

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.5>

УДК 678.011:53

БУДЬКО О. В.¹, БУТЕНКО О. О.¹, ХОМЕНКО В. Г.¹,
КОРОТАШ І. В.², ТВЕРДОХЛІБ В. С.¹, БАРСУКОВ В. З.¹

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ПРИРОДНИХ ГРАФІТІВ НА ЕКРАНУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета. Оптимізація складу композиційного матеріалу на основі графіту для підвищення ефективності захистного покриття від впливу електромагнітного випромінювання (ЕМВ).

Методика. Дослідження морфології зразків проводились методами оптичної та електронної мікроскопії. Поверхнева електропровідність визначена чотирьохзондовим методом вимірювання. Ефективність захисту від ЕМВ досліджена за рівнем затухання електромагнітної енергії за зразком в порівнянні з рівнем потужності відбитої електромагнітної хвилі перед зразком.

Результати. Встановлена залежність поверхневої електропровідності та ефективності екранування від гранулометричного складу графіта в композитному матеріалі, його щільності та товщини. Експериментально доведено, що вуглець-графітові покриття з малою щільністю, що містять магнетит, є досить ефективними радіопоглинаючими матеріалами. Щільність покриття залежить від механічної його обробки, а також від полідисперсності графітового матеріалу. Ефективність екранування може бути збільшена за рахунок комбінування шарів покриття різної щільності.

Наукова новизна. В роботі пропонується нова концепція приготування захисних покриттів від ЕМВ, а саме попередній селективний відбір графітового матеріалу з необхідною полідисперсністю та структурою частинок. Особливу увагу приділено отриманню нових композитних вуглець-графітових матеріалів для виготовлення екранів і поглиначів електромагнітного випромінювання. Вперше проведено аналіз радіопоглинаючих властивостей вуглець-графітових покриттів від гранулометричного та хімічного складу графіту.

Практична значимість. Багатофункціональні покриття, які призначені для захисту від електромагнітного випромінювання, можуть мати широкий діапазон застосувань: в військовій та медичній практиці, захисному спеціалізованому одязі, для екранування обладнання, приміщень тощо.

Ключові слова: радіоекрануючі композиційні матеріали, захисні покриття, електромагнітне випромінювання.

Вступ. Кожного року в світі зростає кількість електронного обладнання і як наслідок відбувається різке збільшення рівня ЕМВ в навколишньому середовищі. ЕМВ негативно впливає на здоров'я людини, загрожує інформаційній безпеці, створює проблеми сумісній роботі електронної апаратури. Захист від ЕМВ здійснюють як правило за допомогою спеціальних екранів, принцип роботи яких полягає у відбитті та/або поглинанні енергії падаючих на них електромагнітних хвиль (ЕМХ) [1]. ЕМХ при використанні металевих екранів взаємодіють з електронами поверхневого шару і в значній мірі відбиваються. Товщина цього шару («скін-шару») залежить від електропровідності металу і складає звичайно 0,8-2,0 мкм. Природні графіти також мають високу електропровідність, але на відміну від металів, вони легкі, практично не окислюються при тривалій експлуатації, відносно недорогі, ними технологічно зручніше захищати вироби зі складною формою поверхні. Головна ж перевага полягає в тому, що крім відбиття ЕМХ, вуглецеві матеріали здатні принаймні частково поглинати їх електромагнітну енергію [2-6].

Графіт відноситься до дисперсних матеріалів, тому при виготовленні з них екранів та покриттів додатково використовують полімерне зв'язуюче. В композитних полімер-

графітових матеріалах потрібно враховувати асиметричну провідність графіту. Електропровідність вздовж графенових шарів більш ніж в 200 разів перевищує електропровідність в перпендикулярному до них напрямку [7]. Тому можна прогнозувати, що електропровідність композитного матеріалу в значній мірі повинна залежати не тільки від розмірів частинок графіту, але і від їх просторової орієнтації. Для зменшення контактної опору між частинками в композит зазвичай додають подріблений технічний вуглець (сажу) та інші добавки. Таким чином, створення нових сучасних ефективних, доступних і недорогих радіозахисних вуглеграфітових матеріалів є актуальною задачею сьогодення.

Постановка завдання. Оцінити вплив структури та полідисперсності графіту на електропровідність і екрануючі властивості композитних покриттів.

