообработки. При воздействии температуры 900 °C α -кварца (SiO_2) взаимодействует с различными оксидами образуются силикаты, вследствие этого значительно уменьшилась массовая доля α -кварца (SiO_2) на 36 % в отожженном шунгите, но увеличилось содержание таких слюд, как пеллиит (6,6 %) и кальсилит (2,2 %), а также образовалось новое вещество – ортоклаз с массовой долей 13,8 %, что

свидетельствует о взаимодействии данных веществ с диоксидом кремния (SiO_2) и мусковитом ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$), который не был обнаружен в шунгите после термообработки, при температуре выше 850°C в мусковите ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$) испаряется вода.

Как видно из таблицы 3.3, значительно уменьшилась массовая доля рутила и анатаза (TiO_2), анатаз подвергнутый температуре более 800°C , гидролизуется по месту остаточных гидроксильных групп на поверхности по схеме $\text{Ti-OH} \rightarrow \text{Ti}^+ + \text{OH}^-$ и заряжается положительно, а рутил – по схеме $\text{Ti-OH} \rightarrow \text{Ti}^+ + \text{OH}^-$ и заряжается отрицательно [224]. Также уменьшается массовая доля магнетита на 3,7 %, что объясняется выделением оксидов железа при температуре более $500\text{--}600^\circ\text{C}$, в соответствии с чем увеличивается массовая доля карбоната железа (FeCO_3) на 10,7 %. Температура плавления оксида циркония (ZrO_2) составляет 2900°C , поэтому увеличение его процентного содержания, как и углерода (C) и фуллерена (C_{60}), можно объяснить перераспределением содержания других элементов в структуре отожженного шунгита [225].

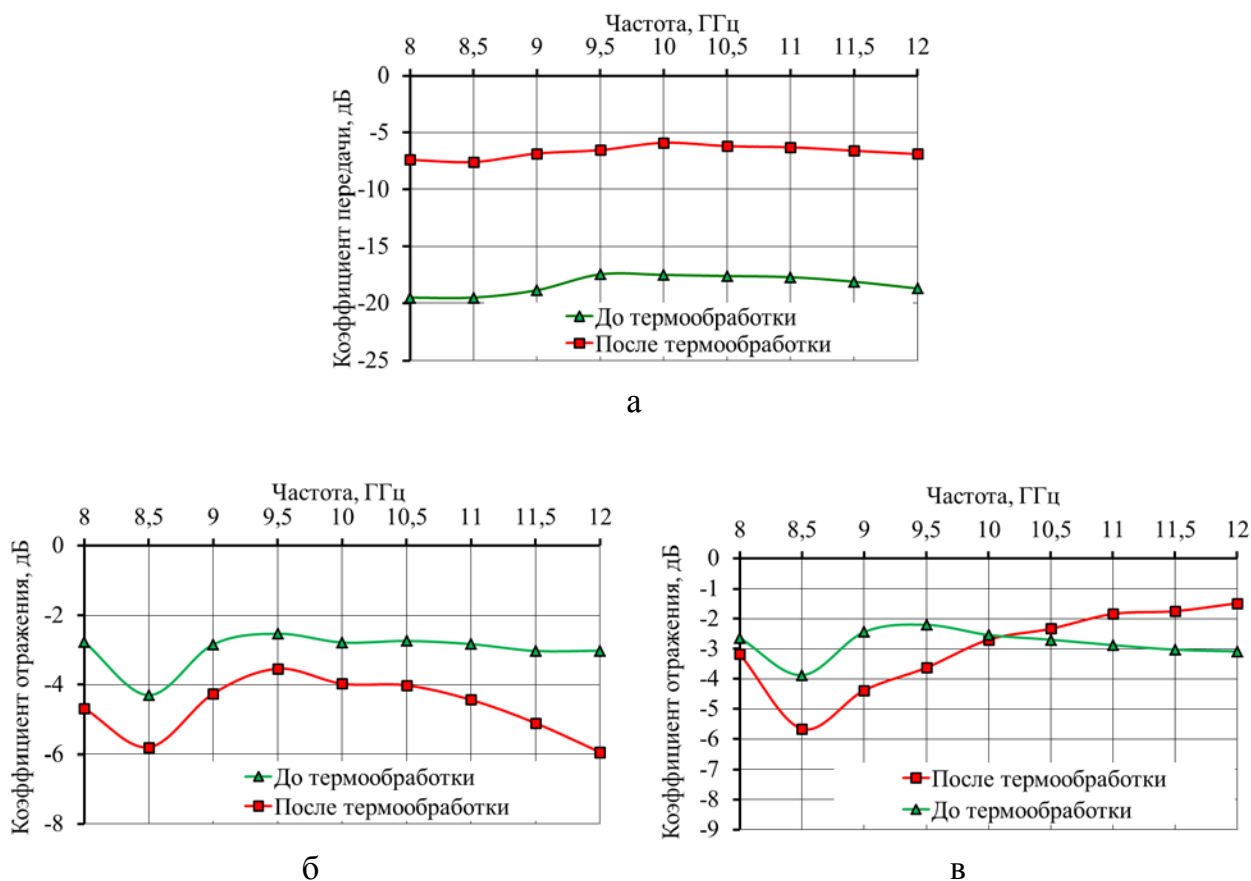


Рисунок 3.11 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи (а), коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б), коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания (в), в диапазоне частот 8–12 ГГц при термообработке шунгита в вакууме

В результате проведенных измерений экранирующих характеристик было обнаружено, что шунгит, подвергнутый термообработке в вакууме, уменьшает ослабление ЭМИ, т. к. коэффициент передачи увеличивается на 11–12 дБ (рисунок 3.11), что объясняется изменением структуры шунгита, возникновением крупных частиц слюд (3–4 мкм) [218, 221, 226]. Коэффициент отражения снижается на 2 дБ, измеренный в режиме согласованной нагрузки и в режиме короткого замыкания, за счет взаимодействия α -кварца (SiO_2) с различными оксидами и образования новых силикатов (ортоклаз). Для частотных характеристик коэффициентов отражения наблюдается резонансный эффект на частоте 8,5 ГГц, который может быть объяснен содержанием металлов в структуре шунгита и их влиянием на отражение ЭМИ.

3.1.5 Влияние термообработки порошка шунгита на изменение его проводимости

Измерение удельного сопротивления порошков шунгита, подвергнутых термообработке в разных условиях, проводилось в соответствии с ГОСТ 4668–75 «Материалы углеродные. Метод измерения удельного электрического сопротивления порошка». Сущность метода заключается в измерении падения напряжения на участке углеродистого материала с крупностью зерен до 0,4 мм, заключенного в матрице между двумя пуансонами при прохождении постоянного тока. Для проведения испытания применяют установку УЭСП–1, состоящую из рычажно-винтового пресса, обеспечивающего давление 6,12 МПа (60 кгс/см²) и матрицы с сечением 200 мм², расстояние между токовыми зондами – 18 мм.

Расчет удельного электрического сопротивления (ρ) производится по формуле:

$$\rho = \frac{R_{\text{изм}} \cdot S}{l}, \text{ Ом} \cdot \text{ м}, \quad (3.1)$$

где $R_{\text{изм}}$ – измеренное значение сопротивления, Ом;
 S – площадь электродов, м²;
 l – расстояние между электродами, м [227].

Удельная проводимость вычисляется по формуле

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \text{ См/м}. \quad (3.2)$$

Насыпная плотность r_n порошков шунгита вычисляется по формуле:

$$r_n = \frac{m_o - m_c}{V_c}, \text{ кг/м}^3, \quad (3.3)$$

где m_o – масса мерного сосуда с порошком шунгита, кг;

m_c – масса мерного сосуда, кг [228];

V_c – объем сосуда, м³.

Таблица 3.4 – Результаты измерения удельного сопротивления порошков шунгита, подвергнутых термообработке в разных условиях

Образцы	$R_{изм}$, Ом	ρ , Ом·м	σ , См/м	$r_n \cdot 10^4$, кг/м ³
Исходный порошок шунгита	$20 \cdot 10^3$	327	$3 \cdot 10^{-3}$	1,8
Шунгит, подвергнутый термообработке в вакууме	$7,8 \cdot 10^6$	$1,27 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	1,5
Шунгит, подвергнутый термообработке на воздухе	$21,4 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	1,9
Шунгит, подвергнутый термообработке в среде хлорида аммония	$77 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$	$7,9 \cdot 10^{-10}$	1,5

Как видно из таблицы 3.4 проводимость исходного порошка шунгита составляет $3 \cdot 10^{-3}$ См/м, при его термообработке в вакууме проводимость шунгита снижается до значения $7,8 \cdot 10^{-6}$ См/м, при его термообработке на воздухе и в среде хлорида аммония – $2,8 \cdot 10^{-9}$ См/м и $7,9 \cdot 10^{-10}$ См/м при насыпной плотности $1,5 \cdot 10^4 \dots 1,9 \cdot 10^4$ кг/м³.

3.2 Шунгитосодержащие композиционные материалы

3.2.1 Шунгитосодержащие композиционные материалы на основе эмалевой краски

Разработка радиопоглощающего состава шунгитосодержащей краски проводилась в несколько этапов. На первом этапе были изготовлены образцы краски и наноструктурированного шунгита в разных пропорциях с разной толщиной (№ 1 – 0,4 мм и № 6 – 2,7 мм), на следующих этапах в краску также добавлялись титаномагнетит ($Fe_{2,25}O_4Ti_{0,75}$), силикагель, диоксид титана (TiO_2). В качестве краски использовалась эмаль ПФ-115 ГОСТ 6465–6. Диоксид титана (TiO_2) широко используют для изготовления поглотителей электромагнитного излучения, обладающих высокой эффективностью. Силикагель представляет

собой твердый гидрофильный сорбент пористого строения с развитой внутренней поверхностью.

В таблице 3.4 представлены массовые доли используемых в качестве добавок краски веществ, образцы № 1 – № 5 имели слой краски размером 0,4 мм, образцы № 6 – № 9 – слой толщиной 3 мм.

На рисунке 3.12 представлены частотные зависимости коэффициента отражения образцов разной толщины и состава.

Краска марки ПФ–115, нанесенная на лист алюминия, обладает коэффициентом отражения $-0,25$ дБ, что говорит о полном отражении электромагнитных волн. Для придания поглощающих свойств краске был добавлен порошок наноструктурированного шунгита с размером фракций до 20 мкм (образец № 2), при этом коэффициент отражения уменьшился на 1... 2,2 дБ с резонансом на частоте 9 ГГц, характерным для порошка шунгита, обусловленным углеродной структурой минерала.

Таблица 3.5 – Состав исследуемых образцов

Номер образца	Массовая доля, %					Толщина, мм
	краски	шунгита	титано-магнетита	TiO ₂	силикагеля	
1	100	–	–	–	–	0,08
2	50	50	–	–	–	0,18
3	50	25	25	–	–	0,53
4	40	20	20	20	–	0,24
5	40	15	15	15	15	0,56
6	50	50	–	–	–	2,15
7	50	25	25	–	–	2,31
8	40	20	20	20	–	2,48
9	40	15	15	15	15	2,33

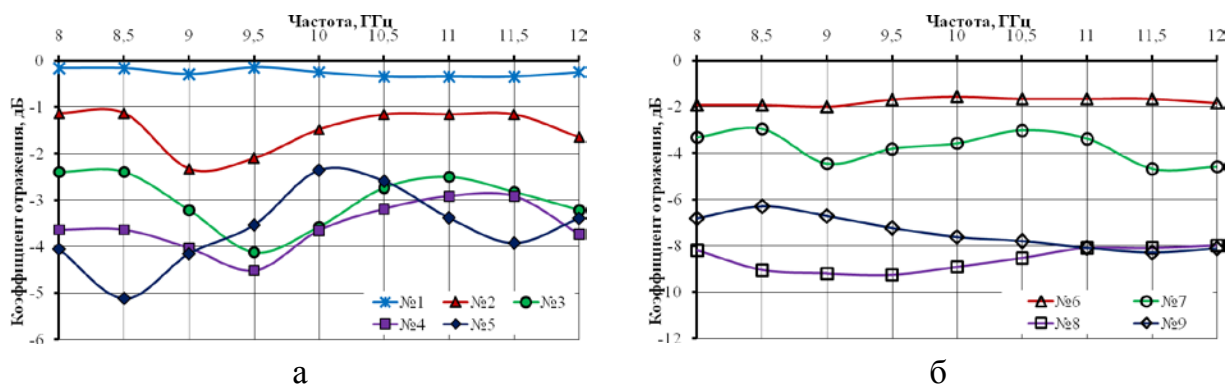


Рисунок 3.12 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ образцами краски

В случае увеличения толщины слоя краски до 3 мм (образец № 6), коэффициент отражения имеет равномерный характер и значение -2 дБ. При добавлении в шунгитосодержащую краску магнитного порошка (образец № 3) коэффициент отражения уменьшается до $-2,5... -4,2$ дБ, при увеличении толщины слоя коэффициент отражения составляет $-3... -4,5$ дБ (образец № 7), что объясняется высокой магнитной проницаемостью магнитного порошка. При добавлении силикагеля или диоксида титана (образец № 4, № 5) характеристика коэффициента отражения с учетом погрешности измерений существенно не изменяется, т. к. данные вещества увеличивают экранирующие электромагнитные поля свойства только при большом количестве свободной воды. Однако при изменении толщины слоя краски (образцы № 8, № 9) коэффициент отражения уменьшается до $-6,2... -8$ дБ вследствие увеличения оксидов кремния и оксидов титана, расположенных на расстоянии $0,5$ нм друг от друга [229].

В результате исследований частотных характеристик коэффициентов отражения в диапазоне $8-12$ ГГц представленных образцов выявлено, что при добавке в краску порошка шунгита, магнитного порошка и силикагеля коэффициент отражения имеет минимальное значение $-8... -9$ дБ и коэффициент передачи меньше -35 дБ, краска с таким составом может быть использована в качестве радиопоглощающего покрытия военных подвижных объектов.

3.2.2 Шунгитосодержащие композиционные материалы на основе огнезащитных красок

При проектировании и создании экранирующих электромагнитное излучение (ЭМИ) помещений должны использоваться строительные материалы, изделия и конструкции, обеспечивающие соблюдение требований безопасности, а именно механической прочности и устойчивости, пожарной безопасности, гигиены, защиты здоровья человека, охраны окружающей среды и т. д. [230]. Для создания таких помещений могут использоваться отделочные материалы, представляющие собой связующее с электропроводящими наполнителями, в качестве которых чаще всего используют порошки металлов и углерода. Для связывания частиц порошков могут применяться краски, отделочные смеси и другие материалы. Связующие материалы предназначены для формирования однородной структуры, придания адгезии и задания механической прочности покрытия. Экранирующие характеристики композиционных материалов определяются концентрацией, размерностью и структурой используемого порошкового наполнителя, однако повышение содержания порошка сверх определенной пороговой величины приводит к

резкому ухудшению механических характеристик и адгезии покрытия к основанию.

На настоящий момент перспективным является создание экранирующих отделочных строительных материалов на основе нанопорошкообразных наполнителей, обладающих за счет своей размерности особыми свойствами, что обеспечивает возможность управления характеристиками экранирования электромагнитного излучения и обеспечивает высокие механические характеристики получаемых покрытий. Предпочтительно использование электропроводных углеродосодержащих минералов в порошкообразном виде, которые в отличие от металлических порошков не подвержены коррозии и обладают электропроводностью [137, 231].

В работах [232, 233, 234, 235] разработаны отделочные экранирующие материалы на основе шунгита. Шунгитобетонные строительные плитки толщиной до 3 мм на основе портландцементов с хлоридом кальция ослабляют ЭМИ от 4 до 9 дБ (в диапазоне частот 10–18 ГГц), при этом коэффициент отражения составляет –9,0 дБ при размещении металлического отражателя при частотах 8–18 ГГц [232].

Уровень ослабления шунгитосодержащей полимерной краски (60 объемн. % шунгита) составляет 16 дБ, коэффициент отражения имеет значения порядка –3...–5 дБ в частотном диапазоне 8–12 ГГц и практически не изменяется при проведении измерений с металлическим отражателем [233].

В работе [152] представлены исследования экранирующих электромагнитное излучение характеристик огнезащитных силикатных красок с содержанием порошкообразного шунгита и диоксида кремния, пропитанных 40%-м раствором хлористого кальция. Такие огнезащитные покрытия ослабляют электромагнитно излучение до значений 8–10 дБ, коэффициент отражения составляет –10 дБ в диапазоне частот 0,7...18 ГГц.

Исследовались влияния добавок различных порошков на экранирующие характеристики огнезащитного покрытия на основе вододисперсионной краски с целью создания покрытия, обладающего меньшим коэффициентом передачи и отражения ЭМИ по сравнению с прототипами. Использовались такие порошки, как шунгит, титаномагнетит, силикагель, диоксид титана, технический углерод в отдельности в соотношении 1:2. Такая концентрация обеспечивает вязкую консистенцию смеси, удобную для нанесения на любые поверхности. После помола шунгита размер частиц, отделенных с помощью сита, составлял менее 20 нм. В качестве краски был выбран огнезащитный состав марки «АгниТерм М», который представляет собой суспензию пигментов, реактивных и инертных наполнителей в стабилизированной водной дисперсии синтетических полимеров с модифицирующими добавками. Огнезащитное

покрытие «АгниТерм М» обеспечивает пассивную противопожарную защиту путем образования под воздействием высокой температуры трудногорючего пенообразного термоизолирующего слоя (кокса). При сильном нагревании краска вспенивается и образует изолирующий слой в несколько сантиметров. Огнезащитный состав имеет хорошую адгезию, легко наносится, не имеет запаха [165]. Полученная смесь наносилась равномерным слоем толщиной 1,5... 2,5 мм на прессованное целлюлозное основание толщиной 1,8 мм. На рисунке 3.13 представлены частотные зависимости коэффициентов отражения и передачи огнезащитной краски с добавлением различных порошкообразных материалов.

Коэффициент передачи огнезащитной краски (рисунок 3.13, а) составляет $-1,5... -4,2$ дБ, с добавлением порошка шунгита коэффициент передачи увеличивается и составляет $-12,5... -16,1$ дБ, данные значения коэффициента передачи не отличаются от значений огнезащитной краски с добавлением сажи ($-12,5... -14,5$ дБ), что обусловлено наличием углерода в химическом составе полученной краски. При добавлении порошков силикагеля и диоксида титана коэффициент передачи имеет значения $-3,5... -5,2$ дБ и $-4,5... -5,9$ дБ соответственно. Огнезащитная краска с титаномагнетитом ослабляет электромагнитное излучение до $-9... -10,7$ дБ. Коэффициенты отражения, измеренные в режиме согласованной нагрузки, всех образцов огнезащитной краски с добавлением порошкообразных материалов практически одинаковые ($-6,1... -8,8$ дБ при добавлении шунгита, $-6,7... -7,3$ дБ при добавлении диоксида титана, $-5,8... -6,6$ дБ при добавлении силикагеля), при добавлении порошка титаномагнетита коэффициент отражения увеличивается до значений $-3,3... -3,7$ дБ (рисунок 3.13, б). В режиме короткого замыкания коэффициент отражения значительно изменился (рисунок 3.13, в), минимальным коэффициентом отражения обладает огнезащитная краска с добавлением диоксида титана ($-9,3... -13,9$ дБ) и силикагеля ($-8,5... -12,6$ дБ).

Частотная зависимость коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, для образцов огнезащитной краски с добавлением порошка шунгита ($-6,4... -7,9$ дБ) практически идентична частотным зависимостям коэффициента отражения краски с добавлением сажи или титаномагнетита ($-7,2... -8,3$ дБ и $-5,4... -7,7$ дБ соответственно). В случае добавления в краску перлита коэффициент передачи ($-2,4... -4,7$ дБ) идентичен коэффициенту передачи краски без добавок ($-1,5... -4,2$ дБ), коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания ($-8,6... -12,1$ дБ) и в режиме согласованной нагрузки ($-7,5... -8,1$ дБ) [236].

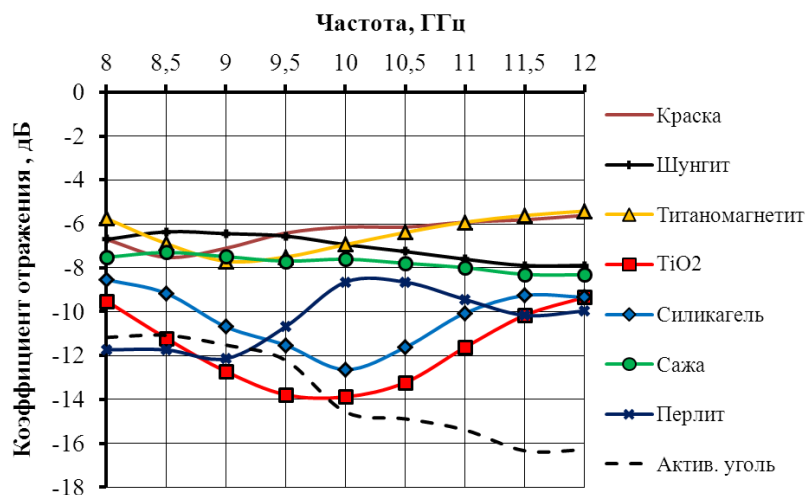
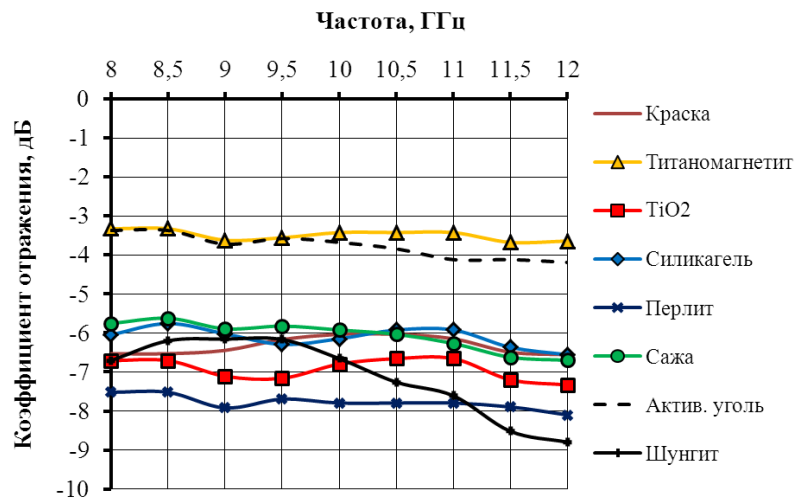
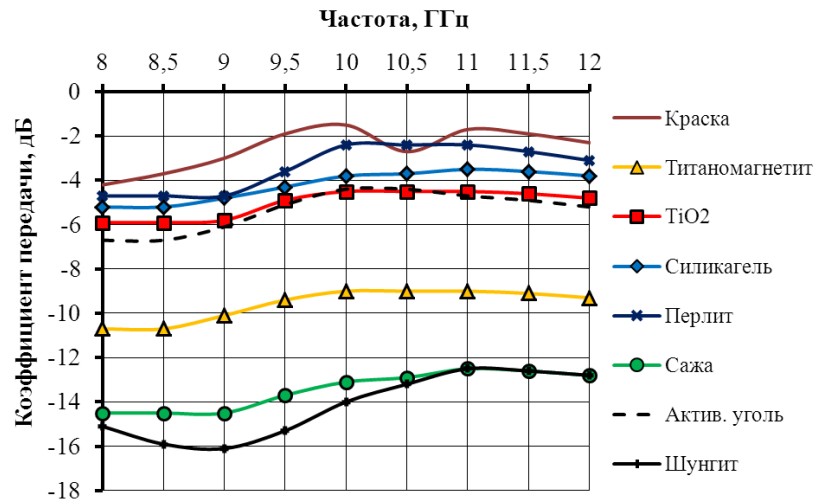


Рисунок 3.13 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи (а) и отражения ЭМИ в режиме согласованной нагрузки (б), коэффициента отражения в режиме короткого замыкания (в) для образцов огнезащитной краски с добавлением порошкообразных материалов

На рисунке 3.14 представлены результаты исследования огнезащитной краски с добавлением наноструктурированного шунгита и перлита в разных пропорциях. В таблице 3.6 представлен состав образцов. Перлит обладает большим влагопоглощением, поэтому краски было взято 66,7 % для обеспечения легкости нанесения на целлюлозное основание и прочностных характеристик краски после высыхания [237].

Таблица 3.6 – Состав исследуемых образцов и толщина слоя, нанесенного на целлюлозное основание

Номер образца	Массовая доля, %		
	краски	шунгита	перлита
1	66,7	3,3	30,0
2	66,7	6,7	26,7
3	66,7	10,0	23,3
4	66,7	13,3	20,0
5	66,7	16,7	16,7

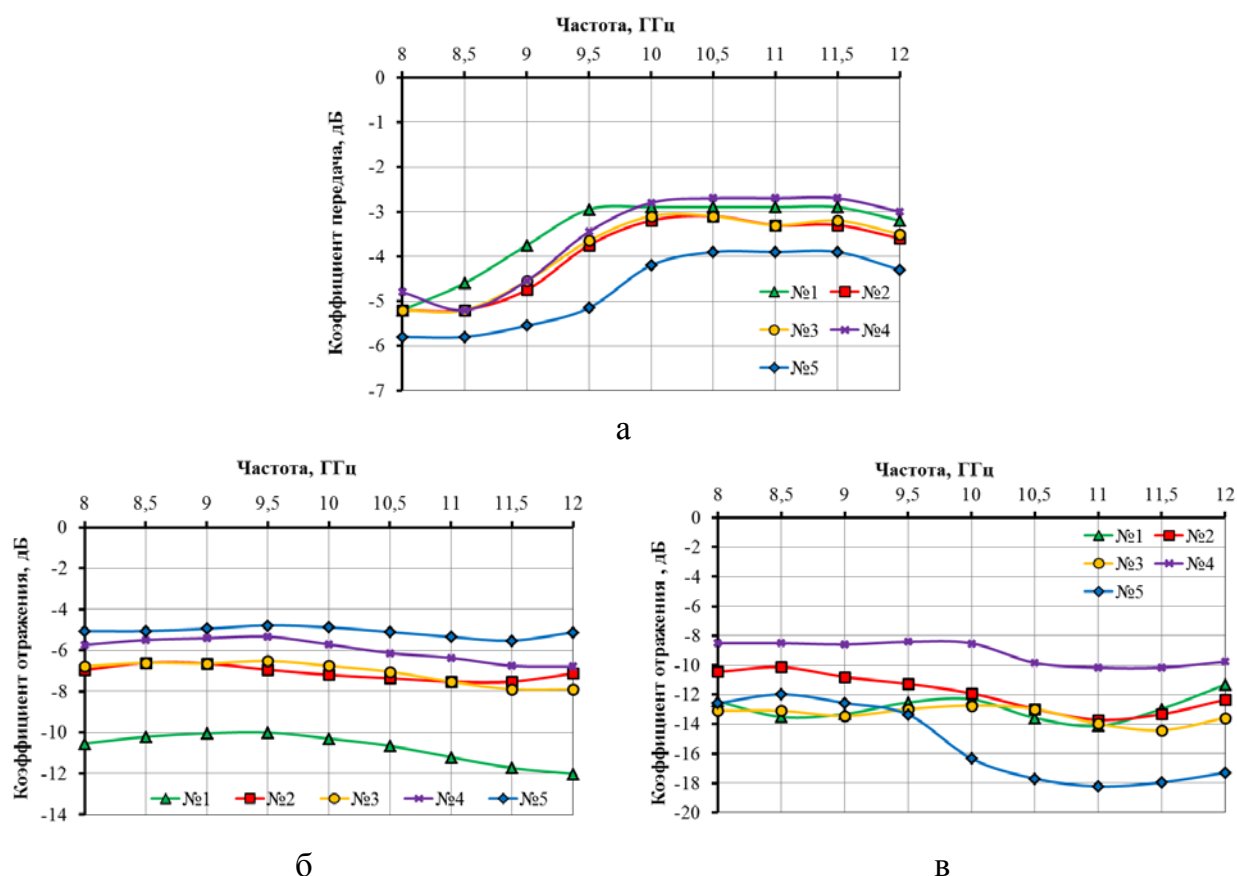


Рисунок 3.14 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи (а) и отражения ЭМИ, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б), коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания (в), для образцов огнезащитной краски с добавлением наноструктурированного шунгита и перлита

Коэффициент передачи образцов несущественно изменяется при изменении процентного содержания наноструктурированного шунгита и перлита в краске, однако наименьший коэффициент передачи составляет $-3,9... -5,8$ дБ (образец № 5 с массовой долей шунгита 16,7 %). Коэффициент отражения уменьшается с увеличением массовой долей шунгита, однако при нанесении краски на металлическую поверхность минимальным коэффициентом отражения ($-11,9... -18,2$ дБ) характеризуется образец № 5 (массовой долей шунгита 16,7 %) [238, 239].

При дальнейших исследованиях порошки шунгита, титаномагнетита, диоксида титана и силикагеля добавлялись в различных соотношениях в состав огнезащитной краски и наносились равномерным слоем толщиной 1,5... 2,5 мм на прессованное целлюлозное основание толщиной 1,8 мм. В таблице 3.7 представлены номера образцов с массовыми долями компонентов порошкообразных материалов.

Таблица 3.7 – Состав исследуемых образцов и толщина слоя, нанесенного на целлюлозное основание

Номер образца	Массовая доля, %					Толщина
	краски	шунгита	титано-магнетита	силикагеля	TiO ₂	
1	100	–	–	–	–	2,65
2	60	20	20	–	–	2,55
3	60	20	–	20	–	2,46
4	60	20	–	–	20	2,43
5	67	11	11	11	–	2,99
6	67	11	11	–	11	2,54
7	75	6,25	6,25	6,25	6,25	2,42

На рисунке 3.15 представлены частотные зависимости коэффициентов отражения и передачи в диапазоне частот 8–12 ГГц огнезащитной краски с добавлением различных порошкообразных материалов.

Огнезащитная краска «АгниТерм М» (образец № 1) имеет коэффициент передачи $-1,5... -4,2$ дБ, при добавлении 20 % шунгит и 20 % титаномагнетита (образец № 2) коэффициент передачи уменьшается до значений $-13,6... -14,1$ дБ, однако при добавлении в краску с 20 % шунгита 20 % силикагеля (образец № 3) или диоксида титана (образец № 4) коэффициент передачи увеличивается и составляет $-6,9... -8,3$ дБ и $-6,5... -8,5$ дБ соответственно.

При добавлении в состав огнезащитной краски 11 % титаномагнетита, диоксида титана и шунгита (образец № 6) коэффициент передачи составляет $-4,9... -6,4$ дБ, однако при 11 % титаномагнетита, силикагеля и шунгита (образец № 5) коэффициент передачи уменьшается до значений $-6,7... -8,6$ дБ.

При добавлении всех исследуемых порошков в состав огнезащитной краски (образец № 7) коэффициент передачи не изменяется и составляет $-6,4 \dots -8,2$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц (рисунок 3.15, а).

Коэффициент отражения огнезащитной краски «АгниТерм М», измеренный в режиме согласованной нагрузки, составляет $-6 \dots -5,6$ дБ, при добавлении порошков коэффициент отражения увеличивается до значений $-3 \dots -3,4$ дБ (образец № 5), практически не изменяется. При измерении коэффициента отражения в режиме короткого замыкания образец № 6 имеет минимальный коэффициент отражения ($-8,8 \dots -13,3$ дБ).

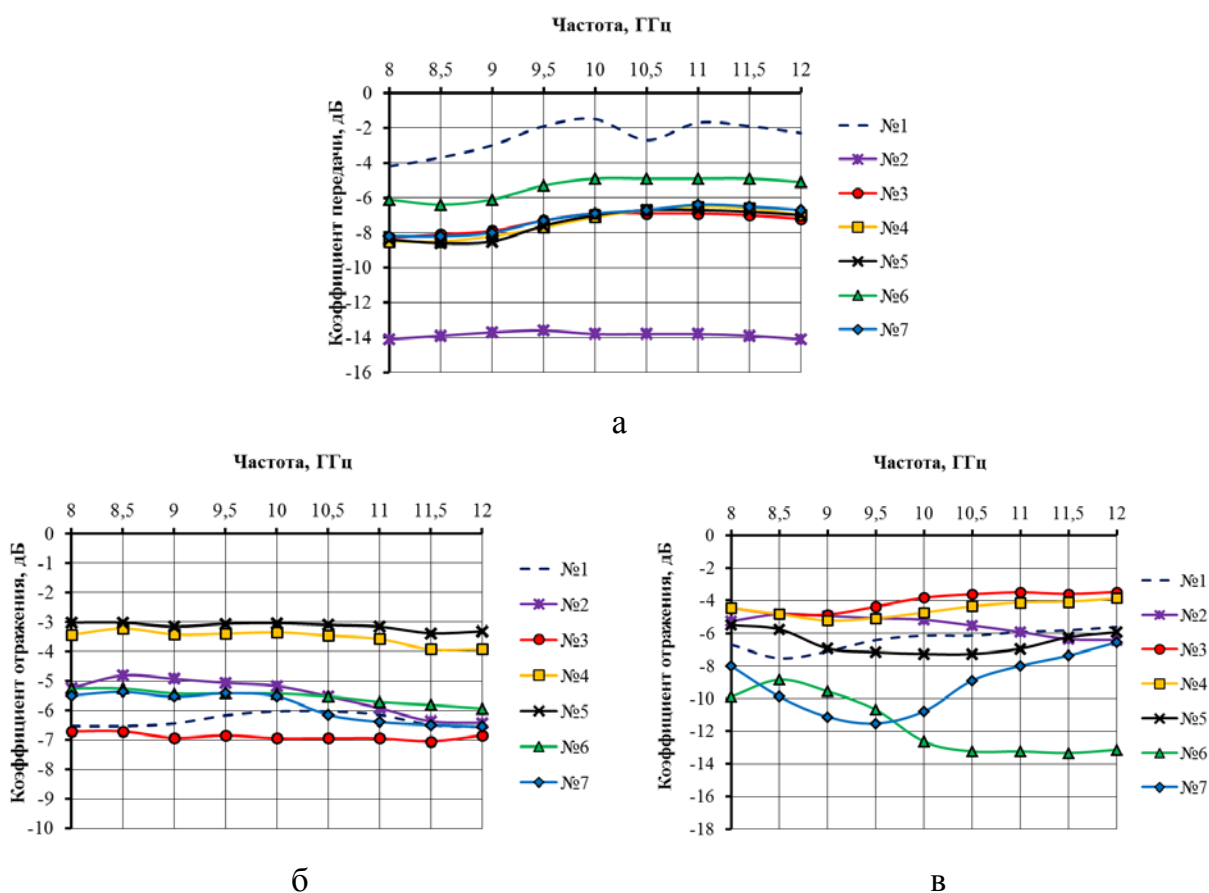


Рисунок 3.15 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи (а) и отражения ЭМИ, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б), коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания (в), для образцов огнезащитной краски

3.2.3 Воздействие открытого пламени на шунгитосодержащие краски

Испытания огнестойкости полученного покрытия проводились в соответствии с Нормами пожарной безопасности Республики Беларусь [203] и санитарно-гигиеническими требованиями. Высоту пламени с температурой $+1700$ °С регулировали вентилем и в вертикальном положении горелки оно составляло (40 ± 2) мм. Время испытания составило 3 мин 40 с, после чего

эксперимент был прекращен. Образец не прогорел и сохранил свои механические свойства, в результате воздействия пламени наблюдалось возникновение пенообразного термоизолирующего слоя – кокса (рисунок 3.16).

Результаты рентгенофазового исследования коксоподобного порошка пенообразного термоизолирующего слоя, полученного в результате воздействия открытого пламени на покрытие из огнезащитной краски с добавлением наноструктурированного шунгита, представлены на рисунке 3.17.

Рисунок 3.16 – Внешний вид образца покрытия из краски с добавлением нанопорошка шунгита после испытания открытым пламенем с температурой 1700 °С

В результате полуколичественного рентгенофазового анализа образцов было установлено, что в химический состав порошка шунгита входит шунгитовый углерод, который представлен некристаллической формой углерода (неграфитируемая, стойкая против кристаллизации, фуллереноподобная), содержащей фуллерен в форме C_{60} [240], и процентный состав углерода (C) составляет 11,3 %, фуллерена (C_{60}) – 18,8 % (таблица 3.8).

В полученном коксоподобном порошке углерода не обнаружено, что говорит о переходе его в аморфную форму (состояние с неупорядоченной структурой, в основе которого лежит структура мелкокристаллического графита). При обычных условиях углерод химически инертен, при высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства. Химическая активность убывает при температурах выше 300–500 °С с образованием двуокиси углерода (CO_2) и окиси углерода (CO) [219].

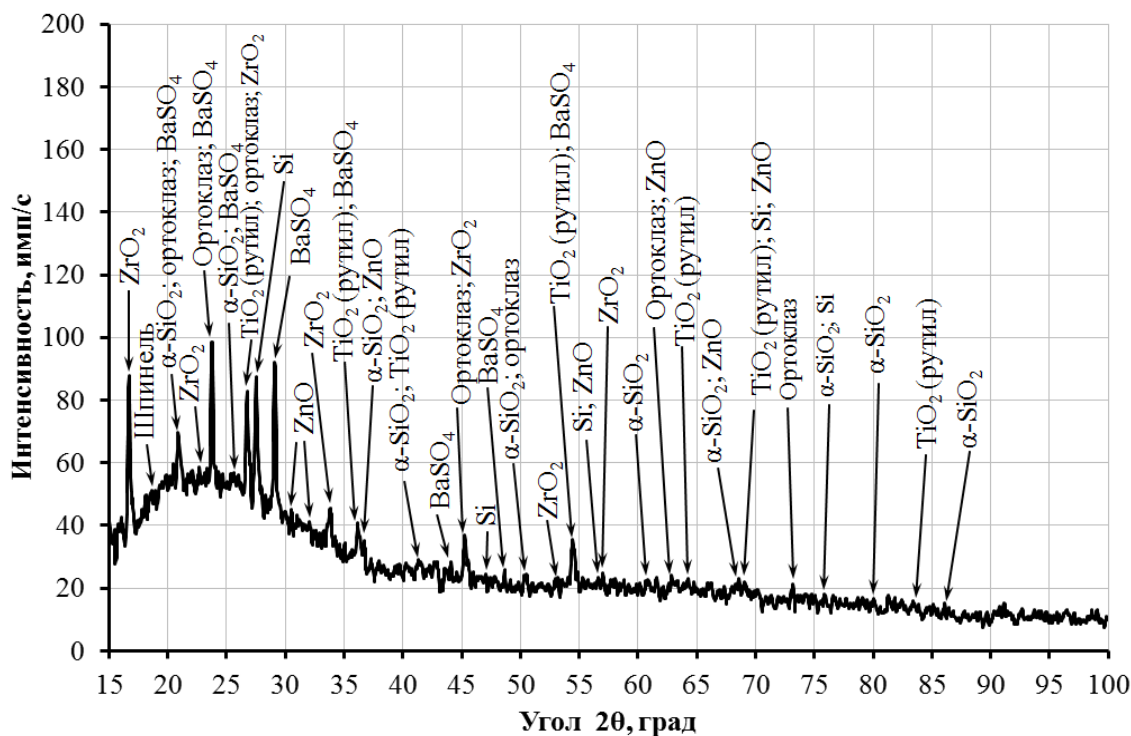


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма коксоподобного порошка пенообразного термоизолирующего слоя огнезащитной краски с добавлением шунгита после воздействия открытого пламени

Температура плавления α -кварца (SiO_2) составляет 1610°C , при которой он распадается на Si и SiO_2 , при взаимодействии с различными оксидами образуются силикаты. Как видно из таблицы 3.8, порошкообразный шунгит содержит 50,1 % α -кварца (SiO_2), в результате воздействия открытого пламени с температурой 1700°C он распался на кремний (Si) – 4 % и α -кварца (SiO_2) – 1,9 %, а также взаимодействуя с различными оксидами, участвовал в образовании ортоклаза (62,8 %), который также образуется в результате удаления воды в мусковите ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$) при температуре выше 850°C .

В состав огнезащитной краски марки «АгниТерм М» входит оксид цинка (ZnO), барит (BaSO_4) и диоксид титана (TiO_2), которые являются основными пигментами краски. Оксид циркония (ZrO_2) и шпинель (Al_2MgO_4) добавляются в краску для огнестойкости. Остальные вещества, присутствующие в шунгите, в ходе рентгенофазового исследования коксоподобного порошка, образованного в результате термического воздействия, обнаружены не были, что говорит об их реакции с другими веществами.

Исследования экранов ЭМИ связаны с измерением их эффективности экранирования, которая обычно характеризуется величиной коэффициентов передачи и отражения мощности энергии ЭМИ от образца в некотором диапазоне частот. Допущения, связанные с пренебрежением незначительным затуханием ЭМИ в свободном пространстве по сравнению с ослаблением

излучения, обеспечиваемым исследуемым материалом, позволяют использовать упрощенную методику измерения эффективности экранирования.

Таблица 3.8 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа шунгитосодержащей огнезащитной краски после воздействия открытым пламенем

Название фазы	Химическая формула	Номер записи в базе данных COD	Массовая доля в шунгите, %	Массовая доля в коксе, %
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	96-900-0312	–	62,8
Барит	$BaSO_4$	96-900-0651	–	12,8
Оксид циркония	ZrO_2	96-900-7449	1,1	5,9
Оксид цинка	ZnO	96-230-0114	–	2,5
Рутил	TiO_2 (пигмент краски)	96-900-7433	1,2	7,4
Диоксид кремния (α -кварц)	SiO_2	96-101-1173	50,1	1,9
Шпинель	Al_2MgO_4	96-900-2740	–	2,8
Кремний	Si	96-900-8567	–	4,0
Углерод (графит)	C	96-901-2231	11,3	–
Фуллерен	C_{60}	96-901-1581	18,8	–
Мусковит (слюда)	$KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$	96-101-1050	7,7	–
Пеллиит	$CaMg_{0,22}Ba_2Al_{0,2}Fe_{1,48}Mn_{0,18}Zn_{0,12}Si_{5,8}O_{17}$	96-900-0483	3,0	–
Карбонат железа	$FeCO_3$	96-500-0037	0,5	–
Магнетит	$Ca_{0,01}Mg_{0,06}Al_{0,05}Fe_{2,1}Mn_{0,02}V_{0,01}Ti_{0,74}Si_{0,01}O_4$	96-900-4157	4,4	–
Кальсилит	$KAlSiO_4$	96-900-9435	0,2	–
Анализ	TiO_2	96-900-8214	1,7	–

Для исследования экранирующих характеристик созданных образцов элементов конструкций экранов ЭМИ в диапазоне 8–12 ГГц использовался панорамный измеритель ослабления и КСВН Я2Р–67 с ГКЧ–61 и волноводным трактом, который обеспечивает выделение и детектирование уровней падающей и отраженной (или прошедшей) волн электромагнитного излучения.

Калибровка оборудования перед началом измерений экранирующих характеристик производилась по стандартной методике [178].

Проведенные измерения экранирующих характеристик покрытия из шунгитосодержащей краски до и после воздействия открытого пламени анализировались вместе с результатами рентгенофазового исследования полученного порошка.

Установлено, что после воздействия открытого пламени с температурой 1700 °С коэффициент передачи ЭМИ увеличивается на 2,5 дБ (рисунок 3.18), уменьшается коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, на 4 дБ (рисунок 3.18, а) и на 2–6 дБ в режиме короткого замыкания (рисунок 3.18, б).

Рентгенофазовые исследования химического состава покрытия после сжигания показали образование в полученном материале ортоклаза ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), содержащего до 64 % диоксида кремния (SiO_2), который является диэлектриком, и уменьшение процентного содержания шунгитового углерода, что привело к снижению общей проводимости материала покрытия и изменению его диэлектрических характеристик. Это обусловило уменьшение эффективности экранирования ЭМИ за счет уменьшения доли электромагнитной энергии, отражаемой от покрытия. Нанесение покрытия на металлическую подложку приводит к увеличению ослабления ЭМИ (свыше 40 дБ) металлическим слоем с высокой проводимостью и позволяет снизить уровень отражаемой энергии вследствие приближения волновых характеристик композиционного покрытия к импедансу свободного пространства. Измерения характеристики отражения в режиме короткого замыкания показывают, что изменение диэлектрических свойств покрытия привело к улучшению согласования волновых характеристик покрытия и свободного пространства, что позволяет получить коэффициент отражения порядка $-8...-10$ дБ при величине коэффициента передачи менее -40 дБ.

Предложенное огнезащитное покрытие на основе краски с добавлением нанопорошка шунгита может быть использовано для обработки стен, пола, потолка и других поверхностей в экранируемых помещениях для снижения уровня ЭМИ. Огнестойкость покрытия из шунгитосодержащей краски обусловлена сохранением механических свойств при воздействии открытого пламени при температуре 1700 °С не менее трех минут с образованием пенообразного термоизолирующего слоя (кокса). Исследования рентгенофазового анализа коксоподобного порошка, образовавшегося в результате воздействия открытого пламени, и экранирующих характеристик покрытия из шунгитосодержащей краски в диапазоне частот 8–12 ГГц показали, что в результате горения образуется ортоклаз (62,8 %) и снижается

содержание углерода в силикатной матрице, что выражается в снижении доли ослабляемой энергии ЭМИ и уменьшении коэффициента отражения ЭМИ от покрытий [241].

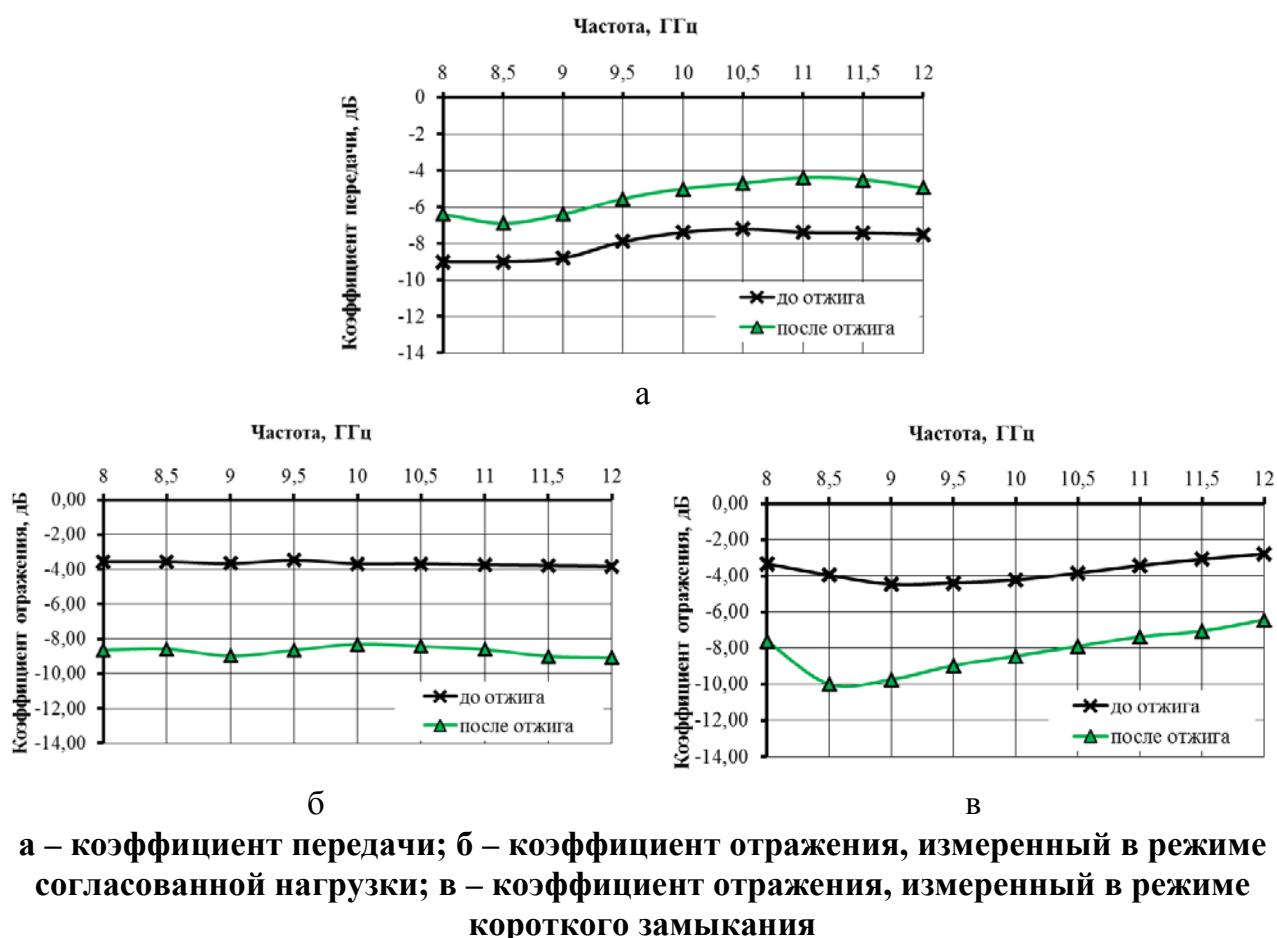


Рисунок 3.18 – Графики частотной зависимости в диапазоне частот 8–12 ГГц

Для повышения эффективности огнеупорных свойств огнестойких экранов ЭМИ на основе вододисперсионной краски с добавлением токопроводящих порошков (шунгита, титаномагнетита ($\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4\text{Ti}_{0.75}$), диоксида титана (TiO_2) и диоксида кремния (SiO_2)) производилась пропитка целлюлозного основания экрана ЭМИ раствором хлорида кальция с дополнительным слоем вододисперсионной краски.

Пропитка основания для нанесения краски раствором хлорида кальция обусловлена его свойствами гигроскопичности. Хлорид кальция поглощает водяные пары, образуя твёрдые гидраты. Для хлорида кальция характерен ряд кристаллогидратов. При охлаждении концентрированных растворов выпадает $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При 30°C последний плавится в кристаллизационной воде и переходит в $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а затем в $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (при 50°C), и, наконец, в $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (при 200°C). Хлорид кальция обезвоживается полностью выше 300°C . Использование органических и неорганических добавок, формирующих

соединения с молекулами воды и ограничивающих их движение в электрическом поле, приводит к уменьшению диэлектрических потерь жидкости, повышению эффективности экранирования электромагнитного излучения влагосодержащим материалом и понижению уровня коэффициента отражения [32].

Методика создания образца №1 включает следующие этапы:

- определение массы сухого порошкообразного материала и вододисперсионной краски;
- помещение порошкообразных материалов в смешивающий механизм;
- постепенное добавление вододисперсионной краски в порошкообразный материал при постоянном помешивании;
- выбор и раскрой целлюлозной подложки;
- тщательное очищение и обезжиривание армирующей подложки;
- нанесение полученной смеси на армирующую подложку слоем толщиной 0,5 мм;
- выдержка смеси при комнатной температуре до полного высыхания в течение 24 часов;
- проверка качества полученного экрана ЭМИ: качества адгезии краски с армирующей подложкой, соответствия сформированного изделия необходимым экранирующим и огнестойким характеристикам.

Для создания образца №2 целлюлозная подложка была пропитана раствором хлорида кальция в течение 5 мин. В конструкции образца №3 присутствует слой вододисперсионной краски толщиной 0,5 мм, расположенный между основанием и слоем краски с добавлением токопроводящих порошков. В образце №4 и №5 присутствует два дополнительных слоя вододисперсионной краски. Основание образца №3 и №5 пропитано раствором хлорида кальция. На рисунке 3.19 представлены схемы конструкций огнезащитных экранов ЭМИ: 1 – целлюлозное основание; 2 – раствор $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 – слой вододисперсионной краски толщиной 0,5 мм; 4 – слой краски с добавлением токопроводящих порошков толщиной 0,5 мм.

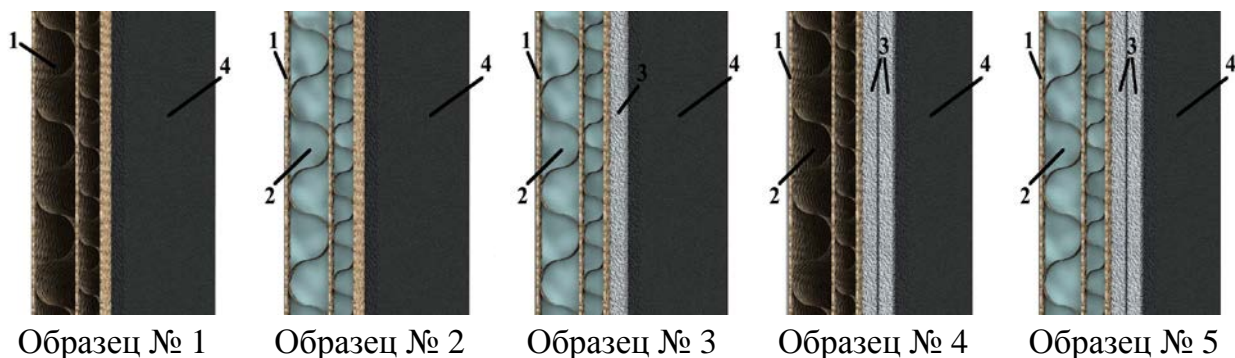


Рисунок 3.19 – Структурная схема экранов ЭМИ

Для исследования экранирующих свойств представленных конструкций экранов в диапазоне 8–12 ГГц использовался панорамный измеритель ослабления и КСВН Я2Р-67 с ГКЧ-61 и волноводным трактом. На основе полученных измерений проводились вычисления коэффициента передачи и отражения ЭМИ по формулам 2.7, 2.8.

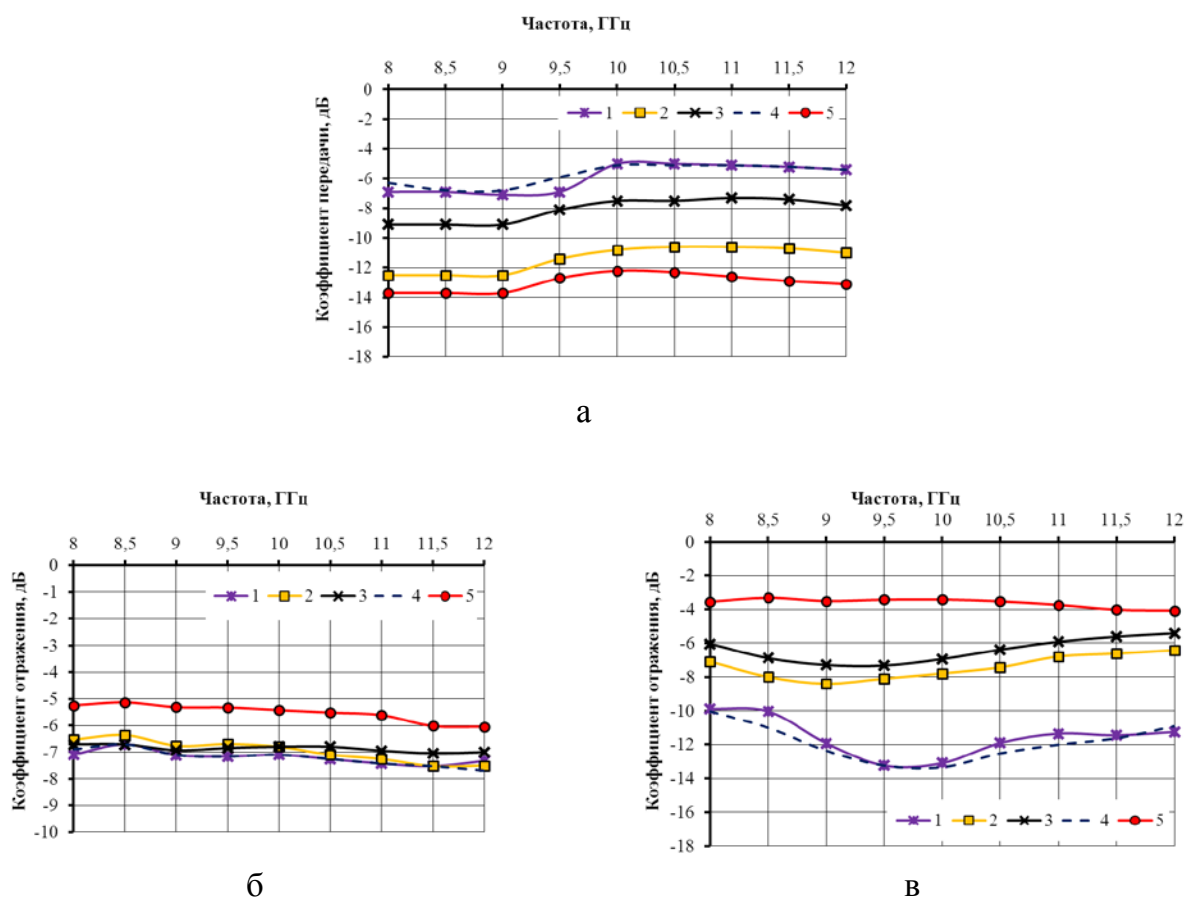


Рисунок 3.20 – Частотные зависимости коэффициента передачи (а), коэффициента отражения (б), коэффициента отражения на металлическом основании (в) конструкций экранов ЭМИ

Как видно из рисунка 3.20 разработанные конструкции экранов имеют одинаковый коэффициент отражения, для образца № 5 коэффициент отражения составляет $-5... -6$ дБ, для остальных образцов коэффициент отражения изменяется в пределах $-5... -7,5$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. При использовании металлического основания коэффициент отражения минимальный для конструкций экранов образца № 1 и № 4 ($-9,8... -13,3$ дБ), для образца № 5 коэффициент отражения с металлическим отражателем составил $-3... -4$ дБ. Для образцов № 2 и № 3 коэффициент отражения составил $-6,3... -7,5$ дБ. Минимальный коэффициент передачи получен для образцов № 2 ($-10,6... -12,5$ дБ) и № 5 ($-12,2... -13,6$ дБ). Для образца № 3 коэффициент

передачи составляет $-7,3... -9,1$ дБ, для образца № 1 и № 4 — $-5... -7,1$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц.

В результате испытания огнестойкости исследуемых конструкций, установлено, что для образца конструкции экрана ЭМИ № 1 и № 3 время прогорания составило более 5 мин, для остальных образцов время прогорания составило 1–2 минуты.

На основе проведенных испытаний можно рекомендовать для использования в качестве конструкций экранов ЭМИ образец № 1 и № 3, так как данные образцы обладают наименьшим коэффициентом отражения с металлическим отражателем, испытания огнестойкости данных образцов показало, что они обладают огнестойкими свойствами.

Разработанная углеродосодержащая краска предлагается для экранированных помещений, в которых эксплуатируются технические средства обработки информации ограниченного доступа, или серверных помещений, защищенных от утечки данных через побочные электромагнитные излучения и наводки и от возможных внешних электромагнитных воздействий. В случае повреждения покрытия вследствие воздействия открытого пламени участки можно механически очистить и снова покрыть углеродосодержащей краской.

3.3 Шунгитосодержащие композиционные материалы на основе клеев

Исследование влияния добавления наноструктурированного шунгита в состав эпоксидного клея производилось в несколько этапов. На первом этапе изготавливались образцы на основе универсального эпоксидного клея марки ЭДП (ТУ 2385-024-75678843-2010) с добавлением титаномагнетита, диоксида титана и шунгита в отдельности. Эпоксидный клей приготавливался в соответствии с инструкцией по применению путем тщательного перемешивания эпоксидной модифицированной смолы (3,75 г) с отвердителем (25 г). Образцы изготавливались одинаковой толщины (2–3 мм).

В результате измерений минимальный коэффициент отражения был получен для образца № 3 (массовая доля эпоксидного клея – 50 %, МП – 50 %) и образца № 4 (массовая доля эпоксидного клея – 50 %, диоксида титана – 50 %) и составил $-3... -4,2$ дБ и $-2,1... -4,5$ дБ соответственно. Образец № 2 (массовая доля эпоксидного клея – 50 %, шунгита – 50 %) имеет коэффициент отражения равный $-1,8... -3,2$ дБ (рисунок 3.21).

На следующем этапе все исследуемые составляющие были объединены, изготовлены образцы № 5, № 6, № 7 толщиной 3 мм с различным содержанием шунгита, диоксида титана и титаномагнетита. Из рисунка 3.22 видно, что коэффициент отражения для образца № 6 (с массовой долей шунгита 15 %)

составил $-5... -6$ дБ. Наименьший коэффициент отражения составил для образца № 7 (с массовой долей шунгита 20 %) $-12... -14,5$ дБ.

Таблица 3.9 – Состав исследуемых образцов

Номер образца	Массовая доля, %						Толщина, мм
	эпоксидного клея	шунгита	титано-магнетита	TiO ₂	C	таурита	
1	100	–	–	–	–	–	0,58
2	50	50	–	–	–	–	2,15
3	50	–	50	–	–	–	2,02
4	50	–	–	50	–	–	2,31
5	40	10	25	25	–	–	2,04
6	40	15	22,5	22,5	–	–	2
7	40	20	20	20	–	–	3,3
8	50	–	25	25	–	–	2,77
9	40	–	20	20	20	–	2,67
10	40	–	20	20	–	20	2,16

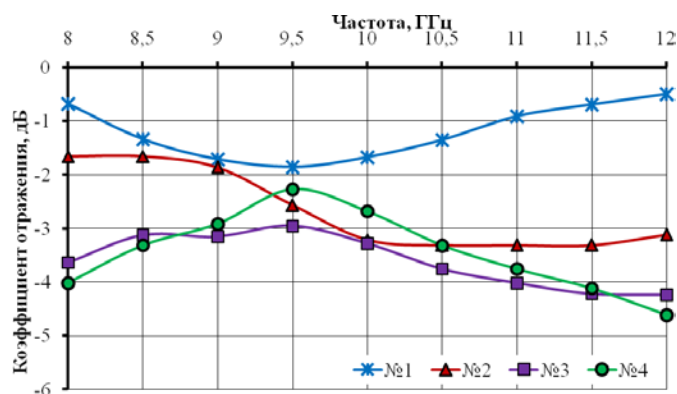


Рисунок 3.21 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения образцов на основе эпоксидного клея

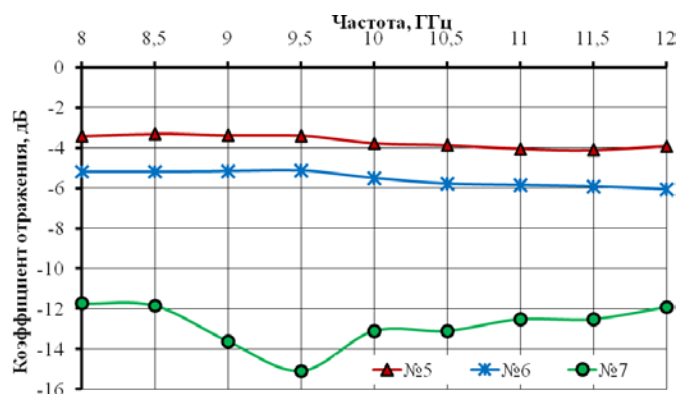


Рисунок 3.22 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения образцов на основе эпоксидного клея с различным содержанием шунгита

Далее было проведено исследования влияния углерода на экранирующие характеристики композитов. Были изготовлены образцы с различными углеродосодержащими веществами (шунгит, активированный уголь, таурит).

Известно, что в шунгите примерно 30 % углерода, который имеет глобулярную форму [242, 243], коэффициент отражения композита с шунгитом составил $-12... -14,5$ дБ, коэффициент отражения композита с активированным углем составляет $-10... -14$ дБ, влияние на значение коэффициента отражения оказывает не только процентное содержание углерода, но и его форма. Углерод в активированном угле представляет собой графитовые кристаллиты, состоящие из плоскостей протяженностью $2... 3$ нм, которые в свою очередь образованы гексагональными кольцами [179].

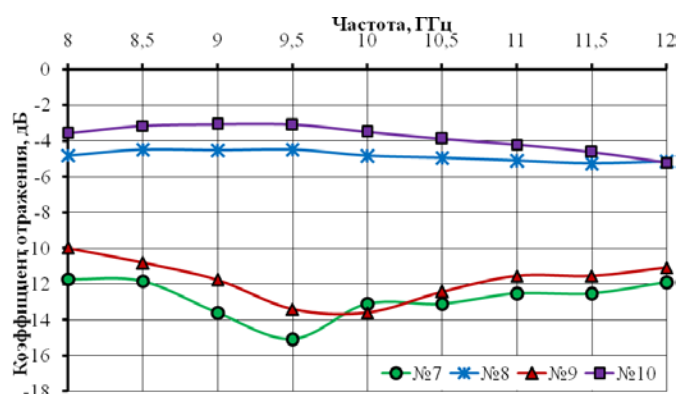


Рисунок 3.23 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения образцов на основе эпоксидного клея с различными углеродосодержащими веществами

Таурит также содержит глобулярный углерод, однако его максимальное процентное содержание составляет 15 % [244], поэтому коэффициент отражения существенно выше чем у шунгита и активированного угля и составляет $-3... -4$ дБ, т. е. не улучшает экранирующих характеристик эпоксидного композита с добавлением МП и диоксида титана (образец № 8) (рисунок 3.23) [245].

3.4 Формирование коллоидных смесей на основе наноструктурированного шунгита

В работах [23, 26, 246, 247] показано, что вследствие высоких диэлектрических потерь воды на основе водных растворов, распределенных в пористых матрицах, могут быть созданы элементы экранов электромагнитного излучения, эффективные в широком диапазоне длин волн: СВЧ, видимом, инфракрасном [27, 248, 249].

Разработаны конструкции гибких экранов ЭМИ на основе влагосодержащих порошкообразных шунгита, таурита и активированного угля, пропитанных различными жидкостными наполнителями. Такие конструкции [250] обладают гибкостью, низким значением коэффициента отражения электромагнитных волн и высокой эффективностью экранирования. Варьируя состав и концентрацию жидкостного наполнителя, можно регулировать значение коэффициентов отражения и передачи [251, 252, 253].

В работах [232, 254, 255] представлены шунгитобетонные пирамидообразные модули экранов ЭМИ с добавлением хлорида кальция (CaCl_2) и бишофита, в составе которого имеется ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Такие модули оказывают существенное влияние на уменьшение коэффициента отражения (до -20 дБ) в диапазоне частот $0,7 \dots 17$ ГГц, при этом коэффициент передачи составляет -8 дБ.

Одним из требований к экранам ЭМИ помимо высокой эффективности экранирования является также технологичность получаемых материалов и конструкций. Коллоидные смеси на основе дисперсии микроразмерных частиц наноструктурированного материала (шунгита) в водных растворах обладают высокой химической активностью, адгезией и стабильностью свойств и могут применяться для создания пластичных модулей экранов ЭМИ.

Для создания коллоидной смеси предложено использовать технический гипс (алебастр ГОСТ 125–79 марки Г–13Б III), т. к. его гидратационное твердение включает стадию коллоидного состояния. Для сохранения коллоидного состояния вещества необходимо, чтобы молекул воды было больше, чем частиц двухводного гипса, следовательно, необходимо избежать испарения воды, для чего использовались нетоксичные хорошо растворимые гигроскопичные соли щелочноземельных металлов – хлорид кальция (CaCl_2) [32], а также хлорид магния (MgCl_2).

Методика создания коллоидных смесей на основе порошка шунгита с содержанием сульфата кальция (гипс, алебастр), хлорида кальция (или хлорида магния) включала следующие стадии (рисунок 3.24):

- подготовка порошка шунгита (помол, промывка, сушка);
- приготовление насыщенного водного раствора CaCl_2 и MgCl_2 ;
- помещение порошка шунгита и технического гипса в смешивающий механизм с постепенным добавлением водного раствора;
- герметизация коллоидной смеси в полиэтилен-лавсановой пленке.

Массовая доля порошка шунгита составляла 40 % для задания механических и экранирующих свойств композиционного материала [217] (таблицы 3.10, 3.11). В качестве затворяющих использовались 43%-й водный раствор CaCl_2 и 35%-й водный раствор MgCl_2 , т. к. данные растворы являются

равновесными и вследствие гигроскопичности обеспечивают удержание концентрации воды в композите на относительно постоянном уровне.

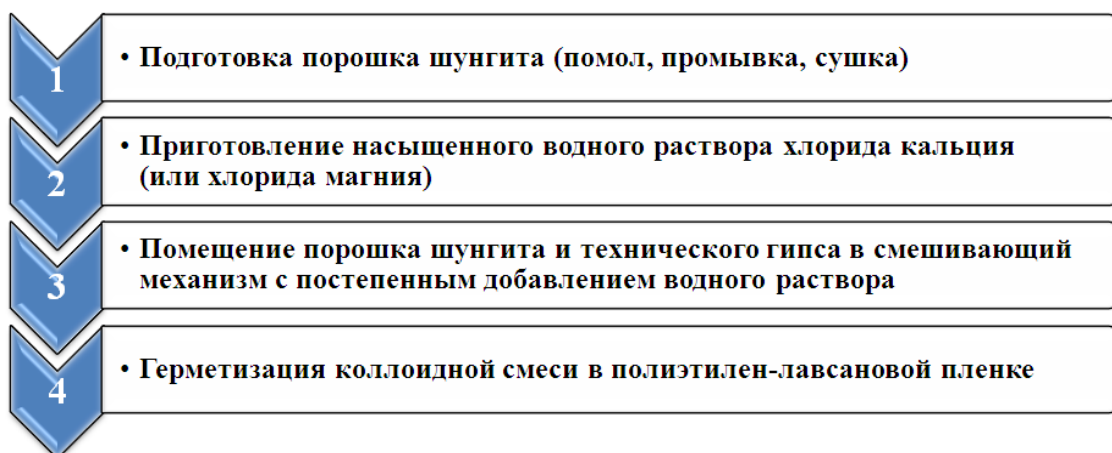


Рисунок 3.24 – Этапы создания коллоидных смесей на основе порошка шунгита

Таблица 3.10 – Содержание компонентов в исследуемых образцах

Номер образца	Массовая доля, %		
	раствора CaCl_2	шунгита	технического гипса
1	15	40	45
2	20	40	40
3	25	40	35
4	30	40	30
5	40	40	20

Таблица 3.11 – Содержание компонентов в исследуемых образцах

Номер образца	Массовая доля, %		
	раствора MgCl_2	шунгита	технического гипса
6	15	40	45
7	20	40	40
8	25	40	35
9	30	40	30
10	40	40	20
11	50	40	10
12	55	40	5

Методика создания образцов заключалась в добавлении смеси порошка шунгита и алебаstra в 43%-й водный раствор CaCl_2 или 35%-й водный раствор MgCl_2 при равномерном перемешивании. Далее полученная смесь равномерным слоем наносилась на полимерную пленку для дальнейшего наблюдения.

Гравиметрические исследования состояния полученных образцов показали, что образцы с массовой долей водного раствора в смеси 15–25 % (для раствора CaCl_2) и 15–35 % (для раствора MgCl_2) кристаллизовались менее чем за сутки, при этом масса образцов практически не уменьшилась, поскольку молекулы воды вошли в состав образовавшихся кристаллогидратов гипса. Кристаллизация образцов № 4 (массовая доля раствора CaCl_2 – 30 %) и № 10 (массовая доля раствора MgCl_2 – 40 %) произошла менее чем через 3 суток (таблицы 3.12, 3.13). Образцы № 5 (массовая доля раствора CaCl_2 – 40 %), № 11 (массовая доля раствора MgCl_2 – 50 %), № 12 (массовая доля раствора MgCl_2 – 55 %) сохраняют коллоидное состояние более трех недель.

Сохранение коллоидного состояния алебаstra, затворяемого водными растворами CaCl_2 и MgCl_2 , можно объяснить следующим образом. В случае добавления гипса в водный раствор CaCl_2 или водный раствор MgCl_2 часть молекул воды из свободного состояния переходит в связанное, т. е. притягивается к поверхности $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, остальная вода, входящая в гидраты $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, препятствует утоньшению гидратных оболочек между кристаллами двуводного гипса и срастанию кристаллов в каркас. Дополнительное препятствие для схватывания частиц $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ создается за счет встраивания частиц шунгита и ионов CaCl_2 между частицами $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в результате чего затвердевания гипса не происходит и полученный материал имеет вид геля, содержащего отдельные частицы кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В результате исследования экспериментально установлено, что при массовой доле 30 % водного раствора CaCl_2 и массовой доле 40 % раствора MgCl_2 кристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не происходит, сохраняется коллоидное состояние смеси. Разницу в массовой доле водного раствора CaCl_2 и водного раствора MgCl_2 , при которых кристаллизация не происходит, можно объяснить существенным различием ионных радиусов Ca^{2+} и Mg^{2+} (0,114 нм и 0,071 нм соответственно); поскольку радиус иона Mg^{2+} меньше, то его поляризующая способность выше и связь с молекулами воды прочнее, т. е. магний окружает более прочная гидратная оболочка [256]. В силу изложенных причин для создания коллоидной системы необходима большая массовая доля водного раствора MgCl_2 для того, чтобы присутствовала свободная вода для образования кристаллогидратов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При массовой доле 30 % водного раствора CaCl_2 масса непоглощенной воды составляет 7,2 г и коллоидное

состояние смеси сохраняется, при такой же массе водного раствора $MgCl_2$ масса непоглощенной воды – 5,4 г, происходит кристаллизация смеси, но при массовой доле 40 % водного раствора $MgCl_2$ масса непоглощенной воды составляет 12,9 г и коллоидное состояние смеси сохраняется (таблицы 3.12, 3.13).

Расчет массы воды, участвующей в образовании кристаллогидратов гипса, хлорида кальция ($CaCl_2$), адсорбированной порошком наноструктурированного шунгита и оставшейся свободной воды, производился на основе вышеприведенной методики, химической теории образования $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, данных о водопоглощении минерала шунгита.

Таблица 3.12 – Масса воды в исследуемых образцах, г

Масса, г	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Водного раствора $CaCl_2$	15	20	25	30	40
Воды, в кристаллогидратах $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	8,25	11	13,75	16,5	22
Шунгита	40	40	40	40	40
Воды, адсорбированной шунгитом	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	45	40	35	30	20
Воды, которая входит в кристаллогидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	11,9	10,57	9,25	7,9	5,3
Оставшаяся вода	0	0	3,1	7,2	15,3
Время кристаллизации, сутки	<1	<1	<1	<3	>21

Таблица 3.13 – Масса воды в исследуемых образцах, г

Масса, г	Номер образца						
	6	7	8	9	10	11	12
Водного раствора $MgCl_2$	15	20	25	30	40	50	55
Воды, в кристаллогидратах $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	7,35	9,8	12,25	14,7	19,6	24,5	26,95
Шунгита	40	40	40	40	40	40	40
Воды, адсорбированной шунгитом	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	45	40	35	30	20	10	5
Воды, которая входит в кристаллогидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	11,9	10,57	9,25	7,9	5,3	2,6	1,32
Оставшаяся вода	0	0	1,6	5,4	12,9	20,5	24,23
Время кристаллизации, сутки	<1	<1	<1	<1	<3	>21	>21

В результате расчетов было установлено, что при массовой доле 40 % водного раствора раствора $CaCl_2$ в образце № 5 остается 15,3 г воды, которая входит в состав кристаллогидратов соли и не испаряется, вследствие чего

образец сохраняет коллоидное состояние. Аналогично для образцов № 11 (массовая доля 50 % водного раствора $MgCl_2$) и № 12 (массовая доля 55 % раствора $MgCl_2$).

В образце № 4 (массовая доля 30 % раствора $CaCl_2$) вследствие химических реакций остается 7,2 г свободной воды, за счет чего образец сохранял коллоидное состояние трое суток, но из-за меньшей концентрации раствора соли в смеси произошло испарение воды, что привело к кристаллизации, такой же процесс происходит в образце № 10 (массовая доля 40 % раствора $MgCl_2$) (таблицы 3.12, 3.13).

