

УДК 621.785.061:628.518

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОРОШКА ШУНГИТА В ВАКУУМЕ НА ЭКРАНИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е.С. БЕЛОУСОВА, Л.М. ЛЫНЬКОВ, В.Т. СЕНЮТЬ, Е.А. КРИШТОПОВА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 22 октября 2014

Представлены результаты исследования изменения структуры, химического состава и коэффициентов отражения и передачи электромагнитной энергии порошкообразного шунгита после термической обработки в вакууме при температуре 900 °С в течение 2 ч. Рентгенодифракционное исследование порошка шунгита после термической обработки показало образование ортоклаза и сохранение модификаций углерода. Выявлено увеличение коэффициента передачи электромагнитного излучения на 12 дБ в диапазоне 8... 12 ГГц.

Ключевые слова: вакуум, коэффициент передачи электромагнитного излучения, коэффициент отражения электромагнитного излучения, термическая обработка, шунгит.

Введение

В настоящее время ввиду активного использования радиосвязи и различных систем передачи и дистанционной обработки информации, телевидения, мобильной связи, радиолокации и радионавигации, становится актуальной разработка конструкций экранов и поглотителей, обладающих способностью отражать или поглощать электромагнитное излучение (ЭМИ) в определенном диапазоне частот. Одним из перспективных веществ для синтеза материалов с управляемыми электромагнитными свойствами является шунгит.

Шунгитовую структуру определяют как некристаллическую метастабильную неграфитируемую, глобулярную, фуллереноподобную. Главным элементом этой структуры является глобула с размерами 100–300 Å. Весьма актуальным представляется направление изучения изменений свойств шунгита при различных режимах термической обработки. Углерод в составе шунгитовых пород при разных температурах переходит в другие модификации (кристаллическая, аморфная и др.).

В [1] показано, что термообработка шунгита в инертной атмосфере не приводит к изменению структурных параметров шунгитового углерода и не влияет на удельную поверхность до температуры 1000 °С. Исследования, представленные в [2–4], показывают, что при высокотемпературной обработке в восстановительной (NH₃) и окислительной (CO₂) средах с последующей термобарической обработкой при 1000 °С и 1,5 ГПа наблюдается слияние глобул с образованием более крупных, увеличение размеров кристаллитов шунгитового углерода (с 0,1...0,3 до 5...10 мкм) и частичное разрушение шунгитовых глобул с графитизацией. Результаты рентгенодифракционного исследования порошка шунгита, подверженного термической обработке при температуре 900 °С в течение 2 ч в среде с добавлением хлорида аммония представлены в [5]. После термической обработки в порошке шунгита углерода обнаружено не было, образовался ортоклаз (21,5 %).

Цель работы – исследование химического состава и экранирующих ЭМИ свойств шунгита до и после термической обработки при температуре 900 °С в течение 2 ч в вакууме.

Методика эксперимента

Для исследования влияния высокой температуры на свойства порошкообразного шунгита предложена методика проведения эксперимента, которая включает следующие этапы:

- 1) приготовление порошка шунгита:
 - помол шунгита с размером фракций не более 20 мкм;
 - 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 в вакууме 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 термической обработки:
 - электронно-микроскопический анализ порошка шунгита, подверженного термической обработке;
 - рентгенодифракционное исследование порошка шунгита 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 экранирующего электромагнитного излучения характеристик порошков шунгита, подверженных термической обработке (измерение коэффициента отражения и передачи) с помощью панорамного измерителя ослабления и КСВН Я2Р-67 с ГКЧ-61.

Результаты и их обсуждение

В результате термической обработки вес образцов уменьшился на 32 %, что свидетельствует об удалении органических компонентов, кристаллической воды и адсорбированных газов, содержащихся в порах материала.

Результаты рентгенодифракционного исследования порошка шунгита после термообработки представлены на дифрактограмме (рис. 1). Определение химического состава полученного вещества производилось с помощью программы для идентификации рентгенодифракционных максимумов веществ – МАТСН!, которая позволила определить фазы в образце путем сравнения его дифракции с эталонными дифрактограммами веществ, которые находятся в базе данных "Crystallography Open Database" (COD). Также МАТСН! позволяет провести качественный анализ содержания выбранных веществ в порошке шунгита. Были определены фазы веществ в порошке шунгита до и после термообработки, в таблице представлены сравнения примерной массовой доли веществ в порошке исходного материала и материала, подверженного термообработке.

