

УДК 539.2

МАГНИТОРЕЗОНАНСНАЯ ДИАГНОСТИКА РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. В. АДАШКЕВИЧ², А. Г. БАКАЕВ¹, А. И. ГОРДИЕНКО¹, М. И. МАРКЕВИЧ¹⁺, В.Ф. СТЕЛЬМАХ², А. М. ЧАПЛАНОВ¹, Е. Н. ЩЕРБАКОВА¹

¹ ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», ул. Купревича, 10, 220141 г. Минск, Беларусь.

² УО «Белорусский государственный университет», пр. Независимости, 4, 220050 г. Минск, Беларусь.

Приведены результаты магниторезонансных измерений двух типов композиционных материалов на основе арселона, порошка гексаферрита $SrFe_6O_{19}$, эпоксидной смолы, портландцемента и различных лаков в качестве связующих. Методом ЭМР установлено, что спектр композиционного материала на основе гексаферрита и арселона представляет собой неоднородно уширенную широкую линию с эффективным значением g -фактора $2,3 \pm 0,1$ и шириной 101,7 мТл. Установлено, что данный материал обладает магниторезонансным поглощением, нерезонансное поглощение энергии СВЧ незначительно. Показано, что композиты на основе портландцемента и лаков являются парамагнитными.

Ключевые слова: композит, диагностика, спектр, поглощение, арселон, g -фактор, парамагнетизм, ширина линии, покрытие, СВЧ.

Введение

Композиционные радиопоглощающие материалы востребованы в наземной, авиационной, космической технике, в поглощающих облицовочных корпусах, в безэховых измерительных камерах. Они необходимы также для средств защиты населения от неионизирующих излучений.

Создание таких материалов идет в направлении увеличения их поглощающих свойств в широком диапазоне частот, повышения их прочностных свойств, стойкости к внешним воздействиям, расширению номенклатуры и технологичности [1–5].

В связи с этим поиск и исследование таких композитов, где в одном объекте совмещены прочностные и поглощающие электромагнитную энергию свойства, представляется актуальным. Как правило, свойства композита задаются образующей матрицей, поглощающим веществом служат частицы гексаферрита, феррита, а для закрепления частиц используют полимерные связующие [4, 5]. Вместе с тем эксперименты показывают, что при формировании композита при взаимодействии компонент между собой может проявляться, как увеличение, так и уменьшение СВЧ излучения. Кроме того, современные тенденции развития радиопоглощающих материалов связаны с созданием многокомпонентных композиционных

материалов, которые обеспечивают их эксплуатацию и адаптацию к переменным факторам окружающей среды на протяжении всего срока службы [1–5]. К таким веществам можно отнести композиционные материалы на основе портландцемента и лаков. В литературе встречаются данные исследований по изучению цементов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [6]. Влияние связующего в таких материалах на магниторезонансные свойства практически не определялось [7–10].

Цель работы – магниторезонансная диагностика композитов на основе арселона, порошка гексаферрита $SrFe_6O_{19}$, эпоксидной смолы ЭД-20 в качестве связующего и композитов на основе портландцемента 500 ДО, лаков БТ1, АК-113.

Материалы и методы проведения исследования

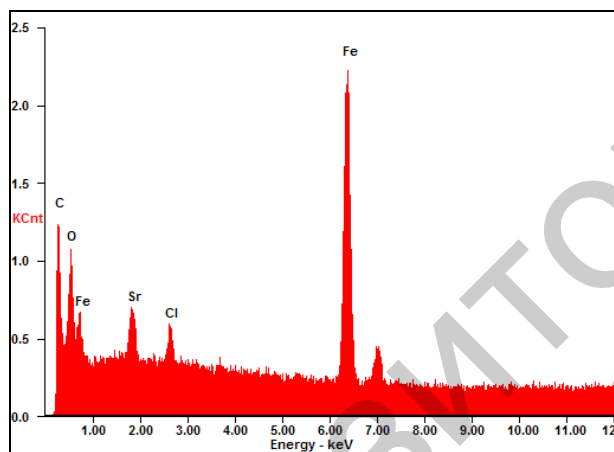
По «холодной технологии» были синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе арселона, порошка гексаферрита $SrFe_6O_{19}$, эпоксидной смолы и на основе портландцемента 500 ДО, лаков БТ1, АК-113 в качестве связующего. Выбор связующих материалов основан на хороших смачивающих свойствах эпоксидной смолы и лаков, обеспечивающих высокую адгезию армирующих составляющих композицию и связующе-

+ Автор, с которым следует вести переписку.