Результати дослідження. Для виготовлення дослідних зразків захисних покриттів в роботі використовувались відчизнені природні графіти Заваллівського комбінату. Дані матеріали відрізнялися розміром, формою часточок (Рис. 1) і присутністю в них мінеральних домішок. В якості полімерного зв'язуючого застосовувався полівінілбутираль [8].

При виготовленні композиційних матеріалів були застосовані графітові матеріали однакової зольності (0,5%), але з різним середнім розміром частинок (d_{50}): а) графіт для виготовлення електродів лужних акумуляторів, $d_{50} \sim 130$ мкм; б) графіти для виготовлення електро вуглецевих виробів, $d_{50} \sim 28$ мкм; в) колоїдно-графітовий препарат, $d_{50} \sim 5$ мкм.

Електропровідність захисних покриттів вимірювалась на постійному струмі найбільш точним чотирьох-електродним методом [9].

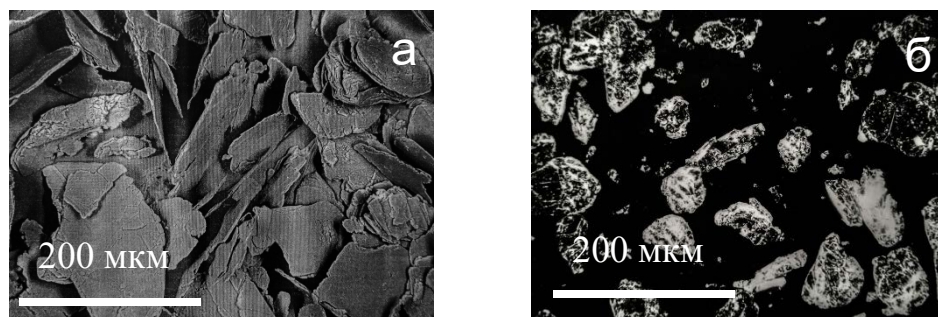


Рис. 1. Морфологія частинок природного Заваллівського графіту:
а) графіт для виготовлення електродів лужних акумуляторів ГАК,
 $d_{50} \sim 130$ мкм;
б) графіти для виготовлення електро вуглецевих виробів, ЕУЗМ,
ї $d_{50} \sim 28$ мкм

При дослідженні електропровідності полімер-графітових композитів встановлено, що із зменшенням розмірів часточок поверхнева електропровідність композитів значно зменшується (з $1,9 \cdot 10^{-2}$ См·см⁻¹ до $4,1 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹). Очевидно, що зі зменшенням розмірів часточок графіту на тому ж самому шляху електронів в композиті збільшується кількість контактів між часточками, що обумовлює суттєве зростання загального перехідного опору.

В роботі вивчався вплив зольності графітів різних марок з приблизно однаковим розміром часточок, на електропровідність композиту. Встановлено, що найбільш забруднені мінеральними домішками тигельний (зольність 7%) та літейний (зольність 13 %) графіти лише незначною мірою збільшують опір композиту в порівнянні з матеріалами на основі малозольного акумуляторного графіту ГАК. Так, електропровідність композитів на основі

літєйного графіту становила $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Вірогідно, цей експериментальний факт обумовлений тим, що основна маса часточок породи знаходиться між базисними площинами сусідніх часточок графіту.

В результаті проведених досліджень було припущено, що для створення ефективних захисних покриттів для ЕМВ з високою електропровідністю бажано використовувати достатньо крупнодисперсні графіти, не зважаючи особливо на ступінь їх очищення, яка суттєво впливає перш за все на їх вартість.

З метою визначення впливу товщини композитного матеріалу на його поверхневу електропровідність, були виготовлені зразки з різною кількістю шарів. Встановлено, що нанесення другого шару дозволяє покращити електропровідність на 26%, нанесення третього – ще на 11%, а додавання четвертого шару збільшило її лише на $\sim 5\%$.

Вивчення радіозахисних властивостей графітів проводилися на зразках з різною кількістю шарів. Для вимірювання радіозахисних властивостей використовували вимірювальну лінію, яка включала високочастотний генератор, хвилевід в який поміщали зразки, а також приймач, за допомогою якого фіксували результати вимірювань. В результаті проведених досліджень було встановлено, що ефективність екранування залежить перш за все від поверхневої електропровідності покриття. Одношаровий композитний екран знижує інтенсивність ЕМВ на 37 ДБ, а двохшаровий – на 44%. Виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок про те, що композитні екрани на основі графіту здатні відбивати ЕМХ подібно металевим екранам.

