

УДК 537.855

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКРАНИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК ДЛЯ ЗАЩИТЫ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Панин Сергей Викторович,

д-р техн. наук, профессор кафедры «Материаловедение в машиностроении» Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; заместитель директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4. E-mail: svp@ispms.tsc.ru

Языков Сергей Юрьевич,

инженер-технолог открытого акционерного общества «Научно-производственный центр "Полюс"», Россия, 634041, г. Томск, пр. Кирова, 56б. E-mail: yazikov.sergey@gmail.com

Даммер Владислав Христианович,

канд. техн. наук, начальник отдела 28 открытого акционерного общества «Научно-производственный центр "Полюс"», Россия, 634041, г. Томск, пр. Кирова, 56б. E-mail: yazikov.sergey@gmail.com

Овечкин Борис Борисович,

канд. техн. наук, доцент кафедры «Материаловедение в машиностроении» Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: ovechkinb@tpu.ru

Суслев Валентин Иванович,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры радиоэлектроники Национального исследовательского Томского государственного университета; директор ЦКП «Центр радиоизмерений ТГУ», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: susl@mail.tsu.ru

Дорожкин Кирилл Валерьевич,

инженер ЦКП «Центр радиоизмерений ТГУ», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: km007@sibmail.com

В работе исследовали возможность придания покрытию на основе полиэфирной порошковой краски экранирующих свойств для защиты магниевых сплавов за счет введения порошка нержавеющей стали и обработки порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице. При варьировании времени механообработки и содержания наполнителя исследовали свойства порошковых смесей, структуру и свойства покрытий. Ключевой задачей исследования являлось разработать покрытия, обладающие исходными физико-механическими свойствами, характерными для ненаполненной порошковой краски, при придании им нового функционального качества – экранирования электромагнитного излучения (ЭМ-излучения). Обработку порошковых смесей проводили в планетарной мельнице МП 4/0,5 при суммарной частоте вращения стаканов 800 об/мин. Частицы наполнителя и порошковую краску в необходимых количествах загружали в планетарную мельницу, где происходила их совместная механическая обработка в течение 20–80 мин с шагом по времени 10 мин. Влияние времени механической обработки на свойства порошковой смеси оценивали по данным измерения насыпной плотности. В результате комплекса испытаний, имитирующих различные атмосферные и механические воздействия, установлено, что разработанное покрытие с содержанием наполнителя 20 об. % при времени механообработки порошковой смеси в планетарной мельнице 40 мин обеспечивает формирование пленки покрытия толщиной 70 мкм, обладающей требуемыми функциональными и защитными свойствами. Таким образом, предложенный способ формирования покрытий на деталях из магниевых сплавов, сочетающий введение экранирующего наполнителя, обработку порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице и электростатическое напыление, может использоваться для защиты радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов, работающих в условиях открытого космоса. Результаты проведенных исследований могут быть использованы в прикладных задачах технологий георесурсов при создании аппаратуры, применяемой на космических аппаратах для мониторинга и разведки полезных ископаемых.

Ключевые слова:

Мониторинг георесурсов, порошковая краска, порошок стали X17H2, экранирование, планетарная шаровая мельница, защитное покрытие.

Цель работы

В настоящее время для мониторинга и разведки георесурсов активно применяются космические аппараты, на борту которых устанавливается радиоэлектронная аппаратура. Широкое распространение получили геоинформационные системы (ГИС), например SS Tool Vox, Адепт ИС, Field Rover II, Map Info и т. д. Указанная радиоэлектронная аппаратура размещается в блоках, изготовленных из магниевых сплавов, при этом значительное внимание конструкторов уделяется обеспечению их надежной защиты от воздействия внешних (в т. ч. климатических) факторов, способных вызвать коррозионные повреждения [1–3].

Тенденция развития радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), устанавливаемой на борту космических аппаратов (КА), ориентирована в направлении внедрения цифровых технологий, повышения тактовых частот обработки информации, расширения спектра обрабатываемых сигналов. Одновременно минимизируются ее массогабаритные параметры, увеличивается плотность компоновки в объеме КА. Это создает дополнительные сложности с позиции обеспечения аспектов электромагнитной совместимости (ЭМС) приборов и узлов бортовой РЭА [4, 5]. Кроме того, вследствие неизбежного увеличения поглощенной дозы космического излучения и излучения естественного радиационного поля Земли в наиболее чувствительной части спутника – электро-радиоизделиях (ЭРИ) бортовой радиоэлектронной аппаратуры – может происходить снижение живучести КА в целом [6–8]. По этой причине приоритетным направлением современного развития авиакосмической отрасли является увеличение срока эксплуатации космических аппаратов до десяти и более лет.

Одним из наиболее эффективных способов уменьшения накопленной дозы излучения является применение защитных материалов/покрытий, обеспечивающих экранирование ЭРИ от потоков излучения [9, 10]. В настоящее время для создания таких материалов используются радиопрозрачные полимерные матрицы с дисперсными наполнителями (металлическими, углеродными) [11].

Использование порошковых красок – эффективный способ коррозионной защиты изделий, в том числе изготовленных из магниевых сплавов. Помимо этого, за счет введения порошковых наполнителей им могут быть приданы дополнительные функциональные свойства, в частности возможность экранирования электромагнитного излучения (ЭМИ). Таким образом, создание защитных функциональных покрытий подобного класса с использованием модифицированных (наполненных) порошковых красок и порошковых технологий их получения является актуальной научно-технической задачей.

Из известных методов введения наполнителей в порошковые краски наиболее простым и экономичным является метод сухого смешения, позволяющий равномерно распределить наполнитель в

полимерном связующем. Однако наполнитель, являющийся отличным по химическому составу и свойствам, мешает равномерному растеканию и слиянию расплавленных частиц при пленкообразовании. В результате снижается однородность покрытия, наблюдается образование пор, снижается адгезия к подложке, может происходить его растрескивание. В одной из работ по этой тематике было показано, что содержание наполнителя в подобного рода композициях не должно превышать 23 об. % [12].

Известно, что наибольшей тормозной способностью ослабления электронов, отнесенной к единице массы защиты (т. е. потерей энергии в МэВ на единицу массовой толщины защиты в г/см), обладают легкие элементы с низким атомным номером. В то же время в тяжелых элементах сечение упругого взаимодействия с электронами выше, чем в легких, что приводит к снижению длины пробега электрона в защите за счет рассеяния и, соответственно, к увеличению энергетических потерь электронов на единицу толщины защиты. Именно по этой причине большинство разработчиков электромагнитной защиты идут по пути наполнения материалов частицами тяжелых элементов (например, Poly Rad от компании Longhill Technologies или RAD-PAK от Maxwell Technologies) [13–15]. В связи с этим одним из возможных путей решения данной проблемы является использование порошка нержавеющей стали.

В настоящей работе эффект придания покрытию экранирующих свойств достигался путем совместной обработки порошков в планетарной шаровой мельнице (ПШМ) [16, 17]. В качестве наполнителя использовали промышленный порошок нержавеющей стали X17H2 (ГОСТ 13084–88), изготовленный методом совместного восстановления смеси оксидов металлов и металлических порошков гидридом кальция, с максимальным размером частиц порошка 150 мкм, имеющих дендритную форму (рис. 1) [18].