В образцах № 3 (массовая доля 25 % раствора $CaCl_2$), № 8 (массовая доля 25 % раствора $MgCl_2$), № 9 (массовая доля 30 % раствора $MgCl_2$), которые кристаллизовались в течение суток, оставалось менее 6 г свободной воды. Такое количество оставшейся воды можно объяснить погрешностью расчета водопоглощения порошкообразного шунгита, т. к. для расчета использовался справочный показатель водопоглощения минерала шунгита, но известно, что материалы в дисперсном состоянии (порошки) обладают большим водопоглощением вследствие их более развитой поверхности.

В результате исследования экранирующих характеристик в диапазоне частот 8...12 ГГц было обнаружено, что у всех образцов толщиной 3–4 мм ослабление ЭМИ составляет более 35 дБ, что можно объяснить высокой концентрацией порошка наноструктурированного шунгита в образцах, за счет своей проводимости преобразующего часть мощности падающей электромагнитной волны в тепловую энергию, которая затем рассеивается в окружающее пространство, а также диэлектрическими потерями водного раствора, присутствие которого также обуславливает поглощение части энергии ЭМИ [257].

Результаты измерения коэффициента отражения ЭМИ образцами с различным содержанием водных растворов представлены на рисунке 3.25.

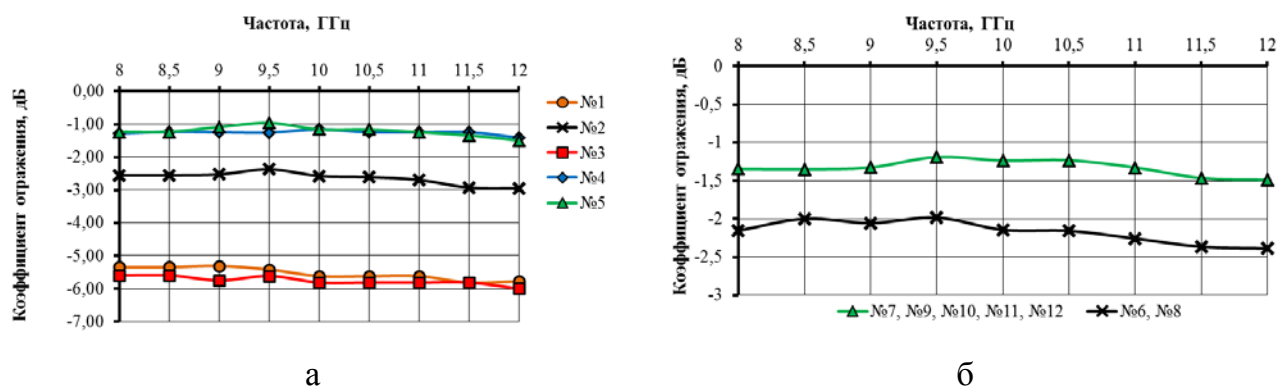


Рисунок 3.25 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения для образцов с добавлением водного раствора $CaCl_2$ (а) и $MgCl_2$ (б)

Необходимо отметить, что с увеличением доли водного раствора CaCl_2 в композите коэффициент отражения увеличивается, так, для образца № 1 (массовая доля водного раствора CaCl_2 – 15 %) коэффициент отражения составил $-5,3 \dots -5,9$ дБ, для образца № 5 (массовая доля 40 % водного раствора CaCl_2) коэффициент отражения составил $-1 \dots -1,6$ дБ (рисунок 3.25, а), что можно объяснить повышением проводимости смеси за счет увеличения количества ионов Ca^{2+} , Cl^- , а также уменьшением количества связанной воды, входящей в состав коллоидных частиц кристаллогидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Испарение свободной воды и жесткие связи H_2O с частицами $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кристаллизовавшихся образцах № 1–4 приводят к снижению диэлектрических потерь из-за уменьшения концентрации «свободной» воды, что выражается в снижении коэффициента отражения ЭМИ.

При рассмотрении частотной зависимости коэффициента отражения образцов с добавлением водного раствора MgCl_2 можно отметить, что изменение концентрации несущественно влияет на экранирующие характеристики образцов, изменение коэффициента отражения составляет 1 дБ при увеличении массовой доли раствора хлорида магния в смеси на 30 % (рисунок 3.25, б). Изменение коэффициента отражения в пределах 0,5 дБ обусловлено погрешностью измерений, таким образом, у всех образцов коэффициент отражения практически одинаковый, что можно объяснить постоянством проводимости и диэлектрической проницаемости, однако это маловероятно, т. к. увеличивается концентрация воды и ионов Mg^{2+} . Тогда можно предположить, что происходит одновременное увеличение проводимости и уменьшение диэлектрической проницаемости. Проводимость смеси возрастает за счет увеличения количества ионов Mg^{2+} и Cl^- , диэлектрическая проницаемость уменьшается за счет того, что в системе появляется вода, прочно связанная в гидратной оболочке иона Mg^{2+} , обладающим высокой поляризующей способностью, и неспособная поляризоваться под действием внешнего поля [258].

3.5 Влияние полиэлектролитного гидрогеля на экранирующие электромагнитные свойства наноструктурированного шунгита

На настоящий момент перспективным является создание экранов электромагнитного излучения (ЭМИ) на основе водосодержащих композиционных материалов, содержащих порошкообразные углеродосодержащие и растворные наполнители. Варьирование структуры, свойств и соотношения компонентов обеспечивает возможность управления характеристиками экранирования ЭМИ. Использование электропроводных углеродосодержащих минералов в порошкообразном виде имеет преимущество перед применением металлических порошков, поскольку углерод не подвержен

коррозии [137]. Углеродные материалы характеризуются различной структурой и их физические свойства изменяются в широком диапазоне. Среди таких материалов значительный интерес вызывает наноструктурированный шунгит, у которого выявлены уникальные электромагнитные свойства, предоставляющие большие возможности использования его при экранировании электромагнитного излучения. Научный и практический интерес к шунгитам усилился после обнаружения в них фуллеренов [259] и наноразмерных фуллереноподобных, в том числе луковичных, структур [260]. В целом шунгит рассматривается как композит из углеродных наночастиц и разупорядоченного (турбостратного) углерода с разнообразными микро- и наноразмерными минеральными примесями.

Основным проводником электрического тока в шунгите является углерод с графитоподобной структурой. Атомы углерода на краях плоскостей графеновых слоев имеют свободные валентности. Это способствует присоединению к ним углеродных атомов, входящих как в отдельные плоские слои, расположенные вне пачек, так и в атомарные цепи. Такие структурные фрагменты заполняют промежутки между графеновыми пачками, объединяя их в одно целое и формируя неупорядоченную (турбостратную) фазу углерода в шунгите. Кроме того, к свободным валентностям атомов углерода на краях графеновых плоскостей присоединяются гетеро-атомы и атомы H, Si, Fe, K и т. д. Роль диэлектрических примесей выполняют прежде всего диоксид кремния (SiO_2) и структурные фрагменты на краях графеновых плоскостей, содержащие связи C–O, C–H [261].

Проводимость шунгитовой породы изменяется от 265 до 1050 См/м [262], при этом такой широкий разброс значений проводимости обусловлен микрораспределением углерода и его собственной проводимостью. На основе шунгита создан ряд экранирующих электромагнитное излучение материалов и изделий, которые могут быть использованы в строительстве и облицовке специальных защищаемых помещений [232, 233], при формировании защитных корпусов и чехлов для электронного оборудования (персональных компьютеров, мобильных телефонов и т. д.) [139].

Шунгитовые материалы перспективны для создания экранированных помещений и зданий и могут использоваться для защиты специальных объектов от радиолокационного обнаружения. Рабочий диапазон частот радиолокационных станций довольно широкий, в основном используется X-диапазон частот (8–12 ГГц). Одним из основных способов снижения радиолокационной заметности объектов является разработка и исследование радиопоглощающих материалов и покрытий.

Целью исследований была разработка радиопоглощающего покрытия на основе наноструктурированного шунгита. Добавление жидкостного

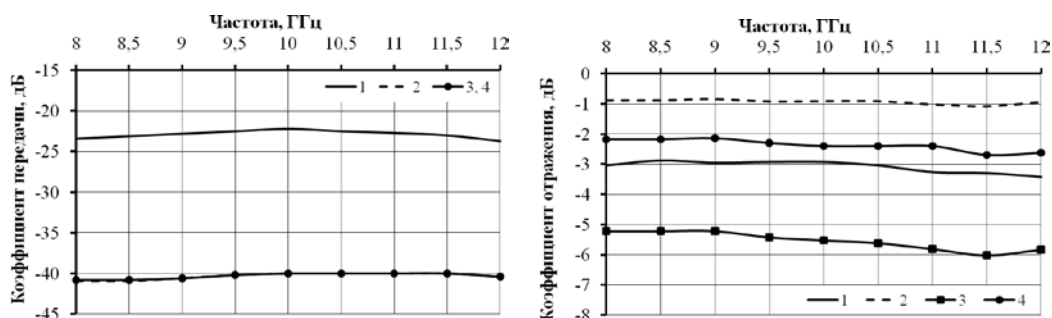
наполнителя к порошкообразному шунгиту приводит к увеличению его эффективности экранирования. Коэффициент передачи ЭМИ при 25 об. % содержании воды уменьшается на 17 дБ, при этом коэффициент отражения увеличивается на 2 дБ. Влага, заполняя мельчайшие пространства между частицами порошкообразного шунгита, увеличивает электропроводность полученного материала.

Однако сфера применения порошка ограничена и стабилизация его влагосодержания требует дополнительных мер по его герметизации. Для фиксации гранул порошка наноструктурированного шунгита предложено использовать полиэлектролитный гидрогель на основе водорастворимого сополимера акриламида и натриевой соли акриловой кислоты, т. к. данный полимер проявляет свойства супервлагоабсорбента и формирует протяженную пространственную матрицу с высокой адгезией к частицам порошка и металлическим поверхностям.

Гравиметрические исследования показали, что при минимальной концентрации гидрогеля (30 масс. %) в смеси (при которой еще сохраняются механические свойства композита) происходит практическое полное испарение воды из водного раствора полимера и полученный композиционный материал представляет собой порошок наноструктурированного шунгита, распределенный в полимерной матрице. В процессе формирования материала под действием силы тяжести гидрогель опускается на дно формы, образуя гладкую поверхность с высоким содержанием полимера, а верхняя рабочая поверхность имеет шероховатую структуру, образованную частицами шунгита с небольшими прослойками связующего полимера. В результате получается градиент концентрации компонентов по толщине образца.

В результате исследования характеристик экранирования электромагнитного излучения показано, что полученный композиционный материал обладает коэффициентом передачи ЭМИ менее -40 дБ при коэффициенте отражения $-5,2 \dots -6,0$ дБ (со стороны рабочей поверхности) и $-2,1 \dots -2,7$ дБ (с обратной стороны) (рисунок 3.26). Разница коэффициентов отражения обусловлена градиентной структурой образца [263].

Для фиксации частиц порошка шунгита предложено использовать полиэлектролитный гидрогель на основе водорастворимого сополимера акриламида и натриевой соли акриловой кислоты, т. к. данный полимер проявляет свойства супервлагоабсорбента и формирует протяженную пространственную матрицу с высокой адгезией к частицам порошка и металлическим поверхностям. В таблице 3.14 представлено описание образцов шунгитосодержащего композита с массовыми долями шунгита и гидрогеля.



1 – сухой порошкообразный шунгит; 2 – шунгит с 25 об. % воды; 3 – гидрогель с добавлением шунгита (измерения со стороны рабочей поверхности); 4 – гидрогель с добавлением шунгита (измерения с обратной стороны рабочей поверхности)

Рисунок 3.26 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи и коэффициента отражения в диапазоне частот 8–12 ГГц

Таблица 3.14 – Состав и влагосодержание исследуемых образцов

Номер образца	Массовая доля, %		Объемная доля %		Массовая доля воды в образцах до высыхания, %	Массовая доля воды в образцах после высыхания, %
	гидрогеля	шунгита	гидрогеля	шунгита		
1	100	–	100	–	86,5	32,5
2	70	30	67,11	32,89	67,1	20,04
3	60	40	56,52	43,48	57,9	6,6
4	50	50	45,45	54,55	48,5	0,3
5	40	60	36,53	63,47	39,1	0,2
6	30	70	26,38	73,62	29,5	0,1

Образцы изготавливались последовательным добавлением порошка наноструктурированного шунгита в гидрогель, смесь тщательно размешивалась и заливалась в прямоугольную форму, за счет жидкой фазы смесь способна принимать любую форму. Толщина слоя шунгитосодержащей смеси составила 2,5–3 мм. Смесь выдерживалась до полного высыхания в защищенном от света и влаги месте при комнатной температуре, среднее время высыхания образцов составило 48 ч. На основе измерения массы образцов до и после высыхания, рассчитывалась массовая доля воды ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}$) в образцах по формуле

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M} \cdot 100 \%, \quad (3.4)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды в смеси, г;

M – общая масса образца, г.

Масса воды в смеси ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) определялась как

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_p - m_{\text{сухр}}, \quad (3.5)$$

где m_p – масса раствора гидрогеля, г;

$m_{\text{сухр}}$ – масса сухого вещества в гидрогеле, г, т. к. в растворе гидрогеля 13 масс. % сухого вещества, то $m_{\text{сухр}} = 0,13 \cdot m_p = 0,13 \cdot (M - m_{\text{ш}})$, при этом данные для расчета берутся до высыхания образцов.

Масса раствора в композите (m_p) определялась как

$$m_p = M - m_{\text{ш}}, \quad (3.6)$$

где $m_{\text{ш}}$ – масса шунгита, г.

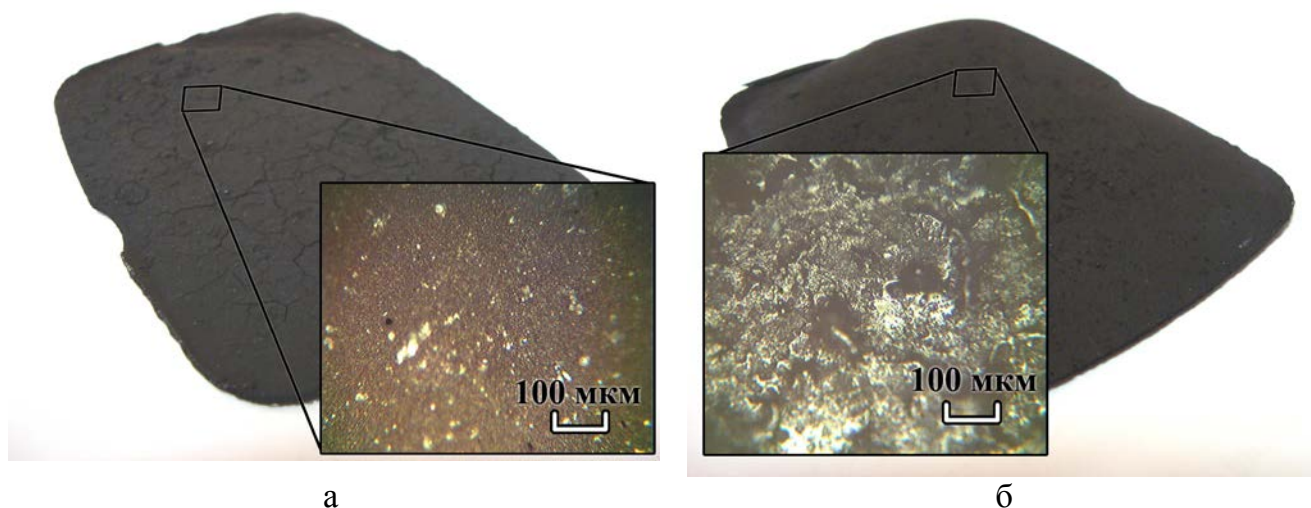


Рисунок 3.27 – Цифровые снимки рабочей поверхности (а) и обратной стороны (б) образца № 2 (30 масс. % шунгита)

По результатам расчета влагосодержания в образцах до высыхания и после обнаружено, что при концентрации гидрогеля менее 50 масс. % в смеси происходит практическое полное испарение воды из водного раствора полимера и полученный композиционный материал представляет собой порошок наноструктурированного шунгита, распределенный в полимерной матрице (массовая доля воды менее 1 масс. %). При концентрации гидрогеля более 40 масс. % вода в смеси сохраняется, массовая доля воды составляет 6,6... 20 масс. %, что также подтверждается цифровыми фотографиями (рисунок 3.27), при этом в процессе формирования материала под действием силы тяжести гидрогель опускается на дно формы, образуя гладкую поверхность с высоким содержанием полимера (рисунок 3.27, б), а верхняя (рабочая) поверхность имеет шероховатую структуру, образованную частицами

шунгита с небольшими прослойками связующего полимера (рисунок 3.27, а). В результате получается градиент концентрации компонентов по толщине образца.

Экранирующие характеристики оценивались через коэффициенты передачи и отражения измерительного тракта с образцом. Коэффициент передачи характеризует долю мощности электромагнитной энергии, прошедшей через образец, коэффициент отражения – долю мощности ЭМИ, отраженную от образца. Измерения коэффициента отражения производили, располагая влагосодержащий материал рабочей поверхностью и обратной стороной к излучателю.

В результате измерений коэффициента отражения со стороны рабочей поверхности материала в режиме короткого замыкания получено, что гидрогель обладает коэффициентом отражения порядка $-4,9... -5,5$ дБ. Для композиционного материала на основе порошка наноструктурированного шунгита и гидрогеля коэффициент отражения для образцов № 2 (30 масс. % шунгита) и № 3 (40 масс. % шунгита) увеличивается до значений $-2,7... -3,5$ дБ и $-2,5... -2,9$ дБ соответственно (рисунок 3.29). Для образца № 5 (60 масс. % шунгита) и № 6 (70 масс. % шунгита) коэффициент отражения отличается от значений коэффициента отражения гидрогеля в пределах погрешности и составляет $-4,3.. -4,8$ дБ и $-5,2... -6$ дБ соответственно. Наименьший коэффициент отражения получен для образца № 4 (50 масс. % шунгита) $-7,3... -7,9$ дБ. Такая разница значений коэффициентов отражения обусловлена шероховатой структурой поверхности, неравномерным распределением частиц шунгита и образованием свободного незаполненного гидрогелем пространства между ними.

При расположении обратной (гладкой) стороной образца к излучателю и измерении в режиме короткого замыкания коэффициент отражения увеличивается (рисунок 3.30). Для гидрогеля (образец № 1) получен наименьший коэффициент отражения при вышеописанных условиях эксперимента ($-4,9... -5,5$ дБ). Для композиционного материала на основе порошка наноструктурированного шунгита и гидрогеля коэффициент отражения увеличивается пропорционально массовой доле шунгита, при 30 масс. % шунгита (образец № 2) коэффициент отражения составляет $-3,5... -4,6$ дБ, при 70 масс. % шунгита в составе композита (образец № 6) коэффициент отражения составляет $-2,1... -2,7$ дБ, что объясняется равномерным распределением шунгита в матрице гидрогеля, равномерным заполнением гидрогелем пространства между частицами шунгита, что увеличивает диэлектрическую проницаемость материала, повышая долю отражаемой энергии.

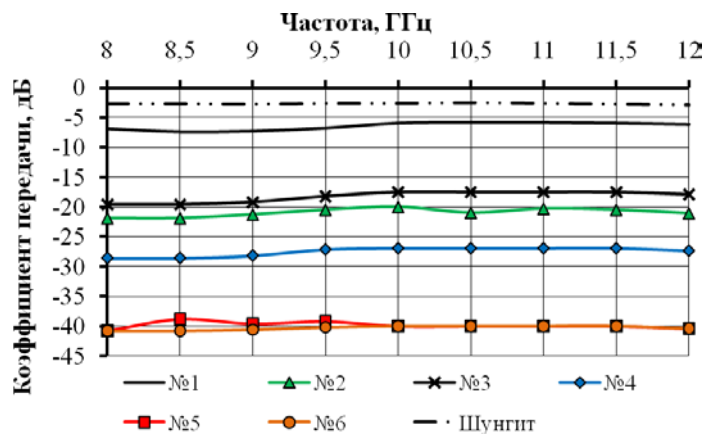


Рисунок 3.28 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи электромагнитной энергии образцов композитов на основе порошка шунгита и гидрогеля

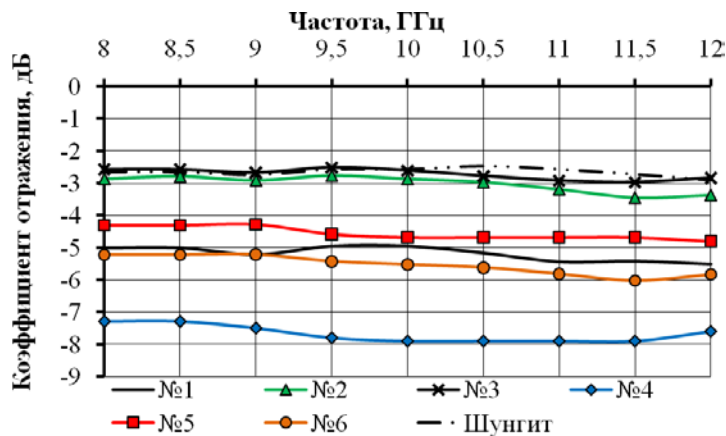


Рисунок 3.29 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ образцов композитов на основе порошка шунгита и гидрогеля, расположенных рабочей поверхностью к волноводу, в режиме короткого замыкания

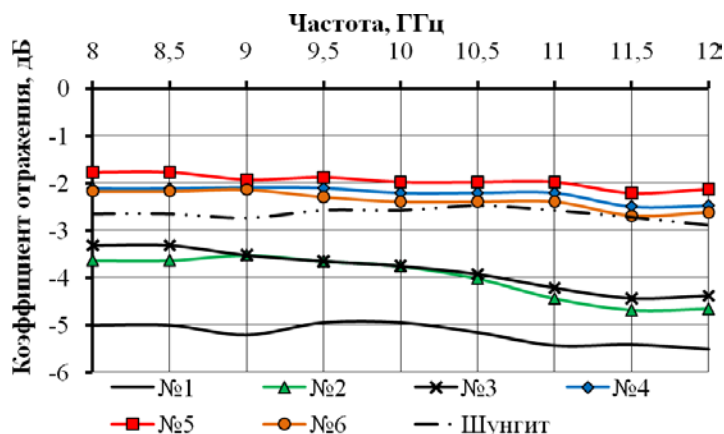


Рисунок 3.30 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ образцов композитов на основе порошка шунгита и гидрогеля, расположенных обратной стороной материала к волноводу, измеренных в режиме короткого замыкания

Коэффициент передачи ЭМИ для полимерного гидрогеля (образец № 1) составляет $-5,9... -7,4$ дБ, зависимость коэффициента передачи ЭМИ композитами на основе порошка наноструктурированного шунгита и гидрогеля обратно пропорциональна концентрации шунгита за счет увеличения концентрации углерода и увеличения проводимости смеси (рисунок 3.28). Для образца № 2 (30 масс. % шунгита) и № 3 (40 масс. % шунгита) коэффициент передачи составляет $-20... -21,9$ дБ и $-17,5... -19,6$ дБ соответственно. При увеличении концентрации шунгита в составе композита до 50 масс. % шунгита (образец № 4) коэффициент передачи уменьшается до значений $-27... -28,6$ дБ. Для образцов № 5 (60 масс. % шунгита) и № 6 (70 масс. % шунгита) получен наименьший коэффициент передачи, значение которого меньше 40 дБ [264].

Формирование композиционного материала на основе порошка наноструктурированного шунгита и полимерного гидрогеля позволяет снизить коэффициент передачи и коэффициент отражения электромагнитной энергии по сравнению с компонентами по отдельности. Композиционный материал на основе шунгита и гидрогеля можно использовать для создания экранов ЭМИ, при этом рекомендуемое соотношение шунгита и гидрогеля составляет 1:1, т. к. при такой пропорции обеспечивается равномерная характеристика коэффициента отражения на уровне $-7,3... -7,9$ дБ, коэффициент передачи составляет $-27... -28,6$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Создания многослойных конструкций экранов электромагнитного излучения на основе вышеописанной методики позволит достичь дальнейшее уменьшение коэффициентов отражения и передачи за счет поглощения и многократного переотражения волн. Также возможно нанесение композиционного материала на металлические поверхности без изменения значений коэффициентов отражения и передачи. Это позволяет предложить разработанный композиционный экранирующий материал для уменьшения отражательной способности экранов ЭМИ при защите радиоэлектронного оборудования от внешних электромагнитных помех, защите персонала от побочного ЭМИ оборудования, создании экранированных защищенных помещений.

4 Композиционные материалы на основе технического углерода

4.1 Влияние пропитки углеродосодержащих порошкообразных материалов на их экранирующие характеристики

На сегодняшний день водосодержащие конструкции экранов электромагнитного излучения (ЭМИ) изучаются для их использования в целях защиты информации от утечки по техническим каналам, обеспечения скрытности подвижных и стационарных объектов от систем радиолокации, обеспечения электромагнитной совместимости различных радиоэлектронных устройств и др. Весьма актуальным представляется направление создания экранов ЭМИ на основе углеродосодержащих материалов, пропитанных различными водосодержащими растворами, так как такие экраны обладают высокой электропроводностью и значительными диэлектрическими потерями.

Для сравнительных исследований были изготовлены образцы на основе порошков технического углерода (образец № 1), активированного угля (образец № 2), порошкообразного шунгита (образец № 3), графита (образец № 4), пропитанных водой в равных отношениях. Методика пропитки включала следующие этапы:

1. подготовка углеродосодержащего порошка (помол, промывка, сушка);
2. подготовка емкости и ее заполнение дистиллированной водой;
3. погружение углеродосодержащего порошка в водный раствор;
4. герметизация емкости на 24 ч;
5. разгерметизация и измерение коэффициента отражения и передачи ЭМИ пропитанных углеродосодержащих порошков.

На рисунке 4.1 представлены характеристики ослабления и отражения электромагнитного излучения углеродосодержащих порошкообразных материалов с добавками дистиллированной воды в качестве материала, заполняющего пространство вокруг порошка, помещаемого в гибкую двойную пленку из лавсан-поэтилена.

Установлено, что коэффициент передачи (S_{21}) ЭМИ такими образцами составляет величину -15 дБ для порошков шунгита, технического углерода и графита; -25 дБ для активированного угля в частотном диапазоне $8-12$ ГГц, что обусловлено различными характеристиками пропитываемости водой данных материалов. Значение коэффициента отражения (S_{11}) ЭМИ в исследуемом частотном диапазоне характеризуется равномерным изменением и имеет значения -4 дБ для водосодержащего порошка графита и технического углерода; $-2... -3$ дБ для остальных образцов. Такое выполнение экранов ЭМИ требует дополнительных работ по их герметизации и стабилизации их характеристик.

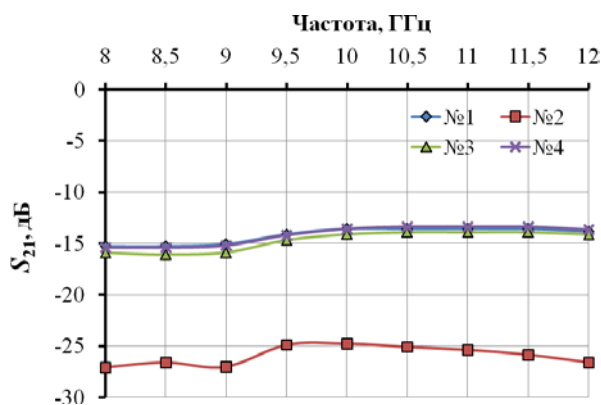


Рисунок 4.1 - Частотные зависимости коэффициента передачи углеродосодержащих порошков, пропитанных водой, в диапазоне частот 8-12 ГГц

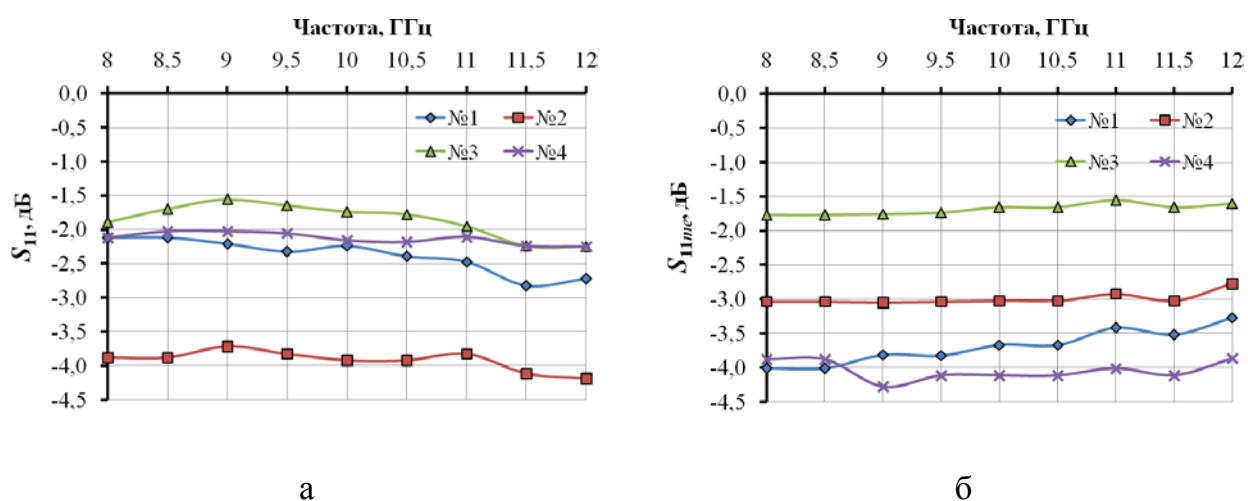


Рисунок 4.2 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного с согласованной нагрузкой (а) и с металлическим отражателем (б) углеродосодержащих порошков, пропитанных водой, в диапазоне частот 8-12 ГГц

4.2 Влияние пропитки технического углерода водными растворами на экранирование электромагнитного излучения

На следующем этапе проводилось исследование влияния различных составов водных растворов, вводимых в мелкодисперсный порошок технического углерода.

Разрабатываемые влагосодержащие конструкции экранов ЭМИ включают следующие элементы:

- мелкодисперсионный порошок технического углерода;
- водосодержащий наполнитель (этиленгликоль, 45 %-й раствор кальция хлористого, 51 %-й раствор магния хлористого, поливиниловый спирт, этиловый спирт, раствор поверхностно-активного вещества);

– герметизирующий материал, предотвращающий испарение влаги (лавсан-полиэтиленовая пленка).

Изготовление образцов экранов ЭМИ на основе влагосодержащего технического углерода включает следующие стадии:

1. Определение массы сухого порошкообразного материала и жидкостного наполнителя.

2. Подготовка углеродосодержащего порошка (помол, промывка, сушка);

3. Приготовление жидкостного наполнителя.

4. Приготовление порошкообразного материала.

5. Определение массы пропитанного влагосодержащего материала.

6. Герметизация влагосодержащего порошка технического углерода в полиэтилен-лавсановой пленке путем сварки пленки с одновременным удалением остатков воздуха. При герметизации подготовленный влагосодержащий материал помещается между двумя слоями герметизирующей пленки и производится сварка герметизирующих слоев между собой по периметру. Одновременно с герметизацией может производиться откачка воздуха из базового модуля с использованием компрессора.

Для изготовления экранов ЭМИ на основе влагосодержащего технического углерода были выбраны растворы солей (45 %-й раствор кальция хлористого, 51%-й раствор магния хлористого), так как данные растворы удерживают молекулы воды и препятствуют ее испарению из раствора, а также сохраняют стабильные свойства при температурах ниже точки замерзания воды. Использование этиленгликоля обусловлено его свойством понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения раствора. Поливиниловый спирт – многоатомный спирт, обладающий универсальными адгезионными и связующими свойствами, стойкостью к окислению и способностью образовывать полигидридные комплексы с некоторыми соединениями. Этиловый спирт – одноатомный спирт, обладает гигроскопичностью, растворяет многие неорганические и органические вещества. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, обладающие свойством адсорбции на поверхности раздела с другой фазой (жидкой, твердой или газообразной). ПАВ используют для создания растворимых (молекулярно-диспергированных) и коллоидных систем. По представленной выше методике были изготовлены образцы с различными растворами (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Соотношение химических компонентов в составе экспериментальных образцов

Номер образца	Массовая доля, %		
	технического углерода	наполнителя	
№1	50	дистиллированная вода	50
№2		этиленгликоль	50
№3		45 %-й раствор кальция хлористого	50
№4		51 %-й раствор магния хлористого	50
№5		ПВС	50
№6		этиловый спирт	50
№7		ПАВ	50

В результате измерений экранирующих ЭМИ свойств образцов конструкций экранов на основе влагосодержащего технического углерода получены частотные зависимости коэффициента передачи (S_{21}) (рисунок 4.3, а), коэффициента отражения (S_{11}), измеренного в режиме согласованной нагрузки (рисунок 4.4, а), коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания (S_{11me}) (рисунок 4.4, б) в диапазоне частот 8–12 ГГц. В случае пропитывания технического углерода водой (образец № 1) коэффициент передачи (S_{21}) составляет –40 дБ, коэффициент отражения в режиме короткого замыкания (S_{11me}) увеличивается до значений –1... –1,3 дБ; коэффициент отражения в режиме согласованной нагрузки (S_{11}) уменьшается до значений –4,5... –5,2 дБ.

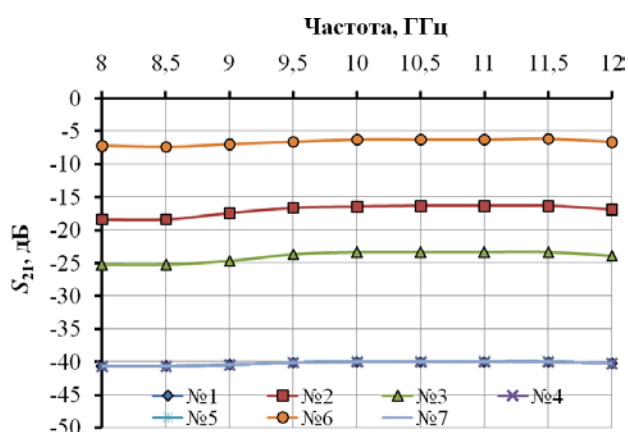


Рисунок 4.3 - Частотные зависимости коэффициента передачи технического углерода, пропитанного растворами, в диапазоне частот 8-12 ГГц

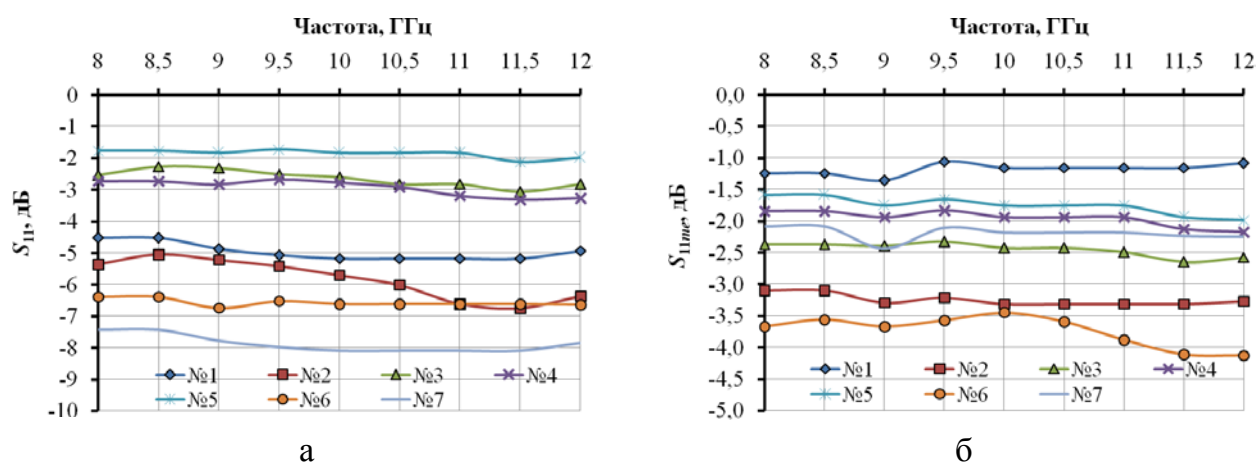


Рисунок 4.4 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузкой (а) и короткого замыкания (б) технического углерода, пропитанного растворами, в диапазоне частот 8–12 ГГц

При использовании в качестве наполнителя растворов солей хлористого кальция или хлористого магния, коэффициент передачи (S_{21}) составляет -40 дБ (образец № 3), $-23... -25$ дБ (образец № 4). Коэффициент отражения (S_{11me}) для образцов № 3 и № 4 составляет $-2... -3$ дБ. При пропитывании порошка технического углерода спиртами (образец № 2, № 5, № 6) наименьший коэффициент передачи (S_{21}) получен для образца № 5 (-40 дБ). Образец № 6 имеет наименьший коэффициент отражения (S_{11}) в режиме согласованной нагрузки ($-6,4... -6,8$ дБ) и в режиме короткого замыкания (S_{11me}) ($-3,4... -4,1$ дБ), при этом коэффициент передачи составляет $-6,2... -7,4$ дБ. Для образца № 7 (пропитанный технический углерод раствором ПАВ) коэффициент передачи (S_{21}) минимальный и составляет -40 дБ, коэффициент отражения (S_{11}) в режиме согласованной нагрузки составляет $-7,4... -8,1$ дБ, коэффициент отражения в режиме короткого замыкания (S_{11me}) изменяется в пределах $-2,1... -2,4$ дБ.

Показана возможность создания конструкций экранов ЭМИ на основе влагосодержащего технического углерода. Пропитывание технического углерода водным раствором, поливиниловым спиртом и раствором поверхностно-активных веществ обеспечивает низкий коэффициент передачи (-40 дБ), при этом коэффициент отражения максимальный ($-1... -2$ дБ). Поэтому экраны ЭМИ на их основе можно рекомендовать в качестве экранов, обеспечивающих ослабление ЭМИ. Для создания экранов ЭМИ, обеспечивающих низкое отражение ЭМИ ($-3... -4$ дБ), рекомендуется использовать технический углерод, пропитанный поливиниловым спиртом или водным раствором хлористого кальция [265].

Далее проводилась разгерметизация выше исследованных образцов материалов для измерения их водосодержания. На рисунках 4.5–4.6 представлены характеристики ослабления и отражения ЭМИ таких образцов.

Показано, что с уменьшением влагосодержания уменьшается значение ослабления ЭМИ на 5 дБ для всех исследуемых образцов и незначительное уменьшение коэффициента отражения (на 0,5 дБ).

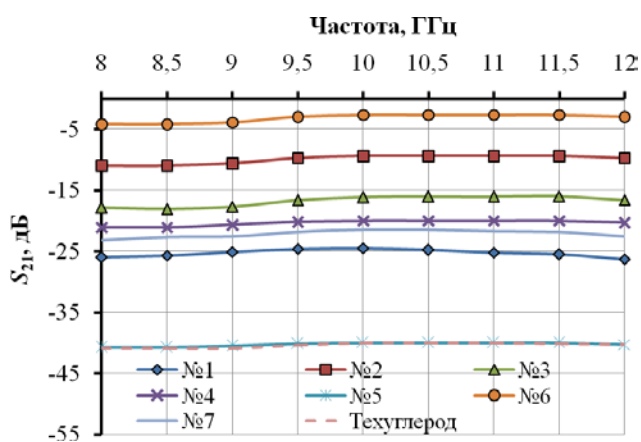


Рисунок 4.5 - Частотные зависимости коэффициента передачи в диапазоне частот 8-12 ГГц технического углерода, пропитанного растворами, после разгерметизации

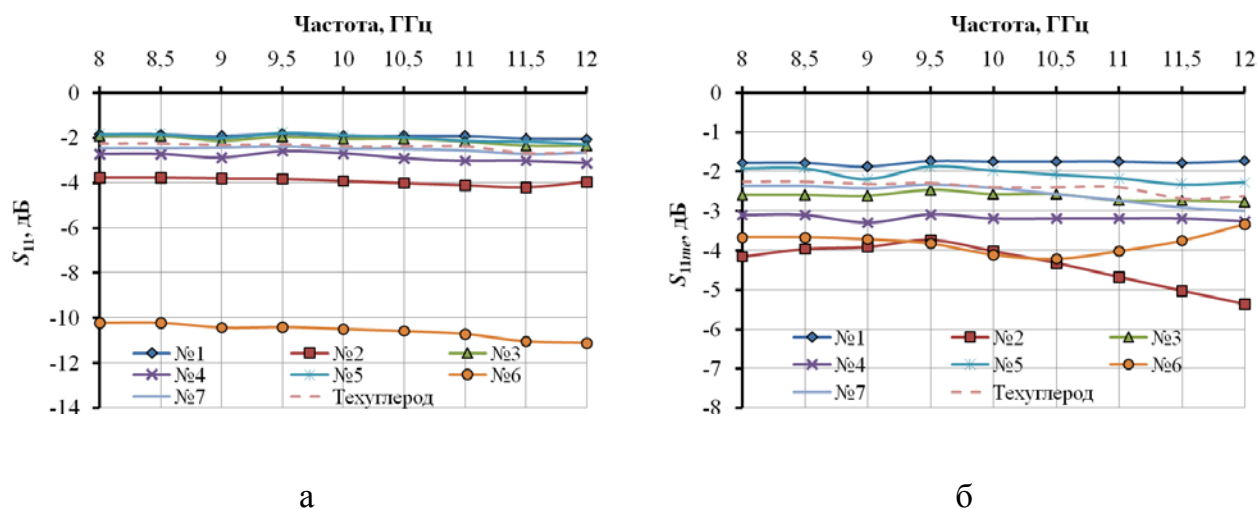


Рисунок 4.6 – Частотные зависимости коэффициента отражения в диапазоне частот 8-12 ГГц, измеренного в режиме согласованной нагрузки (а) и в режиме короткого замыкания (б) технического углерода, пропитанного растворами, после разгерметизации

После просушки образцов, представлявших собой порошок технического углерода, пропитанного разными растворами, получено, что коэффициент передачи увеличивается для всех образцов, за исключением образца № 5 (наполнитель ПВС), коэффициент передачи которого составил менее -40 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Для образца № 1 (наполнитель вода), коэффициент передачи составил $-24,5 \dots -26$ дБ и увеличился после разгерметизации на 15 дБ. Для образца № 2 (технический углерод, пропитанный этиленгликолем после выдерживания при комнатной температуре 24 ч) коэффициент передачи

увеличился на 7 дБ. Для образца № 3 (технический углерод, пропитанный раствором хлорида кальция) коэффициент передачи составил $-16... -18,1$ дБ и также увеличился на 7 дБ. Для образца № 7 (технический углерод после пропитки раствором хлорида магния) коэффициент передачи составил -20 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц и увеличился после просушки на 20 дБ. Для образца № 6 коэффициент передачи после разгерметизации и просушки технического углерода, пропитанного этиловым спиртом, увеличился на 3,5 дБ и составил $-2,7... -4,2$ дБ. Для технического углерода, пропитанного ПАВ (образец № 7) и просушенного на воздухе, коэффициент передачи увеличился на 18 дБ и составил $-21,5... -22$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц (рисунок 4.5).

Для образца № 1, технического углерода пропитанного водой, коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, составил $-1,8... -2$ дБ, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, изменяется в пределах $-1,7... -1,9$ дБ. Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, для образца № 1 увеличилось на 3 дБ, значения коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, практически не изменилось (уменьшилось на 0,6 дБ).

Для образца № 2, представляющего собой технический углерод, пропитанный этиленгликолем, коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, составил $-3,7... -4,2$ дБ, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, изменяется в пределах $-3,7... -5,4$ дБ. Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, для образца № 2 увеличилось на 2 дБ, значения коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, уменьшилось на 1,1 дБ после просушки при комнатной температуре в течение 24 ч.

Образец № 3, технический углерод, пропитанный насыщенным водным раствором хлорида кальция после просушки при комнатной температуре в течение 24 ч, имеет коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, $-1,9... -2,4$ дБ, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, изменяется в пределах $-2,5... -2,7$ дБ. Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, для образца № 2 увеличилось на 0,5 дБ, значения коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, уменьшилось на 0,2 дБ после просушки при комнатной температуре в течение 24 ч.

Для образца № 4, представляющего собой технический углерод, пропитанный водным раствором хлорида магния, коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, составил $-2,6... -3,1$ дБ, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания,

изменяется в пределах $-3,1 \dots -3,3$ дБ. Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, для образца № 2 не изменилось в результате просушки, значения коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, уменьшилось на 1,2 дБ.

Для образца № 5 (технический углерод, пропитанный ПВС) коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки и в режиме короткого замыкания, составил $-1,8 \dots -2,3$ дБ. Их значения в результате просушки не изменились.

Образец № 6, состоящий из технического углерода, пропитанного спиртом, и просушенный при комнатной температуре в течение 24 ч, имеет коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, равный $-10,2 \dots -11,1$ дБ, при этом его значения вследствие просушки уменьшилось на 4 дБ. Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, составило $-3,3 \dots -4,2$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц, эти значения не изменились в результате просушки порошка технического углерода.

Таким образом, минимальный коэффициент отражения получен для образца № 7 (технический углерод, пропитанный ПАВ), при этом коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, увеличился на 5 дБ, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, практически не изменился и составил $-2,4 \dots -3$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Для остальных образцов коэффициент отражения до разгерметизации и после увеличивается на $0,5 \dots 1,5$ дБ.

4.3 Влияние добавления технического углерода в бетон на радиоэкранирующие характеристики

Проводилось исследование образцов на основе портландцемента марки ПЦ 500 Д20 (с содержанием гранулированного доменного шлака до 20%) [266, 267] с добавлением технического углерода марки П-803 [268]. Размер образцов составил 9×6 см толщиной 3 мм. Изготовление образцов производилось в соответствии с ГОСТ 28013–98 «Растворы строительные». Методика изготовления включала следующие этапы:

- подготовка порошка технического углерода (промывка дистиллированной водой, сушка в печи при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в сушильном шкафу);
- смешивание порошка технического углерода с портландцементом;
- добавление водного раствора при равномерном помешивании (в качестве водного раствора использовалась дистиллированная вода или насыщенный водный раствор хлорида кальция);

– заполнение емкости углеродосодержащим цементным раствором необходимой толщины.

В таблице 4.2, 4.3, 4.4 представлены массовые доли компонентов в исследуемых образцах. Использование хлорида кальция в качестве добавки обусловлено уменьшением временем схватывания бетона (примерно в 3 раза), увеличением прочностных характеристик (примерно в 2 раза), увеличением поверхностной прочности бетона (в 1,5 раза) [269].

Таблица 4.2 – Состав исследуемых образцов углеродосодержащего бетона толщиной 3 мм

№ п/п	Массовая доля, %			Масса 1 м ² , кг
	портландцемента	технического углерода	воды	
1.1	65	5	30	2,8
1.2	60	10	30	2,9
1.3	55	20	25	2,9
1.4	47	30	23	2,8
1.5	40	40	20	2,7

Таблица 4.3 – Состав исследуемых образцов углеродосодержащего бетона толщиной 6 мм

№ п/п	Массовая доля, %			Масса 1 м ² , кг
	портландцемента	технического углерода	воды	
1.6	65	5	30	10,5
1.7	60	10	30	10,2
1.8	55	20	25	10,4
1.9	47	30	23	10,7
1.10	40	40	20	10,6

Таблица 4.4 – Состав исследуемых образцов углеродосодержащего бетона с добавлением насыщенного водного раствора хлорида кальция

№ п/п	Массовая доля, %			Масса 1 м ² , кг
	портландцемента	технического углерода	раствора хлорида кальция	
2.1	65	5	30	3,5
2.2	60	10	30	3,6
2.3	55	20	25	3,8
2.4	47	30	23	3,9
2.5	40	40	20	3,5

На рисунке 4.7 представлены результаты измерений коэффициента передачи и отражения электромагнитного излучения для образцов на основе портландцемента, приготовленного по стандартной технологии, с добавлением технического углерода.

Результаты измерения показали, что величина коэффициента передачи уменьшается при уменьшении концентрации технического углерода в составе образцов, что объясняется снижением электрической проводимости материала. Минимальный коэффициент передачи ($-13,4 \dots -14,8$ дБ) получен для образца № 1.5 (40 масс. % технического углерода), максимальный ($-6,2 \dots -8$ дБ) для образца № 1.1 (5 масс. % технического углерода).

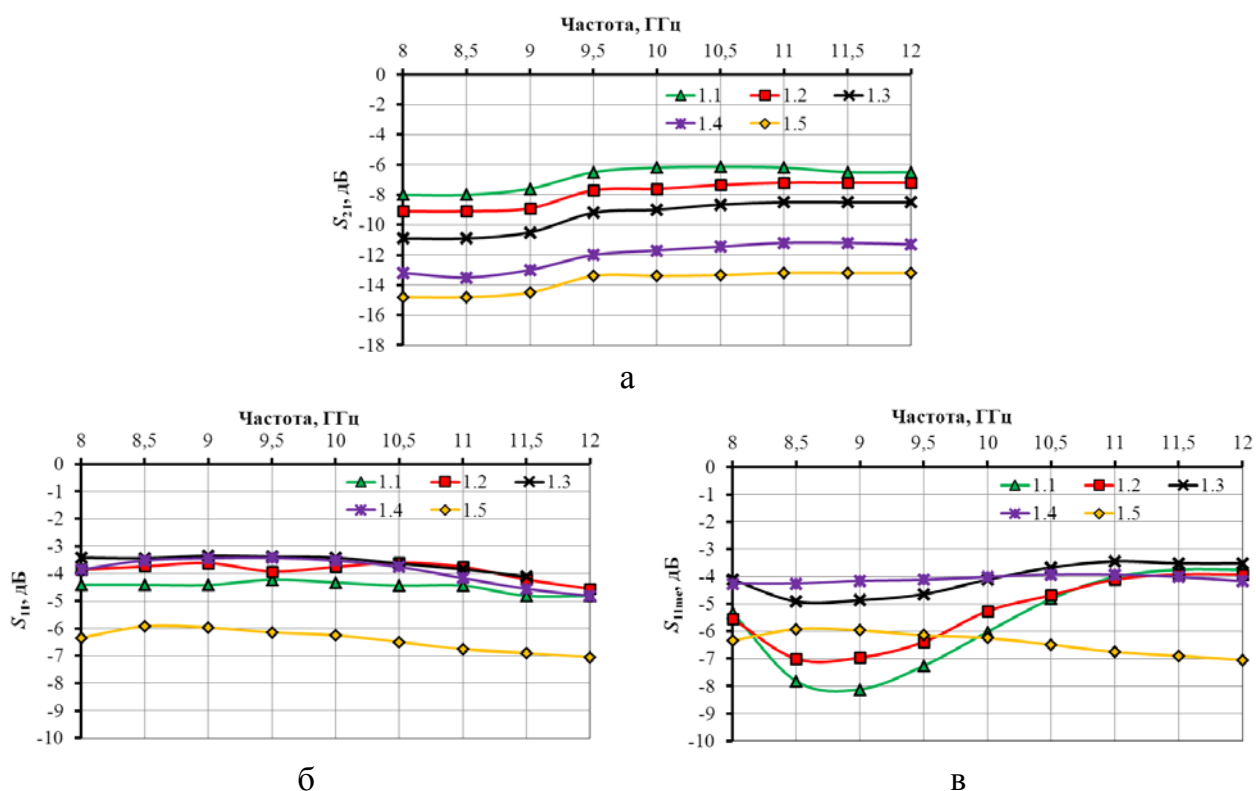


Рисунок 4.7 – Частотные характеристики коэффициента передачи (а), коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б) и короткого замыкания (в), углеродосодержащих бетонов толщиной 3 мм в диапазоне частот 8–12 ГГц

Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, для всех образцов изменяется в пределах от -3 дБ до -7 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Необходимо отметить, что для образца № 1.5 (40 % технического углерода) коэффициент отражения имеет минимальные значения ($-6 \dots -7$ дБ) при измерениях в режиме согласованной нагрузки и короткого замыкания. Для образцов № 1.1 (5 % технического углерода) и № 1.2 (10 % технического углерода) коэффициент отражения при измерениях в режиме короткого замыкания составляет $-4 \dots -8$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц.

При увеличении толщины углеродосодержащих бетонов до 6 мм коэффициент передачи уменьшается на 10–25 дБ независимо от процентного содержания компонентов (рисунок 4.8, а). Значения коэффициентов отражения в режиме согласованной нагрузки и короткого замыкания изменяются в пределах $-4 \dots -8$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Для образца с содержанием технического углерода 40 % коэффициент передачи составляет -40 дБ, коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки и короткого замыкания, составляет $-6,8 \dots -8,1$ дБ.

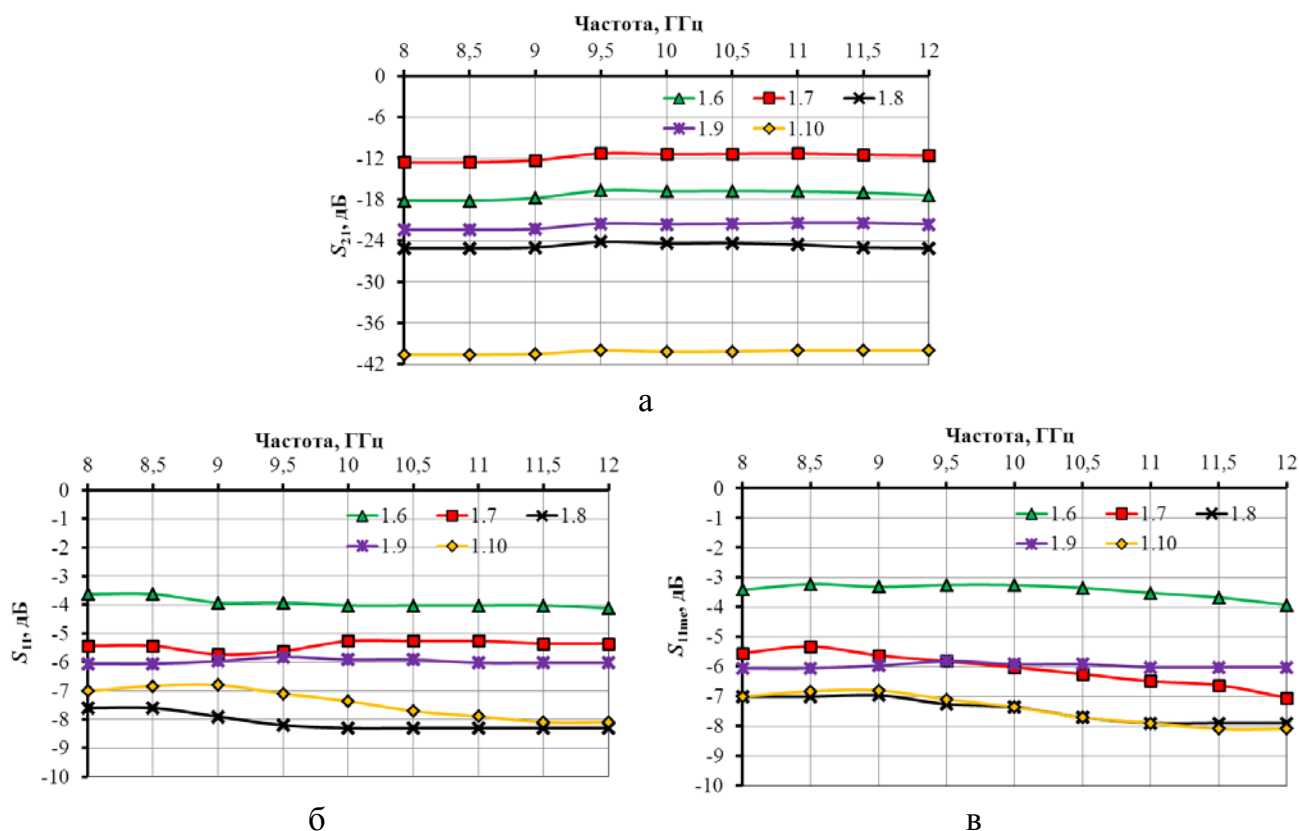


Рисунок 4.8 – Частотные характеристики коэффициента передачи (а), коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б) и короткого замыкания (в), углеродосодержащих бетонов толщиной 6 мм в диапазоне частот 8–12 ГГц

На рисунке 4.9 представлены результаты измерений коэффициента передачи и отражения электромагнитного излучения для образцов на основе портландцемента с раствором хлорида кальция с добавлением технического углерода.

По результатам исследования минимальный коэффициент передачи получен для образца № 2.5 (40 % технического углерода), значение которого изменяется от -16 дБ до -18 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Значение коэффициентов передачи для образцов на основе хлорида кальция на 2–3 дБ меньше, чем для образцов, изготовленных по стандартной методике.

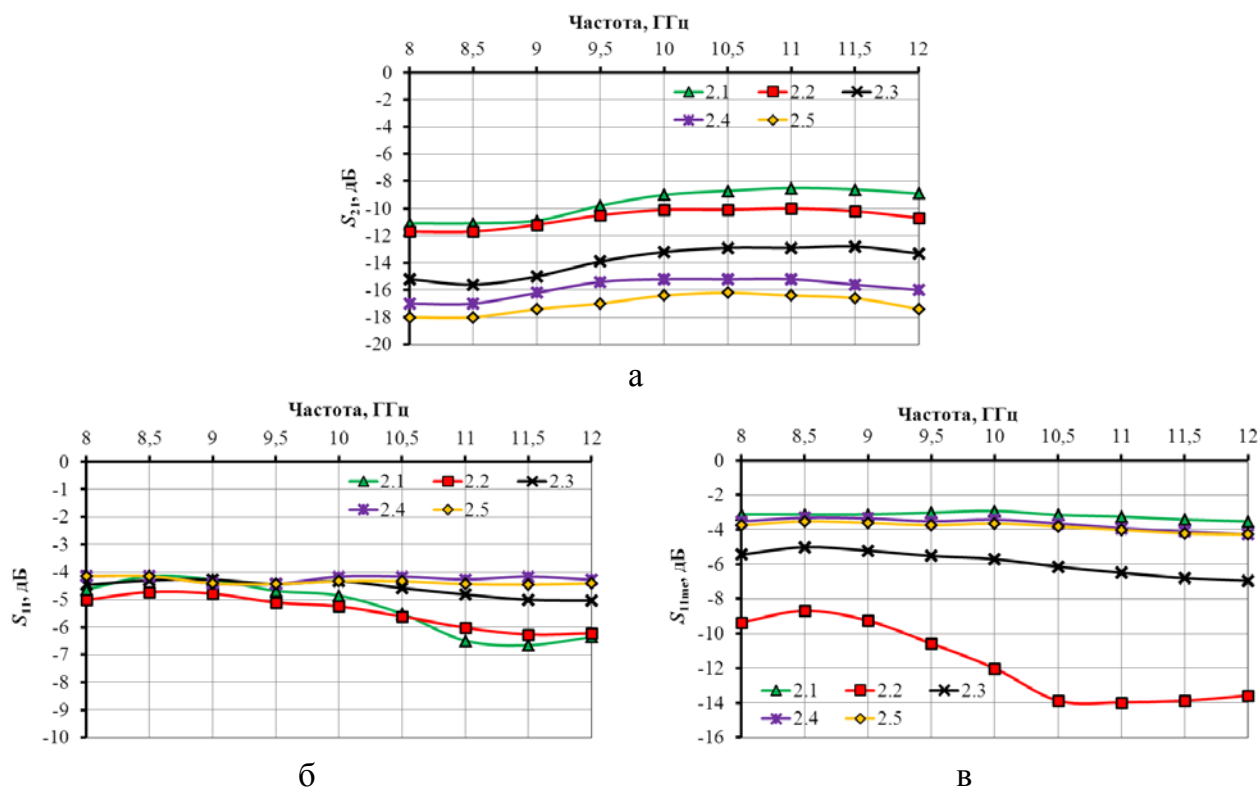


Рисунок 4.9 – Частотные характеристики коэффициента передачи (а), коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б) и короткого замыкания (в), углеродосодержащих бетонов с добавлением насыщенного раствора хлорида кальция в диапазоне частот 8–12 ГГц

Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, для образцов № 2.1–2.5 изменяется в пределах $-4 \dots -6$ дБ. При измерениях в режиме короткого замыкания коэффициент отражения минимальный для образца № 2.2 (10 % технического углерода) и составляет $-8,4 \dots -14$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц.

На основе проведенных исследований установлено, что углеродосодержащие бетоны с добавлением насыщенного раствора хлорида кальция и 10 % технического углерода обладают коэффициентом отражения порядка -12 дБ и коэффициентом передачи -10 дБ.

Одно из эффективных направлений утилизации древесных отходов – производство лёгких бетонов, таких как опилочные бетоны. По своим качествам опилкобетон сочетает в себе прочность камня, тепло и пластику дерева. Он отличается хорошей огнестойкостью, биостойкостью, экологичностью, практически отсутствием радиационного фона. Данный материал обладает низкими значениями звукопоглощения, теплопроводности, массы, имеет хорошую обрабатываемость и совместимость с отделочными материалами. По сравнению с бетонами на минеральных заполнителях,

деревобетоны обеспечивают снижение расхода вяжущего в пересчёте на 1 м² поверхности стены [270].

На основе полученных исследований разработаны углеродосодержащие бетоны с добавлением измельченной древесины. В качестве измельченной древесины используются древесные частицы различной формы и величины, получаемые в результате механической обработки, а именно щепа, дробленка, стружка, опилки, древесная мука, древесная пыль [271]. Для исследования коэффициентов отражения и передачи углеродосодержащих бетонов в качестве добавок использовали древесные опилки, мелкие частицы древесины, образующиеся в процессе пиления.

Методика изготовления образцов включала следующие этапы:

– подготовка материала: древесные опилки и порошок технического углерода (промывка водой, сушка при температуре 50 °С в течение 1 часа в сушильном шкафу);

– подготовка водного раствора и насыщенного водного раствора хлорида кальция с добавлением технического углерода при равномерном помешивании;

– пропитка древесных опилок полученными растворами в течение 24 ч (состав полученной смеси представлен в таблицах 3.6, 3.7);

– подготовка раствора портландцемента с добавлением технического углерода (10 масс. %) и насыщенного водного раствора хлорида кальция (30 масс. %) по методике представленной выше;

– равномерное заполнение емкости с пропитанными древесными опилками углеродосодержащим цементным раствором.

Таблица 4.5 – Состав пропитанных древесных опилок углеродосодержащим раствором

№ п/п	Массовая доля, %		
	технического углерода	воды	древесных опилок
3.1	–	–	100
3.2	20	40	40
3.3	50	25	25

Таблица 4.6 – Состав пропитанных древесных опилок углеродосодержащим раствором на основе хлорида кальция

№ п/п	Массовая доля, %		
	технического углерода	раствора CaCl ₂	древесных опилок
4.1	20	40	40
4.2	50	25	25

В результате сформированы бетонные плиты толщиной 5 мм, средний вес 1 м^2 для всех образцов составил 2,5 кг. Измерения в диапазоне частот 8–12 ГГц показали, что у всех образцов коэффициент передачи составляет более 40 дБ, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания и согласованной нагрузки, имеет идентичные значения. Минимальный коэффициент отражения получен для образца 3.2 (40 масс. % древесных опилок) и составляет $-7,7 \dots -8$ дБ (рисунок 4.10) [272].

В результате исследований получено, что формирование бетонов с добавлением технического углерода позволяет получать материалы, экранирующие электромагнитное излучение. При добавлении более 30 % технического углерода в состав бетона с добавлением воды коэффициент передачи электромагнитного излучения составляет менее -10 дБ, при добавлении менее 20 % технического углерода коэффициент отражения составляет $-4 \dots -8$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц.

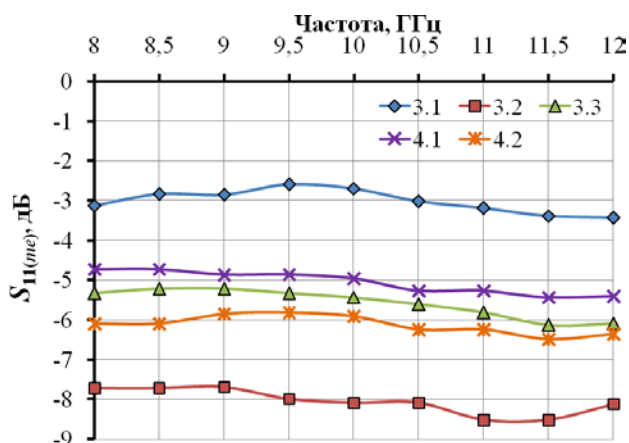


Рисунок 4.10 – Частотные характеристики коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки и короткого замыкания, углеродосодержащих бетонов с добавлением пропитанных древесных опилок в диапазоне частот 8–12 ГГц

При добавлении в состав бетона с насыщенным водных раствором хлорида кальция более 20 % технического углерода коэффициент передачи изменяется в пределах $-14 \dots -18$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц, при этом минимальный коэффициент отражения ($-8 \dots -14$ дБ) получен для бетонов с добавлением 10 % технического углерода. Вес 1 м^2 бетонов с добавлением насыщенного водного раствора хлорида кальция составляет 3,5 кг, что на 1 кг больше, чем у бетонов на водной основе. Существенно снизить расход цемента и массу бетонов (до 2,5 кг для 1 м^2) позволяет добавка древесных опилок, при этом коэффициент отражения составляет -8 дБ, коэффициент передачи -40 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Данные бетоны могут быть применены при разработке и строительстве экранированных помещений для защиты

оборудования обработки, хранения и передачи информации от утечки информации по электромагнитного каналу, а так же от внешних электромагнитных помех [273].

4.4 Влияние добавления технического углерода в краски для создания экранирующих электромагнитное излучения покрытий

С использованием композиционных материалов изготавливаются одно- и многослойные экраны ЭМИ, а также экраны, обладающие геометрически неоднородной поверхностью. Как правило, наибольшими значениями ослабления и наименьшими значениями коэффициентов отражения ЭМИ среди экранов перечисленных разновидностей характеризуются многослойные. Однако такие экраны обладают существенным недостатком – значительной массой.

Чтобы обеспечить снижение массогабаритных характеристик многослойных экранов ЭМИ, необходимо снизить материалоемкость последних. Для этого в процессе формирования композиционных материалов, предполагаемых к использованию в целях изготовления многослойных экранов ЭМИ, в качестве связующего вещества наиболее приемлемо использовать краски. Толщина слоев образуемых посредством таких материалов в экранах ЭМИ, как правило, составляет 1...3 мм (в зависимости от размера фракций использованного в качестве наполнителя порошка).

В качестве связующего вещества для формирования композиционных материалов для изготовления многослойных экранов ЭМИ был использован огнезащитный состав «АгниТерм М», наполнитель – смесь порошкообразного вспученного перлита марки М150 и технического углерода. Выбор перлита в качестве компонента для наполнителя композиционных материалов обусловлен его диэлектрическими свойствами и малой насыпной плотностью (не более 150 кг/м^3), а технического углерода – электропроводными свойствами.

Перлит представляет собой порошкообразный материал, получаемый термической обработкой измельченных слоев вулканического стекла (перлитовой либо обсидиановой пород). В состав перлита входят оксид кремния (70...75 масс. %), оксид алюминия (12... 14 масс. %), связанная вода (до 6 масс. %), а также оксиды трехвалентного железа, натрия, калия, кальция и магния (до 5 масс. % каждого из перечисленных оксидов). Размер фракций перлита марки М150 составляет 1 мм [274, 275].

Каждый из углеродосодержащих порошкообразных материалов, использованных в процессе формирования смеси для наполнителя, характеризуется определенными свойствами и составом.

Технический углерод представляет собой мелкодисперсный углеродный материал, производимый термодеструктивными и окислительными методами.

Он содержит 94,8...99,7 масс. % углерода, 0,2...0,9 масс. % водорода, до 0,15 масс. % серы [276].

Объемное соотношение связующего вещества и наполнителя в сформированных композиционных материалах составляло 2:1 (независимо от объемного соотношения компонентов). При увеличении объемного содержания связующего вещества в композиционном материале ухудшаются экранирующие характеристики последнего, при уменьшении – прочностные характеристики. Каждый из них отличался определенным объемным соотношением компонентов в наполнителе и/или типом использованного для его изготовления углеродосодержащего материала.

Перечень компонентов наполнителя каждого из композиционных материалов и их объемное соотношение в нем представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Объемные соотношения компонентов в наполнителе композиционных материалов

Номер образца композиционного материала	Объемное соотношение перлита и углеродосодержащего материала в наполнителе, об. %
1	90:10
2	80:20
3	70:30
4	60:40
5	50:50
6	0:100

В качестве вспомогательных материалов для изготовления образцов многослойных экранов ЭМИ были использованы металлические и целлюлозные подложки. Технология изготовления образцов двухслойных экранов ЭМИ на основе сформированных композиционных и указанных вспомогательных материалов включала в себя следующие этапы.

1. Подготовка металлической подложки с требуемыми геометрическими размерами.

2. Очищение и обезжиривание поверхности подготовленной металлической подложки.

3. Нанесение на металлическую подложку сформированного композиционного материала одного из типов.

Технология изготовления образцов трехслойных экранов ЭМИ включала в себя следующие этапы.

1. Подготовка металлической подложки с требуемыми геометрическими размерами.

2. Подготовка целлюлозной подложки с требуемыми геометрическими размерами.

3. Нанесение на целлюлозную подложку сформированного композиционного материала одного из типов.

4. Очищение и обезжиривание поверхности подготовленной металлической подложки.

5. Закрепление целлюлозной подложки с нанесенным на нее композиционным покрытием на металлической подложке с использованием спрей-клея.

Толщина использованных для изготовления двух- и трехслойных экранов ЭМИ металлических подложек составляла 1 мм, а использованных для изготовления трехслойных экранов ЭМИ целлюлозных подложек – 3 мм. Толщина нанесения слоя композиционного материала в обоих случаях составляла 1 мм. При этом масса 1 м² металлической подложки – 0,72 кг, целлюлозной подложки – 0,5 кг, а слоя композиционного материала толщиной 1 мм – 0,5 кг. Схемы изготовленных экранов ЭМИ приведены на рисунках 4.11, 4.12.



1 – композиционное покрытие; 2 – металлическая подложка

Рисунок 4.11 – Схема изготовленных образцов двухслойных экранов ЭМИ



1 – композиционное покрытие; 2 – целлюлозная подложка;
3 – металлическая подложка

Рисунок 4.12 – Схема изготовленных образцов трехслойных экранов ЭМИ

Измерения параметров экранирующих характеристик (частотных зависимостей ослабления и коэффициентов отражения ЭМИ) изготовленных по предложенным технологиям образцов экранов ЭМИ проводились с использованием панорамного измерителя КСВН и отражения Я2Р-67. согласно методике, представленной в [277]. Измерения проводились в частотном диапазоне 8–12 ГГц. В указанном частотном диапазоне функционируют конвертеры систем приема сигналов с однократным преобразованием частоты,

интегральные схемы двухпозиционных СВЧ-коммутаторов радиоэлектронных устройств и т. п.

На основе анализа результатов проведенных измерений установлено, что значения коэффициентов отражения ЭМИ изготовленных образцов многослойных экранов составляет $-2,5... -18,2$ дБ, а значения коэффициента передачи – менее -40 дБ. При этом среди образцов двухслойных экранов ЭМИ наименьшими значениями коэффициентов отражения характеризуются образцы № 2 и № 3, среди трехслойных – образцы, изготовленные с использованием композиционных материалов № 4, № 5. Частотные зависимости коэффициентов отражения ЭМИ данных образцов экранов представлены на рисунке 4.13.

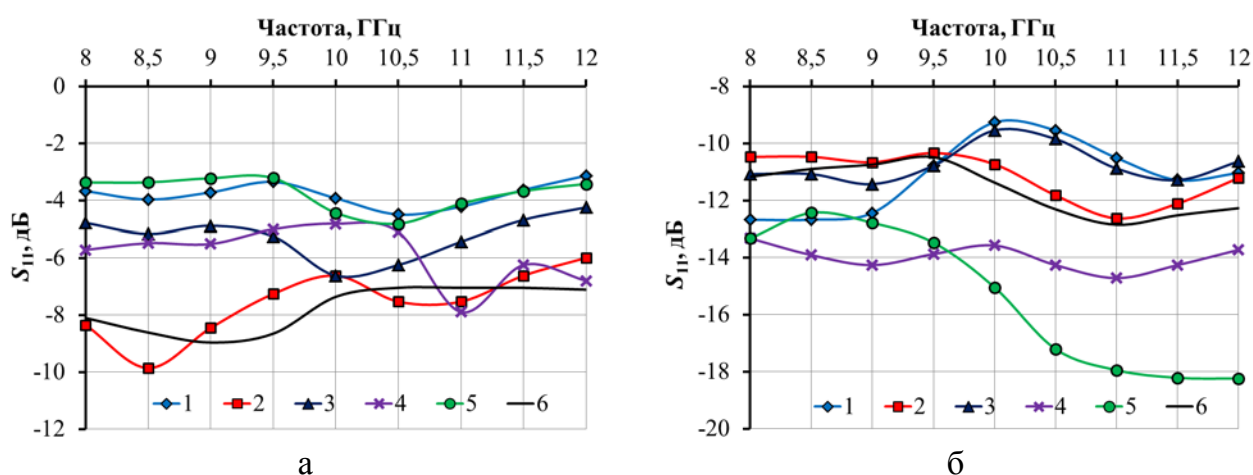


Рисунок 4.13 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного для двухслойных (а) и трехслойных (б) конструкций экранов на основе композиционного материала с добавлением перлита и технического углерода в диапазоне частот 8-12 ГГц

В предложенных композиционных материалах частицы перлита и углеродосодержащего материала создают в наполнителе объемную решетку из коротких проводящих отрезков с диэлектрическими вставками [278]. Параметры отрезков такой решетки (значения высоты и толщины) зависят от объемного соотношения перлита и углеродосодержащего порошкообразного материала. Длина электромагнитных волн (ЭМВ) в частотном диапазоне, в котором проводились измерения, превышает величины параметров данной решетки. Следовательно, процесс взаимодействия ЭМВ с каждым из композиционных материалов, использованных в процессе изготовления многослойных экранов ЭМИ, аналогичен дифракции этих волн на мелкой решетке. Электромагнитная волна (ЭМВ), падающая на решетку, вызывает в ней перераспределение электрических зарядов и токов, характеризуемое дипольными (или мультипольными) электрическими и магнитными моментами. Создаваемое ими рассеянное поле имеет вблизи решетки квазистатический характер. Оно практически совпадает с полем статических

диполей, моменты которых равны мгновенным значениям моментов индуцированных диполей. Как правило, последние не зависят от частоты ЭМВ. Вдали от решетки рассеянное электромагнитное поле имеет вид расходящейся сферической ЭМВ. С ростом частоты ЭМВ уменьшаются амплитуда рассеянного поля и угол его рассеяния, что обуславливает уменьшение точек пространства, в которых оно локализуется. Значение амплитуды рассеянного частицами электромагнитного поля пропорционально величине r^6/λ^4 , где r – средний радиус частиц, образующих рассеивающую решетку, λ – длина ЭМВ. Кроме того, на значение амплитуды рассеянного электромагнитного поля оказывают влияние электродинамические параметры частиц (электропроводности, диэлектрической проницаемости и т. п.) [279, 280, 281]. Таким образом, амплитуда ЭМИ, отраженного изготовленными многослойными экранами, представляет собой разность амплитуд ЭМИ, отраженного металлической подложкой, и ЭМИ, рассеянного частицами наполнителя композиционного материала. При этом величина ЭМИ, рассеиваемого данными материалами, определяется соотношением в его наполнителе перлита и углеродосодержащего порошкообразного материала, а также типом последнего. Трехслойные экраны характеризуются меньшими значениями коэффициентов отражения ЭМИ по сравнению с двухслойными. Это обусловлено дополнительными потерями в трехслойных экранах ЭМИ энергии отраженных ЭМВ, связанными с многократным переотражением последних от границ раздела материал-целлюлозная подложка, целлюлозная подложка-металлическая подложка. Образец трехслойного экрана, изготовленного на основе композиционного материала

С использованием многослойных экранов ЭМИ по предложенной технологии изготовления могут формироваться следующие изделия:

1. Облицовочные панели для стен помещений, в которых размещается радиоэлектронное оборудование, подверженное воздействию внешних электромагнитных помех.
2. Экранирующие перегородки для функционального зонирования серверных комнат.
3. Пространственно-замкнутые контейнеры для радиоэлектронного оборудования, которые будут обеспечивать снижение уровня его побочных ЭМИ, а также защиту его компонентов от воздействия внешних электромагнитных помех.