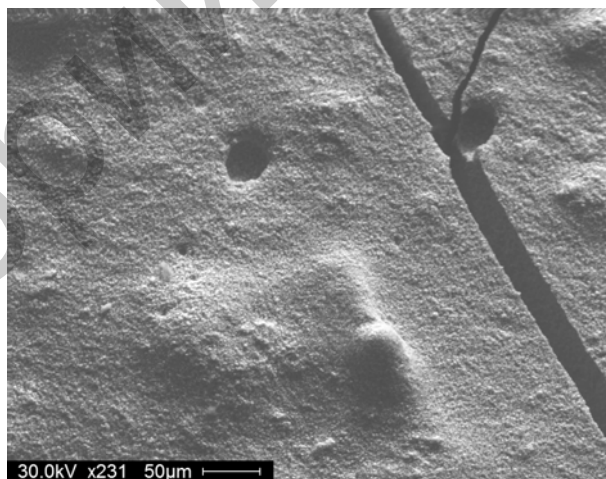
го материала матрицы. Арселон (оксалон) используется в качестве третьей компоненты КМ для обеспечения термостойкости и прочности. Среди новых видов термостойких волокон и волокнистых материалов на их основе наиболее перспективными являются отечественные полиоксодиазольные (ПОД) волокна и нити арселон (светостабилизированные). Уникальный комплекс функциональных свойств и удачные технико-экономические факторы определяют широкие области применения данного материала. Арселон и изделия из него могут быть предложены для эксплуатации при высоких температурах вплоть до 250 °С. Волокна не плавятся, удлинение при разрыве 10–15%. Более того, арселонные волокна и ткани обладают высокой гигроскопичностью и сравнимы с хлопковыми волокнами [11, 12].

Исследования состава образцов проводили с помощью системы энергодисперсионного (EDS) микроанализа, установленной на сканирующем электронном микроскопе SEM 515. Этот комплекс, в состав которого входят Si(Li) детектор со сверхультратонким окном, охлаждаемый жидким

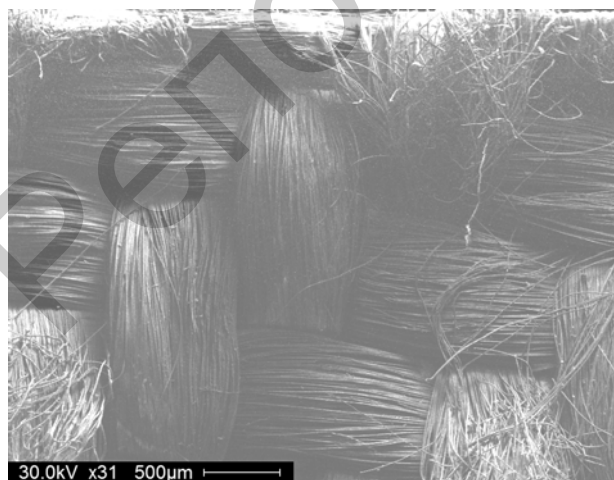
азотом, компьютер и пакет программного обеспечения Genesis SEM Quant ZAF software. Измерения проводили при различных значениях ускоряющего напряжения: от минимального порога чувствительности системы микроанализа (6,4 кВ) до максимального значения ускоряющего напряжения, равного 30 кВ. Исследования магнитного резонанса проводили на специализированном малогабаритном анализаторе ЭПР «Минск 22» при комнатной температуре. Рабочая длина волны – 3 см. Максимальное значение индукции магнитного поля – 450 мТл. Частота модуляции магнитного поля 30 кГц. Для калибровки интенсивности сигналов объектов исследования использовали образец из монокристалла рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Выбор оптимальных параметров регистрации рабочих спектров магнитного резонанса осуществляли в области значений g-факторов 1,5–4,0. В процессе измерений дополнительный контроль стабильности работы спектрометра осуществляли путем измерения калибровочного материала двухвалентного марганца.