В ходе работы решались следующие задачи:

- разработать порошковые смеси и исследовать структуру и свойства покрытий, придание экранирующих свойств которым достигнуто за счет введения в порошковую краску порошка стали марки X17H2 и последующей их совместной обработки в планетарной мельнице;
- исследовать структуру композиционных покрытий на основе порошковой краски, обладающих исходными физико-механическими свойствами (прежде всего, адгезией), с одновременным приданием им принципиально новой функций – экранирования ЭМИ.

Объект исследования

В качестве полимерного связующего выбрана порошковая полиэфирная краска ОХТЭК-1 (ООО «Технос-Охтэк», Россия), имеющая высокие антикоррозионные и физико-механические характеристики. Наполнителем, обеспечивающим необходи-

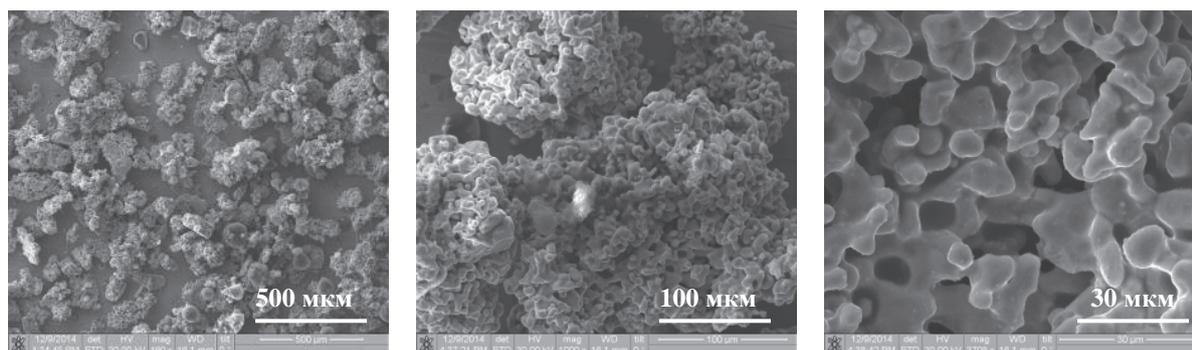


Рис. 1. РЭМ-изображение порошка стали X17H2 при разном увеличении

Fig. 1. SEM-micrograph of Cr17Ni2 stainless steel powder at various magnification

мые экранирующие свойства, являлся порошок стали марки X17H2. Исходный порошок стали, который добавляли в краску, имел дисперсность до 70 мкм. Объектом исследования служила порошковая композиция, нанесенная на подложки, изготовленные из магниевого сплава МА 2–1.

Обработку порошковых смесей проводили с помощью планетарной мельницы МП 4/0,5 (ООО «Техноцентр», г. Рыбинск) при суммарной частоте вращения стаканов 800 об/мин. Соотношение массы шаров и порошка составляло 40:1. Стальной порошок и порошковую краску в необходимых количествах загружали в планетарную мельницу, где происходила их совместная механическая обработка (МО) в течение 20–80 мин с шагом по времени 10 мин. Влияние времени механической обработки на свойства порошковой смеси оценивали по данным измерения насыпной плотности.

Для дробления крупных агломератов частиц, образовавшихся в процессе МО порошковой смеси, использовали вибросито с ячеей 160 мкм. Для напыления покрытия использовали фракцию смеси дисперсностью менее 50 мкм, выделенную ситовым анализом. Таким образом, частицы наполнителя в составе напыляемой шихты также имели дисперсность менее 50 мкм.

Изготовленные порошковые композиции наносили электростатическим способом с помощью установки «Старт-50» на подложки из магниевого сплава с оксихроматным подслоем (покрытием). Дополнительно, в качестве подложек для получения сколов и последующего фрактографического анализа покрытий, использовали образцы высокоуглеродистой стали (ножовочные полотна). В процессе последующего запекания при температуре 180 °С в течение 15 мин были сформированы покрытия толщиной 50–80 мкм.

Методы исследования

Шероховатость полученных покрытий измеряли с помощью прибора TR-100 Surface roughness tester (Shenzhen Laesent Technology Co., Ltd., Китай). Структуру покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии на приборе Quanta 200 3D (FEI, США – в Центре коллективно-

го пользования ТГУ). Для анализа морфологии делали поперечный скол покрытий, нанесенных на стальную подложку. Коррозионные испытания проводили в климатических камерах по режиму УХЛ 2 (метод 13 ГОСТ 9.401–91).

Измерение намагниченности образцов проводили с помощью анализатора шумов Баркгаузена «Интраскан» (Россия, ООО «Фирма РКК»). Метод шумов Баркгаузена, или магнитоупругий метод, основан на концепции индуктивного измерения амплитуды шумоподобных сигналов – шумов Баркгаузена, которые генерируются в ферромагнитном образце при приложении магнитного поля. На амплитуду шумов Баркгаузена (или магнитоупругий параметр) оказывают влияние любые явления, препятствующие движению доменных стенок, к которым относятся дефекты, например инородные включения, трещины, а также остаточные напряжения и микроструктура. Предполагалось, что увеличение содержания частиц металлического наполнителя будет сопровождаться повышением его магнитных свойств и, соответственно, уровнем шумов Баркгаузена.

Измерения коэффициентов отражения и прохождения от плоского слоя материала и спектры комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 118–258 ГГц осуществлены методом «свободного пространства» на спектрометре терагерцевого диапазона СТД-21 в центре коллективного пользования (ЦКП) «Центр радиоизмерений ТГУ», аккредитованного на техническую компетентность [19, 20].

Для исследования электромагнитного отклика с целью определения возможности применения разработанного материала как отражающего или поглощающего был выбран терагерцевый диапазон частот. В этом диапазоне аппаратные средства обладают высокой чувствительностью, малой инерционностью, а также удобной формой представления сигнала, что и делает его привлекательным. Радиоспектроскоп терагерцевого диапазона СТД-21 – универсальный, многоцелевой инструмент для фундаментальных исследований, применимый для изучения характеристик материалов и устройств. Он позволяет прямым, бесконтактным

методом быстро и точно получить спектры абсолютных значений модулей и фаз составляющих электродинамического отклика: комплексных коэффициентов отражения – $R^*(f)=R(f)e^{i\varphi(f)}$, прохождения – $Tr^*(f)=Tr(f)e^{i\varphi(f)}$ от образца в режиме реального времени. В настоящий момент спектрометр не имеет аналогов по точности и скорости работы. Рабочий диапазон: 0,03–1,5 ТГц.

По измеренным модулям и фазам прошедшего и отраженного сигналов можно вычислить величины комплексной диэлектрической проницаемости материала: $\varepsilon^*=\varepsilon'-\varepsilon''$. Величина ε^* характеризует сформировавшуюся структуру композита, позволяет выделить физические механизмы, определяющие электродинамические свойства, поэтому ее можно использовать для моделирования электромагнитного отклика конструкций разных форм и толщин.