Так как связующим веществом композиционных материалов, предложенных к использованию для формирования многослойных экранов ЭМИ, является огнезащитный состав, то изготавливаемые на основе таких экранов изделия будут характеризоваться, наряду с эффективностью ослабления энергии ЭМИ еще и огнеупорными свойствами. Кроме того,

предложенные композиционные материалы могут наноситься на корпуса радиоэлектронного оборудования [282, 283].

Исследованы влияния добавок порошкообразных диоксида титана (TiO_2) и технического углерода в состав огнестойкой краски. В таблице 4.8 представлены массовые доли диоксида титана и технического углерода, используемых для создания композиционной краски.

Таблица 4.8 – Процентное содержание компонентов в композиционной углеродосодержащей краске

№	Массовая доля, %		
	TiO_2	технического углерода	краски
1	15	25	70
2	10	20	70
3	20	10	70
4	25	15	70

По результатам исследования коэффициента передачи электромагнитного излучения получено, что для всех образцов композиционной краски его значение изменяется в пределах $-1,5 \dots -4,3$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц (рисунок 4.14).

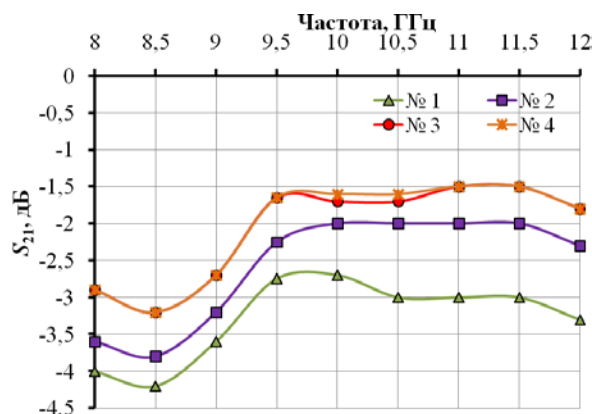


Рисунок 4.14 – Частотные зависимости коэффициента передачи в диапазоне частот 8-12 ГГц

Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, для всех образцов композиционной краски с добавлением технического углерода и диоксида титана составляет $-10 \dots -12$ дБ. Наименьший коэффициент отражения в режиме короткого замыкания получен для образца №1 (25 % технического углерода, 15 % диоксида титана), его значение составляет $-4,7 \dots -6,3$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц.

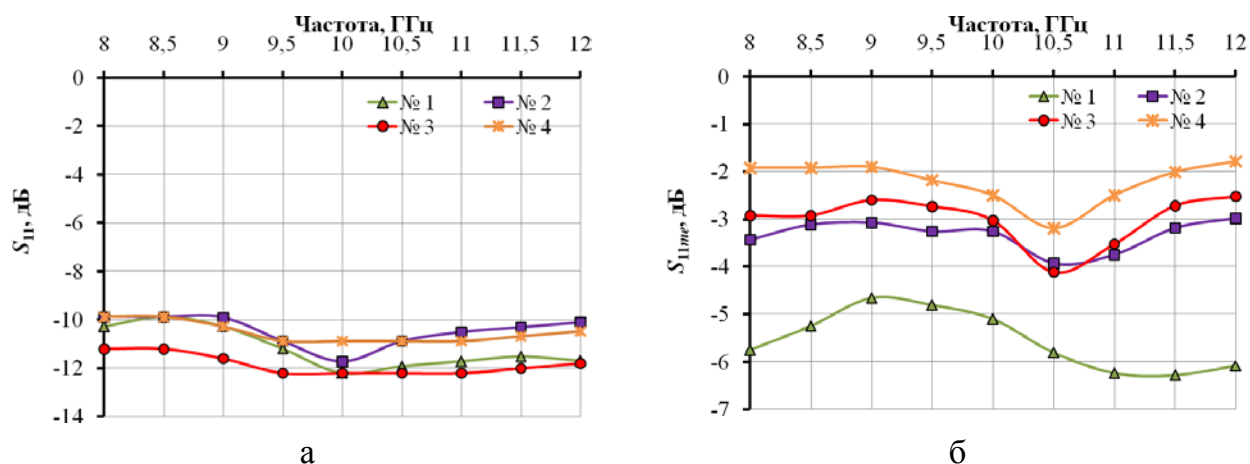


Рисунок 4.15 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (а) и короткого замыкания (б) в диапазоне частот 8-12 ГГц

4.5 Композиционные материалы на основе порошков технического углерода и гидрогеля

Для фиксации частиц порошка углерода предложено использовать полиэлектролитный гидрогель на основе водорастворимого сополимера акриламида и натриевой соли акриловой кислоты. В таблице 4.9 представлено описание образцов углеродсодержащего композита с массовыми долями технического углерода и гидрогеля. Образцы изготавливались последовательным добавлением порошка наноструктурированного технического углерода в гидрогель, смесь тщательно размешивалась и заливалась в прямоугольную форму, за счет жидкой фазы смесь способна принимать любую форму. Толщина слоя углеродсодержащей смеси составила 2,5–3 мм. Смесь выдерживалась до полного высыхания в защищенном от света и влаги месте при комнатной температуре, среднее время высыхания образцов составило 24 ч [284].

Таблица 4.9 – Процентное содержание композиционных материалов на основе гидрогеля и технического углерода

Номер образца	Массовая доля, %		Об. %	
	гидрогеля	технического углерода	гидрогеля	технического углерода
№1	90	10	83,8	16,2
№2	80	20	73,9	26,1
№3	60	40	50,8	49,2
№4	50	50	46,4	53,6
№5	40	60	37,9	62,2

В таблице 4.10 представлены результаты расчета влагосодержания композиционных материалов на основе гидрогеля и технического углерода, производимы по формулам 3.4–3.6.

Таблица 4.10 – Результаты расчета влагосодержания композиционных материалов на основе гидрогеля и технического углерода

№	Масса, г									
	до высухания					после высухания				
	раствора гидрогеля	порошка гидрогеля в растворе	воды	Влагосодержание	общая	раствора гидрогеля	порошка гидрогеля в растворе	воды	Влагосодержание	общая
1	27	3,6	23,4	0,86	30	19	3,6	15,4	0,81	22
2	24	3,2	20,8	0,86	30	11	3,2	7,8	0,71	17
3	18	2,4	15,6	0,86	30	8	2,4	5,6	0,70	20
4	15	2,1	12,9	0,86	30	4	2,1	1,9	0,49	19
5	12	1,6	10,4	0,86	30	2	1,6	0,4	0,19	20

По результатам расчета влагосодержания в образцах до высухания и после обнаружено, что при концентрации гидрогеля менее 40 масс. % в смеси происходит практическое полное испарение воды из водного раствора полимера и полученный композиционный материал представляет собой порошок технического углерода, распределенный в полимерной матрице (массовая доля воды менее 20 %).

В процессе формирования материала под действием силы тяжести гидрогель опускается на дно формы, образуя гладкую поверхность с высоким содержанием полимера, а верхняя (рабочая) поверхность имеет шероховатую структуру, образованную частицами технического углерода с небольшими прослойками связующего полимера. В результате получается градиент концентрации компонентов по толщине образца.

В результате микроскопического анализа получены цифровые фотографии для обратной и рабочей поверхности всех образцов. Так для углеродсодержащего композита образца №1 при процентном соотношении гидрогеля и технического углерода, соответственно 90 % и 10 %, было выявлено, что рабочая поверхность представляет собой технический углерод, распределенный в матрице гидрогеля (рисунок 4.16, а), обратная сторона содержит только гидрогель (рисунок 4.16, б).

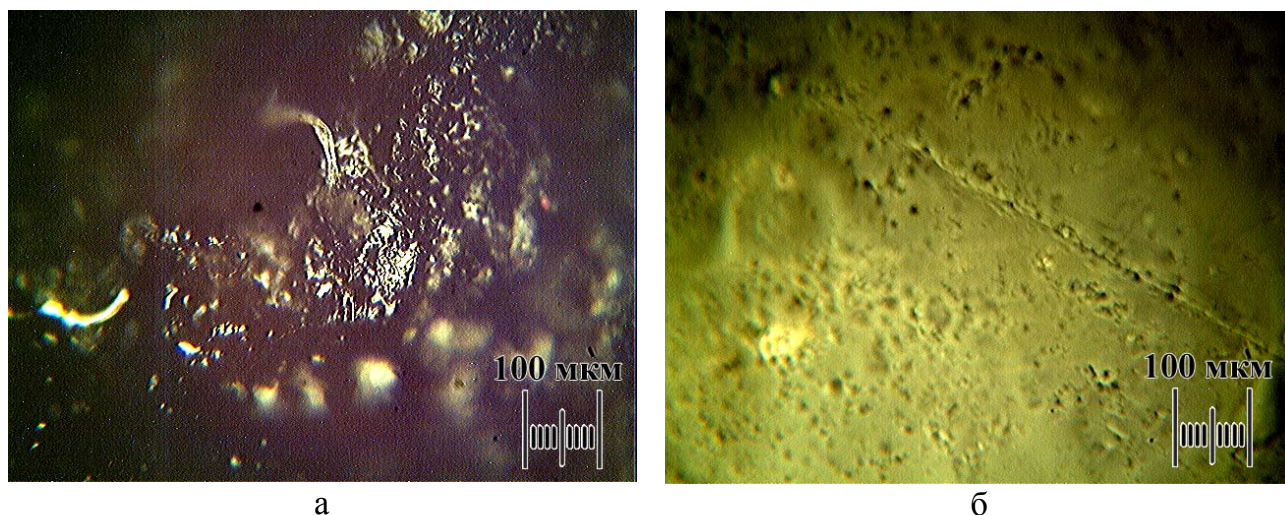


Рисунок 4.16 – Электронно-микроскопический снимок рабочей (а) и обратной (б) поверхности композита образца № 1 на основе технического углерода и гидрогеля

В образце № 2 структура углеродсодержащего композита при процентном соотношении гидрогеля (80 %) и технического углерода (20 %), с рабочей стороны (рисунок 4.17, а) представляет собой технический углерод в гидрогеле, обратная сторона (рисунок 4.17, б) содержит большую часть гидрогеля с мелкими включениями частиц технического углерода.

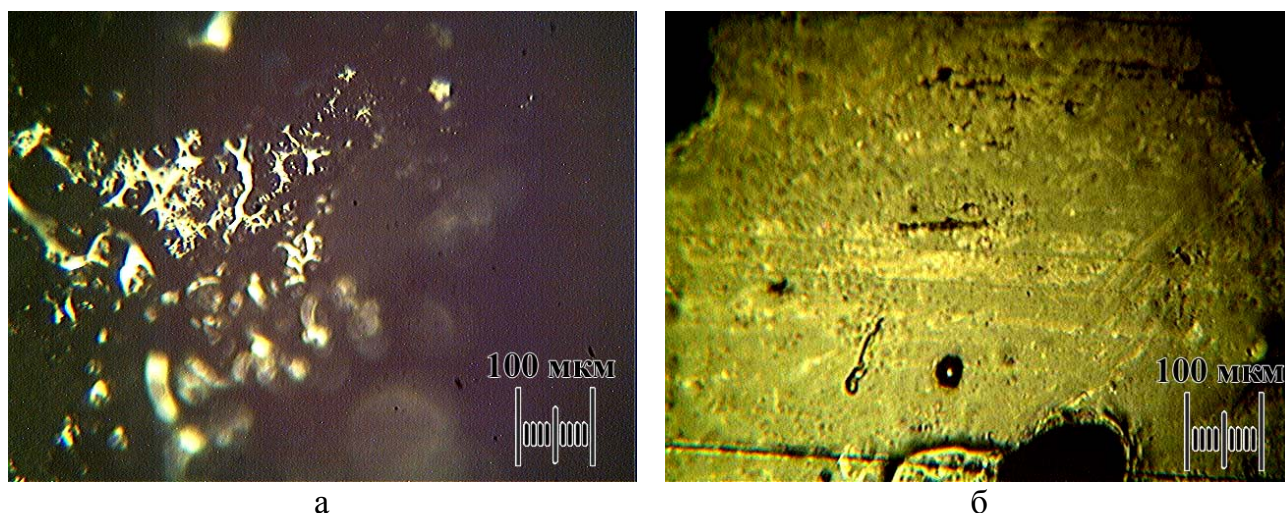


Рисунок 4.17 – Электронно-микроскопический снимок рабочей (а) и обратной (б) поверхности композита образца № 2 на основе технического углерода и гидрогеля

В образце № 3 структура углеродсодержащего композита при процентном соотношении гидрогеля (60 %) и технического углерода (40 %), с рабочей стороны (рисунок 4.18, а) выглядит равномерно покрытой техническим углеродом, тогда как обратная сторона (рисунок 4.18, б) в большей степени

содержит гидрогель, по сравнению с образцом № 2 присутствует больше частиц технического углерода.

В образце № 5 структура углеродсодержащего композита при процентном соотношении гидрогеля (40 %) и технического углерода (60 %) с рабочей (рисунок 4.19, а) и с обратной (рисунок 4.19, б) сторон практически идентичны и состоит в большей степени из частиц технического углерода.

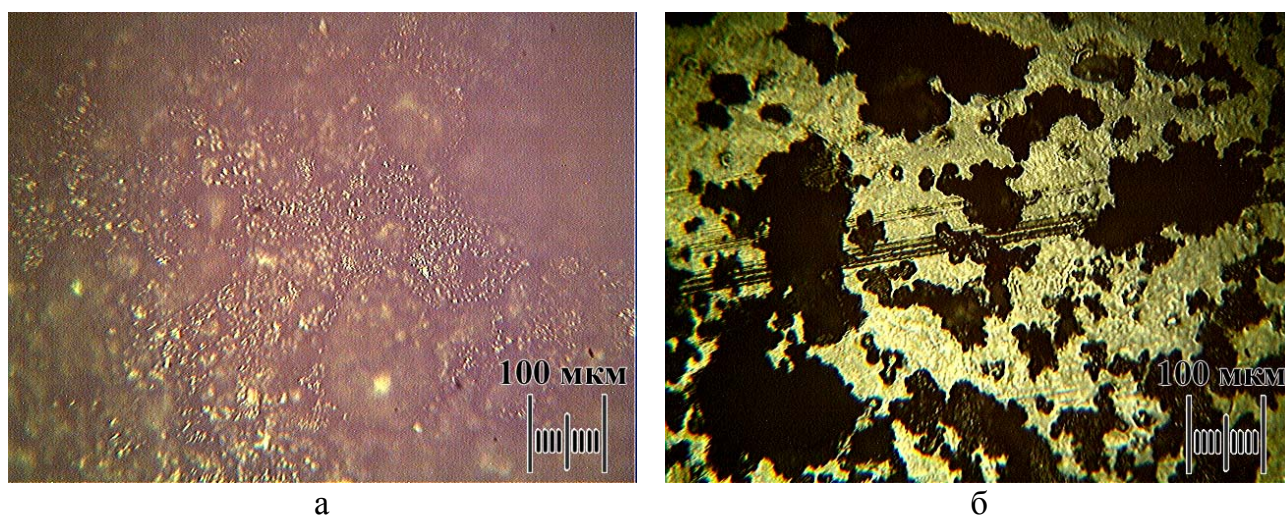


Рисунок 4.18 – Электронно-микроскопический снимок рабочей (а) и обратной (б) поверхности композита образца № 3 на основе технического углерода и гидрогеля

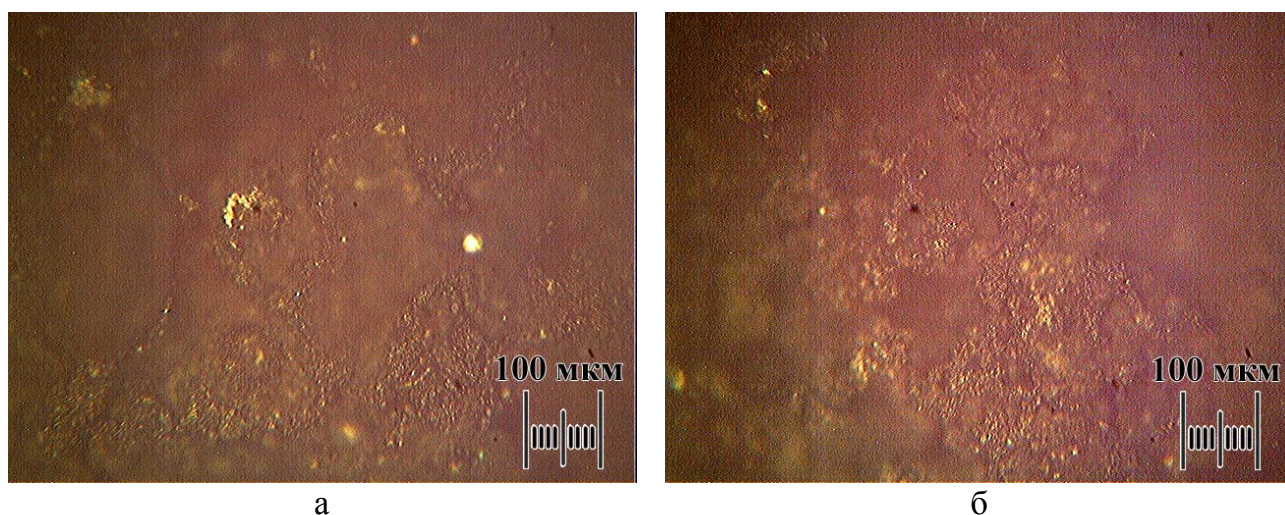


Рисунок 4.19 – Электронно-микроскопический снимок рабочей (а) и обратной (б) поверхности композита образца № 5 на основе технического углерода и гидрогеля

Сделав поперечный срез образцов № 1, № 3 и № 5, наблюдаем, что в образце № 1 (рисунок 4.20, а) структура углеродсодержащего материала по всему срезу содержит полимер гидрогеля. В образце № 3 (рисунок 4.20, б) рабочая поверхность полностью состоит из технического углерода, а середина

и обратная сторона содержит гидрогель в небольшом количестве. В образце № 5 (рисунок 3.6, в) гидрогель скапливается в середине образца.

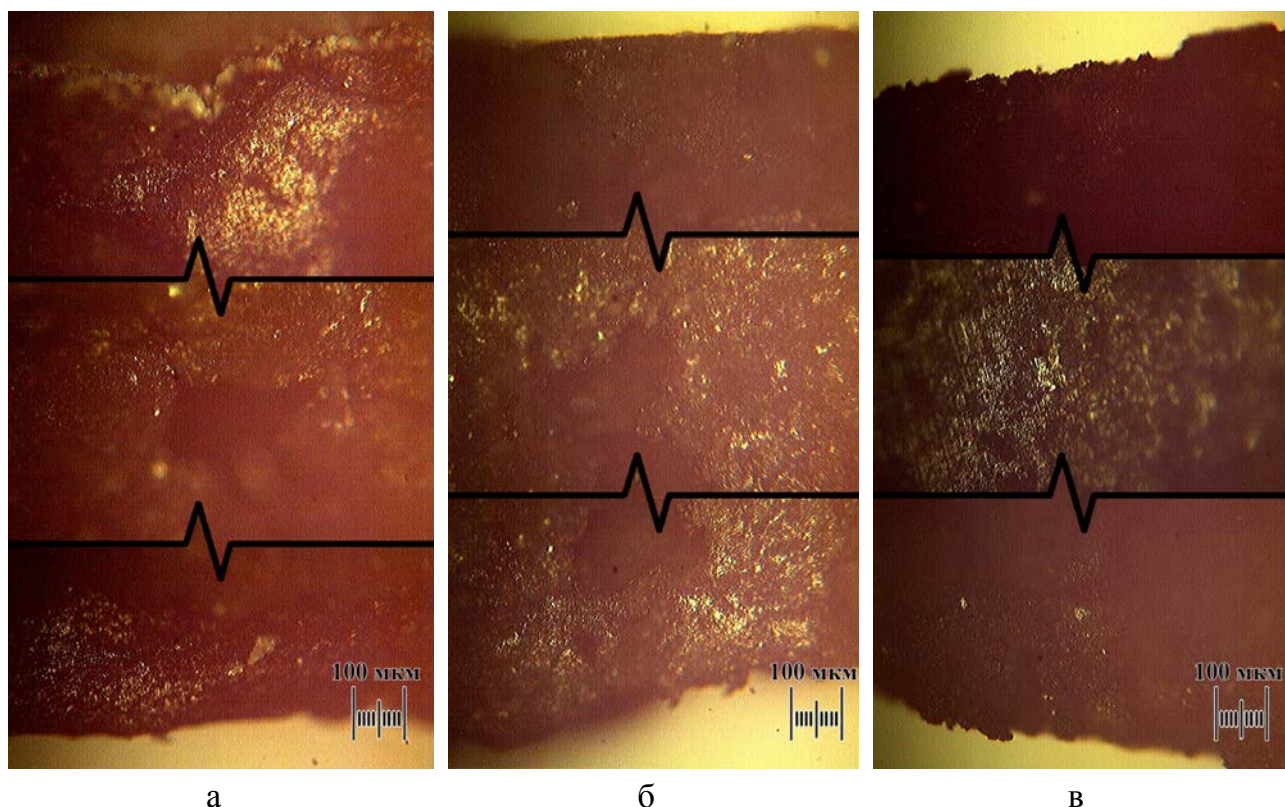


Рисунок 4.20 – Электронно-микроскопический снимок поперечного среза композита образца № 1 (а), № 3 (б), № 5 (в) на основе технического углерода и гидрогеля

Исходя из частотной зависимости коэффициента передачи композитных материалов на основе технического углерода и гидрогеля в диапазоне частот 8–12 ГГц (рисунок 4.21), можно заключить, что для образца № 2 (20 масс. % технического углерода) коэффициент передачи составляет около $-16... -20$ дБ. При увеличении концентрации в составе композита до 50 масс. % технического углерода (образец № 4) коэффициент передачи уменьшается до значений $-25... -26$ дБ. Для образца № 5 (60 масс. % шунгита) коэффициент передачи составляет $-24,9... -25,3$ дБ. Наименьшим коэффициентом передачи обладает технический углерод, не имея в своем составе гидрогель (-40 дБ).

Исследовав частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного с металлическим отражателем при расположении композита на основе гидрогеля и технического углерода рабочей поверхностью к излучателю (рисунок 4.22, а) в диапазоне частот 8–12 ГГц, можно сделать вывод, что самым высоким значением коэффициента отражения ($-2,1$ дБ) обладают образец № 2 (20% технического углерода) и чистый технический углерод в пределах ($-2,1... -2,2$ дБ). Наименьшими значениями коэффициента отражения ($-4,6$ дБ)

обладает образец № 1 (10% технического углерода) и образец № 4 (50 % технического углерода).

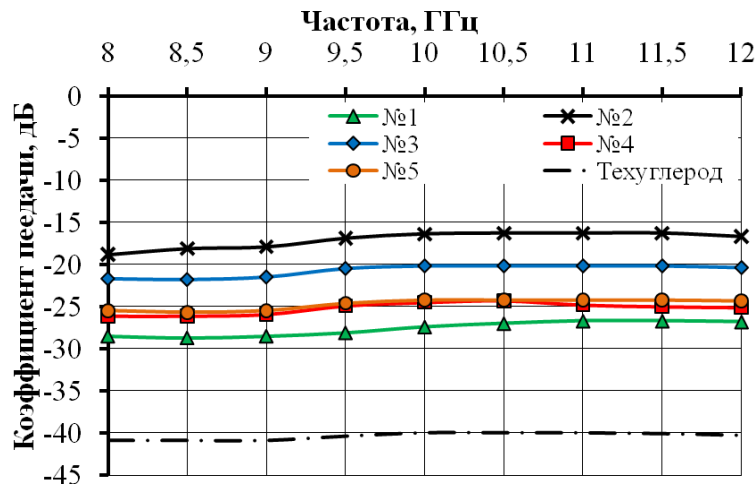


Рисунок 4.21 - Частотные зависимости коэффициента передачи композитных материалов на основе технического углерода и гидрогеля в диапазоне частот 8-12 ГГц

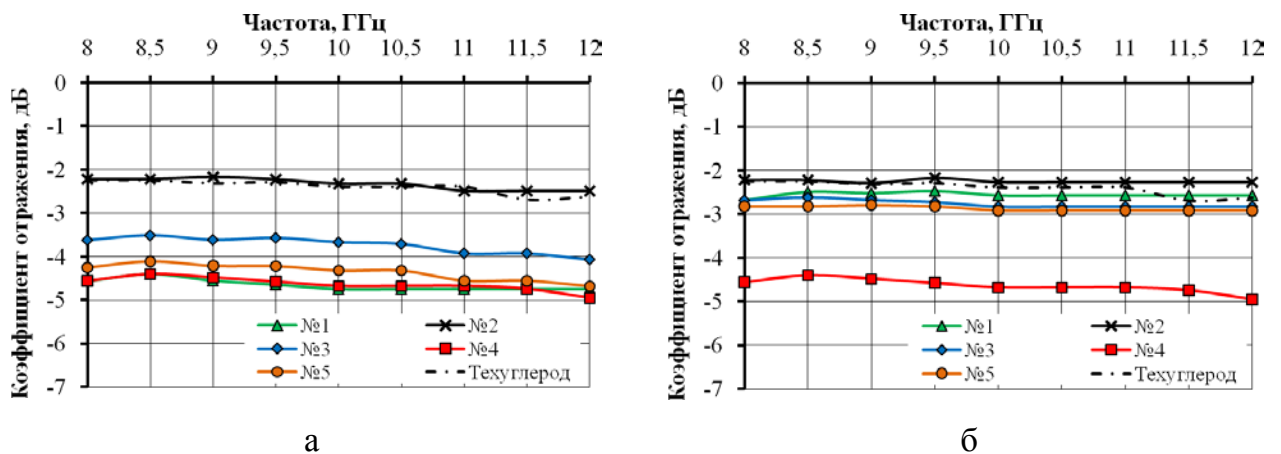


Рисунок 4.22 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного с металлическим отражателем при расположении композита на основе гидрогеля и технического углерода рабочей поверхностью (а) и обратной поверхностью к излучателю (б), в диапазоне частот 8-12 ГГц

Исследовав частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного с металлическим отражателем при расположении композита на основе гидрогеля и технического углерода обратной стороной к излучателю (рисунок 4.22, б) в диапазоне частот 8–12 ГГц, выявлено, что наибольшим значением (–2,1 дБ) обладает образец № 2 (20% технического углерода) и технический углерод. Наименьшим значением коэффициента отражения (–4,6...–5 дБ) обладает образец № 4 (50% технического углерода). Этот образец обладает практически одинаковыми значениями коэффициентов отражения относительно рабочей и обратной стороны.

На основе представленных исследований предложено изготавливать экраны электромагнитного излучения, которые представляют собой скрепленные внахлест образцы композита из гидрогеля с добавлением технического углерода (50 %). Водосодержащие экраны электромагнитного излучения на основе углеродсодержащего композита могут применяться в разных отраслях техники для защиты электронных приборов, в военной отрасли и для защиты обслуживающего персонала от воздействия электромагнитного излучения (ЭМИ) радиочастотного диапазона.

4.6 Влияние пропитки углеродсодержащими растворами волокнистых материалов

При разработке конструкций экранов электромагнитного излучения (ЭМИ) или поглотителей электромагнитных волн используются различные материалы. Так, например, углеродсодержащие экраны ЭМИ обладают способностью отражать или поглощать электромагнитные излучения в определенном диапазоне частот за счет высокой проводимости. Однако такие экраны обладают большими массогабаритными параметрами и не имеют гибкости. Поэтому задача создания углеродсодержащих материалов на основе волокнистых материалов является весьма актуальной.

Экранирующие характеристики композиционных материалов с добавлением углерода, нанесенных на армирующие основы, обусловлены распределением частиц углерода в матрице вяжущего компонента. При этом частицы углерода не проникают в армирующее основание, которое обладает радиопрозрачными свойствами. Актуальным представляется направление, связанное с изучением методов внедрения частиц углеродсодержащих материалов в гибкие армирующие основания, в качестве которых могут выступать волокнистые основы. Одним из таких методов предлагается производить пропитку волокнистых основ водными растворами, содержащими углерод. На основе исследований, проведенных в разделе 4.1, в качестве раствора предложено использовать раствор дистиллированной воды с углеродсодержащими порошкообразными материалами (графит, шунгит, технический углерод, графит) в соотношении 1:1. Приготовление раствора осуществлялось по методике, представленной в разделе 4.1.

Методика пропитки волокнистых основ включала следующие этапы:

– приготовление водного углеродсодержащего раствора (определение массы сухого порошкообразного материала и жидкостного наполнителя; подготовка углеродсодержащего порошка (помол, промывка, сушка); помещение порошкообразного материала и жидкостного наполнителя в смешивающий механизм);

- раскрой волокнистого материала необходимого размера, в качестве волокнистого материала могут быть выбраны хлопчатобумажные, трикотажные или синтетические полотна;
- помещение волокнистого материала в герметичную емкость с водным углеродосодержащим раствором на 2 ч;
- измерение коэффициента отражения и передачи электромагнитного излучения пропитанного волокнистого материала;
- просушка пропитанного материала в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 1 ч;
- измерение коэффициента отражения и передачи электромагнитного излучения пропитанного волокнистого материала.

4.6.1 Пропитка углеродосодержащими растворами хлопчатобумажных материалов

На первом этапе исследования проводилась пропитка углеродосодержащими водными растворами хлопчатобумажного полотна толщиной 0,5 мм. При пропитке хлопчатобумажной ткани водным раствором с содержанием 50 % технического углерода к каждому волокну прикрепляются частицы технического углерода (рисунок 4.23, а). При поперечном срезе пропитанного материала обнаружено, что частицы технического углерода находятся только на волокнах, расположенных ближе к внешней поверхности материала (рисунок 4.23, б).

В хлопчатобумажном полотне, пропитанном водным раствором с добавлением активированного угля, наблюдалось равномерное распределение частиц угля в волокнистой структуре материала. Необходимо отметить, что частицы активированного угля плотно закреплены на волокнах в глубине материала (рисунок 4.24, б).

На рисунке 4.25 видно, что частицы порошка шунгита покрывают всю поверхность хлопчатобумажной ткани, пропитанной водным углеродосодержащим раствором. При этом в глубине материала частицы порошка шунгита распределены точечно, в некоторых местах углерод отсутствует.

В хлопчатобумажной ткани, пропитанной водным раствором с добавлением графита, частицы графита распределены равномерно как по поверхности материала, так и в глубине его. При этом графит образует плотную углеродную матрицу вокруг волокон (рисунок 4.26).

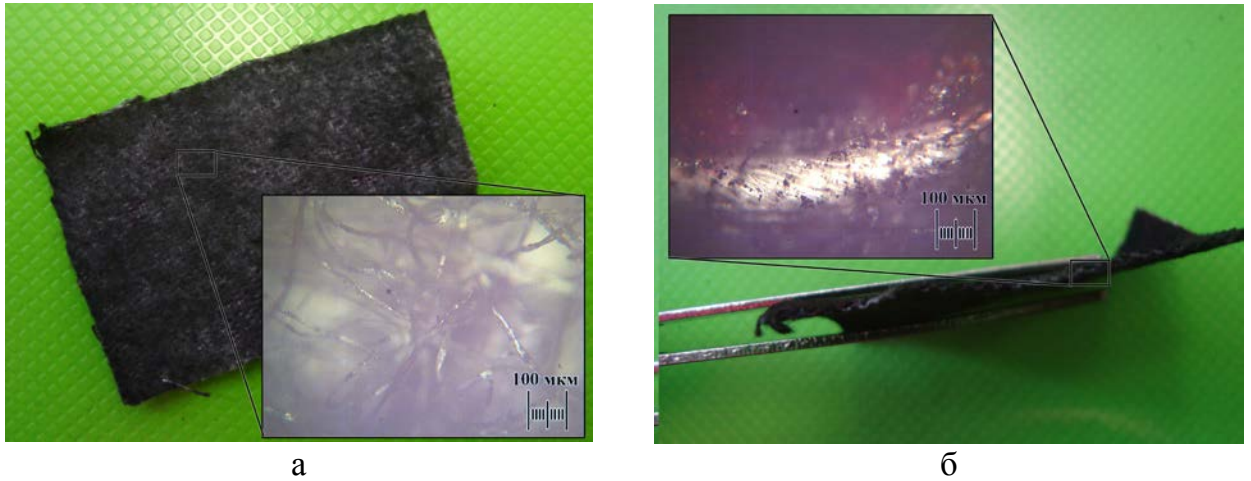


Рисунок 4.23 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) хлопчатобумажного материала, пропитанного водным раствором с добавлением технического углерода



Рисунок 4.24 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) хлопчатобумажного материала, пропитанного водным раствором с добавлением активированного угля

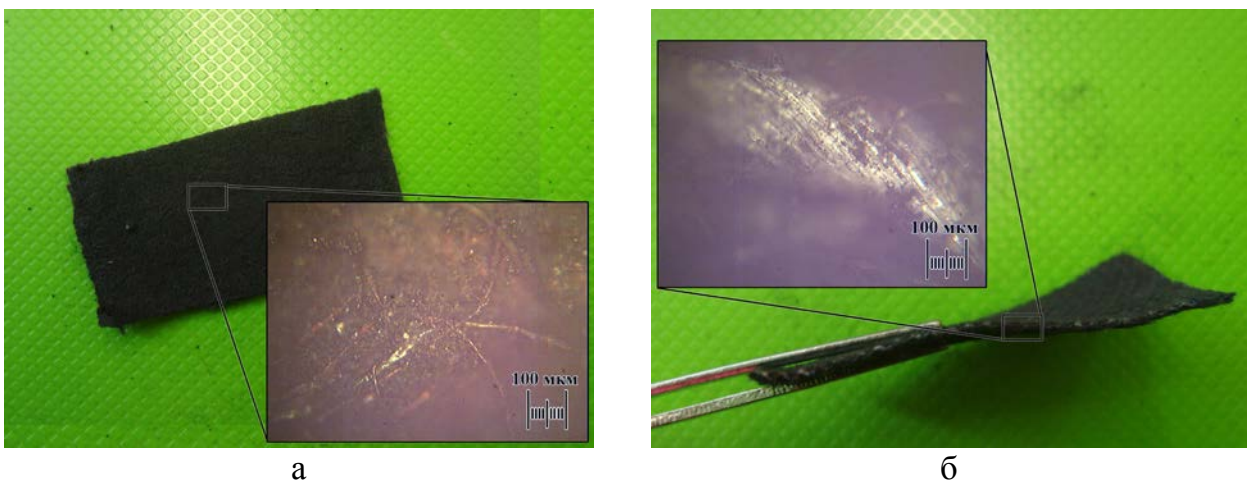


Рисунок 4.25 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) хлопчатобумажного материала, пропитанного водным раствором с добавлением шунгита

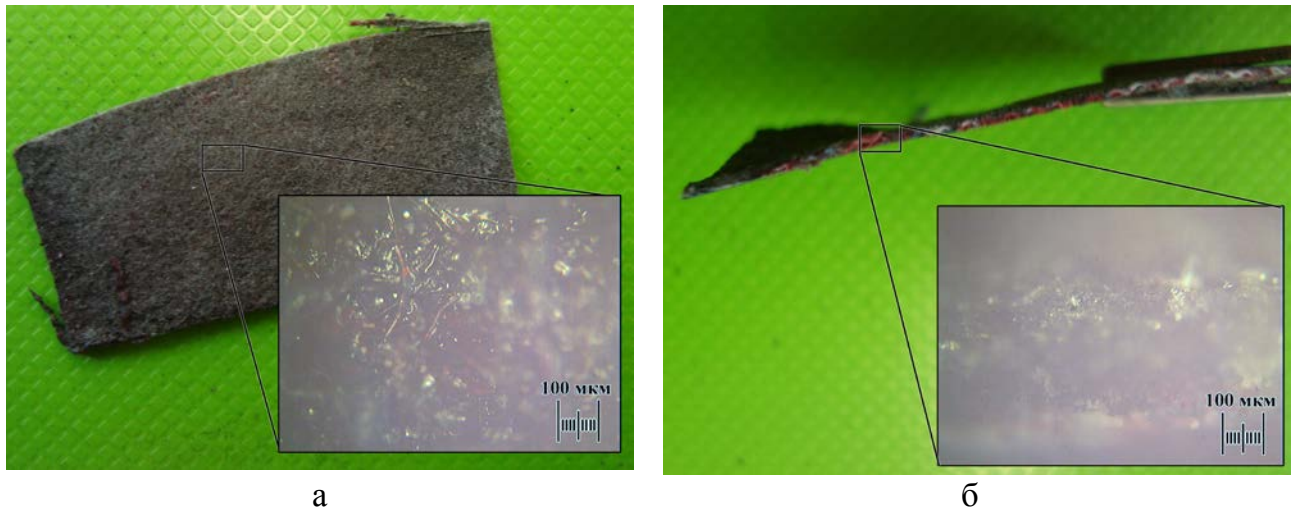
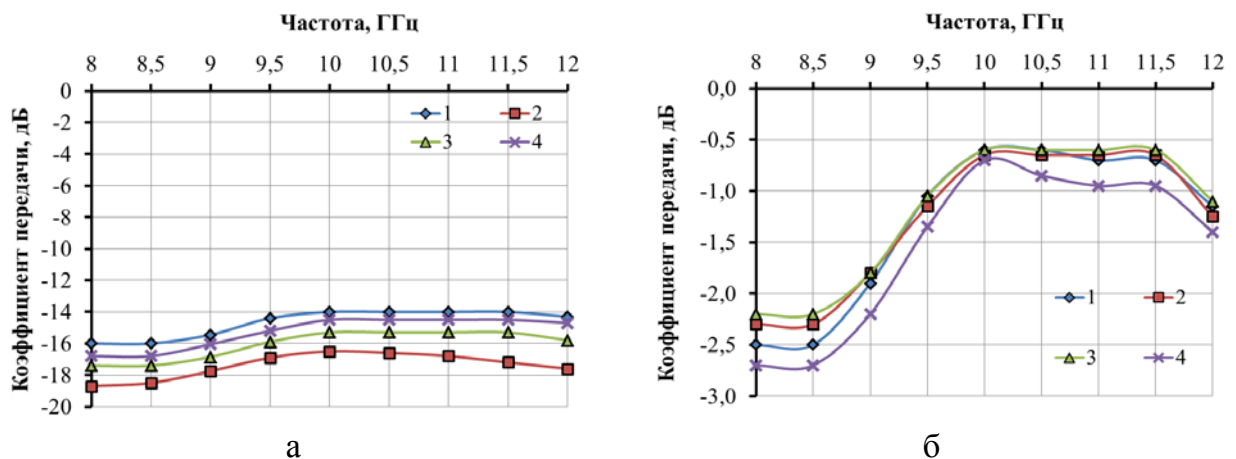


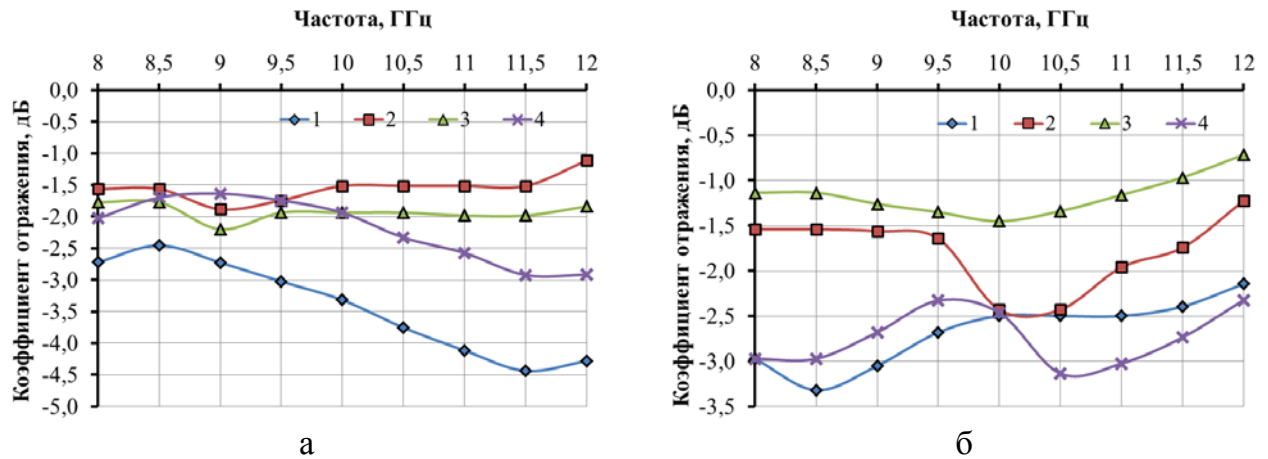
Рисунок 4.26 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) хлопчатобумажного материала, пропитанного водным раствором с добавлением графита

Исследование частотных характеристик коэффициента передачи в диапазоне частот 8–12 ГГц показали (рисунок 4.27), что для пропитанного хлопчатобумажного полотна углеродосодержащим раствором коэффициент передачи составляет $-14... -19$ дБ не зависимо от вида углерода. Такое значение коэффициента передачи обусловлено высоким содержанием воды в волокнах материала. После просушки материала коэффициент передачи уменьшается до значения $-0,55... -2,8$ дБ.



1 – водный раствор с добавлением технического углерода; 2 – водный раствор с добавлением активированного угля; 3 – водный раствор с добавлением порошкообразного шунгита; 4 – водный раствор с добавлением графита

Рисунок 4.27 - Частотные зависимости коэффициента передачи в диапазоне частот 8-12 ГГц для хлопчатобумажного полотна, пропитанного водным углеродосодержащим раствором до просушки (а) и после просушки (б)



1 – водный раствор с добавлением технического углерода; 2 – водный раствор с добавлением активированного угля; 3 – водный раствор с добавлением порошкообразного шунгита; 4 – водный раствор с добавлением графита

Рисунок 4.28 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 8-12 ГГц для хлопчатобумажного полотна, пропитанного водным углеродосодержащим раствором до просушки (а) и после просушки (б)

Коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, для пропитанного хлопчатобумажного полотна водным раствором с добавлением шунгита или активированного угля составляет $-0,7 \dots -2,4$ дБ. При пропитке водным раствором с техническим углеродом или графитом значение коэффициента отражения уменьшается до $-3,3$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц (рисунок 4.28), что объясняет равномерным распределением частиц технического углерода и графита по толщине полотна. Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, составляет $-15,8 \dots -20$ дБ для всех исследуемых водных углеродосодержащих растворов. Такие значения коэффициента отражения и передачи обусловлены не большой толщиной образца.

4.6.2 Пропитка углеродосодержащими растворами трикотажных материалов

На следующем этапе исследования проводилась пропитка трикотажного материала толщиной 2,5 мм углеродосодержащими водными растворами. В результате пропитки трикотажного полотна водным раствором с добавлением технического углерода наблюдается закрепление частиц углерода на поверхности и внутри волокон, при этом присутствуют пространства не заполненные частицами углерода (рисунок 4.29).

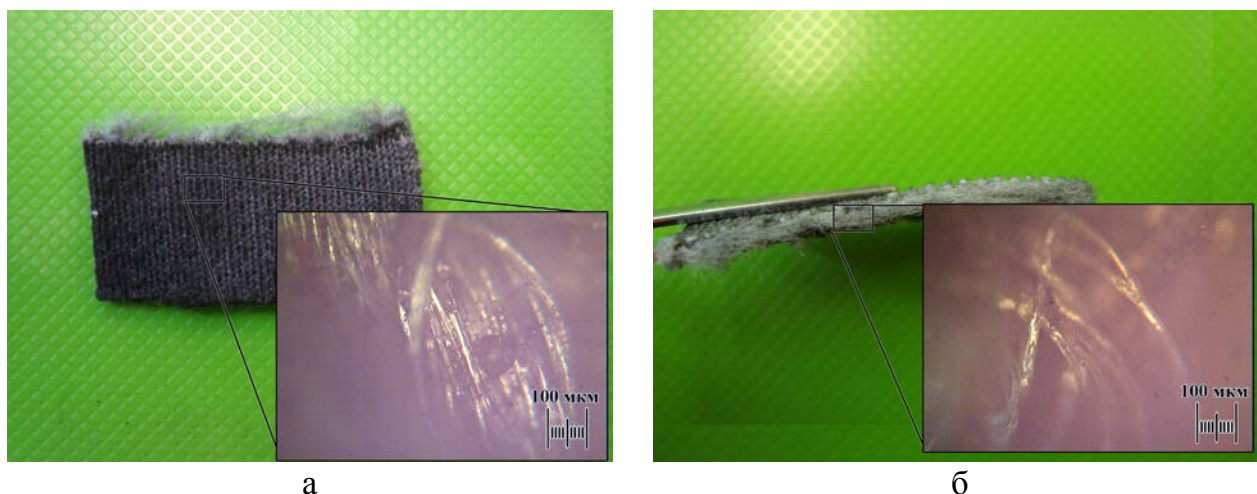


Рисунок 4.29 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) трикотажного материала, пропитанного водным раствором с добавлением технического углерода

При пропитке трикотажного полотна водным раствором с активированным углем наблюдается скопление большого количества частиц углерода на поверхности материала (рисунок 4.30, а), при этом в глубине материала присутствуют отдельные крупные агломераты частиц активированного угля (рисунок 4.30, б).



Рисунок 4.30 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) трикотажного материала, пропитанного водным раствором с добавлением активированного угля

В трикотажном полотне, пропитанном водным раствором с порошкообразным шунгитом, наблюдается распределение частиц шунгита преимущественно в волокнах у поверхности материала (рисунок 4.31, а). Вглубь материала частицы шунгита практически не проникают, при этом наблюдается их скопление в пространствах между отдельными нитями (рисунок 4.31, б).

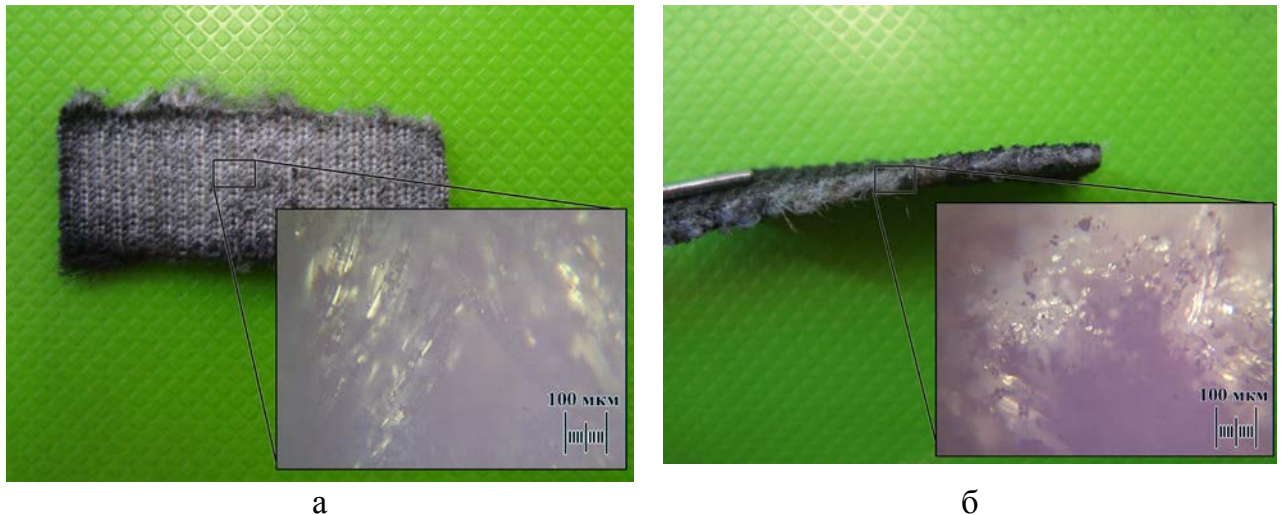


Рисунок 4.31 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) трикотажного материала, пропитанного водным раствором с добавлением шунгита

Частицы графита в трикотажном полотне, пропитанном водным раствором на его основе, образуют большие скопления, охватывающие несколько волокон на поверхности материала. В глубине материала частицы графита прочно удерживаются в пространстве между волокнами (рисунок 4.32).

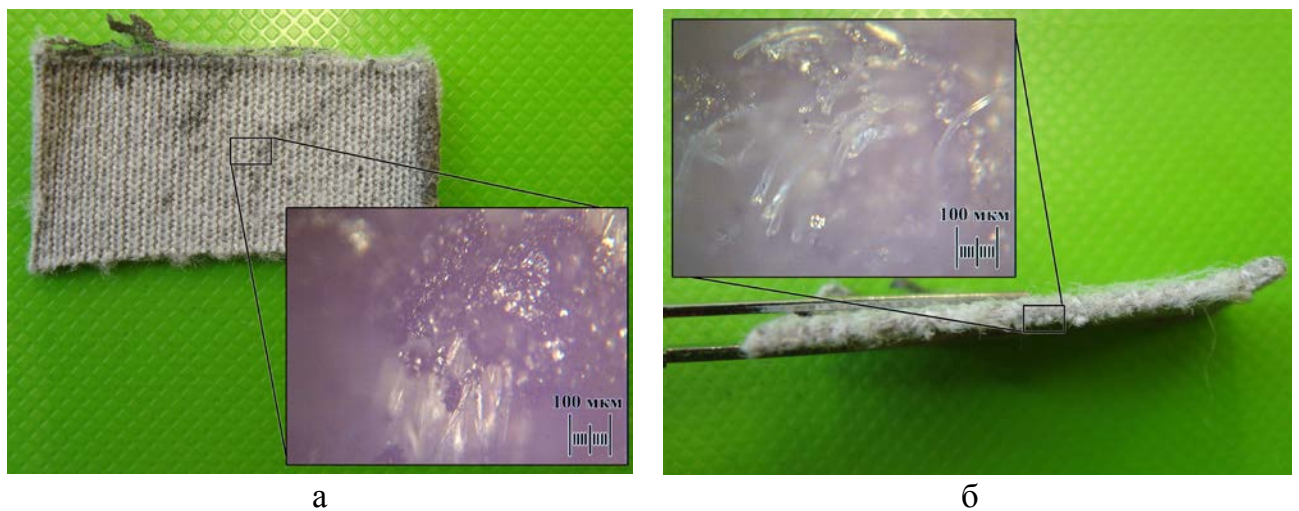
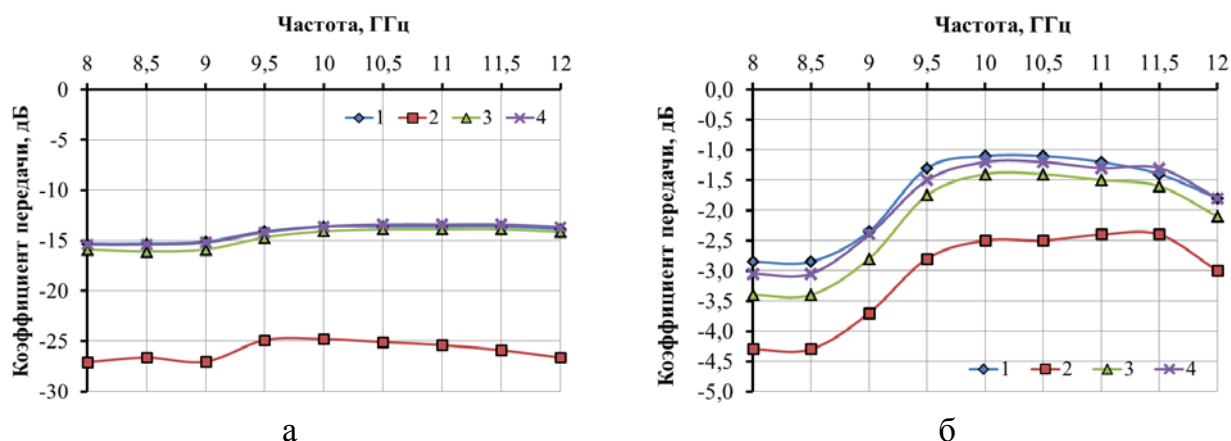


Рисунок 4.32 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) трикотажного материала, пропитанного водным раствором с добавлением графита

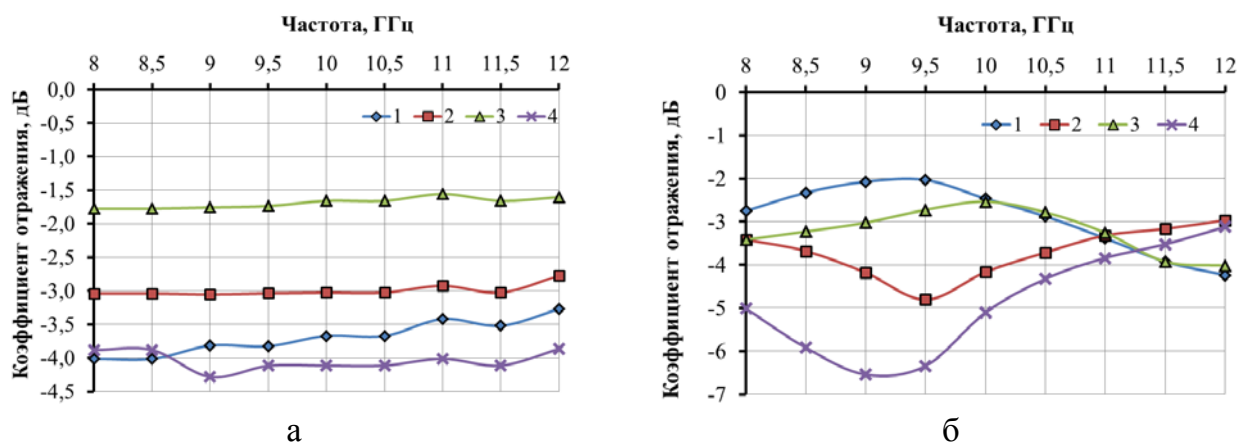
Коэффициент передачи для трикотажного полотна, пропитанного водным раствором на основе технического углерода, шунгита или графита, имеет практически идентичные значения ($-13,4... -16,1$ дБ) в диапазоне частот 8–12 ГГц. Наименьшее значение коэффициента передачи получено для трикотажного полотна, пропитанного водным раствором с добавлением активированного угля, его значение изменяется в пределах $-24,9... -27$ дБ в

диапазоне частот 8–12 ГГц, что обусловлено большим количеством микро- и макропор в активированном угле, способных удерживать большое количество молекул воды (рисунок 4.33, а). После просушки значение коэффициента передачи увеличивается до $-1,2 \dots -3,4$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Наименьшее значение коэффициента передачи составляет $-2,5 \dots -4,3$ дБ для трикотажа, пропитанного водным раствором с активированным углем, что обусловлено глубоким проникновением частиц угля внутрь материала (рисунок 4.33, б).



1 – водный раствор с добавлением технического углерода; 2 – водный раствор с добавлением активированного угля; 3 – водный раствор с добавлением порошкообразного шунгита; 4 – водный раствор с добавлением графита

Рисунок 4.33 - Частотные зависимости коэффициента передачи в диапазоне частот 8-12 ГГц для трикотажного полотна, пропитанного водным углеродосодержащим раствором до просушки (а) и после просушки (б)



1 – водный раствор с добавлением технического углерода; 2 – водный раствор с добавлением активированного угля; 3 – водный раствор с добавлением порошкообразного шунгита; 4 – водный раствор с добавлением графита

Рисунок 4.34 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 8-12 ГГц для трикотажного полотна, пропитанного водным углеродосодержащим раствором до просушки (а) и после просушки (б)

Коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, для трикотажного полотна, пропитанного водным раствором с порошкообразным шунгитом, имеет значения порядка $-1,8$ дБ. При пропитке водным раствором с активированным углем значение коэффициента отражения уменьшается на $1,5$ дБ в диапазоне частот $8-12$ ГГц. Минимальный коэффициент отражения получен для трикотажного полотна, пропитанного водным раствором с добавлением графита или технического углерода. Его значение составляет -4 дБ (рисунок 4.34, а). В результате просушки значение коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, увеличивается. Для трикотажного полотна, пропитанного водным раствором с техническим углеродом, шунгитом или активированным углем, коэффициент отражения составляет около $-2...-4,2$ дБ в диапазоне частот $8-12$ ГГц. Минимальное значение коэффициента отражения (до $-6,5$ дБ) получено для сухого трикотажного материала, пропитанного водным раствором с графитом (рисунок 4.34, б).

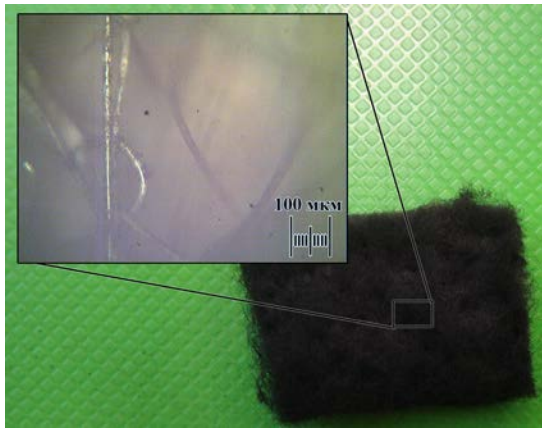
4.6.3 Пропитка углеродосодержащими растворами синтетических нетканых материалов

Для дальнейших исследований был выбран синтетический нетканый материал из полиэфирных волокон толщиной 5 мм. Данный материал имеет неупорядоченно распределенные волокна, что может способствовать глубокому проникновению частиц углерода вглубь материала.

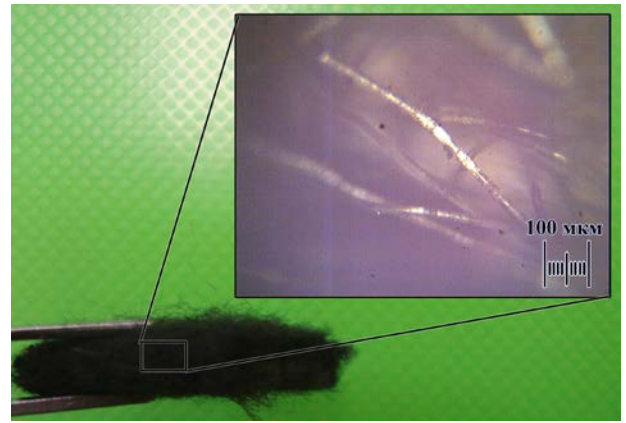
Пропитка данного материала водным раствором с добавлением технического углерода показала, что частицы углерода неравномерно закрепляются на волокнах материала (рисунок 4.35, а). Технический углерод проникает вглубь материала и неравномерно распределяется, в пространстве между волокнами частиц углерода не обнаружено (рисунок 4.35, б).

Просушенный синтетический нетканый материал, пропитанный водным раствором с активированным углем, имеет небольшое количество частиц угля на поверхности (рисунок 4.36, а). В глубине материала в пространстве между волокнами скапливается большое количество частиц активированного угля (рисунок 4.36, б).

В результате исследований поверхности и поперечного среза синтетического материала, пропитанного водным раствором с добавлением порошкообразного шунгита, установлено, что частицы шунгита распределены неравномерно в материале, присутствуют пространства без частиц шунгита. Основная масса шунгита скапливается внутри материала (рисунок 4.37).

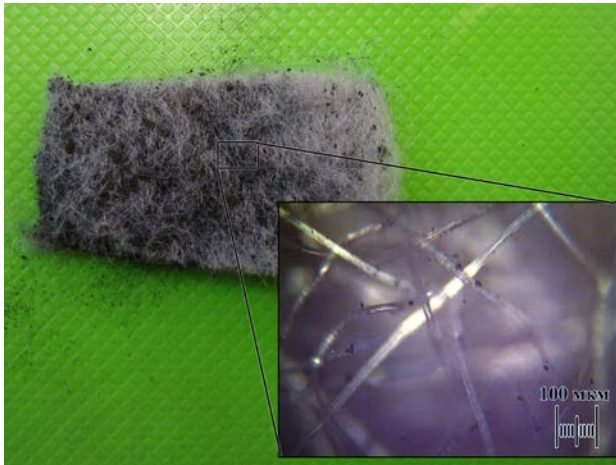


а



б

Рисунок 4.35 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) синтетического материала, пропитанного водным раствором с добавлением технического углерода



а

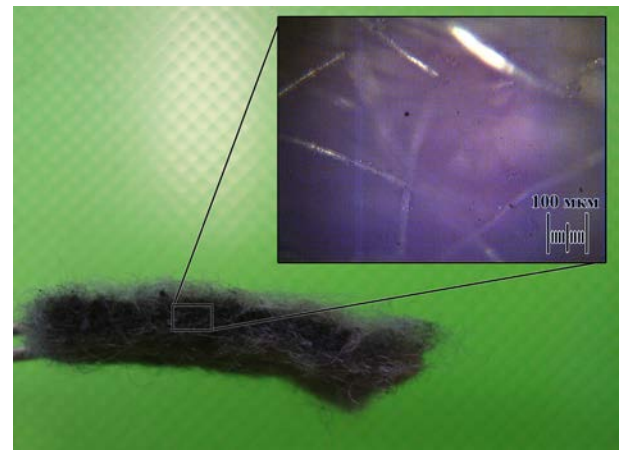


б

Рисунок 4.36 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) синтетического материала, пропитанного водным раствором с добавлением активированного угля



а



б

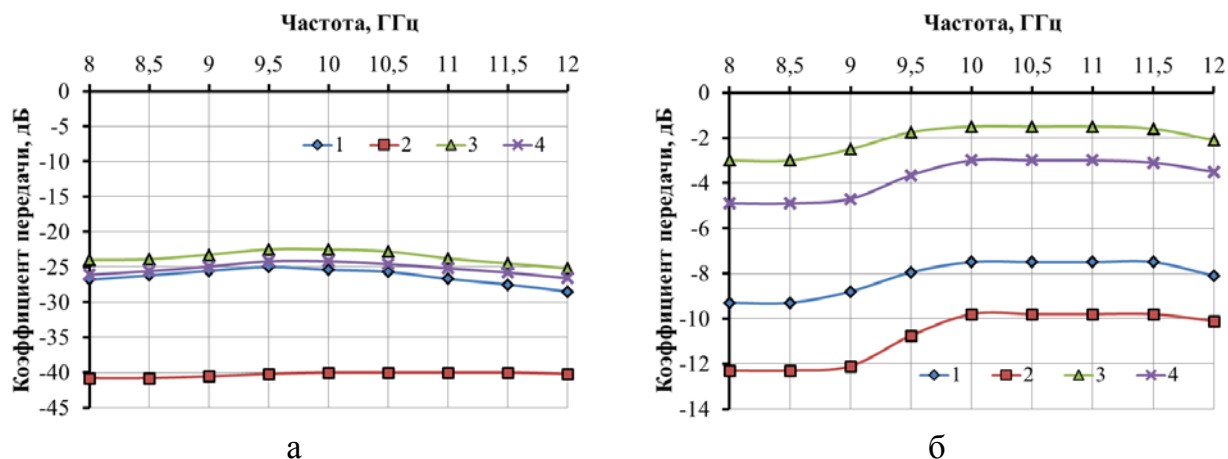
Рисунок 4.37 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) синтетического материала, пропитанного водным раствором с добавлением шунгита

Частицы графита в синтетическом материале при его пропитке водным раствором образуют крупные агломераты размером порядка 50 мкм. Данные образования располагаются в пространстве между волокнами материала и охватывают их. Графитовые агломераты равномерно и плотно распределены по поверхности и толщине образца (рисунок 4.38).



Рисунок 4.38 – Цифровая микрофотография поверхности (а) и поперечного среза (б) синтетического материала, пропитанного водным раствором с добавлением графита

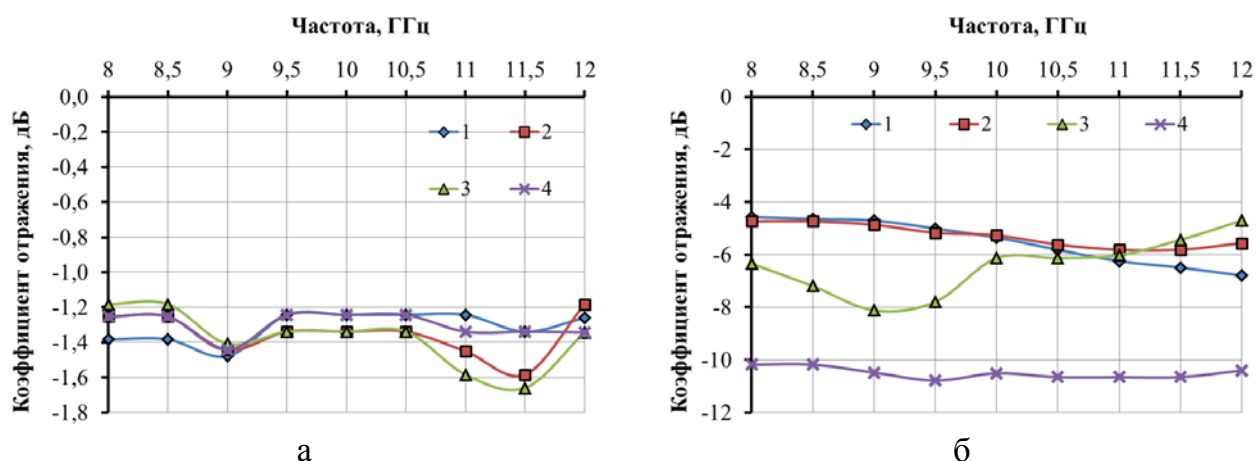
Результаты измерения коэффициента передачи синтетических нетканых материалов углеродосодержащими растворами показал, что при пропитке водным раствором с техническим углеродом, шунгитом или графитом коэффициент передачи составляет порядка -25 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. В случае пропитки синтетического материала водным раствором с активированным углем коэффициент передачи составляет порядка -40 дБ (рисунок 4.39, а), что обусловлено влагопоглощением воды (до 80 %) активированным углем. После просушки пропитанных синтетических материалов значение коэффициента передачи увеличивается. При использовании водного раствора с добавлением шунгита коэффициент передачи в результате просушки увеличивается на 22 дБ, при использовании водного раствора с добавлением графита – на 20 дБ, при использовании водного раствора с добавлением технического углерода – на 17 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Наименьший коэффициент передачи ($-10... -12$ дБ) получен для сухого синтетического материала, пропитанного водным раствором с добавлением активированного угля, что обусловлено наличием капиллярной воды в порах активированного угля в результате его пропитки (рисунок 4.39, б).



1 – водный раствор с добавлением технического углерода; 2 – водный раствор с добавлением активированного угля; 3 – водный раствор с добавлением порошкообразного шунгита; 4 – водный раствор с добавлением графита

Рисунок 4.39 - Частотные зависимости коэффициента передачи в диапазоне частот 8-12 ГГц для синтетического полотна, пропитанного водным углеродосодержащим раствором до просушки (а) и после просушки (б)

Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки и короткого замыкания, имеет одинаковые значения для всех образцов синтетических материалов, пропитанных водными углеродосодержащими растворами, его значение изменяется в пределах $-1,2 \dots -1,6$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц (рисунок 4.40, а).



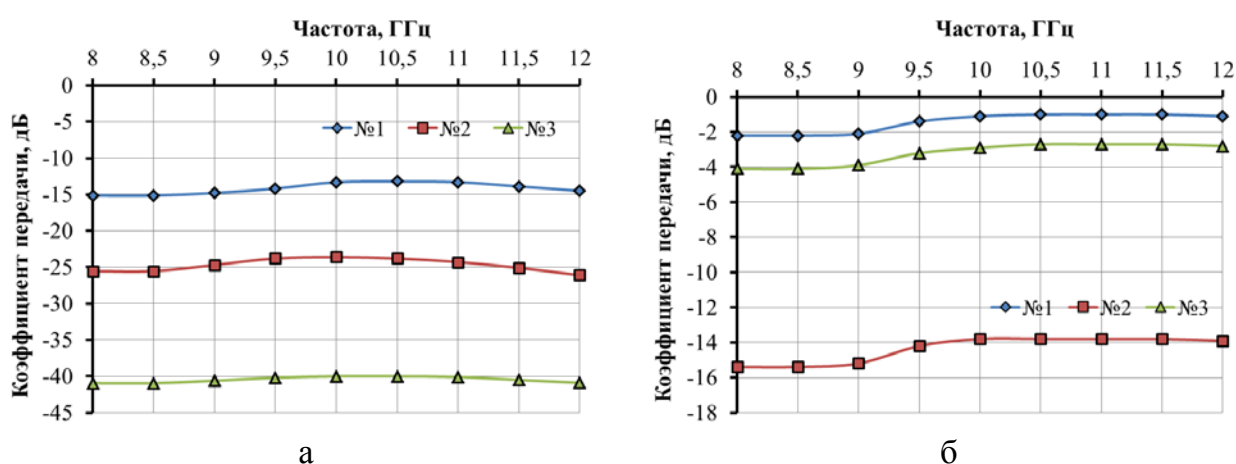
1 – водный раствор с добавлением технического углерода; 2 – водный раствор с добавлением активированного угля; 3 – водный раствор с добавлением порошкообразного шунгита; 4 – водный раствор с добавлением графита

Рисунок 4.40 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 8-12 ГГц для синтетического полотна, пропитанного водным углеродосодержащим раствором до просушки (а) и после просушки (б)

В результате просушки коэффициент отражения уменьшается за счет испарения свободной воды. Для сухого синтетического материала, пропитанного водным раствором с добавлением технического углерода и активированного угля, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет порядка $-4,7 \dots -6,5$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Значение коэффициента отражения уменьшается до -8 дБ при пропитке водным раствором с добавлением шунгита. Минимальный коэффициент отражения составляет $-10 \dots -11$ дБ при пропитке синтетического материала водным раствором с добавлением графита (рисунок 4.40, б).

На основе данных исследований установлено, что для создания радиопоглощающих гибких материалов целесообразно использовать синтетические нетканые полотна. Благодаря хаотичному расположению волокон частицы углерода проникают вглубь материала. Таким образом, возможно создавать волокнистые материалы, содержащие частицы углерода и обладающие низким коэффициентом отражения и передачи при небольшой толщине.

Проводились исследования экранирующих свойств синтетических нетканых полотен, при их пропитке углеродосодержащими растворами (спиртовые растворы, раствор моноэтиленгликоля, растворы поверхностно активных веществ (ПАВ)) с добавлением технического углерода в равных пропорциях. Получено, что углеродосодержащие волокнистые материалы обладают коэффициентом передачи порядка -40 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц при использовании раствора ПАВ с добавлением технического углерода (рисунок 4.41).

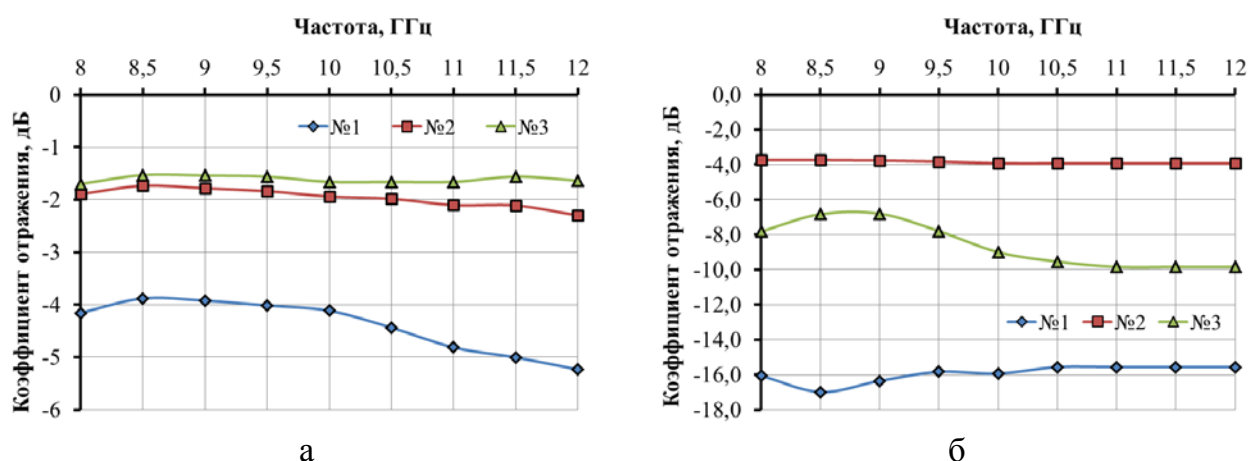


1 – спиртовой раствор с добавлением технического углерода; 2 – раствор моноэтиленгликоля с добавлением технического углерода; 3 – раствор ПАВ с добавлением технического углерода

Рисунок 4.41 - Частотные зависимости коэффициента передачи в диапазоне частот 8-12 ГГц для синтетического полотна, пропитанного углеродосодержащими растворами до просушки (а) и после просушки (б)

При просушке синтетического материала минимальное значение коэффициента передачи составляет $-13,8... -15,2$ дБ при пропитке раствором моноэтиленгликоля с добавлением технического углерода.

Коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет $-1,5... -2,3$ дБ для волокнистых материалов, пропитанных раствором ПАВ или моноэтиленгликоля с добавлением технического углерода, и $-3,9... -5,2$ дБ для волокнистых материалов, пропитанных спиртовым раствором с добавлением технического углерода. В результате просушки коэффициент отражения для всех пропитанных синтетических материалов уменьшается. Для синтетического материала, пропитанного раствором моноэтиленгликоля с добавлением технического углерода, коэффициент отражения составляет -4 дБ. При пропитке синтетического материала раствором ПАВ с добавлением технического углерода коэффициент отражения составляет $-6,8... -10$ дБ. Минимальный коэффициент отражения ($-15,6... -17$ дБ), измеренный в режиме короткого замыкания, получен для синтетического материала, пропитанного спиртовым раствором с добавлением технического углерода [285].



- 1 – спиртовой раствор с добавлением технического углерода;
 2 – раствор моноэтиленгликоля с добавлением технического углерода;
 3 – раствор ПАВ с добавлением технического углерода

Рисунок 4.42 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 8-12 ГГц для синтетического полотна, пропитанного водным углеродосодержащим раствором до просушки (а) и после просушки (б)

При этом данные углеродосодержащие материалы обладают непостоянными экранирующими свойствами, т. к. порошок технического углерода не закреплен в структуре волокнистого материала. Дальнейшие исследования направлены на решение задачи закрепления порошка

технического углерода в составе волокнистого материала, для этих целей планируется использовать клеевые растворы с добавлением порошка технического углерода.