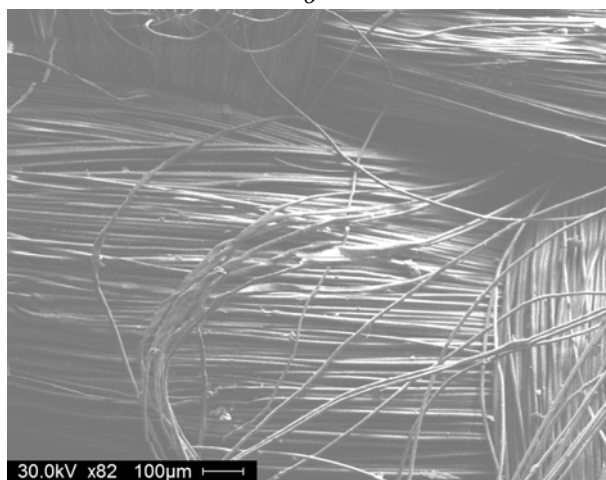
а



б



в



г

Рисунок 1 – Морфология и элементный состав композита на основе гексаферрита стронция и арселона: а – элементный состав композита; б – морфология композита на основе арселона, гексаферрита и эпоксидной смолы ЭД-20; в – морфология обратной стороны композита; г – морфология обратной стороны композита (большее увеличение)

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлена морфология и элементный состав композиционного материала на основе гексаферрита стронция.

Из рис. 1, б следует, что в материале имеются достаточно широкие трещины, ширина которых варьируется от 10 до 40 мкм. Кроме того, на снимке видны также поры, диаметр которых составляет 40–50 мкм и через которые облегчается доступ молекулярного кислорода в материал. Каждая частица наполнителя может служить источником формирования трещин [13, 14]. Источниками разрушений могут являться также агрегаты наполнителя не смоченные смолой вследствие различных коэффициентов линейного термического расширения смолы и жестких частиц дисперсного наполнителя [13, 14]. Следует отметить, что при применении наполнителя в композите развивается процесс, обусловленный возникновением границы раздела между фазами (смола и дисперсный наполнитель), и как следствие появляются новые свойства не присущие компонентам, что приводит к снижению прочности материала и образованию указанных трещин и пор. Связь наполнителей со смолой происходит преимущественно за счет физических связей, хотя не исключается хемосорбция на развитой поверхности наполнителя [15]. Обратная сторона образца композита частично пропитана смесью смолы и порошка гексаферрита (рис. 1, в, г), диаметр волокна составляет примерно 5 мкм. На рис. 2 приведена магниторезонансная кривая данного КМ.

На спектре магнитного резонанса (рис. 2) проявляется широкая неоднородно уширенная резонансная линия в области эффективного g -фактора $2,3 \pm 0,1$. Ширина линии составляет 101,7 мТл. Следует отметить, что в композите присутствует слабый «кислородный эффект», так как существует доступ молекулярного кислорода O_2 к магнитным центрам наполнителя, вследствие сформировавшихся трещин и пор в материале [16].

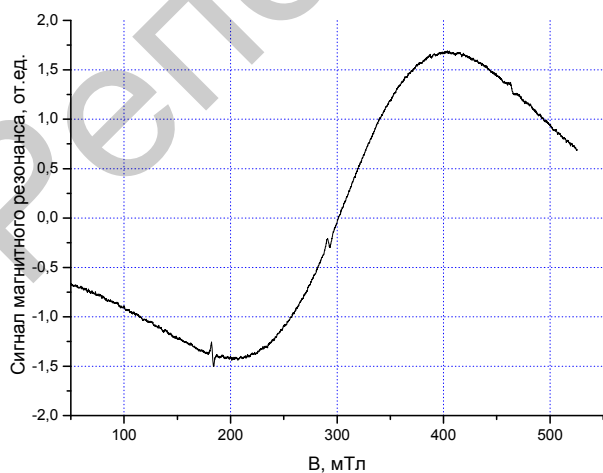
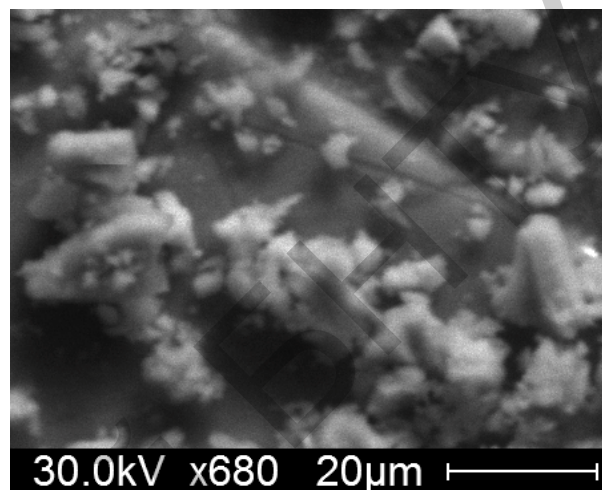
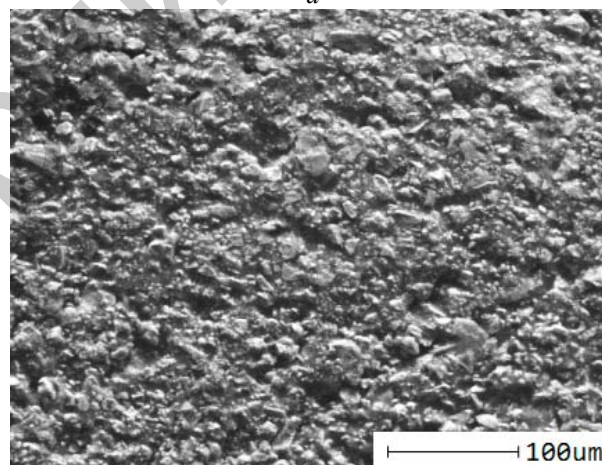