Результаты исследований

Целью совместной обработки порошковой краски и порошка стали X17H2 в планетарной шаро-

вой мельнице является решение проблемы введения максимального количества частиц наполнителя, придающего требуемые функциональные свойства, при сохранении либо минимальном снижении исходных механических свойств покрытия (прежде всего, адгезии). Содержание частиц наполнителя в смеси составляло: 5; 10; 20; 30 об. % [21]. При этом время обработки в планетарной мельнице варьировали и оценивали изменение насыпной плотности исследуемых порошковых смесей (рис. 2, а). Видно, что насыпная плотность тем выше, чем больше содержание в смеси частиц стали, что объясняется их более высокой плотностью по сравнению с порошковой краской. С другой стороны, ожидаемого увеличения насыпной плотности в результате обработки порошковой смеси в планетарной мельнице во всем исследованном диапазоне времени МО 20–80 мин не наблюдается. Данный эффект в отношении краски может быть обусловлен ее высокой эластичностью, а в случае порошка стали – пластичностью/деформируемостью (рис. 3). Таким образом, с

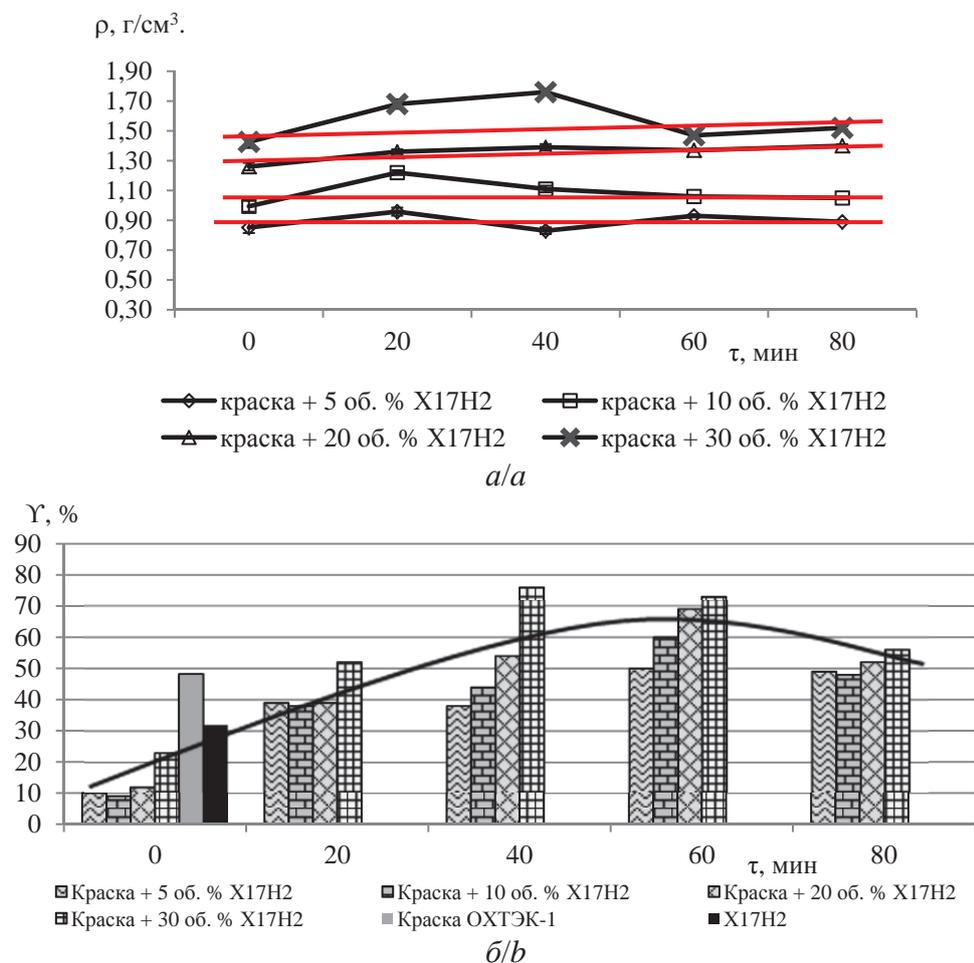


Рис. 2. Свойства смесей на основе порошковой краски при различном времени МО: а) насыпная плотность смеси «ПК+порошок стали»; б) доля (процентное содержание) частиц фракции меньше 50 мкм (по данным ситового анализа) при различных временах обработки в ПШМ

Fig. 2. Properties of blends based on powder paints at various times of Mechanical Treatment (MT): а) packing density of the blend «powder paint + stainless steel powder»; б) histogram of percentage of particles with the size less than 50 μm (through the data of sieve analysis) at various MT time

позиции выбора оптимального времени обработки порошковой смеси в ПШМ по параметру «насыпная плотность» сделать какого-либо однозначного заключения с позиции подбора технологических параметров обработки порошковых смесей не представляется возможным.

Далее для исследования влияния времени механообработки на измельчение частиц в составе порошковых смесей для всех приготовленных композиций был проведен ситовой анализ. Его целью являлось определение количества (доли) частиц, имеющих дисперсность менее 50 мкм, поскольку именно эту фракцию применяли для электростатического напыления. Данные таких исследований представлены в виде гистограммы на рис. 2, б. Видно (колонка, соответствующая времени $t=0$), что для смеси порошков краски и стали, не подвергавшейся механообработке (при этом смешение также проводилось в планетарной мельнице, но при низкой частоте вращения стаканов – 100 об/мин, что не приводит к сколь-либо заметному воздействию на порошковую смесь), доля фракции ≤ 50 мкм составляет от 10 до 22 %, что меньше, чем в исходных компонентах: для порошковой краски ОХТЭК-1 $\gamma=49$ %; для порошка стали Х17Н2 $\gamma=31$ %. По мнению авторов, это вызва-

но тем, что в процессе смешения порошковая краска может накапливать заряд вследствие трибоэлектрического эффекта. В результате частицы краски и наполнителя оказываются агломерированными и не проходят через ячейки сита ≤ 50 мкм.

Последовательное увеличение времени обработки порошковой смеси в ПШМ приводит к возрастанию доли частиц размером менее 50 мкм. Оптимальным временем обработки при этом следует считать 60 мин, когда для всех исследованных композиций доля частиц размером ≤ 50 мкм составляла не менее 50 % (в среднем – 60 %). Дальнейшее увеличение времени обработки смесей в планетарной шаровой мельнице до 80 мин приводит к постепенному снижению количества мелких частиц (рис. 2, б). Данный факт хорошо согласуется с многочисленными литературными данными по обработке порошковых смесей в ПШМ, и может быть интерпретирован как следствие агломерации частиц [22]. Определенное подтверждение данный факт находит при наблюдении порошковых смесей в растровом электронном микроскопе (рис. 3, в, г).