4.6.4 Пропитка углеродосодержащими клеевыми растворами синтетических нетканых материалов

Частицы технического углерода, размер которых составляет 13–120 нм, представляют собой глобулы, состоящие из деградированных графитовых структур. Благодаря наноразмерности частиц углерода, они могут проникать внутрь материалов. Исходя из этого, предложена методика создания гибких материалов, экранирующих электромагнитное излучение, на основе пропитки волокнистых тканей клеевыми углеродосодержащими растворами. Методика включает следующие этапы:

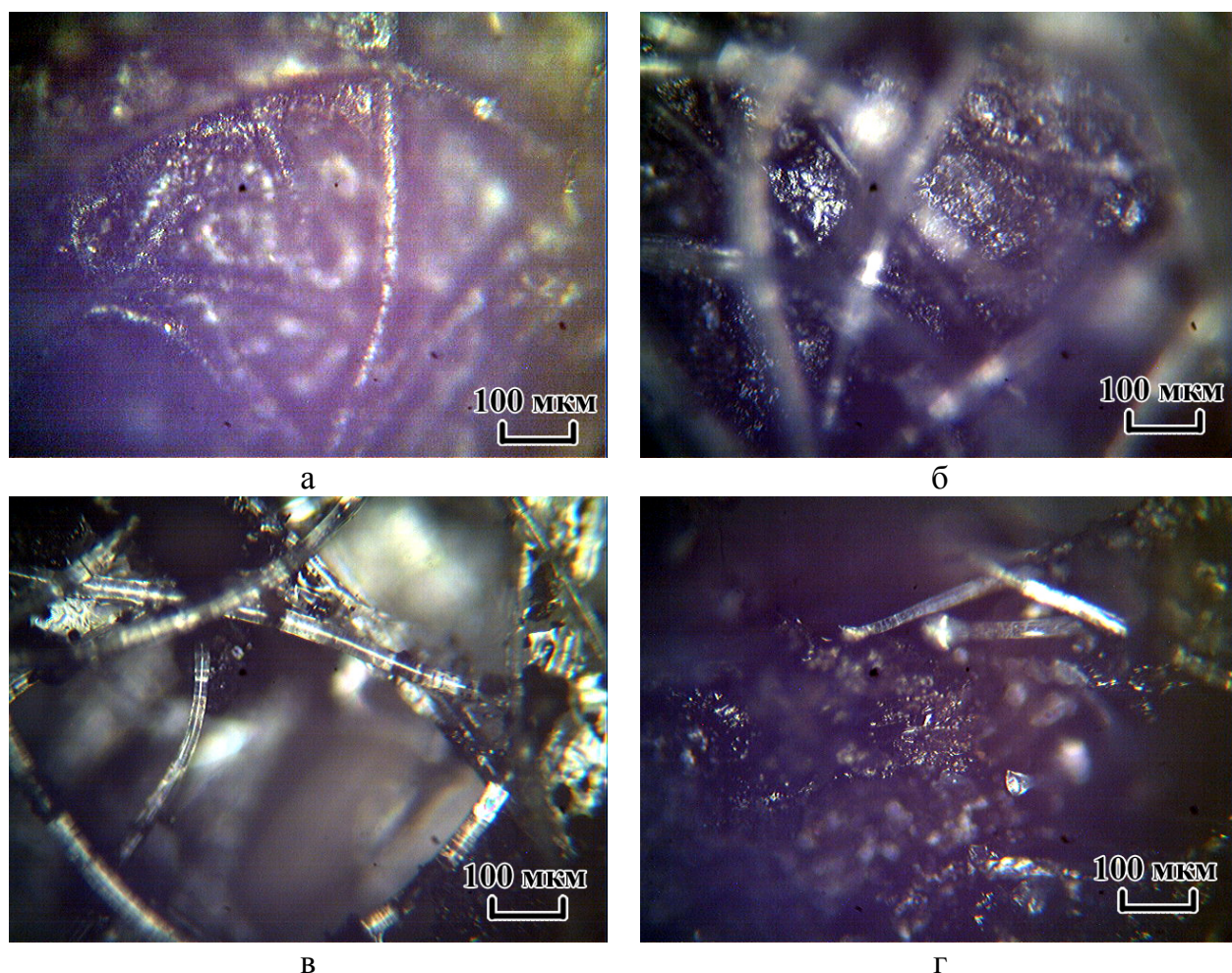
- подготовка порошка технического углерода (промывка, сушка);
- раскрой синтетического нетканого полотна;
- приготовление клеевого раствора (определение массы сухого порошкообразного материала и клеевого наполнителя; помещение порошкообразного материала и наполнителя в смешивающий механизм);
- помещение синтетического нетканого полотна в емкость с клеевым углеродосодержащим раствором на 5 мин;
- просушка пропитанного материала в течение 48 ч при комнатной температуре;
- измерение коэффициента отражения и передачи электромагнитного излучения пропитанного волокнистого материала.

На основе данной методики были изготовлены следующие образцы:

- образец № 1 (синтетический волокнистый материал, пропитанный водным щелочным раствором силикатов натрия (силикатный клей) с добавлением технического углерода);
- образец № 2 (синтетический волокнистый материал, пропитанный эмульсией поливинилацетата (клей ПВА) с добавлением технического углерода);
- образец № 3 (синтетический волокнистый материал, пропитанный клейстером (клей на основе крахмала) с добавлением технического углерода);
- образец № 4 (синтетический волокнистый материал, пропитанный гидрогелем с добавлением технического углерода).

На рисунке 4.43 представлены цифровые микрофотографии поперечного среза образцов. Как видно из данных рисунков, частицы углерода поникли внутрь синтетического материала (образцы № 1, № 2, № 4) и закрепились с помощью связующего материала на волокнах, образовав агломераты.

Необходимо отметить, что пространство между волокнами заполнено клеевым составом с техническим углеродом. В образце № 3 наблюдается меньше количество частиц углерода в пространстве между волокнами материала [286].

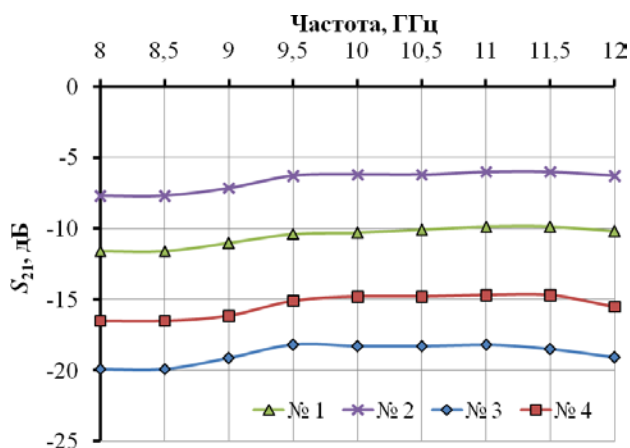


- а** – силикатный клей с добавлением технического углерода;
б – ПВА с добавлением технического углерода;
в – клей на основе крахмала с добавлением технического углерода;
г – гидрогель с добавлением технического углерода

Рисунок 4.43 – Цифровые фотографии поперечного среза синтетических нетканых материалов, пропитанных клеевыми углеродосодержащими составами

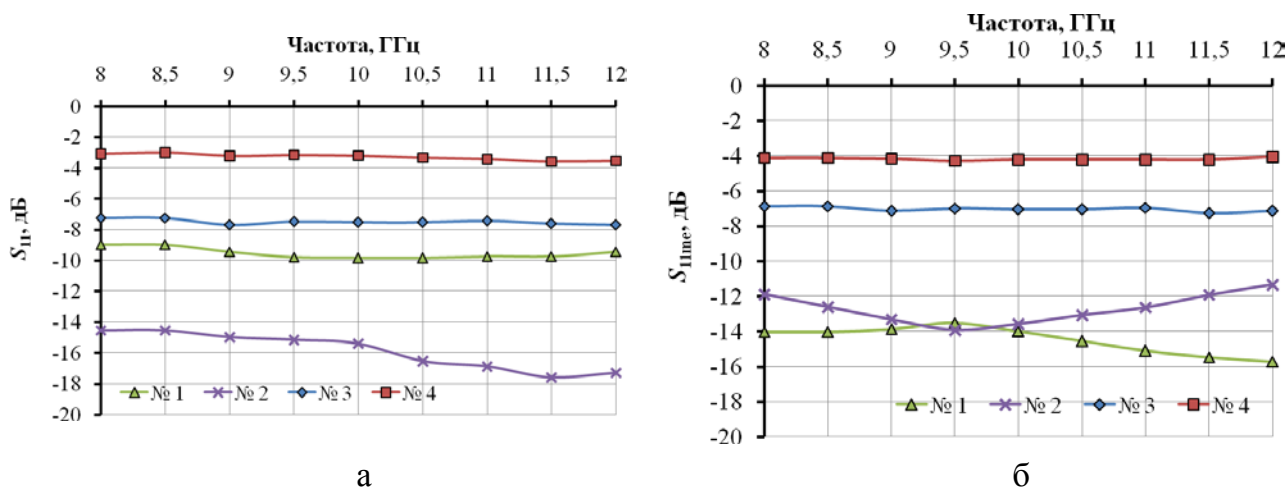
На рисунке 4.44 представлены частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, и коэффициента передачи электромагнитного излучения. Наименьший коэффициент отражения получен для образца № 1 (связующее вещество силикатный клей), его значения изменяются в пределах $-13,5 \dots -15,7$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц, при этом коэффициент передачи составляет -9 дБ. Для образца № 2 коэффициент отражения и коэффициент передачи также имеют низкие значения, $-11 \dots -14$ дБ и $-6 \dots -7,7$ дБ соответственно, что объясняется равномерным

распределением углеродных агломератов в структуре волокнистого материала. Для образца № 3 и № 4 значение коэффициента передачи больше по сравнению с другими образцами и составляет -7 дБ и -4 дБ соответственно, при этом коэффициент передачи значительно меньше ($-15 \dots -20$ дБ), что объясняется скоплением углеродных агрегатов на поверхности волокнистой структуры.



1 – силикатный клей с добавлением технического углерода; 2 – ПВА с добавлением технического углерода; 3 – клей на основе крахмала с добавлением технического углерода; 4 – гидрогель с добавлением технического углерода

Рисунок 4.44 – Частотная зависимость коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне частот 8–12 ГГц



1 – силикатный клей с добавлением технического углерода; 2 – ПВА с добавлением технического углерода; 3 – клей на основе крахмала с добавлением технического углерода; 4 – гидрогель с добавлением технического углерода

Рисунок 4.45 – Частотные зависимости коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме короткого замыкания (а) и согласованной нагрузки (б) в диапазоне частот 8–12 ГГц

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что гибкие углеродосодержащие материалы могут быть созданы путем пропитки волокнистых синтетических тканей водным щелочным раствором силикатов натрия или эмульсией поливинилацетата. Данные связующие выступают в роли транспорта частиц углерода размером не более 100 нм в структуру материала и закрепляют их внутри, при этом частицы углерода образуют агрегаты. Коэффициент отражения таких материалов составляет -14 дБ, что соответствует уменьшению мощности электромагнитной волны на 80 %.

4.6.5 Пропитка углеродосодержащими клеевыми растворами эластичного пенополиуретана

Перспективными материалами для использования в конструкциях экранов ЭМИ являются пористые вспененные материалы: пеностекло, пенокерамика и др. Инкорпорирование в них различных порошковых материалов может обеспечить улучшение их экранирующих характеристик. Так, добавление в диэлектрическую вспененную основу углеродсодержащих включений обуславливает высокие свойства ослабления электромагнитного излучения этими материалами, а особенность структуры (наличие большого числа сообщающихся между собой полостей) обеспечивает низкий коэффициент отражения.

На основе литературного обзора установлено, что на базе вспененного полиэтилена разработаны радиопоглощающие материалы [287] с добавлением необходимых присадок и включений (в виде частиц углерода). Такие материалы выполняются в виде пирамид или конусов, расположенных перпендикулярно либо под углом к поверхности монтажа. Выполняется также в виде плоских поверхностей различной толщины. Радиопоглощающие материалы на базе вспененного полиэтилена имеют значения коэффициента поглощения порядка 15–50 дБ в диапазоне от 30 МГц до 110 ГГц и более. Такие материалы широко используются для повышения экранирующих свойств безэховых камер.

Пенополиуретан относится к классу газонаполненных пластмасс или пенопластов. Объем воздуха в пенополиуретане составляет до 90 %. Благодаря мелкоячеистой структуре (рисунок 4.46) пенополиуретан обладает хорошими показателями эластичности и воздухопроницаемости.

К достоинствам полиуретанов [288] относят высокую прочность и твердость, эластичность, масло- и бензостойкость, хорошая адгезия к широкому кругу материалов, радиационной стойкостью и высокое сопротивление истиранию. К недостаткам полиуретанов можно отнести невысокую стойкость при повышенных температурах и при действии щелочей, накопление

остаточных деформаций под действием длительных нагрузок, резкую зависимость физико-механических свойств от перепадов температуры.

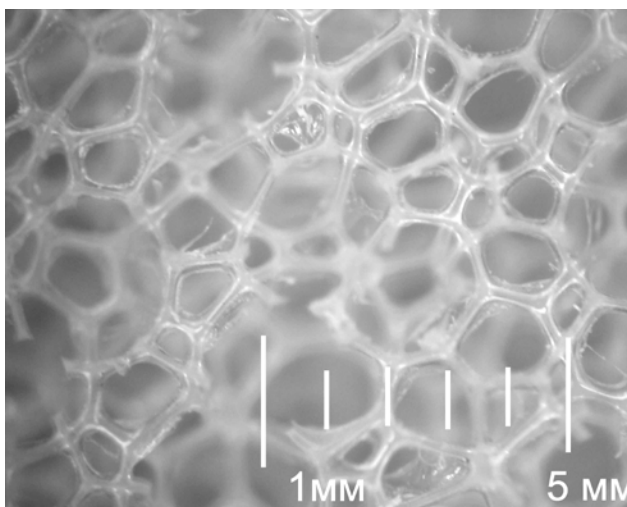


Рисунок 4.46 – Внешний вид вспененной полиуретановой матрицы, увеличение 50 раз

Для исследования проникновения частиц углерода в вспененные материалы при их пропитке клеевыми растворами был выбран эластичный пенополиуретан толщиной 5 мм. Изготовлены следующие образцы:

– образец № 1 (эластичный пенополиуретан (поролон), пропитанный водным щелочным раствором силикатов натрия (силикатный клей) с добавлением технического углерода);

– образец № 2 (эластичный пенополиуретан (поролон), пропитанный эмульсией поливинилацетата (клей ПВА) с добавлением технического углерода);

– образец № 3 (эластичный пенополиуретан (поролон), пропитанный клейстером (клей на основе крахмала) с добавлением технического углерода);

Методика создания углеродосодержащих материалов методом пропитки эластичного пенополиуретана аналогична методике пропитки клеевыми углеродосодержащими составами волокнистых основ, представленной в разделе 4.6.4.

Из рисунка 4.47, б видно, что пропитка эластичного пенополиуретана силикатным клеем с техническим углеродом не способствует глубокому проникновению углеродных частиц в материал. Большая часть углерода закреплена в порах поверхностного слоя пенополиуретана (рисунок 4.47).

В результате пропитки эластичного эмульсией поливинилацетата с добавлением технического углерода происходит запылением пор материала частицами технического углерода (рисунок 4.48, а). По толщине материала частицы углерода в результате пропитки распределяются равномерно (рисунок 4.48, б).

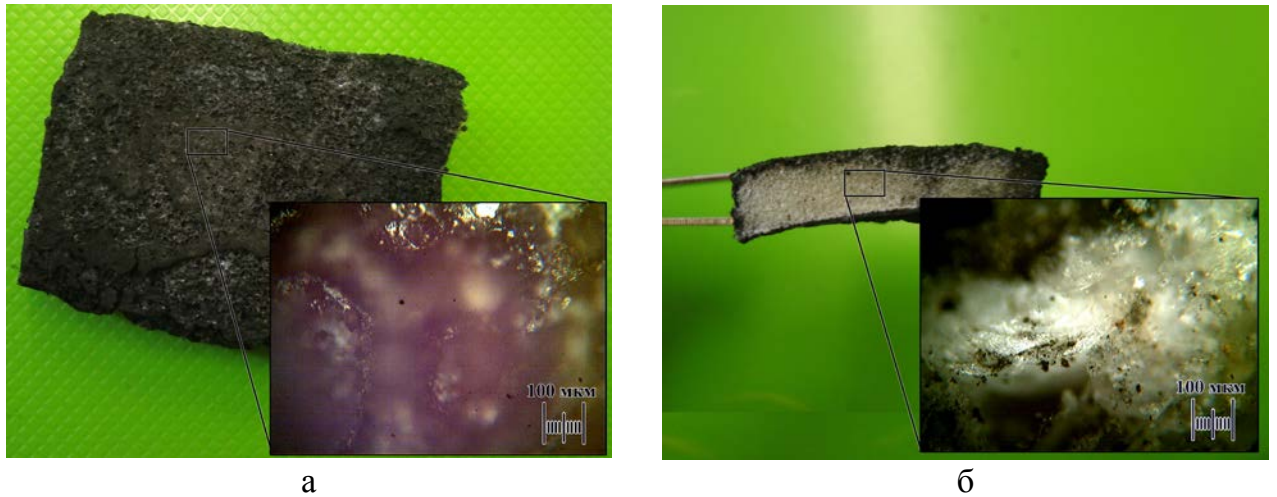


Рисунок 4.47 – Цифровая фотография поверхности (а) и поперечного среза (б) эластичного пенополиуретана, пропитанного водным щелочным раствором силикатов натрия (силикатный клей) с добавлением технического углерода

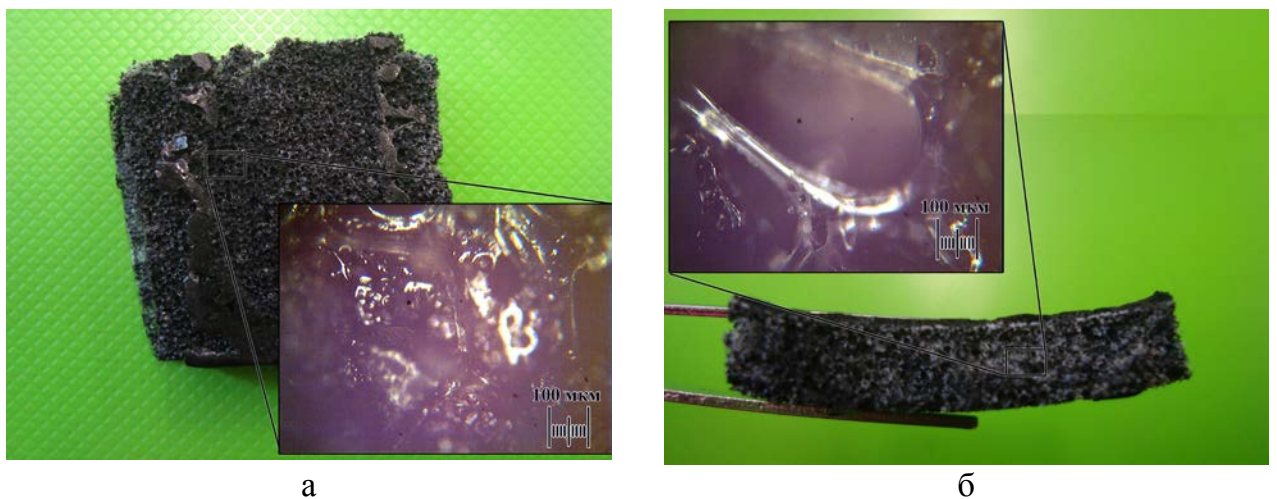


Рисунок 4.48 – Цифровая фотография поверхности (а) и поперечного среза (б) эластичного пенополиуретана, пропитанного эмульсией поливинилацетата с добавлением технического углерода

При использовании в качестве пропитывающего материала клейстер с техническим углеродом поры на поверхности пенополиурета и пространство между ними равномерно заполняются техническим углеродом (рисунок 4.49, а). При этом по толщине материала технический углерод распределяется не равномерно, в порах обратной поверхности пенополиуретана частиц углерода практически нет. Поры, расположенные ближе к поверхности материала, заполнены частицами углерода (рисунок 4.49, б).

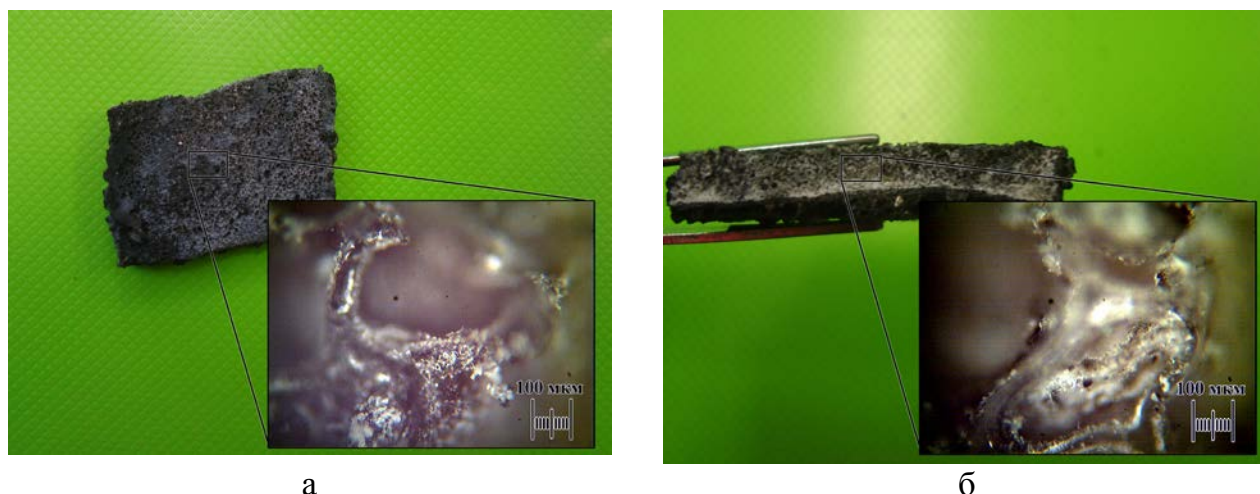
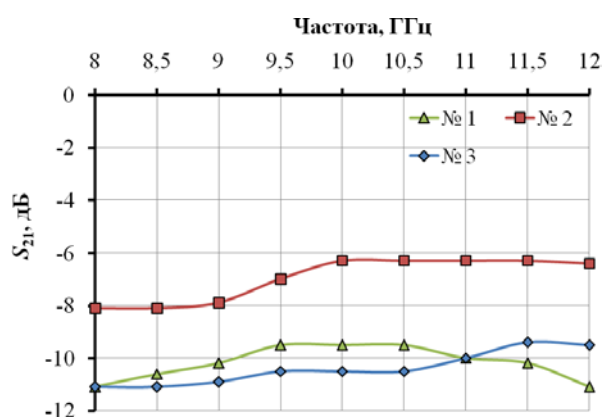


Рисунок 4.49 – Цифровая фотография поверхности (а) и поперечного среза (б) эластичного пенополиуретана, пропитанного клейстером с добавлением технического углерода

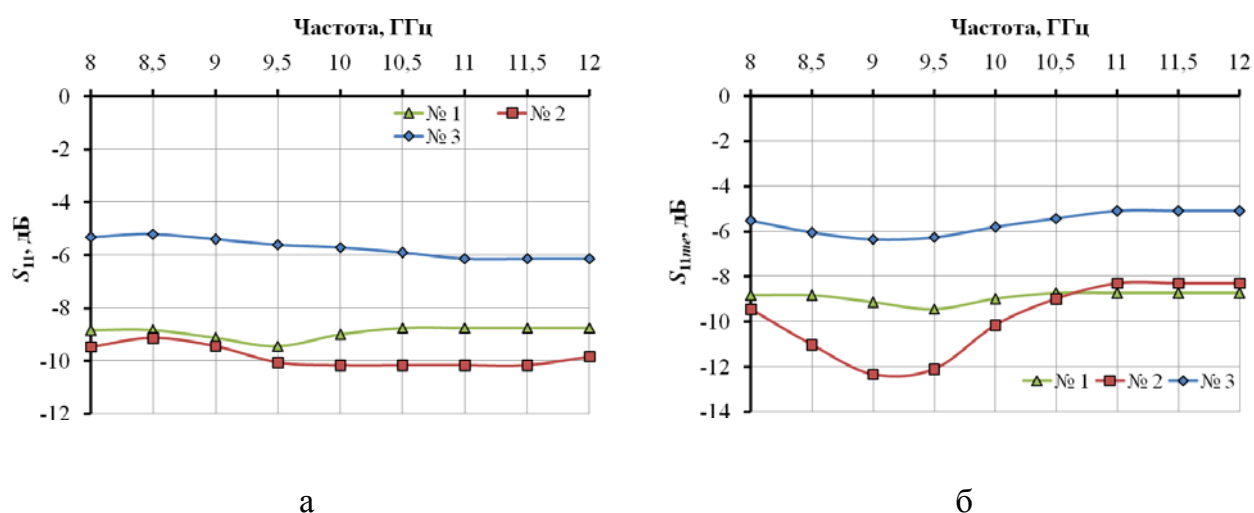
Исследование коэффициента передачи образцов пенополиуретана, пропитанных углеродосодержащими клеевыми составами, показал, что при использовании эмульсии поливинилацетата с добавлением технического углерода коэффициент передачи составляет $-6,2 \dots -8,1$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц. Наименьший коэффициент передачи ($-9,5 \dots -11$ дБ) электромагнитного излучения получен для пенополиуретана, пропитанного силикатным или крахмальным клеем с добавлением технического углерода (рисунок 4.50), что обусловлено скоплением большого количества частиц углерода у поверхности пенополиуретана.



- 1 – силикатный клей с добавлением технического углерода;**
2 – ПВА с добавлением технического углерода;
3 – клей на основе крахмала с добавлением технического углерода

Рисунок 4.50 - Частотные зависимости коэффициента передачи пропитанного эластичного пенополиуретана в диапазоне частот 8-12 ГГц

Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки и короткого замыкания, имеет одинаковые значения ($-5,2 \dots -6,4$ дБ) для пенополиуретана, пропитанного крахмальным клеем с добавлением технического углерода. Для пенополиуретана, пропитанного силикатным углеродосодержащим клеем, значение коэффициента отражения изменяется в пределах $-8,8 \dots -9,4$ дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц при измерениях в режиме согласованной нагрузки и короткого замыкания. Наименьший коэффициент отражения ($-8,3 \dots -12,3$ дБ) получен для образца пенополиуретана, пропитанного эмульсией поливинилацетата (ПВА) с добавлением технического углерода (рисунок 4.51).



1 – силикатный клей с добавлением технического углерода; 2 – ПВА с добавлением технического углерода; 3 – клей на основе крахмала с добавлением технического углерода

Рисунок 4.51 – Частотные зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (а) и короткого замыкания (б) пропитанного пенополиуретана в диапазоне частот 8-12 ГГц

Таким образом, с помощью пропитки клеевыми углеродосодержащими составами волокнистых нетканых или вспененных материалов можно создавать гибкие экраны электромагнитного излучения с низким коэффициентом передачи (до -20 дБ) и коэффициентом отражения (до -14 дБ).

5 Конструкции экранов электромагнитного излучения на основе наноструктурированных углеродосодержащих материалов

5.1 Методика изготовления защитных экранов электромагнитного излучения на основе шунгитосодержащей эмалевой краски

В настоящее время природный минерал шунгит широко используется в качестве добавки в строительные материалы (цемент, алебастр, штукатурка, краски). В подразделе 3.2.1 представлена разработка радиопоглощающего состава шунгитосодержащей краски на основе добавок порошков наноструктурированного шунгита, титаномагнетита ($\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4\text{Ti}_{0,75}$), диоксида титана (TiO_2) в эмалевую краску марки ПФ-115 (ГОСТ 6465–6). В результате исследований частотных характеристик коэффициентов отражения в диапазоне 8–12 ГГц выявлено, что при добавке в краску коэффициент отражения имеет минимальное значение $-8\dots-9$ дБ и коэффициент передачи меньше -35 дБ [229].

Разработаны конструкции экранов электромагнитного излучения (ЭМИ) на основе шунгитосодержащей краски. Этапы изготовления базового модуля экрана ЭМИ включает следующие стадии (рисунок 5.1):

- определение требуемых экранирующих свойств экрана ЭМИ;
- подбор типа порошкообразного материала (раздел 3.2);
- определение массы сухого порошкообразных материалов и эмалевой краски марки ПФ-115;
- помещение порошкообразных материалов в смешивающий механизм;
- постепенное добавление эмалевой краски ПФ–115 в порошкообразный материал при постоянном помешивании;
- выбор и раскрой армирующей подложки: в качестве подложки могут быть выбраны плоские целлюлозные или металлические основания или основания с геометрическими неоднородностями;
- тщательное очищение и обезжиривание армирующей подложки;
- нанесение полученной смеси на армирующую подложку слоем толщиной 0,5 мм;
- выдержка при комнатной температуре до полного высыхания в течение 24 ч;
- проверка качества полученного экрана ЭМИ: качества адгезии порошкообразного материала со связующим веществом и армирующим полотном, соответствия сформированного изделия необходимым экранирующим характеристикам;
- в случае необходимости повторно наносится слой полученной смеси для улучшения экранирующих ЭМИ свойств.

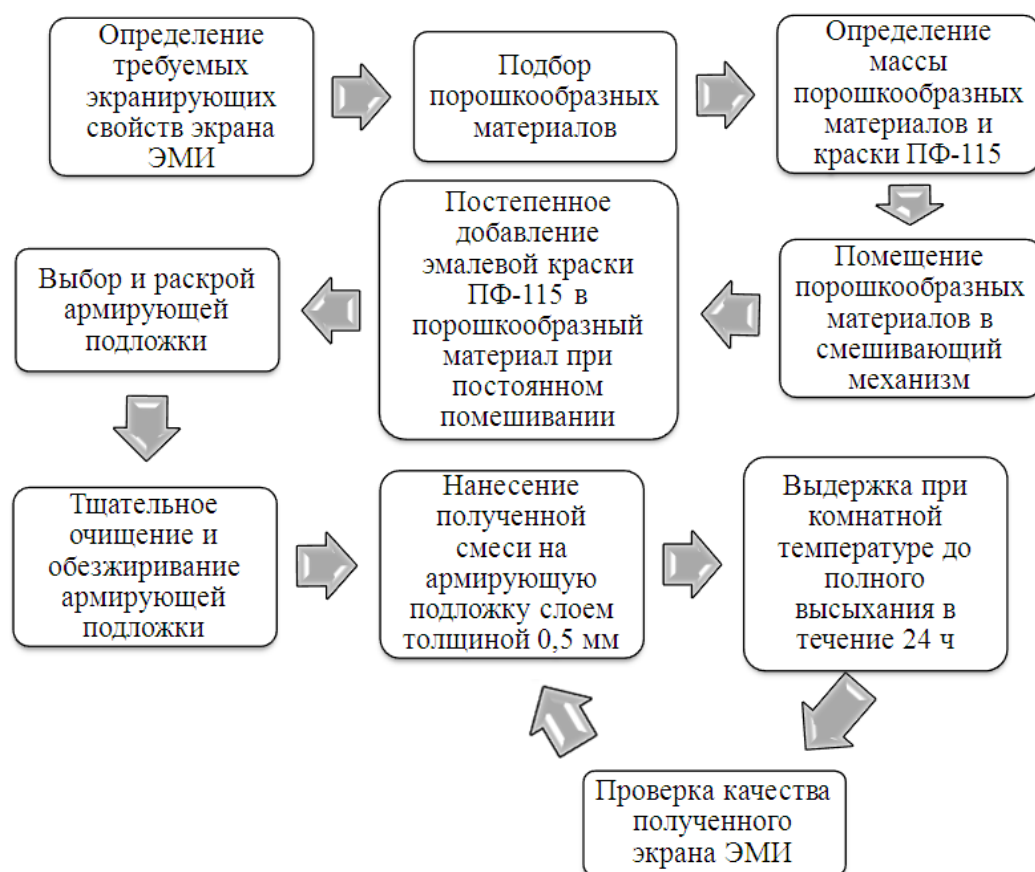


Рисунок 5.1 – Этапы процесса изготовления экранов ЭМИ на основе эмалевой краски ПФ-115

Для определения оптимальной толщины слоя шунгитосодержащей краски созданы защитные экраны электромагнитного излучения, изготовленные на основе эмалевой краски марки ПФ–115 (ГОСТ 6465–6) с добавлением порошков шунгита, титаномагнетита, диоксида титана. Краска наносилась на листовую гофрокартон толщиной 4,8 мм. Для измерения коэффициентов передачи и отражения конструкций экранов ЭМИ использовался панорамный измеритель коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01–18. Исследования проводились с увеличением толщины слоя шунгитосодержащей краски, каждый слой составил 0,5 мм.

При увеличении числа слоев шунгитосодержащей краски коэффициент передачи уменьшается, при нанесении четырех слоев краски (толщина слоя 2 мм) коэффициент передачи составляет 0...–4,1 дБ в диапазоне частот 0,7... 6,5 ГГц и –5,6... –7,5 дБ в диапазоне частот 7–17 ГГц. Таким образом, дальнейшее увеличение толщины слоя шунгитосодержащей краски нецелесообразно ввиду увеличения длительности высыхания и трудоемкости нанесения. Шунгитосодержащая краска на основе наноструктурированного шунгита, титаномагнетита, диоксида титана, нанесенная слоем толщиной 2 мм, обеспечивает ослабление электромагнитной волны до 7,5 дБ и отражение – 6,7 дБ (рисунок 5.2) [289].

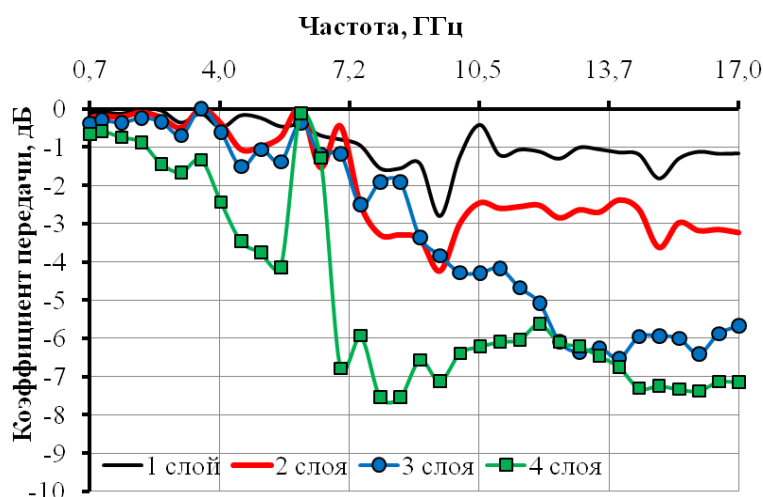


Рисунок 5.2 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи электромагнитного излучения шунгитосодержащей краски с разным количеством слоев в диапазоне частот 0,7–17 ГГц

При нанесении одного слоя краски (толщина 0,5 мм) коэффициент отражения покрытия (в режиме согласованной нагрузки) составляет $-1,3... -13,6$ дБ с резонансом на частоте $7,5... 8,5$ ГГц, на частоте $10,5... 16$ ГГц коэффициент отражения имеет значения $-8... -12,4$ дБ. При увеличении толщины слоя до $1... 1,5$ мм шунгитосодержащей краски частотная характеристика имеет более равномерный характер, при нанесении третьего слоя коэффициент отражения изменяется в пределах $-6,3... -14,8$ дБ, однако при дальнейшем увеличении толщины краски (толщина 2 мм) коэффициент отражения ухудшается ($-0,4... -6,7$ дБ) в диапазоне $2,5... 17$ ГГц (рисунок 5.3).

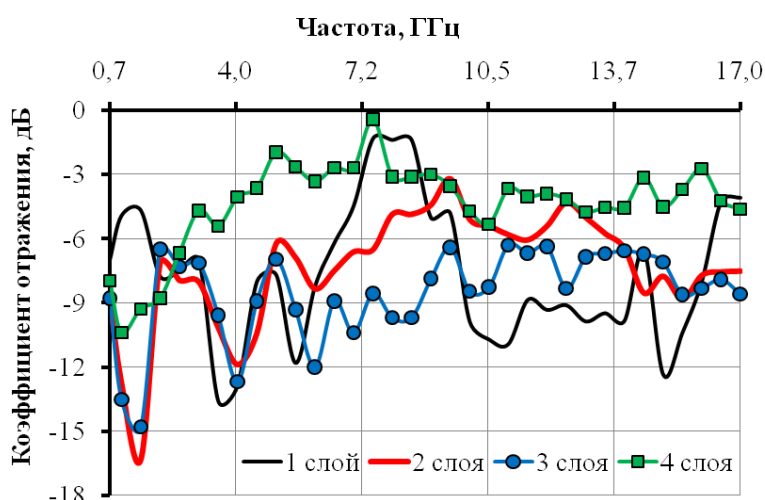


Рисунок 5.3 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме согласованной нагрузки, шунгитосодержащей краски с разным количеством слоев в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

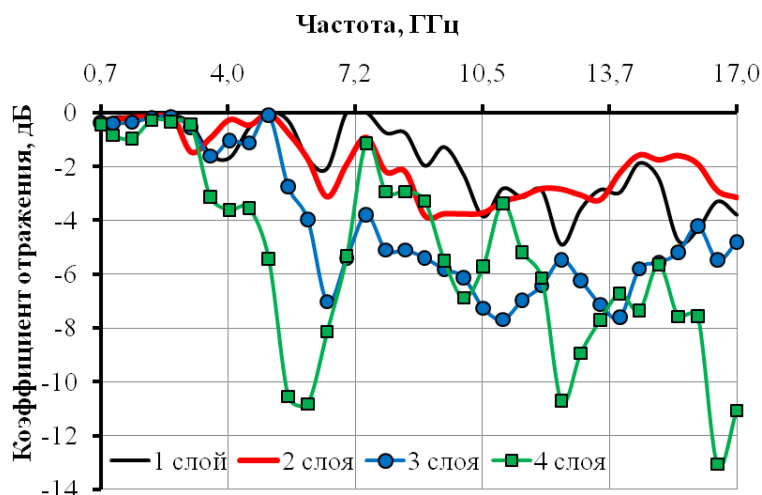


Рисунок 5.4 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме короткого замыкания, шунгитосодержащей краски с разным количеством слоев в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

При измерении в режиме короткого замыкания коэффициент отражения для одного слоя краски (толщина 0,5 мм) составляет 0... –4,9 дБ (рисунок 5.4). При увеличении толщины слоя краски до 2 мм на частотной характеристике коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, появляются резонансы на частотах 5,5... 6,5 ГГц и 12,5... 14,5 ГГц со значениями коэффициента отражения –8,1... –10,6 дБ и –6,7... –10,7 дБ соответственно. Коэффициент передачи электромагнитного излучения для одного слоя краски (толщина 0,5 мм) составляет 0... –2,8 дБ, в случае нанесения краски на металлическую поверхность значение коэффициента передачи уменьшается (–14,5... –38 дБ).

Для увеличения эффективности экранирования используют структуры с геометрическими неоднородностями (гребенчатые, шиповидные, пирамидообразные и др.) для обеспечения наименьшего отражения от внешней поверхности экрана, падая на такую поверхность, электромагнитные волны многократно отражаются и теряют значительно больше энергии, чем при падении на ровную поверхность [290].

При падении электромагнитных волн (ЭМВ) на границу раздела двух сред (воздух–поверхность конструкции экрана ЭМИ), значения диэлектрической и магнитной проницаемостей которых отличаются, имеют место явления отражения и преломления волн, при котором последние частично проходят во вторую среду. Поверхности экрана ЭМИ с геометрическими неоднородностями влияют на поляризацию отраженной волны, которая не совпадает с поляризацией падающей волны. Данное явление носит название деполяризации (рассеяния) отраженных волн. Его взаимосвязь с наличием у поверхности экрана ЭМИ с геометрическими неоднородностями

можно доказать в том случае, если рассмотреть рассеянное поле как сумму полей [291]. Дальнейшее их ослабление обусловлено явлением поглощения их энергии материалом второй среды [292]. Оно связано с тем, что ЭМВ в процессе своего распространения в среде вызывают, независимо от ее природы, вынужденные колебания свободных и связанных зарядов, магнитных диполей, квадрупольей. Это приводит к созданию первичного и вторичного ЭМИ. Характер параметров последнего зависит от электрических и магнитных свойств среды, величин коэффициента ее преломления, а также длины ЭМВ. В случае если среда содержит наполнитель в виде частиц определенного размера, параметры вторичного ЭМИ определяются также соотношением размера частиц и расстояния между ними с длиной падающей волны. Если наполнителем среды являются микродисперсные ферро- или ферритмагнетики, то в ней возможно наличие агломератов частиц. В подобных случаях размер единичного препятствия для ЭМВ следует считать несколько большим, чем размер частицы. Однако, как правило, при проведении теоретического анализа вследствие случайного характера распределения ферро- и ферритмагнитных частиц в среде принимается упорядоченная структура их размещения – в виде кубической решетки, в узлах которой размещены данные частицы.

Экранирующая электромагнитное излучение краска была изготовлена на основе эмалевой краски марки ПФ–115 (ГОСТ 6465-6) с добавлением порошков наноструктурированного шунгита (массовая доля 20 %), титаномагнетита (массовая доля 20 %), диоксида титана (массовая доля 20 %). Краска наносилась на листовую гофрокартон толщиной 4,8 мм. Для создания поверхности с геометрическими неоднородностями использовали в качестве основы для нанесения краски промышленно производимые прессованием целлюлозные формы для транспортировки овальных геометрических предметов диаметром порядка 4–5 см. Внешний вид образцов и формы основания для нанесения шунгитосодержащей краски представлены на рисунке 5.5.

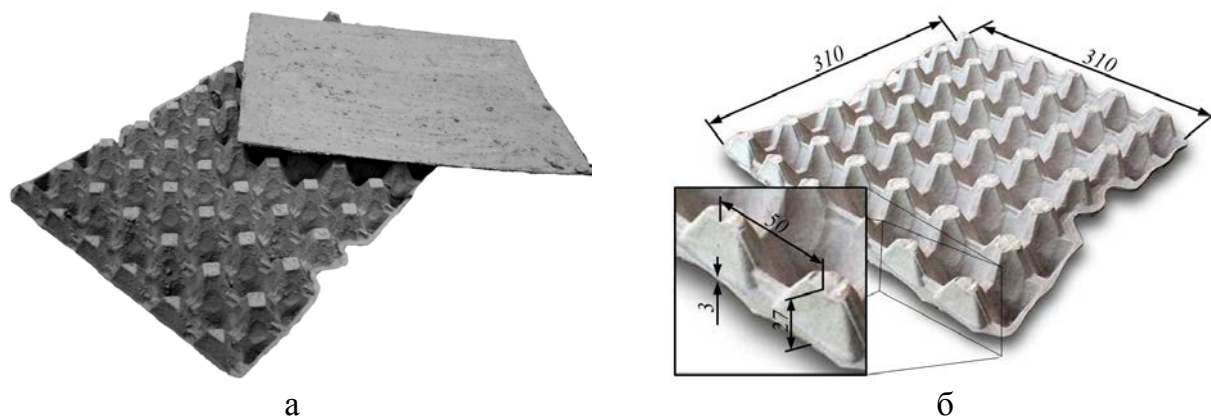


Рисунок 5.5 – Внешний вид образцов (а) и форм с геометрическими неоднородностями из прессованной целлюлозы с геометрическими размерами (мм), используемых в качестве основания для нанесения шунгитосодержащей краски (б)

Для измерения коэффициентов передачи и отражения электромагнитного излучения шунгитосодержащей краски использовался панорамный измеритель коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01–18, работающий по принципу раздельного выделения и непосредственного детектирования уровней падающей и отраженной волн. Измерения параметров проводились на частотах диапазона 0,7... 17 ГГц. Электромагнитное излучение данного частотного диапазона сопровождается работой систем мобильной связи, радиолокационных станций, средств вычислительной техники и пр.

Результаты измерения коэффициента передачи и отражения представлены на рисунках 5.6–5.8. При нанесении шунгитосодержащей краски на плоское основание коэффициент отражения в режиме согласованной нагрузки составляет $-0,4... -10,4$ дБ, при нанесении на основания с геометрическими неоднородностями коэффициент отражения изменяется в пределах $-3... -21,8$ дБ, что объясняется рассеиванием электромагнитной энергии (рисунок 5.7). При измерениях в режиме короткого замыкания коэффициент отражения для шунгитосодержащей краски на плоском основании изменяется в пределах $-0,3... -13$ дБ, для шунгитосодержащей краски на основании с геометрическими неоднородностями коэффициент отражения составляет $-0,6... -16,5$ дБ (рисунок 5.8).



Рисунок 5.6 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи шунгитосодержащей краски, нанесенной на плоское основание и основание с геометрически неоднородной поверхностью, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

Значения коэффициента передачи для обоих образцов практически идентичные, однако частотная характеристика шунгитосодержащей краски на основании с геометрически неоднородной поверхностью имеет более равномерный характер, в то время как для шунгитосодержащей краски на плоском основании частотная характеристика имеет резонанс на частоте 6 ГГц, соответствующий полному прохождению электромагнитной волны. На частоте

7,5... 13 ГГц частотная характеристика коэффициента передачи ниже на 1,5... 3,5 дБ для шунгитосодержащей краски на плоском основании [293].



Рисунок 5.7 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, шунгитосодержащей краски, нанесенной на плоское основание и основание с геометрически неоднородной поверхностью, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц



Рисунок 5.8 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения шунгитосодержащей краски, нанесенной на плоское основание и основание с геометрически неоднородной поверхностью, в режиме короткого замыкания в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

Частотные характеристики коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, практически идентичные во всем диапазоне частот за исключением диапазона 8,5... 12,5 ГГц, в этом диапазоне для шунгитосодержащей краски на плоском основании значение коэффициента отражения ниже, чем для краски на основании с геометрически неоднородной поверхностью на 2–7 дБ, что говорит о том, что для металлических поверхностей эффективнее использовать основания с геометрически неоднородной поверхностью для нанесения шунгитосодержащей краски. Коэффициент передачи шунгитосодержащей краски на плоском основании

составляет $-0,1 \dots -7,5$ дБ, для шунгитосодержащей краски, нанесенной на основание с геометрически неоднородной поверхностью, коэффициент передачи изменяется в пределах $-0,3 \dots -8,3$ дБ (рисунок 5.7).

Таким образом, на основе вышеприведенного исследования можно сделать вывод, что для оборудования из металлического корпуса, работающего в диапазоне частот 6–17 ГГц, эффективнее использовать экраны ЭМИ с геометрически неоднородной поверхностью, покрытые шунгитосодержащей краской. Однако шунгитосодержащая краска также может использоваться для отделки стен специальных помещений для предотвращения утечки информации по электромагнитному каналу и воздействия на персонал.

5.2 Методика изготовления защитных экранов электромагнитного излучения на основе огнезащитной шунгитосодержащей краски

Экранирование электромагнитных волн является основой экологической безопасности и одним из самых действенных средств защиты объекта от утечки информации по техническим каналам. Высокочастотные электромагнитные излучения (ЭМИ) передатчиков средств связи, модулированные информационным сигналом, могут перехватываться портативными средствами радиоразведки и при необходимости передаваться в центр обработки для их декодирования. Технический канал перехвата информации наиболее широко используется для прослушивания телефонных разговоров, ведущихся по радиотелефонам, сотовым телефонам или по радиорелейным и спутниковым линиям связи [294]. Использование токопроводящих красок для электромагнитного экранирования является весьма перспективным направлением, т. к. их применение исключает необходимость проведения сложных и трудоемких работ по монтажу экрана, соединению его листов и элементов между собой.

На основе исследований углеродосодержащей огнезащитной краски, проведенных в подразделе 3.2.2, выделены три образца с добавлением порошков наноструктурированного шунгита, титаномагнетита, диоксида титана и силикагеля. В таблице 5.1 представлены составы огнезащитной краски, используемой для создания экранов ЭМИ. Огнезащитная краска наносилась равномерным слоем толщиной $1,5 \dots 2,5$ мм на целлюлозное основание.

В результате исследования коэффициента отражения и передачи электромагнитного излучения образцами экранирующей ЭМИ краски в диапазоне частот $0,7 \dots 17$ ГГц выявлено, что образцы экранирующей краски № 1, № 2 и № 3 имеют коэффициент передачи порядка $-0,4 \dots -3,3$ дБ и коэффициент отражения $-0,9 \dots -19$ дБ.

Таблица 5.1 – Состав исследуемых образцов огнезащитной краски и толщина слоя

Номер образца	Массовая доля, %					Толщина, см
	краски	шунгита	титано-магнетита	силикагеля	TiO ₂	
1	67	11	11	11	–	1,99
2	67	11	11	–	11	1,54
3	75	6,25	6,25	6,25	6,25	2,42

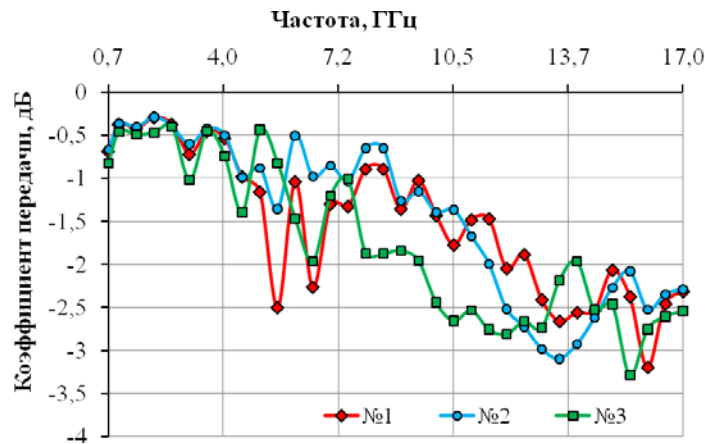


Рисунок 5.9 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи ЭМИ для образцов № 1, № 2, № 3 в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

При измерении в режиме короткого замыкания экранирующей краски коэффициент отражения ЭМИ у образцов № 2 (67 % краски, 11 % шунгита, титаномагнетита и диоксида титана) и № 3 (67 % краски, 6,25 % шунгита, титаномагнетита, силикагеля, диоксида титана) в диапазоне частот 11,5... 14 ГГц имеет значение $-8... -12$ дБ, коэффициент отражения образца № 1 (67 % краски, 11 % шунгита, титаномагнетита и силикагеля) больше и составляет $-0,6... -5$ дБ (рисунки 5.9 – 5.11) [236].

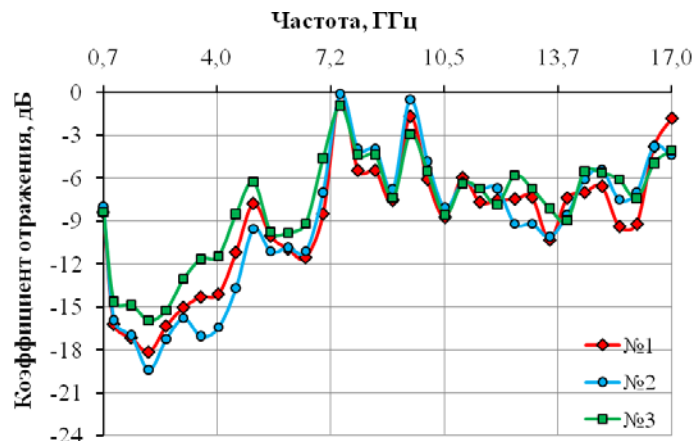


Рисунок 5.10 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме согласованной нагрузки, для образцов № 1, № 2, № 3 в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

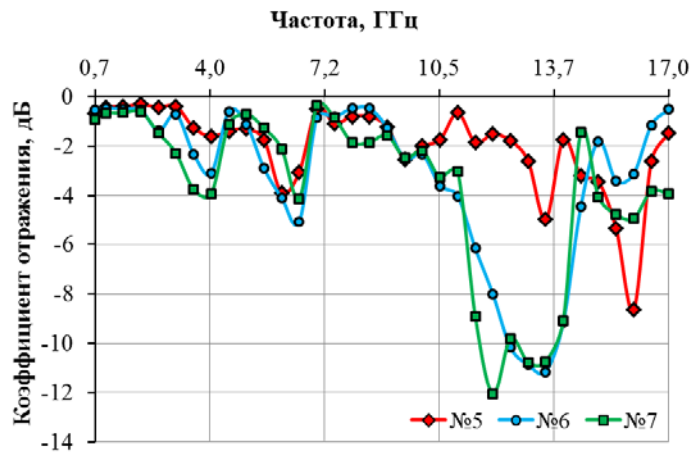


Рисунок 5.11 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме короткого замыкания, для образцов № 1, № 2, № 3 в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

В соответствии с Нормами пожарной безопасности Республики Беларусь [203] и санитарно-гигиеническими требованиями проводились испытания огнестойкости образцов № 1, № 2, № 3. Высоту пламени с температурой +1700 °С регулировали вентилем и в вертикальном положении горелки оно составляло (40±2) мм. Для образца № 1 время прогорания составило 1 мин 58 с, для образца № 2 – 40 с, для образца № 3 – 35 с. В результате воздействия пламени наблюдалось возникновение пенообразного термоизолирующего слоя – кокса (рисунок 5.12). Время прогорание может быть увеличено нанесением двух слоев огнезащитной краски на основание, покрываемые после высыхания слоем шунгитосодержащей краски. В этом случае время прогорания составляет более 6 мин с образованием пенообразного термоизолирующего слоя, при этом экранирующие характеристики не изменяются.



Рисунок 5.12 – Испытание образца № 1 открытым пламенем с температурой 1700 °С

Далее было произведено исследование влияния поверхности основания с геометрическими неоднородностями для нанесения экранирующей ЭМИ огнезащитной краски образцов № 1, № 2 и № 3. В качестве основания с геометрически неоднородной поверхностью использовались промышленно производимые прессованием целлюлозные формы для транспортировки овальных геометрических предметов диаметром порядка 4–5 см.

Коэффициент передачи ЭМИ для красок образцов № 1, № 2 и № 3 практически не отличается и составляет $-0,1 \dots -5$ дБ, также все образцы красок имеют одинаковый коэффициент отражения при измерениях в режиме согласованной нагрузки ($-0,2 \dots -20$ дБ) (рисунки 5.13 – 5.15).

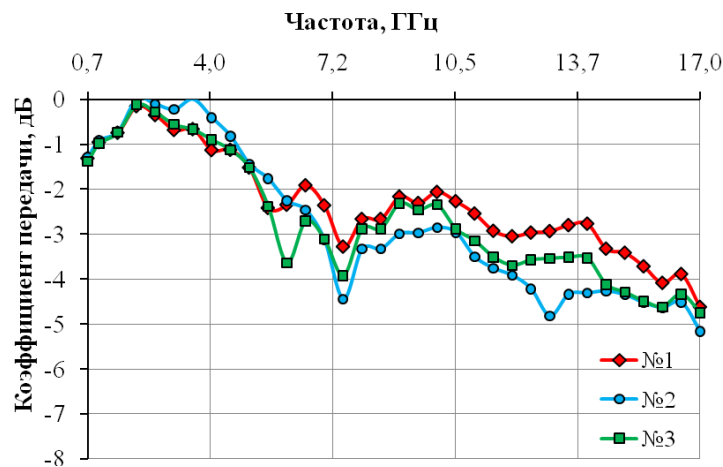


Рисунок 5.13 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи для образцов экранирующей краски № 1, № 2, № 3, нанесенной на основание с геометрически неоднородной поверхностью, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

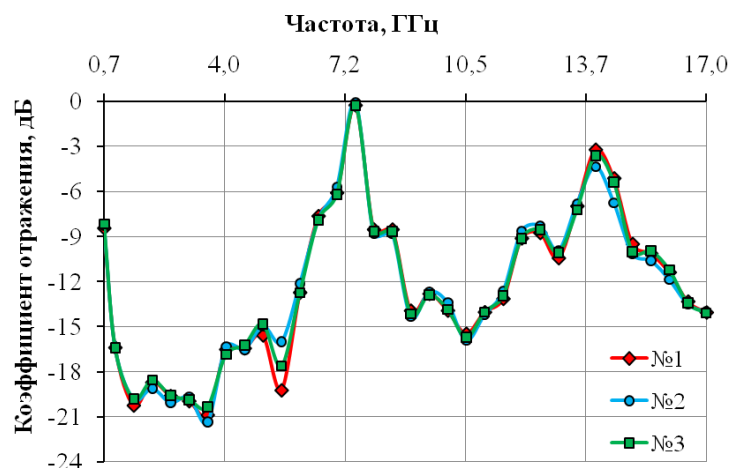


Рисунок 5.14 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, для образцов экранирующей краски № 1, № 2, № 3, нанесенной на основание с геометрически неоднородной поверхностью, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

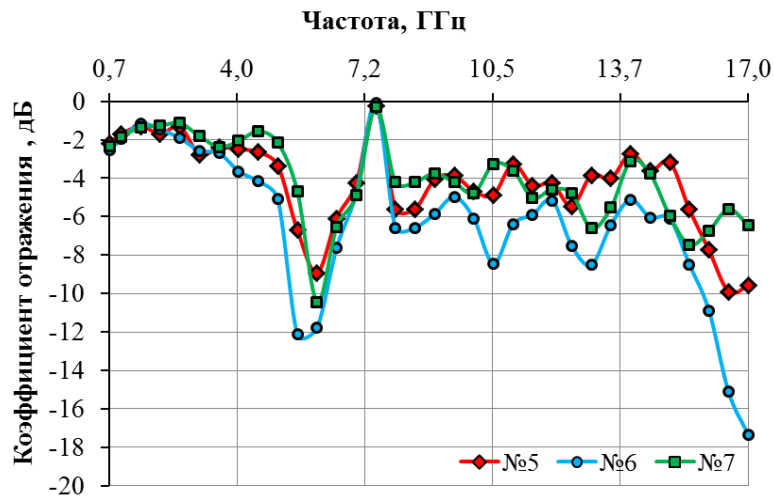


Рисунок 5.15 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, для образцов экранирующей краски № 1, № 2, № 3, нанесенной на основание с геометрически неоднородной поверхностью, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

Коэффициент отражения ЭМИ, измеренный в режиме короткого замыкания, максимальный для образцов краски № 1 и № 3 и составляет $-0,2... -10$ дБ, для образца № 2 (67 % краски, 11 % шунгита, титаномагнетита и диоксида титана) коэффициент отражения составляет $-0,1... -12$ дБ.

При нормальном падении электромагнитной волны (ЭМВ) на плоскую границу раздела двух сред с различными волновыми сопротивлениями происходит частичное отражение и частичное проникновение энергии ЭМВ во вторую среду [295]. Механизмы распространения волн в средах с потерями и отражения от границ раздела двух сред положены в основу принципа экранирования. При прохождении плоской падающей волной поверхности плоского экрана возникают отраженная и преломленная волны. Величина определяется коэффициентом отражения, т. е. разницей волновых сопротивлений двух сред. Преломленная волна, распространяясь в материале экрана, затухает по экспоненциальному закону. На границах металл–воздух происходит многократное переотражение и преломление электромагнитных волн от поверхностей экрана до полного затухания ее в материале. При этом волнами, преломленными вследствие повторных отражений внутри экрана, можно пренебречь и считать, что напряженность полей в экранируемом пространстве определяется только первой волной [296] (рисунок 5.16, а).

Для увеличения эффективности экранирования используют структуры с геометрическими неоднородностями (рисунок 5.16, б), которые обеспечивают снижение отражения ЭМИ от внешней поверхности экрана. Падая на такую поверхность, электромагнитные волны многократно отражаются и теряют значительно больше энергии, чем при падении на ровную поверхность [290].

Разработана конструкция экранов ЭМИ на основе нанесения огнезащитных красок с добавлением проводящих порошков на слоистые структуры (отражающую теплоизоляцию (пенофол)). Пенофол обладает рядом полезных свойств: низкая стоимость, экологичность, шумоизоляция, высокое теплосоппротивление, не поглощает влагу. Конструктивно пенофол представляет собой комбинированный материал, состоящий из двух или более слоев: слой вспененного полиэтилена, с одной или двух сторон покрыт алюминиевой фольгой высокого качества. Пенофол имеет высокое сопротивление теплопередачи, что обусловлено низким коэффициентом теплопроводности вспененного полиэтилена, благодаря большому количеству замкнутых пор и высокой отражающей способности полированной, химически чистой алюминиевой фольги. Пенофол широко используется в конструкциях стен, перегородок, крыш, полов в роли утеплителя, паро- и звукоизоляции.

В качестве основы для нанесения огнезащитной краски образцов № 1, № 2 и № 3 (таблица 5.1) использовался пенофол с разными толщинами слоя вспененного полиэтилена (1,5 мм, 3 мм и 5 мм). Коэффициент передачи для всех образцов составил более 20 дБ в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц. Наименьшим коэффициентом отражения ЭМИ обладают экраны с толщиной слоя вспененного полиэтилена 3 мм и 5 мм (рисунки 5.17–5.19).

Нанесение огнезащитной краски с добавлением проводящих порошков на пенофол обеспечивает снижение коэффициента отражения более чем на 8 дБ. Так при нанесении огнезащитной краски образца № 1 (67 % краски, 11 % шунгита, титаномагнетита, силикагеля) на пенофол коэффициент отражения снижается на 5...6 дБ в диапазоне частот 10,5... 13,5 ГГц для толщины пенофола 3 мм и 5 мм (рисунок 5.17). При нанесении огнезащитной краски образца № 2 (67 % краски, 11 % шунгита, титаномагнетита, диоксида титана) на пенофол толщиной 3 мм коэффициент отражения снижается на 5 дБ в диапазоне частот 11,5... 15,5 ГГц, в случае использования пенофола толщиной 5 мм коэффициент отражения снижается на 8 дБ в диапазоне частот 10–14 ГГц (рисунок 5.18). Для конструкции экрана на основе огнезащитной краски образца № 3 (67 % краски, 6,25 % шунгита, титаномагнетита, силикагеля, диоксида титана), нанесенной на пенофол толщиной 3 мм, коэффициент отражения ЭМИ снижается на 5 дБ в диапазоне частот 9–12 ГГц. Коэффициент отражения краски, нанесенной на пенофол толщиной 5 мм, снижается на 7 дБ в диапазоне частот 14,5... 16 ГГц (рисунок 5.19) [236].

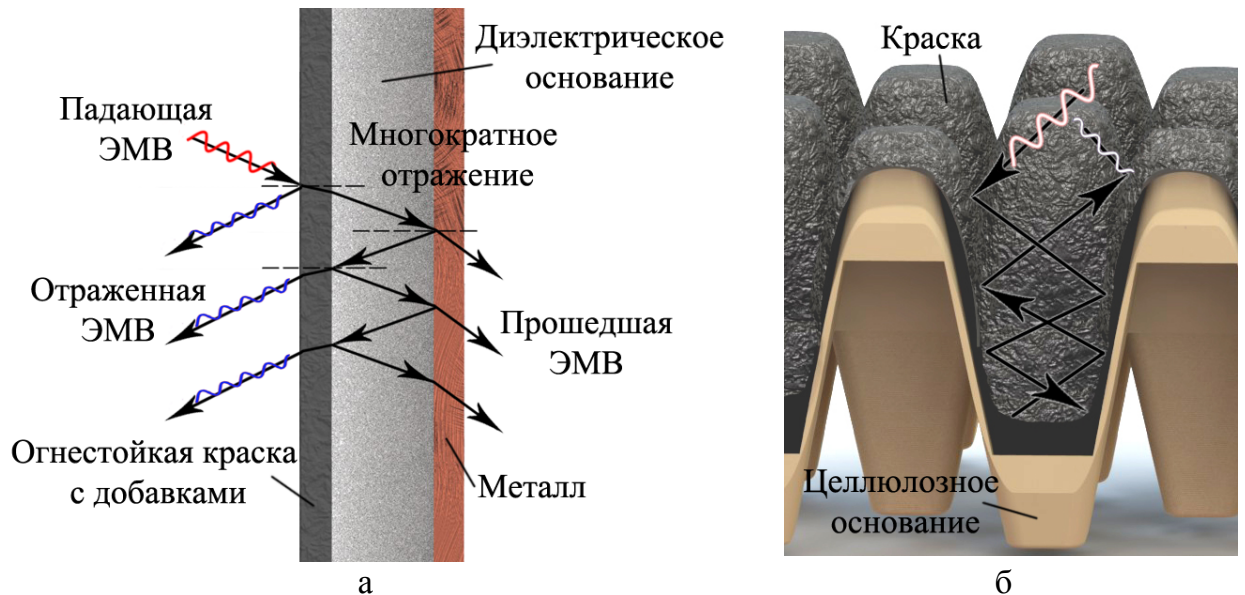
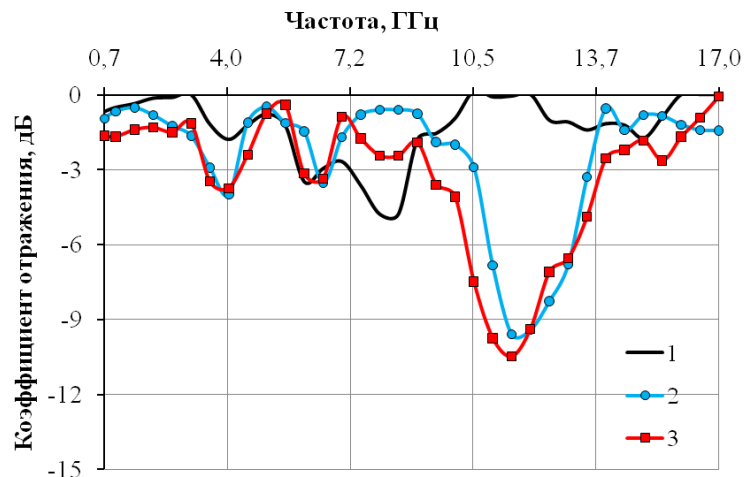


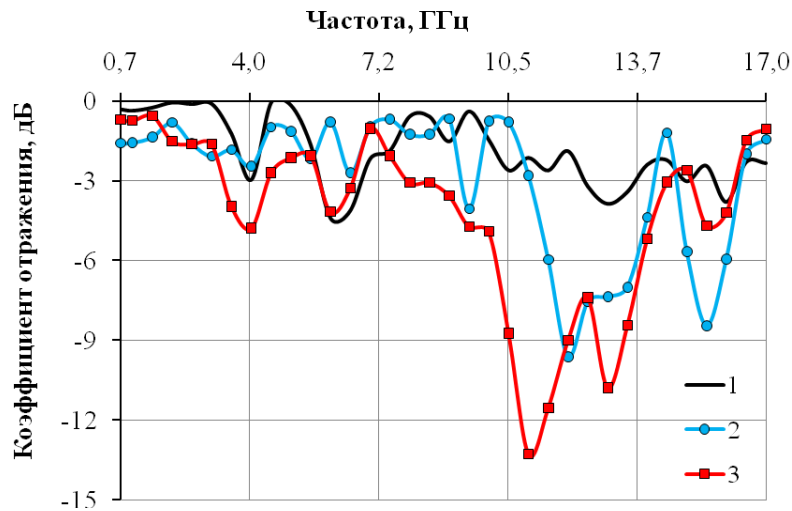
Рисунок 5.16 – Взаимодействие электромагнитного излучения с плоской поверхностью и поверхностью с геометрическими неоднородностями экрана ЭМИ

Уменьшения значения коэффициента отражения ЭМИ при нанесении огнезащитной краски с добавлением проводящих порошков на пенофол объясняется механизмом распространения волн в средах с потерями и отражения от границ раздела двух сред.



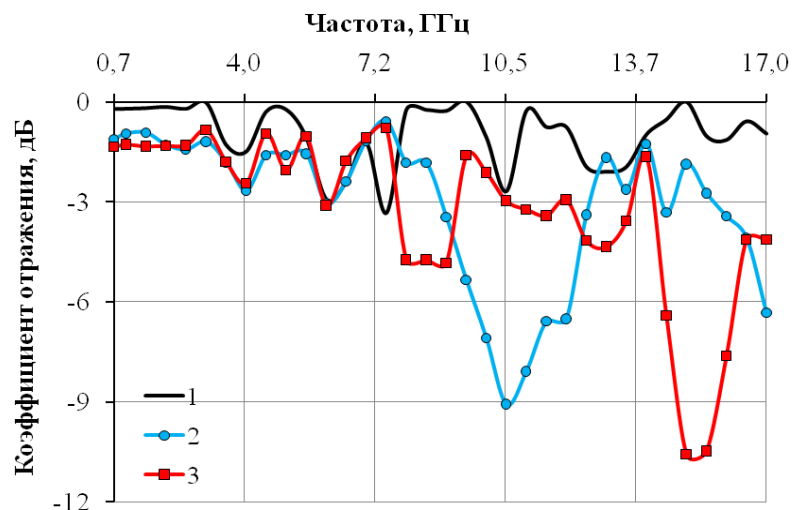
1 – краска, нанесенная на целлюлозное основание; 2 – краска, нанесенная на пенофол толщиной 3 мм; 3 – краска, нанесенная на пенофол толщиной 5 мм

Рисунок 5.17 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ образцов огнезащитной краски № 1



1 – краска, нанесенная на целлюлозное основание; 2 – краска, нанесенная на пенофол толщиной 3 мм; 3 – краска, нанесенная на пенофол толщиной 5 мм

Рисунок 5.18 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ образцов огнезащитной краски № 2



1 – краска, нанесенная на целлюлозное основание; 2 – краска, нанесенная на пенофол толщиной 3 мм; 3 – краска, нанесенная на пенофол толщиной 5 мм

Рисунок 5.19 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ образцов огнезащитной краски № 3

При прохождении плоской падающей волной поверхности плоского экрана возникают отраженная и преломленная волны. Величина определяется коэффициентом отражения, т. е. разницей волновых сопротивлений двух сред. Преломленная волна, распространяясь в материале экрана, затухает по экспоненциальному закону. На границах металл–воздух происходит многократное переотражение и преломление электромагнитных волн от поверхностей экрана до полного затухания ее в материале. При этом волнами,

преломленными вследствие повторных отражений внутри экрана, можно пренебречь и считать, что напряженность полей в экранируемом пространстве определяется только первой волной [296] (рисунок 5.20).

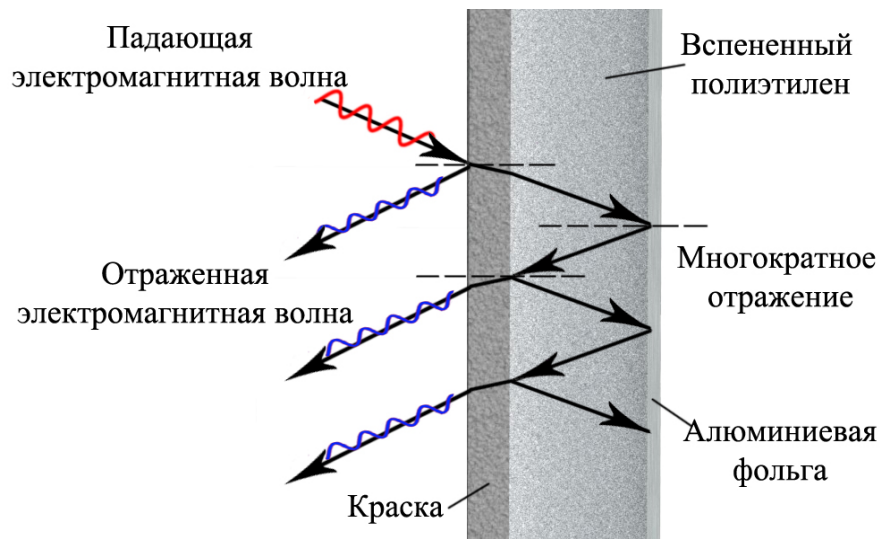


Рисунок 5.20 – Механизм взаимодействия электромагнитной волны с конструкцией экрана на основе огнезащитной краски с добавлением проводящих порошков

Таким образом, конструкция экрана ЭМИ на основе огнезащитной краски с добавлением проводящих порошков, нанесенной на пенофол, позволяет уменьшить ослабление ЭМИ в 15 раз и отражение ЭМИ в 3 раза. Данные конструкции экранов ЭМИ можно использовать при оборудовании изолированных помещений для экранирования средств обработки информации, работающих в диапазоне частот свыше 10 ГГц.

Таким образом, на основе исследуемых огнезащитных красок с добавлением токопроводящих порошков созданы экраны ЭМИ с геометрически неоднородными поверхностями и на основе слоистых структур (пенофол). Экраны ЭМИ с геометрическими неоднородностями на основе огнезащитных красок с добавками токопроводящих порошков имеют высокий коэффициент передачи ($-0,1 \dots -5$ дБ), и низкий коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания ($-0,1 \dots -12$ дБ). Конструкции экранов ЭМИ, основанные на нанесении огнезащитной краски с добавлением токопроводящих порошков на слоистую структуру, состоящую из вспененного полиэтилена, покрытого алюминиевой фольгой, обеспечивают коэффициент передачи менее -20 дБ и коэффициент отражения порядка $9-10$ дБ в диапазоне частот $8-15$ ГГц, что позволяет рекомендовать использование таких экранов для облицовки помещений специального назначения, содержащих высокочастотную радиоаппаратуру [236].

5.3 Методика изготовления защитных экранов электромагнитного излучения на основе шунгитосодержащего эпоксидного клея

В результате исследований в разделе 3.3 было выявлено, что добавление в состав эпоксидного клея смеси порошков наноструктурированного шунгита, титаномагнетита, диоксида титана в массовой доле 20 % обеспечивает снижение коэффициента отражения ЭМИ до значений $-12... -14,5$ дБ. На основе этого разработаны конструкции экранов электромагнитного излучения. Этапы изготовления базового модуля экрана ЭМИ на основе эпоксидного клея включает следующие стадии (рисунок 5.21):

- определение требуемых экранирующих свойств экрана ЭМИ;
- подбор типа порошкообразного материала (раздел 3.3);
- определение массы сухого порошкообразного материала и эпоксидного клея марки ЭДП (ТУ 2385-024-75678843-2010);
- приготовление смеси эпоксидного клея в соответствии с инструкцией по применению путем тщательного перемешивания эпоксидной модифицированной смолы (3,75 г) с отвердителем (25 г);
- помещение порошкообразных материалов в смешивающий механизм;
- постепенное добавление эпоксидного клея в порошкообразный материал при постоянном помешивании;
- выбор и раскрой армирующей подложки: в качестве подложки могут быть выбраны плоские целлюлозные или металлические основания или основания с геометрическими неоднородностями;
- тщательное очищение и обезжиривание армирующей подложки;
- нанесение полученной смеси на армирующую подложку слоем толщиной 0,5 мм;
- выдержка смеси при комнатной температуре до полного высыхания в течение 24 ч;
- проверка качества полученного экрана ЭМИ: качества адгезии порошкообразного материала со связующим веществом и армирующим полотном, соответствия сформированного изделия необходимым экранирующим характеристикам;
- в случае необходимости повторно наносится слой полученной смеси для улучшения экранирующих ЭМИ свойств.