Рисунок 2 – Магниторезонансная кривая композиционного материала на основе гексаферрита стронция и арселона

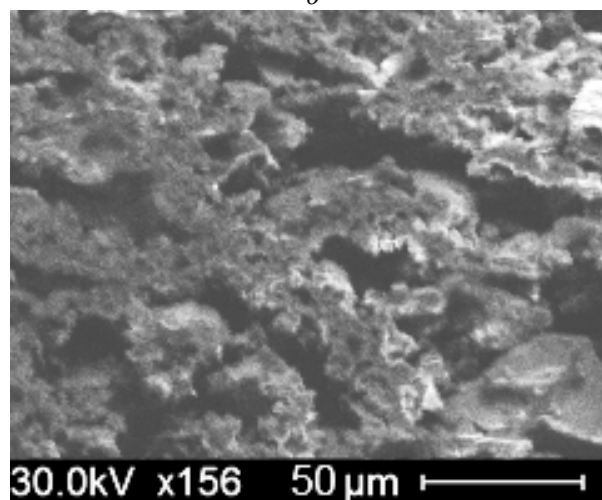
Из соотношения интенсивностей сигналов заполненного резонатора и калибровочного образца следует, что нерезонансное поглощение электрической компоненты электромагнитного поля незначительно. На рис. 3 представлены данные по морфологии портландцемента и синтезированных на его основе КМ.



а



б



в

Рисунок 3 – Морфология поверхности портландцемента и композиционных материалов на его основе: а – портландцемента, б – портландцемента и лака БТ1; в – портландцемента и лака АК-113

Портландцемент 500 ДО имеет сложный минералогический состав: трехкальциевый силикат, кальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и алюмоферриты кальция [17, 18]. Из рис. 3 следует, что частицы цемента имеют размеры от 3 мкм до 30 мкм. Также видно, что при введении связующих лаков поверхность становится более однородной (рис. 3, б и в). На рис. 4 приведен спектр магнитного резонанса порошка портландцемента.

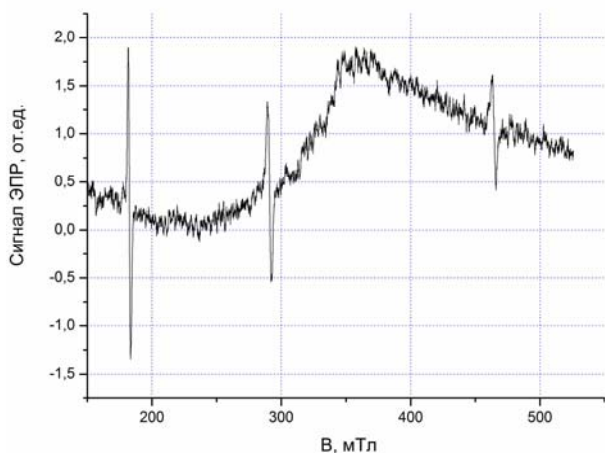


Рисунок 4 – Магниторезонансная кривая портландцемента

На спектре (рис. 4) видна широкая неразрешенная линия в области эффективного g-фактора $2,2 \pm 0,1$. Ширина линии составляет 123,6 мТл. На рис. 5 приведен спектр магнитного резонанса композиционного материала на основе портландцемента и битумного лака БТ1.