Таким образом, по данным, приведенным на рис. 2, б, можно сделать следующие обобщения:

1. В результате механического смешения порошковой краски и наполнителя без применения

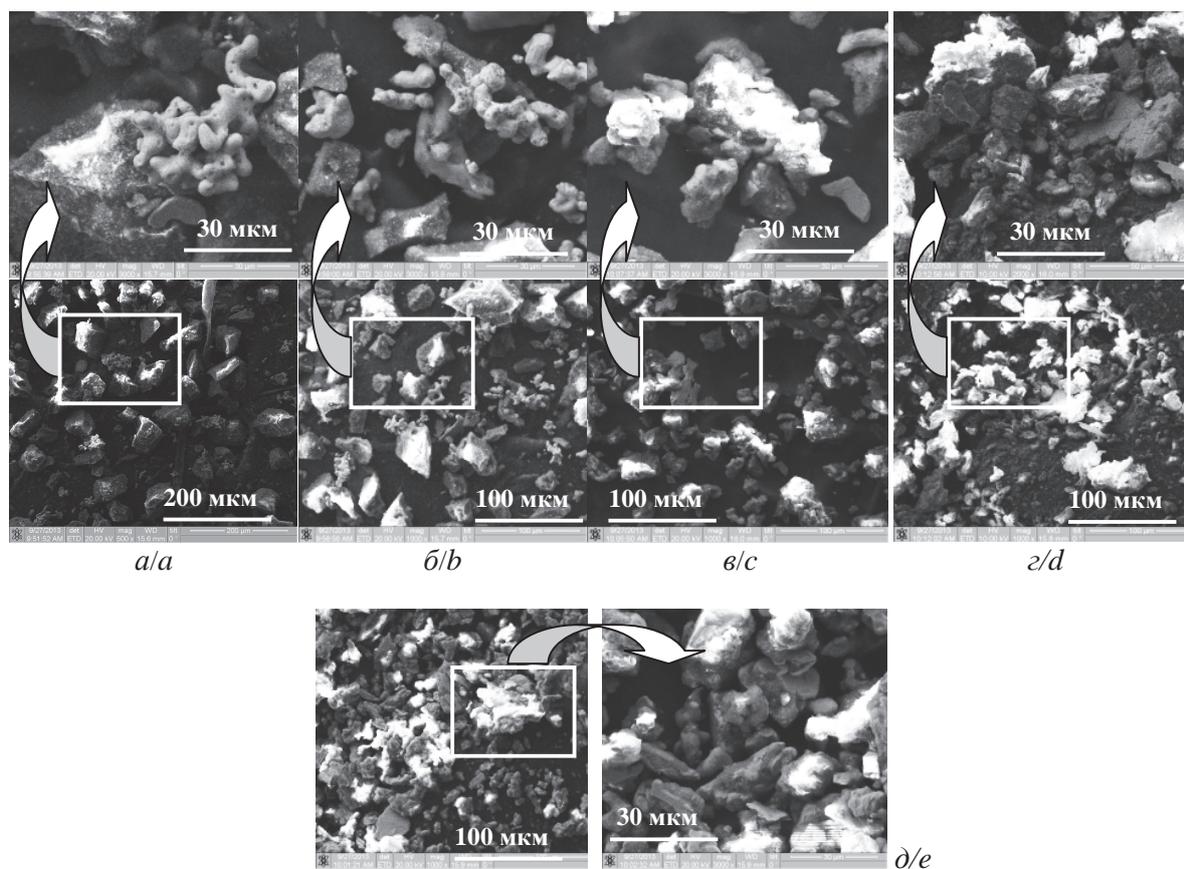


Рис. 3. РЭМ-изображения порошка смеси при разном увеличении, содержании наполнителя (об. %) и времени механической обработки (мин): а) 5, 0; б) 30, 0; в) 5, 80; г) 30, 80; д) 20, 40

Fig. 3. SEM-micrographs of powder mixtures at various magnification, filler volume fraction (vol. %) and MT time (minutes): а) 5, 0; б) 30, 0; в) 5, 80; г) 30, 80; д) 20, 40

- механообработки количество частиц фракции, пригодной для напыления (менее 50 мкм), составляет порядка 10–20 %, что значительно меньше такового в исходных компонентах смеси. Причиной этого явления, наиболее вероятно, является агломерирование частиц краски и наполнителя.
- При времени механообработки порошковой смеси 20 мин наблюдается образование значительного количества пригодной для напыления фракции, составляющее примерно 40 % (рис. 2, б).
 - В интервале времени обработки в ПШМ от 40 до 60 мин наблюдается формирование максимального количества фракции порошковой смеси размером менее 50 мкм (50–75 %), применяемой для напыления. Механообработка смеси свыше 60 минут является нецелесообразной, поскольку количество частиц, пригодных для напыления, снижается.
- Для характеристики порошковой смеси перед ее последующим электростатическим напылением проведены ее исследования на растровом электронном микроскопе (рис. 3). Видно, что компоненты порошковых смесей без обработки в ПШМ имеют неправильную форму и заметно диспергированы (рис. 3, а, б). При последующей механооб-

работке (время обработки ≤ 40 минут) происходит разрушение агломерированных частиц, а также совместная деформация частиц порошка стали (рис. 3, д). Дальнейшее увеличение времени обработки до 80 мин сопровождается формированием крупных агломерированных фрагментов размером более 50 мкм, что может быть обусловлено совместной деформацией частиц краски и наполнителя (рис. 3, б, з). Причиной этого также может являться постепенный нагрев порошковой смеси, вызванный длительным механическим воздействием мелющими телами.

Структура и свойства покрытий

Проведенные с помощью растрового микроскопа структурные исследования напыленных покрытий показали следующее. Изменение содержания порошка нержавеющей стали от 5 до 30 об. % в смеси, не подвергавшейся обработке в ПШМ, практически не сопровождается изменением структуры. В результате покрытие является практически беспористым и однородным. Дополнительное сопоставление с данными измерения шумов Баркгаузена свидетельствует о том, что в составе такого покрытия частицы железа практически не содержатся. Это означает, что основная роль обработки по-

