

УДК 699.812.3

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ОГНЕСТОЙКИЕ КРАСКИ С УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

канд. техн. наук, доц. **Е.С. БЕЛОУСОВА**; **О.В. БОЙПРАВ**;
д-р техн. наук, проф. **Л.М. ЛЫНЬКОВ**

(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск)

Представлены результаты исследования характеристик отражения и передачи электромагнитного излучения в диапазоне частот 8...12 ГГц композиционных огнестойких красок с наполнителем на основе порошкообразных углеродосодержащих материалов. Показано, что такие краски после воздействия на них открытого пламени могут характеризоваться значениями коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне частот 8...12 ГГц, равными –10...–15,2 дБ (при измерении в режиме короткого замыкания). Даны рекомендации по практическому применению исследованных красок.

Ключевые слова: экран электромагнитного излучения, огнестойкая краска, шунгит, коэффициенты передачи и отражения электромагнитного излучения.

Введение. Порошкообразные углеродосодержащие материалы (в частности, шунгит и технический углерод) характеризуются свойством электрической проводимости, которое обуславливает их широкое использование при изготовлении материалов, экранирующих электромагнитное излучение (ЭМИ), о чем свидетельствуют результаты исследований, проведенных к настоящему времени [1; 2]. Эти материалы применяются для защиты информации, обрабатываемой средствами вычислительной техники, от утечки по каналу побочного ЭМИ, маскирования объектов в радиолокационном диапазоне длин волн и защиты человека от воздействия ЭМИ. Как правило, используемые в настоящее время экранирующие ЭМИ материалы на основе порошкообразного шунгита не являются огнестойкими, т.е. при воздействии открытого пламени они не сохраняют свои эксплуатационные характеристики [3]. Названная особенность ограничивает сферу применения этих материалов.

Таким образом, актуальным на сегодняшний день является решение задачи создания огнестойких экранирующих ЭМИ материалов на основе порошкообразного шунгита. Для этого к настоящему времени выполнен ряд исследований. В частности, проведены эксперименты, в рамках которых изучены особенности взаимодействия открытого пламени, температура которого составляет 1700 °С, с шунгитсодержащей краской. Установлено, что в ходе реализации названного процесса на поверхности слоя этой краски образуется пенообразное термоизолирующее вещество, в состав которого входят ортоклаз, барит, рутил и др. Указанные компоненты характеризуются свойством огнестойкости, которое обуславливает соответствующее свойство шунгитсодержащей краски [4; 5]. При необходимости управляемого изменения значений коэффициентов отражения и передачи ЭМИ в рабочем диапазоне частот такой краски к ней могут быть добавлены дополнительные компоненты, характеризующиеся магнитными или диэлектрическими свойствами. В работе [6] экспериментально обоснована возможность использования в качестве этих компонентов порошкообразного титаномагнетита, характеризующегося магнитными свойствами, а также диоксидов титана и кремния, характеризующихся диэлектрическими свойствами. В указанной работе установлено, что краски, содержащие указанные порошкообразные компоненты и нанесенные на металлическую подложку, характеризуются значениями коэффициента отражения ЭМИ в диапазоне частот 8...12 ГГц, равными –6,5...–13,5 дБ. В настоящей работе представлены результаты исследования процесса взаимодействия открытого пламени с композиционными красками, целесообразность применения которых в целях экранирования ЭМИ экспериментально обоснована в [6], а также результаты исследования влияния названного процесса на компонентный состав и характеристики отражения и передачи ЭМИ таких красок.

Методика проведения эксперимента. Для проведения исследования было изготовлено четыре типа образцов композиционных красок (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристики исследованных образцов красок

Номер образца краски	Процентное содержание наполнителя в образце, масс. %				
	шунгит	технический углерод	шунгит	диоксид титана	диоксид кремния
№ 1	0	0	0	0	0
№ 2	50	0	0	0	0
№ 3	6,5	0	6,5	6,5	6,5
№ 4	0	10	0	0	0

В качестве связующего вещества в образцах всех типов использовался огнезащитный состав «АгниТерм-М», в качестве наполнителя – смешанные в определенной пропорции порошкообразные шунгит, технический углерод, титаномагнетит, диоксиды титана и кремния (в образцах № 2–4). Выбор процентного содержания компонентов в изготовленных образцах обусловлен результатами экспериментов, проведенных в работе [6]. Образец № 1 не содержал порошкообразного наполнителя.