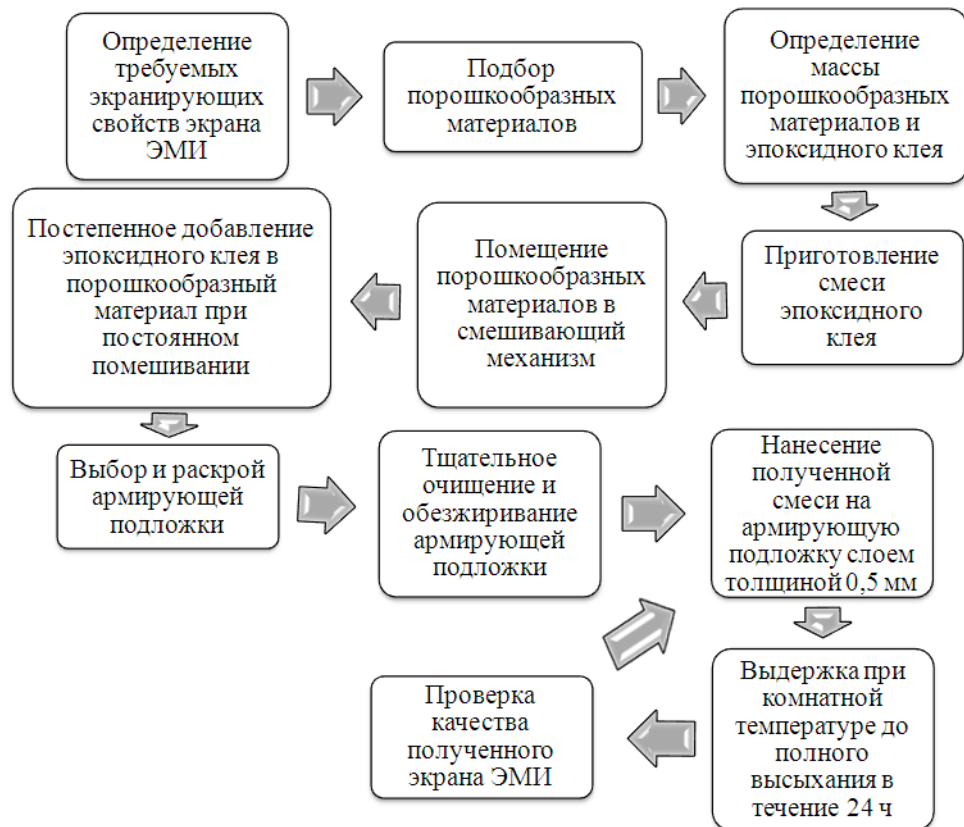


Рисунок 5.21 – Этапы процесса изготовления экранов ЭМИ на основе эпоксидного клея марки ЭДП

Проведены исследования изменения коэффициента отражения в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц при помощи панорамного измерителя коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01–18. Изготовлено 2 образца толщиной 3,5 мм и 7 мм с массовой долей эпоксидного клея – 40 %, шунгита – 20 %, титаномагнетита – 20 %, диоксида титана – 20 % размером 30×40 см. Масса образцов составила 0,5 кг и 1,56 кг соответственно.

Коэффициент передачи электромагнитной энергии для образца толщиной 3,5 мм составляет 0... –6,5 дБ, для образца толщиной 7 мм изменяется в пределах –1,6... –11 дБ (рисунок 5.22), однако у обоих образцов имеется резонанс на частоте 6 ГГц со значениями коэффициента передачи 0 дБ (для образца толщиной 3,5 мм) и –3 дБ (для образца толщиной 7 мм). Поэтому данный шунгитосодержащий композит на основе эпоксидного клея рекомендуется наносить на металлическую основу, которая обеспечит уменьшение коэффициента передачи.

Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, образца из эпоксидного клея с толщиной 3,5 мм составил –1,7... –10 дБ. На частотах 7... 8,5 ГГц происходит полное отражение электромагнитной волны. Для образца из эпоксидного клея толщиной 7 мм коэффициент отражения составляет –1,8... –10,4 дБ с резонансом –10,4 дБ на частоте 6 ГГц (рисунок 5.24).



Рисунок 5.22 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи образца на основе эпоксидного клея толщиной 3,5 см и 7 см

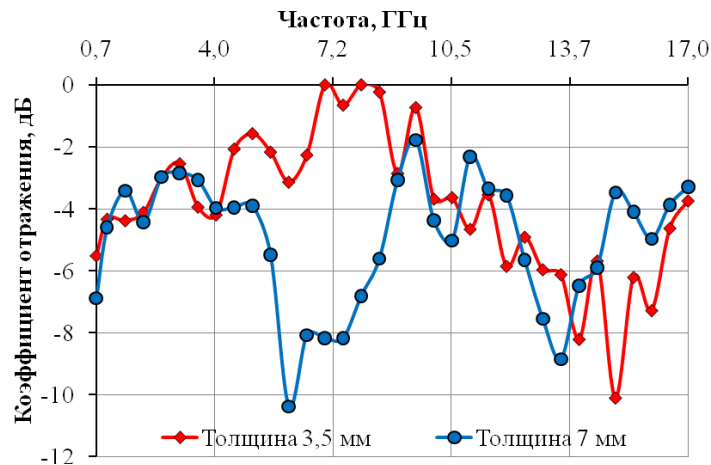


Рисунок 5.23 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения образца на основе эпоксидного клея толщиной 3,5 мм и 7 мм, измеренного в режиме согласованной нагрузки

Измерения коэффициента отражения образца из эпоксидного клея толщиной 3,5 мм в режиме короткого замыкания показали, что его значения изменяются в пределах 0... –11,2 дБ с резонансом –11,2 дБ на частоте 5 ГГц. Для образца толщиной 7 мм коэффициент отражения в режиме короткого замыкания изменяется в пределах 0... –12,2 дБ с резонансом на частоте 8–9 ГГц [297].

Измерения уровней мощности ЭМИ, проходящего через шунгитосодержащие экраны ЭМИ на основе эпоксидного клея, производились при помощи информационно-измерительной системы (ИИС), включающей в себя ГКЧ, встроенный в конструктив панорамного измерителя коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01–18, передающую и приемную антенны и измеритель мощности ЭМИ. Измерения производились в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц. Результаты измерений для образцов на основе эпоксидного клея толщиной 3,5 мм и 7 мм представлены на рисунках 5.13–5.26.

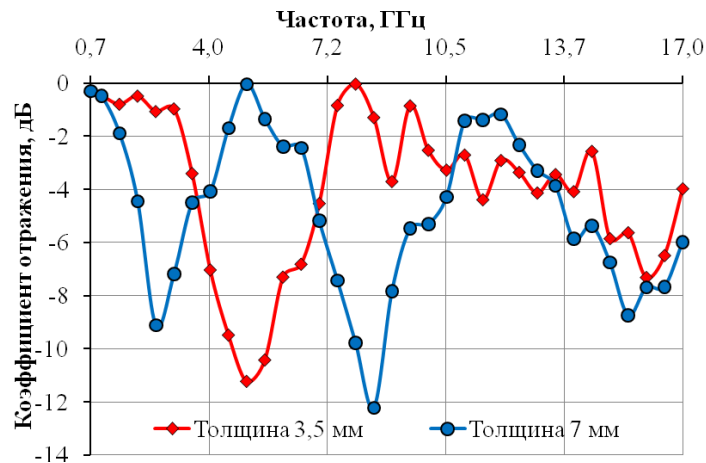


Рисунок 5.24 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения образца на основе эпоксидного клея толщиной 3,5 мм и 7 мм, измеренного в режиме согласованной нагрузки

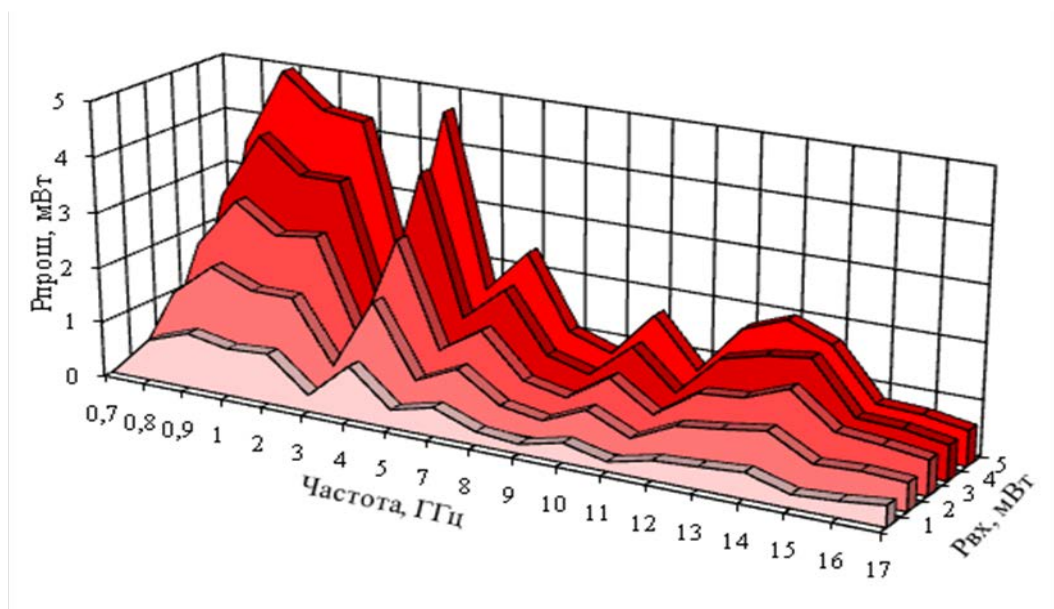


Рисунок 5.25 – График частотной зависимости уровня мощности ЭМИ, прошедшего через экран из шунгитосодержащего композита на основе эпоксидного клея (толщина слоя 3,5 мм)

Образец на основе эпоксидного клея толщиной 3,5 мм уменьшает прошедшую через экран мощность электромагнитного излучения в 2 раза в диапазоне частот 7–17 ГГц (0,2... 0,5 мВт (при входной мощности 1 мВт), 0,6... 2,4 мВт (при входной мощности 5 мВт)). При увеличении толщины образца до 7 мм прошедшая через экран мощность электромагнитного излучения уменьшается до значений 0,08... 0,26 мВт (при входной мощности 1 мВт), 0,16... 1,2 мВт (при входной мощности 5 мВт) в диапазоне частот 5–17 ГГц [298].

Для увеличения эффективности экранирования использовали экраны ЭМИ с геометрическими неоднородностями для обеспечения наименьшего

отражения от внешней поверхности экрана. Для нанесения шунгитосодержащего композита на основе эпоксидного клея использовали листовой гофрокартон толщиной 4,8 мм и прессованные целлюлозные формы для транспортировки овальных геометрических предметов диаметром порядка 4...5 см. Шунгитосодержащий эпоксидный композит изготавливался с добавлением порошков шунгита (20 %), титаномагнетита (20 %), диоксида титана (20 %) и наносился на плоское основание и основание с геометрическими неоднородностями толщиной 7 мм. Внешние виды образцов с плоскими поверхностями и поверхностями с геометрическими неоднородностями представлены на рисунке 5.27.

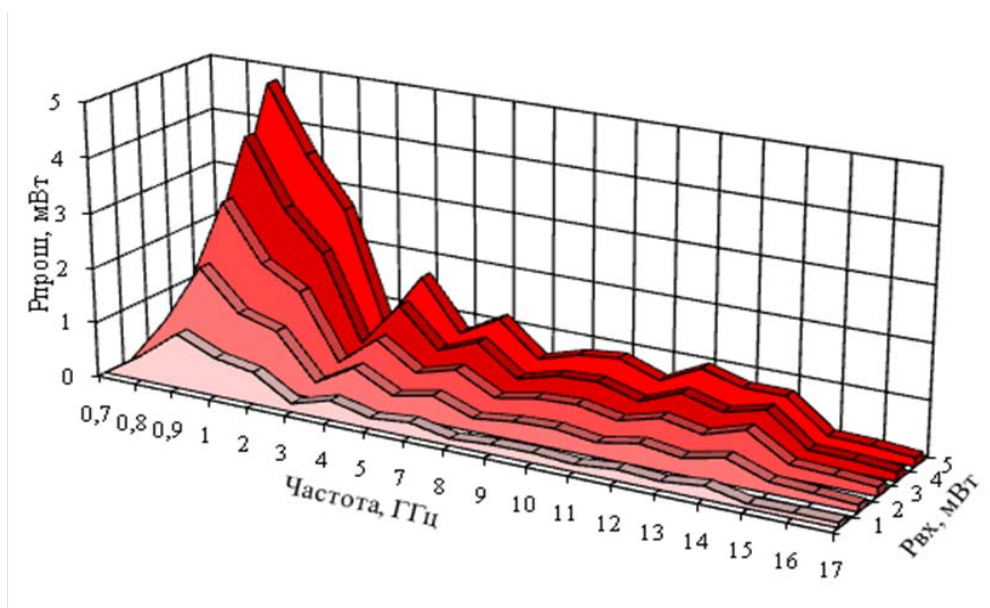


Рисунок 5.26 – График частотной зависимости уровня мощности ЭМИ, прошедшего через экран из шунгитосодержащего композита на основе эпоксидного клея (толщина слоя 7 мм)

Для измерения коэффициентов передачи и отражения электромагнитного излучения шунгитосодержащей краски использовался панорамный измеритель коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01–18, работающий по принципу отдельного выделения и непосредственного детектирования уровней падающей и отраженной волн. Измерения параметров проводились на частотах диапазона 0,7... 17 ГГц. Результаты измерения коэффициента передачи и отражения представлены на рисунках 5.28–5.30.

Коэффициент передачи для шунгитосодержащего эпоксидного композита, нанесенного на плоское основание, составляет $-1,6... -10,9$ дБ, для нанесенного на основание с геометрически неоднородной поверхностью – $-1,1... -16$ дБ. Таким образом, экраны электромагнитного излучения, изготовленные нанесением шунгитосодержащего эпоксидного композита на основание с геометрическими неоднородностями, могут использоваться

совместно с металлическими поверхностями, при этом коэффициент отражения не увеличивается.



Рисунок 5.27 – Внешний вид образцов экранов электромагнитного излучения с плоскими поверхностями и поверхностями с геометрическими неоднородностями

Коэффициент отражения шунгитосодержащего эпоксидного композита значительно меньше в случае нанесения на основание с геометрически неоднородной поверхностью и составляет $-2...-19,4$ дБ, при нанесении на плоское основание коэффициент отражения изменяется в пределах $-1,8...-10,4$ дБ с резонансом $-10,4$ дБ на частоте 6 ГГц (рисунок 5.29).

При измерении в режиме короткого замыкания коэффициента отражения для шунгитосодержащего эпоксидного композита, нанесенного на плоское основание, составил $0...-12,2$ дБ с резонансом на частоте 8–9 ГГц, для основания с геометрическими неоднородностями коэффициент отражения составляет $-0,6...-17,7$ дБ с резонансом на частоте 8 ГГц, соответствующего отражению электромагнитного излучения. Необходимо отметить, что коэффициент отражения шунгитосодержащего эпоксидного композита, нанесенного на основание с геометрически неоднородной поверхностью, незначительно отличается от коэффициента отражения, полученного при измерении в режиме короткого замыкания [299].

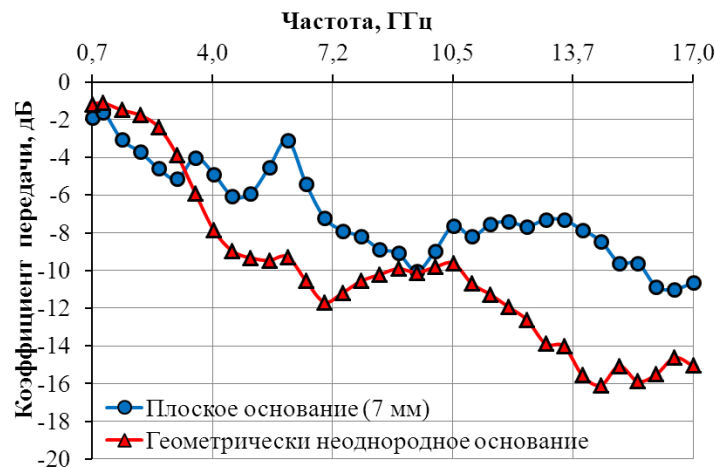


Рисунок 5.28 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи шунгитосодержащего композита на основе эпоксидного клея в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц



Рисунок 5.29 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения шунгитосодержащего композита на основе эпоксидного клея, измеренного в режиме согласованной нагрузки, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

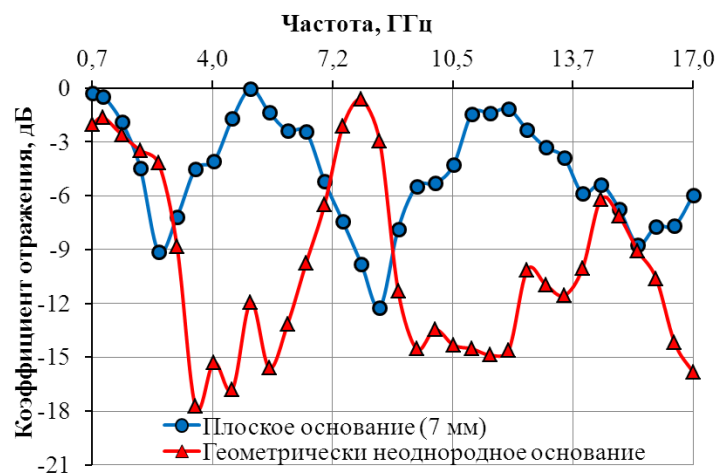


Рисунок 5.30 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения шунгитосодержащего композита на основе эпоксидного клея, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

Измерения уровней мощности ЭМИ, проходящих через шунгитосодержащий экран ЭМИ с геометрическими неоднородностями на основе эпоксидного клея, производились в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц, результаты измерений представлены на рисунке 5.31.

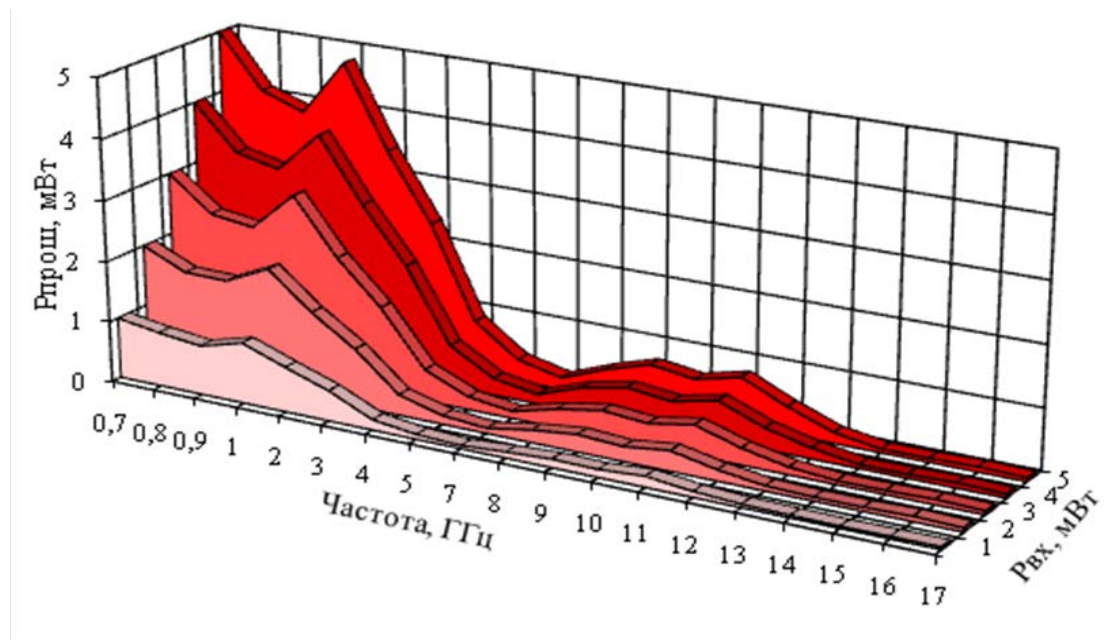


Рисунок 5.31 – График частотной зависимости уровня мощности ЭМИ, прошедшего через шунгитосодержащий экран с геометрическими неоднородностями на основе эпоксидного клея

Уровень прошедшей мощности через шунгитосодержащий экран с геометрическими неоднородностями на основе эпоксидного клея в диапазоне частот 0,7... 3 ГГц уменьшается незначительно (0,81... 1 мВт (при входной мощности 1 мВт), 2,37... 4,8 мВт (при входной мощности 5 мВт)), при частоте выше 3 ГГц обеспечивается полное подавление мощности ((0,17... 0,03 мВт (при входной мощности 1 мВт), 0,061... 0,087 мВт (при входной мощности 5 мВт))).

5.4 Методика изготовления защитных экранов электромагнитного излучения на основе огнезащитных красок с добавлением технического углерода

Токопроводящие краски создаются путем ввода в них углеродосодержащих материалов: графита, сажи, оксидов металла, порошковой меди и алюминия и других металлов. Токопроводящие краски в силу электропроводности и малой толщины обеспечивают меньшую по сравнению с металлизированными материалами экранирующую эффективность, но не менее

30 дБ в широком диапазоне частот. Такие краски широко применяются для нанесения на ограждения (стен, потолков, дверей), защиты контактных поверхностей от окисления; окрашивания внутренней поверхности корпусов аппаратуры, проведения профилактических и ремонтных работ, в том числе для заделки щелей, отверстий, выводов труб из стен, для улучшения контакта между металлизированными пленками и металлическими экранами. К токопроводящим краскам предъявляется ряд требований безопасности, а именно механической прочности и устойчивости, пожарной безопасности, гигиены, защиты здоровья персонала, охраны окружающей среды и т. д. [230, 300].

Для исследования экранирующих электромагнитное излучение свойств краски с добавлением технического углерода был выбран огнезащитный состав марки «АгниТерм М» [165]. Полученная смесь наносилась равномерным слоем толщиной 1,5–1,6 мм на прессованное целлюлозное основание размером 30×40 см и толщиной 3,8 мм. В огнестойкую краску для обеспечения экранирующих электромагнитное излучение свойств добавлялся технический углерод.

Исследовались экранирующие электромагнитное излучение свойства огнестойкой краски с добавлением технического углерода в следующих пропорциях: образец №1 (массовая доля технического углерода составляет 50%, краски – 50%), образец №2 (массовая доля технического углерода 30%, огнестойкой краски – 70%), образец №3 (массовая доля технического углерода 10%, огнестойкой краски – 90%). Такие концентрации обеспечивают вязкую консистенцию смеси удобную для нанесения на любые поверхности.

На основе результатов проведенных измерений были построены частотные зависимости коэффициентов передачи и отражения электромагнитного излучения, изготовленных образцов. Коэффициент передачи электромагнитного излучения для образца № 1 (с массовой долей технического углерода 50 %) равномерно уменьшается с ростом частоты и составляет –1,7... –6,7 дБ в диапазоне частот 0,7–17 ГГц. При увеличении массовой доли технического углерода в составе огнестойкой краски коэффициент передачи электромагнитного излучения увеличивается. Для образца № 2 (массовая доля технического углерода 30 %) коэффициент передачи составляет –0,5... –3,3 дБ, для образца № 3 (массовая доля технического углерода 10 %) составляет –0,2... –2,1 дБ (рисунок 5.32). Такой характер изменения частотной зависимости коэффициента отражения для образцов огнестойкой краски с добавлением порошка технического углерода обусловлен уменьшением проводящих частиц технического углерода в составе краски.

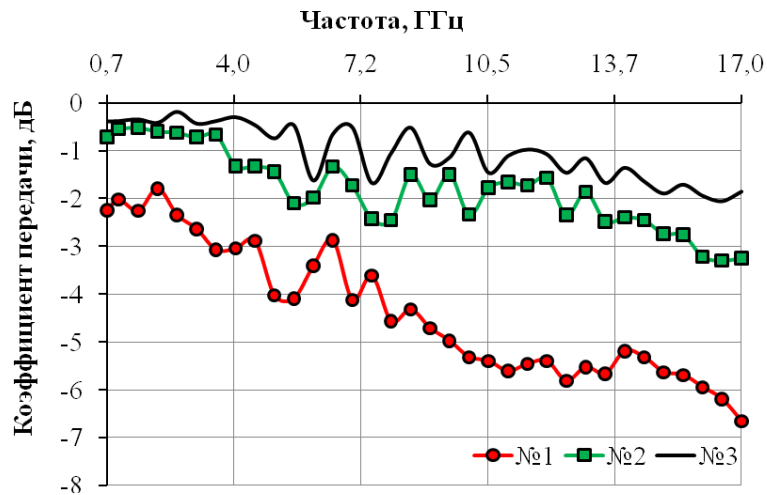


Рисунок 5.32 – Частотная зависимость коэффициента передачи электромагнитного излучения огнестойкой краски с добавлением технического углерода в диапазоне частот 8-12 ГГц

Частотные зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения для образца № 2 (массовая доля технического углерода 30 %) и образца № 3 (массовая доля технического углерода 10 %) имеют одинаковый характер. Коэффициент отражения для образца № 2 составляет $-4,3 \dots -19,7$ дБ, для образца № 3 составляет $-5,6 \dots -21,3$ дБ в диапазоне частот 0,7–17 ГГц. Массовая доля технического углерода в образец № 1 составляет 50 %, коэффициент отражения составляет $-2,5 \dots -13,6$ дБ (рисунок 5.33).

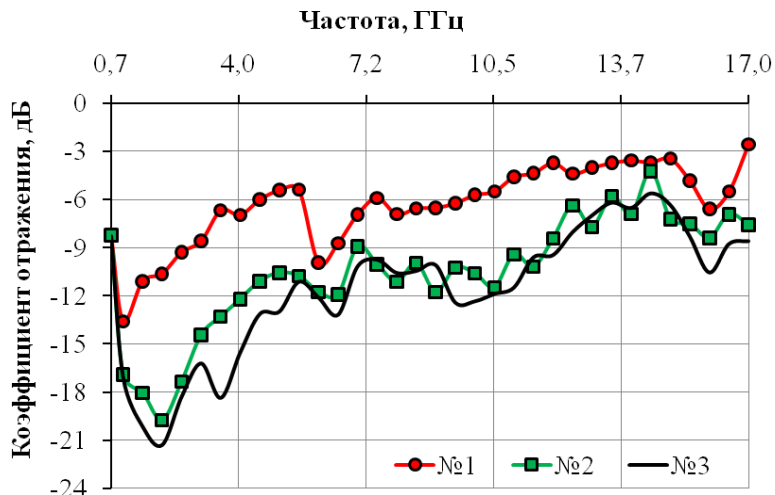


Рисунок 5.33 – Частотная зависимость коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, поверхности огнестойкой краски с добавлением технического углерода в диапазоне частот 8-12 ГГц

При проведении измерений коэффициента отражения в режиме короткого замыкания установлено, что при уменьшении массовой доли технического углерода в составе краски, коэффициент отражения уменьшается за счет

уменьшения проводимости огнестойкой краски. Для образца № 3 (массовая доля технического углерода 10 %) коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет $-0,3... -6,8$ дБ, для образца № 2 (массовая доля технического углерода 30 %) коэффициент отражения составляет $-0,3... -8,7$ дБ в диапазоне частот $0,7-17$ ГГц. Наименьший коэффициент отражения получен для образца № 1 ($-0,6... -18,1$ дБ в диапазоне частот $0,7-17$ ГГц), на частоте $6-7$ ГГц имеется резонанс частотной характеристики коэффициента отражения со значением $-13,4... -18$ дБ.

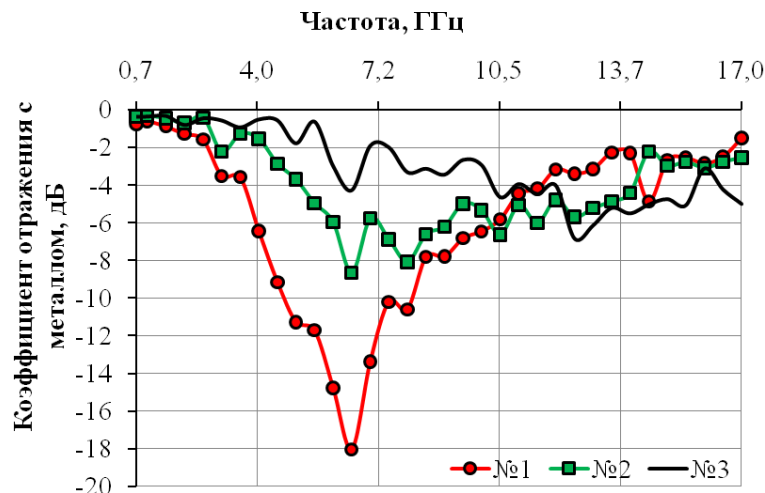
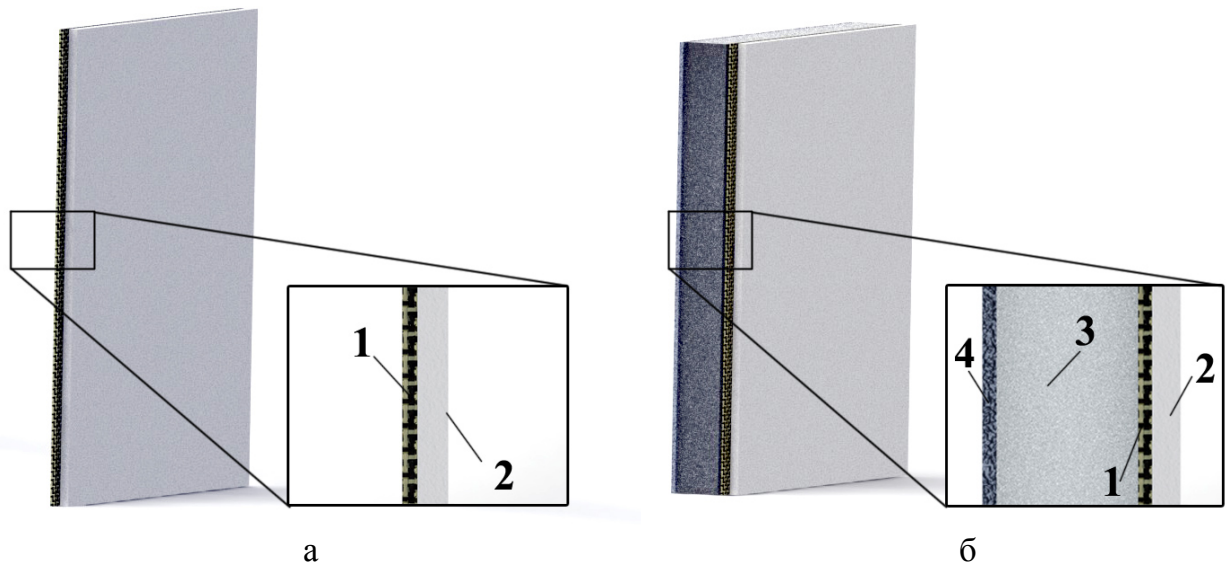


Рисунок 5.34 – Частотная зависимость коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, поверхности огнестойкой краски с добавлением технического углерода

Изменяя массовую долю технического углерода в составе огнестойкой краски можно создавать радиопоглощающие покрытия с коэффициентом передачи менее -3 дБ и коэффициентом отражения порядка -13 дБ. При нанесении огнестойкой краски с добавлением технического углерода на металлические поверхности коэффициент отражения уменьшается до значения $-13,4... -18$ дБ в диапазоне частот $6-7$ ГГц, что позволяет применять такую краску для нанесения на металлические корпуса радиоэлектронного оборудования для снижения уровня побочных электромагнитных излучений, а также защиту компонентов оборудования от воздействия внешних электромагнитных помех. Огнестойкая краска с добавлением технического углерода также может быть использована при создании экранирующих электромагнитное излучение помещений [301].

Для создания гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе огнезащитного состава с добавлением технического углерода предложено использовать полотно из армидных волокон. На поверхность полотна наносилась огнестойкая краска с добавлением технического углерода

(соотношение компонентов 1:1) (рисунок 5.35, а) по методике, представленной в разделе 5.1. Также разработана конструкция экрана электромагнитного излучения, состоящая из слоя армидного полотна с нанесенной на него огнестойкой краской с добавлением технического углерода и слоя вспененного полиэтилена с алюминиевой фольгой (пенофол) (рисунок 5.35, б). Такая конструкция обладает гибкими свойствами.

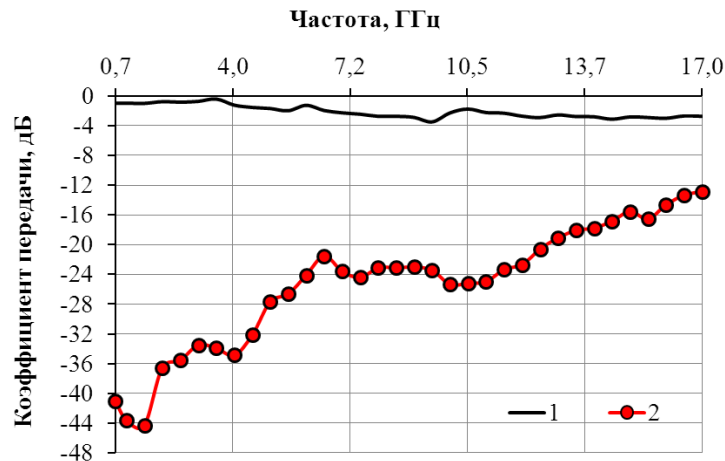


1 – армидное полотно; 2 – огнестойкая краска с добавлением технического углерода; 3 – вспененный полиэтилен; 4 – алюминиевая фольга

Рисунок 5.35 – Структура экрана электромагнитного излучения на основе огнестойкой краски с добавлением технического углерода (а) и пенофола (б)

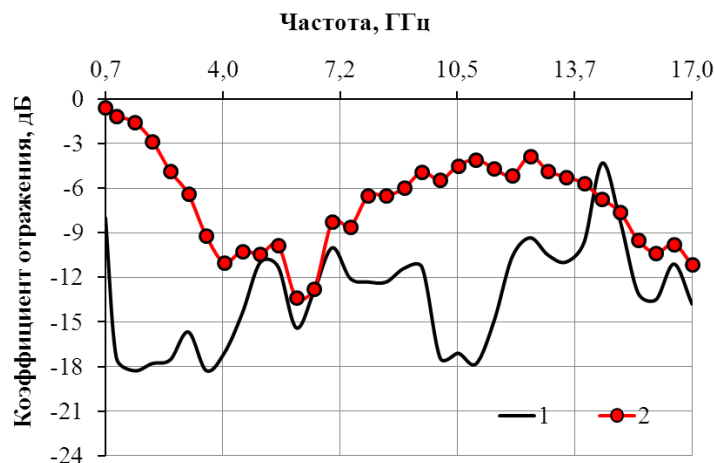
Измерения коэффициента передачи электромагнитного излучения армидного полотна с нанесенной на него огнестойкой краской с добавлением технического углерода показали, что его значение составляет $-0,4 \dots -2,8$ дБ в диапазоне частот $0,7-17$ ГГц. При добавлении слоя вспененного полиэтилена значение коэффициента передачи конструкции уменьшается и составляет $-12,8 \dots -44$ дБ (рисунок 5.36).

Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, для армидного полотна с огнестойкой углеродосодержащей краской составляет $-12,2 \dots -18,3$ дБ в диапазоне частот $0,7-17$ ГГц. При измерении коэффициента отражения конструкции экрана электромагнитного излучения на основе армидного полотна с огнестойкой углеродосодержащей краской и пенофолом значения изменяются в пределах от $-1,5$ до $-13,3$ дБ (рисунок 5.37).



1 – армидное полотно с огнестойкой краской с добавлением технического углерода; **2** – армидное полотно с огнестойкой краской с добавлением технического углерода и слоя вспененного полиэтилена с алюминиевой фольгой

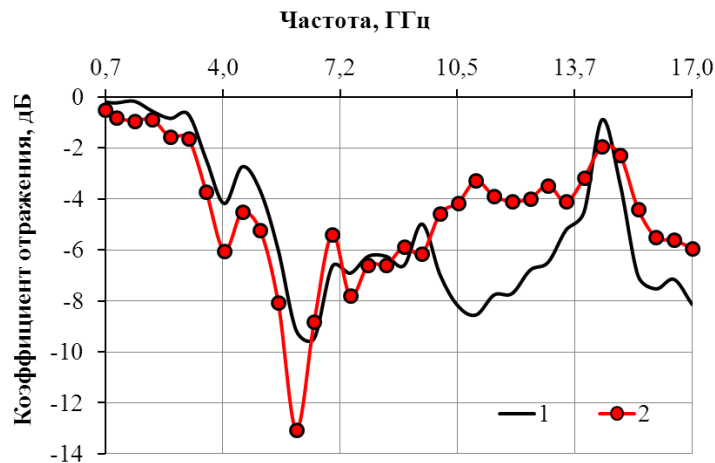
Рисунок 5.36 – Частотная зависимость коэффициента передачи ЭМИ в диапазоне частот 0,7–17 ГГц



1 – армидное полотно с огнестойкой краской с добавлением технического углерода; **2** – армидное полотно с огнестойкой краской с добавлением технического углерода и слоя вспененного полиэтилена с алюминиевой фольгой

Рисунок 5.37 – Частотная зависимость коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме согласованной нагрузки, в диапазоне частот 0,7–17 ГГц

Для армидного полотна с огнестойкой углеродосодержащей краской коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет $-0,8 \dots -8,5$ дБ в диапазоне частот 0,7–17 ГГц. При добавлении слоя пенофола значение коэффициента отражения практически не изменяется и составляет $-1,5 \dots -13,5$ дБ в исследуемом диапазоне частот (рисунок 5.38).



1 – армидное полотно с огнестойкой краской с добавлением технического углерода; **2** – армидное полотно с огнестойкой краской с добавлением технического углерода и слоя вспененного полиэтилена с алюминиевой фольгой

Рисунок 5.38 – Частотная зависимость коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 0,7–17 ГГц

Для создания гибких конструкций экранов ЭМИ также было предложено использование тканых и волокнистых материалов.

В качестве материала основы предложено использование нетканого игольнопровивного полотна, что обусловлено его высокой гигроскопичностью и способностью, не накапливать электрический заряд. Нетканое игольнопровивное полотно на 60 % состоит из полиэфирных волокон, на 20 % из полипропиленовых волокон, на 10 % из угольного волокна УГЦВ-1-Р. Толщина полотна составляет 6 мм, поверхностная плотность – 305 г/м². Данный материал может использоваться в качестве экранов электромагнитного излучения в виде строительных конструкций, элементов интерьера и защитной одежды. Помимо стабильных экранирующих характеристик разрабатываемых широкоформатных экранов ЭМИ, одним из важнейших требований, предъявляемых к электромагнитным экранам, является их огнестойкость. Воздействие открытого пламени может привести к необратимым трансформациям поверхности, химического состава и макроструктуры материала, изменениям экранирующих характеристик в СВЧ диапазоне.

Для выполнения требований связанных с устойчивостью разрабатываемых экранов ЭМИ к воздействию открытого пламени, предлагается использование огнезащитного состава АгниТерм М с добавлением в его состав порошкообразного мелкодисперсного технического углерода. В качестве дополнительного наполнителя, характеризующегося диэлектрическими свойствами, использовался диоксид титана (TiO₂).

Для реализации поставленной цели были сформированы образцы экранов ЭМИ с площадью основания 0,6 × 0,6 м² и плоской формы поверхности. Была

приготовлена сухая смесь в соотношении 1:1 в комбинации: «технический углерод- TiO_2 ». В качестве пластификатора в составе композиционного покрытия использовался клей ПВА, который добавлялся в соотношении 1:2 в состав Агнитерма. После замеса связующего материала с сухими смесями, композиционные покрытия были нанесены на поверхность нетканого игольнопровивного полотна толщиной 0,3 мм. Измерение экранирующих характеристик проводилось на автоматизированном измерителе модуля коэффициентов передачи и отражения SNA 0.01-18 в диапазоне частот 0,7...3,0 ГГц.

Результаты измерений разработанных гибких конструкций экранов ЭМИ на основе технического углерода показали, что для образца экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси «технический углерод- TiO_2 » характерен коэффициент передачи $-1,0...-2,6$ дБ при коэффициенте отражения $-5,0...-10,0$ дБ ($-1,0...-3,0$ дБ в режиме короткого замыкания). В диапазоне частот 2...17 ГГц наблюдается увеличение коэффициента передачи до $-6,0$ дБ при коэффициенте отражения $-2,0...-10,0$ дБ ($-4,0...-12,0$ дБ в режиме короткого замыкания) [302].

В ходе исследования воздействия высокотемпературного открытого пламени на образцы определялось время сквозного прогорания образцов. Испытания проводились в соответствии с Нормами пожарной безопасности Республики Беларусь [203]. Высоту пламени ($+1700^\circ\text{C}$) регулировали вентилем, и в вертикальном положении горелки она составляла (40 ± 2) мм. На рисунке 5.39 приведены фотографии состояния поверхности образцов в результате эксперимента.

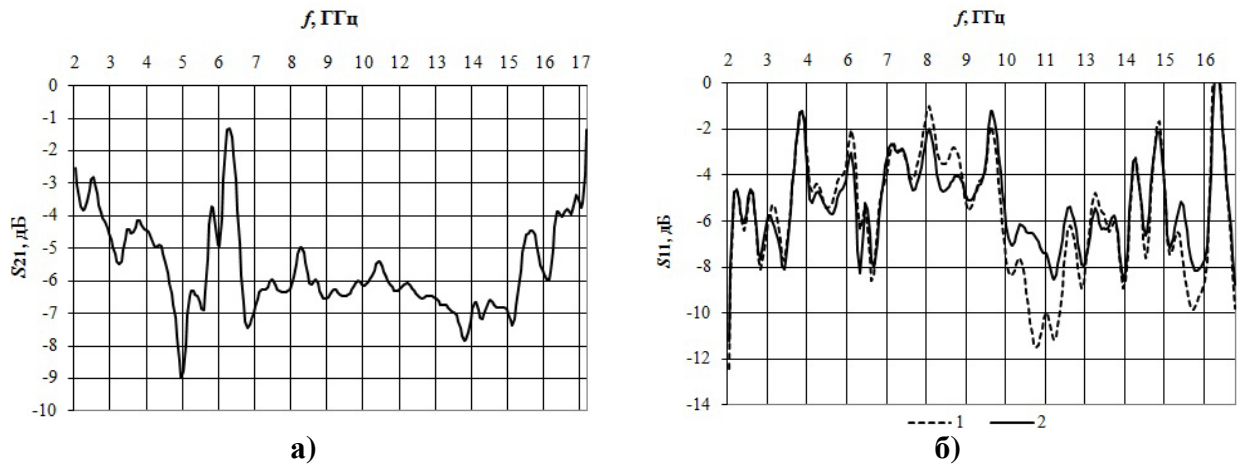


Рисунок 5.39 – Фрагмент образца широкоформатного углеродсодержащего экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси «технический углерод- TiO_2 » после воздействия открытого пламени (лицевая / обратная сторона экрана ЭМИ)

Как показали результаты исследований, время сквозного прогорания для образца экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси «технический

углерод- TiO_2 » составляло порядка 35 с, при этом наблюдалось образование кокса в течении 60 с без прогорания нетканого иглопробивного полотна основы.

В результате проведённой работы получены экранирующие характеристики (коэффициент передачи, коэффициент отражения ЭМИ) образцов после воздействия высокотемпературного пламени (рисунок 5.40).



1 – измерения со стороны нанесенного огнезащитного покрытия; 2 – измерения со стороны материала основы
а – коэффициент передачи ЭМИ; б – коэффициент отражения ЭМИ в режиме короткого замыкания

Рисунок 5.40 – Частотная зависимость экранирующих характеристик образца широкоформатного углеродсодержащего экрана ЭМИ на основе углеродсодержащей смеси «технический углерод- TiO_2 » после воздействия высокотемпературного пламени в частотном диапазоне 2...17,0 ГГц

Как показал рентгеноструктурный анализ, при воздействии высокотемпературного пламени на поверхность образцов экранов ЭМИ, входящий в их состав технический углерод, переходит в аморфную фазу (рисунок 5.41).

Установлено, что основным компонентом композита, использованного для формирования их поверхностного слоя, становится рутил (TiO_2), который образует кокс, предотвращая прогорание нетканого полотна. Содержание углеродных соединений в таких материалах в результате реализации указанного процесса снижается, что обуславливает уменьшение потерь энергии взаимодействующего с ними излучения и, как следствие, увеличение коэффициента отражения ЭМИ электромагнитных экранов на основе этих материалов. Значения коэффициента передачи ЭМИ исследованных экранов после их термообработки открытым пламенем существенно не изменяются.

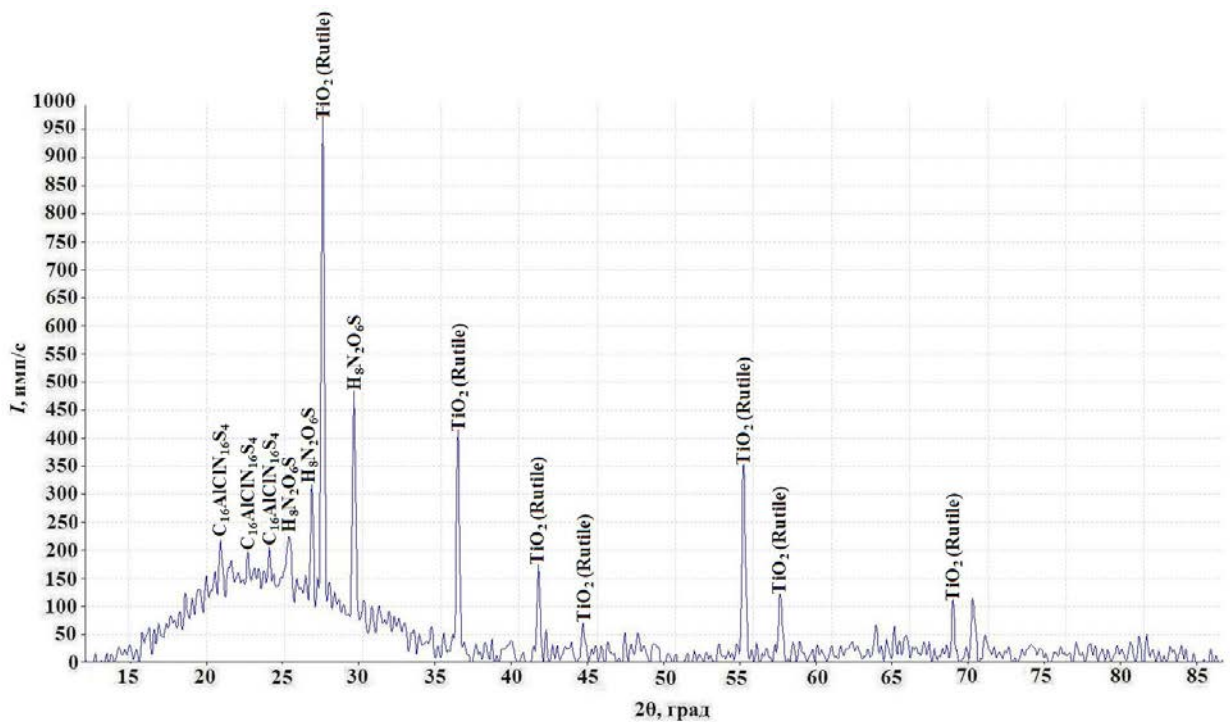


Рисунок 5.41 – Дифрактограмма материала поверхностного слоя образцов экранов ЭМИ после их термообработки открытым пламенем

На основании полученных частотных зависимостей экранирующих характеристик было установлено, что разработанный состав покрытий обеспечивает стабильность экранирующих характеристик и устойчивость к прогоранию образцов [303].

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что предложенные в рамках настоящей работы электромагнитные экраны приемлемы для использования в качестве элементов несущих или ограждающих конструкций в помещениях, в которых располагается радиоэлектронное оборудование, подлежащее защите от воздействия электромагнитных помех. Это обусловлено тем, что такие конструкции обеспечивают уменьшение мощности ЭМИ как минимум в 10 раз, их поверхность не разрушает в процессе взаимодействия с открытым пламенем. Кроме того, реализация предложенных экранов в многослойном исполнении способствует предотвращению создания пассивных электромагнитных помех, обусловленных распространением в пределах экранируемых помещений электромагнитных волн, переотражаемых от металлических элементов их строительных конструкций. Например, по сравнению с экранами на основе порошкообразного шунгита, конструкции характеризуются пониженной массой ввиду того, что насыпная плотность у порошкообразного технического углерода как минимум на 20 % ниже, чем у порошкообразного шунгита (при сопоставимых размерах фракций указанных материалов) [304].

Для увеличения эффективности экранирования используют структуры с геометрически неоднородной поверхностью (рисунок 5.42), что обеспечивает снижение отражения ЭМИ от внешней поверхности экрана. Падая на такую поверхность, электромагнитные волны многократно отражаются и теряют значительно больше энергии, чем при падении на ровную поверхность [305, 306].

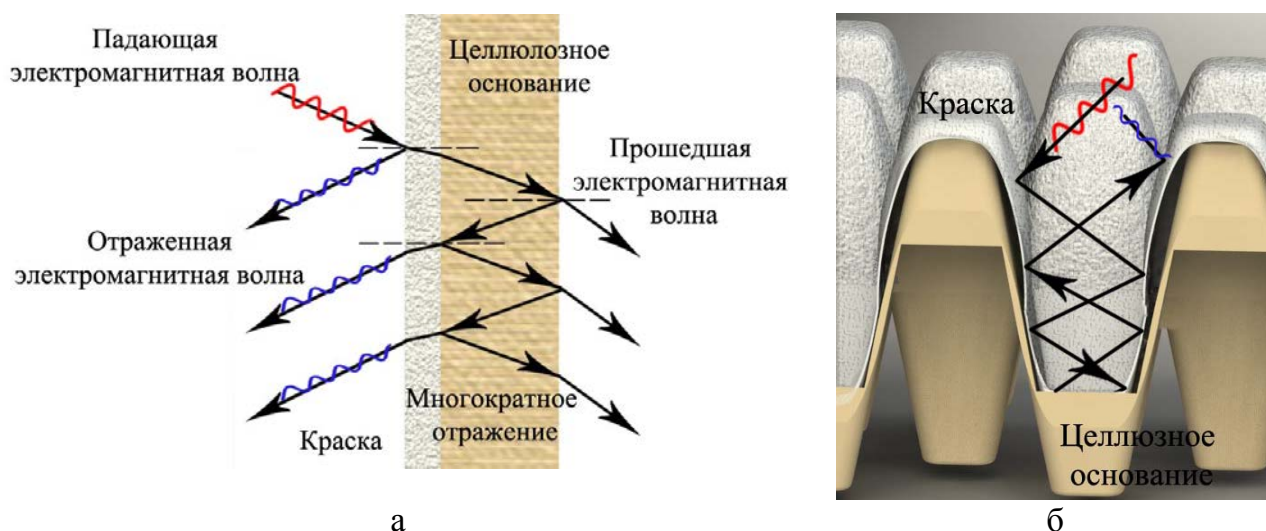


Рисунок 5.42 – Взаимодействие электромагнитного излучения с материалом плоской структуры (а) и структуры с геометрически неоднородной поверхностью (б)

Для проведения измерений коэффициента отражения и передачи ЭМИ изготовлены образцы на основе огнезащитного состава краски марки «АгниТерм М» с добавлением технического углерода. В таблице 5.2 представлены пропорции компонентов образцов.

Таблица 5.2 – Содержание компонентов в исследуемых образцах

Номер образца	Массовая доля, %	
	краски	технического углерода
1	90	10
2	70	30
3	50	50

Для создания экранов электромагнитного излучения использовался технический углерод П-803, который добавлялся в состав краски, полученная смесь равномерно размешивалась и наносилась равномерным слоем толщиной 1 мм на основание с геометрически неоднородной структурой.

Коэффициент передачи для образца № 1 (массовая доля технического углерода 10 %) имеет минимальные значения (–3,1... –8,2 дБ). При увеличении концентрации технического углерода в составе краски коэффициент передачи увеличивается. Для образца № 2 (массовая доля технического углерода 30 %)

коэффициент передачи составляет $-0,3... -3,4$ дБ, для образца № 3 (массовая доля технического углерода 50 %) коэффициент передачи изменяется от $-0,4$ до $4,2$ дБ (рисунок 5.43). Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, для всех образцов составляет $-0,5... -19,5$ дБ (рисунок 5.44).

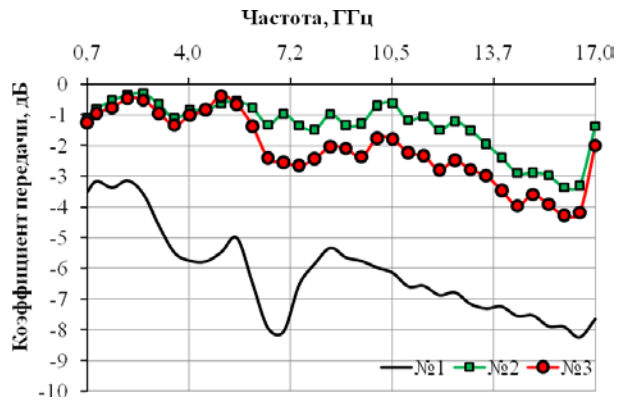


Рисунок 5.43 – Частотная зависимость коэффициента передачи ЭМИ в диапазоне частот 0,7–17 ГГц

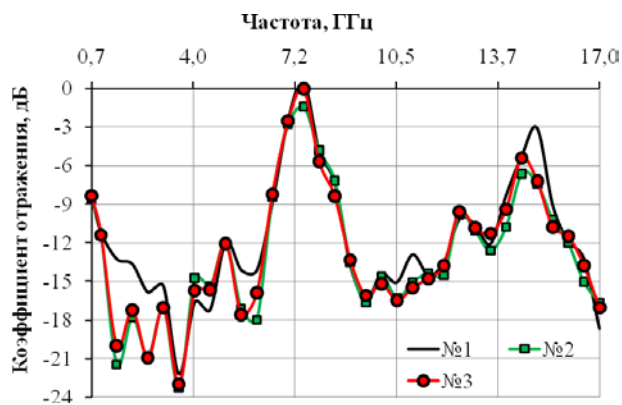


Рисунок 5.44 – Частотная зависимость коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 0,7–17 ГГц

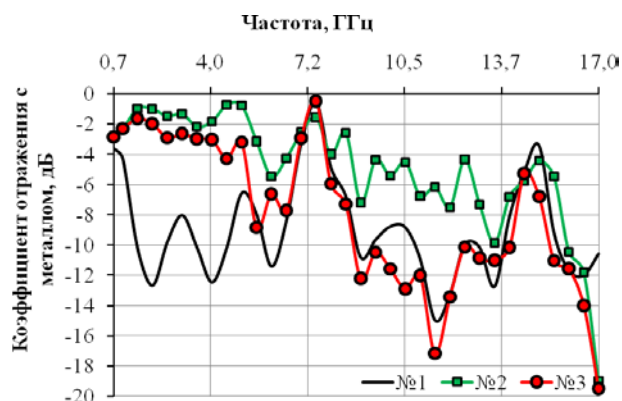


Рисунок 5.45 – Частотная зависимость коэффициента отражения ЭМИ, измеренный в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 0,7–17 ГГц

Из рисунка 5.45 видно, что при увеличении концентрации сажи в составе огнестойкой краски коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, увеличивается. Для образца № 1 (массовая доля сажи 10 %) коэффициент отражения имеет значения порядка $-0,6... -22,1$ дБ, для образца № 2 (массовая доля сажи 30 %) составляет $-0,7... -11,8$ дБ. Для образца № 3 (массовая доля сажи 50 %) значения коэффициента отражения изменяются от $-0,5$ дБ до $-19,5$ дБ с резонансом на частотах 5–7 ГГц.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что огнезащитный состав краски с добавлением порошка технического углерода в пропорции 10 %, нанесенный на основание с геометрическими неоднородностями обеспечивает снижение отражения ЭМИ на 10–12 дБ (более чем в 4 раза). При нанесении на плоское основание коэффициент отражения составляет $-0,3... -6,8$ дБ. При нанесении огнезащитного состава на основание с геометрическими неоднородностями коэффициент отражения составляет $-0,6... -22,1$ дБ в диапазоне частот 0,7–17 ГГц. Полученную огнестойкую краску с добавлением технического углерода целесообразно использовать для создания экранов ЭМИ для защиты биологических и технических объектов от электромагнитных волн, для снижения влияния внешних электромагнитных помех на работу аппаратуры, для снижения заметности объектов военного назначения [307].

5.5 Спектрально-поляризационные свойства порошкообразного шунгита после термической обработки

Для исследования спектрально-поляризационных свойств порошкообразного шунгита после термической обработки были изготовлены образцы, представляющие собой слой порошкообразного материала (размер фракции не более 20 мкм) на плоской целлюлозной подложке. Исследуемый материал наносился плотным слоем на подложку, чтобы избежать просветов и исключить влияние подложки на измеряемые коэффициенты спектральной яркости и степень поляризации.

Световая волна при падении на поверхность раздела сред воздух – материал частично отражается и частично рассеивается поверхностью, а некоторая доля ее энергии проникает в глубь материала и по мере распространения в нем поглощается, переходя в другие виды энергии. Количественное соотношение отраженной, рассеянной и поглощенной энергии падающей волны определяется химическим составом и структурой материалов, а также геометрическими неоднородностями на поверхности.

При падении светового потока каждая элементарная площадь поверхности образца отражает его в соответствии со своим молекулярным строением и формой в определенном направлении. Для совокупности этих

элементарных площадей вследствие разнообразия геометрических неоднородностей на поверхности частиц и материала в целом, а также микроскопических неоднородностей химического состава, отражение является многократным и в различных направлениях, что в итоге приводит к рассеиванию света.

Наибольший удельный вес в химическом составе исследуемых материалов имеют диоксид кремния в форме кварца и графитоподобный углерод. Поглощение света обусловлено в первую очередь концентрацией графитоподобного углерода в объеме образцов, что объясняется его молекулярным строением. Один из электронов его атома образует π -связь. Электроны на π -орбиталях делокализованы, т. е. они могут перемещаться по молекуле [308]. Остальные примеси в силу их незначительного содержания несущественно влияют на оптические свойства исследуемых образцов.

В [309] установлено, что значения коэффициента спектральной яркости (КСЯ) и степени поляризации в диапазоне длин волн 490... 790 нм не зависят от углов падения света и незначительно возрастают с увеличением угла наблюдения. В основном значения КСЯ свидетельствуют о диффузном рассеивании света материалами и определяются соотношением в них углерода и оксида кремния: при увеличении содержания углерода и уменьшении содержания кварца КСЯ снижается с 0,02... 0,05 отн. ед. для шунгита и до 0,006... 0,016 отн. ед. для активированного угля (содержание углерода составляет 98 %).

Значение КСЯ определяется соотношением двух основных химических компонентов исследуемых материалов – углерода и оксида кремния. Увеличение процентного содержания графитоподобного углерода обуславливает высокое значение степени поляризации, увеличение содержания оксида кремния – яркость отраженного сигнала. Чем выше содержание углерода в образце по сравнению с кварцем, тем выше степень поляризации и ниже КСЯ [309].

Экспериментально полученные оптические характеристики образцов показывают, что для шунгита (содержание углерода составляет 30 %) получены наименьшие значения КСЯ (0,02... 0,024 отн. ед. в диапазоне длин волн 450–940 нм и 0,02... 0,04 отн. ед. в диапазоне длин волн 1300–2300 нм) (рисунок 5.46, г). Это можно объяснить тем, что значительная доля энергии падающего светового потока поглощается, оставшаяся часть света отражается от поверхности образца, но вследствие наличия на ней микроскопических неоднородностей частично рассеивается. Другие образцы по сравнению с образцом из шунгита отражают большую долю падающего светового потока, что подтверждается увеличением значения КСЯ для всех углов наблюдения (рисунок 5.46).

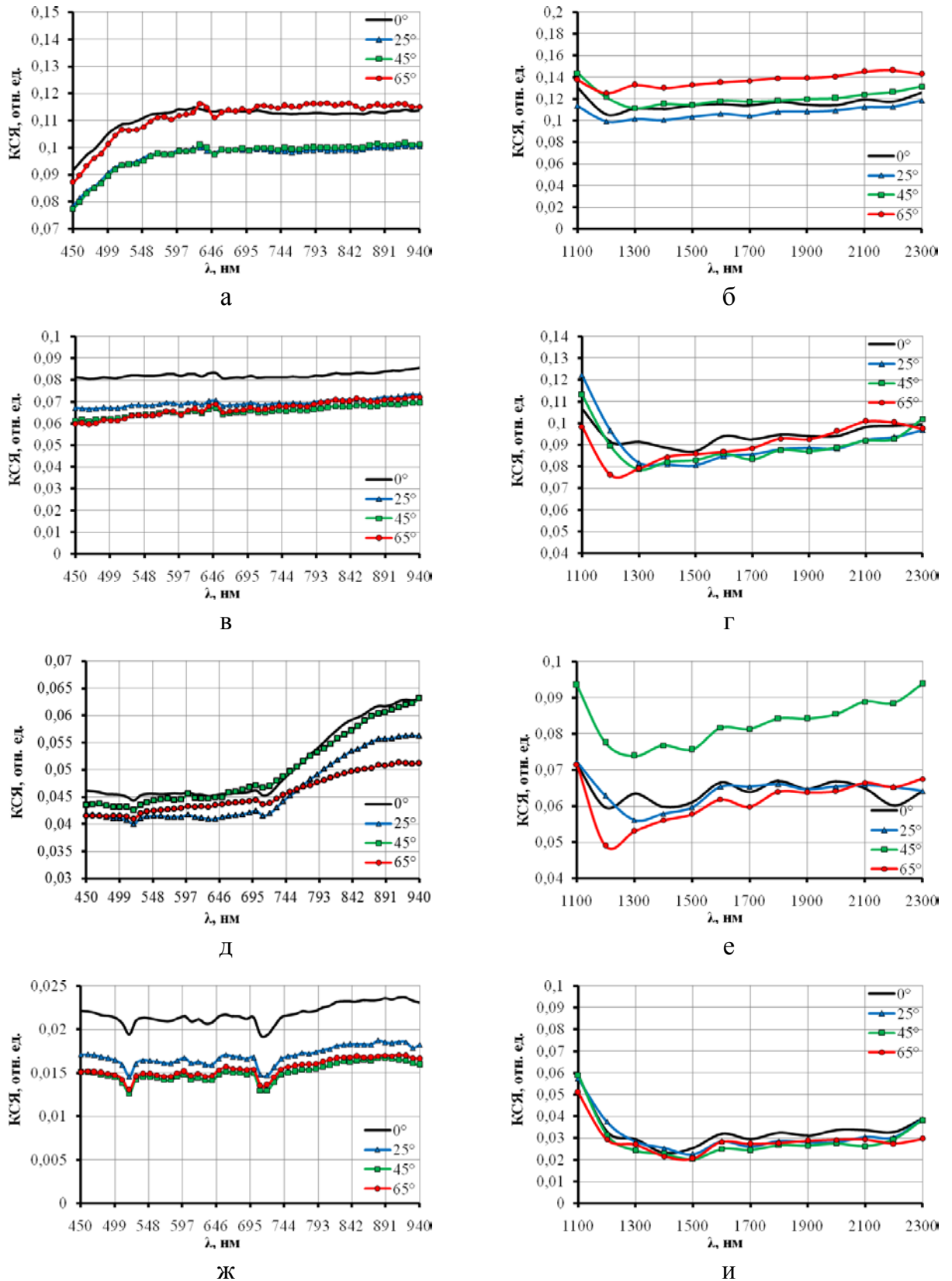


Рисунок 5.46 – Зависимость спектрального коэффициента яркости от длины волны в видимом и инфракрасном диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для шунгита, подвергнутого термообработке на воздухе (а, б), в среде с добавлением хлорида аммония (в, г), в вакууме (д, е), исходного шунгита (ж, и)

Для шунгита, отожженного в окислительной среде, КСЯ максимальное и составляет 0,09... 0,11 отн. ед. в диапазоне длин волн 450–940 нм и 0,1... 0,14 отн. ед. в диапазоне длин волн 1300–2300 нм, для шунгита, отожженного в вакууме, – 0,045... 0,062 отн. ед. в диапазоне длин волн 450–940 нм и 0,05... 0,09 отн. ед. в диапазоне длин волн 1300–2300 нм, для шунгита, отожженного в среде с добавлением хлорида аммония, – 0,08... 0,085 отн. ед. в диапазоне длин волн 450–940 нм и 0,08... 0,1 отн. ед. в диапазоне длин волн 1300–2300 нм. У всех порошков, подвергнутых термической обработке, значение КСЯ выше, чем КСЯ шунгита или активированного угля, что говорит о увеличении в составе вещества оксидов кремния и его образующих веществ и уменьшении процентного содержания углерода.

Значения спектрально-поляризационных характеристик шунгита обусловлены его структурой, которая представляет собой равномерное распределение углерода в силикатной матрице. Поэтому при падении светового потока на поверхности образца из шунгита он в меньшей степени поглощается и в большей отражается.

Отражение светового потока от поверхности образца из шунгита обусловлено двумя факторами: геометрическими неровностями поверхности образца, вызванными порошкообразной формой исходного материала, и химическими неоднородностями каждой из частиц, представляющей собой вкрапления кварца в углеродную матрицу.

В [309] показано, что степень поляризации указанных материалов зависит от соотношения в них углерода и кварца и возрастает с увеличением удельного веса углерода: наибольшее ее значения для шунгита – 0,45 отн. ед., активированного угля – 0,58 отн. ед. Вследствие термообработки шунгита в различных условиях степень поляризации уменьшается за счет удаления при больших температурах углеродных составляющих. Так для шунгита, отожженного на воздухе, степень поляризации уменьшается до значения 0,08... 0,095 отн. ед. в диапазоне длин волн 450–940 нм и 0,3... 0,6 отн. ед. в диапазоне длин волн 1300–2300 нм, в среде с добавлением хлорида аммония – 0,06... 0,09 отн. ед. в диапазоне длин волн 450–940 нм и 0,2... 0,6 отн. ед. в диапазоне длин волн 1300–2300 нм, по сравнению со степенью поляризации исходного шунгита (0,1... 0,25 отн. ед. в диапазоне длин волн 450–940 нм и 0,4... 0,6 отн. ед. в диапазоне длин волн 1300–2300 нм), что говорит о уменьшении процентного содержания углерода в отожженных образцах.

Для образца шунгита, отожженного в вакууме, степень поляризации практически не изменяется и имеет значения в интервале 0,14... 0,27 отн. ед в диапазоне длин волн 450–940 нм и 0,3... 0,4 отн. ед. в диапазоне длин волн 1300–2300 нм для угла наблюдения 0, что свидетельствует о присутствии углерода в составе отожженного порошка (рисунок 5.47, д).

Полученные зависимости коэффициентов спектральной яркости и степени поляризации порошкообразных образцов в диапазоне длин волн 490–790 нм являются равномерными. Установлено, что все исследуемые образцы диффузно рассеивают свет. Наибольшее значение КСЯ получено для шунгита, подвергнутого термообработке на воздухе, что говорит о наибольшем содержании оксида кремния в составе вещества. Это также подтверждается рентгенофазовым анализом, в котором было выявлено, что в порошке шунгита, подвергнутого термообработке на воздухе, содержится 68,8 % ортоклаза и 8,6 % диоксида кремния.

Результаты, полученные при измерении степени поляризации, также подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Наименьшее значение степени поляризации получено для шунгита, подвергнутого термообработке на воздухе (0,03... 0,07 отн. ед.) и в среде с добавлением хлорида аммония (0,01... 0,07 отн. ед.), при которых в составе порошка шунгита не было обнаружено углерода. Таким образом, после термообработке в данных средах происходят изменения в процентном содержании углерода и кварца в шунгите, в то время как термообработка в вакууме не влияет на химический состав вещества [310, 311].

Исследование спектрально-поляризационных свойств материалов проводят для определения отражательной способности объектов наблюдения, которая зависит от длины волны падающего света.

Измерение и анализ физических параметров света, отражаемого исследуемыми объектами, позволяет получить дополнительные сведения об их свойствах. Измеряемыми параметрами в этих исследованиях являются пространственные и угловые зависимости энергетических, спектральных и поляризационных характеристик объектов на поверхности Земли.

Многие современные спутниковые системы дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ) позволяют получать изображения при различной поляризации излучения. Применение спектрополяризационных методов для дистанционного обнаружения дает более точную классификацию наземных объектов и подстилающих поверхностей (низкорослая растительность, леса, грунты, песок) [312]. Измерение яркости и расчет степени поляризации оптического излучения, отраженного от поверхности объектов, позволяет получить дополнительные сведения о свойствах исследуемых объектов, причем значительная часть этой информации не может быть получена путем измерения только интенсивности отраженного электромагнитного излучения [313].

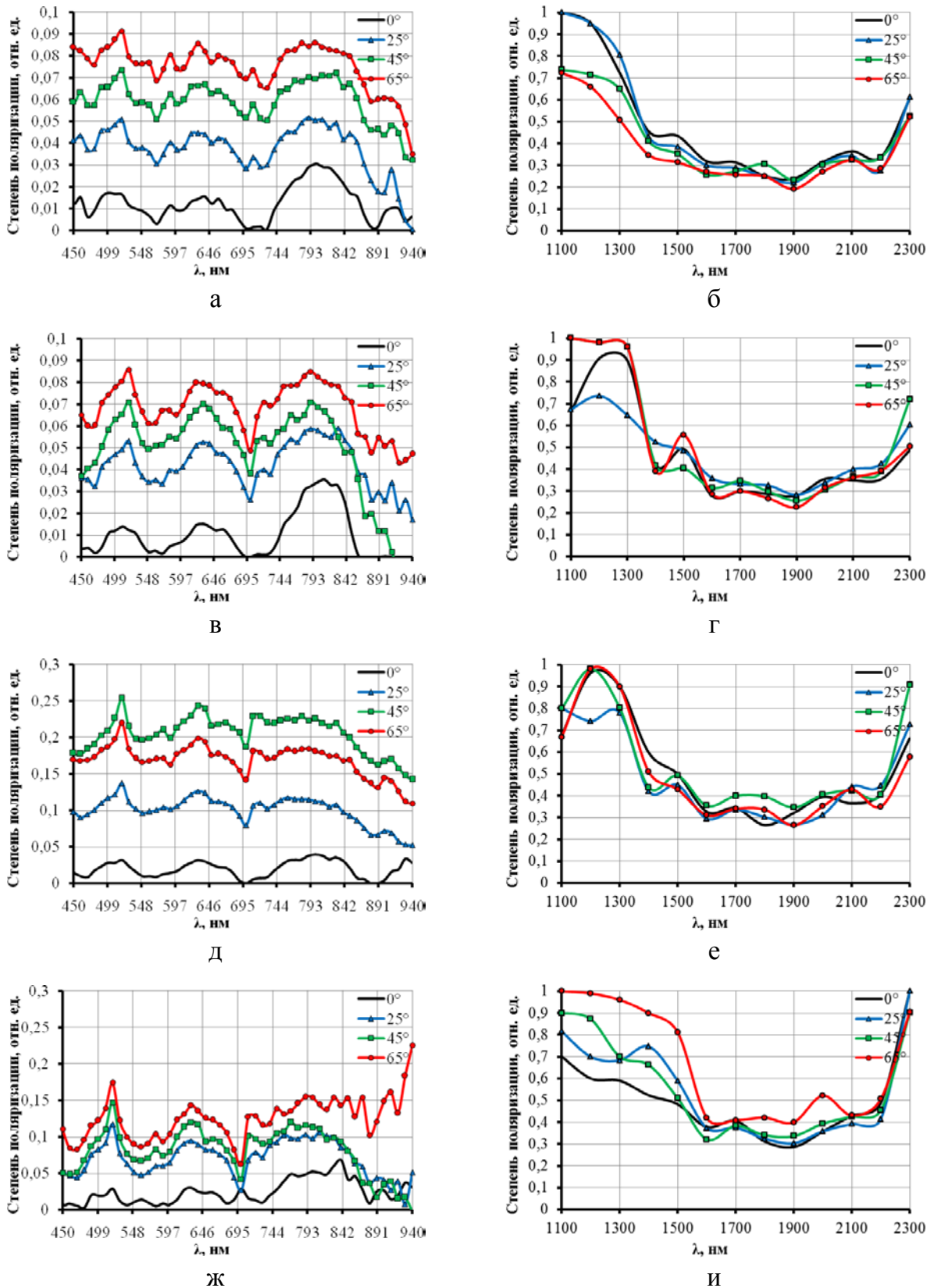


Рисунок 5.47 – Зависимость степени поляризации от длины волны в видимом и инфракрасном диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для шунгита, отожденного на воздухе (а, б), шунгита, отожденного в среде с добавлением хлорида аммония (в, г), шунгита, отожденного в вакууме (д, е), исходного шунгита (ж, и)

Для скрытия наземных объектов от обнаружения средствами дистанционного зондирования на фоне подстилающей поверхности (почвы, песок, растительность) могут использоваться маскирующие материалы с отражательными характеристиками, схожими по своим спектральным и поляризационным свойствам с естественным фоном [314]. В оптических каналах утечка информации осуществляется посредством электромагнитного поля (фотонов) в диапазоне 0,46...0,76 мкм (видимый свет) и 0,76...3 мкм (инфракрасные излучения) посредством использования различных оптических приборов, позволяющих уменьшить величину порогового контраста объекта на окружающем фоне [315]. Источники информации в видимом и ИК-диапазонах оптических каналов утечки информации характеризуются следующими показателями:

- диапазоном длин волн 0,38...0,76 мкм в видимом диапазоне, 0,76... 3 мкм – в ближнем ИК-диапазоне, 3–6 мкм – в среднем ИК-диапазоне, 8–14 мкм – в дальнем ИК-диапазоне;
- освещенностью объектов наблюдения внешним (солнечным) светом составляет $10^{-5} \dots 10^5$ люкс (лк) [316, 317].

В таблице 5.3 приводятся значения КСЯ для основных типов почв в диапазоне длин волн 400–900 нм [318].

Таблица 5.3 – Спектральные свойства подстилающих поверхностей и порошков шунгита, подвергнутых термообработке

Материалы	КСЯ, отн. ед. – λ , нм					
	400	500	600	700	800	900
1	2	3	4	5	6	7
Черноземные и супесчаные почвы	0,02	0,021	0,03	0,04	0,055	0,1
Подзолистые и суглинистые почвы	0,07	0,08	0,095	0,155	0,24	0,28
Пески	0,115	0,198	0,27	0,298	0,32	0,35
Известняк	0,35	0,55	0,66	0,72	0,75	0,755
Хвойные породы леса зимой	0,01	0,025	0,03	0,05	0,17	0,21
Хвойные лесные породы летом; суходольные луга	0,025	0,05	0,07	0,14	0,28	0,32
Лиственные лесные породы летом, травяной покров	0,05	0,07	0,1	0,18	0,52	0,55

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6	7
Лиственные лесные породы осенью, спелые полевые культуры	0,05	0,08	0,19	0,31	0,53	0,57
Свежевыпавший снег	0,825	0,81	0,77	0,72	0,66	0,59
Снег с ледяной коркой	0,71	0,735	0,75	0,76	0,76	0,76
Водоемы	0,14	0,075	0,035	0,02	0,01	0,01
Шунгит	0,02	0,021	0,021	0,021	0,023	0,023
Шунгит, подвергнутый термообработке на воздухе	0,087	0,1	0,11	0,11	0,11	0,11
Шунгит, подвергнутый термообработке в среде с добавлением хлорида аммония	0,081	0,081	0,081	0,081	0,082	0,084
Шунгит, подвергнутый термообработке в вакууме	0,047	0,045	0,045	0,046	0,055	0,062

На основе известных значений КСЯ различных типов почв можно сделать вывод, что значения КСЯ, порошков шунгита, подвергнутых термообработке, коррелируют со значениями КСЯ почв, а в частности, шунгит, отожженный в окислительной среде и в вакууме, имеет значения КСЯ, совпадающие со значениями КСЯ подзолистых и суглинистых почв в диапазоне длин волн 400–700 нм, спектральные свойства шунгита, отожженного в среде с добавлением хлорида аммония, аналогичны черноземным и супесчаным почвам. Значения КСЯ шунгита коррелируют со значениями КСЯ водоемов, черноземных и супесчаных почв, хвойных пород леса зимой в диапазоне длин волн 400–700 нм. Таким образом, в зависимости от режима термообработки шунгит можно использовать в качестве углеродосодержащих материалов, позволяющих выявить, подчеркнуть или скрыть фактуру материалов, защищающих силуэты, конструктивные особенности объектов на естественном фоне.

