

## АТМОСФЕРОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ СОГЛАСОВАНИЯ КРОМКИ АНТЕНН С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

Крахин О.И.<sup>1</sup>, О.Н.Смольникова<sup>1</sup>, М.В.Прокофьев<sup>1</sup>, С.Б.Бибиков<sup>2</sup>, А.К.Черепанов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (ГТУ), Научно-производственное предприятие «Радиострим», г. Москва, Волоколамское ш., д.4; [info@radiostrim.ru](mailto:info@radiostrim.ru)

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4; [sb@deom.chph.ras.ru](mailto:sb@deom.chph.ras.ru)

<sup>3</sup>Московский государственный институт радиотехники, электроники и атоматики (технический университет), 119454, г. Москва, проспект Вернадского, 78; [kafedra@rtus.ru](mailto:kafedra@rtus.ru)

*Разработано специальное атмосферостойкое покрытие с резистивными свойствами, способствующее уменьшению уровня боковых лепестков и повышению КПД антенны. Такие покрытия обладают уникальной высокой электропроводностью за счет использования коллоидно-графитовых препаратов. Свойствами таких покрытий можно управлять, изменяя степень размола и условия активации порошков графита, выбирая оптимальную структуру носителя, способ и условия нанесения коллоидных препаратов на подложку. С целью создания влагостойких покрытий предложено использовать органические лаки в соответствующих неводных растворителях, что существенно улучшает устойчивость графитовых покрытий к образованию усадочных микротрещин и к размыванию струей воды. Технология нанесения существенным образом влияет на свойства покрытий и позволяет варьировать их толщину и удельное объемное сопротивление в широких пределах.*

### **Введение.**

Покрытия, полученные в результате осаждения высокодисперсных частиц графита из специальных коллоидно-графитовых препаратов, изготовленных путем специальной обработки дисперсных графитовых порошков в смеси азотной и серной кислот были описаны ранее в ряде работ [1-4]. Эти исследования показали возможность формирования плотных графитовых резистивных покрытий на металлах, стекле, керамике, полимерных материалах. Такие покрытия обладают уникальной высокой электропроводностью, что обеспечивает возможность создания принципиально новых композиций, которые используются при разработке радиопоглощающих материалов (РПМ). Свойствами таких РПМ можно управлять, изменяя степень размола и условия активации порошков графита, выбирая оптимальную структуру носителя, способ и условия нанесения коллоидных препаратов на подложку [3-5]. К настоящему времени созданы композиционные радиопоглощающие системы, включающие основу, ответственную за механические свойства, и графитовое покрытие из коллоидного графитового препарата, поглощающее электромагнитную энергию [5]. Общим требованием к таким системам является небольшое значение действительной части диэлектрической проницаемости (например,  $\epsilon_r=1,2\dots 1,5$ ) и большая величина мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$ , что обеспечивает высокие радиопоглощающие свойства, в особенности в диапазоне длин волн  $\lambda=1\div 100$  мм.

Однако при эксплуатации изделий с такими покрытиями выявляется существенный недостаток: чистые углеродные покрытия не обладают влагостойкостью: легко размываются водой, изменяют свои резистивные свойства при влажности выше 80 отн.%, адсорбируют влагу. Кроме того, свойства покрытий значительно ухудшаются при толщине более 20 мкм вследствие образования усадочных трещин [4,5]. Для решения этих проблем были разработаны специальные композиционные пропитанные материалы.

При нанесении графитовых покрытий на различные подложки в настоящей работе отдавали предпочтение металлическим сплавам и полярным пластмассам, так как эти материалы удобнее использовать в конструкциях. Оптимальные условия нанесения графитового покрытия находили путем выбора требуемой удельной поверхности исходного графита (вида коллоидно-графитового препарата), дисперсионной среды графитовой суспензии, концентрации твердой фазы в суспензии, условий сушки. С целью создания влагостойких покрытий использовали органические лаки в соответствующих неводных растворителях.