Изготовленные образцы композиционных красок наносились на целлюлозные подложки. Исследование огнестойкости образцов проводилось в соответствии с требованиями [7]. При этом целлюлозные подложки, на которые были нанесены образцы изготовленных красок, закреплялись в вертикальном положении на металлической раме посредством держателей, затем осуществлялось воздействие на их поверхность открытого пламени. Источником пламени являлась портативная газовоздушная техническая горелка. Расстояние от сопла горелки до поверхности подложки, на которую нанесены краски, составляло 10 ± 1 мм (рис. 1).



Рисунок 1. – Процесс испытания огнестойкости образца № 1

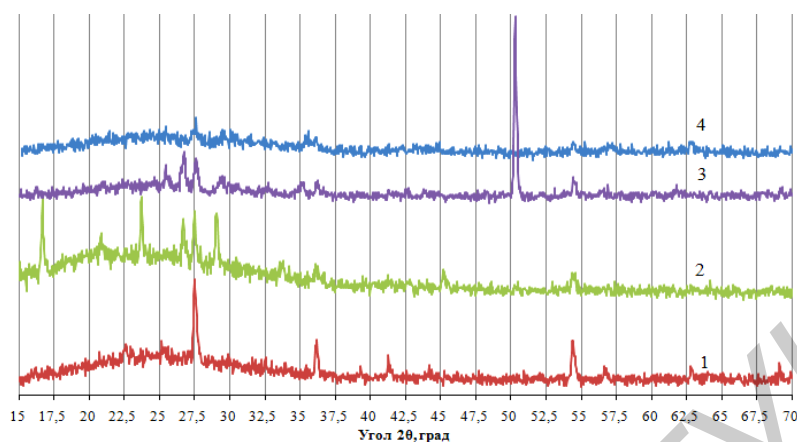
Для определения компонентного состава образцов красок проводилось их рентгенодифракционное исследование согласно методике [9]. При этом использовалась установка ДРОН-3М (излучение – $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5417737 \text{ \AA}$, диапазон значений углов – от 15 до 100°). Для расшифровки полученных дифрактограмм образцов красок использовалась программа для идентификации рентгенодифракционных максимумов веществ «Crystal Impact MATCH! v. 1.11». В результате определены фазы веществ в исследуемом материале путем сравнения его дифрактограммы с эталонными дифрактограммами, занесенными в базу данных «Crystallography Open Database» (COD). Фаза вещества в исследуемом материале идентифицировалась в случае совпадения как минимум трех её рентгенодифракционных максимумов с максимумами эталонных дифрактограмм. Программа «Crystal Impact MATCH! v. 1.11» использовалась также для количественной оценки соотношения веществ в исследованных образцах.

Измерения коэффициентов передачи и отражения ЭМИ образцов выполнялись в диапазоне частот $8 \dots 12$ ГГц с использованием панорамного измерителя Я2Р-67, в состав которого входят генератор ГКЧ-61 и волноводный тракт, обеспечивающий выделение и детектирование уровней падающей и отраженной (или прошедшей) электромагнитных волн. Калибровка названного оборудования перед началом измерений проводилась в соответствии со стандартной методикой, представленной в [8].

Измерения коэффициента отражения ЭМИ образцов выполнялись в двух режимах: 1) режим согласованной нагрузки, при котором за исследуемым образцом устанавливалась согласованная нагрузка; 2) режим короткого замыкания, при котором за исследуемым образцом устанавливался металлический отражатель.

Результаты и обсуждение. При воздействии открытого пламени на исследованные образцы красок наблюдалось их преобразование в пенообразное вещество (см. рис. 1). В ходе реализации названного процесса целостность этого вещества не нарушалась; наблюдалось только нарушение целостности целлюлозных подложек, на которые были нанесены образцы красок № 1, 2, 4. Такое явление зарегистрировано по истечении следующих промежутков времени с момента начала воздействия на указанные образцы открытого пламени: 1 мин 25 с (для подложки, на которую был нанесен образец краски № 1); 3 мин 40 с и 1 мин (для подложек, на которые были нанесены образцы красок № 2 и 4 соответственно). Целлюлозная подложка, на которую был нанесен образец краски № 3, сохраняла свою целостность в течение двадцатиминутного воздействия на него открытого пламени (указанный промежуток времени обусловлен требованиями к проведению испытаний материалов на огнестойкость [7]).

На рисунке 2 представлены дифрактограммы образцов красок, полученных после воздействия на них открытого пламени; в таблице 2 – результаты полуколичественной оценки соотношения веществ в таких красках.