Морфологія захисного покриття товщиною 25-30 мкм досліджувалась за допомогою оптичної мікроскопії. Пошарова структура вивчалась за допомогою скотчу (Рис. 2).

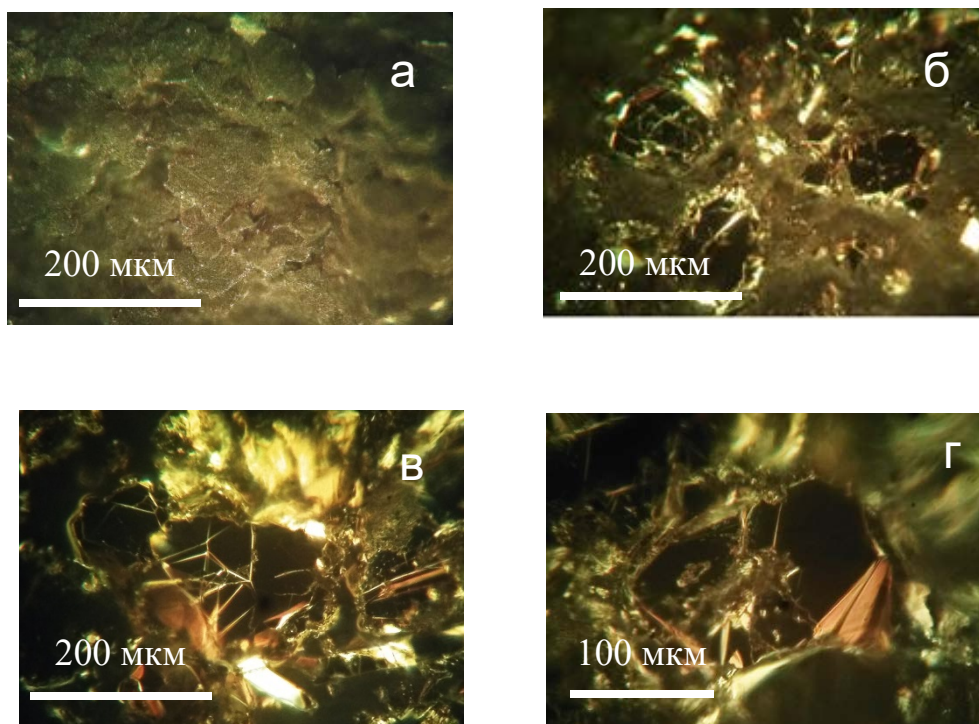


Рис. 2. Пошарова структура захисного покриття(а-поверхня, б- структура, після видалення першого шару, в-частинка, що була видалена з першого шару, г- внутрішня структура покриття)

На поверхні композитного матеріалу (Рис. 2а) проглядаються нечіткі контури плоских часточок графіту, які повністю покриті шаром суміші зв'язуючого полімеру з сажею. Поверхня покриття містить незначну кількість мікротріщин. За допомогою скотча з поверхні захисного покриття пошарово видалялась частина матеріалу. Відірваний перший шар підтверджує шорсткість поверхні (Рис. 2б). В покритті місцями з'являються дзеркально гладкі базисні грані графітових часточок. Схожі часточки, поряд з часточками, що покриті зв'язуючим, можна спостерігати і на видаленому шарі покриття (Рис. 2в). При видаленні шарів покриття скотчем має місце «острівкове» відщеплення композитного матеріалу, а часточки графіту з чіткими базисними гранями присутні як у середині покриття, так і на поверхні композиту, відіраного скотчем.

Проаналізувавши Рис. 2, приходимо до такого висновку: по-перше, «острівковий» відрив матеріалу пов'язаний з нерівномірним розташуванням мікропустот в композиційному матеріалі, що виникають в процесі випаровування розчинника полімерного зв'язуючого; по-друге, гладка поверхня часточок графіту, яка з'являється при руйнуванні зразка, свідчить або про погану адгезію зв'язуючого до неї, або про розщеплення часточки вздовж графенових шарів. Підтвердженням існування першого припущення є відсутність зв'язуючого на гранях, розташованих під кутом до поверхні, та лише незначні залишки зв'язуючого на горизонтальній базовій поверхні часточки (Рис. 2г). І нарешті, крупно дисперсні часточки графіту, розмір яких досягає 150 мкм, розташовані переважно паралельно поверхні покриття, що має товщину 25-30 мкм. Цей факт, безумовно, сприяє зростанню поверхневій електропровідності композиту.