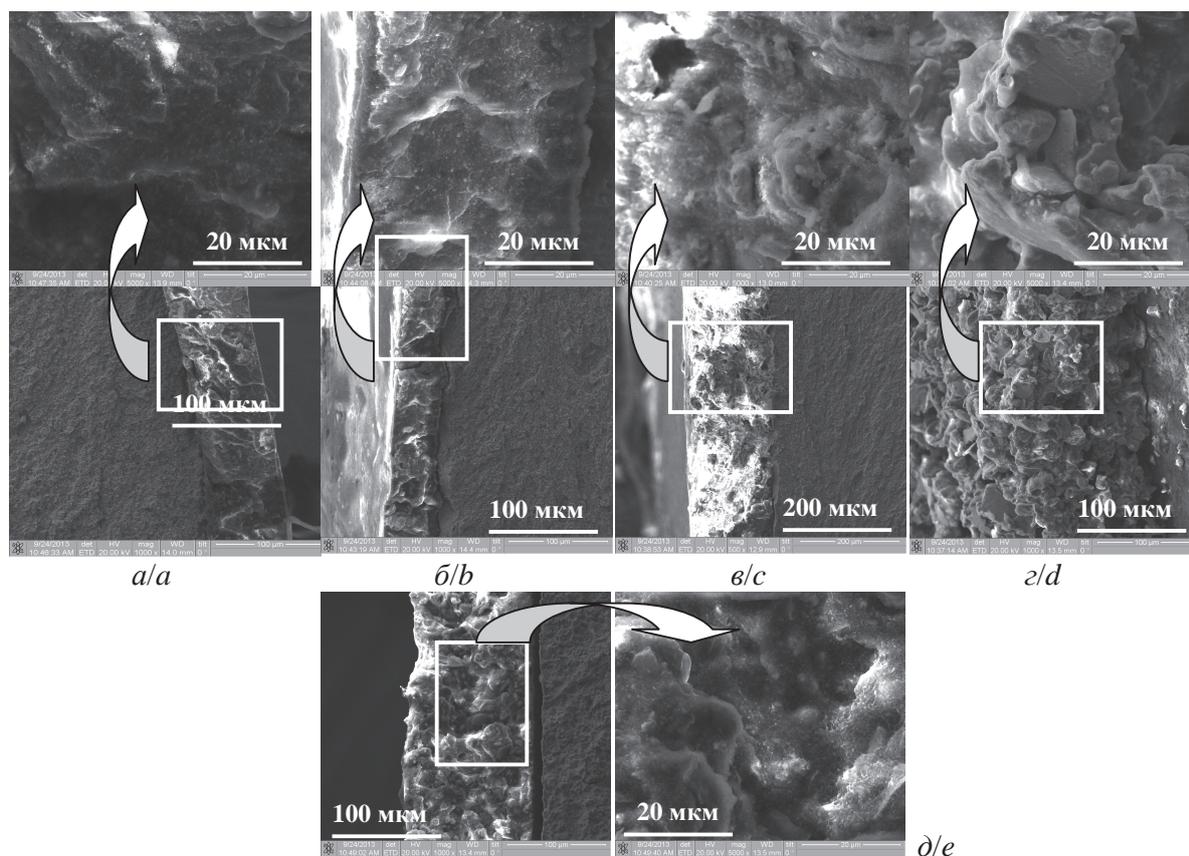


Рис. 4. РЭМ-изображения сколов покрытий с различным содержанием наполнителя и временем обработки (мин): а) 5 об. % X17H2, 0; б) 30 об. % X17H2, 0; в) 5 об. % X17H2, 80; г) 30 об. % X17H2, 80; д) 20 об. % X17H2, 40

Fig. 4. SEM-micrographs of fracture surfaces of powder paint based coatings with various filler content and MT time (minutes): а) 5 vol. % Cr17Ni2, 0; б) 30 vol. % Cr17Ni2, 0; в) 5 vol. % Cr17Ni2, 80; д) 30 vol. % Cr17Ni2, 80; е) 20 vol. % Cr17Ni2, 40

рошковой смеси в ПШМ сводится к механическому соединению (легированию) частиц краски порошками стали, в результате чего обе компоненты смеси долетают до подложки при электростатическом напылении. При содержании частиц железа 20 об. % (рис. 4, д) покрытие является сплошным, хотя его структура – гетерогенная, вследствие наличия заметного количества частиц нержавеющей стали.

Это подтверждается данными измерения шумов Баркгаузена для таких образцов (рис. 5, а, кривая 3). Сравнение структуры покрытий, напыленных из порошковых смесей, предварительно обработанных в ПШМ в течение 80 мин, показало, что при содержании порошка железа 5 об. % покрытие является относительно однородным и сплошным (рис. 4, е). Однако его магнитные свойства являются крайне низкими (рис. 5, а, кри-

вая 4). С другой стороны, при введении в порошковую смесь 30 об. % порошка нержавеющей стали структура формирующегося покрытия является неудовлетворительной: налицо высокая пористость и отсутствие связи между связующим и наполнителем. В то же время магнитные свойства являются высокими.

Таким образом, сопоставляя данные рис. 5, а, б можно констатировать, что наиболее оптимальным с позиции формирования структуры и сохранения свойств адгезии (рис. 7) является покрытие с содержанием 20 об. % наполнителя и временем обработки 40 мин.

Обсуждение результатов. Приготовленные и обработанные в ПШМ порошковые смеси (фракция менее 50 мкм) напыляли на подложки из магния и высокоуглеродистой стали. Степень придания покрытиям функциональных свойств оцени-

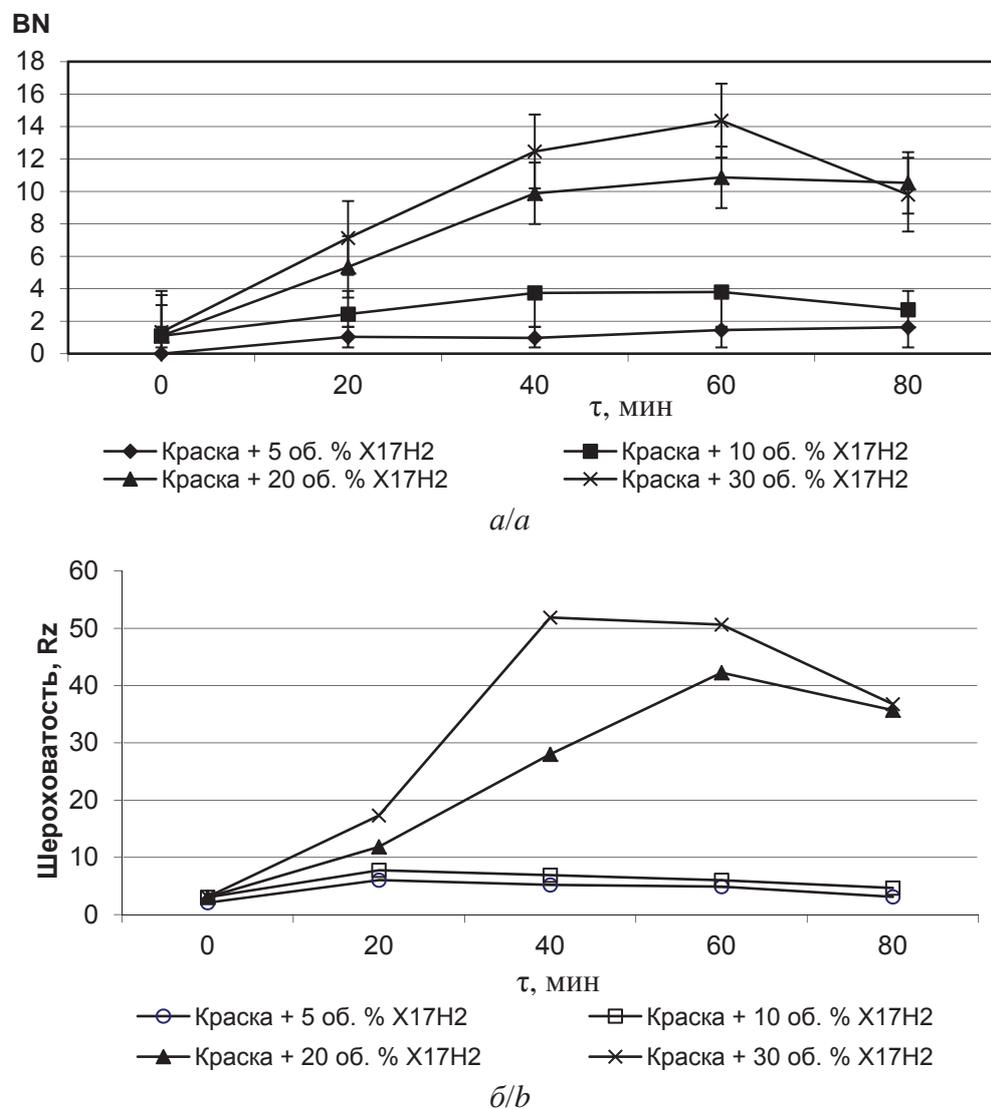


Рис. 5. Свойства композиционных покрытий при различном времени МО: а) степень намагниченности (уровень шумов Баркгаузена); б) шероховатость поверхности (Rz) при разном содержании наполнителя (5–30 об. %)