5.6 Спектрально-поляризационные свойства композитов на основе порошка наноструктурированного шунгита и гидрогеля

Исследование спектрально-поляризационных свойств композиционных материалов проводят с целью определения применение материала для маскировки объектов в определенных спектральных областях на фоне растительности. Однако такие измерения могут использоваться для определения физико-химических свойств образцов. В данном разделе представлены спектрально-поляризационные характеристики образцов на основе гидрогеля и шунгита, описанных в разделе 3.5. Оценка спектрально-поляризационных свойств поверхностей образцов композитов на основе порошка шунгита и гидрогеля проводилась с помощью спектрорадиометра ПСР–02. На рисунках 5.48–5.50 представлены зависимости КСЯ от длины волны в видимом диапазоне для образцов композитов на основе порошка шунгита и гидрогеля № 2 (30 масс. % шунгита), № 4 (50 масс. % шунгита), № 6 (70 масс. % шунгита) (см. таблицу 3.14).

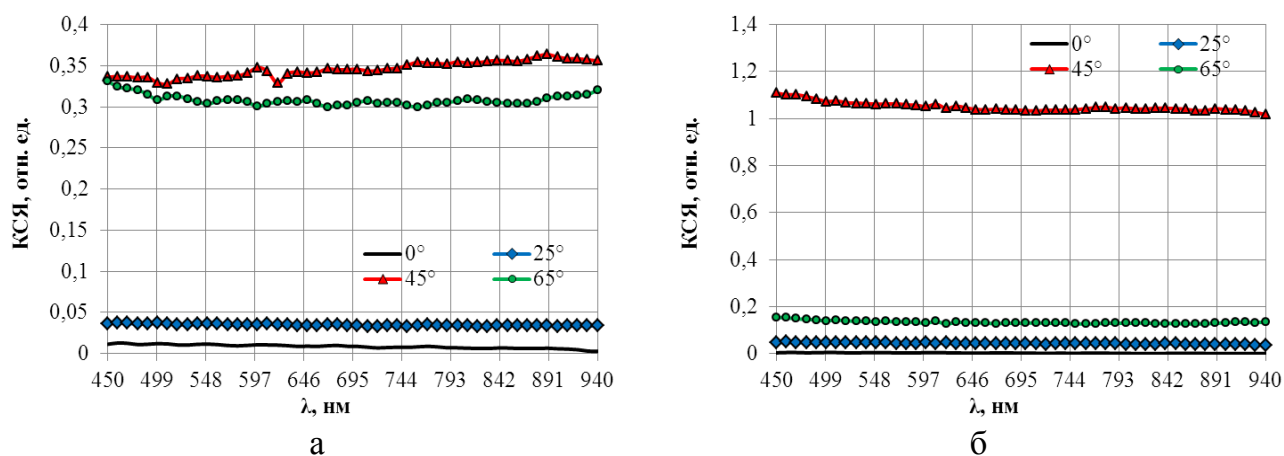


Рисунок 5.48 – Зависимость спектрального коэффициента яркости от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) образца № 2 композита на основе порошка шунгита и гидрогеля

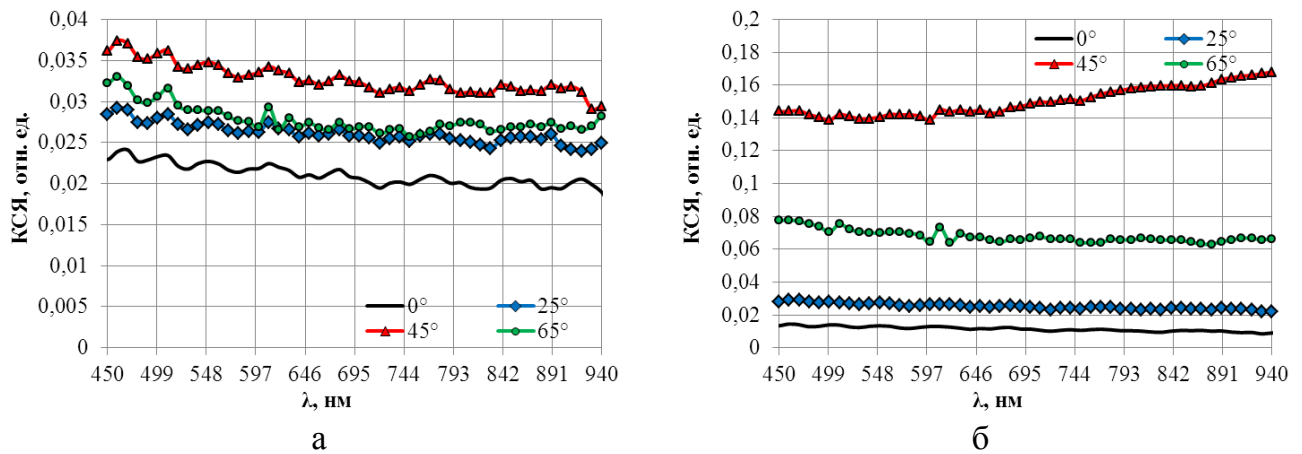


Рисунок 5.49 – Зависимость спектрального коэффициента яркости от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) образца № 4 композита на основе порошка шунгита и гидрогеля

КСЯ рабочей поверхности образца № 2 изменяется в пределах 0,36... 0,34 отн. ед. (при угле наблюдения 45°), для обратной поверхности КСЯ составляет 1,01... 1,1 отн. ед. В данном образце наибольшая концентрация гидрогеля (70 масс. %), что и объясняет такие высокие значения КСЯ. Для гидрогеля без добавления порошка шунгита значения КСЯ при угле наблюдения составляют 0,95... 0,57 отн. ед. (рисунок 5.51). Данные результаты подтверждаются цифровыми фотографиями среза образца № 2 (рисунок 5.52, а), в образце равномерно распределены белые вкрапления, соответствующие гидрогелю.

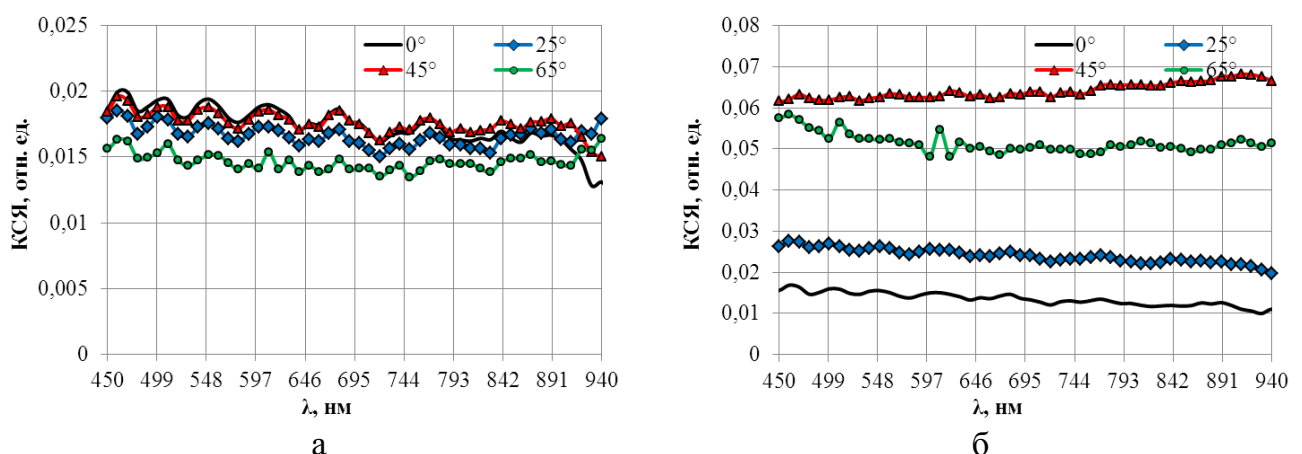


Рисунок 5.50 – Зависимость спектрального коэффициента яркости от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) образца № 6 композита на основе порошка наноструктурированного шунгита и гидрогеля

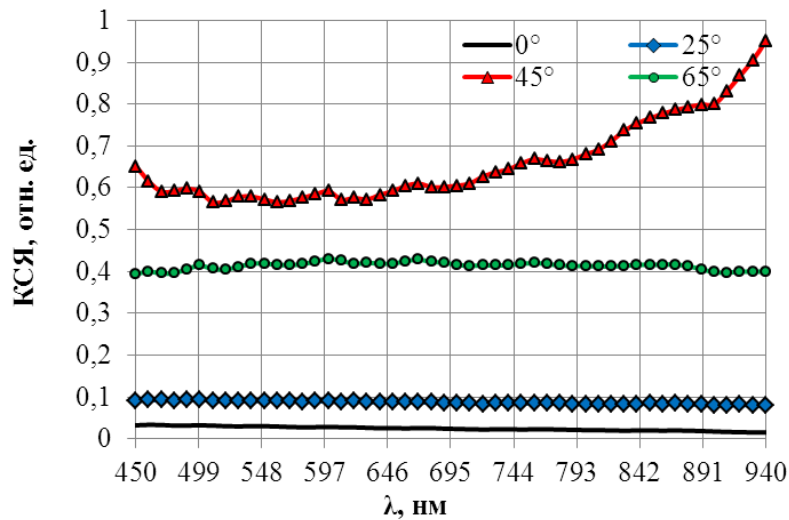


Рисунок 5.51 – Зависимость спектрального коэффициента яркости от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0°, 25°, 45° и 65° для полиэлектролитного гидрогеля

Для образца № 4 (50 масс. % шунгита) значения КСЯ уменьшаются, для рабочей поверхности образца № 4 КСЯ составляет 0,036... 0,031 отн. ед. для угла наблюдения 45°, для обратной поверхности образца КСЯ составляет 0,16... 0,13 отн. ед. Существенные различия между значениями КСЯ рабочей и обратной поверхности образца № 4 объясняются неравномерным распределением гидрогеля, большая часть гидрогеля скапливается на обратной стороне образца. Для образца № 6 значения КСЯ составляют 0,019... 0,016 отн. ед. для рабочей поверхности при угле наблюдения 45°, для обратной поверхности образца № 6 КСЯ изменяется в пределах 0,066... 0,063 отн. ед. Значения КСЯ для обратной поверхности образца № 6 соответствуют значениям КСЯ порошка шунгита (при угле наблюдения 45° составляет 0,014... 0,013 отн. ед.) (см. рисунок 5.46, ж). Данные результаты подтверждаются цифровыми фотографиями поперечного среза образца № 6 (рисунок 5.52, б). Белые компоненты гидрогеля распределены только у обратной стороны образца № 6, в то время как в образце № 2 равномерно распределены по всему поперечному срезу (рисунок 5.52, а).

В зависимости от стороны композита (рабочей или обратной) на основе порошка наноструктурированного шунгита (50 %) и гидрогеля его можно использовать в качестве гибких модулей для скрытия объектов подвижной техники в видимом диапазоне длин волн на фоне подзолистых почв (при расположении рабочей стороной вверх) или супесчаной почвы (при расположении обратной стороной вверх).

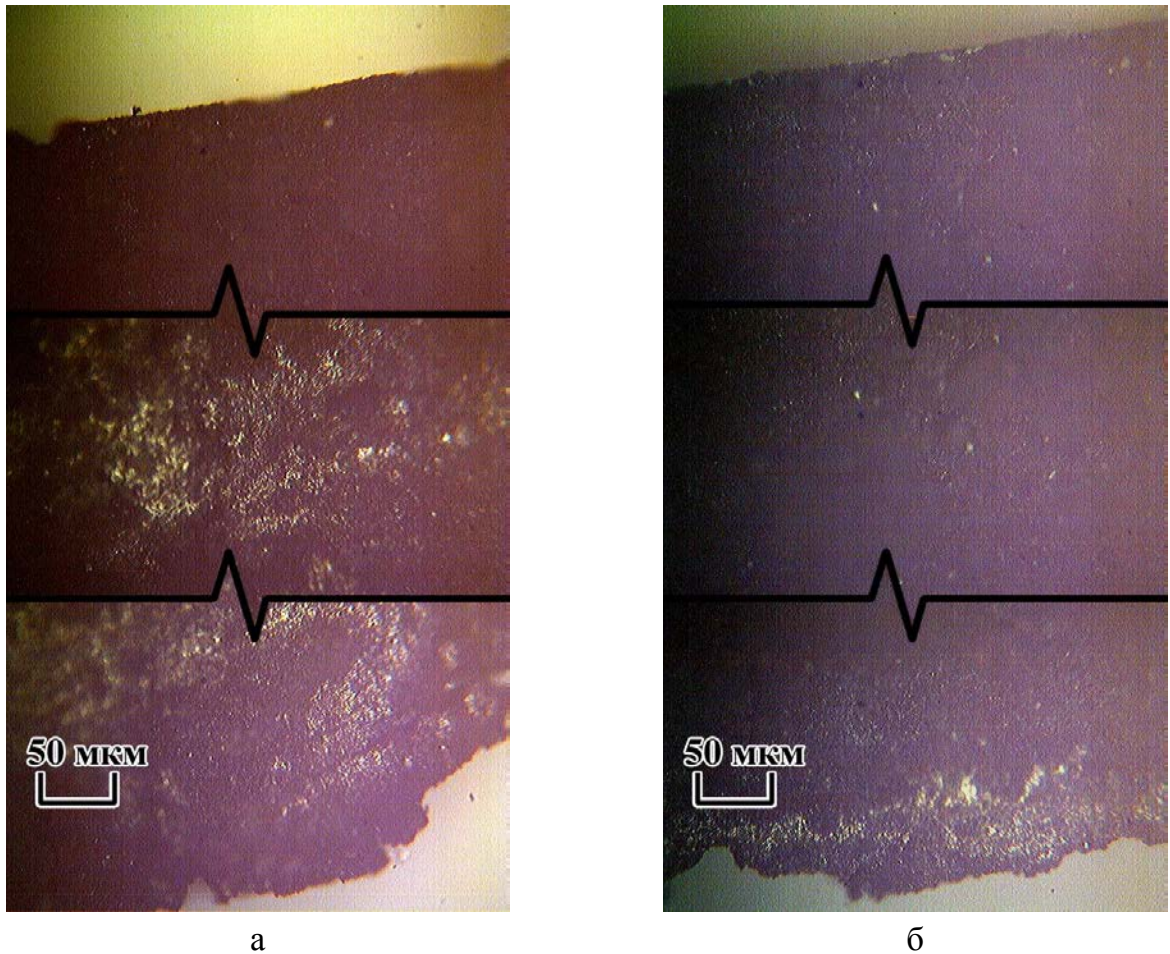


Рисунок 5.52 – Цифровые фотографии поперечного среза образца № 2 (30 масс. % шунгита) (а) и образца № 6 (70 масс. % шунгита) (б)

5.7 Спектрально-поляризационные свойства композиционных материалов на основе порошков технического углерода и гидрогеля

При скрытии местоположения объекта специального назначения важнейшим техническим каналом утечки информации является визуально-оптический. Данный канал получения информации эффективен вследствие применения различных оптических приборов, позволяющих уменьшить величину порогового контраста и увеличить контраст объекта на окружающем фоне. Эффективным методом снижения уровня информационных сигналов в видимой и ближней ИК-области является снижение контрастов объектов с окружающими фонами. Перспективным являются материалы, позволяющие скрыть объекты от средств технической разведки в видимом, инфракрасном и СВЧ диапазонах. Такие материалы должны обладать легкостью, мобильностью, прочностью. Использование углеродосодержащих композиционных материалов на основе технического углерода и гидрогеля являются перспективными для скрытия объектов специального назначения.

Для образцов композиционных материалов на основе гидрогеля и технического углерода, исследованных в разделе 4.5, проведены исследования коэффициента спектральной яркости (КСЯ) и степени поляризации (СП) в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (350–1050 нм). На рисунках 5.53–5.58 представлены зависимости КСЯ и СП от длины волны для композиционных материалов на основе гидрогеля и технического углерода в соотношениях 4:1 (образец № 2), 3:2 (образец № 3), 2:3 (образец № 5), подробное описание данных образцов представлено в разделе 4.5 (таблица 4.9). Измерения КСЯ и СП проводилось для рабочей и обратной поверхности композиционных материалов на основе гидрогеля и технического углерода.

Значение КСЯ для композиционного материала с содержанием углерода 20 % при угле наблюдения 45° составляет $\approx 0,1$ отн. ед. для рабочей поверхности материала. Для данной поверхности при угле наблюдения 65° значение КСЯ составляет 0,08 отн. ед, при угле наблюдения 25° – 0,04 отн. ед., при угле наблюдения 0° – 0,03 отн. ед., данные значения соответствуют влажной суглинистой почве серовато-бурого цвета (рисунок 5.53, а).

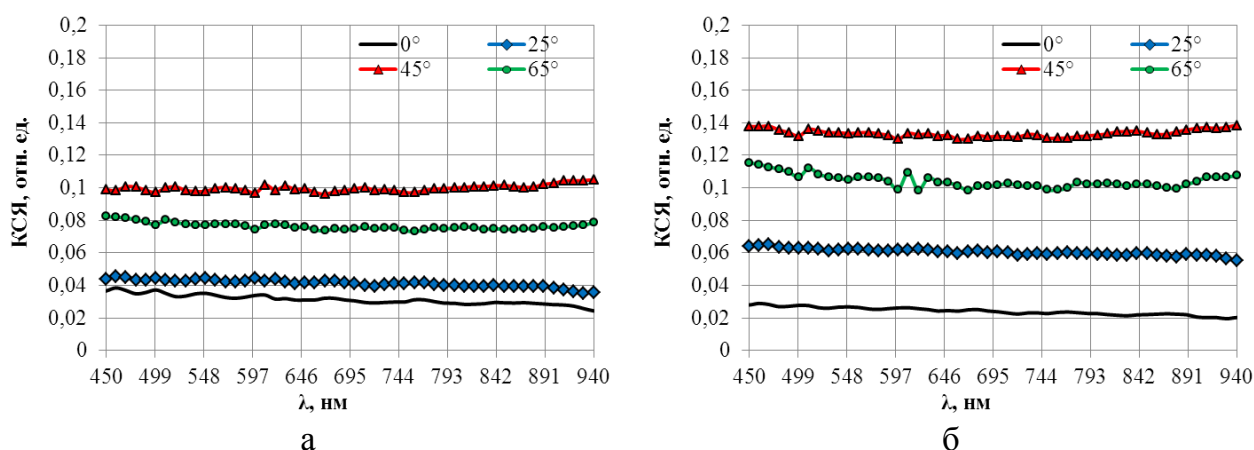


Рисунок 5.53 – Зависимость спектрального коэффициента яркости от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) композита на основе порошка технического углерода (20 %) и гидрогеля

Для обратной стороны композиционного материала (20 % углерода) значение КСЯ при угле наблюдения 45° составляет $\approx 0,14$ отн. ед., при угле наблюдения 65° – 0,11 отн. ед., при угле наблюдения 25° – 0,06 отн. ед., при угле наблюдения 0° – 0,03 отн. ед. Значения КСЯ обратной поверхности образца соответствует значениям КСЯ черноземных почв (рисунок 5.53, б).

Для композиционного материала на основе технического углерода (40 %) и гидрогеля (60 %) значения КСЯ увеличивается, и для угла наблюдения 45° КСЯ для рабочей поверхности составляет 0,027... 0,03 отн. ед., для угла наблюдения 25° и 65° КСЯ составляет 0,021... 0,025 отн. ед., для угла

наблюдения 0° – 0,016... 0,019 отн. ед. в диапазоне 450–940 нм (рисунок 5.54, а).

Для обратной стороны композиционного материала на основе технического углерода (40 %) и гидрогеля (60 %) значения КСЯ уменьшаются и для угла наблюдения 45° составляют 0,12 отн. ед. Для угла наблюдения 65° значение КСЯ уменьшается и составляет 0,1 отн. ед., для угла наблюдения 25° – 0,06 отн. ед., для угла наблюдения 0° – 0,02 отн. ед. (рисунок 5.54, б).

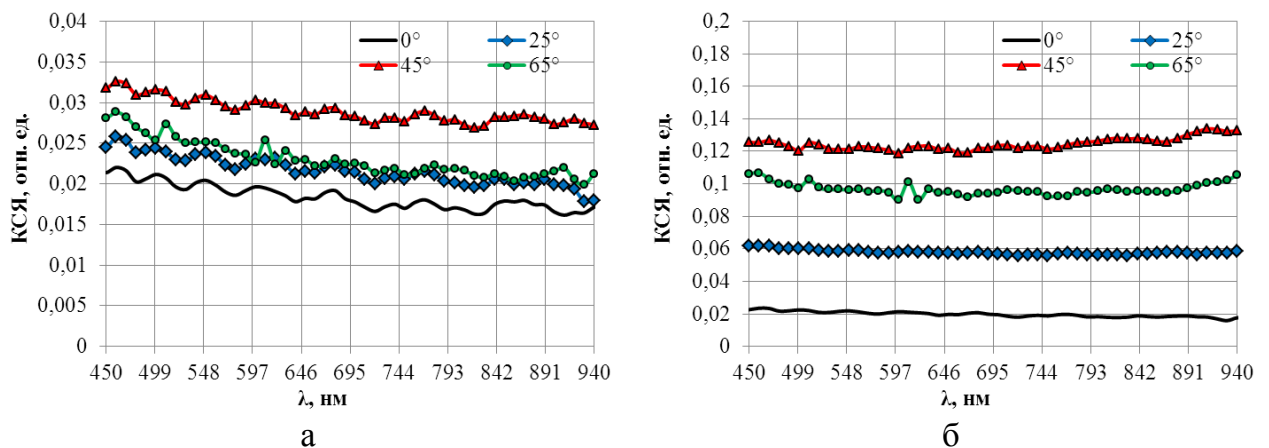


Рисунок 5.54 – Зависимость спектрального коэффициента яркости от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) композита на основе порошка технического углерода (40 %) и гидрогеля

При использовании данного композиционного материала на поверхности объектов специального назначения позволяет скрыть их на фоне торфяных низинных почв (при расположении рабочей поверхностью композиционного материала вверх) или на фоне черноземных почв (при расположении обратной поверхностью композиционного материала вверх).

Значения КСЯ для композиционных материалов с содержанием технического углерода (60 %) для рабочей поверхности и угла наблюдения 0° , 25° , 45° составляет порядка 0,021... 0,23 отн. ед. Для угла наблюдения 65° КСЯ составляет 0,015... 0,017 отн. ед. в диапазоне 450–940 нм (рисунок 5.55, а). Данные значения КСЯ соответствуют значениям КСЯ сухих черноземных почв.

Из рисунка 5.55, б видно, что КСЯ для композиционного материала с содержанием технического углерода (60 %) для обратной поверхности составляет 0,12... 0,14 отн. ед. для угла наблюдения 45° , порядка 0,06 отн. ед. для угла наблюдения 65° , порядка 0,04 отн. ед. для угла наблюдения 25° , порядка 0,02 отн. ед. для угла наблюдения 0° в диапазоне длин волн 450–940 нм. Данные значения КСЯ коррелируют со значениями КСЯ влажных черноземных почв.

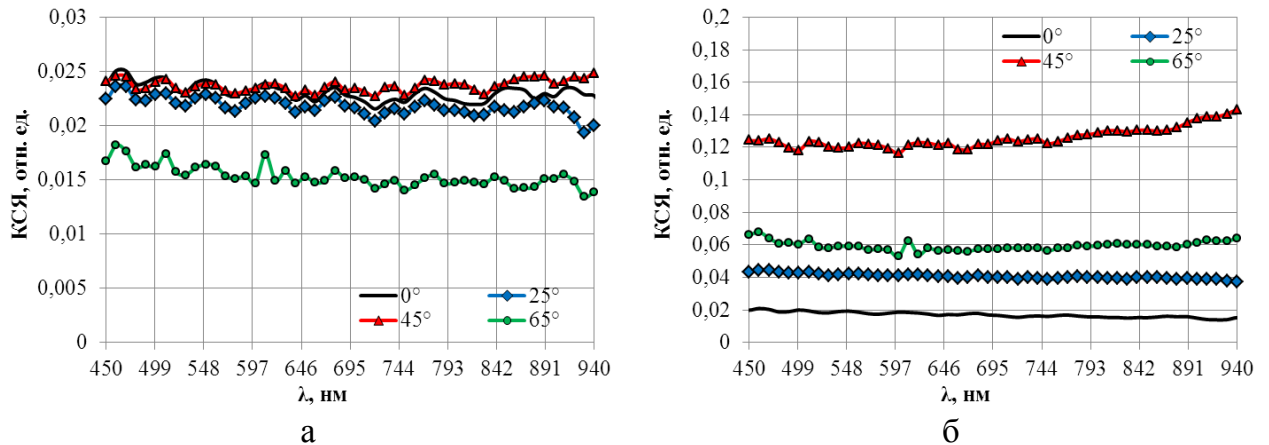


Рисунок 5.55 – Зависимость спектрального коэффициента яркости от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) композита на основе порошка технического углерода (60 %) и гидрогеля

Степень поляризации (СП) рабочей поверхности для композиционного материала с содержанием технического углерода (20 %) составляет 0,6 отн. ед. для угла наблюдения 45° и 65° . Для угла наблюдения 25° СП составляет 0,3... 0,4 отн. ед., для угла наблюдения 0° – 0,15 отн. ед. (рисунок 5.56, а).

Для обратной поверхности образца СП увеличивается и для угла наблюдения 65° составляет 0,04... 0,9 отн. ед. Для угла наблюдения 45° значение СП уменьшается на 0,1 отн. ед., для угла наблюдения 25° – на 0,25 отн. ед., для угла наблюдения 0° – на 0,45 отн. ед. в диапазоне 450–940 нм (рисунок 5.56, б). Такое изменение значений СП для рабочей и обратной поверхности образца объясняется скоплением большого количества гидрогеля у обратной поверхности образца. Гидрогель за счет высокого влагосодержания имеет высокое значение СП.

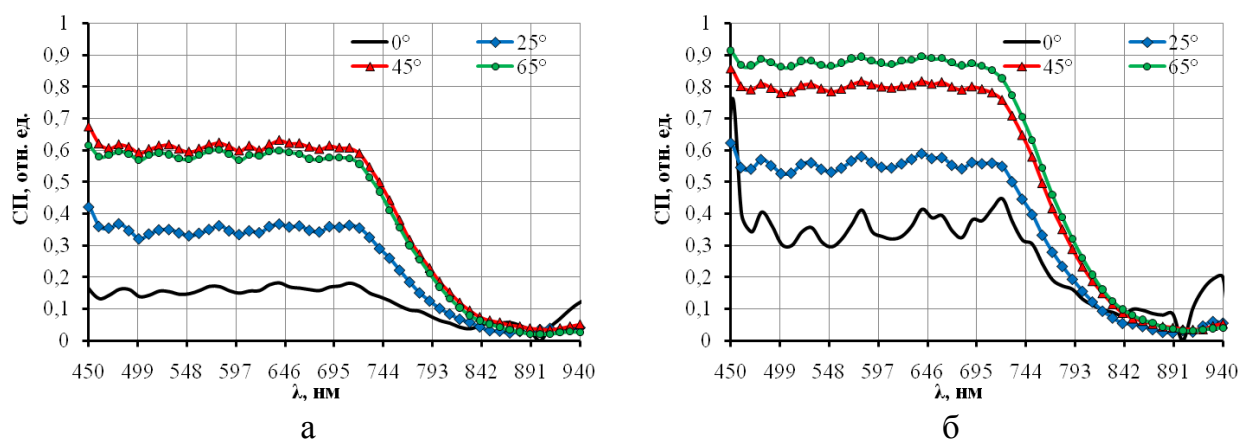


Рисунок 5.56 – Зависимость степени поляризации от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) композита на основе порошка технического углерода (20 %) и гидрогеля

Степень поляризации для рабочей поверхности композита с техническим углеродом (40 %) при угле наблюдения 65° имеет значения $0,03 \dots 1$ отн. ед. Для угла наблюдения 65° СП составляет $0,03 \dots 0,89$ отн. ед., для угла наблюдения 45° – $0,03 \dots 0,7$ отн. ед., для угла наблюдения 0° – $0,01 \dots 0,59$ отн. ед.. Для обратной поверхности композита с содержанием технического углерода 40 % СП для углов наблюдения 65° , 45° и 25° составляет $0,05 \dots 1$ отн. ед. (рисунок 5.57), что объясняется равномерным распределением гидрогеля по толщине образца.

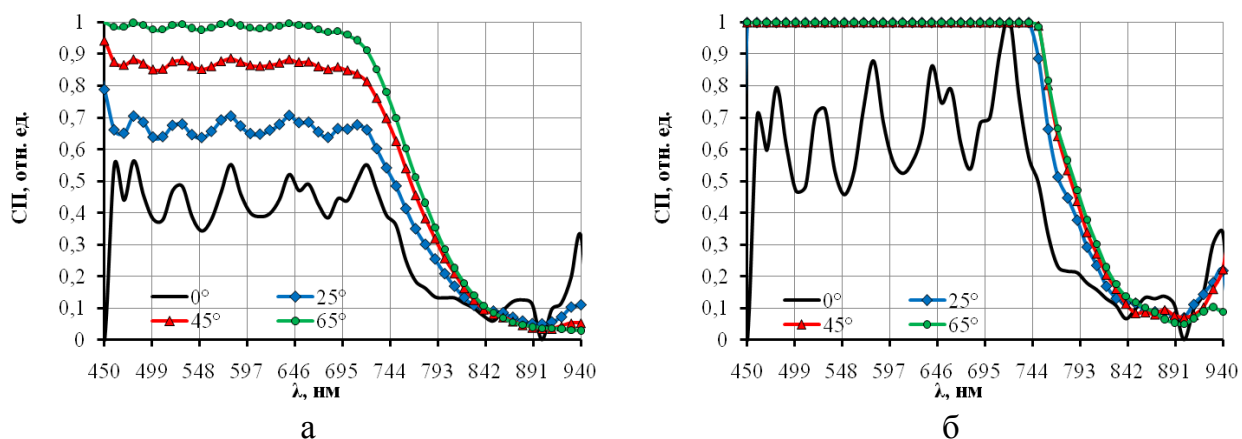


Рисунок 5.57 – Зависимость степени поляризации от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) композита на основе порошка технического углерода (40 %) и гидрогеля

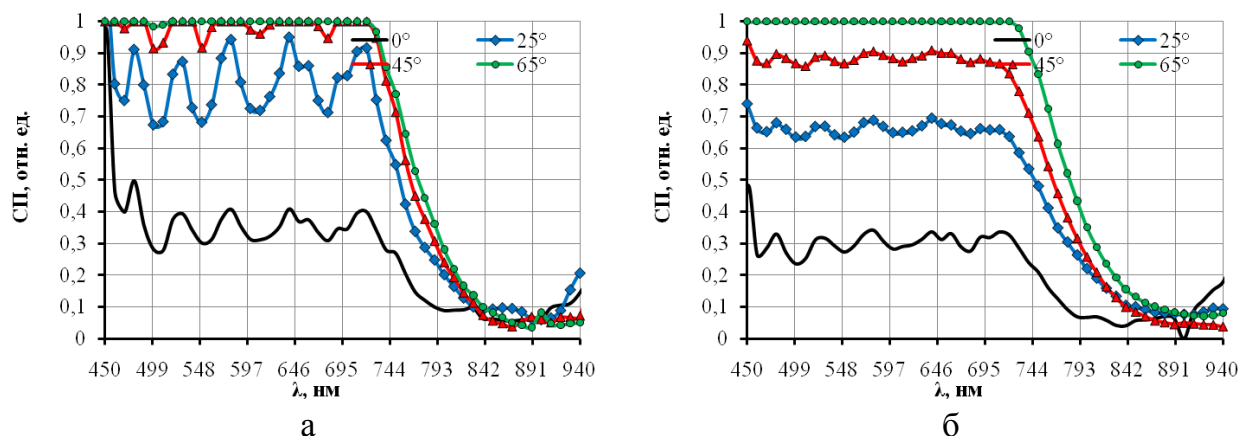


Рисунок 5.58 – Зависимость степени поляризации от длины волны в видимом диапазоне для угла падения света 45° при углах наблюдения 0° , 25° , 45° и 65° для рабочей (а) и обратной поверхности (б) композита на основе порошка технического углерода (60 %) и гидрогеля

Для рабочей поверхности композита на основе гидрогеля и технического углерода (60 %) значение СП для угла наблюдения 45° и 65° составляет $0,05 \dots 1$ отн. ед., для угла наблюдения 25° – $0,05 \dots 0,95$ отн. ед., для угла наблюдения 0° – $0,04 \dots 0,33$ отн. ед. (рисунок 5.58, а). Для обратной

поверхности композита на основе гидрогеля и технического углерода (60 %) значение СП для угла наблюдения 65° составляет $0,07... 1$ отн. ед., для угла наблюдения 45° – $0,09... 0,93$ отн. ед., для угла наблюдения 0° – $0,01... 0,49$ отн. ед. (рисунок 5.58, б). Такое изменение СП характерно для углеродосодержащих материалов.

5.8 Методика создания гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе шунгита, нанесенного на волокнистые основы

Для создания шунгитосодержащих гибких конструкций экранов ЭМИ были выбраны тканые и волокнистые основы: целлюлоза (пятислойный листовой гофрированный картон), шерсть (пальтовая шерстяная ткань) и нетканое игольнопровивное полотно.

В качестве целлюлозного основания использовался листовой гофрированный картон профиля «Е+В» толщиной 4,8 мм (рисунок 5.59), имеющий пять слоев картона (три плоских (два наружных и один внутренний) и два гофрированных слоя), склеенных между собой. Данный материал обладает низкой стоимостью и массой, прочностью, жесткостью, упругостью, экологичностью (быстро разлагается в естественной среде), пластичностью, изготавливается из натуральных материалов (не имеет запаха и не выделяет в атмосферу вредных веществ). Данный материал используется в промышленности, строительстве, быту, для хранения и транспортировки спецтехники. Преимуществами данного материала является: не накапливает статического электричества, имеет жесткую форму, удобен для нанесения лакокрасочных смесей. Возможно применение в качестве элементов строительных конструкций, интерьера. Толщина исследуемого образца целлюлозы (листвого гофрированного картона) составила 4,8 мм. Целлюлоза является радиопрозрачным материалом, коэффициент передачи электромагнитного излучения составляет $0... -1,8$ дБ в диапазоне частот $0,7... 17$ ГГц.

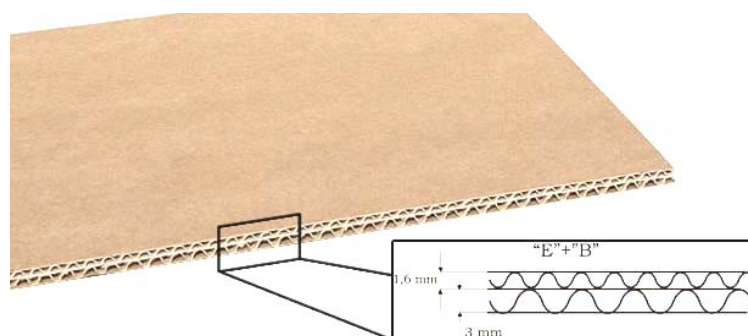


Рисунок 5.59 – Целлюлозное основание (пятислойный листовой гофрированный картон)

В качестве образца шерсти была выбрана пальтовая шерстяная ткань (количество шерстяного волокна 100 %). Шерсть обладает низкой теплопроводностью и термостойкостью (при 120 °С шерсть желтеет и начинает разлагаться), экологичностью, высокой упругостью и малой сминаемостью, поверхностная плотность материала составляет 400 г/м². Гигроскопичность шерсти в нормальных условиях составляет 15–17 %, а в условиях повышенной влажности шерсть поглощает до 40 % влаги, оставаясь сухой на ощупь. От хлорсодержащих растворов шерсть темнеет, становится жесткой, сильно снижается крепость волокон. Основным недостатком шерсти является накапливание электростатического заряда. Преимущественно шерсть используется в текстильной промышленности. Шерсть в комплексе с поглощающими материалами может использоваться в качестве элемента интерьера и защитной одежды. Толщина исследуемого образца пальтовой шерстяной ткани составила 1 мм. Данный материал является радиопрозрачным материалом, коэффициент передачи электромагнитного излучения составляет –1,4 дБ в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц.

Нетканое игольнопровивное полотно на 70 % состоит из полиэфирных волокон и на 20 % из полипропиленовых волокон, основное отличие этого полотна в том, что в своем составе содержит угольное волокно УГЦВ-1-Р (10 %). Толщина полотна изменяется от 4,7 мм до 6 мм, поверхностная плотность – 250–305 г/м². Данный материал обладает низкой прочностью, высокой гигроскопичностью, а также не накапливает электрический заряд. Нетканое игольнопровивное полотно является экранирующим электромагнитное излучение материалом, коэффициент передачи ЭМИ для нетканого игольнопровивного полотна плотностью 270 г/м² и толщиной 5,5 мм составляет –0,3... –2,3 дБ в диапазоне частот 0,7... 2 ГГц и –0,8... –6,3 дБ в диапазоне частот 2–17 ГГц. Данный материал может использоваться в качестве экранов электромагнитного излучения в виде строительных конструкций, элементов интерьера и защитной одежды.



Рисунок 5.60 – Нетканое игольнопровивное полотно

На рисунках 5.61–5.63 представлены частотные зависимости коэффициента отражения и передачи тканых и волокнистых основ, выбранных для формирования композиционных радиопоглощающих материалов на основе наноструктурированного шунгита.

Целлюлозная и шерстяная основы являются радиопрозрачными материалами, поэтому коэффициент передачи этих основ составляет 0... –1,1 дБ, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет 0... –2,5 дБ, коэффициент отражения в режиме согласованной нагрузки изменяется в пределах –0,9... –15,2 дБ и –1,2... –24,6 дБ соответственно. Иглопробивное полотно в своем составе имеет углеродное волокно (до 10 %), поэтому коэффициент передачи составляет –0,5... –6,3 дБ. Коэффициент отражения составляет –4,4... –17,3 дБ, при измерении в режиме короткого замыкания коэффициент отражения имеет значение –0,2... –10,8 дБ в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц, что объясняется волокнистой структурой материала и толщиной.

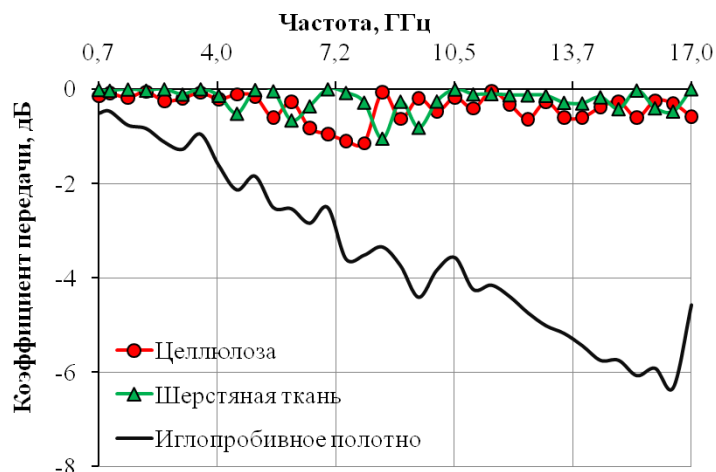


Рисунок 5.61 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи тканых и волокнистых основ в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

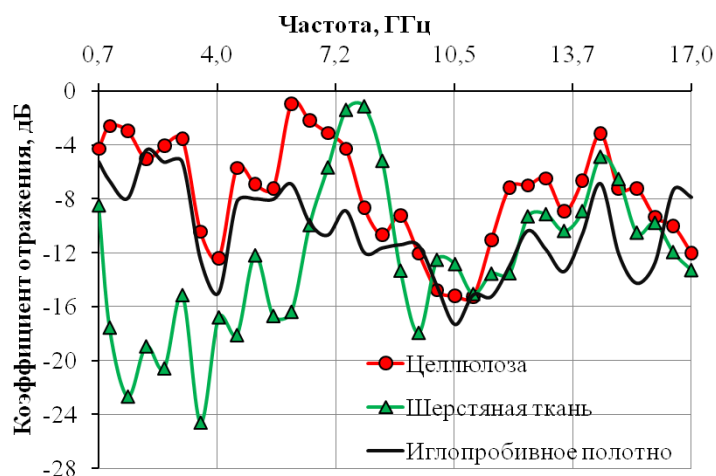


Рисунок 5.62 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения тканых и волокнистых основ, измеренного в режиме согласованной нагрузки, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц



Рисунок 5.63 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения тканых и волокнистых основ, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

В таблице 5.4 представлены составы разработанных радиопоглощающих покрытий на тканых и волокнистых основах.

Таблица 5.4 – Состав радиопоглощающих покрытий, нанесенных на тканые и волокнистые основы

Номер образца	Связующее	Процентное содержание, %	Процентное содержание шунгита, %	Основа
1	Распыляемый клей	67	33	Целлюлоза
2	Распыляемый клей	67	33	Шерстяная ткань
3	Распыляемый клей	67	33	Иглопробивное полотно
4	Огнезащитный состав «АгниТерм М»	50	50	Целлюлоза
5	Огнезащитный состав «АгниТерм М»	50	50	Шерстяная ткань
6	Огнезащитный состав «АгниТерм М»	50	50	Иглопробивное полотно

Радиопоглощающие покрытия изготавливались с использованием распыляемого клея, на поверхность тканых или волокнистых основ наносился слой клея, далее в составе клея закреплялись частицы порошка наноструктурированного шунгита, дополнительно сверху закрепленные слоем распыляемого клея. Для изготовления радиопоглощающих покрытий использовался огнезащитный состав «АгниТерм М» с добавлением порошка шунгита, полученная смесь равномерным слоем толщиной 1–2 мм наносилась на ткань или волокнистую основу.

Исследование экранирующих характеристик тканых и волокнистых основ с радиопоглощающим покрытием проводилось с помощью измерительного комплекса SNA 0,01–18 в диапазоне 0,7... 17 ГГц. Измерения коэффициента отражения проводились, располагая материал основой к излучателю и радиопоглощающим покрытием к излучателю.

Методика создания гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе наноструктурированного шунгита, нанесенного на волокнистые основы, включает следующие этапы (

рисунок 5.64):

- приготовление порошка шунгита: помол шунгита до размера фракций не более 20 мкм; тщательная промывка порошка шунгита в дистиллированной воде; высушивание порошкообразного шунгита при температуре 50 °С в сушильном шкафу;

- выбор и раскрой армирующей подложки: в качестве подложки может быть выбраны тканые и волокнистые основы (целлюлоза (пятислойный листовой гофрированный картон), шерсть (пальтовая шерстяная ткань) и нетканое иглопробивное полотно);

- нанесения слоя клея методом распыления;

- равномерное нанесения слоя порошка шунгита;

- закрепление дополнительным слоем клея;

- высушивание при комнатной температуре в течение 24 ч;

- проверка качества полученного экрана электромагнитного излучения: качества адгезии порошкообразного материала со связующим веществом и армирующим полотном, соответствия сформированного изделия необходимым экранирующим характеристикам.

Радиопоглощающее покрытие, состоящее из трех слоев, наносилось на целлюлозное основание. Покрытие включало в себя слой распыляемого клея, на котором равномерно распределялся порошок наноструктурированного шунгита, дополнительно фиксированный вторым слоем распыляемого клея (рисунок 5.65). Исследование экранирующих характеристик радиопоглощающего покрытия на листовом картоне проводилось с помощью измерительного комплекса SNA 0,01–18 в диапазоне 0,7... 17 ГГц. Измерения

коэффициента отражения проводились, располагая материал целлюлозным основанием к излучателю и радиопоглощающим покрытием к излучателю.

Коэффициент передачи для радиопоглощающего покрытия на целлюлозе имеет минимальные значения в диапазоне частот 0,7... 4 ГГц ($-0,8... -1,4$ дБ), с ростом частоты коэффициент отражения незначительно повышается до значений $-3,9$ дБ. Незначительная величина коэффициента передачи обусловлена толщиной слоя нанесения радиопоглощающего покрытия на радиопрозрачный материал.

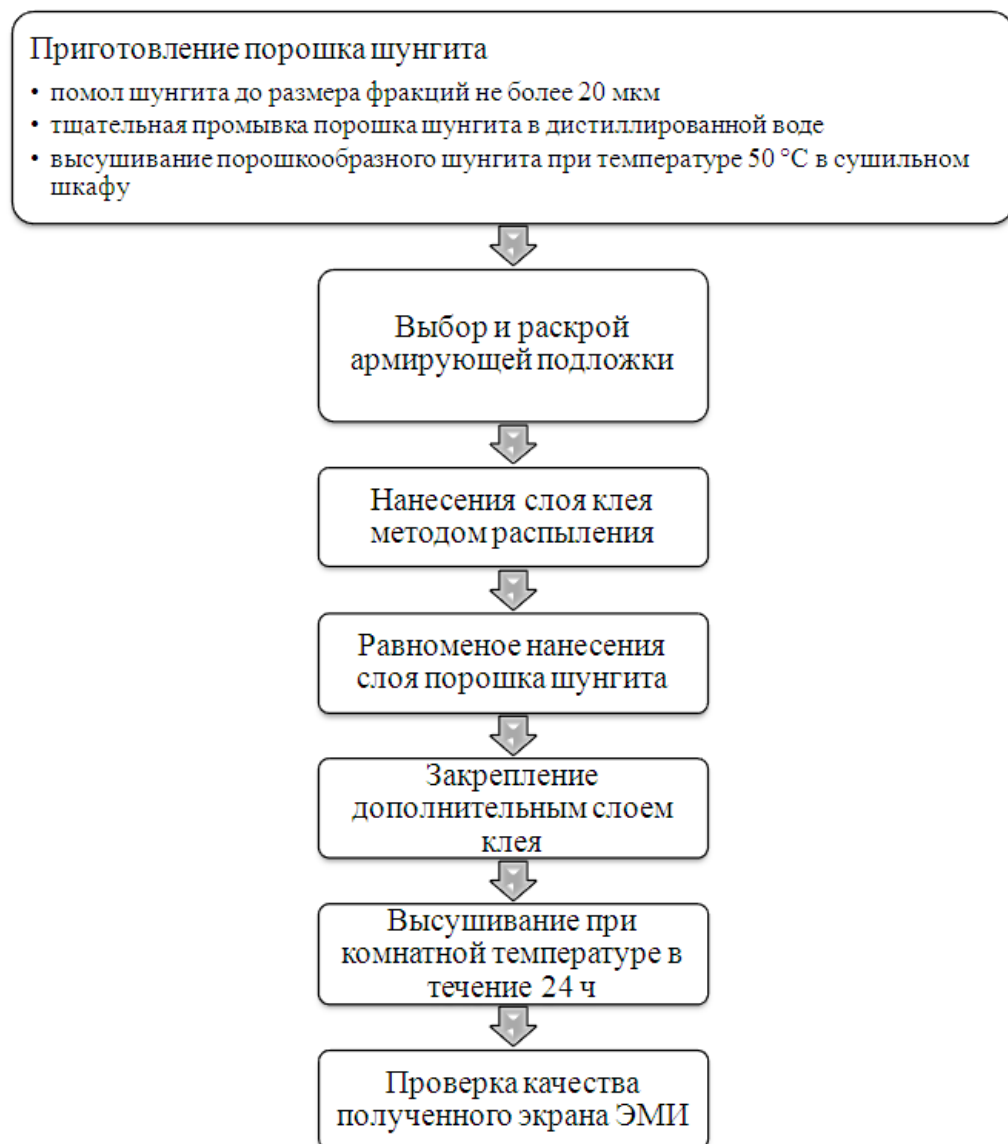
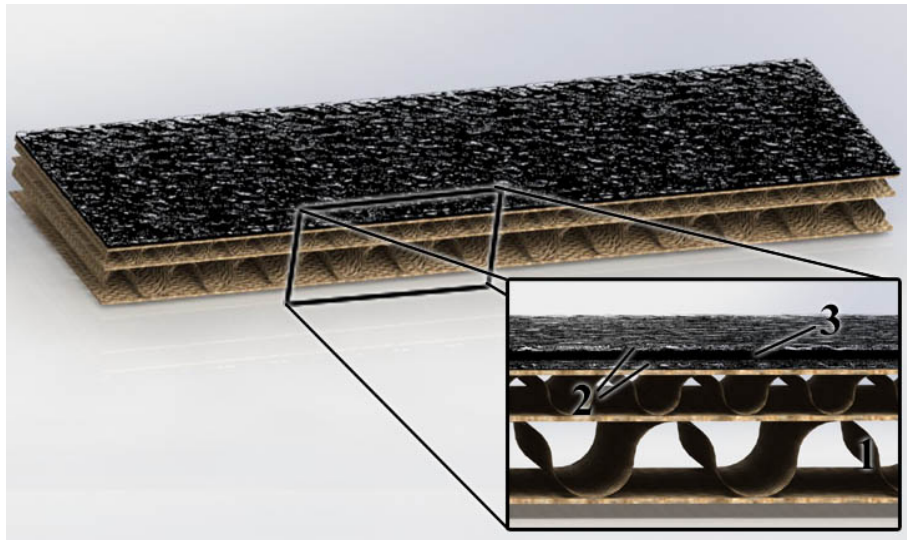


Рисунок 5.64 – Маршрут технологического процесса изготовления экранов ЭМИ гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе шунгита



1 – целлюлозное основание; 2 – слой распыляемого клея; 3 – порошок шунгита

Рисунок 5.65 – Внешний вид радиопоглощающего покрытия на гофрированной целлюлозе

Коэффициент отражения радиопоглощающего материала в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц составляет 0... –17 дБ при воздействии электромагнитного на стороны основы (0... –17 дБ) с резонансом на частоте 8... 8,5 ГГц. Значения коэффициента отражения, измеренного при установке радиопоглощающим слоем на основе клея с шунгитом к излучателю, незначительно изменяются (0... –17,9 дБ).

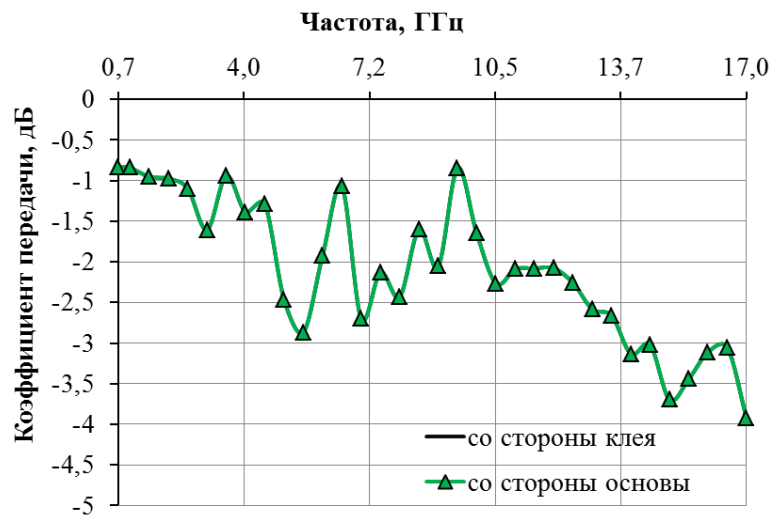


Рисунок 5.66 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи ЭМИ радиопоглощающего покрытия на целлюлозной основе



Рисунок 5.67 – Графики частотной зависимости коэффициента радиопоглощающего покрытия на целлюлозной основе, измеренного в режиме согласованной нагрузки

Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, в диапазоне частот 0,7... 4 ГГц составляет $-0,13... -1,7$ дБ. В диапазоне частот 4–17 ГГц при установке стороной радиопоглощающего материала к излучателю коэффициент отражения составляет $0... -10,15$ дБ, при установке стороной основы материала к излучателю – $0... -10,7$ дБ, с выраженным резонансом на частоте 6–7 ГГц со значением коэффициента отражения в режиме короткого замыкания $-9,3... -10,7$ дБ. Как видно из рисунка 5.68, имеется резонанс на частоте 8... 8,5 ГГц, соответствующий полному отражению электромагнитной энергии, обусловленный слоистой структурой материала.

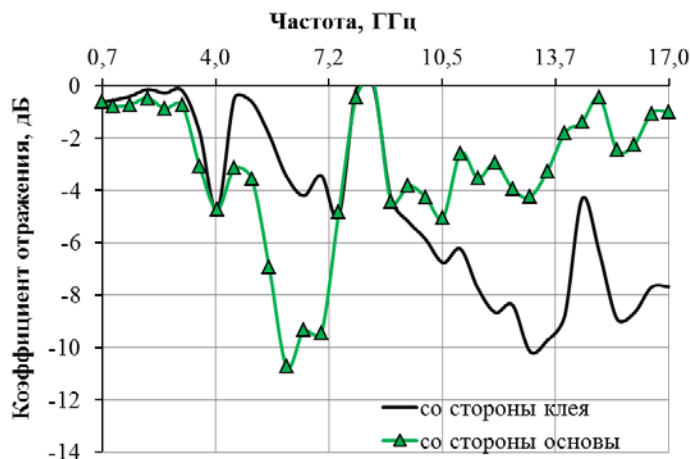


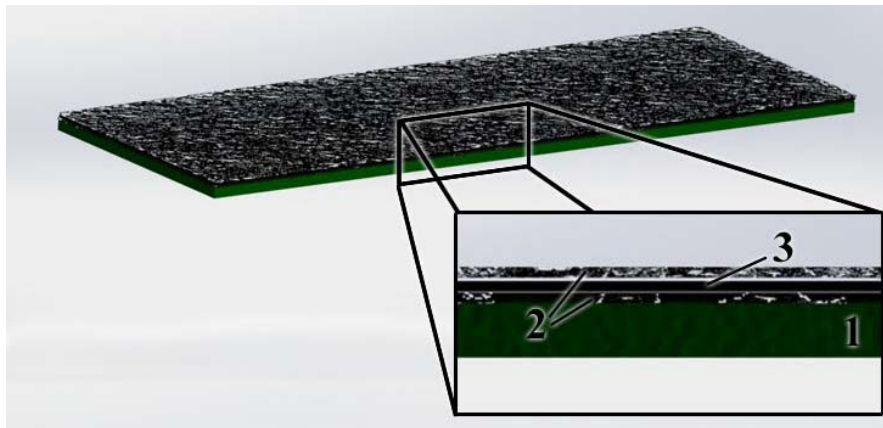
Рисунок 5.68 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на целлюлозной основе, измеренного в режиме короткого замыкания

Радиопоглощающее покрытие, состоящее из трех слоев (слой распыляемого клея, слой шунгита, слой клея), наносилось на шерстяную ткань

(рисунок 5.69). Измерения коэффициента отражения проводились, располагая материал шерстяной тканью к излучателю и радиопоглощающим покрытием к излучателю.

На рисунке 5.70 представлена частотная зависимость коэффициента передачи радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани, который в диапазоне частот 0,7... 4 ГГц имеет значение $-0,1... -0,4$ дБ, с ростом частоты значение коэффициента передачи незначительно увеличивается до значения $-1,4$ дБ, что объясняется толщиной радиопоглощающего материала и основы.

При измерении коэффициента отражения со стороны радиопоглощающего покрытия коэффициент отражения составлял $-2,3... -22,2$ дБ в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц, при измерении коэффициента отражения со стороны основы коэффициент отражения также имеет значения $0... -22$ дБ, но на частоте 8... 8,5 ГГц имеется резонанс, соответствующий полному отражению электромагнитного излучения.



1 – шерстяная ткань; 2 – слой распыляемого клея; 3 – порошок шунгита

Рисунок 5.69 – Внешний вид образца радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани



Рисунок 5.70 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани

Измерения коэффициента отражения в режиме короткого замыкания показали, что со стороны радиопоглощающего покрытия коэффициент отражения составляет $0 \dots -2,9$ дБ, со стороны основы – $0 \dots -3,2$ дБ в диапазоне частот $0,7 \dots 17$ ГГц (рисунок 5.72). Высокое значение коэффициента отражения при измерениях в режиме короткого замыкания обусловлено слоистой структурой материала и наличием наноструктурированного шунгита на поверхности материала.



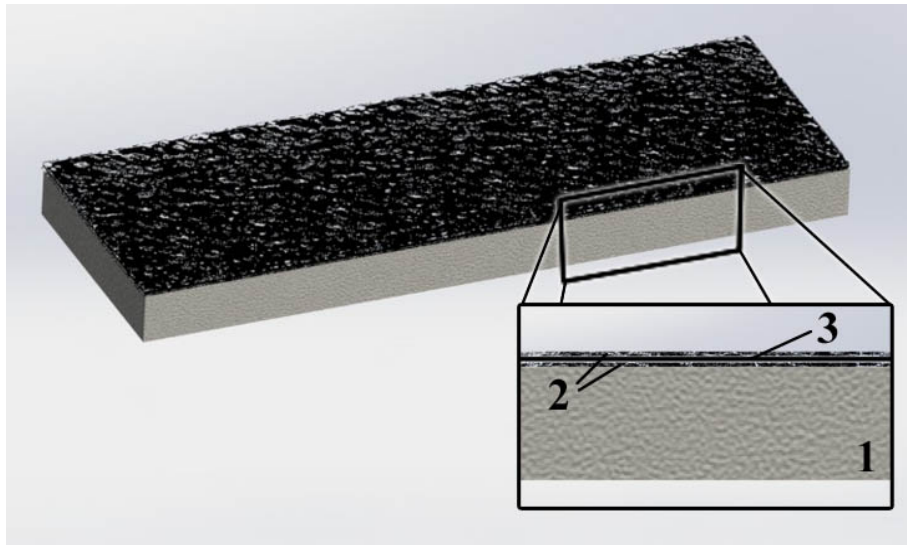
Рисунок 5.71 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани, измеренного в режиме согласованной нагрузки



Рисунок 5.72 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани

На иглопробивное полотно наносился распыляемый клей, на котором равномерно распределяли порошок наноструктурированного шунгита, дополнительно фиксируемый слоем клея (рисунок 5.73). Коэффициент передачи радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне

равномерно уменьшается от значения -2 дБ до -13 дБ в диапазоне частот $0,7 \dots 17$ ГГц, что объясняется волокнистой структурой иглопробивного полотна (основы) и наличием в его составе углеродного волокна.



1 – иглопробивное полотно; 2 – слой распыляемого клея; 3 – порошок шунгита

Рисунок 5.73 – Внешний вид образца радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне

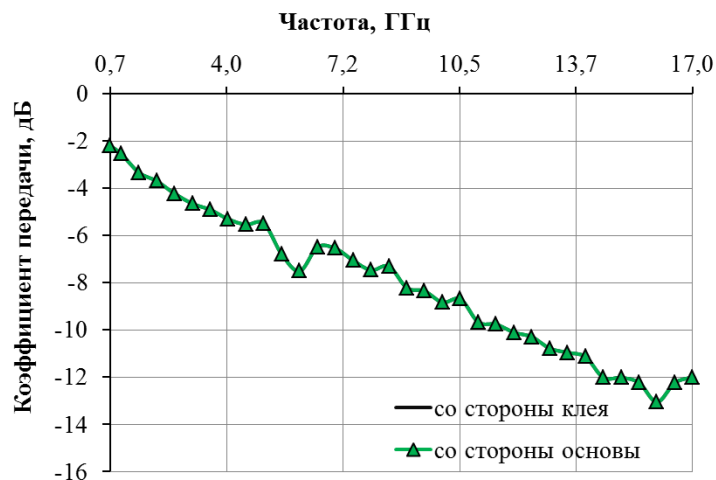


Рисунок 5.74 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне

Измерения коэффициента отражения проводились, располагая материал иглопробивным волокном к излучателю и радиопоглощающим покрытием к излучателю.

Измерение коэффициента отражения (рисунок 5.75) показали, что значения несущественно отличаются при установке радиопоглощающим материалом или основой к излучателю, значение коэффициента отражения составляет $-0,5 \dots -13,1$ дБ в диапазоне частот $0,7 \dots 17$ ГГц. Резонанс на

частоте 8 ГГц, соответствующий полному отражению электромагнитной энергии, обусловлен слоистой структурой радиопоглощающего материала. При измерении коэффициента отражения в режиме короткого замыкания коэффициент отражения снижается до значения -21 дБ на частоте 3,5 ГГц, на частоте 8... 8,5 ГГц присутствует резонанс со значением коэффициента отражения, близким к нулю, далее коэффициент отражения имеет значения -5 ... $-10,5$ дБ.

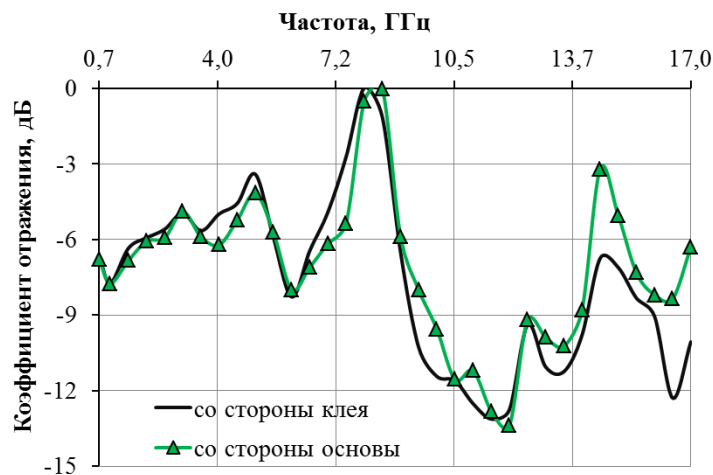


Рисунок 5.75 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне, измеренного в режиме согласованной нагрузки

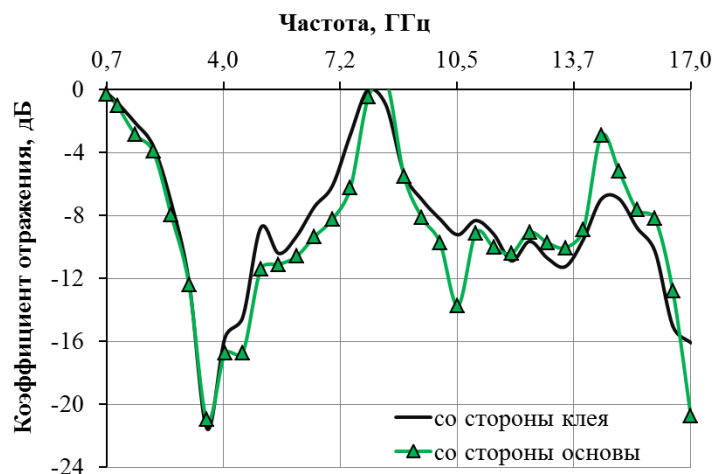
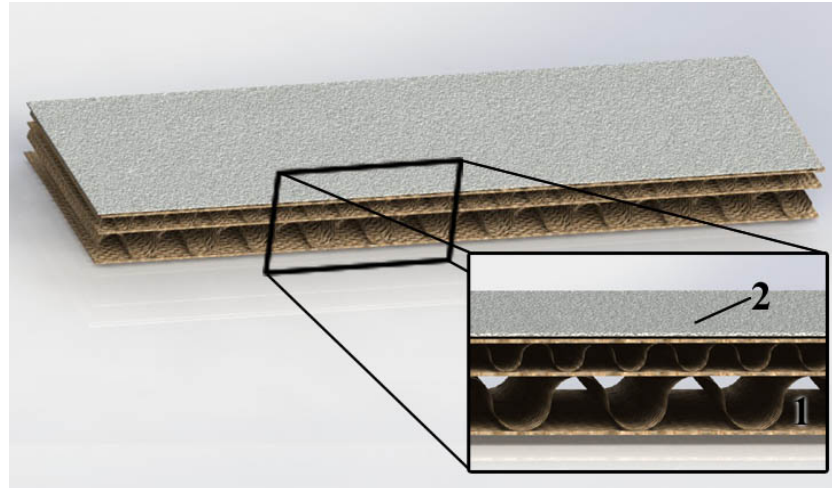


Рисунок 5.76 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне, измеренного в режиме короткого замыкания

Методика создания гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе огнезащитной шунгитосодержащей краски, нанесенной на волокнистые основы, соответствует методике, представленной в разделе 5.1 (см. рисунок 5.1).

Огнезащитный состав «АгниТерм М» с добавлением порошка наноструктурированного шунгита равномерным слоем толщиной 1–2 мм наносился на целлюлозное основание (рисунок 5.77). Измерения коэффициента отражения проводились, располагая материал основанием к излучателю и радиопоглощающим покрытием к излучателю.



1 –целлюлозная основа; 2 – огнезащитный состав с добавлением порошка шунгита

Рисунок 5.77 – Внешний вид образца радиопоглощающего покрытия на целлюлозной основе



Рисунок 5.78 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи радиопоглощающего покрытия на целлюлозной основе

Радиопоглощающее покрытие на целлюлозной основе характеризуется невысоким значением коэффициента передачи (0... –1,9 дБ), что объясняется небольшой толщиной радиопоглощающего покрытия на основе краски (рисунок 5.78). Коэффициент отражения независимо от стороны материала характеризуется значением –0,3... –21,6 дБ в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц (рисунок 5.79).

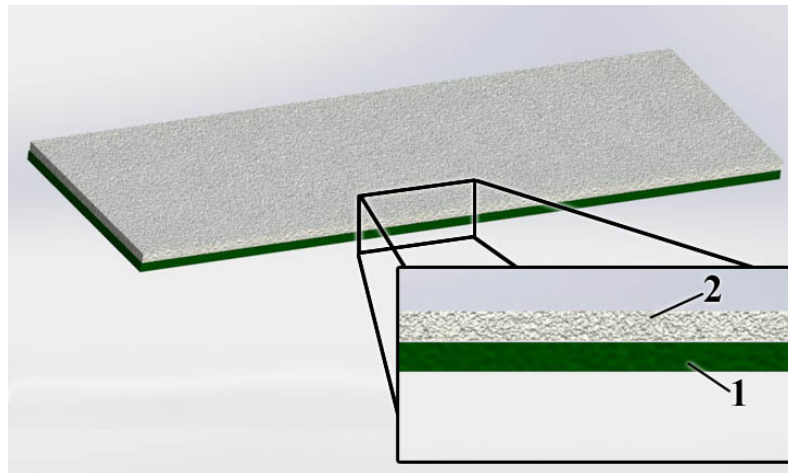


Рисунок 5.79 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на целлюлозной основе, измеренного в режиме согласованной нагрузки



Рисунок 5.80 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на целлюлозной основе, измеренного в режиме короткого замыкания

В результате измерения коэффициента отражения в режиме короткого замыкания получены разные частотные зависимости со стороны краски и со стороны целлюлозной основы. Как видно из рисунка 5.80, коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, при установке целлюлозной основой к излучателю составляет 0... –3,8 дБ, при установке радиопоглощающим слоем к излучателю коэффициент отражения значительно уменьшается до –1,3... –7 дБ в диапазоне частот 8–15 ГГц (рисунок 5.80).



1 – шерстяная ткань; 2 – огнезащитный состав с добавлением порошка шунгита

Рисунок 5.81 – Внешний вид образца радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани



Рисунок 5.82 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани



Рисунок 5.83 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани, измеренного в режиме согласованной нагрузки

На шерстяную ткань наносился огнезащитный состав «АгниТерм М» с добавлением порошка шунгита равномерным слоем толщиной 1–2 мм. Измерения коэффициента отражения проводились, располагая материал шерстяной тканью к излучателю и радиопоглощающим покрытием к излучателю (рисунок 5.81).

Радиопоглощающее покрытие на шерстяной ткани, представляющие собой нанесенный на шерстяное полотно огнезащитный состав с добавлением шунгита, обладает коэффициентом передачи в диапазоне частот 0,7... 4 ГГц порядка 0... –0,3 дБ, в диапазоне 4–17 ГГц – порядка –0,9... –2,8 дБ.

Частотная зависимость коэффициента отражения образца № 5 не зависит от стороны, располагаемой к излучателю, и составляет –0,3... –20,2 дБ с резонансом на частоте 8 ГГц, обусловленным слоистой структурой материала (рисунок 5.83). При измерении коэффициента отражения в режиме короткого замыкания минимальные значения (–1,8... –5,4 дБ) получены в диапазоне частот 9–13 ГГц при установке радиопоглощающего слоя на основе огнезащитной краски с добавлением порошка наноструктурированного шунгита к излучателю ЭМИ. При установке к излучателю ЭМИ основанием (шерстяным полотном) коэффициент отражения имеет значения порядка 0... –2,3 дБ в диапазоне 0,7... 14 ГГц и –3,2... –4,8 дБ в диапазоне 14,5... 17 ГГц.

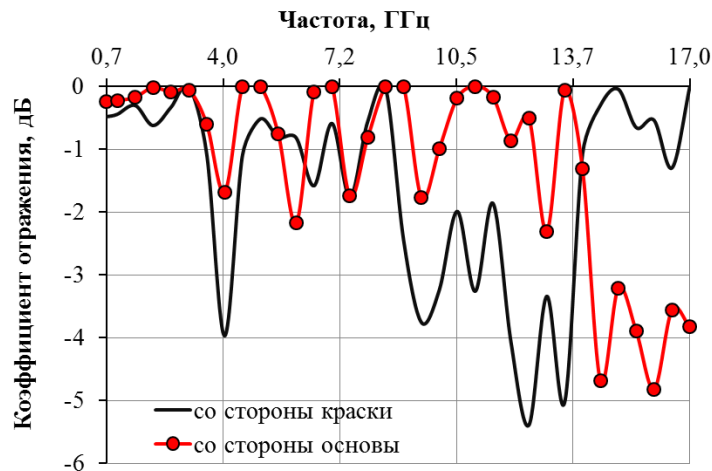
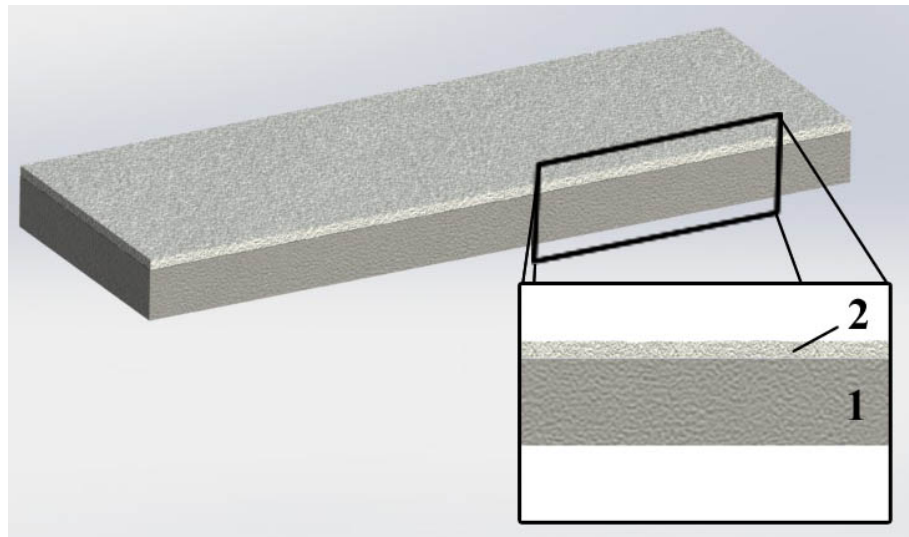


Рисунок 5.84 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на шерстяной ткани, измеренного в режиме короткого замыкания

Радиопоглощающее покрытие на основе огнезащитного состава «АгниТерм М» с добавлением порошка шунгита наносилось на иглопробивное волокно (рисунок 5.85), при измерениях коэффициента отражения располагали материал шерстяной тканью к излучателю и радиопоглощающим покрытием к излучателю.



1 – иглопробивное полотно; 2 – огнезащитный состав с добавлением порошка шунгита

Рисунок 5.85 – Внешний вид образца радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне

Радиопоглощающее покрытие на иглопробивном полотне с огнезащитным покрытием с добавлением порошка шунгита имеет равномерно уменьшающуюся частотную характеристику коэффициента передачи (от $-2,3$ дБ до $-15,4$ дБ). При этом частотная зависимость коэффициента отражения носит резонансный характер, значения коэффициента отражения изменяются в интервале $-4...-13,8$ дБ, с резонансом на частоте 8 ГГц, обусловленным слоистостью материала и волокнистой структурой основы (иглопробивного полотна). При измерениях в режиме короткого замыкания коэффициент отражения уменьшается до значения $-24,3$ дБ на частоте $3,5$ ГГц (при установке стороной радиопоглощающего состава к излучателю ЭМИ). При этом имеется резонанс на частоте 8 ГГц со значением коэффициента отражения порядка $-0,1$ дБ, обусловленный слоистой структурой материала. В диапазоне частот $9-17$ ГГц коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет $-6...-15,3$ дБ (рисунок 5.88). Такое значение коэффициента отражения обусловлено наличием в составе материала углеродных волокон, а также нанесенным на иглопробивное полотно огнезащитного состава с добавлением порошка шунгита.

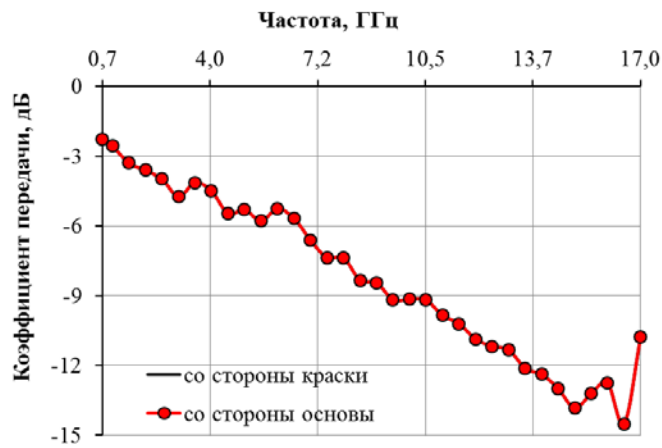


Рисунок 5.86 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне



Рисунок 5.87 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне, измеренного в режиме согласованной нагрузки



Рисунок 5.88 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения радиопоглощающего покрытия на иглопробивном полотне, измеренного в режиме короткого замыкания

5.9 Устройство для ослабления электромагнитного излучения сотовых телефонов

В [319] представлено устройство для локального экранирования пользователя (рисунок 5.89), располагающегося в непосредственной близости от беспроводного оборудования (например сотового телефона), создающего электромагнитное излучение. Устройство представлено в виде головного убора, чехла, очков или экранов, состоящих из материала с проводящими волокнами. Недостатком такого устройства является сложность изготовления экранирующего электромагнитные поля материала, а также искажение диаграммы направленности антенн сотовых телефонов.