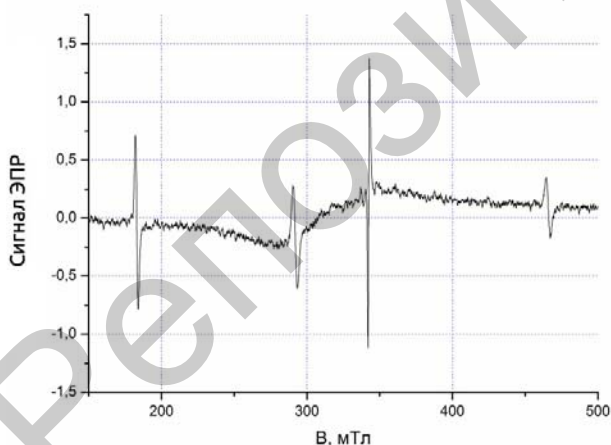


Рисунок 5 – Магниторезонансный спектр материала на основе лака БТ-1 и портландцемента

На спектре (рис. 5) помимо широкой неразрешенной, несимметричной линии с эффективным g-фактором $2,2 \pm 0,1$ и шириной линии $\Delta H = 72,5$ мТл появляется еще линия поглощения с g-фактором $2,00 \pm 0,01$ и шириной $\Delta H = 1$ мТл, которая связана с высокомолекулярными углеводородными соединениями битумного лака БТ1 и создающая до-

полнительно спиновые центры в композите. Следует отметить, что при использовании лака АК-113 узкая линия от высокомолекулярных углеводов не выявляется, ширина линии составляет 62,1 мТл. Обращает на себя внимание, что с применением связующего лака БТ1 существенно (в 1,7 раза) уменьшается ширина неразрешенной линии. Это свидетельствует о модификации магнитной структуры КМ при введении связующего. Это связано, как с взаимодействием неспаренных электронов молекулярного кислорода, так и с неспаренными электронами связующего, либо с прямым взаимодействием связующего с поверхностными центрами наполнителя в процессе формирования композита.

Выводы

Синтезированы и диагностированы два типа композиционных материалов на основе арселона, гексаферрита, эпоксидной смолы в качестве связующего и на основе портландцемента и лаков БТ1, АК-113. Методом ЭМР установлено, что спектр композита на основе арселона, гексаферрита представляют собой неоднородно уширенную линию с эффективным значением g-фактора $2,3 \pm 0,1$ и шириной линии 101,7 мТл. Установлено, что данный композиционный материал обладает магниторезонансным поглощением при ослабленном нерезонансном поглощении электромагнитного излучения и может быть использован при создании радиопоглощающих покрытий. Спектр ЭМР на основе портландцемента и применяемых лаков (БТ1, АК-113) представляет собой неразрешенную, неоднородно уширенную широкую линию с эффективным значением g-фактора $2,2 \pm 0,1$. В обоих материалах на основе портландцемента, но различных лаков сужение широкой неразрешенной линии связано с взаимодействием связующего с поверхностными центрами частиц портландцемента процессе формирования композита.

Литература

1. Серебрянников, С.В. Магнитные спектры композиционных материалов / С.В. Серебрянников, Д.О. Смирнов, В.П. Чепарин, В.П., Л.Л. Еремцова // Труды XV международной конференции «Радиолокация и радиосвязь и спинтроника 2007». – Москва: МЭИ. – С. 490–497.
2. Серебрянников, С.В. Физико-механические свойства композиционных радиопоглощающих материалов на основе ферритов / С.В. Серебрянников, В.Н. Бородулин, В.П. Чепарин, Д.О. Смирнов, Д.Н. Конкин // Труды XVI Международной конференции «Радиолокация и радиосвязь». – 2008. – Москва: МЭИ. – С. 579–587.
3. Zweben, C.H. Tensile strength of hybrid composites / C.H. Zweben // J. Science. – 1977. – № 12. – P. 1325–1337.
4. Philips, L.N. The development and uses of glass/carbon hybrid / L.N. Philips // Proceedings of the 1978 International Conference on composite materials. – Canada (Toronto). – 1978. – P. 1340.
5. Адашкевич, С.В. Диагностика электромагнитного поглощения композиционного материала на основе системы стекло– Cr_2O_3 / С.В. Адашкевич, В.Ф. Стельмах, А.Г. Ба-