Оскільки часточки графітів не мають чіткої прямокутної форми, між ними завжди присутні пустоти. Їх ущільнення може бути досягнуте методом прокатки між валками (Рис. 3). Очевидно, що поруватість покриття можна зменшити при застосуванні матеріалів з полідисперсним розподілом часточок.

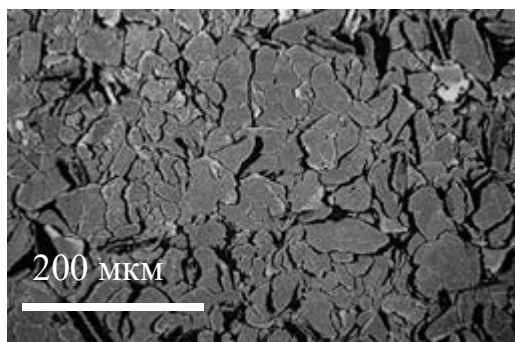


Рис. 3. Структура графітового матеріалу після прокатки

Як і слід було очікувати, товщина композитного покриття після прокатки зменшилась практично в 2 рази, а за рахунок покращення електричних контактів між часточками та додаткової їх орієнтації поверхнева електропровідність підвищилася майже в 3 рази. Такі структурні зміни безумовно позитивно впливають на ефективність екранування композитних покриттів (Рис. 4).