1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3; 4 – образец № 4

Рисунок 2. – Дифрактограммы исследованных образцов красок

Таблица 2 – Результаты полуколичественной оценки соотношения веществ в образцах огнестойких красок, полученных после воздействия на них открытого пламени

Название вещества	Химическая формула	Номер записи в базе данных COD	Массовая доля вещества в исследуемом образце, масс. %			
			образец № 1	образец № 2	образец № 3	образец № 4
Диоксид кремния	SiO ₂	96-900-2602	9,2	5,2	–	10,3
Рутил	TiO ₂	96-900-7532	60,8	12,5	9,3	19,2
Барит	BaSO ₄	96-900-0651	7,5	9,8	–	16,8
Оксид циркония	ZrO ₂	96-900-7449	7,1	2,4	9,7	11,1
Диоксид железа	FeO ₂	96-901-1413	5,2	5,3	11,3	13,5
Алюминия оксид	Al ₂ O ₃	96-100-0060	10,2	4,2	–	29,2
Ортоклаз	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	96-900-0312	–	44,0	68,5	–
Шпинель	Al ₂ MgO ₄	96-900-2740	–	16,5	–	–

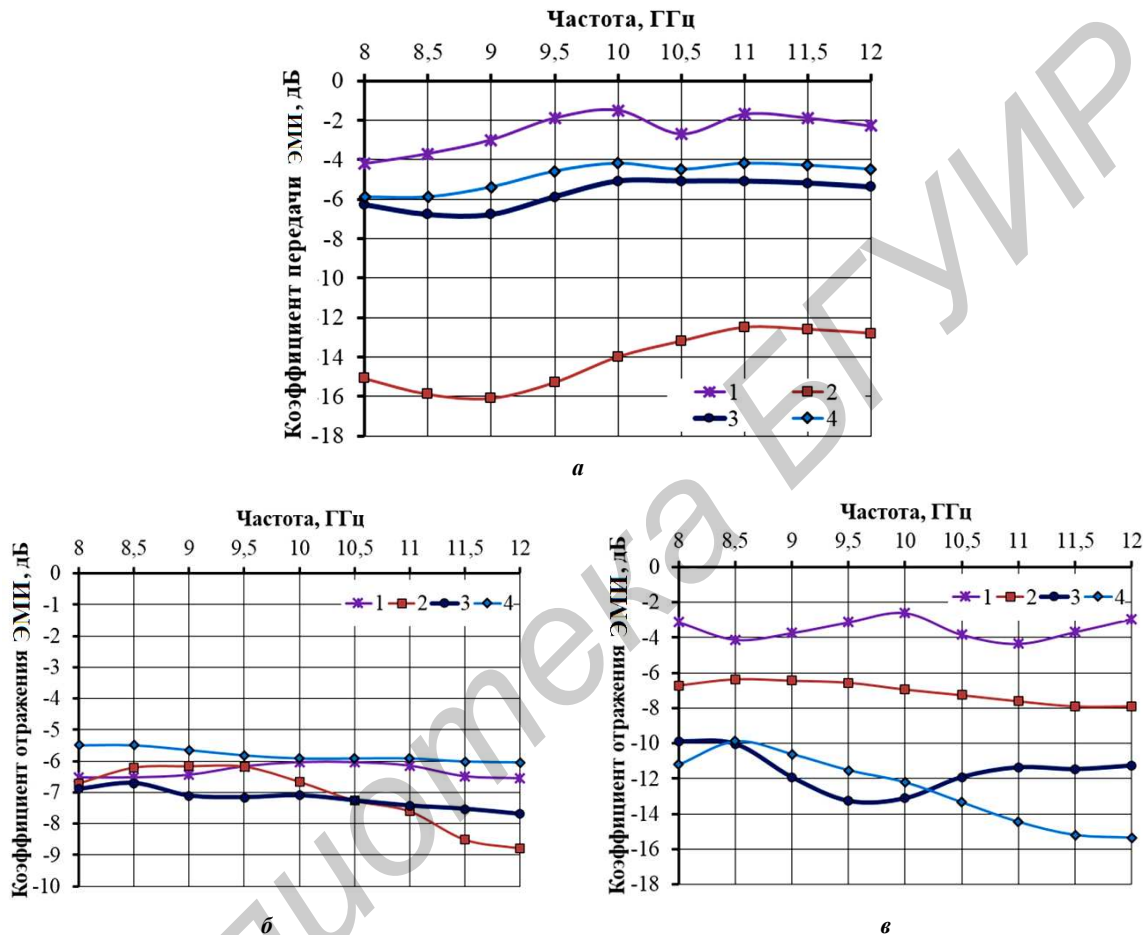
Установлено, что в состав образца краски № 1 входят сульфат бария (21,1 масс. %) и диоксид титана (21,3 масс. %), которые являются основными ее пигментами. Наличие в указанном образце краски диоксида кремния (28,2 масс. %) и диоксида циркония (12,3 масс. %) обуславливает свойство ее огнестойкости. Показано, что в результате воздействия открытого пламени на образец краски № 1 в ней уменьшается процентное содержание сульфата бария, диоксида кремния, диоксида циркония (соответственно до величин 7,5; 9,2; 7,1 масс. %) и, как следствие, увеличивается процентное содержание диоксида титана (до 60,8 масс. %) и оксида алюминия (до 10,2 масс. %).