### Методы измерения толщины, проводимости и коэффициентов экранирования покрытий.

Толщину графитовых пленок измеряли не менее чем в шести точках покрытия (с последующим усреднением результатов измерений и вычитанием средней толщины подложки) на оптическом микрометре-толщиномере с погрешностью прибора  $\pm 0,5$  мкм (калибровку толщиномера для устранения абсолютной погрешности выполняли по стеклянным мерам толщины, изготовленным с точностью  $\pm 0,2$  мкм).

Для измерений удельного сопротивления использовался 2-х зондовый 4-х контактный метод измерения на переменном токе фиксированной частоты 1 кГц [7].

В случае 2-х контактного метода токовые и потенциальные зонды совмещаются. Недостатком 2-х контактного метода является измерение сопротивления контакта между образцом и электродом, что может привести к значительной погрешности в случае, если образец обладает сравнительно малым сопротивлением. Измерения проводились с использованием цифрового измерителя Е7-8.

Величину экранирующего эффекта К (дБ) для образца материала определяли как логарифмическое отношение мощности СВЧ волны, падающей на образец Кпад. к мощности волны, прошедшей через образец  $I_{пр}$ . Эта величина зависит от радиофизических параметров материала (комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей) и толщины образца. При увеличении проводимости материала возрастает как отражение электромагнитной энергии от проводящей поверхности, так и рассеяние энергии в объеме образца, следовательно, возрастает и величина экранирования К.

Рентгенографические исследования выполняли на приборе ДРОН-3, на  $CuK\alpha$ -излучении с фокусировкой по Брегу-Брентано. Данные измерений обрабатывали в цифровом виде. В профиль линии вносили поправку на конечную толщину образца.

### Результаты исследования и их обсуждение.

Наиболее подходящим по адгезии к металлам и полярным пластмассам являются ацетон, этиловый и изопропиловый спирт, обладающие высокой скоростью испарения в интервале температур  $+15^{\circ}C$  -  $+60^{\circ}C$ . Неполярные растворители вызывают коагуляцию суспензии, что полностью исключает формирование графитового покрытия на подложке. Вода хуже смачивает поверхность полярных полимеров ( $\epsilon_r=4,2...8,5$ ) из-за ее высокой диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_r=79...81$ ) и создает условия для неравномерной толщины покрытия.