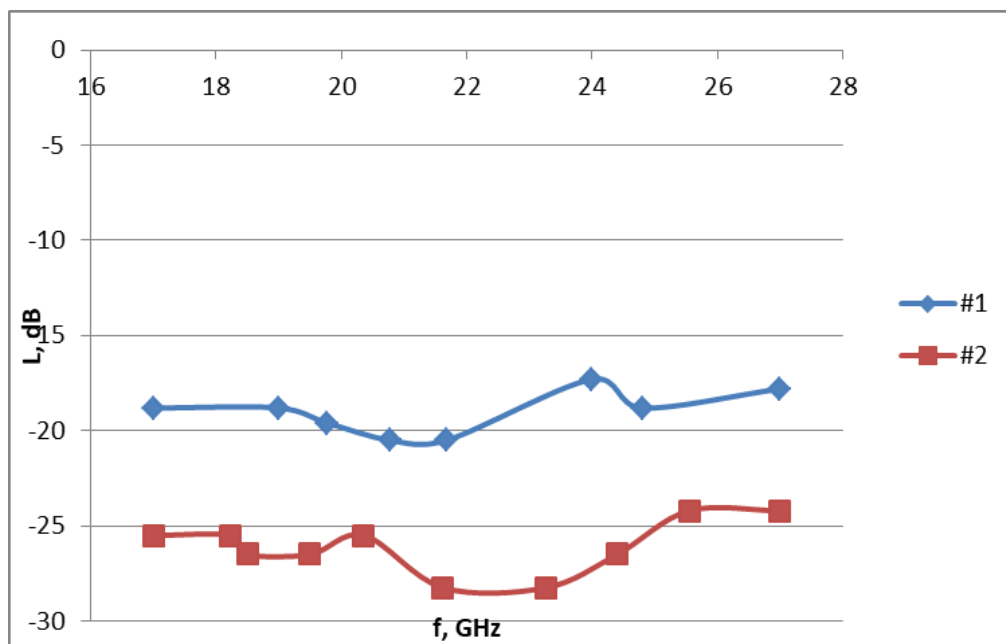


Рис. 4а. Ефективність екранування покриття до (#1) і після (#2) прокатки

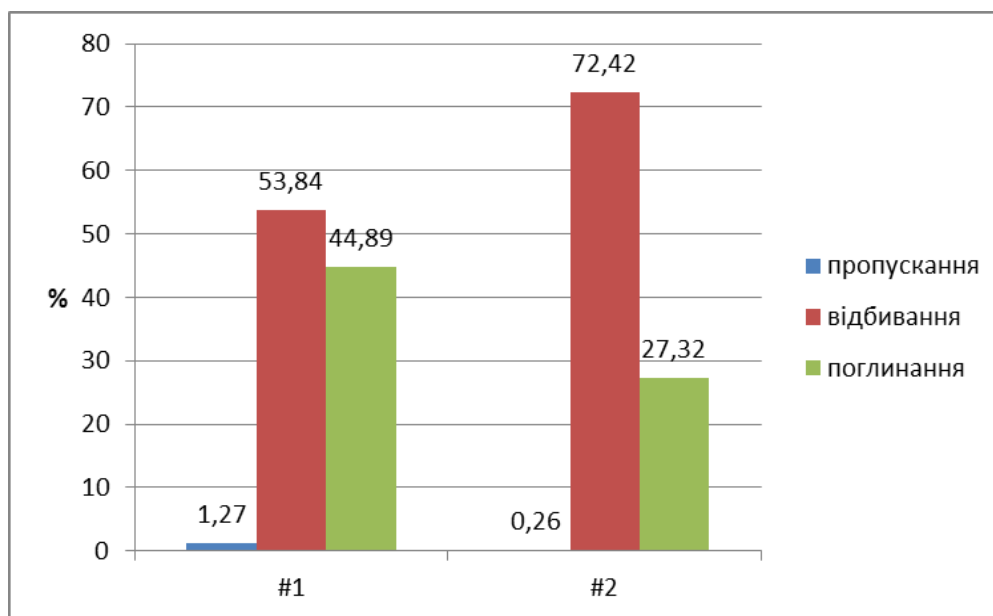


Рис. 4б. Співвідношення енергій пропускання, поглинання, відбиття ЕМВ через покриття до (#1) і після (#2) прокатки

Необхідною умовою розробки радіопоглинаючих матеріалів є достатньо низький коефіцієнт відбиття ЕМВ. В непрокатаному покритті виконується дана умова (Рис. 4б), що дає можливість віднести його до радіопоглинаючого. Однак прокатане покриття має порівняно меншу ефективність поглинання ЕМВ, яка складає 27,3% при товщині матеріалу ~50мкм, в порівнянні з 44,89 % для непрокатаного покриття товщиною ~90 мкм. Покращити поглинання можна за рахунок збільшення товщини прокатаного покриття, або його комбінування з непрокатаним. Посадження непрокатаного і щільного шару покриття дає

можливість отримати радіопоглинаючий матеріал з низьким коефіцієнтом відбиття, великим рівнем поглинання ЕМВ і порівняно невеликою його товщиною.

При експлуатації електропровідних композитних матеріалів на основі графітів необхідно враховувати особливий температурний коефіцієнт розширення цих вуглецевих часточок. При нагріванні до 427 °С вони розширюються в напрямі, перпендикулярному графеновим площинам і стискаються вздовж їх. Тепло, що виділяється працюючою апаратурою, може призвести до порушення електричних контактів між частками графіту та ускладнити перехід електронів. Очевидно, що в захисних екранах, працюючих при підвищених температурах, бажано застосовувати дрібнодисперсні графіти.

Покращити властивоті поглинання ЕМВ покриттям можна за рахунок матеріалів з високою діелектричною та магнітною проникністю. До таких матеріалів можна віднести магнетит (Fe_3O_4) [10].

В проведених дослідях був використаний магнетит, подрібнений за допомогою фарботерки та ультразвукового (УЗ) диспергування (Рис. 5)

