

УДК 537.868.3; 537.874

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С ПРОВОДЯЩИМИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ
ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЧ-ДИАПАЗОНА**

**Е.С. БЕЛОУСОВА, канд. техн. наук, доц. Н.В. НАСОНОВА,
канд. техн. наук, доц. Т.А. ПУЛКО, д-р техн. наук, проф. Л.М. ЛЫНЬКОВ
(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск)**

Рассматривается шунгит как один из композиционных материалов, представляющий собой природный композит из углеродных наночастиц с разнообразными микро- и наноразмерными минеральными примесями, благодаря чему этот материал обладает высокой проводимостью и экранирующими электромагнитное излучение свойствами. Формирование композиционных материалов на основе шунгита и полимеров позволяет улучшить отмеченные свойства. В работе представлены результаты исследования характеристик отражения и передачи электромагнитного излучения композиционного экранирующего электромагнитное излучение материала на основе порошка шунгита и полимерного гидрогеля в диапазоне частот 8...12 ГГц. Композит гидрогеля с шунгитом обеспечивает коэффициент отражения электромагнитного излучения порядка -7,3...-7,9 дБ и коэффициент передачи менее -40 дБ в зависимости от соотношения концентраций компонентов. Даны рекомендации для использования предложенного композиционного материала для создания экранов электромагнитного излучения.

Введение. На сегодняшний день перспективным является создание экранов электромагнитного излучения (ЭМИ) на основе водосодержащих композиционных материалов, содержащих порошкообразные углеродосодержащие и растворные наполнители. Варьирование структурой, свойствами и соотношением компонентов обеспечивает возможность управления характеристиками экранирования ЭМИ. Использование электропроводных углеродсодержащих минералов в порошкообразном виде имеет преимущество перед применением металлических порошков, поскольку углерод не подвержен коррозии [1]. 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 [2] и наноразмерных фуллереноподобных, в том числе луковичных, структур [3]. 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 принадлежит, прежде всего, диоксиду кремния (SiO_2) и структурным фрагментам на краях графеновых плоскостей, содержащим связи C-O, C-H [4].

Проводимость шунгитовой породы изменяется от 265 до 1050 См/м [5], 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 [6; 7], при формировании защитных корпусов и чехлов для электронного оборудования (персональных компьютеров, мобильных телефонов и т.д.) [8].

Формирование композиционного материала на основе порошка шунгита и водных растворов приводит к увеличению эффективности экранирования шунгита. Коэффициент передачи ЭМИ при 25 об. % 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.

Целью настоящего исследования стала разработка экранирующего материала на основе порошкового шунгита и полимерного гидрогеля.

Основная часть. Для фиксации частиц порошка шунгита предложено использовать полиэлектrolитный гидрогель на основе водорастворимого сополимера акриламида и натриевой соли акриловой кислоты, так как данный полимер проявляет свойства супервдoаbсорбента и формирует протяженную пространственную матрицу с высокой адгезией к частицам порошка и металлическим поверхностям.

В таблице представлены характеристики образцов шунгитосодержащего композита с массовыми долями гидрогеля и шунгита.

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 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 часов.

На основе измерения массы образцов до и после высыхания рассчитывалась массовая доля воды (ω_{H_2O}) в образцах по формуле:

$$\omega_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где m_{H_2O} – масса воды в смеси, г; M – общая масса образца, г.

Масса воды в смеси (m_{H_2O}) определялась следующим образом:

$$m_{H_2O} = m_p - m_{сух.р}, \quad (2)$$

где m_p – масса раствора гидрогеля, г; $m_{сух.р}$ – масса сухого вещества в гидрогеле, г.

Так как в растворе гидрогеля 13 масс. % сухого вещества, то $m_{сух.р} = 0,13 \cdot m_p = 0,13 \cdot (M - m_{ш})$, при этом данные для расчета берутся до высыхания образцов. Здесь $m_{ш}$ – масса шунгита, г.

Масса раствора в композите (m_p) определялась из выражения

$$m_p = M - m_{ш}. \quad (3)$$

По результатам расчета влагосодержания в образцах до высыхания и после обнаружено, что при концентрации гидрогеля менее 50 масс. % в смеси происходит практически полное испарение воды из водного раствора полимера, а полученный композиционный материал представляет собой порошок 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 микроскопическими исследованиями (рис. 1), при этом в процессе формирования материала под действием силы тяжести гидрогель опускается на дно формы, образуя гладкую поверхность с высоким содержанием полимера (рис. 1, б), верхняя (рабочая) поверхность имеет шероховатую структуру, образованную частицами шунгита с небольшими прослойками связующего полимера (рис. 1, а). В результате получается градиент концентрации компонентов по толщине образца.

Для исследования экранирующих характеристик образцов в диапазоне 8...12 ГГц использовался панорамный измеритель ослабления и коэффициента стоячей волны (КСВН) Я2Р-67 с ГКЧ-61. 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.