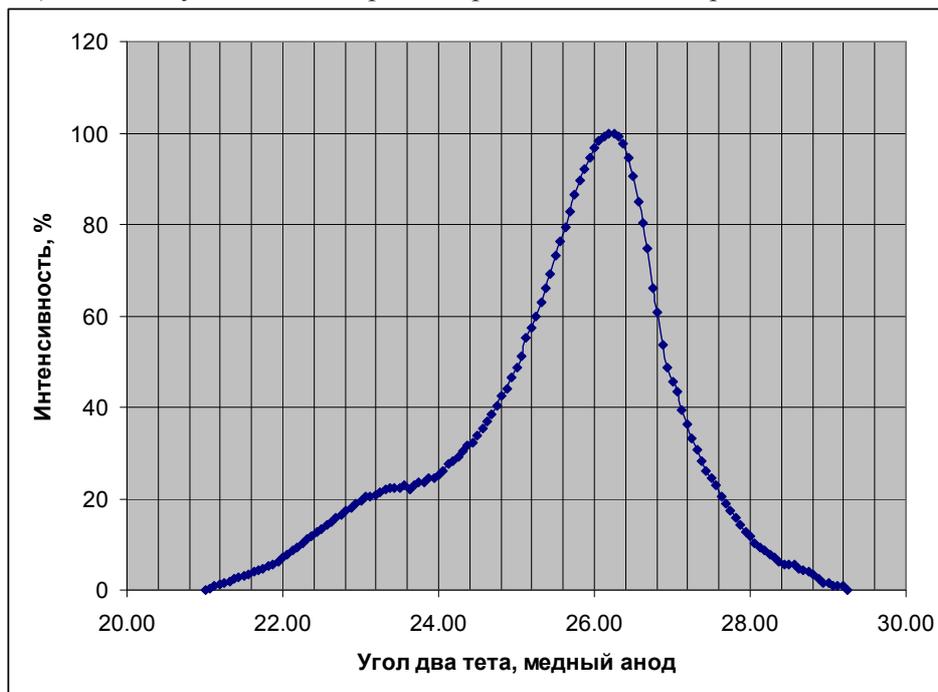


Рис.1. Рентгенограмма углеродной массы

Дисперсность исходного графитового порошка подобрали из следующих соображений: с одной стороны, увеличение времени размолла свыше 3-х часов и соответствующее увеличение удельной поверхности исходного порошка увеличивает его удельное электрическое сопротивление. С другой стороны, чем выше удельная поверхность порошков, тем выше эластичность и адгезионная прочность покрытий на указанных подложках. В этой связи был выбран порошок Тайгинского графита трехчасового вибропомола (ТО-3), с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г, который активировали серной и азотной кислотой (1:3) при 90<sup>0</sup>С в течение 2-х часов. После модифицирования графита и отмывки кислот водой получали коллоидно-графитовые пасты, пригодные для разведения в водных и спиртовых растворителях и получения коллоидных дисперсий. Удельная поверхность после активации составляла 1300 м<sup>2</sup>/г.

Наноразмерное состояние частиц графита подтверждено методом рентгенографического анализа. На рис.1 показана рентгенограмма углеродной массы из пасты ТО-3 толщиной 30 мкм, после сушки при 120<sup>0</sup>С. На рентгенограмме видна сильно расширенная линия графита (111) (линия в области ≈26 градусов 2Θ), из которой следует, что размер областей когерентного рассеяния составляет 30...45 нм. Кроме того, на дифрактограмме пасты ТО-3 наблюдается широкая относительно слабая линия в области ≈23,5 градусов 2Θ, которая может относиться либо к соединениям внедрения (типа бисульфата графита), либо к другим формам углерода.

Участок рентгенограммы покрытия ТО-3 (толщина 30 мкм) на металле (рентгенограмма подвергалась расчетной коррекции для удаления фона подложки и учета эффективной толщины слоя углеродного материала).

Для получения прочной пленки графита с хорошей адгезией к металлам и органическому стеклу (полиметилметакрилат) регулировали ее толщину. Адгезию оценивали смывом струей воды. Результаты измерений приведены в табл.1

Таблица 1.

Влияние толщины графитового покрытия ТО-3 (полив спиртового раствора при 20<sup>0</sup>С) на металле (пермаллой) на образование усадочных трещин.

Вес пленки мг/см <sup>2</sup> .	Толщина пленки (расчетная), мкм.	Количество трещин, штук. на 1 мм <sup>2</sup>
4,88	31	17
3,05	19	15
2,09	14	13
1,8	11	4
1,6	8	2
1,2	6	0
0,65	3	0

Как видим, по мере уменьшения толщины графитового слоя, уменьшается число усадочных трещин. Начиная с толщины 6 мкм, они отсутствуют. Вместе с тем, растет адгезия, и, начиная с 6 мкм, графитовое покрытие практически не смывается со стекла струей воды. Этот вывод характерен для всех исследуемых материалов подложек.

Влияние загустителей на электрофизические свойства пленок и устойчивость к влаге изучали путем добавления в поливочные спиртовые суспензии с концентрацией графита 40 г/л поливинилбутирала в соотношении с графитом по массе 0.1...10 %. Поливинилбутираль (ПВБ) является влагостойким малополярным органическим пластификатором. Данные расчета объемного и поверхностного удельного электрических сопротивлений пленок, полученных поливом на металлическую подложку, представлены в табл. 2. Как можно видеть из представленной таблицы и рис.2, объемное сопротивление поверхности возрастает в зависимости от концентрации загустителя. Среди использованных при получении пленки графитового покрытия технологических операций наиболее чувствительной к вязкости суспензии является полив на подложку.