В результате рентгенодифракционного анализа можно сделать вывод об увеличении в химическом составе вещества углерода (С) и фуллерена (C_{60}) на 9,8 и 6,4 % соответственно, что говорит о сохранении углеродом кристаллической формы. При воздействии температуры 900 °С α -кварц (SiO_2) взаимодействует с различными оксидами, что приводит к образованию силикатов, вследствие этого значительно уменьшается содержание α -кварца (SiO_2) на 36 %, и увеличивается процентное содержание таких слюд, как пеллиит (6,6 %) и кальсилит (2,2 %), а также образовывается ортоклаз с процентным содержанием 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 °С в мусковите ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$) удаляется вода и он переходит в ортоклаз ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$).

Как видно из таблицы, значительно уменьшилось процентное содержание рутила и анатаза (TiO_2). Анатаз, подверженный температуре более 800 °С, 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 [6]. Также уменьшается содержание магнетита на 3,7 %, что объясняется выделением оксидов железа при температуре более 500–600 °С, в соответствии с чем увеличивается процентное содержание

карбоната железа (FeCO_3) (на 10,7 %). Температура плавления оксида циркония (ZrO_2) составляет 2900 °С, поэтому увеличение его процентного содержания, как и углерода (С) и фуллерена (C_{60}), можно объяснить перераспределением содержания других элементов в структуре шунгита.

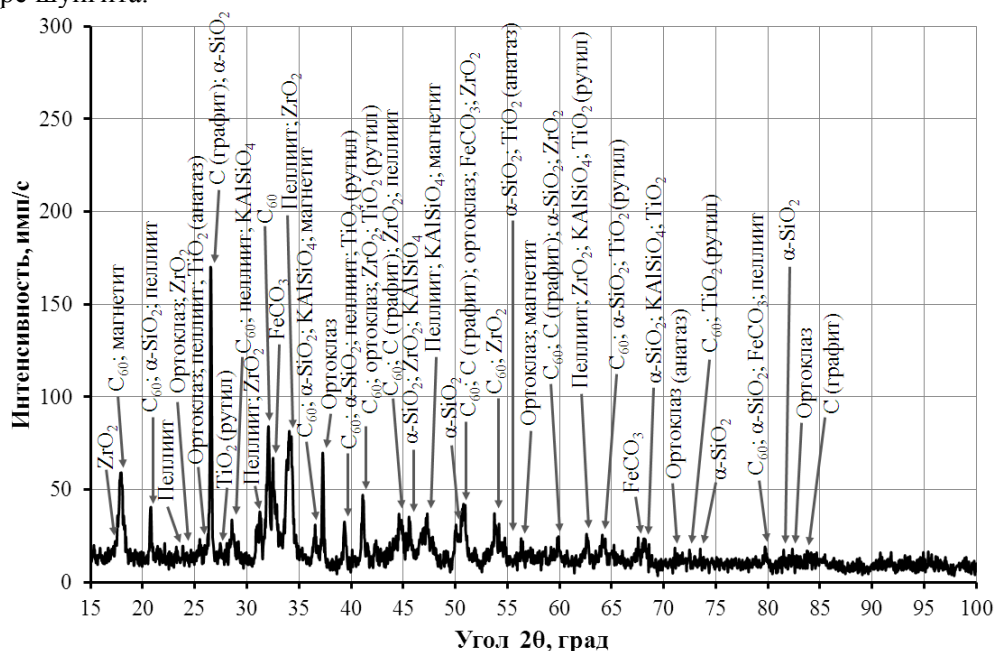


Рис. 1. Дифрактограмма шунгита, подвергнутого термообработке в вакууме при температуре 900 °С в течение 2 ч

Результаты рентгенофазового анализа шунгита, подвергнутого термообработке в вакууме при температуре 900 °С в течение 2 ч

Название фазы	Химическая формула	Номер записи в базе данных COD	Содержание в шунгите, масс. %	Содержание в шунгите после термообработки, масс. %
Ортоклаз	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	96–900–0312	–	13,8
Диоксид кремния (α -кварц)	SiO_2	96–101–1173	50,1	14,1
Углерод (графит)	С	96–901–2231	11,3	21,1
Фуллерен	C_{60}	96–901–1581	18,8	25,2
Мусковит (слюда)	$\text{KA}_3\text{Si}_3\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	96–101–1050	7,7	–
Оксид циркония	ZrO_2	96–900–7449	1,1	3,4
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	6,6
Карбонат железа	FeCO_3	96–500–0037	0,5	11,2
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	0,8
Кальсилит	KAlSiO_4	96–900–9435	0,2	2,2
Рутил	TiO_2	96–900–7433	1,2	0,8
Анализ	TiO_2	96–900–8214	1,7	0,8

На электронно-микроскопическом снимке шунгита (рис. 2, а) видны затемненные участки поверхности, представляющие углерод, и светлые вкрапленности мелких рассеянных зерен белого и серого оттенков (кварц с примесью слюды и карбонатов). На рис. 2, б светлых зерен значительно больше, чем черной массы, что говорит об увеличении в составе шунгита в результате термообработки в вакууме содержания слюды и карбонатов за счет перераспределения α -кварца (SiO_2), размер частиц которых увеличивается до 20–30 мкм, за счет этого структура шунгита приобретает более шероховатую и разрыхленную поверхность.