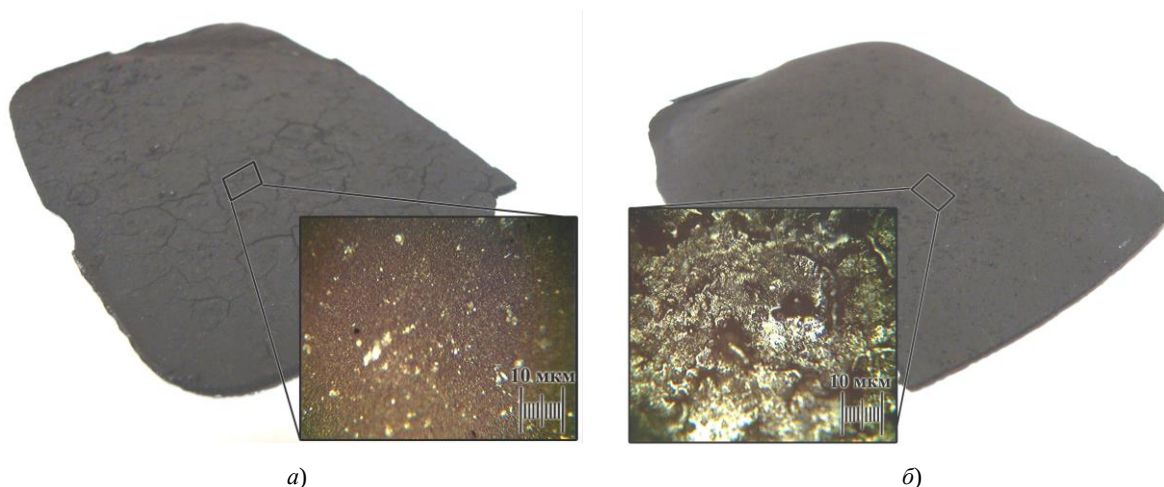


Рис. 1. Оптические микроснимки рабочей поверхности (а) и обратной стороны (б) образца № 2 (30 масс. % шунгита)

Результаты и обсуждение. В результате измерений коэффициента отражения со стороны рабочей поверхности материала и установленным металлическим отражателем за образцом получено, что гидрогель обладает коэффициентом отражения порядка $-4,9...-5,5$ дБ. Для композиционного материала на основе гидрогеля и порошка шунгита 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 (рис. 2). 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), а именно $-7,3...-7,9$ дБ. Такая разница значений коэффициентов отражения обусловлена шероховатой структурой поверхности, неравномерным распределением частиц шунгита и образованием свободного незаполненного гидрогелем пространства между ними.

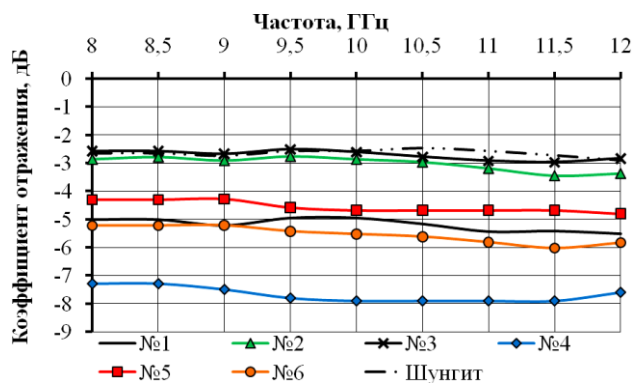


Рис. 2. Частотная зависимость коэффициента отражения электромагнитной энергии образцов композитов на основе порошка шунгита и гидрогеля, расположенных рабочей поверхностью к волноводу, и установленным металлическим отражателем за образцом

При расположении обратной (гладкой) стороной образца к излучателю и установкой металлического отражателя за образцом коэффициент отражения увеличивается (рис. 3). Для гидрогеля (образец № 1) получен наименьший коэффициент отражения при вышеописанных условиях эксперимента ($-4,9...-5,5$ дБ). Для композиционного материала на основе порошка 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) находится в диапазоне $-2,1...-2,7$ дБ, что объясняется равномерным распределением шунгита в матрице

гидрогеля, равномерным заполнением гидрогелем пространства между частицами шунгита, увеличивая тем самым диэлектрическую проницаемость материала и повышая долю отражаемой энергии.