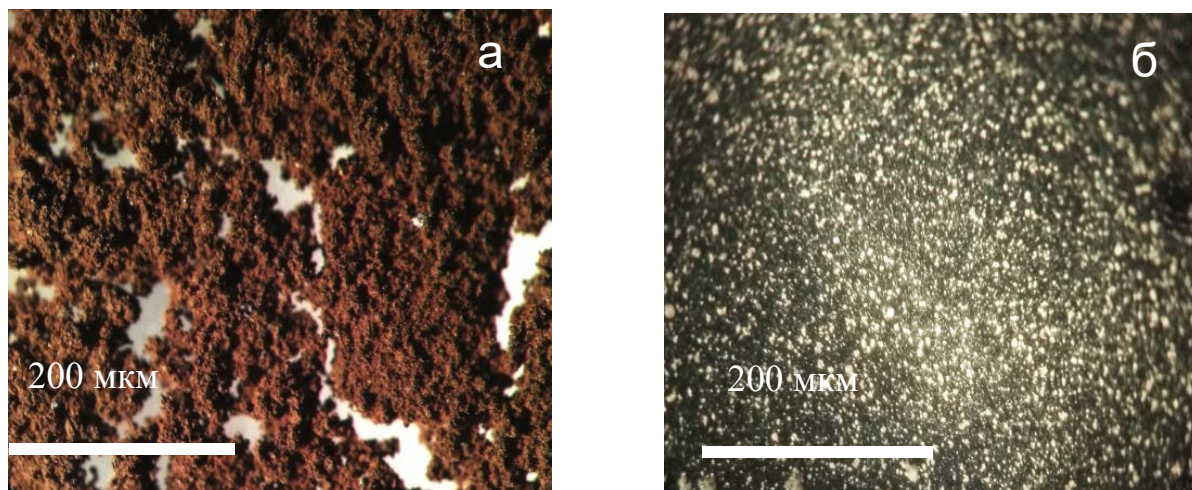


Рис. 5. Частки подрібненого магнетиту (а-фарботеркою, б-ультразвуком)

Сухі суміші порошків компонентів композиційних матеріалів з магнетитом (17% за масою) та без нього були досліджені на магнітну сприйнятливості методом Фарадея, який базується на зміні маси порошку в магнітному полі. Питома магнітна сприйнятливості зразка з вмістом магнетиту виявилась на два порядки вищою, ніж у стандартного (відповідно $1115 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ та $11,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$).

Враховуючи, що поглинання електромагнітної енергії залежить від товщині матеріалу, досліджувались зразки з різною кількістю шарів захисного покриття, що містили магнетит (Рис. 6).

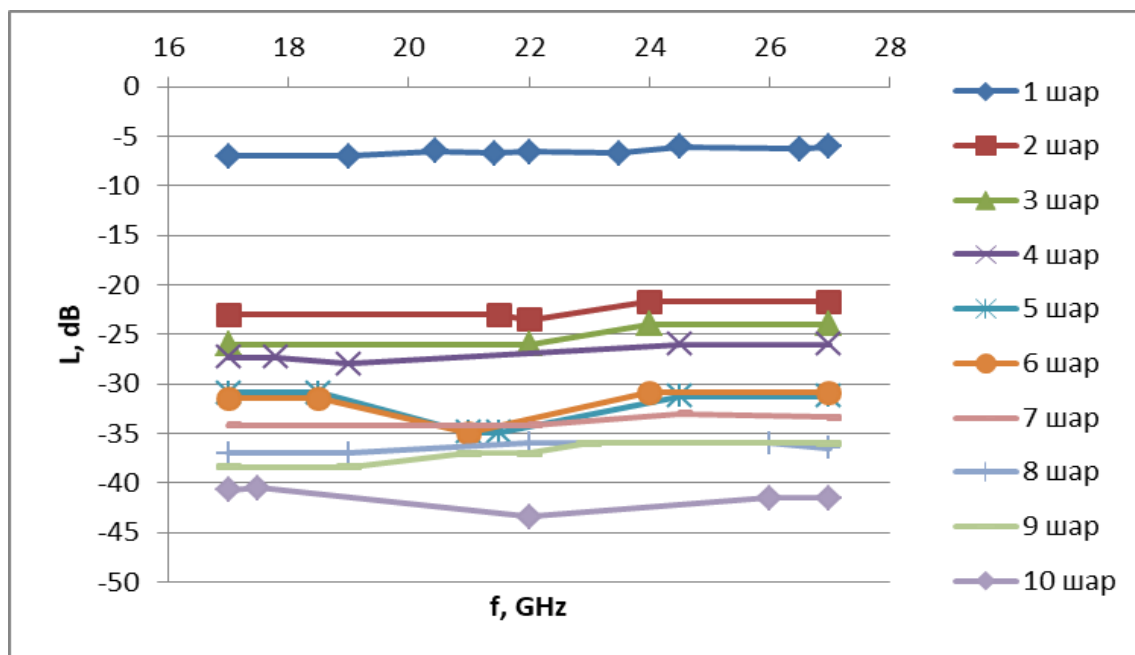


Рис. 6. Ефективність послаблення енергії ЕМВ в залежності від товщини (кількості шарів) екрануючого покриття

Як видно з рис.6, по мірі збільшення кількості шарів покриття, спостерігається спочатку дуже різке (1-2 шари), а потім – поступове (3-10 шари) послаблення вихідного сигналу ЕМВ, що, на наш погляд, свідчить про зростання саме поглинання ЕМВ покриттям. Мікроскопічні дослідження показали, що в тонких (одношарових) покриттях присутня значна кількість дрібних наскрізних пустот, які послаблюють ефективність екранування.