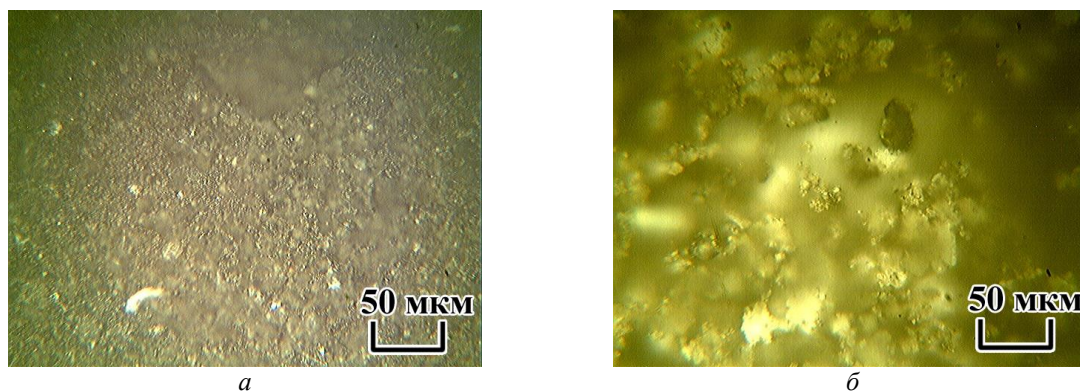


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поверхности порошкообразного шунгита: *a* – исходного; *б* – шунгита, подвергнутого термообработке в вакууме при температуре 900 °С в течение 2 ч

Исследование экранирующих ЭМИ свойств порошка шунгита основывалось на изучении изменений коэффициентов отражения и передачи ЭМИ в диапазон частот 8...12 ГГц, для чего использовался панорамный измеритель ослабления и коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) Я2Р-67 с ГКЧ-61 и волноводным трактом, который обеспечивает выделение и детектирование уровней падающей и отраженной волн электромагнитного излучения, прошедших и отраженных от образца. Калибровка оборудования перед началом измерений экранирующих характеристик производилась по стандартной методике [7]. Коэффициент отражения определяется через КСВН измерительного тракта с образцом в режимах согласованной нагрузки и короткого замыкания (с установленным металлическим отражателем), связь коэффициента отражения и КСВН, а также ослабления ЭМИ и коэффициента передачи представлена в [8]. Частотные зависимости коэффициента отражения и передачи ЭМИ в диапазоне 8...12 ГГц представлены на рис. 3 (1 – для исходного порошка шунгита; 2 – для порошка шунгита, подвергнутого термообработке в вакууме при температуре 900 °С в течение 2 ч).