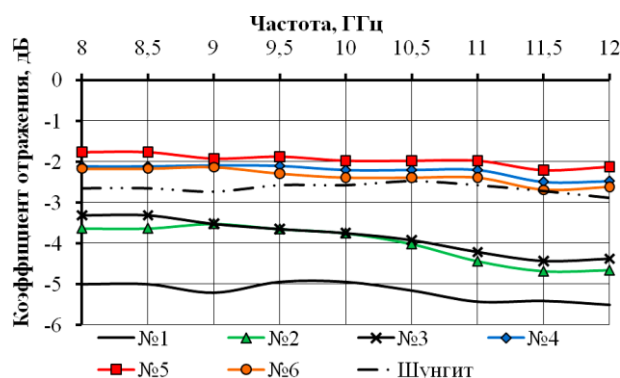


Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента отражения электромагнитной энергии образцов композитов на основе порошка шунгита и гидрогеля, расположенных обратной стороной материала к волноводу, при установленном за образцом металлическим отражателем

Коэффициент передачи ЭМИ для полимерного гидрогеля (образец № 1) составляет $-5,9...-7,4$ дБ, зависимость коэффициента передачи ЭМИ композитами на основе порошка шунгита и гидрогеля обратно пропорциональна концентрации шунгита за счет увеличения концентрации углерода и увеличения проводимости смеси (рис. 4).

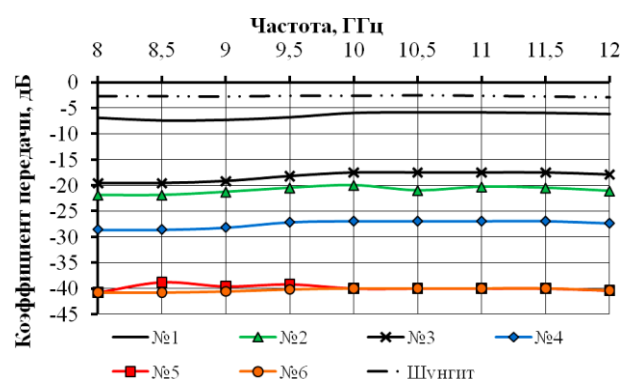


Рис. 4. Частотная зависимость коэффициента передачи электромагнитной энергии образцов композитов на основе порошка шунгита и гидрогеля

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.

Закключение. Формирование композиционного материала на основе порошка шунгита и полимерного гидрогеля позволяет снизить коэффициент передачи и коэффициент отражения электромагнитной энергии по сравнению с компонентами по отдельности. Композиционный материал на основе гидрогеля и шунгита можно использовать для создания экранов ЭМИ, при этом рекомендуемая концентрация гидрогеля и шунгита составляет 1:1, так как 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.

Многослойные или градиентные конструкции экранов электромагнитного излучения, созданные на основе вышеописанной технологии, позволяют достичь дальнейшего уменьшения 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 мате-

риал для уменьшения отражательной способности экранов ЭМИ при защите радиоэлектронного оборудования от внешних электромагнитных помех, защите персонала от побочного ЭМИ оборудования, создании экранированных защищенных помещений.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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 // Материалы 5-й междунар. науч. конф. по военно-техническим проблемам, проблемам обороны и безопасности, использованию технологий двойного применения (Милекс-2011). – Минск, 2011. – С. 306–308.
2. Выделение природных фуллеренов из шунгитов Карелии / С.В. Холодкевич [и др.] // Докл. АН СССР. – 1993. – Т. 330, № 3. – С. 340–341.
3. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода / А.З. Зайденберг [и др.] // Журнал физ. химии. – 1996. – Т. 70, № 1. – С. 107–110.
4. Голубев, Е.Л. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) / Е.Л. Голубев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – С. 995–1002.
5. 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.
6. Радиозэранирующие свойства бетонов на основе шунгитосодержащих наноматериалов / Е.С. Белоусова [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: науч. интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2013. – № 2(24). – С. 56–67.
7. Отделочные композиционные материалы для создания экранированных защищенных помещений / Е.С. Белоусова [и др.] // Вестник связи. – 2013. – № 3(119). – С. 47–51.
8. Углеродсодержащие минералы и области их применения / Т.В. Борботько [и др.]. – Минск: Бестпринт, 2009. – 156 с.

Поступила 04.01.2014

COMPOSITE MATERIALS WITH CONDUCTIVE AND DIELECTRIC COMPONENTS FOR SHIELDING ELECTROMAGNETIC RADIATION OF THE MICROWAVE RANGE

E. BELOUSOVA, N. NASONOVA, T. PULKO, L. LYNKOU

The article discusses shungite as one of the composite materials, which is a natural composite of carbon nanoparticles with a variety of micro-and nanoscale mineral impurities, whereby the material is highly conductive and electromagnetic radiation shielding properties. Formation of composite materials based on shungite and polymers can improve the properties mentioned above. The results of studies of the characteristics of reflection and transmission of the electromagnetic radiation shielding of composite material based on powder of shungite and polymer hydrogel in the frequency range 8...12 GHz. The composite of hydrogel and shungite provides reflectance of electromagnetic radiation of the order of $-7.3 \dots -7.9$ dB and a transmission of more than -40 dB depending on the relative concentrations of the components. Recommendations for the use of the proposed composite material to create screens electromagnetic radiation are given.