- каев, М.И. Маркевич, А.М. Чапланов // Электроника-инфо. – 2014. – № 11. – С. 42–43.
6. Лопанова, Е.А. Радиоспектроскопическое исследование процесса гидратации силикатов с помощью спиновых меток / Е.А. Лопарева // Вопросы материаловедения. – 2004. – № 33. – С. 34–41.
 7. Афанасьев, Д.А. Спиновые аспекты в природе процессов твердения цемента / Д.А. Афанасьев, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Ф.Г. Унгер // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 82–85.
 8. Шмитько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова В.В. Шаталова. – СПб.: Проспект науки, 2006. – 2006 с.
 9. Zhang, T. A new gap-graded particle size distribution and resulting consequences on properties of blended cement / T. Zhang, Q. Yu., J. Wei, P. Zhang Cement // Concrete Composites. – 2011. – № 33. – P. 543–550.
 10. Горленко, Р.П. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем / Р.П. Горленко, Ю.С. Саркисов. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2011. – 264 с.
 11. Перепелкин, К.Е. Высокотермостойкие полиоксадиазольные волокна и нити арселон: свойства и применение / К.Е. Перепелкин, Е.Н. Дресвянина, Р.А. Макарова // Дизайн. Материалы. Технология. – Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна (Санкт-Петербург). – 2008. – № 1. – С. 53–56.
 12. Кошмаров, Ю.А. Требования и методы испытаний материалов для создания специальной защитной одежды / Ю.А. Кошмаров, Н.С. Зубкова, М.А. Базанина // Текстильная промышленность. – 2002. – № 1. – С. 27–28.
 13. Бобрышев, А.Н. Прочность и долговечность полимерных композитных материалов / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Р.В. Козомазов, А.В. Лахно, В.В. Тучков; под ред. В.И. Соломатова. – Липецк: НПО «ОРИУС», 1994. – 153 с.
 14. Бобрышев, А.Н. Синергетика композитных материалов / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов. – Липецк: РПГФ «Юлис», 2006. – 170 с.
 15. Розенберг, Б.А. Образование, структура и свойства оксидных матриц для высокопрочных композитов / Б.А. Розенберг, Э.Ф. Олейник // Успехи химии. – 1984. – Т. LIII, № 8. – С. 273–289.
 16. Адашкевич, С.В. Магниторезонансное поглощение композиционными материалами / С.В. Адашкевич, А.Г. Бакаев, А.И. Гордиенко, М.И. Маркевич, В.Ф. Стельмах, А.М. Чапланов // Материалы и структуры современной электроники. – Сб. науч. трудов VI Международной научной конференции. – Минск. 8–9 октября 2014. – С. 23–26.
 17. Чемоданов, Д.И. Физико-химическая механика оксидных систем / Д.И. Чемоданов, Ю.С. Саркисов, Н.Н. Круглицкий. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1989. – 230 с.
 18. ГОСТ 10178–85

Adashkevich S. V., Bakayev A. G., Gordienko A. I., Markevich M. I., Stelmakh V. F., Chaplanov A. M., and Shcherbakova E. N. **Magnetic resonance diagnostics radio-absorbing composite materials.**

The results of magnetic resonance measurements of two types of composite materials based on Arselon, hexaferrite powder $\text{SrFe}_6\text{O}_{19}$, epoxy resin, portlandcement and various paints as binders. EMR method found that the spectrum of the composite material on the basis of hexaferrite and Arselon a broad inhomogeneously broadened line with the effective value of g-factor of $2,3 \pm 0,1$ and width of 101,7 mT. It is found that the active material has a magnetic resonance absorption, non-resonant microwave energy absorption is negligible. It was shown that composites based on Portland cement and varnishes are paramagnetic.

Keywords: composite, diagnostic, spectrum, absorption, arselon, g-factor, paramagnetism, line width, coating, microwave.

Поступила в редакцию 30.07.2015.

© С. В. Адашкевич, А. Г. Бакаев, А. И. Гордиенко, М. И. Маркевич, В.Ф. Стельмах, А. М. Чапланов, Е. Н. Щербакова, 2015.