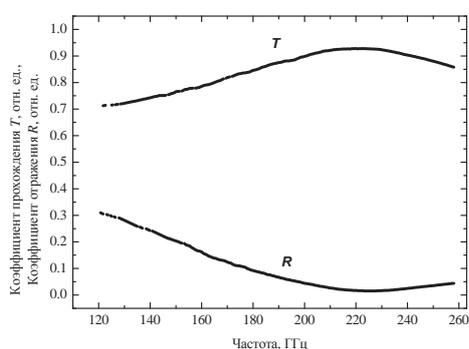
Fig. 5. Properties of composite coatings at various MT time: а) magnetization degree (level of Barkhausen noise); б) surface roughness (Rz) at different filler content

вали путем измерения остаточной намагниченности (рис. 5, а). Анализ полученных результатов показал, что:

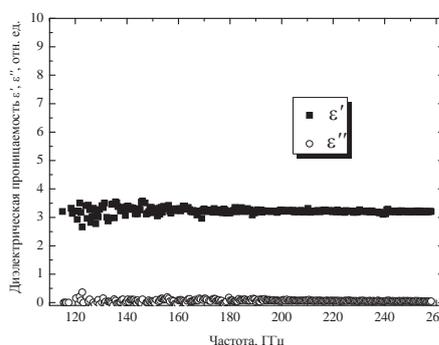
- проявление остаточной намагниченности выявляется только при введении наполнителя в количестве ≥ 20 об. %;
- увеличение времени обработки порошковой смеси с содержанием наполнителя ≥ 20 об. % от 0 до 60 мин значительно повышает величину остаточной намагниченности. С другой стороны видно, что при увеличении времени обработки свыше 60 мин данный параметр начинает снижаться.
- (рациональный) уровень остаточной намагниченности, являющийся приемлемым с точки

зрения сохранения физико-механических свойств покрытия, достигается при обработке порошковой смеси в течение 40–60 мин и введении наполнителя в количестве 20 об. %.

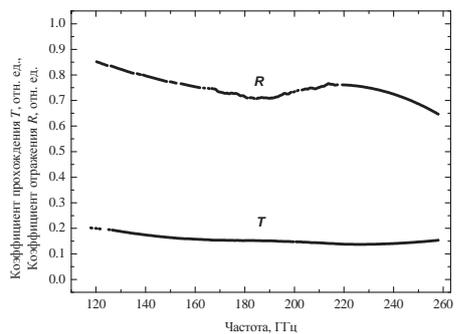
Известно, что введение наполнителя в порошковую краску должно снижать ее способность к однородному растеканию по поверхности подложки (пленкообразование); кроме того увеличение содержания функционального наполнителя уменьшает его смачиваемость краской. Для оценки данного эффекта проводили измерения шероховатости поверхности покрытия с помощью контактного профилометра (рис. 5, б). Прежде всего, следует отметить, что характер изменения шумов Баркгаузена (рис. 5, а) и шероховатости поверхности по-



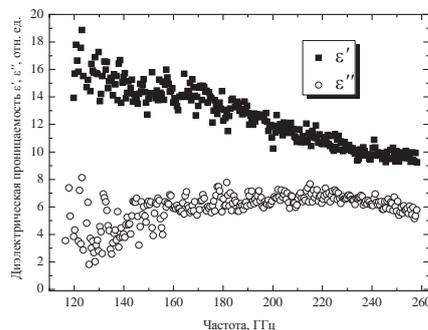
a/a



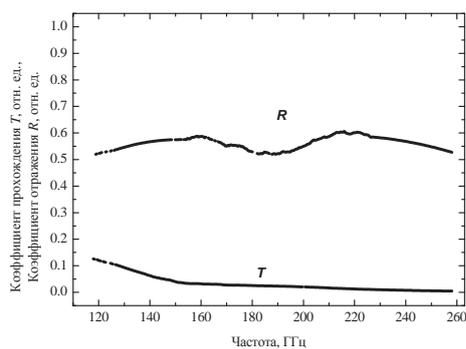
b/b



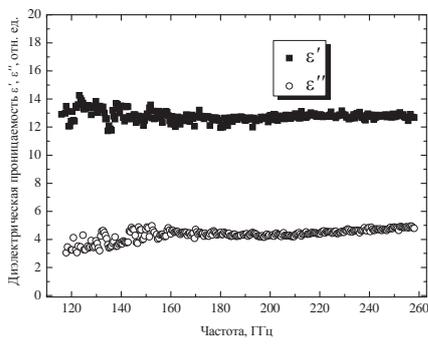
c/c



d/d



e/e



f/f

Рис. 6. Электромагнитный отклик (а, в, д) и диэлектрическая проницаемость (б, г, е) порошковой краски ОХТЭК-1 (образец № 1 в таблице – а, б); композита «ОХТЭК-1+ Х17Н2» (образец № 2 в таблице – в, г); композита «ОХТЭК-1+ Х17Н2» – 3 слоя (образец № 3 в таблице – д, е); а, в, д) коэффициенты отражения и прохождения; б, г, е) действительная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости

Fig. 6. Electromagnetic response (a, c, e) and dielectric conductivity (b, d, f) of powder paint (specimen no. 1 in Table – a, b); composite «Powder paint +Cr17Ni2» (specimen no. 2 in Table – c, d); composite «Powder paint +Cr17Ni2» – 3 layered (specimen no. 3 in Table – e, f); reflection and propagation coefficients (a, c, e); real and imagine components of dielectric conductivity (b, d, f)

крытия хорошо согласуются между собой. Это подтверждает тот факт, что чем более высокий уровень магнитных характеристик придается покрытию за счет повышения количества частиц наполнителя, тем худшей структурой оно должно обладать, а соответственно, и меньшими характеристиками адгезии (в том числе повышенной пористостью, что подтверждено данными растровой электронной микроскопии, рис. 4). Выявлено, что при введении 30 об. % уровень остаточной намагниченности становится выше и, казалось бы, следует использовать именно этот состав, а также время обработки, равное 60 мин. Однако данные покрытия имеют шероховатость $Rz \sim 50$ мкм и обладают низкой адгезией (рис. 7, в), что является недопустимым с точки зрения эксплуатационных требований.

На рис. 6 приведены спектры коэффициентов отражения и прохождения и комплексных величин диэлектрической проницаемости трех образцов плоской формы, параметры которых приведены в таблице. Видно (рис. 6, а), что электромагнитное излучение практически полностью проходит через слой краски, частично отражаясь от гладкой поверхности за счет различия электромагнитных характеристик образца и окружающего пространства. Диэлектрическая проницаемость не имеет дисперсии в рассмотренной полосе частот, а величины действительной и мнимой составляющих соответствуют величинам аналогичных полимеров (рис. 6, б).