Таблица 2

Результаты измерений поверхностного и объемного сопротивлений графитовых пленок, полученных поливом из спиртовых суспензий с ПВБ.

Удельная	Концентрация	Удельное	Дисперсия	Средняя	Удельное
----------	--------------	----------	-----------	---------	----------

поверхность; концентрация графита в спирте	ПВБ по отношению к графиту	сопротивление поверхности $\rho_s$	значений $\rho_s$	толщина графитовых покрытий из 10 измерений	сопротивле ние объема $\rho_v$
S м <sup>2</sup> /Г; С г/л	масс. %	Ом	$\sigma_{n-1} * 10^6$	мкм	мкОм * м
1360; 40	0	2,327	0,00548	1,06	2,47
1360; 40	0,1	1,839	0,00326	1,42	2,61
1360; 40	1	1,454	0,00361	2,79	3,20
1360; 40	10	0,791	0,00024	5,17	4,09

Зависимость удельного сопротивления поверхности от концентрации ПВБ.

#####	обработка- пропускание через р-р; сушка при Tком- 2 часа; сушка
1 а,б,в	подложка лавсановая плёнка; спиртовой р-р КГП ТО-3; конц 40 г
	уд. пов-ть 1380 м**2/гр.
2 а,б,в	обработка- пропускание через р-р; сушка при Tком- 2 часа; сушка
	подложка лавсановая плёнка; композиц. р-р ( спиртовой) КГП ТО
	спиртов.р-р ПВБ(поливинил бутераль) ,конц.ПВБ по отнтш. к сод
	в р-ре 0.1% вес.; конц. графита 40 гр./л ; уд. пов-ть 1380 м**2/
3 а,б,в	обработка- пропускание через р-р; сушка при Tком- 2 часа; сушка
	подложка лавсановая плёнка; композиц. р-р ( спиртовой) КГП ТО
	спиртов.р-р ПВБ(поливинил бутераль) ,конц.ПВБ по отнтш. к сод
	в р-ре 1% вес.; конц. графита 40 гр./л ; уд. пов-ть 1380 м**2/
4 а,б,в	обработка- пропускание через р-р; сушка при Tком- 2 часа; сушка
	подложка лавсановая плёнка; композиц. р-р ( спиртовой) КГП ТО
	спиртов.р-р ПВБ(поливинил бутираль) ,конц.ПВБ по отнтш. к сод
	в р-ре 10% вес.; конц. графита 40 гр./л ; уд. пов-ть 1380 м**2/

Рис. 2.

Зависимость удельного сопротивления по объему от толщины полимерного слоя.

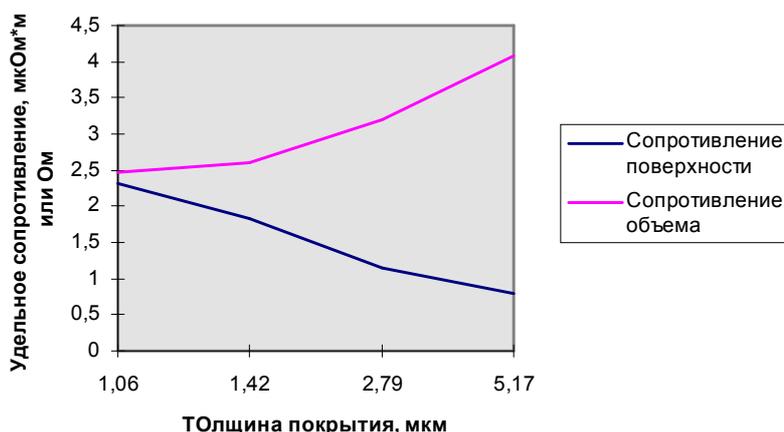


Рис 3.