Основными компонентами, входящими в состав образца краски № 2, являются: оксид кремния (SiO₂) – не менее 50 масс. %; мусковит (KAl₃Si₃O₁₁·H₂O) – не менее 10 масс. %; различные формы углерода – не менее 30 масс. %. Показано, что после воздействия открытого пламени в образце краски № 2 образуются двуокись и окись углерода (CO₂ и CO). Это обусловлено тем, что при сгорании на воздухе углерод связывается с молекулами кислорода. Кроме того, воздействие открытого пламени на образец краски № 2 приводит к снижению содержания в ней диоксида кремния (до величины 5,2 масс. %) и формированию ортоклаза (44 масс. %), обусловленному удалением из мусковита воды при температуре выше 850 °С. Также в этом образце в результате воздействия открытого пламени формируются: рутил (12,5 масс. %); барит (9,8 масс. %); оксид циркония (2,4 масс. %); диоксид железа (5,3 масс. %).

В образце краски № 3 после воздействия на нее открытого пламени содержание ортоклаза составляет 68,5 масс. %, оксида циркония – до 9,7 масс. %, диоксида железа – до 11,3 масс. %. Установлено, что компонентный состав образца краски № 4 практически идентичен компонентному составу образца краски № 1 (как до, так и после воздействия на них открытого пламени). Это связано с тем, что технический углерод, входящий в состав образца № 4, содержит более 90% аморфного углерода. Указанный факт обуславливает близость по значению величин промежутков времени от момента начала воздействия открытого пламени на образцы № 1 и № 4 до момента повреждения целостности целлюлозных подложек, на которые указанные образцы нанесены.

Увеличение промежутка времени от момента начала воздействия открытого пламени на образец краски № 2 (по сравнению с образцом № 1) до момента повреждения целостности целлюлозной подложки, на которую нанесена эта краска, обусловлено формированием в ней ортоклаза, который характеризуется свойством огнестойкости. Сохранение целостности подложки, на которую нанесен образец краски № 3, при воздействии открытого пламени на эту краску обусловлено тем, что в результате реализации названного процесса в ней формируется более 50 масс. % ортоклаза.

На рисунке 3 представлены частотные зависимости коэффициентов передачи и отражения ЭМИ в диапазоне 8...12 ГГц исследованных образцов красок после воздействия на них открытого пламени.



1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3; 4 – образец № 4

Рисунок 3. – Частотные зависимости коэффициента передачи (а), коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (б), и короткого замыкания (в) исследованных образцов красок

Как видно из рисунка 3, а наименьшими значениями коэффициента передачи ЭМИ в диапазоне частот 8...12 ГГц характеризуется образец № 2. Величины указанного параметра составляют –12,5...–16,1 дБ. Это связано тем, что в указанном образце по сравнению с другими исследованными образцами содержится наибольшее количество углерода, обеспечивающего потери на проводимость энергии взаимодействующего с ним ЭМИ. Наибольшими значениями коэффициента передачи ЭМИ в диапазоне частот 8...12 ГГц характеризуется образец № 1 (–1,5...–4,2 дБ). Это связано с тем, что в нем не содержится компонентов, физические свойства которых (проводимость, диэлектрическая и/или магнитная проницаемости) обуславливают потери энергии взаимодействующего с ними ЭМИ. Образцы № 3 и № 4 характеризуются значениями коэффициента передачи ЭМИ в диапазоне частот 8...12 ГГц, равными соответственно –5...–6,9 дБ и –3,9...–5,9 дБ.