Висновки. Малоочищені зразки графіту, особливо з домішками оксидів заліза, можна успішно використовувати як недорогий і ефективний наповнювач для радіозахисних матеріалів. На основі проведених досліджень покриттів різної щільності встановлено, що малоущільнені покриття є достатньо ефективними радіопоглинаючими матеріалами. Отже, перспективним для створення екранів від ЕМВ може бути комбінування пористої та щільної структури в одному пакеті. Щільність та ефективність покриття залежить від механічної обробки, а також від забезпечення полідисперсності графітового матеріалу, оскільки максимально поглинають електромагнітну енергію ті часточки, розмір яких дорівнює половині довжини падаючої хвилі.

Література

1. Электромагнитные экраны на основе наноструктурированных углеродосодержащих материалов / Е. С. Белоусова и другие. - Минск: Бестпринт, 2018. - 317 с.
2. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A.A. Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. J. Appl. Phys.

References

1. E. S. Belousova. (2018). Elektromagnitnye ekrany na osnove nanostrukturirovannykh uglerodoso derzhashchikh materialov [Electromagnetic screens based on nanostructured carbon-containing materials]. Minsk: Bestprint [in Russian].
2. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A. (2002). Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. J. Appl. Phys. 92. 876.

2002;92:876.

3. Chung D.D.L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. Carbon 2001;39:279–285.

4. Al-Saleh M.H. Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. Synth. Metals 2015;205:78–84.

5. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites. Compos. Sci. Technol. 2015;114:94–102.

6. Y. Liu, J. Zeng, D. Han, K. Wu, B. Yu, S. Chai, F. Chen, Q. Fu, Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content, Carbon 133 (2018) 435-445.

7. А.Р. Уббеладе, Ф.А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения.-М.:Мир, 1965, -256 с.

8. Барсуков В.З., Сеник І.В., Хоменко В.Г., Савченко Б.М., Крюкова О.А. Композиція для формування композиційного матеріалу для захисту від ЕМВ та спосіб одержання композиційного матеріалу на субстраті, Патент України на винахід, №117949, 2018.

9. Luschevkin G.A. Methods for studying the electrical properties of polymers. Moscow: Publishing house chemistry.-1988.-P.19-21

10. Ю. К. Конверистый. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. –М.: Наука, 1982, 164 с.

3. Chung D.D.L. (2001). Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. Carbon. 39. 279–285.

4. Al-Saleh M.H. (2015). Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. Synth. Metals. 205. 78–84.

5. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. (2015). Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nano composites. Compos. Sci. Technol. 114. 94–102.

6. Y. Liu, J. Zeng, D. Han, K. Wu, B. Yu, S. Chai, F. Chen, Q. Fu. (2018). Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content. Carbon. 133. 435-445.

7. A.R. Ubbelade, F.A. L'yuis. (1965). Графит и его кристаллические соединения [Graphite and its crystalline compounds]. M: MID [in Russian].

8. Barsukov V.Z., Senyk I.V., Khomenko V.H., Savchenko B.M., Kriukova O.A. (2018). Kompozytsiia dlia formuvannia kompozytsiinoho materialu dlia zakhystu vid EMV ta sposib oderzhannia kompozytsiinoho materialu na substrati [Composition for forming a composite material for protection against EMP and method for producing a composite material on a substrate]. Patent of Ukraine for invention №117949 [in Ukrainian].

9. Luschevkin G.A. (1988). Methods for studying the electrical properties of polymers. Moscow: Publishing house chemistry.19-21.

10. Yu. K. Konveristyy. (1982). Materialy, pogloshchayushchie SVCh-izlucheniya [Materials that absorb microwave radiation]. M.: Science [in Russian].