Покрытия с ПВБ исследовали под микроскопом на наличие микротрещин и подвергали испытаниям на размыв струей воды. Данные приведены в табл.3.

Таблица 3

Влияние толщины графитового покрытия ТО-3 с добавлением ПВБ в соотношении 1:1 по отношению к массе остаточного графита (полив спиртового раствора при 20<sup>0</sup>С) на металле (пермаллой) на образование усадочных трещин.

Вес пленки	Толщина пленки (расчетная),	Количество трещин,
------------	-----------------------------	--------------------

мг/см <sup>2</sup> .	мкм.	штук. на 1 мм <sup>2</sup>
3,81	33	7
3,15	22	5
2,19	16	3
1,9	13	0
1,6	7	0
0,8	5,5	0
0,6	3,3	0

Из сопоставления таблиц 1 и 3 видно, что пленки с ПВБ менее плотные, чем чисто углеродные, однако их устойчивость к образованию усадочных трещин и устойчивость к влаге существенно возрастают. Такие пленки можно предложить для использования в условиях влажности до 80% отн., например, для частичного экранирования элементов металлических конструкций антенн, а также согласования антенных устройств по периметру излучателя.

### Выводы

На основании проведенных исследований влияния добавки ПВБ на электрическое сопротивление покрытий можно сделать следующие заключения:

- удельные сопротивления образцов близки к значениям высокодисперсных углеродных покрытий на диэлектриках без применения ПВБ;
- электрическое сопротивление поверхности в пределах одной серии поливов при использовании ПВБ с увеличением концентрации КГП в поливочной массе уменьшается, а сопротивление по объему - возрастает;
- применение ПВБ существенно улучшает устойчивость графитовых покрытий к образованию усадочных микротрещин.
- ПВБ улучшает устойчивость покрытий к размыванию струей воды.
- технология нанесения существенным образом влияет на свойства нанесенных на диэлектрические подложки слоев и позволяет варьировать их толщину и удельное объемное сопротивление в широких пределах.

### Литература

1. А.С.Фиалков. Углеграфитовые материалы. М.: "Энергия", 1979 г.
2. Топоров Т.Н., Фиалков А.С., Тимофеев Т.Н. и др. Авт.свид.СССР № 332044 Оpubл. БИ № 27 1968 г
3. Горбатенко О.Н., Крахин О.И., Прокофьев М.В., «Электрофизические свойства покрытий, полученных путем пропитки углеродными коллоидными растворами». Сборник 4-й Молодежной научно-технической конференции «Радиолокация и связь – перспективные технологии», г. Москва, 17-18 марта 2005г.
4. Горбатенко О.Н., Крахин О.И., Прокофьев М.В.. «Электрофизические свойства коллоидно-графитовых покрытий». Проектирование, конструирование и производство авиационной техники/ Под ред. проф. Ю.Ю.Комарова. Сборник трудов. Посвящается 75-летию МАИ. - М.: Изд-во МАИ, 2006.-340с. (стр181-188)
5. Горбатенко О.Н., Прокофьев М.В., Смольников К.А. Использование радиопоглощающих и радиорассеивающих материалов коврового типа для защиты георадара от электромагнитных помех в верхней полусфере. – Вторая международная научно-практическая конференция «Инженерная геофизика – 2006», г. Геленджик, 17-22 апреля 2006г.
6. Bibikov S.B., Gorbatenko O.N., Prokof'ev M.V., Kulikovskij Ed.I., Kuznetsov A.M. Shielding, radioabsorbing and scattering materials for decreasing of disturbances and for enhance of efficiency of radar work. – Third International Conference on «Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals», 18-22 September, 2006, Sevastopol, Ukraine, pp. 248-250.
7. Кузнецов А.М., Горшенёв В.Н. Прокофьев М.В. Электропроводящие покрытия на основе коллоидно-графитовых дисперсий. Третья международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» 13-15 октября 2004 г Москва, МГУ Сборник тез. докл. им.М.В.Ломоносова, стр.143.