Добавление порошка нержавеющей стали существенно изменяет свойства материала, при этом 70–80 % падающей мощности отражается и частично поглощается в объеме образца (рис. 6, в). Спектры диэлектрической проницаемости указывают на наличие проводимости, которая может возникать при неравномерном распределении частиц стали в композите и образовании токовых каналов за счет контактов между проводящими частицами (рис. 6, г).

Увеличение толщины покрытия (формирование 3-х слоев) изменило характер поведения спектров диэлектрической проницаемости и снизило

величины и действительной, и мнимой составляющих (рис. 6, д, е). Это говорит о том, что частицы стали в большей степени разделены изолирующими прослойками, нежели в более тонком слое композита. Как следствие, уменьшился коэффициент отражения, и возросла поглощающая способность материала (рис. 6, д).

Таким образом, показано, что добавление порошка нержавеющей стали в порошковую краску изменило электрофизические характеристики покрытия, в частности его отражающие и пропускающие свойства. Показано, что покрытия из такого композиционного материала могут эффективно отражать и поглощать электромагнитное излучение терагерцевого диапазона.

Таблица. Характеристики исследуемых покрытий

Table. Examined coating characteristics

Номер образца Specimen number	Состав покрытия Coating structure	Размер частиц наполнителя Filler particle size	Содержание наполнителя Filler content	Толщина покрытия, мм Coating thickness, mm
1	Краска (ПК) ОХТЭК-1 Paint (PP)	–	–	0,38
2	ПК+Х17Н2	< 71 мкм (μm)	20 об. % (vol. %)	0,13
3	ПК+Х17Н2 (3 слоя) (3 layers)			0,63

Адгезия покрытия с содержанием наполнителя до 20 об. % (включительно) до и после проведения климатических испытаний на образцах из магниевых сплавов соответствует 1 баллу (рис. 7, а). Проведенные климатические испытания покрытий, нанесенных из смеси, содержащей 20 об. % и обработанной в ПШМ в течение 40 мин, показали, что при соблюдении регламентированного режима напыления и толщине покрытия не менее 68 мкм признаков развития коррозии не наблюдалось. С другой стороны, дополнительно проведенные испытания магниевых образцов с покрытием, содержащим 30 об. % наполнителя по той же программе, показали наличие в них признаков коррозии.

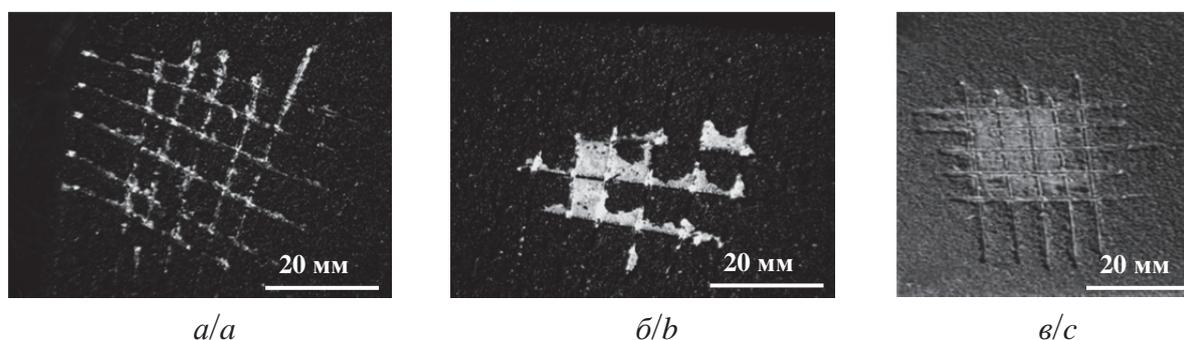


Рис. 7. Оптическое изображение покрытия на образцах из магниевого сплава МА-20: а) 20 об. % + МО 40 мин; б) 30 об. % + МО 40 мин; в) 30 об. % + МО 60 мин

Fig. 7. Optical images of coatings on magnesium alloy MA-20 samples: а) 20 vol. % + MT 40 minutes; б) 30 vol. % + MT 40 minutes; в) 30 vol. % + MT 60 minutes

Выводы

1. Предложен способ для приготовления смесей на основе полиэфирных порошковых красок и состав для напыления экранирующих покрытий на детали из магниевых сплавов. Он сочетает введение металлического наполнителя, обработку порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице и электростатическое напыление, что позволяет формировать защитные покрытия, обладающие требуемыми как физико-механическими, так и функциональными (экранирующими) свойствами. Разработанное покрытие и способ его получения могут быть использованы в прикладных задачах по созданию аппаратуры, применяемой на космических аппаратах для мониторинга и разведки георесурсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов / И.С. Корнышева, Е.Ф. Волкова, Е.С. Гончаренко, И.Ю. Мухина // *Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»)*. – М.: ВИАМ, 2012. – С. 212–222.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»)*. – М.: ВИАМ, 2012. – С. 7–17.
3. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»)*. – М.: ВИАМ, 2012. – С. 157–167.
4. Соколов А.Б. Обеспечение стойкости бортовой радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов к воздействию электростатических разрядов: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2009. – 228 с.
5. Controllable electromagnetic response of onion-like carbon based materials / V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, A.V. Ishchenko, A.I. Romanenko, O.V. Anikeeva, T.I. Buryakov, S.A. Maksimenko, P.P. Kuzhir, D. Bychanok, A. Gusinski, O. Ruhavets, O. Shenderova, P. Lambin // *Phys. Stat. Sol.* – 2008. – V. 2. – P. 2051–2054.
6. Композиционный материал для поглощения электромагнитного излучения и способ его получения: пат. Рос. Федерация № 2242487; заявл. 26.06.03; опубл. 20.12.04, Бюл. № 35.
7. *Electromagnetic waves in chiral and bi-isotropic media* / I.V. Lindell, A.H. Sihvola, S.A. Tretyakov, A.J. Viitanen. – London: ArtechHouse, 1994. – 291 p.
8. Композиционные материалы для защиты радиоэлектронного оборудования орбитальных спутников / Е.А. Джур, А.Ф. Санин, С.А. Божко, А.Ю. Андрианов // *Навигационные спутниковые системы, их роль и значение в жизни современного человека: тезисы докладов 2-й Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 30-летию запуска на орбиту первого навигационного космического аппарата «Глонасс»*. – Железногорск, 2012. – С. 348–350.
9. Радиопоглощающий материал: пат. Рос. Федерация № 2234775; заявл. 09.01.03; опубл. 20.08.04, Бюл. № 23.
10. Composite radio-absorbing material based on carbonyl iron for millimeter wavelength range / V.I. Suslyaev, V.A. Zhuravlev, O.A. Dotsenko, A.N. Babinovich // *Russian Physics Journal*. – 2008. – V. 8. – P. 874–876.
11. Electrophysical and electromagnetic properties of pure MWNTs and MWNT/PMMA composite materials depending on their structure / I.N. Mazov, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, A.V. Ishchenko, A.I. Romanenko, O.V. Anikeeva, T.I. Buryakov, V.I. Suslyaev // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2010. – V. 18. – P. 505–515.
12. Толмачева Д. Порошковые краски с металлическим эффектом. Особенности производства // *Промышленная окраска*. – 2011. – № 2. – С. 33–34.
13. Methods and compositions for ionizing radiation shielding: US Patent US 6455864 B1, Published on September 24, 2002.
14. Modelling Package Effects on Proton Irradiation Response of NMRC / A. Keating, A. Mohammadzadeh, P. Nieminen, B. Nickson, W. Hajdas, A. Jaksic // *RadFETs, RADECS 2003*. – Noordwijk, the Netherlands, September 15–19, 2003. – P. 457–465.
15. Zeynali O., Masti D., Gandomkar S. Shielding protection of electronic circuits against radiation effects of space high energy particles // *Advances in Applied Science Research*. – 2012. – V. 3 (1). – P. 446–451.
16. Mechanical and Tribotechnical Characteristics of Nanocomposites Based on Mixture of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Polypropylene / S.V. Panin, L.A. Kornienko, M.A. Poltaranin, T. Mandoung, L.R. Ivanova // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 872. – P. 36–44. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.872.36.
17. Антистатические композиционные покрытия для защиты магниевых сплавов на основе порошковых красок, обработанных в планетарной шаровой мельнице / С.Ю. Языков, В.Х. Даммер, С.В. Панин, Б.Б. Овечкин // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 325. – № 2. – С. 105–113.
18. ГОСТ 25849–83. Порошки металлические. Метод определения формы частиц. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 7 с.
19. An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz – 1,1 THz / V.I. Suslyaev, V.L. Kuznetsov, V.A. Zhuravlev, I.N. Mazov, E.Y. Korovin, S.I. Moseenkov, K.V. Dorozhkin // *Russian Physics Journal*. – 2013. – V. 8. – P. 970–976.
20. Composite radio-absorbing material based on carbonyl iron for millimeter wavelength range / V.I. Suslyaev, V.A. Zhuravlev, O.A. Dotsenko, A.N. Babinovich // *Russian Physics Journal*. – 2008. – V. 8. – P. 874–876.
21. Щибря Н.Г. и др. Антистатические декоративные покрытия на основе порошкового покрытия // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1996. – № 12. – С. 19–20.
22. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана / М.В. Григорьев, Л.М. Молчунова, С.П. Буякова, С.Н. Кульков // *Известия вузов. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 206–210.