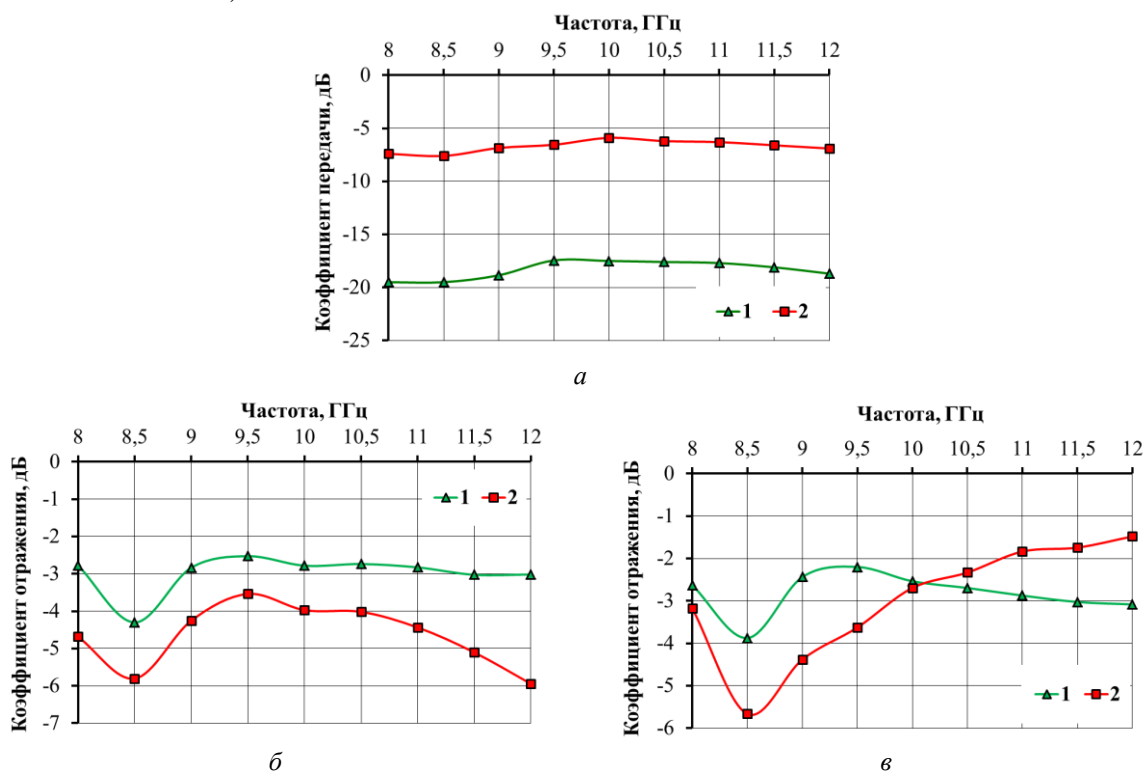


Рис. 3. Графики частотной зависимости коэффициента передачи (*a*), коэффициента отражения, измеренного в режиме согласованной нагрузки (*б*), коэффициента отражения, измеренного в режиме короткого замыкания (*в*) в диапазоне частот 8...12 ГГц

В результате проведенных измерений было обнаружено, что коэффициент передачи при термообработке порошка шунгита увеличивается на 11... 12 дБ (рис. 3, а), что объясняется изменением структуры шунгита, возникновением крупных частиц слюд. Коэффициент отражения снижается на 2 дБ в режиме согласованной нагрузки (рис. 3, б) и короткого замыкания (рис. 3, в), за счет взаимодействия α -кварца (SiO_2) с различными оксидами и образования новых силикатов (ортоклаз). Незначительное изменение коэффициента отражения ЭМИ происходит за счет сохранения кристаллической формы углерода в составе порошка шунгита, подверженного термообработке в вакууме. Для частотных характеристик коэффициентов отражения наблюдается резонансный эффект на частоте 8,5 ГГц, который может быть объяснен содержанием металлов в структуре шунгита и их влияния на отражение ЭМИ.

Заключение

Установлено, что шунгит, подверженный термообработке в вакууме при температуре 900 °С в течение 2 ч, может быть использован для создания композиционных материалов на основе полярных и неполярных полимеров. Так как за счет реакций, протекающих в шунгите при воздействии высокой температуры, увеличивается концентрация слюды (пеллит, кальсилит), образуются новые силикаты (ортоклаз), а также сохраняется кристаллическая форма углерода и его процентное содержание составляет 46,3 %, что обеспечивает уменьшение коэффициента отражения ЭМИ на 1,5... 2 дБ на частотах 8–12 ГГц. Структура шунгита становится разрыхленной и шероховатой после термообработки в вакууме, по сравнению с плотной кристаллической структурой исходного порошка шунгита, что влияет на уменьшение коэффициента передачи ЭМИ на 11...12 дБ.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT IN VACUUM ON SHUNGITE SHIELDING PROPERTIES

E.S. BELOUSOVA, L.M. LYNKOU, V.T. SENYUT', E.A. KRISHTOPOVA

Abstract

The research results of structure, chemical composition, reflection and transmission coefficients of powder shungite after heat treatment at 900 °C for 2 h are presented. According X-ray diffraction study, orthoclase was formed, modifications of carbon saved. Transmission coefficient increased in 12 dB in the range 8–12 GHz.

Список литературы

1. Касаточкин В.И., Элизен В.М., Мельниченко В.М. и др. // Химия твердого топлива. 1978. № 3. С. 17–21.
2. Хейфец М.Л., Железняк В.К., Кухта С.В. и др. // Вестник ПГУ. 2012. № 4. С. 113–120.
3. Колмаков А.Г., Витязь П.А., Сенють В.Т. и др. // Сб. тез. докл. 8-й междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк, 25–28 сентября 2012 г. С. 254–256.
4. Витязь П.А., Сенють В.Т., Хейфец М.Л. и др. // Вестник ФФИ. 2011. № 3 (57). С. 80–88.
5. Белоусова Е.С., Сенють В.Т., Лыньков Л.М. // Матер. 23-ей междунар. Крымской конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». Севастополь, 8–13 сентября 2013 г. С. 794–795.
6. Гольдберг М.М. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. М., 1978.
7. Данилин А.А. Измерения в технике СВЧ. М., 2008.
8. Белоусова Е.С., Лыньков Л.М. // Приборы. 2014. № 7 (169). С. 28–34.