Значения коэффициентов отражения ЭМИ в диапазоне 8...12 ГГц исследованных образцов, измеренные в режиме согласованной нагрузки, составляют –5,5...–8,8 дБ (рис. 3, б). На основе измеренных значений коэффициента отражения ЭМИ в режиме короткого замыкания установлено, что наименьшими величинами указанного параметра характеризуются образцы № 3 и № 4: –10...–13,3 дБ и –10...–15,2 дБ

соответственно (рис. 3, в). Снижение значений коэффициента отражения ЭМИ в диапазоне частот 8...12 ГГц для образцов № 3 и № 4 при изменении режима измерений этих значений может быть обусловлено эффектом интерференционного гашения электромагнитных волн, отражаемых от поверхностей указанных образцов, и металлического отражателя. У образца № 2 значения коэффициента отражения ЭМИ в диапазоне частот 8...12 ГГц, измеренные в режиме короткого замыкания, изменяются в пределах –6,4...–7,9 дБ, а у образца № 1 – в пределах –2,3...–4,1 дБ.

Заключение. На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что путем добавления порошкообразных шунгита (6,5 масс. %), титаномагнетита (6,5 масс. %), диоксида титана (6,5 масс. %) и диоксида кремния (6,5 масс. %) в огнезащитный состав «АгниТерм-М» может быть получена экранирующая ЭМИ краска, характеризующаяся свойством огнестойкости. В отличие от огнезащитного состава «АгниТерм-М», такая краска будет обеспечивать защиту поверхности, на которую она нанесена, от нарушения целостности (при толщине слоя нанесения не менее 2 мм). Это обусловлено формированием в ее составе около 68,5 масс. % ортоклаза в результате воздействия на нее открытого пламени, температура которого превышает 850 °С. Названное вещество характеризуется свойством огнестойкости. Значения коэффициента отражения ЭМИ предложенной краски, измеренные в режиме короткого замыкания (при использовании металлического отражателя), составляют –10...–13,3 дБ (диапазон частот 8...12 ГГц). Такая краска может быть использована для покрытия поверхности металлических листов, используемых для облицовки стен экранируемых помещений, в которых располагается радиоэлектронное оборудование. При этом может быть обеспечено снижение амплитуды стоячих электромагнитных волн в таких помещениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Т15М-025).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Ивановский, В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты / В.И. Ивановский. – Омск : Техуглерод, 2004. – 198 с.
3. Пассивная противопожарная защита. Термины и определения : СТБ 11.0.03-95.
4. Белоусова, Е.С. Огнестойкое экранирующее покрытие на основе шунгитосодержащей краски / Е.С. Белоусова, Н.В. Насонова, Л.М. Лыньков // Нанотехнологии в строительстве : науч. интернет-журнал. – М. : ЦНТ «НаноСтроительство». – 2013. – Т. 5, № 4. – С. 97–109.
5. Отделочные композиционные материалы для создания экранированных защищенных помещений / Е.С. Белоусова [и др.] // Веснік сувязі. – 2013. – № 3 (119). – С. 47–51.
6. 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.
7. Материалы строительные. Методы испытания на воспламеняемость : ГОСТ 30402-96. – Введ. 01.07.1996. – Межгосударственная научно-техническая комиссия по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве, 1996. – 13 с.
8. Изделия электронные СВЧ. Методы измерения электрических параметров : ГОСТ 20271.1-91. – Введ. 01.07.1992. – М. : Комитет стандартизации и метрологии, 1992. – 93 с.
9. Брытов, И.А. Диагностика материалов и структур электронной техники / И.А. Брытов, А.Ю. Грязнов, Н.Н. Потрахов. – СПб. : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. – 40 с.

Поступила 29.06.2016

COMPOSITE FIRE-RESISTANCE PAINTS WITH CARBON-CONTAINING FILLERS FOR ELECTROMAGNETIC RADIATION SHIELDING

E. BELOUSOVA, O. BOIPRAV, L. LYNKOU

It are presented the research results of electromagnetic reflection and transmission characteristics in frequency range 8...12 GHz of composite fire-resistance paints with filler based on powdered carbon-containing materials. It is shown that such paints might be characterized by the electromagnetic radiation reflection coefficient values equaled to –10...–14,5 dB in frequency range 8...12 GHz after open flame exposure. The recommendations for the practical application of the investigated paints are given.

Keywords: *electromagnetic radiation shield, fire-resistance paint, shungite, electromagnetic radiation transmission and reflection coefficients.*