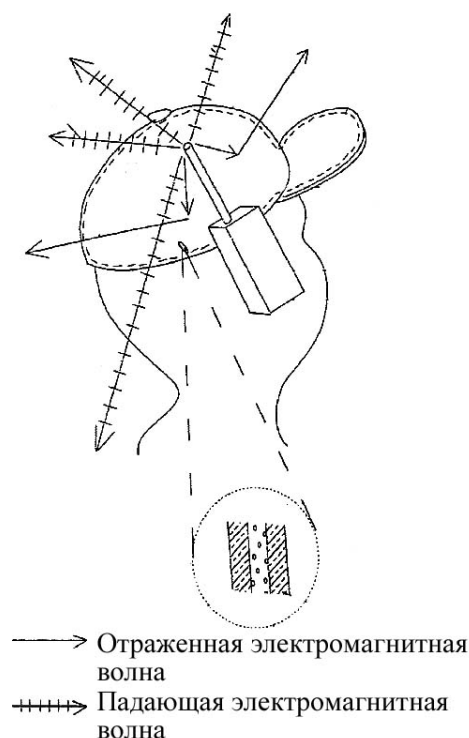


Рисунок 5.89 – Устройство для локального экранирования пользователя [319]

В работе [320] представлено устройство для защиты человека от воздействия электромагнитного поля, излучаемого сотовым телефоном, представляющее собой приспособление, снижающее уровень электромагнитного излучения, выполненное в виде маски фехтовальщика, надеваемой на голову человека, говорящего по сотовому телефону. В маске 1, представленной на рисунке 5.90, выполняют отверстия для глаз 2 и рта 3 и к ней присоединяют гибкий электрический проводник для соединения ее с системой заземления 4, электрически соединенный с шейной частью маски 5. Недостатком данного изобретения является неудобство использования в повседневной жизни человека и необходимость наличия системы заземления.

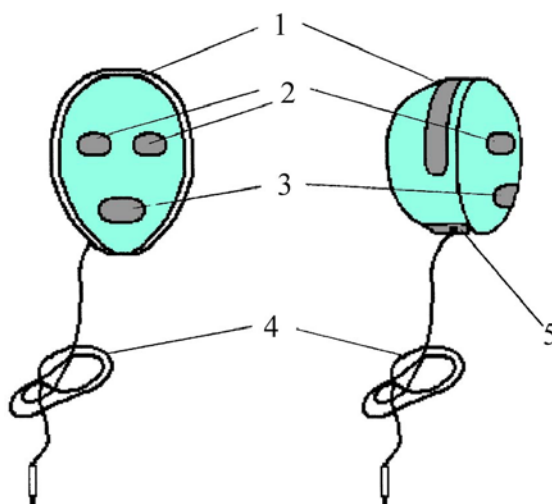


Рисунок 5.90 – Устройство для локального экранирования пользователя [320]

В работе [321] представлено средство для защиты от электромагнитного излучения, выполненное в виде вязаного полотна из гибкого многожильного токопроводящего провода с изоляционным покрытием, полотно свернутое в кольцо по размеру головы или другой части тела, где позиционируется сотовый телефон, при этом начало и конец токопроводящего провода соединены между собой контактным соединением, а величина просвета между рядами петель вязального полотна не превышает 2–6 мм (рисунок 5.91).

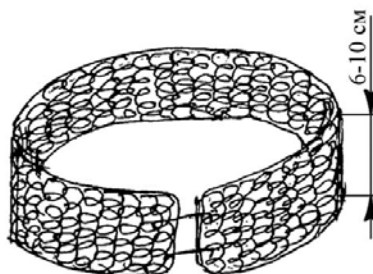


Рисунок 5.91 – Средство для защиты от электромагнитного излучения [321]

Недостатком такого средства является необходимость использования системы заземления, а также изменение диаграммы направленности антенны сотового телефона.

Разработана модель, предназначенная для защиты человека от электромагнитного поля сотового телефона путем ослабления электромагнитного излучения за счет использования многомодульной конструкции в виде головного убора, при сохранении диаграммы направленности сотового телефона. Указанная задача решается тем, что устройство содержит сменные модули, состоящие из коллоидной смеси наноструктурированного шунгита, гипса и насыщенного водного раствора хлорида кальция, заключенной в герметизированные слои, равномерно

распределенные по окружности головы человека в машинно-вязаной основе. Ослабление электромагнитного излучения в диапазоне частот 0,7... 12 ГГц одним модулем с коллоидной смесью составляет более 40 дБ, коэффициент отражения составляет -1 дБ, что меньше коэффициента отражения кожи человека, за счет чего сохраняется диаграмма направленности антенны сотового телефона. Масса устройства для ослабления электромагнитного излучения сотовых телефонов составляет 200 г.

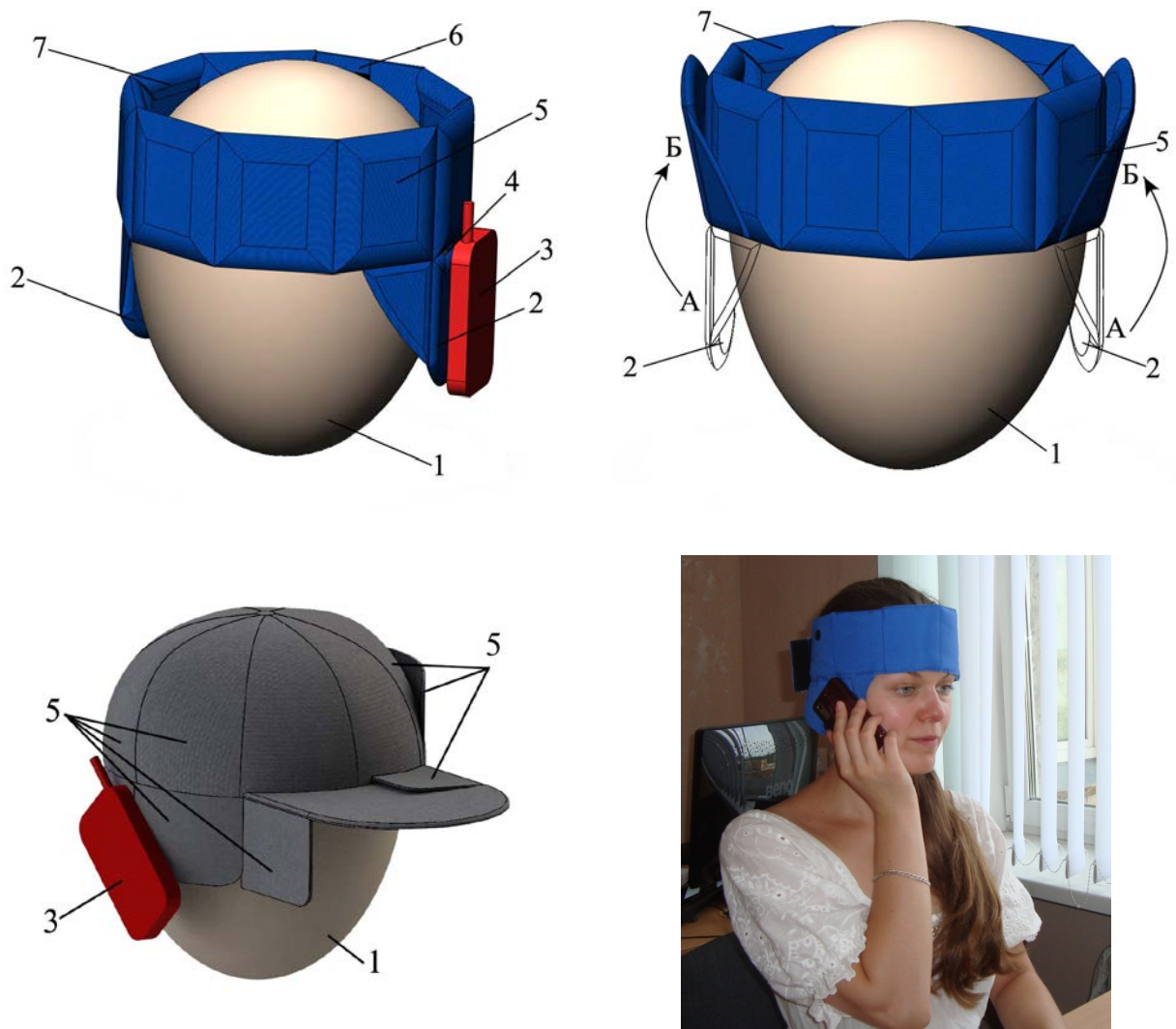


Рисунок 5.92 – Изображение устройства для ослабления электромагнитного излучения сотовых телефонов

Устройство для ослабления электромагнитного излучения сотовых телефонов (рисунок 5.92) содержит поглощающие модули 5, равномерно распределенные по окружности головы человека 1 и плотно прилегающих к ней. Каждый из них представляет собой герметезированную полиэтиленом коллоидную смесь шунгита, гипса и насыщенного водного раствора хлорида кальция. Модули находятся в отдельных отсеках машинно-вязаной основы и являются сменными за счет фиксирующей отсеки пришивной контактной

ленты 7. Устройство закрепляется на голове человека с помощью пришивной контактной ленты 6. Для свободного прохождения звуковой волны из динамика сотового телефона 3 в устройстве имеется отверстие 4 на уровне уха человека. На уровне уха человека присутствуют модули 2, которые могут принимать два положения А и Б, при разговоре человека по сотовому телефону 3 модуль 2 находится в положении А, так что он полностью закрывает ухо человека, после окончания разговора модуль можно перевести в положение Б.

Принцип действия устройства для ослабления электромагнитного излучения сотовых телефонов заключается в следующем. Использование герметизированной полиэтиленом коллоидной смеси, состоящей из порошка шунгита (40 масс. %), порошка гипса (20 масс. %), насыщенного водного раствора хлорида кальция (40 масс. %), позволяет обеспечить ослабление электромагнитного излучения сотового телефона за счет высокой диэлектрической проницаемости воды, которая не испаряется благодаря гигроскопичности хлорида кальция. Смесь сохраняет свое коллоидное состояние за счет образования гидратных оболочек между частицами гипса, вследствие чего он не кристаллизуется. В состав данной смеси также включен порошкообразный наноструктурированный шунгит, который также обладает высокой электропроводностью за счет глобулярной структуры углерода. Механизм поглощения электромагнитной энергии связан с процессом ориентационной дипольной релаксации. Наличие отверстия размером $40 \times 0,2$ мм для прохождения звуковых волн не влияет на величину ослабления электромагнитного излучения, т. к. размер меньше $\lambda/4$ рабочего диапазона частот [322].

5.10 Гибкие экраны электромагнитного излучения на основе заполнения полиэтиленовых контейнеров наноструктурированными углеродосодержащими материалами

Исследование и изготовление экранов электромагнитного излучения, обладающие гибкими свойствами, на основе углеродных структур весьма актуально ввиду технологичности и практичности использования, а также эффективных свойств поглощения. Поэтому предложены конструкции экранов электромагнитного излучения на основе шунгита и технического углерода, получаемые путем заполнения полиэтиленовых форм порошкообразными материалами [323].

Методика изготовления экранов ЭМИ включает следующие стадии (рисунок 5.93):

– приготовление углеродосодержащего порошка: помол до размера фракций не более 20 мкм; тщательная промывка в дистиллированной воде; высушивание при температуре 50 °С в сушильном шкафу;

- выбор и раскрой лавсан-полиэтиленовой пленки;
- последовательное заполнение каждого уровня порошкообразным углеродосодержащим материалом и их запаивание;
- проверка качества полученного экрана ЭМИ: прочность швов, соответствия сформированного изделия необходимым экранирующим характеристикам.



Рисунок 5.93 – Этапы процесса изготовления гибких экранов ЭМИ, заполняемых углеродосодержащим порошкообразным материалом

На рисунке 5.94 представлены внешний вид и схема гибких экранов ЭМИ, заполняемых техническим углеродом, с геометрическими размерами (см).

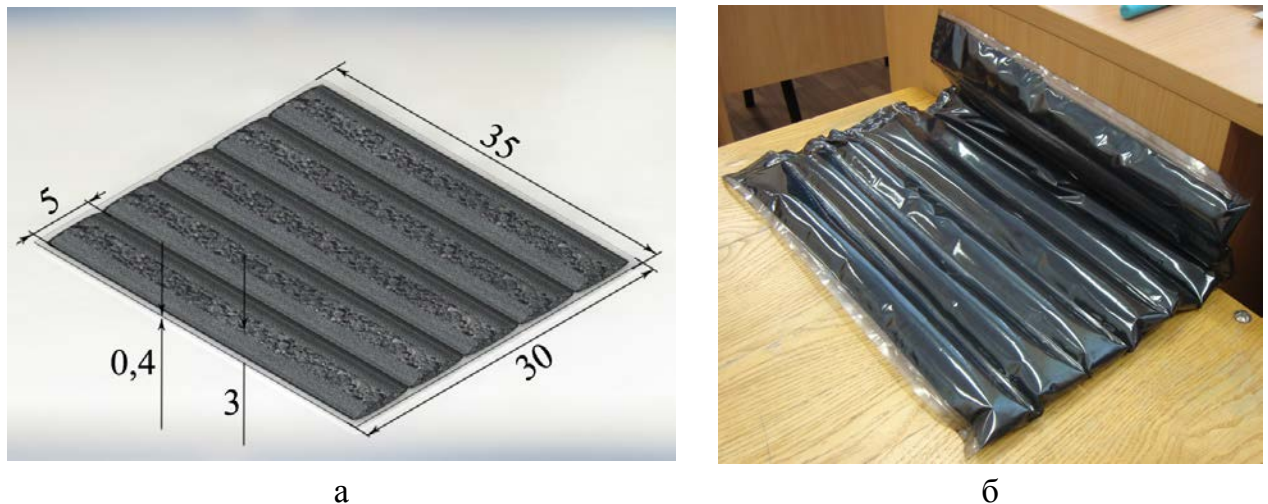


Рисунок 5.94 – Схематическое изображение (а) и внешний вид (б) экрана электромагнитного излучения на основе технического углерода

Измерения коэффициента передачи и отражения ЭМИ производилось при расположении гибкого экрана ЭМИ, заполняемого техническим углеродом, под углом 0° и 90° относительно измерительной антенны. Получено, что при расположении гибкого экрана ЭМИ, заполняемого техническим углеродом под углом 0° относительно измерительной антенны значение коэффициента передачи составляет $-3,4 \dots -14,8$ дБ в диапазоне частот $0,7-17$ ГГц. При изменении угла расположения экрана ЭМИ (90°) значение коэффициента передачи уменьшается и составляет $-14,1 \dots -35,1$ дБ в диапазоне частот $0,7-17$ ГГц (рисунок 5.101).

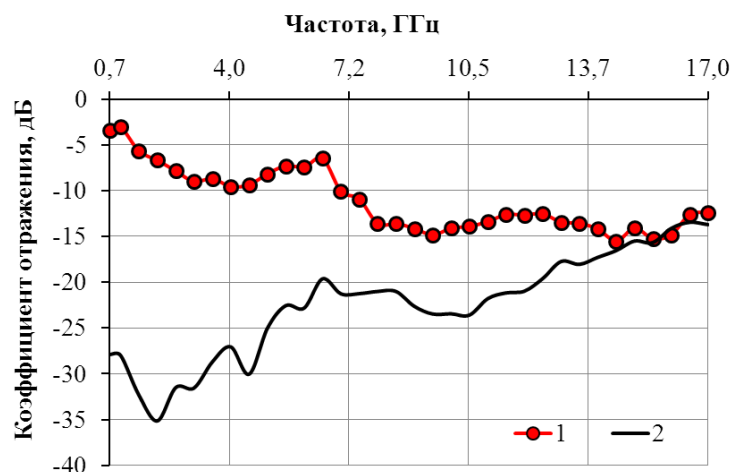


Рисунок 5.95 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи гибкого экрана ЭМИ, заполняемого техническим углеродом, располагаемого под углом 0° (1) и 90° (2) относительно измерительной антенны, в диапазоне частот $0,7 \dots 17$ ГГц

Значение коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме согласованной нагрузки, практически одинаковые при расположении экрана

ЭМИ под углом 0° и 90° относительно измерительной антенны, значения изменяются в пределе $-1,2\dots -15,6$ дБ в диапазоне частот $0,7\text{--}17$ ГГц (рисунок 5.101). Значение коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, составляет $-1,2\dots -17,3$ дБ для гибкого экрана ЭМИ, заполняемого техническим углеродом, независимо от угла расположения относительно измерительной антенны (рисунок 5.96).

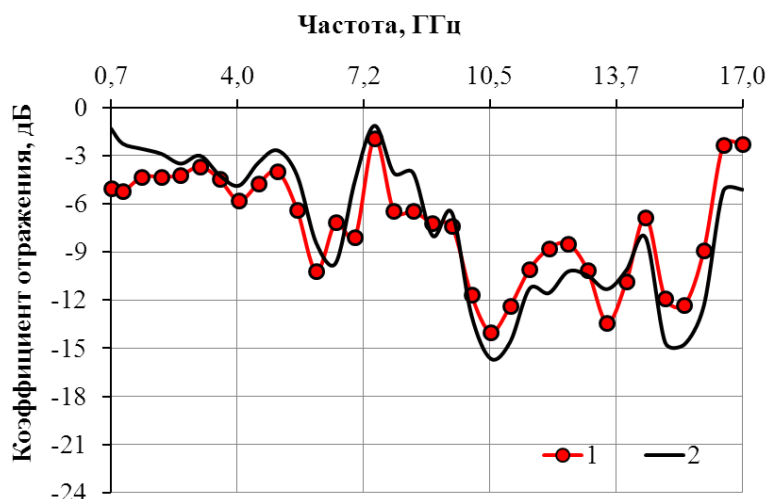


Рисунок 5.96 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки, гибкого экрана ЭМИ, заполняемого техническим углеродом, располагаемого под углом 0° (1) и 90° (2) относительно измерительной антенны, в диапазоне частот $0,7\dots 17$ ГГц

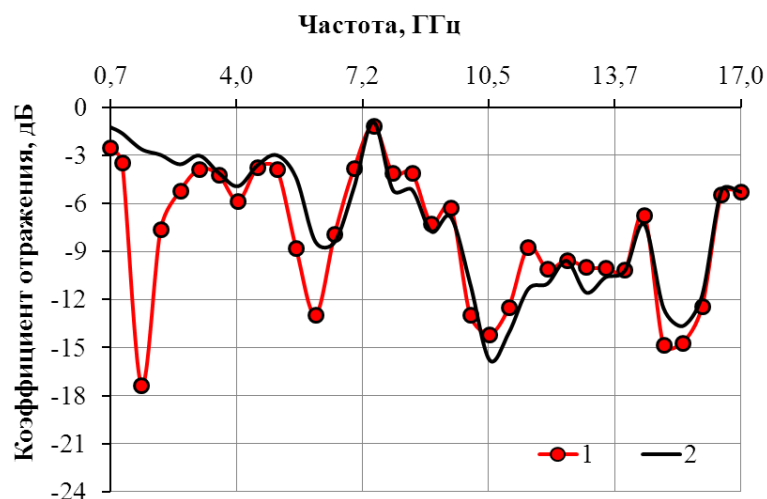


Рисунок 5.97 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания, гибкого экрана ЭМИ, заполняемого техническим углеродом, располагаемого под углом 0° (1) и 90° (2) относительно измерительной антенны, в диапазоне частот $0,7\dots 17$ ГГц

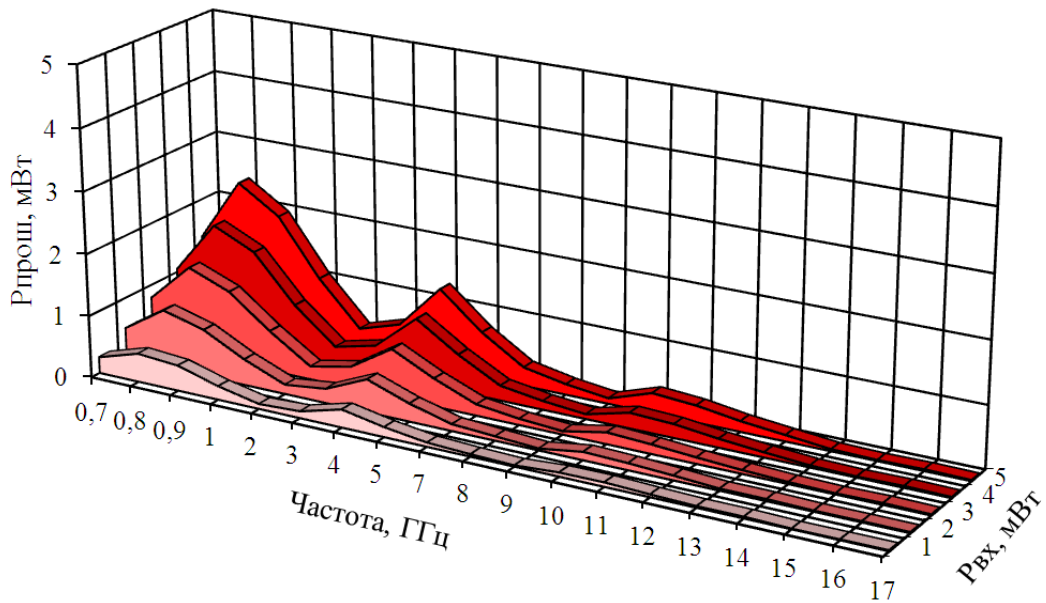


Рисунок 5.98 – График частотной зависимости уровня мощности ЭМИ, прошедшего через гибкий экран ЭМИ, заполняемый техническим углеродом, располагаемый под углом 0° относительно измерительной антенны, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

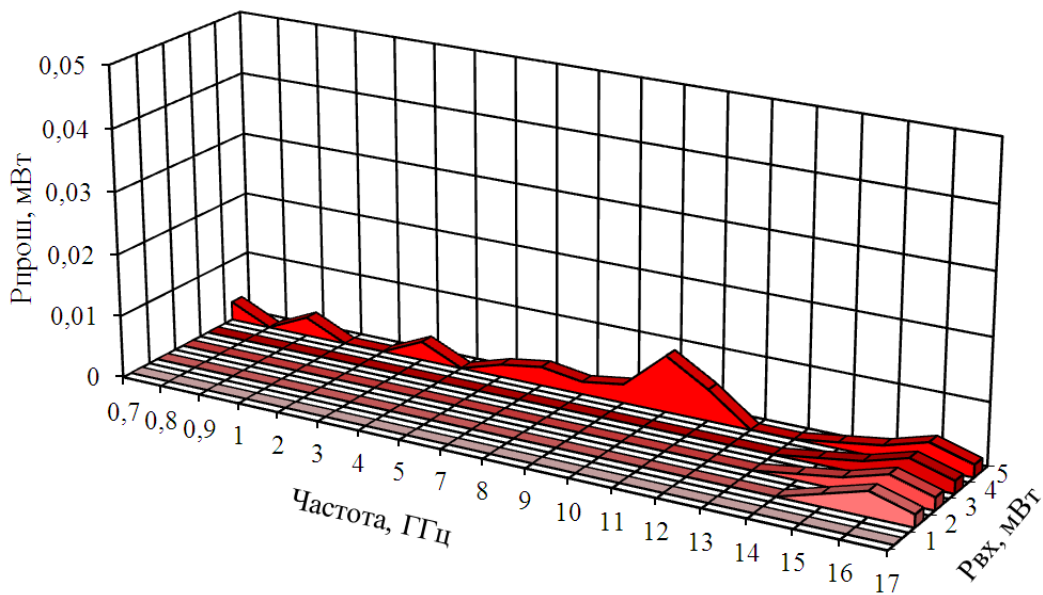


Рисунок 5.99 – График частотной зависимости уровня мощности ЭМИ, прошедшего через гибкий экран ЭМИ, заполняемый техническим углеродом, располагаемый под углом 90° относительно измерительной антенны, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

Исследования ослабления уровня мощности электромагнитного излучения, прошедшего через гибкий экран ЭМИ, заполняемый техническим углеродом, показали, что при расположении экрана под углом 0° относительно измерительной антенны уровень прошедшей мощности уменьшается более чем в 4 раза на частотах 0,7–5 ГГц. На частотах от 8 ГГц до 17 ГГц происходит

полное подавление прошедшей мощности (рисунок 5.98). При расположении гибкого экрана ЭМИ, заполняемого техническим углеродом, под углом 90° уровень прошедшей мощности подавляется во всем рассматриваемом диапазоне частот (0,7–17 ГГц).

Предложены гибкие экраны ЭМИ, заполняемые наноструктурированным шунгитом (рисунок 5.100), вес 1 м^2 экрана составляет 3,4 кг.

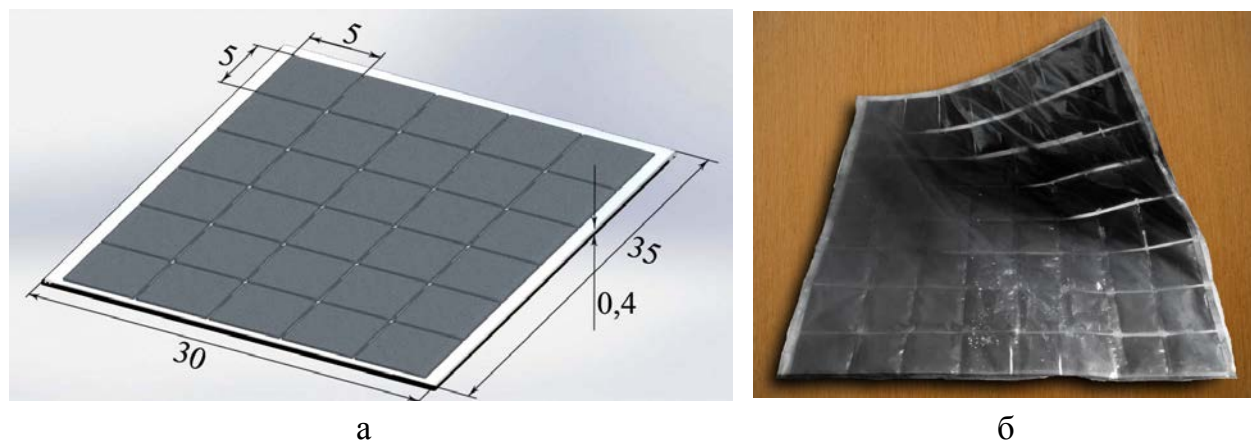


Рисунок 5.100 – Схематическое изображение (а) и внешний вид (б) гибкого засыпного экрана электромагнитного излучения на основе порошкообразного наноструктурированного шунгита

Гибкие экраны ЭМИ, заполняемые порошкообразным шунгитом, имеют коэффициент передачи $-0,8 \dots -10,8$ дБ, коэффициент отражения $-5,1 \dots -11,1$ дБ в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц. Коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет $-0,5 \dots -4,8$ дБ в диапазоне частот 0,7... 3 ГГц и $-4,4 \dots -13,8$ дБ в диапазоне 3,5... 17 ГГц (рисунок 5.101 – 5.103).

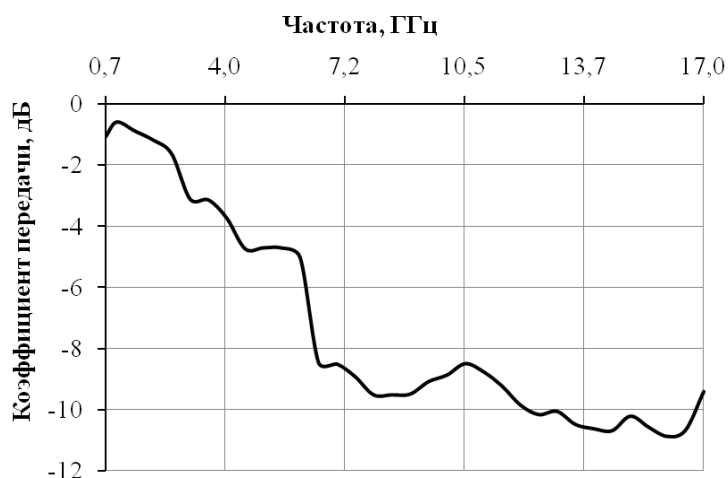


Рисунок 5.101 – Графики частотной зависимости коэффициента передачи гибкого экрана ЭМИ, заполняемого порошкообразным шунгитом, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

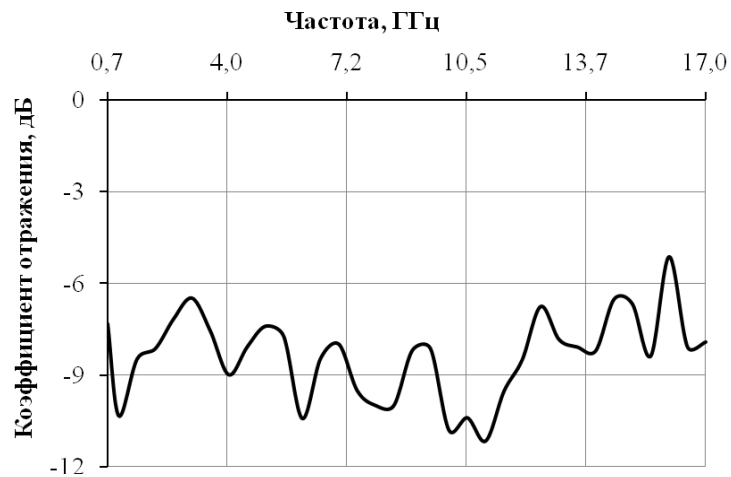


Рисунок 5.102 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ гибкого экрана ЭМИ, заполняемого порошкообразным шунгитом, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

Измерения уровня мощности, проходящей через гибкий экран ЭМИ, заполняемый порошкообразным шунгитом, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц, показали, что на частотах 0,7... 6 ГГц уровень мощности уменьшается в 2 раза. На частоте выше 7 ГГц уровень прошедшей мощности снижается до 0,02 мВт при прошедшей мощности в 1–2 мВт, до 0,06 мВт при прошедшей мощности, равной 3 мВт, до 0,07 мВт при прошедшей мощности, равной 4–5 мВт (рисунок 5.104).

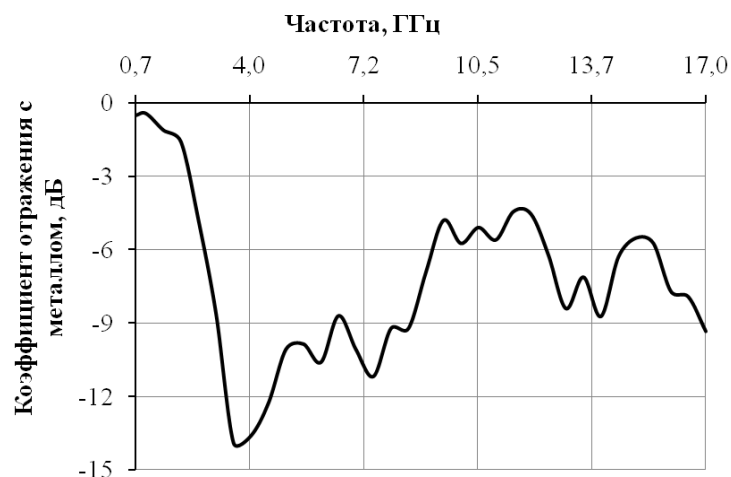


Рисунок 5.103 – Графики частотной зависимости коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме короткого замыкания, гибкого экрана ЭМИ, заполняемого порошкообразным шунгитом, в диапазоне частот 0,7... 17 ГГц

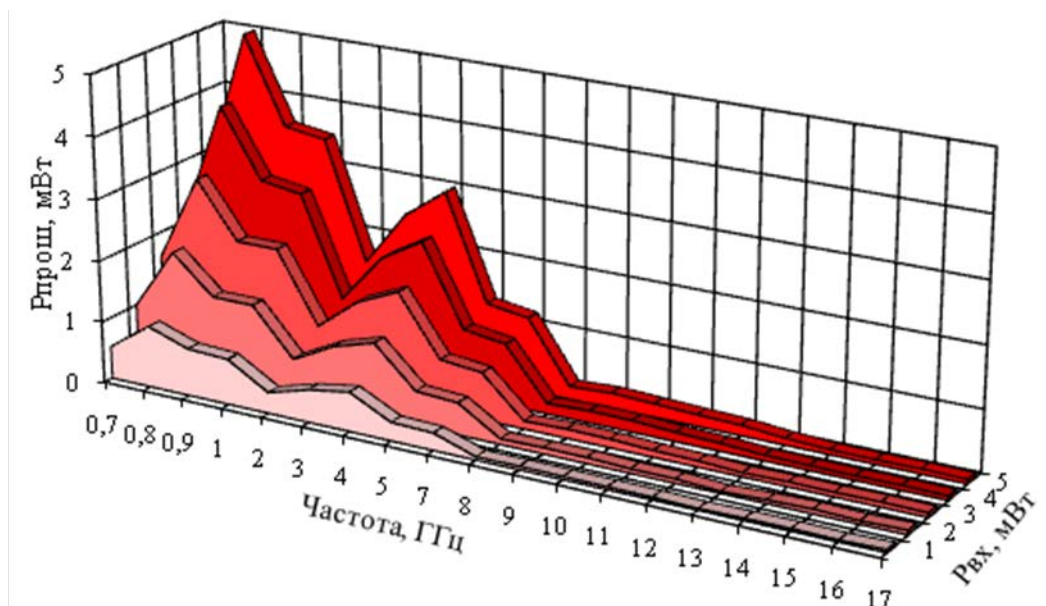


Рисунок 5.104 – График частотной зависимости уровня мощности ЭМИ, прошедшего через гибкий засыпной экран ЭМИ на основе порошка шунгита

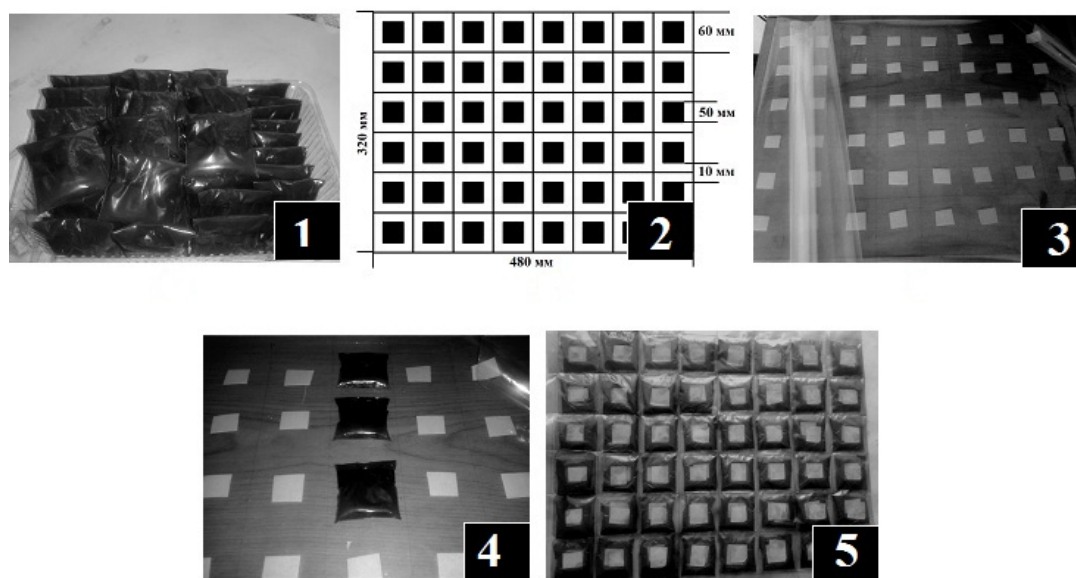
Данная конструкция экрана обладает низкими массогабаритными параметрами, гибкостью и прочностью. За счет наличия проводящего порошка шунгита в каждой ячейке конструкции обеспечиваются экранирующие ЭМИ характеристики, ослабление ЭМИ уменьшается более чем в 3 раза на частотах выше 7 ГГц, отражение, измеренное в режиме короткого замыкания, уменьшается в 5 раз на частотах свыше 3,5 ГГц. Гибкие углеродсодержащие экраны можно использовать для снижения уровня помех создаваемых оборудованием, работающим в диапазонах свыше 4 ГГц и для экранирования специальных помещений.

5.11 Метод индивидуальной сборки с использованием клеевых основ для гибких конструкций защитных экранов электромагнитного излучения на основе углеродсодержащих порошковых наполнителей

Известны конструкции экранов электромагнитного излучения (ЭМИ), изготовленные в виде засыпных конструкций, путем заполнения различных форм порошкообразным материалом либо смесью материалов с диэлектрическими, магнитными и резистивными свойствами [324]. По сравнению с конструкциями экранов ЭМИ на основе порошковых материалов в различных коллоидных связующих, а также посредством спекания используемых порошковых композитов, засыпные конструкции позволяют снизить затраты на их производство и обеспечить требуемые экранирующие характеристики в заданном диапазоне частот, путем варьирования состава порошковых смесей и формируемой толщины засыпной конструкции. Однако

для таких экранов характерна большая масса, жесткость конструкций и, как следствие, сложность формирования экранов ЭМИ большой площади.

Порошковый наполнитель упаковывался в полиэтиленовые ячейки размером 5×5 см, которые размещались по определенной схеме на поверхности двухслойного лавсан-полиэтиленового полотна посредством клейкой основы на расстоянии 1 см друг от друга, после чего покрывались вторым слоем лавсан-полиэтиленового полотна (рисунок 5.105). Сформированные конструкции пропаявались по перпендикулярным направляющим, образуя ячейки 6х6 см, заполненные одним из типов порошкового наполнителя: техническим углеродом (образец 1) и активированным углем (образец 2). Полученные конструкции отличаются гибкостью, низкой массой (масса конструкции площадью 1 м² имеет массу порядка 1200 г), возможностью формирования конструкций требуемой формы и размеров [325].



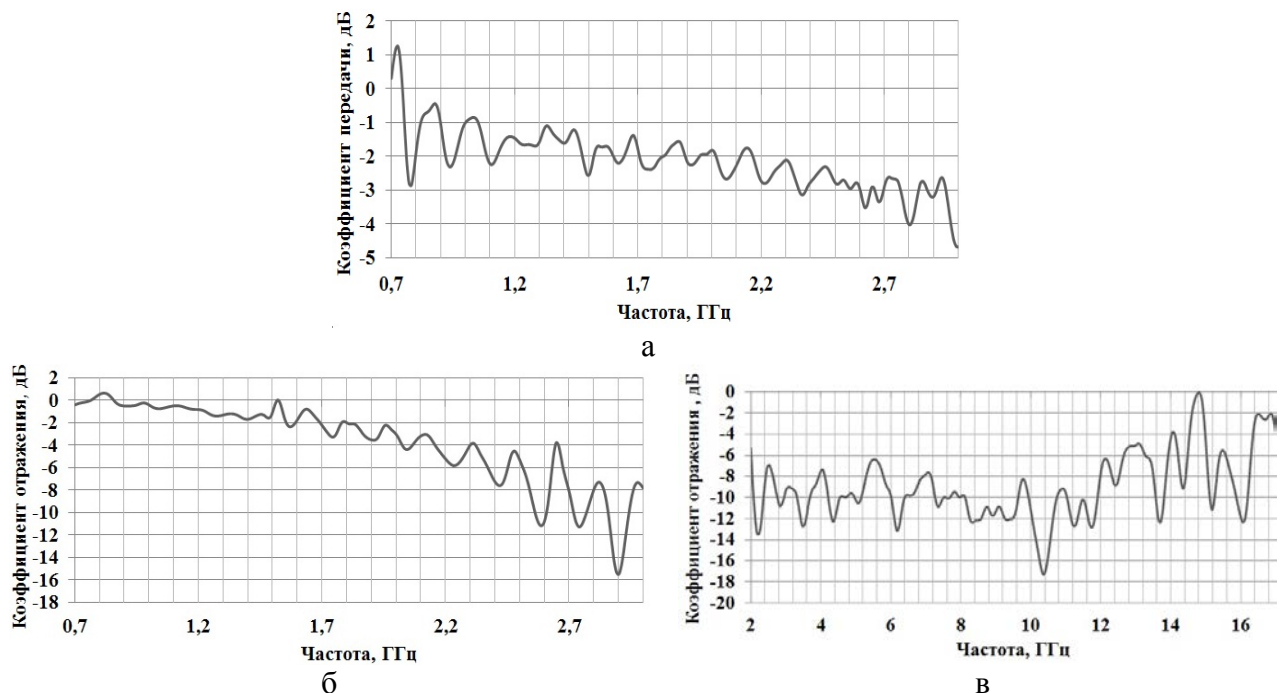
**1 – расфасовка порошкового материала в полиэтиленовых ячейках;
2 – схема размещения ячеек на полотне из лавсан-полиэтиленовой пленки;
3 – размещение клеевых элементов конструкции; 4 – закрепление ячеек с порошковым наполнителем на полотне; 5 – внешний вид образца гибкой конструкции экрана ЭМИ**

Рисунок 5.105 – Этапы формирования гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе порошковых материалов

Для измерения коэффициентов передачи и отражения конструкций экранов ЭМИ использовался панорамный измеритель коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01...18, работающий по принципу отдельного выделения и непосредственного детектирования уровней падающей и отраженной волн. Рабочий диапазон частот панорамного измерителя 0,01...18 ГГц. Измерения выполнялись в автоматическом режиме. Для задания начальных параметров

измерений (диапазона частот, вида измеряемого параметра) и систематизации его результатов использовалось специальное программное обеспечение. Осуществлялась калибровка, во время проведения которой устанавливался оптимальный уровень мощности для работы детекторов измерителя. Относительная погрешность проводимых измерений составляет $\pm 1\%$. Измерения параметров проводились на частотах диапазона 0,7...18 ГГц. ЭМИ данного частотного диапазона сопровождается работой систем мобильной связи, радиолокационных станций, средств вычислительной техники. При измерениях в пределах диапазона 0,7...3 ГГц значения частот изменялись с шагом 0,009 ГГц, а в пределах диапазона 3...17 ГГц – с шагом 0,063 ГГц. Измерения параметров на каждой из частот проводились трехкратно.

Результаты измерений разработанных гибких конструкций экранов ЭМИ на основе углеродсодержащих порошковых материалов показали, что при заполнении ячеек гибкого экрана ЭМИ техническим углеродом значение коэффициента передачи в диапазоне частот 0,7...3,0 ГГц составляет $-1,5...-4,0$ дБ при коэффициенте отражения ЭМИ $-6,0...-12,0$ дБ ($-2,0...-10,0$ дБ в режиме короткого замыкания) (рисунок 5.106).



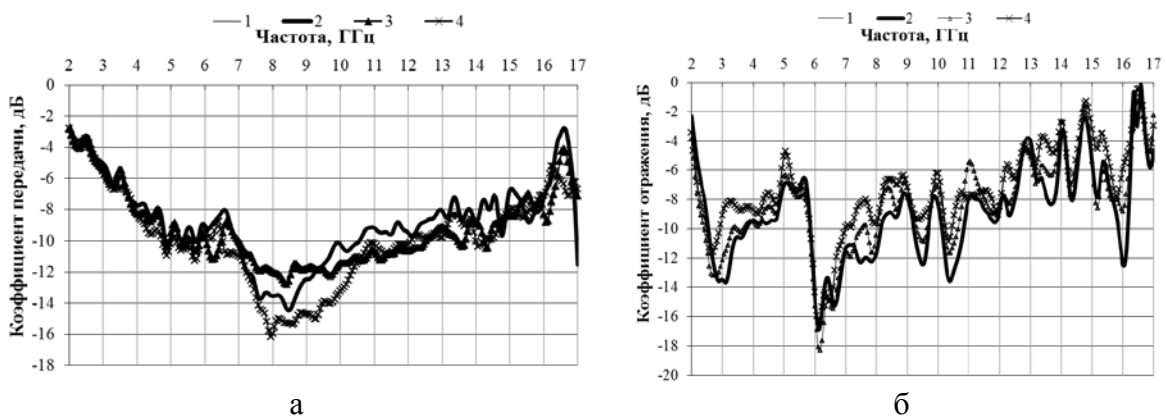
а – коэффициент передачи, б – коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания в диапазоне частот 0,7...3,0 ГГц; в – коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания в диапазоне частот 2...17,0 ГГц

Рисунок 5.106 – Частотные характеристики гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе порошковых материалов

С ростом частоты в диапазоне 2,0...17,0 ГГц наблюдается снижение величины коэффициента передачи на 3,0...7,0 дБ: коэффициент передачи составляет порядка -2,0...-7,0 дБ при коэффициенте отражения ЭМИ -5,0...-18,0 дБ (в режиме короткого замыкания коэффициент отражения находится в пределах -2,0...-14,0 дБ, причем на частотах 5,0...12,0 ГГц наблюдается резонанс частотной характеристики).

Для увеличения поглощающей способности сформированных конструкций каждая из ячеек сформированной конструкции инъекционно заполнялась диэлектрическим водным раствором в три этапа по 1, 2, 3 мл.

Результаты измерений разработанных гибких конструкций экранов ЭМИ на основе углеродсодержащих порошковых материалов показали, что при инъекционном 3-х этапном введении водного раствора в объем каждой ячейки модуля, наблюдается резонанс характеристики коэффициента передачи ЭМИ в пределах -1...-5 дБ при коэффициенте отражения ЭМИ -0,5...-5,5 дБ. С ростом частоты в диапазоне 2...17 ГГц наблюдается увеличение коэффициента передачи ЭМИ в пределах -4...-16 дБ с максимальными значениями -14...-16 дБ при введении 3 мл раствора в каждую ячейку модуля. При этом коэффициент отражения ЭМИ в режиме короткого замыкания находится в пределах -2...-16 дБ (-2...-10 дБ при введении раствора в каждую ячейку модуля в объеме 3 мл) (рисунок 5.107).

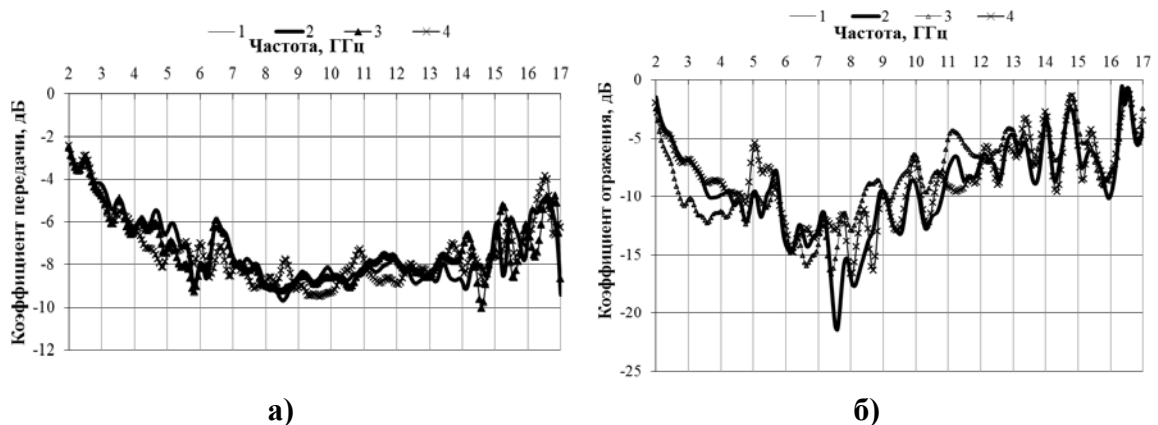


1 – сухой композит; 2 – композит с инъекцией объемом 1 мл / ячейку;
3 – композит с инъекцией объемом 2 мл / ячейку; 4 – композит с инъекцией
объемом 3 мл / ячейку

а – коэффициент передачи, б – коэффициент отражения

Рисунок 5.107 – Частотные характеристики насыпных композиционных модулей на основе композита типа «технический углерод- TiO_2 » в диапазоне частот 2,0...17 ГГц

При использовании насыпного композита в комбинации «технический углерод-вермикулит» в диапазоне 0,7...2 ГГц значение коэффициента передачи оставляет $-40...-44$ дБ при значениях коэффициента отражения ЭМИ $-2,0...-10,0$ дБ ($-1...-3,5$ дБ в режиме короткого замыкания). При инъекционном 3-х этапном введении водного раствора в объем каждой ячейки модуля, наблюдается резонанс характеристики коэффициента передачи ЭМИ в пределах $-1...-5$ дБ при коэффициенте отражения ЭМИ $-2...-14$ дБ ($-0,5...-5$ дБ в режиме короткого замыкания). С ростом частоты в диапазоне 2...17 ГГц наблюдается увеличение коэффициента передачи ЭМИ в пределах $-2,5...-9,0$ дБ, с незначительными колебаниями значений в данном пределе независимо от количества введенного раствора. При этом коэффициент отражения ЭМИ в режиме короткого замыкания находится в пределах $-2...-20$ дБ (рисунок 5.108).



1 – сухой композит; 2 – композит с инъекцией объемом 1 мл / ячейку;
 3 – композит с инъекцией объемом 2 мл / ячейку; 4 – композит с инъекцией
 объемом 3 мл / ячейку
 а – коэффициент передачи, б – коэффициент отражения

Рисунок 5.108 – Частотные характеристики насыпных композиционных модулей на основе композита типа «технический углерод-вермикулит» в диапазоне частот 2,0...17 ГГц

Исследовано влияние состава насыпного композита на основе углеродосодержащих порошковых материалов в составе модулей с псевдопирамидальной поверхностью для экранов ЭМИ на характеристики экранирования электромагнитного излучения в диапазоне частот 0,3...17 ГГц. Предложена методика формирования модулей на базе ячеек с насыпным композитом, позволяющая формировать псевдопирамидальную поверхность, что позволяет увеличить общую эффективность экранирования ЭМИ, разработанными модулями с насыпными композитами за счет снижения

отражения ЭМИ от поверхности образца и дополнительного рассеяния падающих электромагнитных волн активной поверхностью. Падая на такую поверхность, ЭМВ многократно отражается и теряет значительно больше энергии, чем при падении на ровную поверхность. Использование в составе насыпного композита вермикулита позволяет снизить общую массу модуля, в частности при введении инъекций раствора. Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные модули с насыпными композитами для электромагнитного экранирования СВЧ-источников, обеспечения экологической защиты пользователей ПК, обслуживающего персонала медицинских и промышленных установок.

5.12 Методика создания гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе влагосодержащего технического углерода

Предлагаемая конструкция базового модуля экрана ЭМИ, состоит из следующих элементов:

- порошкообразный технический углерод;
- жидкостный наполнитель (вода с добавками, позволяющие получать необходимые экранирующие характеристики и режимы эксплуатации экрана ЭМИ);
- армирующее полотно (необходимо для закрепления слоя влагосодержащего порошкообразного технического углерода и обеспечения гибкости полученной конструкции), в качестве которой используется машинно-вязанное полиакрилонитриловое (ПАН) полотно толщиной 1,5 мм или целлюлозное пористое полотно толщиной до 3 мм;
- герметизирующий материал, предотвращающий испарение влаги (полиэтиленовая пленка).

Размер базового модуля может составлять до 50×50 см. Для создания экранов ЭМИ большой площади они легко могут быть соединены внахлест разъемным или неразъемным соединением (рисунок 5.109).

Технологический процесс изготовления базового модуля гибкого экрана ЭМИ включает следующие стадии (рисунок 5.110):

1. Определение требуемых экранирующих свойств экрана ЭМИ и подбор в соответствии с ними типа порошкообразного материала и жидкостного наполнителя.
2. Определение массы сухого порошкообразного материала и жидкостного наполнителя.
3. Приготовление жидкостного наполнителя.
4. Помещение порошкообразного материала в оборудование со смешивающим механизмом.

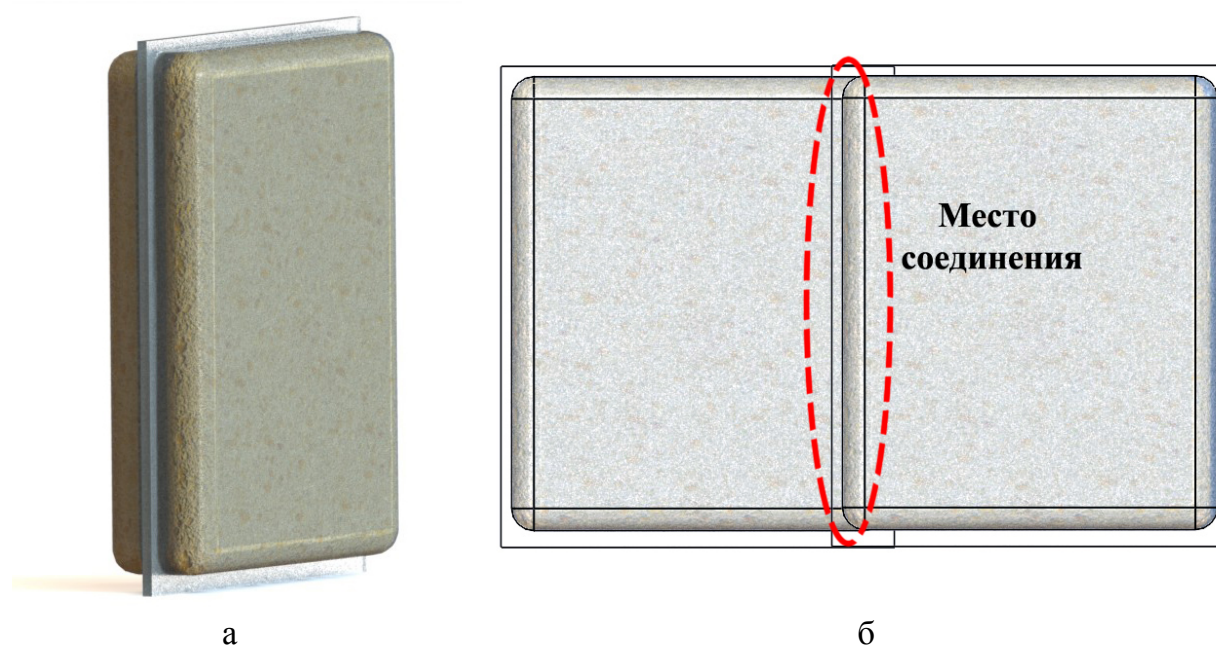


Рисунок 5.109 – Базовый модуль (а) и схема крепления нескольких базовых модулей для гибких влагосодержащих экранов большой площади (б)

5. Постепенное добавление жидкостного наполнителя до получения требуемого влагосодержания при постоянном перемешивании порошкообразного материала для равномерного распределения в нем влаги.

6. Выдержка пропитанного влагосодержащего материала в закрытом оборудовании в течение часа для равномерного распределения в нем влаги.

7. Нанесение равномерным слоем (толщиной до 1 мм) влагосодержащего порошкообразного материала на армирующее полотно (толщиной до 1,5 мм).

8. Герметизация сформированной конструкции полиэтиленовой пленкой путем сварки пленки с одновременной откачкой воздуха. При герметизации подготовленная основа помещается между двумя слоями герметизирующего материала и производится сварка герметизирующих слоев между собой по периметру. Одновременно с герметизацией производится откачка воздуха из базового модуля с использованием компрессора.

9. Проверка качества изготовления экрана ЭМИ (качество герметизации и соответствие экранирующих характеристик требуемым величинам).

Достоинством предлагаемой технологии является использование существующего оборудования легкой промышленности без разработки и применения специализированных устройств.

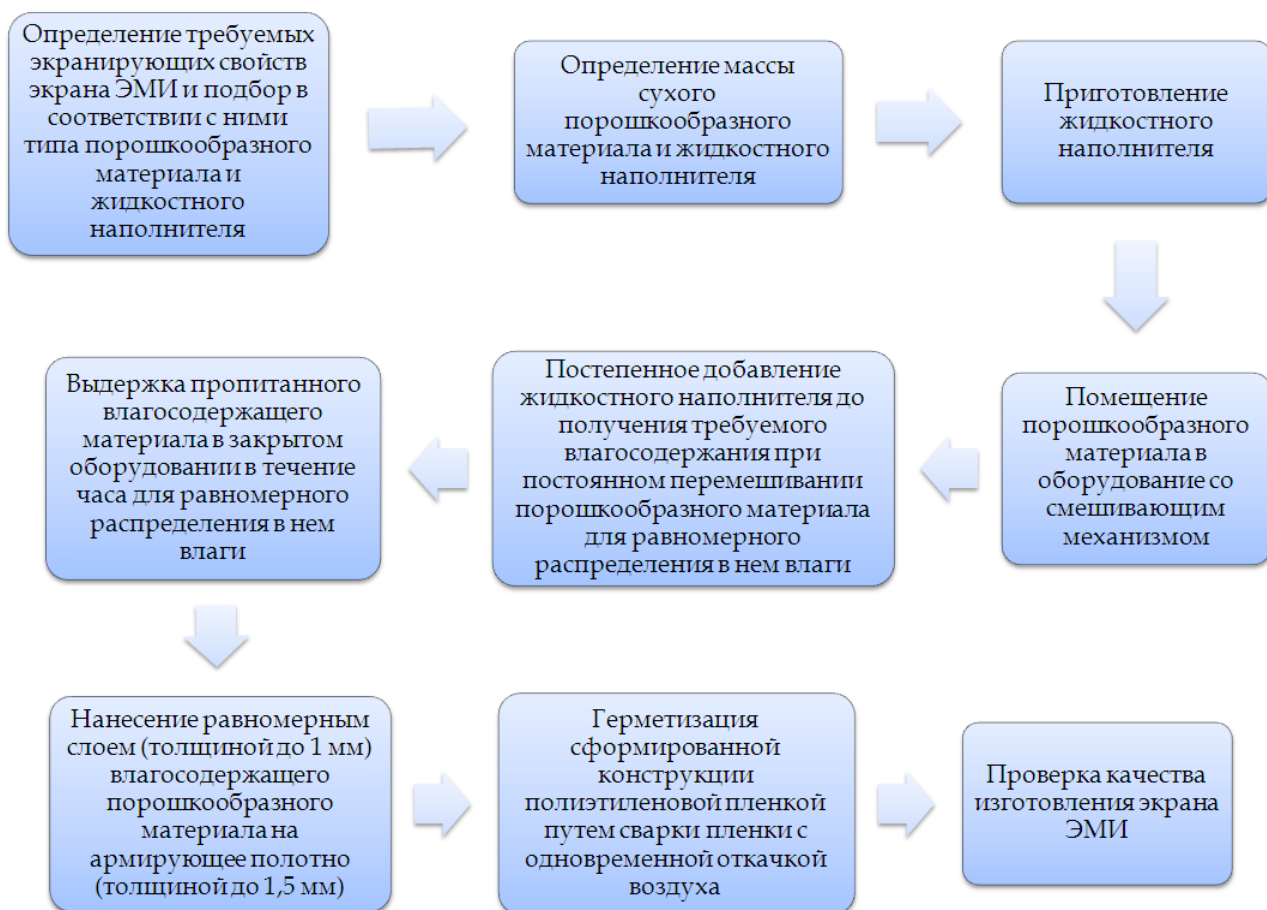


Рисунок 5.110 – Этапы процесса изготовления гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе влагосодержащего технического углерода

На рисунке 3.10 представлен внешний вид модуля экрана электромагнитного излучения на основе гибкого эластичного пенополиуретана, пропитанного водным раствором CaCl_2 с техническим углеродом, закрепленного в полиэтилен-лавсановой пленке. Вес 1 м^2 такого экрана электромагнитного излучения составляет 2,1 кг. Так же использовался дополнительный слой отражающей теплоизоляции (пенофол). Пенофол обладает рядом полезных свойств: низкая стоимость, экологичность, шумоизоляция, высокое теплосоппротивление, не поглощает влагу. Конструктивно пенофол представляет собой комбинированный материал, состоящий из двух или более слоев: слой вспененного полиэтилена, с одной или двух сторон покрытый алюминиевой фольгой высокого качества. Пенофол имеет высокое сопротивление теплопередаче, что обусловлено низким коэффициентом теплопроводности вспененного полиэтилена, благодаря большому количеству замкнутых пор и высокой отражающей способности полированной, химически чистой алюминиевой фольги. Пенофол широко используется в конструкциях стен, перегородок, крыш, полов в роли утеплителя, паро- и звукоизоляции.

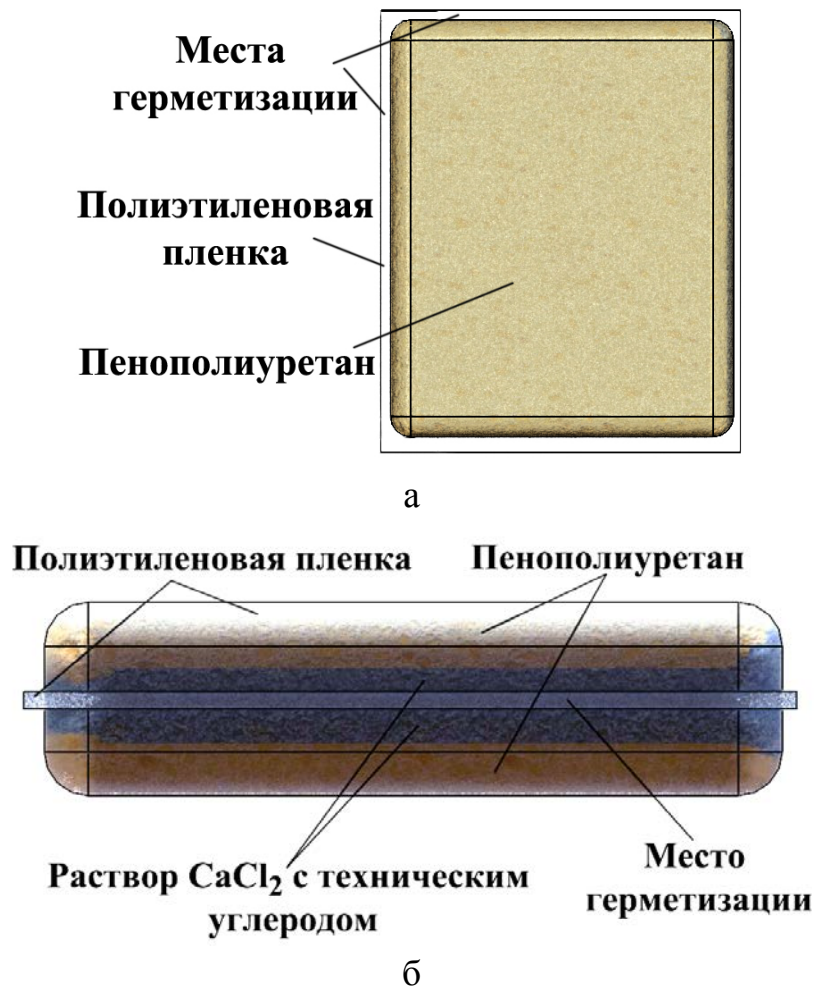
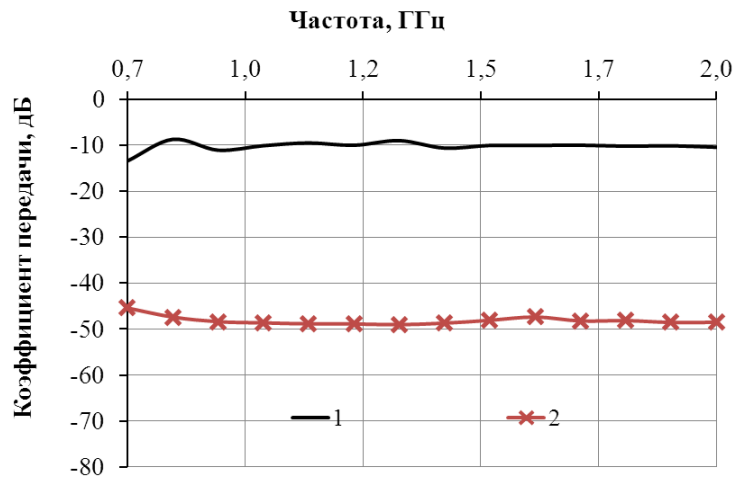
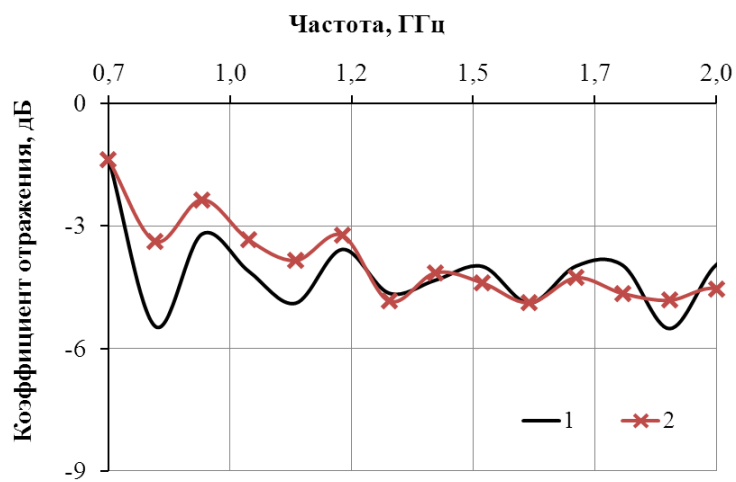


Рисунок 5.111 – Внешний вид модуля гибких конструкций экрана электромагнитного излучения на основе эластичного пенополиуретана, пропитанного водным раствором CaCl_2 с техническим углеродом

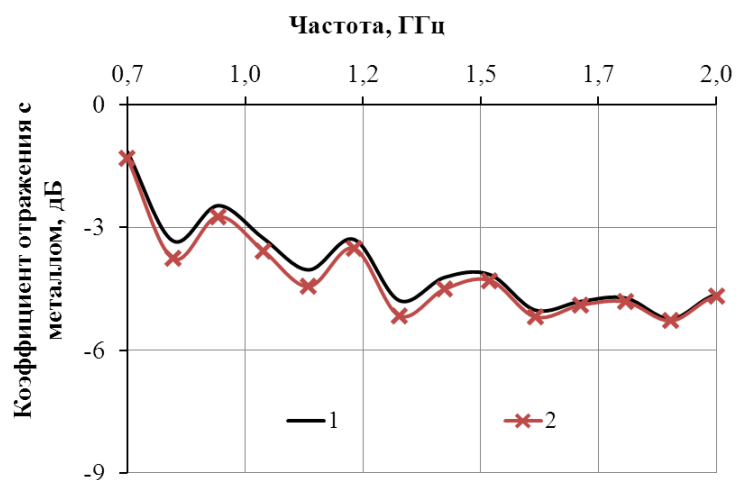
На рисунке 5.112 представлены частотные зависимости коэффициентов передачи и отражения для данной конструкции в диапазоне частот 0,7–2 ГГц. Коэффициент передачи составляет –10 дБ, при расположении за исследуемым образцом листа пенофола коэффициент передачи уменьшается до значений –45... –50 дБ в диапазоне частот 0,7–2 ГГц. Коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания и в режиме согласованной нагрузки, в диапазоне частот 0,7–2 ГГц имеет практически одинаковые значения (–1... –6,5 дБ).



а



б



в

Рисунок 5.112 – Частотные характеристики коэффициента передачи ЭМИ (а), коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б) и короткого замыкания (в), гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе влагосодержащего технического углерода (1) с пенофолом (2) в диапазоне частот 0,7–2 ГГц

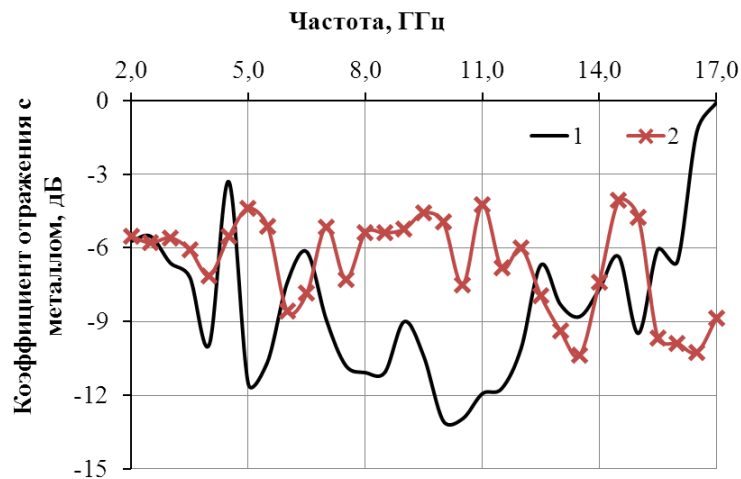
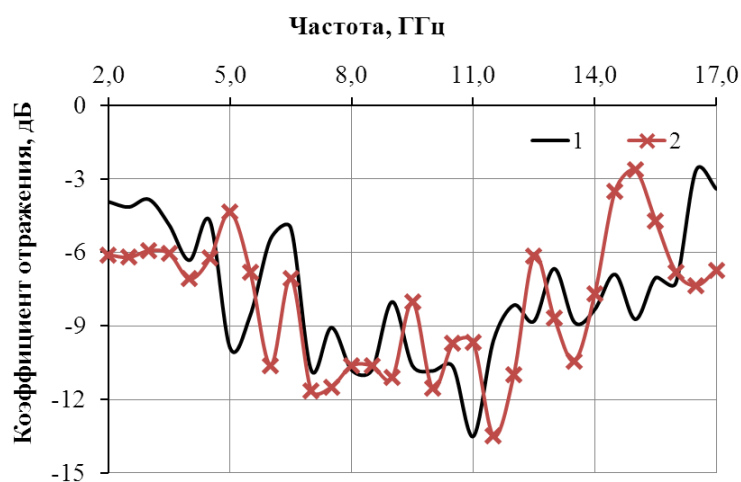
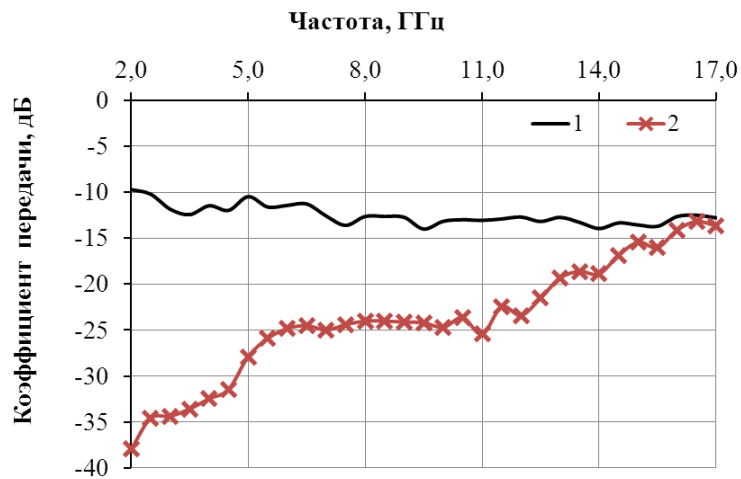


Рисунок 5.113 – Частотные характеристики коэффициента передачи ЭМИ (а), коэффициента отражения ЭМИ, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б) и короткого замыкания (в) гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе влагосодержащего технического углерода (1) с пенофолом (2) в диапазоне частот 2–17 ГГц

Коэффициент передачи в диапазоне частот 2–17 ГГц для экрана электромагнитного излучения на основе гибкого эластичного пенополиуретана, пропитанного водным раствором CaCl_2 с техническим углеродом составляет $-9,7 \dots -14$ дБ, при расположении листа пенофола за исследуемым экраном, коэффициент передачи уменьшается до значений $-13 \dots -38$ дБ. Коэффициент отражения, измеренный в режиме согласованной нагрузки, составляет $-2,6 \dots -13,5$ дБ с установкой листа пенофола и без него. Коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет $-0,1 \dots -13$ дБ. При установке за экраном листа пенофола коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, составляет $-4 \dots -10$ дБ в диапазоне частот 2–17 ГГц.

Заключение

На основе исследований коэффициентов отражения и передачи электромагнитного излучения композиционных материалов, шунгита и технического углерода, возможно создание конструкций экранов электромагнитного излучения, обладающих разными свойствами (гибкость, легковесность и др.).

Модификация прошкообразного наноструктурированного шунгита термообработкой приводит к образованию ортоклаза с содержанием до 13 % при термообработке в вакууме (900 °С); до 21 % при термообработке в атмосфере хлорида аммония (900 °С); до 68 % при термообработке на воздухе (900 °С), сохранению содержания фуллеренов при термообработке в вакууме и выгоранию углерода при термообработке в среде хлорида аммония и на воздухе. Экранирующие характеристики образцов наноструктурированного шунгита, подвергнутых термообработке, показывают, что коэффициент передачи электромагнитной энергии снижается с –20 дБ до –5 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц для всех порошков шунгита, подвергнутых термообработке, коэффициент отражения снижается с –2 дБ до –6 дБ при термообработке на воздухе и в вакууме.

Порошки термообработанного при температуре 900 °С шунгита характеризуются значением коэффициента спектральной яркости 0,03... 0,07 отн. ед., что позволяет рекомендовать синтезированный материал для скрывания конструктивных особенностей объектов на фоне черноземных и супесчаных почв.

На основе коллоидных смесей, содержащих наноструктурированный шунгит, можно создавать экраны ЭМИ путем введения в состав таких смесей хлорида кальция (CaCl_2) и сульфата кальция (CaSO_4), смесь которых обеспечивает сохранение коллоидного состояния более 20 суток. Коэффициент передачи коллоидных шунгитосодержащих смесей составляет более 40 дБ, коэффициент отражения увеличивается при увеличении концентрации раствора хлорида кальция (CaCl_2), при массовой доле 15 % водного раствора CaCl_2 коэффициент отражения составляет –5,6... –6 дБ. Коллоидные смеси на основе наноструктурированного шунгита и гипса, введенные в состав насыщенных водных растворов CaCl_2 и MgCl_2 , обеспечивают ослабление электромагнитного излучения более 35 дБ, коэффициент отражения изменяется в пределах –5,3... –5,9 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц.

При добавлении порошка шунгита и технического углерода в состав красок и клеев возможно создание экранов ЭМИ на различных основаниях (целлюлоза, тканые и волокнистые материалы, полиэтилен) различных форм (плоские и с геометрическими неоднородностями). Экраны ЭМИ

с геометрически неоднородной поверхностью на основе огнестойких красок с добавками токопроводящих порошков имеют коэффициент отражения, измеренный в режиме короткого замыкания, порядка $-0,1 \dots -12$ дБ. Конструкции экранов ЭМИ, основанные на нанесении огнестойкой краски с добавлением токопроводящих порошков на слоистую структуру, состоящую из вспененного полиэтилена, покрытого алюминиевой фольгой, обеспечивают коэффициент передачи менее -20 дБ и коэффициент отражения порядка $9-10$ дБ в диапазоне частот $8-15$ ГГц. При этом воздействие открытого пламени на поверхность углеродосодержащих огнестойких красок приводит к образованию до 63% ортоклаза, до 4% поликристаллического кремния и наблюдается сгорание углерода на воздухе. Коэффициент передачи электромагнитной энергии увеличивается с -9 дБ до $-6,9$ дБ, после воздействия открытого пламени, коэффициент отражения уменьшается с -4 дБ до -9 дБ.

Пропитка порошков углеродосодержащих материалов на основе технического углерода, шунгита, активированного угля и графита дистиллированной водой обеспечивает отражение -4 дБ в диапазоне частот $8-12$ ГГц. Введение водосодержащих растворов в межпорошковое пространство технического углерода позволяет в зависимости от состава раствора формировать экраны электромагнитного излучения с эффективностью ослабления до -40 дБ и коэффициентов отражения -7 дБ в диапазоне частот $8-12$ ГГц при толщине экрана до 3 мм.

Создание гибких экранов электромагнитного излучения на основе покрытий волокнистых материалов углеродосодержащими смесями имеют коэффициент отражения в режиме короткого замыкания $-6 \dots -15,3$ дБ, коэффициент передачи изменяется в пределах от $-2,3$ дБ до $-15,4$ дБ в диапазоне частот $9-17$ ГГц.

Модули гибких конструкций экранов электромагнитного излучения на основе водосодержащего технического углерода и армирующих полотен (трикотаж, целлюлозы) толщиной до 3 мм и герметизирующей полиэтилен-лавановой пленки обеспечивают ослабление электромагнитного излучения до 30 дБ, при этом коэффициент отражения составляет -10 дБ в диапазоне частот $0,7-17$ ГГц.

Предложенные экраны электромагнитного излучения могут использоваться в военной отрасли, для скрытия объектов, в промышленности, для уменьшения электромагнитных помех и обеспечения электромагнитной совместимости оборудования, для защиты здоровья рабочего персонала от вредного электромагнитного излучения.