BUTENKO OKSANA

ResearcherID: AAH-4024-2019

ORCID: orcid.org/0000-0002-4513-3355

Kyiv National University of Technologies and Design

BARSUKOV VIACHESLAV

ResearcherID: O-6308-2017

Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8590938100>

ORCID: orcid.org/0000-0002-3041-2474

Kyiv National University of Technologies and Design

TVERDOHLIB VIKTOR

tverdohlib.vs@knutd.edu.ua

ORCID: orcid.org/0000-0002-5764-9842

Kyiv National University of Technologies and Design

KOROTASH IGOR

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7801460412#top>

Scopus Author ID: 7801460412

G.V. Kurdyumov Institute of Metallophysics of NAS of Ukraine

KNOMENKO VOLODYMYR

Scopus Author ID: 7004402598

ResearcherID: X-2214-2018

ORCID: orcid.org/0000-0003-0013-8010

Kyiv National University of Technologies and Design

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ НА ЭКРАНИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

БУДЬКО О. В.¹, БУТЕНКО О. А.¹, ХОМЕНКО В. Г.¹, КОРОТАШ И. В.²,
ТВЕРДОХЛЕБ В. С.¹, БАРСУКОВ В. З.¹

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины

Цель. Оптимизация состава композиционного материала на основе графита для повышения эффективности защитного покрытия от электромагнитного излучения (ЭМИ).

Методика. Исследования морфологии образцов проводились методами оптической и электронной микроскопии. Поверхностная электропроводность определена четырехзондовым методом измерения. Эффективность защиты от электромагнитного излучения исследована по уровню затухания электромагнитной энергии через образец в сравнении с уровнем мощности отраженной электромагнитной волны перед образцом.

Результаты. Установлена зависимость поверхностной электропроводности и эффективности экранирования от гранулометрического состава графита в композитном материале, а также его плотности и толщины. Экспериментально доказано, малоплотные углерод-графитовые покрытия, содержащие магнетит, являются достаточно эффективными радиопоглощающими материалами. Плотность покрытия зависит от механической его обработки, а также от полидисперсности графитового материала. Эффективность экранирования может быть увеличена за счет комбинирования слоев покрытия разной плотности.

Научная новизна. В работе предлагается новая концепция подготовки защитных покрытий от ЭМВ, а именно предварительный селективный отбор графитового материала с необходимой полидисперсностью и структурой частиц. Особое внимание уделено получению новых композитных углерод-графитовых материалов для изготовления экранов и поглотителей электромагнитного излучения. Впервые проведен анализ радиопоглощающих свойств углерод-графитовых покрытий от гранулометрического и химического состава графита.

Практическая значимость. Многофункциональные композитные покрытия для защиты от электромагнитного излучения могут иметь широкий диапазон применений: в военной и медицинской практике, защитной специализированной одежде, для экранирования оборудования, помещений и тому подобное.

Ключевые слова: радиоекранирующие композиционные материалы, защитные покрытия, электромагнитное излучение.

INFLUENCE OF NATURAL GRAPHITE MORPHOLOGY ON ELECTROMAGNETIC SHIELDING OF COMPOSITE MATERIALS

BUD'KO O.V.¹, BUTENKO O.A.¹, KHOMENKO V.G.¹, KOROTASH I.V.²,
TVERDOKHLIB V.S.¹, BARSUKOV V.Z.¹

¹Kyiv National University of Technologies and Design

²G.V. Kurdyumov Institute of Metallophysics of NAS of Ukraine

Purpose. Optimization of composition for a composite material based on graphite was done in order to increase the effectiveness of electromagnetic shielding.

Methodology. Morphological studies were carried out by optical and electron microscopy. Surface conductivity was determined by a four-probe measurement method. The effectiveness of electromagnetic shielding was studied by the level of attenuation of electromagnetic energy through the sample and the power level of the reflected electromagnetic wave in front of the sample.

Results. The dependence of surface conductivity and the efficiency of electromagnetic shielding on the particle size distribution of graphite in a composite material, as well as its density and thickness, has been established. It was experimentally approved that low-density carbon-graphite coatings containing magnetite were sufficiently effective for electromagnetic shielding. The density of the coating depends on their mechanical processing, as well as on the polydispersity of the graphite material. Shielding efficiency can be enhanced by combining layers of different density.

Scientific novelty. A new concept for the manufacture of protective coatings for electromagnetic shielding was proposed taking in the account characteristics of graphite material such as polydispersity and particle structure. Particular attention was paid to the production of new carbon-graphite composites for the manufacture of screens and absorbers of electromagnetic radiation. The radio-absorbing properties of carbon-graphite coatings with different granulometric and chemical composition were analyzed for the first time.

Practical value. Multifunctional composite coatings for electromagnetic shielding can have a wide range of applications such as following: in the military and medical practice, specialized protective clothing, in screens for shielding equipment, rooms, and others.

Keywords: radio-shielding composite materials, protective coatings, electromagnetic shielding.