Литература

1. Марков, Г.Т. Возбуждение электромагнитных волн / Г.Т. Марков, А.Ф. Чаплин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Радио и связь, 1983. – 296 с.
2. Алексеев, А.Г. Физические основы технологии Stealth / А.Г. Алексеев, Е.А. Штагер, С.В. Козырев. – СПб. : ВВМ, 2007. – 356 с.
3. Беспрозванных, В.Г. Нелинейные эффекты в волоконной оптике : учеб. пособие / В.Г. Беспрозванных, В.П. Первадчук. – Пермь : изд-во Пермского нац. исслед. политехнического ун-та, 2011. – 227 с.
4. Максименко, С. Наноэлектромагнетизм – перспективное направление научных исследований / С. Максименко // Наука и инновации. – 2012. – № 11. – С. 12–14.
5. Воронин, И.В. О молекулярно-кинетическом взаимодействии в дисперсных системах / И.В. Воронин // Журнал физической химии. – 1981. – № 11. – С. 2788–2792.
6. Воронин, И.В. Взаимодействие наночастиц с СВЧ-излучением в нанокompозитах / И.В. Воронин, С.А. Горбатов, В.Ф. Петрунин // Научная сессия МИФИ-2006. – 2006. – Т. 9. – С. 202–203.
7. Збинден, Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Р. Збинден. – М. : Мир, 1966. – 355 с.
8. Электромагнитные волны в наноструктурах // С.А. Максименко [и др.] // Фундаментальные и прикладные физические исследования 2002–2009 гг. : сб. науч. тр. / БГУ. – Минск, 2009. – С. 180–212.
9. Вайнштейн, Л.А. Открытые резонаторы и открытые волноводы / Л.А. Вайнштейн. – М. : Сов. радио, 1966. – 475 с.
10. Ilyinsky, A.S. Propagation, scattering and dissipation of electromagnetic waves / A.S. Ilyinsky, G.Ya. Slepuyan, A.Ya. Slepuyan. – London : Peter Peregrinus on behalf of The Institution of Electrical Engineers, 1993. – 277 p.
11. Effective medium theory of the microwave and the infrared properties of composites with carbon nanotube inclusions / A. Lakhtakia [et al.] // Carbon. – 1998. – Vol. 36(12). – P. 1833–1839.
12. Electrodynamical properties of carbon nanotubes / S.A. Maksimenko [et. al.] // Electromagnetic Fields in Unconventional Structures and Materials. – 2000. – P. 217–255.
13. Устименко, Л.З. Наноматериалы для поглотителей электромагнитных волн и защиты информации / Л.З. Устименко, Е.Н. Хандогина, Д.Н. Владимиров // Компоненты и технологии. – 2010. – № 12. – С. 144–146.

14. Хлопчатобумажная экранирующая ткань с наноструктурным ферромагнитным микропроводом // ОАО «Центральное конструкторское бюро» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : <http://portalnano.ru/read/prop/pro/part9/pb2>. – Дата доступа : 17.03.2014.

15. Наноматериалы для маскировки военной техники и защиты информации // Журнал «Новый Оборонный Заказ. Стратегии» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : <http://www.dfnc.ru/Nanomateriali-dlya-maskirovki-voennoy-tehniki-i-zashiti-informatsii>. – Дата доступа : 17.03.2014.

16. Капшай, М.Н. Радиоэкранирующие свойства композиционных материалов на основе диоксида кремния, содержащих ферромагнитные наночастицы / М.Н. Капшай, В.Е. Гайшун, Н.В. Насонова // Наноструктурные материалы–2010: Беларусь–Россия–Украина (НАНО–2010): тезисы II Междунар. науч. конф., Киев, 19–22 окт. 2010 г. / редкол.: А.П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 87.

17. Радиопоглощающее покрытие и способ его получения : пат. 2228565 РФ, МПК7 Н 01 Q 17 / А.Г. Алексеев, А.П. Старостин, С.В. Яковлев, Л.В. Луцев, С.В. Козырев ; заявитель Санкт-Петербургский государственный технический университет. – № 2002135819/092002135819/09 ; заявл. 19.12.2002 ; опубл. 10.05.04.

18. Радиопоглощающее покрытие и способ его изготовления : пат. 2256984 РФ, МПК7 Н 01 Q 0 17 / А.Г. Алексеев, М.Ф. Клиодт, С.В. Козырев, А.П. Старостин, Б.В. Айзикович, Т.В. Старостина, Е.В. Жукова, Е.А. Петрова ; заявитель ОАО «Научно-исследовательский институт резиновых покрытий и изделий». – № 2003112634/09 ; заявл. 24.04.2003 ; опубл. 10.02.05.

19. Wave absorber, and an anechoic chamber using the same : пат. 4972191 США, МПК7 H01Q 017/00 / К. Ishino, Т. Muira, Т. Watanabe, М. Katsumata ; заявитель TDK corporation. – № 385593 ; заявл. 24.07.89 ; опубл. 20.11.90.

20. Broad-band radio wave absorber : пат. 5394150 США, МПК7 H01Q 017/00 / Y. Natio, М. Takahashi ; заявители Y. Natio, М. Takahashi. – № 976373 ; заявл. 13.10.92 ; опубл. 28.02.95.

21. Broad-band radio wave absorber : пат. 5617096 США, МПК7 H01Q 017/00 / М. Takahashi ; заявитель М. Takahashi. – № 327387 ; заявл. 21.10.94 ; опубл. 01.04.97.

22. Новые материалы для экранов электромагнитного излучения / Л.М. Лыньков [и др.] // Доклады БГУИР. – 2004. – Т. 2, № 5. – С.152–167.

23. Влияние природы растворных наполнителей на характеристики гибких радиопоглощающих покрытий / В.А. Богуш [и др.] // СВЧ-техника и

телекоммуникационные технологии : материалы 15-й Междунар. Крымской конференции, Севастополь, 2005 г. / Севастополь, 2005. – С. 637–639.

24. Пористые волокнистые материалы с жидкостными наполнителями для экранирования электромагнитного излучения / Н.В. Колбун [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Прикладные науки. – 2004. – № 12. – С. 30–35.

25. Alayli, Y. Interfluence of the Microwave Conductivity of a Composite Material: Potential Applications in EMI Shielding and Absorbers / Y. Alayli // Measur. Sci. Technol. – 1997. – Vol. 8, № 9. – P. 793–797.

26. Слоистый защитный экран : пат. 2192078 РФ, МПК7 H01Q17/00, G12B17/02 / Н.М. Березин, В.А. Богатов, В.В. Лепешкин, Ю.А. Хохлов ; заявитель Государственное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов». – № 2000132561/09 ; заявл. 26.12.2000 ; опубл. 27.10.2002 // Государственное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов». – 2002. – № 15. – С. 32.

27. Борботько, Т.В. Многофункциональные системы и средства защиты информации от утечки по электромагнитному и оптическому каналам на основе гетерогенных композиционных материалов: дис. ... д-ра техн. наук : 05.13.19 / Т.В. Борботько. – Минск, 2010. – 273 л.

28. Ковнеристый, Ю.К. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения / Ю.К. Ковнеристый, И.Ю. Лазарева, А.А. Раваев. – М. : Наука, 1982. – 164 с.

29. Молекулярная модель «сверхдебаевского» поглощения излучения в воде и водном растворе неэлектролита / В.И. Гайдук [и др.] // Радиотехника и радиоэлектроника. – 1999. – Т. 44, № 2. – С. 234–242.

30. Королев, В.А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы / В.А. Королев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 79–85.

31. Ленинджер, А. Основы биохимии : в 3 т. / А. Ленинджер. – М. : Мир, 1985. – Т. 1. – 367 с.

32. Глинка, Н.Л. Общая химия : учебное пособие / Н.Л. Глинка. – М. : КНОРУС, 2011. – 752 с.

33. Зенин, С.В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем: дис. ... д-ра биолог. наук : 05.26.02 / С.В. Зенин. – М., 2005. – 207 с.

34. Зенин, С.В. Экспериментальное доказательство наличия фракций воды / С.В. Зенин, Б.М. Полануер, Б.В. Тяглов // Гомеопатическая медицина и акупунктура. – 1997. – № 2. – С. 42–46.

35. Зенин С.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С.В. Зенин, Б.В. Тяглов // Физическая химия. – 1994. – Т. 68, № 4. – С. 636–641.
36. Что такое структурированная вода? [Электронный ресурс]. – 2003. – Режим доступа : <http://rezonatorrtver.ru/index.php/svoystva-vody/>. – Дата доступа : 17.03.2014.
37. Кратко о воде с точки зрения биохимии // Русские времена [Электронный ресурс]. – 2006. – Режим доступа : http://rustimes.com/blog/post_1195999276.html. – Дата доступа : 17.03.2014.
38. Синюков, В.В. Вода известная и неизвестная / В.В. Синюков. – М. : Знание, 1987. – 284 с.
39. Синюков, В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов / В.В. Синюков. – М. : Наука, 1976. – 256 с.
40. Взаимодействие водосодержащих сред с магнитными полями / В.И. Петросян [и др.] // Биомедицинская радиоэлектроника. – 2000. – № 2. – С. 10–19.
41. Конструкции гибких поглотителей электромагнитной энергии СВЧ-диапазона / Л.М. Лыньков [и др.] // Доклады БГУИР. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 92–101.
42. Сеницын, Н.И. СПЕ-эффект / Н.И. Сеницын, В.И. Перосян, В.А. Елкин // Радиотехника. – 2000. – № 8. – С. 83–93.
43. Фрелих, Г. Теория диэлектриков / Г. Фрелих. – М. : Наука, 1960. – 354 с.
44. Хиппель, А. Диэлектрики и их применение / А. Хиппель ; под ред. Д.М. Казарновского. – М. : Государственное энергетическое издательство, 1959. – 80 с.
45. Колбун, Н.В. Водосодержащие пенополимерные материалы для создания экранов электромагнитного излучения / Н.В. Колбун, Х.М. Альлябад, Л.М. Лыньков // Доклады БГУИР. – 2008. – № 1 (31). – С. 87–92.
46. Казанцева, Н.Е. Перспективные материалы для поглотителей ЭМВ СВЧ-диапазона / Н.Е. Казанцева, Н.Г. Рывкина, И.А. Чмутин // Радиотехника и электроника. – 2003. – Т. 48, № 2. – С. 196–209.
47. Гибкие конструкции экранов электромагнитного излучения / Л.М. Лыньков [и др.] ; под ред. Л.М. Лынькова. – Минск : БГУИР, 2000. – 284 с.
48. Поглотитель электромагнитного излучения : пат. 1516 Респ. Беларусь, МПК7 Н 01 Q 17 / Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько, Н.В. Колбун ; заявитель учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники». – № u 20040015 ; заявл. 14.01.2004 ; опубл.

30.09.2004 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2004. – № 3. – С. 267.

49. Особенности взаимодействия СВЧ-излучения с трикотажными конструкциями, содержащими водяные наполнители / Д.Н. Прокопович [и др.] // Известия Белорусской инженерной академии. – 1999. – № 1 (7)/2. – С. 195–197.

50. Гюльмисарян, Т.Г. Производство технического углерода: состояние и тенденции / Т.Г. Гюльмисарян, И.П. Левенберг // Мир нефтепродуктов. – 2008. – №7. – С. 6–10.

51. Евстигнеев, В.В. Низкотемпературные композиционные электрообогреватели / В.В. Евстигнеев, М.В. Халин. – Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 1996. – 61 с.

52. Chung, D. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing / D. Chung [et al.] // Carbon. – 2012. – Vol. 50, № 9. – P. 3342–3353.

53. Кулешов, Г.Е. Электромагнитные характеристики защитных покрытий на основе порошков гексаферритов, углеродных наноструктур и мультиферроиков / Г.Е. Кулешов, О.А. Доценко, О.А. Кочеткова // Ползуновский вестник. – 2012. – № 2. – С. 163–167.

54. Николайчук, Г.А. Радиопоглощающие материалы на основе наноструктур / Г.А. Николайчук, В.П. Иванов, С.В. Яковлев // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2010. – № 1. – С. 92–95.

55. Малиновская, Т.Д. Электрофизические и теплофизические характеристики полифункционального композиционного материала на основе полиуретана / Т.Д. Малиновская, В.И. Суслиев, С.В. Мелентьев, К.В. Дорожкин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 8. – С. 80–83.

56. Белова, М.Ю. Графит, ИГ и ТРГ (краткий обзор) / М.Ю. Белова [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: <http://www.sealur.ru/pdf/useful/reports/grafit.pdf>. – Дата доступа: 02.05.2015.

57. Уббелоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис – М.: Мир, 1965. – 256 с.

58. Технологические аспекты синтеза солей графита / А.П. Ярошенко, А.Ф. Попов, В.В. Шапранов // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – Вып. 2. – С. 204–211.

59. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энцикл., 1967. – Т.5. – С. 303–313.

60. Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская энцикл., 1999. – Т.5. – С. 25–26.
61. Минералы: Справочник. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – Т. 1. – 620 с.
62. Реакции углерода с газами / ред. Е. С. Головина – М.: Изд. Иностран. лит., 1963. – С. 9–125.
63. Мармер, Э.Н. Углеродистые материалы / Э.Н. Мармер. – М.: Металлургия, 1973. – 136 с.
64. Ядерный графит / С.Е. Вяткин, А.Н. Деев, В.Г. Нагорный, В.С. Островский, А.М. Сигареев, Т.А. Соккер. – М.: Атомиздат, 1967. – 180 с.
65. Дядин, Ю.А. Графит и его соединения включения / Ю.А. Дядин // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. № 10. – С. 43–49.
66. Термическое расщепление продуктов разложения соединений внедрения графит-кислота в условиях ударного и линейного нагрева / Г.И. Тительман, С.В. Печкин, В.Н. Гельман, Г.Н. Тесакова и др. // Химия твердого топлива. – 1991. – № 4. – С. 79–84.
67. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков – М.: Аспект-Пресс, 1997. – 718 с.
68. Коррозия стали в контакте с уплотнениями из терморасширенного графита и пути ее снижения / В.И. Кичигин, И.В. Петухов, М.Ю. Калашникова, О.Ю. Исаев // Вестник ПГТУ – Пермь, 2003. – Вып. № 9. – С. 122–129.
69. Модифицированные уплотнения из терморасширенного графита / М.Ю. Белова, И.А. Малкова, Т.М. Кузинова, А.С. Колышкин, О.Ю. Исаев // Арматуростроение. – 2006. – № 3 (42). – С. 67–71.
70. Графит. [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: www.XuMuK.ru/encyklopedia. – Дата доступа: 02.05.2015.
71. Разумов, В.Ф. Графен – новый прорыв в области нанотехнологий / В.Ф. Разумов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, № 11–12. – С. 17–22.
72. Geim, A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P. 183–191.
73. Композитный наноматериал против электромагнитного излучения // Химический портал [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : <http://www.chemport.ru/datenews.php?news=2048>. – Дата доступа : 17.03.2014.
74. Ходаков, Ю.В. Общая и неорганическая химия / Ю.В. Ходаков. – М. : Просвещение, 1964. – 710 с.
75. Селиванова, Н.М. Неорганическая химия : учеб. пособие для проф.-техн. училищ / Н.М. Селиванова, И.И. Рузавин. – 2-е изд. – М. : Высш. шк., 1968. – 288 с.

76. Ruddick, W. Tech Service: Carbon black dispersion measurement / W. Ruddick // Rubber World. – 2006. – Vol. 233, № 4. – P. 15.

77. Improving bladder compounds / W. Wang [et al.] // Rubber World. – 2005. – Vol. 232, № 6. – P. 27.

78. Gogotsi, Y. Carbon nanomaterials / Y. Gogotsi. – USA : Taylor and Francis Group, 2006. – 324 p.

79. Сам себе Stealth // Журнал «Новый Оборонный Заказ. Стратегии» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : <http://www.dfnc.ru/Sam-sebe-Stealth>. – Дата доступа : 17.03.2014.

80. Композиция для покрытий, экранирующих электромагнитные излучения : пат. 2215764 РФ, МПК7 С 09 D 123/34, С 09 D 005/32, С 09 К 003/10 / А.К. Титомир ; заявитель А.К. Титомир. – № 2002130260/04 ; опубл. 10.11.03.

81. Емельянова, Т.Ю. Синтез нанополимеров на основе пенополиуретана, модифицированного кавитационно-активированными углеродными материалами / Е.Т. Емельянова, О.П. Стебелева // ВНКСФ-19 : материалы 19-й Всероссийской науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых, Архангельск, 2013 / Архангельск, 2013. – С. 454–455.

82. Радиопоглощающий материал : пат. 2417491 РФ, МПК7 H01Q17/00 / В.Л. Зефилов, Л.А. Хасянова ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие федеральный научно-производственный центр «Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова». – № 2010116604/07 ; заявл. 26.04.2010 ; опубл. 26.04.2010.

83. Materiau de construction : пат. 2004065322 WO, МПК7 E04 F13/14, E04 F15/12 / R. Bennett. – № PCT/IB2004/000174 ; заявл. 22.01.04 ; опубл. 05.08.04.

84. Радиопоглощающий материал : пат. 2275719 РФ, МПК7 H01Q17/00 / Н.В. Зайцева, Г.В. Коробейников, М.С. Лягин, Г.Г. Гречанник, Э.И. Седунов, В.В. Славин ; заявитель ФГУП «Центральное конструкторское бюро автоматики». – № 2004126880/09 ; заявл. 06.09.2004 ; опубл. 27.04.2006.

85. Радиопоглощающий керамзит : пат. 1840794 РФ, МПК7 C04B33/00 / В.В. Власов, В.Т. Красовский ; заявитель ОАО «ФНПЦ «ННИИРТ». – № 987525/03 ; заявл. 28.09.1967 ; опубл. 10.02.2010.

86. Гончаров, В.М. О возможности применения нанодисперсных наполнителей различной природы в эластомерных композициях / В.М. Гончаров, Д.В. Ершов // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 16–19.

87. Зуев, В.П. Производство сажи / В.П. Зуев, В.В. Михайлов. – М.: Химия, 1970. – 318 с.

88. Евстратов, В.Ф. Пути развития промышленности технического углерода / В.Ф. Евстратов // Сб. ст. под ред. В.Ф. Суровикина, Н.Н. Лежнева. – М.: НИИШП, 1976. – С. 3–7.

89. Суровикин, В.Ф. Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов / В.Ф. Суровикин // Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2007. – № 4. – С. 92–97.

90. Уббелоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис. – М.: Мир, 1965. – 256 с.

91. Бухаркина, Т.В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: учеб. пособие / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 195 с.

92. Никитин, Ю.Н. Влияние элементного графита на свойства эластомерных композиций / Ю.Н. Никитин, В.Н. Аникеев, И.Ю. Никитин // Каучук и резина. – 2001. – № 1. – С. 8–11.

93. Неппер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер; пер. с англ. под ред. Ю.С. Липатова. – М.: Мир, 1986. – 487 с.

94. Смолин, А.А. Электрохимическое окисление суспензий графит – серная кислота / А.А. Смолин [и др.] // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. – Иваново, 2009. – № 10. – С. 122–125.

95. Комарова, Т.В. Изменение структуры и свойств природного графита при окислительной и последующей термической обработках / Т.В. Комарова, Е.В. Пузырева, С.В. Пучков // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т. 141. – С. 75–83.

96. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.

97. Мелентьев, С.В. Резистивный материал на основе углероднаполненного полиуретана : дис. ... к.т.н. : 05.16.09 / С.В. Мелентьев. – Томск, 2014. – 159 л.

98. Жмуриков, Е.И. Исследование структуры и свойств графитовых композитов для конвертора нейтронной мишени : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Е.И. Жмуриков ; Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Рос. академии наук. – Томск, 2011. – 18 с.

99. Строительные материалы на основе гипса с повышенной теплопроводностью и ослаблением при экранировании : пат. 2405750 РФ, МПК 7 04В28/14, С04В111/92 / В. Гуккерт, В. Шпиккерманн, Х. Бутц,

Ш. Дуквитц, Д. Эльтинг ; заявитель ООО «Юридическая фирма Городисский и Партнеры». – № 2006128334/03 ; заявл. 03.08.2006 ; опубл. 10.02.2008. – 13 с.

100. Композиционный материал для экранирования электромагнитного излучения и способ его получения : пат. 2243980 РФ, МПК7 С 08 L 023/00, С 08 L 025/06, С 08 L 027/06, С 08 К 003/04, С 08 J 009/24, G 12 В 017/02, H 01 Q 017/00 / В.Н. Горшенев, С.Б. Бибииков, Э.И. Куликовский, Ю.Н. Новиков ; заявитель ООО НПП «Радиострим». – № 2003118968/04 ; заявл. 26.06.2003 ; опубл. 10.01.2005.

101. Материал для защиты биологических объектов : пат. 2309494 РФ, МПК7 H01Q 17/00 / В.А. Некрасов ; заявитель В.А. Некрасов. – № 2006118130/09 ; заявл. 26.05.06 ; опубл. 27.10.07.

102. Бычков, И.В. Исследование прохождения и отражения СВЧ-излучения в многослойных композитных материалах $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -графит / И.В. Бычков, И.С. Зотов, А.А. Федий // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 14. – С. 90–94.

103. Прохождение СВЧ-излучения через электромагнитный кристалл, изготовленный из графитовых цилиндров / И.В. Бычков [и др.] // Вестник Челябинского государственного университета. – 2011. – № 15 (230), вып. 10. – С. 31–36.

104. Direct Transformation of Graphene to Fullerene / A. Chuvilin [et al.] // Nature Chemistry. – 2010. – № 2. – P. 450–453.

105. Елецкий, А.В. Фуллерены / А.В. Елецкий, В.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1993. – № 2. – С. 33–58.

106. Авдонин, В.В. Электрофизические и термодинамические свойства фуллеритов C_{60} и C_{70} при высоких давлениях ударного сжатия : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / В.В. Авдонин ; Институт проблем химической физики РАН. – Черноголовка, 2008. – 28 с.

107. Золотухин, И.В. Фуллерит – новая форма углерода / И.В. Золотухин // Химия. – 1996. – № 2. – С. 51–56.

108. Левицкий, М.М. Выдающиеся соединения органической химии. / М.М. Левицкий, Д.А. Леменовский // Химия. – 1999. – № 45 [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : http://www.xenoid.ru/materials/materials_chem/history/vida.php. – Дата доступа : 24.06.2014.

109. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond / V.L. Kuznetsov [et al.] // Chemical physics letters. – 1994. – № 222. – P. 343–348.

110. Радиопоглощающий материал : пат. 2355081 РФ, МПК 7 H01Q17/00 / Д.Н. Кондратьев, В.Г. Журавский, В.В. Гольдин ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Трудового Красного Знамени

научно-исследовательский институт автоматической аппаратуры им. академика В.С. Семенихина». – № 2007144559/09 ; заявл. 04.12.2007, опубл. 10.05.2009.

111. Shenderova, O.A. Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications / O.A. Shenderova, D.M. Gruen. – New York : William Andrew Publishing, 2010. – 610 p.

112. Беленков, Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. – Екатеринбург : УрО РАН, 2008. – 166 с.

113. Мосеенков, С.И. Синтез и исследование свойств углерода луковичной структуры и его композитов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / С.И. Мосеенков ; РАН Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск, 2010. – 17 с.

114. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик [и др.] ; под ред. В.К. Борисенко, Н.К. Толочко. – Минск : изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.

115. Способ получения частиц углерода луковичной структуры : пат. 2094370 РФ, МПК6 С 01 В 031/00, С 01 В 031/02 / В.М. Титов, И.Ю. Мальков, В.Л. Кузнецов, А.Л. Чувиллин ; заявитель Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. – № 93048521 ; заявл. 19.10.1993 ; опубл. 27.10.1997.

116. Материал, поглощающий электромагнитное излучение : пат. 2363997 РФ, МПК6 G 12 В 017/02, G 01 S 007/00, H 05 K 009/00, B 82 В 001/00 / В.Л. Кузнецов, С.И. Мосеенков, О.А. Шендерова ; заявитель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – № 2008110314/28 ; заявл. 17.03.2008 ; опубл. 10.08.2009.

117. Coating material comprising an onion-like-carbon nanoparticles suspended in a binder : пат. 20060241236 США, МПК C08K3/04 / V.L. Kuznetsov, O.A. Shenderova ; заявитель International Technology Center. – № 11/338,527 ; заявл. 24.01.2006 ; опубл. 26.10.2006.

118. Maksimenko, S.A. Attenuation of electromagnetic waves in onion-like carbon composites / S.A. Maksimenko, V.N. Rodionova, G.Ya. Slepuyan // *Diamond & Related Materials*. – 2007. – Vol. 16. – P. 1231–1235.

119. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применение / П.Н. Дьячков. – М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.

120. Ткачев, А.Т. Аппаратура и методы синтеза углеродных наноструктур / А.Т. Ткачев, К.В. Золотухин. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 316 с.

121. Алексеева, О. Углеродная нанотрубка – контейнер для противораковых препаратов / О. Алексеева, В. Вьюрков // Информационный бюллетень «Перспективные Технологии». – 2010. – Т. 17, № 13/14. – С. 6–7.

122. Алексеева, О. Углеродные нанотрубки для газоразделительных мембран / О. Алексеева, В. Вьюрков // Информационный бюллетень «Перспективные Технологии» – 2007. – Т. 14, № 22/23. – С. 9.

123. Макунин, А.В. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий : в 2 ч. / А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин. – М. : Университетская книга, 2011. – Ч. 1. – 150 с.

124. Композиционный радиопоглощающий материал : пат. 2380867 РФ, МПК 7 H05K9/00 / С.В. Серебрянников, А.А. Китайцев, В.П. Чепарин, Д.О. Смирнов ; заявитель государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский энергетический институт (технический университет)». – № 2008144090/09 ; заявл. 10.11.2008 ; опубл. 27.01.2010.

125. Liu, Z. Microwave Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes. Soluble Cross-Linked Polyurethane Composites / Z. Liu // The Journal of Physical Chemistry. – 2007. – № 111. – P. 13696–13700.

126. Электромагнитные характеристики различных фракций углеродных наноматериалов / С.А. Жданок [и др.] // Наноструктурные материалы–2010: Беларусь–Россия–Украина (НАНО-2010) : тез. докл. II Междунар. науч. конф., Киев, 19–22 окт. 2010 г. / редкол. : А.П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 457.

127. Ослабление электромагнитного излучения СВЧ-диапазона бумагой из углеродных нанотрубок / Ф.Ф. Комаров [и др.] // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, вып. 11. – С. 140–144.

128. Microwave probing of nanocarbon based epoxy resin composite films: toward electro-magnetic shielding / P. Kuzhir [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519 (12). – P. 4114–4118.

129. About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst / С. Pham-Huu [et al.] // Journal of Catalysis. – 2006. – Vol. 240. – P. 194–202.

130. Углеродные нановолокна и нанотрубки. Краткие сведения // ООО «Углерод Чг» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://www.carbonchg.ru/technology/carbon-nanofibers-nanotubes/>. – Дата доступа : 25.06.2014.

131. Чесноков, В.В. О механизме образования углеродных нанонитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа / В.В. Чесноков // Катализ в промышленности. – 2006. – № 2. – С. 3–15.

132. Синтез и характеристика углеродных волокнистых наноматериалов различного морфологического типа / А.А. Ведягин [и др.] // Углеродные наноматериалы: характеристика и применение : сб. тез. докл. Белорусско-

российского семинара, Минск, 23–25 апреля 2013 г. / Ин-т катализа СО РАН. – Минск, 2013. – С. 14–15.

133. Кондратьев, Д.Н. Использование наноструктурных материалов для повышения надежности РЭА / Д.Н. Кондратьев, В.Г. Журавский // Наноиндустрия. – 2008. – № 4. – С. 14–18.

134. Углеродные волокна на основе вискозной технической нити // ОАО «СветлогорскХимволокно» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : <http://www.sohim.by/ru/catalog/carbon/>. – Дата доступа : 25.06.2014

135. Слоистый защитный материал : пат. 2474628 РФ, МПК D04H1/46, B32B5/22, H01Q17/00 / А.И. Филиппов, В.П. Самосадный, А.А. Полуин, А.О. Смирнов, В.В. Ермолов, А.В. Бочаров, В.К. Шило, О.А. Арбузов, А.Г. Волков, С.Б. Никитин, И.В. Илюшин ; заявитель ЗАО «НПО ТЕХНОПРОМ». – № 2010132768/12 ; заявл. 04.08.2010 ; опубл. 10.02.2012.

136. Способ получения нетканого материала для поглощения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона : пат. 2205482 РФ, МПК7 H01Q17/00, D04H1/00 / В.К. Пикалов, В.П. Самосадный, В.П. Сюкрев, О.А. Арбузов, А.Н. Борцов, И.В. Илюшин, А.А. Полуин, Н.А. Сашенко, А.А. Семенов, А.А. Гуняев ; заявитель ООО «Научно-производственное объединение «Технопром». – № 2001123185/09 ; заявл. 20.08.2001 ; опубл. 27.05.2003.

137. Махмуд, М.Ш. Поглотители электромагнитного излучения на основе минералов для защиты информации от утечки по электромагнитному каналу / М.Ш. Махмуд, Е.А. Криштопова, В.П. Примако // Милекс–2011 : материалы 5-й Междунар. науч. конф. по военно-техническим проблемам, проблемам обороны и безопасности, использованию технологий двойного применения. – Минск, 2011. – С. 306–308.

138. Зайцев, Г.Н. Влияние структуры и влажности шунгитовых пород на их электрические свойства / Г.Н. Зайцев, В.В. Ковалевский // Геология и полезные ископаемые Карелии. – 2006. – № 9. – С. 135–139.

139. Углеродсодержащие минералы и области их применения / Т.В. Борботько [и др.] ; под ред. Л.М. Лынькова. – Минск : Бестпринт, 2009. – 156 с.

140. Голубев, Е.Л. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) / Е.Л. Голубев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 995–1002.

141. Нурмухаметова, А.Н. Резина на основе этиленпропилендиенового каучука, наполненная минеральными наполнителями на основе шунгита :

автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / А.Н. Нурмухаметова ; Казанский национальный технологический университет. – Казань, 2012. – С. 20.

142. Ковалевский, В.В. Углеродистое вещество шунгит: структура, генезис, классификация : автореф. дис. ... д-ра геолог.-мин. наук : 25.00.05 / В.В. Ковалевский ; Ин-т геологии УрО РАН. – Сыктывкар, 2007. – 37 с.

143. Мосин, О.В. Состав и структурные свойства природного фуллереносодержащего минерала шунгита. Математическая модель взаимодействия шунгита с молекулами воды / О.В. Мосин, И. Игнатов // Интернет-журнал «Науковедение». – 2014. – № 2. – С. 1–17.

144. Кучер, Е.В. Компьютерное моделирование атомной структуры углеродной составляющей шунгита различных месторождений / Е.В. Кучер, А.Д. Фофанов, Е.А. Никитина // Исследовано в России. – 2002. – № 102. – С. 1113–1121.

145. Компьютерное моделирование и наноскопические исследования структуры и свойств шунгита / Ю.Г. Яновский [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2006. – Т. 12, № 4. – С. 513–529.

146. Соловьева, А.Б. Органическое вещество шунгитовых пород / А.Б. Соловьева, Н.Н. Глаголев, Н.А. Зайченко // Углеродосодержащие формации в геологической истории : тез. докл. Междунар. симпоз., Петрозаводск, 2–7 июня 1998 г. / Карельский науч. центр Рос. акад. наук; Ин-т геологии. – Петрозаводск, 2000. – С. 131 – 133.

147. Состав породы / ООО НПК «Карбон-шунгит» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : <http://shungitnpr.ru/dir/shungit/composition.html>. – Дата доступа : 26.06.2014.

148. Материал для защиты от воздействия электромагнитных полей радиочастотного диапазона : пат. 2255866 РФ, МПК 7 В32В33/00, Н05К9/00, G12В17/02 / С.Ф. Подчайнов, В.А. Щенников, И.Е. Горбаткина, Ю.М. Чудновский, К.Б. Смазанов, Л.А. Герасименко ; заявитель С.Ф. Подчайнов. – № 2004104101/04 ; заявл. 13.02.2004 ; опубл. 13.02.2004.

149. Поглотитель электромагнитного излучения : пат. 4663 Респ. Беларусь, МПК7 Н01Q17/00 / Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько, Е.А. Криштопова ; заявитель учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники». – № u2000049 ; заявл. 2008.01.25 ; опубл. 2008.06.30.

150. Криштопова, Е.А. Углеродосодержащие порошкообразные материалы на основе шунгита и таурита для экранов электромагнитного излучения : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.27.06 / Е.А. Криштопова ; БГУИР. – Минск, 2008. – 24 с.

151. Шунгитсодержащие композиционные экраны электромагнитного излучения / М.Ш. Махмуд. [и др.]; под ред. Л.М. Лынькова. – Минск : Бестпринт, 2013. – 195 с.

152. Махмуд, М.Ш. Экраны электромагнитного излучения на основе шунгитсодержащих материалов для пассивных технических средств защиты информации : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.13.19 / М.Ш. Махмуд ; БГУИР. – Минск, 2013. – 25 с.

153. Синтез нанокompозита FeNi_3/C из системы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /полиакрилонитрил при помощи нагрева инфракрасным излучением / Л.В. Кожитов, А.В. Костикова, В.В. Козлов, В.И. Хурса // Известия Вузов. – 2011. – № 3. – С.48–52.

154. Структурные особенности нанокompозита FeNi_3/C , полученного при ИК-нагреве / Л.В. Кожитов, А.В. Костикова, В.В. Козлов, В.А. Тарала // Известия Вузов. – 2012. – № 2. – С.61–64.

155. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Л.В. Кожитов, А.В. Костикова, В.В. Козлов, А.В. Попкова // Известия Вузов. – 2012. – № 3. – С. 60–68.

156. Способ получения нанокompозита FeNi_3 пиролизированный полиакрилонитрил : пат. 2455225 РФ, МПК В82В3/00, С08F20/44, Н01F1/42 / Л.В. Кожитов, А.В. Костикова, В.В. Козлов ; заявитель «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС». – № 2011123750/04 ; заявл. 14.06.2011 ; опубл. 10.07.2012. – 8 с.

157. High-Pressure Vibrational Spectroscopy of Energetic Materials: Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine / Jennifer A. Ciezak [et al.] // J. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 111. – P. 136–137.

158. Электромагнитные характеристики различных фракций углеродных наноматериалов / С.А. Жданок [и др.] // Наноструктурные материалы–2010 (НАНО-2010) : тезисы II Международной научной конференции, Киев, 19–22 октября 2010 г. – Киев, 2010. – С. 457.

159. Практикум по химии и технологии полупроводников : учеб. пособие для студентов вузов / В.З. Анохин [и др.]; под ред. Я.А. Угая. – М. : Высш. шк., 1978. – 191 с.

160. Защитные свойства экранов электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе комбинированных, диэлектрических и магнитных порошковых компонентов / Г.А. Пухир [и др.] // Доклады БГУИР. – 2011. – № 6 (60). – С. 94–97.

161. Пухир, Г.А. Защита объектов связи от негативного воздействия электромагнитного излучения гибкими водосодержащими материалами с различными наполнителями / Г.А. Пухир // Современные средства связи : мат. XV Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2010 г. / Высший государственный колледж связи ; редкол. : А.О. Зеневич [и др.]. – Минск, 2010. – С. 109–110.

162. Пористые волокнистые материалы с жидкостными наполнителями для экранирования электромагнитного излучения / Н.В. Колбун [и др.] // Вестник ПГУ. Сер. В. Прикладные науки. – 2004. – № 12. – С. 30–34.

163. Влияние природы растворных наполнителей на характеристики гибких радиопоглощающих покрытий / В.А. Богуш [и др.] // СВЧ-техника и коммуникационные технологии (КрыМиКо'2005) : материалы 15-й Междунар. Крымской конф., Севастополь, 12–16 сент. 2005 г. / Севастополь, 2005. – С. 637–639.

164. Эмали ПФ-115. Технические условия : ГОСТ 6465–76. – Введ. 01.07.77. – М. : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации : Министерство химической промышленности СССР, 2004. – 14 с.

165. АгниТерм М – пенящаяся защита для металла // ООО «Лаборатория Лимен» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : http://lablimen.com/Catalog/view_10. – Дата доступа : 26.06.2014.

166. Лившиц, М.Л. Лакокрасочные материалы : справочное пособие / М.Л. Лившиц, Б. И. Пшиялковский. – М. : Химия, 1982. – 360 с.

167. ЭДП универсальный // ООО «Диамонд» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : <http://epoxidka.ru/production/edp-140-280>. – Дата доступа : 26.06.2014.

168. Большая советская энциклопедия : в 30 т. / гл. ред. А.М. Прохоров. – 3-е изд. – М. : Сов. энцикл., 1976. – Т. 25. – С. 600 с.

169. Конценебин, Ю.П. Интерпретация данных магнитных аномалий / Ю.П. Конценебин, Е.Н. Волкова. – Саратов : Научная книга. – 2006. – 74 с.

170. Floerke, O. Silica modifications and products / O. Floerke, B. Martin // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Vol. A23. – New York, 2009. – P. 583–598.

171. Неймарк, И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – Киев : Наукова думка, 1973. – 201 с.

172. Описание, технологии производства, свойства и применение диоксида титана // ООО «Компани «Плазма» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : http://www.plasma.com.ua/chemistry/chemistry/dioxid_titana.html. – Дата доступа : 27.06.2014.

173. Поглотители электромагнитного излучения для защиты биологических объектов / В.А. Богуш, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько, И.С. Терех, Н.В. Колбун, Е.А. Украинец // Сахаровские чтения 2004 года. Экологические проблемы XXI века : материалы Междунар. науч. конф., Минск, 2004 г. / Минск, 2004. – Ч. 1. – С. 190–192.

174. Cui, Y. Doped-TiO₂ Photocatalysts and Synthesis Methods to Prepare TiO₂ Films / Y. Cui, H. Du, L. Wen // Journal of Materials Science & Technology. – 2008. – V. 24. – P. 675–689.

175. Kumar, S.G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics / S.G. Kumar, L.G. Devi // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 115 (46). – P. 13211–132241.

176. Zhang, L.W. Efficient TiO₂ Photocatalysts from Surface Hybridization of TiO₂ Particles with Graphite-like Carbon / L.W. Zhang, H.B. Fu, Y.F. Zhu // Advanced Functional Materials. – 2008. – V. 18. – P. 2180–2189.

177. Украинец, Е.А. Экранирующие свойства многослойных конструкций электромагнитных экранов на основе материалов с малоразмерными включениями металлов и жидких сред / Е.А. Украинец, Н.В. Колбун // Доклады БГУИР. – 2003. – № 4. – С. 115–118.

178. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты / В.А. Богуш [и др.] ; под ред. Л.М. Лынькова. – Минск : Бестпринт, 2003. – 406 с.

179. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер ; пер. с нем. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.

180. Riley, H.L. Amorphous carbon and graphite / H.L. Riley // Quarterly Reviews. – 1947. – Vol. 1. – P. 59–72.

181. Wicke, E. Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen I / E. Wicke // Kolloid-Zeitschrift. – 1939. – Vol. 86. – P. 167–186.

182. Кузьмина, В.П. Перспективы применения нанотехнологий в строительстве / В.П. Кузьмина // Технологии бетонов. – 2009. – Ч. 1, № 11–12. – С. 46–48.

183. Информация о минерале // Горнорудная компания «Коксу» [Электронный ресурс]. – 2007. – Режим доступа : <http://www.koksu.kz>. – Дата доступа : 08.07.2014.

184. Суровикин, В.Ф. Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов /

В.Ф. Суловикин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 92–97.

185. Калинин, Ю.К. Современный взгляд на использование шунгитовых пород / Ю.К. Калинин // Проект «KOSSTONE» [Электронный ресурс]. – 2005. – Режим доступа : <http://kosstone.ru/seminar1/kalinin.pdf>. – Дата доступа : 08.07.2014.

186. Занг, Ф.Н. Исследования герметизации порошков силикагеля для создания поглотителей ЭМИ / Ф.Н. Занг // Современные средства связи : материалы XI Междунар. науч.-техн. конф., Нарочь, Республика Беларусь, 25–29 сентября 2006 г. / Минск, 2006. – С. 61.

187. Пулко, Т.А. Влияние жизнедеятельности микроорганизмов на взаимодействие влагосодержащих композиционных материалов с ЭМИ СВЧ и видимого диапазонов / Т.А. Пулко, Ю.В. Муренко // Международная научно-техническая конференция, посвященная 45-летию МРТИ : тез. докл. Междунар. науч.-тех. конф., Минск, 19 марта 2009 г. / Минск, 2009. – С. 194–195.

188. Грановский, А.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах / А.Г. Грановский. – Киев : Наукова думка, 1984. – 299 с.

189. Azimi, G. Evaluating the Potential of Scaling due to Calcium Compounds in Hydrometallurgical Processes / G. Azimi // University of Toronto's Research Repository [Электронный ресурс]. – 2005. – Режим доступа : https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/24672/6/Azimi_Ghazal_201006_PhD_thesis.pdf. – Дата доступа : 28.05.2013.

190. Калинин, Ю.К. Углеродосодержащие шунгитовые породы и их практическое использование : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.11 / Ю.К. Калинин. – М., 2002. – 316 л.

191. Кузнецова, Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания / Г.А. Кузнецова. – Иркутск : ИГУ, 2005. – 28 с.

192. Курзина, И.А. Рентгенофазовый анализ нанопорошков / И.А. Курзина, А.Ю. Годымчук, А.А. Качаев. – Томск : изд-во Томского политехнического университета. – 2010. – 14 с.

193. Храмов, А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов : в 4 ч. // А.С. Храмов, Р.А. Назипов. – Ч. 1. – Казань : К(П)ФУ, 2009. – 64 с.

194. Ковнеристый, Ю.К. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения / Ю.К. Ковнеристый, И.Ю. Лазарева, А.А. Раваев. – М. : Наука, 1982. – 164 с.

195. Никольский, В.В. Теория электромагнитного поля / В.В. Никольский. – М. : Высш. шк., 1964. – 384 с.

196. Казанцева, Н.Е. Перспективные материалы для поглотителей ЭМВ СВЧ диапазона / Н.Е. Казанцева, Н.Г. Рывкина, И.А. Чмутин. // Радиотехника и электроника. – 2003. – Т. 48, № 2. – С. 196–209.

197. Изделия электронные СВЧ. Методы измерения электрических параметров : ГОСТ 20271.1–91. – Введ. 01.07.1992. – М. : Комитет стандартизации и метрологии, 1992. – 93 с.

198. Государственная система обеспечения единства измерений. Ваттметры СВЧ малой мощности диапазона частот 0,02–178,6 ГГц. Методика поверки и калибровки : ГОСТ 8.569-2000. – Введ. 02.04.2001. – Минск : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001. – 93 с.

199. Полевой спектрометр ПСР-02 // Сайт отдела аэрокосмических исследований НИИПФП им. А.Н. Севченко Белгосуниверситета. – 2013. – Режим доступа : <http://remsens.by/development/spectrometers/psr02>. – Дата доступа : 10.10.2013.

200. Расширение функциональных возможностей полевых спектрометров с использованием различных систем ввода излучений / А.В. Доморацкий [и др.] // Приборостроение – 2010 : материалы 3-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 ноября 2010 г. / Минск, 2010. – С. 140–141.

201. Полевой спектрометр ПСР-02 на область 0,35–2,5 мкм / Б.И. Беляев [и др.] // Приборы и техника эксперимента РАН. – 2010. – № 2. – С. 127–132.

202. Беляев, Ю.В. Исследование оптических отражательных характеристик поверхностей различных объектов при дистанционном зондировании / Ю.В. Беляев, Дж. Саад Омер, И.М. Цикмак // Доклады БГУИР. – 2011. – № 1(55). – С. 75–79.

203. Материалы текстильные. Методы испытания на воспламеняемость. Классификация : НПБ 80–2003. – Введ. 01.07.2004. – Минск : Научно-исследовательский институт пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, 2004. – 13 с.

204. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны : ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. – Введ. 01.01.1989. – М. : Министерство здравоохранения СССР, 1988. – 52 с.

205. Тепловизор ИРТИС С // Белгазпромдиагностика [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа : <http://www.diag.by/catalogue/sale/measurement-control/thermal/irtis/2561.html>. – Дата доступа : 17.09.2014.

206. Метод тепловизионного контроля качества теплоизоляции ограждающих конструкций : ГОСТ 26629–85. – Введ. 01.07.86. – М. : Госкомитет СССР по делам строительства : изд-во стандартов, 1985. – 12 с.

207. Fullerene-Like Structures in Shungite and Their physical properties / V.V. Kovalevski [et al.] // Mol. Mat. – 1994. – V. 4. – P. 77–80.

208. Kinoshita, K. Carbon: Electrochemical and physicochemical properties / K. Kinoshita. – New York : John Wiley & Sons, 1988. – 545 p.

209. Субмикropористая структура шунгита / В.И. Касаточкин [и др.] // Химия твердого топлива. – 1978. – № 3. – С. 17–21.

210. Влияние температурного отжига в условиях высоких давлений на структурные и электрофизические характеристики шунгитового углерода / М.Л. Хеивец [и др.] // Вестник ПГУ. – 2012. – № 4. – С. 113–120.

211. Влияние термобарической обработки на макро-, мезо- и микроструктуру углеродных материалов шунгитовой породы / П.А. Витязь [и др.] // Вестник фонда фундаментальный исследований. – 2011. – № 3 (57). – С. 80–88.

212. Анализ минералов шунгита на микро- и мезоструктурных уровнях после обработки в условиях высоких температур и давлений / А.Г. Колмаков [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология : сб. тез. докл. 8-й Междунар. конф., 25–28 сентября 2012 г. / Троицк, 2012. – С. 254–256.

213. Шунгит и его модифицирование / Н.Н. Рожкова [и др.] // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 107–115.

214. Способ получения нановолокнистого карбида кремния : пат. 2328444 РФ, МПК7 С 01 В 031/36 / В.В. Ковалевский, А.Н. Сафронов ; заявитель ООО «Шунгитон». – № 2006117961/15 ; заявл. 19.02.2009 ; опубл. 27.06.2010.

215. Криштопова, Е.А. Влияние термического отжига на характеристики ослабления электромагнитного излучения порошкообразным шунгитом / Е.А. Криштопова, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько // Биомедицинская радиоэлектроника. – 2008. – № 3. – С. 64–68.

216. Лыньков, Л.М. Экранирующие свойства термически модифицированного порошкового шунгита / Л.М. Лыньков, Е.А. Криштопова, Т.В. Борботько // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств : материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Новополюцк, 25–26 мая 2006 г. : в 2 т. / ПГУ ; редкол. : М.Л. Хейфец [и др.]. – Новополюцк, 2006. – Т. 1. – С. 28–30.

217. Воздействие термической обработки порошкообразного шунгита на характеристики взаимодействия с электромагнитным излучением /

Е.С. Белоусова, Е.А. Криштопова, Л.М. Лыньков, Баругу Тонбара Генри // Инженерно-педагогическое образование: проблемы и пути развития : материалы Международной научно-технической конференции : в 2 ч. Минск, 16–17 мая 2013 г. / УО МГВРК ; редкол.: С.Н. Анкуды [и др.]. – Минск, 2013. – Ч. 2. – С. 5–6.

218. Комбинированные материалы для имитации естественных сред в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн для систем защиты информации / Омер Джамаль Саад Абулькасим, Е.С. Белоусова, О.В. Бойправ, Ю.В. Беляев, Л.М. Лыньков; под ред. Л.М. Лынькова. – Минск : Бестпринт, 2014. – 159 с.

219. Большая советская энциклопедия : в 30 т. / гл. ред. А.М. Прохоров. – 3-е изд. – М. : Сов. энцикл., 1977. – Т. 26. – С. 624 с.

220. Бетехтин, А.Г. Минералогия / А.Г. Бетехтин. – М. : Государственное издательство геологической литературы, 1950. – 956 с.

221. Белоусова Е.С. Модификация порошкообразного шунгита для использования в качестве экранов электромагнитного излучения / Е.С. Белоусова // сборник материалов 49-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Минск 6–10 мая 2013 г. / БГУИР. – Минск, 2013. – С. 3–4.

222. Белоусова, Е.С. Исследование влияния термического отжига шунгита в среде хлорида аммония / Е.С. Белоусова, В.Т. Сенють, Л.М. Лыньков // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2013) : материалы 23-й Международной Крымской конференции, Севастополь, Украина, 8–13 сентября 2013 г. / Севастополь, 2013. – С. 794–795.

223. Belousova, E.S. Influence of different annealings on shungite shielding properties / E.S. Belousova, M.Sh. Mahmoud, L.M. Lynkou // Nanomeeting-2013 : proceedings of International Conference, Minsk, Belarus, 28–31 May, 2013 / ed. : V.E. Vorichenko [et al.]. – Minsk, 2013. – P. 566–568.

224. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов / М.М. Гольдберг [и др.] ; под общ. ред. М.М. Гольдберг. – М. : Химия, 1978. – 512 с.

225. Белоусова, Е.С. Влияние высокотемпературного отжига на разрушение фуллеренов в шунгите / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах : материалы VIII Международной научной конференции, Минск, 7–10 октября 2014 г. / Институт тепло- и массообмена. – Минск, 2014. – С. 210–215.

226. Влияние термообработки порошка шунгита в вакууме на экранирование электромагнитного излучения / Е.С. Белоусова,

Л.М. Лыньков, В.Т. Сенють, Е.А. Криштопова // Доклады БГУИР. – 2014. – № 8 (86). – С. 31–35.

227. Материалы углеродные. Метод измерения удельного электрического сопротивления порошка : ГОСТ 4668–75. – Введ. 01.01.77. – М. : Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1978. – 15 с.

228. Песок для строительных работ. Методы испытаний : ГОСТ 8735–88. – Введ. 01.07.78. – М. : Стандартиформ, 2006. – 26 с.

229. Белоусова, Е.С. Исследование зависимостей коэффициента отражения электромагнитного излучения шунгитсодержащих красок / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков // Современные средства связи : материалы XVIII Международной научно-технической конференции, Минск, 15–16 октября 2013 г. / УО ВГКС. – Минск, 2013. – С. 154–155.

230. Здания и сооружения, строительные материалы и изделия. Безопасность : ТР 2009/013/ВУ. – Введ. 01.08.2010. – Минск : БелГИСС, 2012. – 31 с.

231. Белоусова, Е.С. Исследование термического отжига шунгитовых красок / Е.С. Белоусова, М.Ш. Махмуд, Л.М. Лыньков / Актуальные вопросы физики и техники : материалы II Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 18 апреля 2013 г. в 2 ч. / ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2013. – Ч. 1. – С. 15–18.

232. Радиоэкранирующие свойства бетонов на основе шунгитсодержащих наноматериалов / Е.С. Белоусова, М.Ш. Махмуд, Л.М. Лыньков, Н.В. Насонова // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2013. – № 2 (24). – С. 56–67.

233. Отделочные композиционные материалы для создания экранированных защищенных помещений / Е.С. Белоусова, Н.В. Насонова, Т.А. Пулко, Л.М. Лыньков // Веснік сувязі. – 2013. – № 3 (119). – С. 47–51.

234. Элементы строительных конструкций на основе шунгита для подавления побочных электромагнитных излучений средств вычислительной техники / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков, М.М. Иджи, И.А.К. Камил // Технические средства защиты информации : тезисы докладов XI Белорусско-российской научно-технической конференции, Минск, 5–6 мая 2013 г. / БГУИР. – Минск, 2013. – С. 56.

235. Отделочный материал на основе шунгита для защиты биологических объектов от электромагнитных полей / М.Ш. Махмуд, Е.С. Белоусова, А.А. Казека, А.М. Прудник, Л.М. Лыньков // Доклады БГУИР. – 2014. – № 1 (79). – С. 89–92.

236. Белоусова, Е.С. Анализ характеристик отражения и передачи электромагнитного излучения огнестойких красок с добавками токопроводящих порошков / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков // Приборы. – 2014. – № 7 (169). – С. 28–34.

237. Синтез порошкообразных материалов на основе перлита и шунгита для конструкций экранов электромагнитного / О.В. Бойправ, Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько // Телекоммуникации: сети и технологии, алгебраическое кодирование и безопасность данных : материалы Международного научно-технического семинара, Минск, апрель–декабрь 2013 г. / БГУИР ; редкол. : М.Н. Бобов [и др.]. – Минск, 2013. – С. 75–80.

238. Многослойные экраны электромагнитного излучения на основе вспученного перлитового песка и порошкообразных углеродосодержащих материалов / О.В. Бойправ, Е.С. Белоусова, А.М.А. Мохамед // Доклады БГУИР. – 2014. – № 3 (81). – С. 27–32.

239. Electromagnetic shielding properties of composite materials with filler based on powdered perlite and shungite / O.V. Voiprav, E.S. Belousova, L.M. Lynkou, T.V. Vorbotko // 21 century: fundamental science and technology III : материалы III Международной научно-практической конференции, Москва, 23–24 января 2014 г. / США, 2014. – С. 179–182.

240. Пиотровский, Л.Б. Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы / Л.Б. Пиотровский // Фундаментальные направления молекулярной медицины : сб. ст. – СПб. : Росток, 2005. – С. 195–268.

241. Белоусова, Е.С. Огнестойкое экранирующее покрытие на основе шунгитсодержащей краски / Е.С. Белоусова, Н.В. Насонова, Л.М. Лыньков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2013. – Т. 5, № 4. – С. 97–109.

242. Ковалевский, В.В. Структурное состояние шунгитового углерода / В.В. Ковалевский // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39, № 1. – С. 31–35.

243. Kovalevski, V.V. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study / V.V. Kovalevski, P.R. Buseck, J.M. Cowley // Carbon. – 2001. – Vol. 39, № 2. – P. 243–256.

244. Кузьмина, В.П. Перспективы применения нанотехнологий в строительстве / В.П. Кузьмина // Технологии бетонов. – 2009. – № 11–12. – С. 46–48.

245. Белоусова, Е.С. Шунгитсодержащие экраны электромагнитного излучения на основе эпоксидного клея / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков // Научные стремления : сборник материалов IV Международной научно-

технической молодежной конференции, Минск, 3–6 декабря 2013 г. / Минск, 2013. – С. 271–274.

246. Пористые волокнистые материалы с жидкостными наполнителями для экранирования электромагнитного излучения / Н.В. Колбун [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Прикладные науки. – 2004. – № 12. – С. 30–35.

247. Белоусова, Е.С. Пастообразные экранирующие электромагнитные излучения смеси на основе шунгита / Е.С. Белоусова, М.Ш. Махмуд, Л.М. Лыньков // Комплексная защита информации : материалы XVIII научно-практической конференции, Брест, 21–24 мая 2013 г. / Брест, 2013. – С. 109.

248. Ковнеристый, Ю.К. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения / Ю.К. Ковнеристый, И.Ю. Лазарева, А.А. Раваев. – М. : Наука, 1982. – 164 с.

249. Получение гибких гелеподобных шунгитосодержащих экранов электромагнитного излучения / Е.С. Белоусова, М.Ш. Махмуд, М.М. Иджи, М.В. Русакович // Технические средства защиты информации : тезисы докладов XI Белорусско-российской научно-технической конференции, Минск, 5–6 мая 2013 г. / БГУИР. – Минск, 2013. – С. 56–57.

250. Колбун, Н.В. Влияние влагосодержания на экранирующие свойства поглотителей электромагнитного излучения / Н.В. Колбун, Л.М. Лыньков, И.С. Терех // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств : материалы III Междунар. науч.-техн. конф. : в 2 т., Новополоцк, 2004 г. / Новополоцк, 2004. – Т. 1. – С. 65–67.

251. Криштопова, Е.А. Экраны электромагнитного излучения на основе неорганических порошковых материалов / Е.А. Криштопова // Молодежь и современные проблемы радиотехники и коммуникаций «РТ-2006» : материалы Междунар. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и ученых, Севастополь, 17–21 апреля 2006 г. / СевНТУ ; редкол. : Ю.Б. Гампилевич [и др.]. – Севастополь, 2006. – С. 214.

252. Криштопова, Е.А. Поглотители электромагнитного излучения на основе шунгита с влагосодержащим наполнителем / Е.А. Криштопова // Технические средства защиты информации : материалы II Белорусско-российской науч.-техн. конф., Минск – Нарочь, 29 мая – 2 июня 2006 г. / Мин. обр. РБ, Гос. центр безопасности инф. ; редкол. : В.Ф. Голиков [и др.]. – Минск, 2006. – С. 71.

253. Криштопова, Е.А. Поглотители электромагнитного излучения на основе шунгита с жидкостным наполнителем / Е.А. Криштопова, А.Н. Бинжук // Технические средства защиты информации : материалы IV Белорусско-российской науч.-техн. конф., Минск, 21–22 мая 2008 г. / Мин. обр. РБ, Гос. центр безопасности инф. ; редкол. : В.Ф. Голиков [и др.]. – Минск, 2008. – С. 81.

254. Махмуд, М.Ш. Электромагнитные характеристики экранирующих материалов на основе шунгитобетона, содержащего бишофит и хлорид кальция / М.Ш. Махмуд, Е.С. Белоусова, А.М. Прудник // Доклады БГУИР. – 2013. – № 1 (71). – С. 91–93.

255. Влияние добавок бишофита на характеристики пирамидообразных экранов электромагнитного излучения для средств защиты информации и экологической безопасности / М.Ш. Махмуд, Е.С. Белоусова, А.М. Прудник, Л.М. Лыньков // Телекоммуникации: сети и технологии, алгебраическое кодирование и безопасность данных : материалы международного научно-технического семинара, Минск, январь-декабрь 2012 г. / БГУИР ; редкол. : М.Н. Бобов [и др.]. – Минск, 2012. – С. 71–74.

256. Кульман, А.Г. Общая химия / А. Г. Кульман. – М. : Колос, 1979. – 528 с.

257. Средства индивидуальной защиты от электромагнитного излучения технических средств обработки и передачи информации и генераторов электромагнитного зашумления / Е.С. Белоусова, Н.В. Насонова, И.А.К. Камил, Х.М. Алябад, М.В. Русакович // Технические средства защиты информации : тезисы докладов XI Белорусско-российской научно-технической конференции, Минск, 5–6 мая 2013 г. / БГУИР. – Минск, 2013. – С. 57.

258. Белоусова, Е.С. Стабильность экранирующих свойств шунгитосодержащих коллоидных смесей / Е.С. Белоусова // Физика конденсированного состояния : материалы XXII Международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 18–19 апреля 2014 г. / ГрГУ им. Я. Купалы ; редкол. : Г.А. Хацкевич [и др.]. – Гродно, 2014. – С. 73–75.

259. Выделение природных фуллеренов из шунгитов Карелии. / С.В. Холодкевич [и др.] // Доклады АН СССР. – 1993. – Т. 330, № 3. – С. 340–341.

260. Зайденберг, А.З. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода / А.З. Зайденберг [и др.] // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 1. – С.107–110.

261. Голубев, Е.Л. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) / Е.Л. Голубев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – С. 995–1002.

262. Зайцев, Г.Н. Влияние структуры и влажности шунгитовых пород на их электрические свойства / Г.Н. Зайцев, В.В. Ковалевский // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2006. – С. 135–139.

263. Белоусова, Е.С. Влияние жидкого наполнителя на экранирующие электромагнитные свойства шунгита / Е.С. Белоусова, Н.В. Насонова, Т.А. Пулко // Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке : материалы 18-го Международного молодежного форума : в 3 т. Харьков, 14–18 апреля 2014 г. / ХРУРЭ. – Харьков, 2014. – Т. 3. – С. 196–197.

264. Композиционные материалы с проводящими и диэлектрическими компонентами для экранирования электромагнитного излучения СВЧ-диапазона / Е.С. Белоусова, Н.В. Насонова, Т.А. Пулко, Л.М. Лыньков // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В. Промышленность: прикладные науки. – 2014. – № 3. – С. 62–66.

265. Белоусова, Е.С. Экранирующие электромагнитное излучение огнестойкие краски на основе технического углерода / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков, Абдулсалам Муфтах Абулькасем Мохамед // Телекоммуникации: сети и технологии, алгебраическое кодирование и безопасность данных : материалы международного научно-технического семинара, Минск, апрель-декабрь 2013 г. / БГУИР ; редкол.: М.Н. Бобов [и др.]. – Минск, 2013. – С.81–84.

266. Цементы общестроительные : ГОСТ 31008–2003. – Введ. 01.09.04. – Москва: Изд. ФГУП ЦПП, 2004. – 21 с.

267. Портландцемент со шлаком ЦЕМ II/A-Ш 42,5 Н (СЕМ II/A-S 42,5N) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kcsh.by/ru/production/9/> – Дата доступа : 06.08.2015.

268. Углерод технический для производства резины. Технические условия : ГОСТ 7885–86. – Введ. 01.01.88. – Москва: Изд. ИПК издательство стандартов, 2002. – 37 с.

269. Ускорители схватывания и твердения в технологии бетонов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.concrete-union.ru/articles/additives_for_concrete.php?ELEMENT_ID=5185. – Дата доступа : 07.04.15.

270. Панюжев, Е.М. Прочность и деформативность опилкобетона на гипсе β -модификации при кратковременном и длительном действии нагрузок и оценка надёжности конструкций на его основе: дис. ... канд. тех. наук. : 05.23.01 / Е.М. Панюжев. – Нижний Новгород, 2004. – 231 с.

271. Древесина измельченная. Термины и определения : ГОСТ 23246–78. – Введ. 11.08.78. – Москва: Изд. Издательство стандартов, 1978. – 5 с.

272. Белоусова Е.С. Углеродосодержащие бетоны на основе измельченной древесины / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков, Абдульсалам Мефтах

Мохамед Абульгасим // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2015. – Том 7, № 3 – С. 43–59.

273. Белоусова, Е.С. Экранирующие электромагнитное излучение бетоны на основе технического углерода // Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков, Абдулсалам Муфтах Абулькасем Мохамед / Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии (Медэлектроника–2014) : сб. науч. ст. VIII Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, Беларусь, 10–11 декабря 2014 г.). – Минск : БГУИР, 2014. – С. 396–397.

274. Щебень и песок перлитовые для производства вспученного перлита. Технические условия : ГОСТ 25226-96. – 01.09.1977. – М.: Межгосударственная научно-техническая комиссия по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве, 1996. – 13 с.

275. Мелконян, Р.Г. Аморфные горные породы – новое сырье для стекловарения и строительных материалов / Р.Г. Мелконян – М. : НИА Природа, 2002. – 388 с.

276. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты / В.И. Ивановский – Омск: ОАО «Техуглерод». – 2004. – 228 с.

277. Бойправ, О.В. Материалы на основе денатурированного коллагена и порошкообразных отходов производства чугуна для защиты средств вычислительной техники от внешних электромагнитных воздействий / О.В. Бойправ, Т.В. Борботько, Г.А. Пухир // Электроника инфо. – 2013. – № 6. – С. 99–101.

278. Малый, С.В. Численное моделирование взаимодействия электромагнитного излучения с периодическими структурами и композиционными материалами: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.03 / С.В. Малый ; БГУ. – Минск, 1997. – 19 с.

279. Фок, В.А. Проблемы дифракции и распространения электромагнитных волн / В.А. Фок. – М.: Сов. радио, 1970. – 520 с.

280. Степаненко, В.Д. Радиолокация в метеорологии / В.Д. Степаненко. – Л. : Гидрометеиздат, 1973. – 343 с.

281. Антенно-фидерные устройства и распространение радиоволн / Ерохин Г.А. [и др.]. – М. : Горячая линия-Телеком, 2007. – 537 с.

282. Мохамед, А.М.А. Углеродсодержащие экраны электромагнитного излучения / Л.М. Лыньков, Х.А.Э. Айад, А.М.А Мохамед., Т.А. Пулко // Технические средства защиты информации: Тезисы докладов XV Белорусско-российской научно-технической конференции, 6 июня 2017 г. – Минск, БГУИР, 2017. – С.93.

283. Belousova, E. Flexible Fire-resistant electromagnetic radiation shields / E. Belousova, Abdulsalam Muftis Abulkasem Mohamed // The Youth of the 21st Century: Education, Science, Innovations : materials of the International Conference for Students, Postgraduates and Young Scientists; Vitebsk, December 4, 2014 – Vitebsk : VSU named after P.M. Masherov, 2014. – P. 39–41.

284. Белоусова, Е. С. Композиционные материалы на основе технического углерода и гидрогеля для скрытия объектов от средств технической разведки / Е. С. Белоусова, Е. С. Мохамед А.М.А., Касанин С.Н. // Доклады БГУИР – 2016. – №1(95). – С.64-70.

285. Мохамед, А.М.А. Гибкие экраны электромагнитного излучения на основе технического углерода / Е.С. Белоусова, А.М.А. Мохамед, А.Х.Т. Мохамед, М.М.Ш. Махмуд // Технические средства защиты информации : тезисы докладов XI Белорусско-российской научно-технической конференции, 8 – 29 мая 2014 г. – Минск, БГУИР, 2014. – С. 68.

286 Мохамед, А. М. А. Гибкие экраны электромагнитного излучения на основе клеевых растворов / А. М. А. Мохамед, Е. С. Белоусова // Комплексная защита информации: материалы XX научно-практической конференции, Минск, 19 мая 2015 г. – Минск, РИВШ, 2015 г. – С.138-141.

287. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.viam.ru/index.php?section=161&language=1>. – Дата доступа: 24.01.2010.

288. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Дж.М. Бюиста. – М.: Химия, 1982. – 240 с.

289. Белоусова, Е.С. Экранирующая электромагнитное излучение шунгитсодержащая эмалевая краска / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков // Управление информационными ресурсами : материалы X Международной научно-технической конференции, Минск, 13 декабря 2013 г. / Акад. упр. при президенте Респ. Беларусь. – Минск, 2013. – С. 122–123.

290. Исимару, А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах : в 2 т. / А. Исимару. – М. : Мир, 1981. – Т. 1. – 281 с.

291. Уфимцев, П.Я. Метод краевых волн в физической теории дифракции / П.Я. Уфимцев. – М. : Сов. радио, 1962. – 244 с.

292. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика : в 10 т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М. : Наука, 1987. – Т. VIII : Электродинамика сплошных сред : учеб. пособие. – 607 с.

293. Белоусова, Е.С. Градиентные экраны электромагнитного излучения на основе шунгитсодержащей краски / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков //

Информационные системы и технологии: управление и безопасность : сборник статей II Международной заочной научно-практической конференции, Тольятти, декабрь 2013 г. / ПВГУС. – Тольятти, 2013. – С. 90–97.

294. Технические средства и методы защиты информации / А.П. Зайцев [и др.] ; под ред. А.П. Зайцева, А.А. Шелупанова. – М. : Машиностроение, 2009. – 508 с.

295. Никольский, В.В. Теория электромагнитного поля : учеб. пособие / В.В. Никольский. – М. : Высш. шк., 1964. – 384 с.

296. Шапиро, Д.Н. Основы теории электромагнитного экранирования / Д.Н. Шапиро. – Л. : Энергия, 1975. – 112 с.

297. Белоусова, Е.С. Шунгитсодержащие эпоксидные смеси для экранов электромагнитного излучения / Е.С. Белоусова, Иджи Моболаджи Микаэль Олакунле // Международная научно-техническая конференция, приуроченная к 50-летию МРТИ-БГУИР : материалы конференции : в 2 ч. Минск, 18–19 марта 2014 г. / БГУИР ; редкол. : А.А. Кураев [и др.]. – Минск, 2014. – Ч. 1. – С. 334–335.

298. Белоусова, Е.С. Ослабление мощности электромагнитного излучения экранами на основе порошка шунгита в эпоксидном связующем / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков // ИНФОКОМ-2014 : материалы международной молодежной научно-практической конференции Северо-Кавказского филиала Московского технического университета связи и информатики : в 2 ч. Ростов-на-Дону, 22–25 апреля 2014 г. / СКФ МТУСИ. Ростов-на-Дону, 2014. – Ч. 1 – С. 151–154.

299. Белоусова, Е.С. Градиентные экраны электромагнитного излучения на основе эпоксидного клея / Е.С. Белоусова // Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций РТ–2014 : материалы 10-й Международной молодежной научно-технической конференции, Севастополь, 12–17 мая 2014 г. / Севастоп. нац. техн. ун-т. – Севастополь, 2014. – С. 267.

300. Мохамед, А. М. А. Экраны электромагнитного излучения на основе огнестойких красок и аморфного углерода. // Международная научно-техническая конференция, приуроченная к 50-летию МРТИ-БГУИР (Минск, 18–19 марта 2014 года) : материалы конф – Ч. 1. – Минск, 2014. – С. 332–333.

301. Мохамед, А.М.А. Экранирующие электромагнитное излучение огнестойкие краски на основе технического углерода / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков, Абдулсалам Муфтах Абулькасем Мохамед // Телекоммуникации: сети и технологии, алгебраическое кодирование и безопасность данных : материалы международного научно-технического

семинара, Минск, апрель-декабрь 2013 года / БГУИР ; редкол.: М.Н. Бобов [и др.]. – Минск, 2013. – С. 81–84.

302. Пулко, Т.А. Характеристики отражения и передачи электромагнитного излучения трудновоспламеняемых экранов на основе углеродосодержащих материалов / Бойправ О.В., Пулко Т.А., Лыньков Л.М., Айад Х.А.Э., Мохамед А.М.А., Ганьков Л.Л. // Доклады БГУИР – 2017. – №6(108). – С.63-68.

303. Мохаммед, А.М.А. Радиопоглощающие материалы на основе порошков диоксида титана и технического углерода / В.М. Мулугета, Х.А.М. Айад, А.М.А. Мохаммед, В.А. Богуш // Технические средства защиты информации: тезисы докладов XIV Белорусско-российской научно-технической конференции, 25–26 мая 2016 г., Минск. – Минск: БГУИР. – 2016. – С. 63.

304. Мохамед, А. М. Облегченные конструкции экранов электромагнитного излучения на основе углеродсодержащих наполнителей / А.М. Мохамед, Х. А. Э. Айад, Т. А. Пулко, Л. М. Лыньков // Управление информационными ресурсами. Материалы XIII международной научно-практической конференции. Минск, 9 декабря. 2016 г. / Академия управления при Президенте Респ. Беларусь ; редкол.: проф. А.В. Ивановский [и др.]. Минск. – 2016. – С. 201–202.

305. Исимару, А. Распространение и рассеивание волн в случайно-неоднородных средах [Текст] : монография / А. Исимару – М.: Мир, 1981. – 280 с.

306. Мохамед, А. М. А. Панели электромагнитной защиты помещений на основе технического углерода и древесного угля на целлюлозе пирамидальной формы / Х. А. Э. Айад, А. М. А. Мохамед, Т. А. Пулко, Л. М. Лыньков // Комплексная защита информации: материалы XXI научно-практической конференции, Смоленск, 17–19 мая 2016 г. – С.138-141.

307. Мохамед, А.М.А. Градиентные экраны электромагнитного излучения на основе огнестойких красок с добавлением сажи / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков, Абдулсалам Муфтах Абулькасем Мохамед // Первый шаг в науку – 2014 : материалы Международного форума студенческой и учащейся молодежи, 23–25 апреля 2014 г. – Минск, ЭНЦИКЛОПЕДИКС, 2014. – С. 170–174.

308. Химия: справочное издание / В. Шретер [и др.]; под ред. К.Х. Лаутеншлегера. – М. : Химия, 1986. – 648 с.

309. Криштопова, Е.А. Спектрально-поляризационные свойства углерода, шунгита и таурита / Е.А. Криштопова, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько // Доклады БГУИР. – 2009. – № 2. – С. 3–8.

310. Белоусова, Е.С. Исследования спектрально-поляризационных свойств порошкообразного шунгита после термической обработки / Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков // Труды МАИ. – 2014. – № 76. – С. 1–16.

311. Белоусова, Е.С. Влияние режимов отжига на оптические свойства шунгита / Е.С. Белоусова, М.Ш. Махмуд // Физика конденсированного состояния «ФКС – XXI» : материалы XXI Международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 18–19 апреля 2013 г. / ГрГУ им. Я. Купалы ; редкол. : Г.А. Хацкевич [и др.]. – Гродно, 2013. – С. 60–62.

312. Классификация лесных участков по спектрально-поляризационным изображениям, полученным с борта вертолета / Ю.В. Беляев [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2001. – Т. 68, № 2. – С. 258–263.

313. Вандербилт, В.С. Поляризация света, рассеянного растительностью / В.С. Вандербилт, Л. Грант, К.С.Т. Дотри // ТИИЭР. – 1985. – Т. 73, № 6. – С. 72–85.

314. Направления развития современных радиолокационных средств и систем разведки наземных целей: радиолокационные системы космического базирования / Ю.С. Лифанов [и др.] // Успехи современной радиоэлектроники. – 1998. – № 5. – С. 3–14.

315. Волохатюк, В.А. Вопросы оптической локации / В.А. Волохатюк, В.М. Кочетков, Р.Р. Красовский. – М. : Сов. радио, 1971. – 256 с.

316. Устинова, Н.Д. Лазерная локация / Н.Д. Устинова. – М. : Радио и связь, 1984. – 265 с.

317. Молебный, В.В. Оптико-локационные системы / В.В. Молебный. – М. : Радио и связь, 1981. – 430 с.

318. Спектры отражения природных объектов – база данных [Электронный ресурс] – 2013. – Режим доступа : <http://gis-lab.info/projects/spectra/>. – Дата доступа : 17.10.2014.

319. Device for radiation shielding wireless transmit / receive electronic equipment such as cellular telephones from close proximity direct line-of-sight electromagnetic fields : пат. 6947764 США, МПК7 Н 04 В 1/38 / J. Carillo, J. Carillo. – № 20030119459 ; заявл. 13.11.2002 ; опубл. 20.09.2005. – 16 с.

320. Способ защиты человека от воздействия электромагнитного поля, излучаемого сотовым телефоном : пат. 2381042 РФ, МПК А 61 N 1/16 / С.И. Коструба, Е.В. Халин, Д.С. Стребков. – № 2008143730/12 ; заявл. 06.11.2008 ; опубл. 06.11.2008.

321. Средство для защиты от электромагнитного излучения : пат. 2214841 РФ, МПК7 Н 01 Q 17/00 / В.А. Махоткина. – № 2001110027/14 ; заявл. 16.04.2001 ; опубл. 27.10.2003.

322. Устройство для ослабления электромагнитного излучения сотовых телефонов : пат. 10080 Респ. Беларусь, МПК7 Н 01 Q 17/00 / Л.М. Лыньков, Н.В. Насонова, Т.В. Борботько, Е.С. Белоусова ; заявитель Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. – № u 20130723 ; заявл. 06.09.2013 ; опубл. 30.04.14 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 2 (97). – С. 161.

323. Пулко, Т.А. Гибкие конструкции защитных экранов электромагнитного излучения на основе углеродсодержащих порошковых наполнителей / Т. А. Пулко, Х. А. Э. Айад, А. М. Мохамед, Л. М. Лыньков // Доклады БГУИР – 2016. – №7(101). – С.132–135.

324. Бойправ, О.В. Конструкции экранов электромагнитного излучения на основе перлита и титаномагнетита / О.В. Бойправ, Т.В. Борботько, Л.Л. Ганьков // Сборник материалов конференции, приуроченной к 50-летию МРТИ–БГУИР. Минск, 18–19 марта 2014 г. – С.326–327.

325. Пулко, Т.А. Насыпные композиты на основе углеродсодержащих порошкообразных материалов для электромагнитного экранирования / Т.А. Пулко, Х.А.Э. Айад, А.М.А. Мохамед // Нефтехимический комплекс – 2017. – № 1 (16). – С. 19–20.