Поступила 14.03.2015 г.

UDC 537.855

APPLICATION OF PLANETARY BALL MILL FOR MANUFACTURING SHIELDING COMPOSITE COATINGS BASED ON POLYESTER POWDER PAINTS TO PROTECT MAGNESIUM ALLOYS

Sergey V. Panin,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia; Institute of Strength Physics and Materials Sciences of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2/4, Akademicheskiiy Avenue, Tomsk, 634055, Russia. E-mail: svp@ispms.tsc.ru

Sergey Yu. Yazykov,

Scientific production center «Polyus», 56b, Kirov Avenue, Tomsk, 634041, Russia. E-mail: yazikov.sergey@gmail.com

Vladislav Kh. Dammer,

Scientific production center «Polyus», 56b, Kirov Avenue, Tomsk, 634041, Russia. E-mail: yazikov.sergey@gmail.com

Boris B. Ovechkin,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: ovechkin@tpu.ru

Valentin I. Suslyaev,

National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: susl@mail.tsu.ru

Kirill V. Dorozhkin,

National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: km007@sibmail.com

The authors have studied the possibility of imparting shielding properties to the coating based on polyester powder paint by adding stainless steel powder and mechanical treatment of the powder mixture in a planetary ball mill to protect the magnesium alloys. Properties of the mixtures, structure and physical-mechanical characteristics of coatings were investigated at variation of the treatment time and the filler weight fraction. The ultimate goal of the studies was to optimize the structure and properties of the coatings while keeping their physical and mechanical properties at initial level as well as by providing them with a new functional grade – shielding of electromagnetic radiation (EM-radiation). The mechanical treatment was performed in a planetary ball mill MF 4/0,5 at the total rotation speed of steel bawls of 800 rev/min. Filler particles and powder paint were put in the required amounts into the planetary mill where they were jointly mechanically treated for 20...80 min with a time step of 10 min. The effect of the mechanical treatment time on powder mixture properties was evaluated by measurement of the bulk density. As a result of complex tests simulating various atmospheric and mechanical impacts, it was found that the designed coating with a filler content of 12,5 wt. % and time of the powder mixture treatment in a planetary mill of 40 minutes ensures the formation of the coating film with the thickness of 70 μm possessing the required functional and protective characteristics. Thus, the suggested technique for coating formation on products made of magnesium alloys, which consist of: adding shielding filler, treatment of the powder mixture in a planetary ball mill and electrostatic spraying, can be used to protect spacecraft electronics to operate in the open space. The results of the researches carried out can be used in the applied tasks of geo-technologies when designing the equipment, used at space vehicles for monitoring and exploring mineral sources.

Key words:

Georesource monitoring, powder coating, stainless steel powder, electromagnetic wave shielding, planetary ball mill, protective coating.

REFERENCES

1. Kornysheva I.S., Volkova E.F., Goncharenko E.S., Mukhina I.Yu. Perspektivy primeneniya magnievykh i liteynykh alyuminiyevykh splavov [Prospects of application of magnesium and aluminum casting alloys]. *Aviatsyonnye materialy i tekhnologii: Yubileyny nauchno-tekhnicheskiiy sbornik (prilozhenie k zhurnaly Aviatsyonnye materialy i tekhnologii)* [Aircraft Materials and Technologies. Jubilee Scientific-technical collection of papers (supplement to the journal «Aviation Materials and Technologies»)]. Moscow, VIAM Publ., 2012. pp. 212–222.
2. Kablov E.N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tekhnologiy ikh pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of developing materials and technologies of their processing up to 2030]. *Aviatsyonnye materialy i tekhnologii: Yubileyny nauchno-tekhnicheskiiy sbornik (prilozhenie k zhurnaly Aviatsyonnye materialy i tekhnologii)* [Aircraft Materials and Technologies. Jubilee Scientific-technical collection of papers (supplement to the journal «Aviation Materials and Technologies»)]. Moscow, VIAM Publ., 2012. pp. 7–17.
3. Antipov V.V. Strategiya razvitiya titanovykh, magnievykh, berillievykh i alyuminievykh splavov [The strategy of developing titanium, magnesium, beryllium and aluminum alloys]. *Aviatsyonnye materialy i tekhnologii: Yubileyny nauchno-tekhnicheskiiy sbornik (prilozhenie k zhurnaly Aviatsyonnye materialy i tekhnologii)* [Aircraft Materials and Technologies. Jubilee Scientific-technical collection of papers (supplement to the journal «Aviation Materials and Technologies»)]. Moscow, VIAM Publ., 2012. pp. 7–17.

- logii) [Aircraft Materials and Technologies. Jubilee Scientific-technical collection of papers (supplement to the journal «Aviation Materials and Technologies»)]. Moscow, VIAM Publ., 2012. pp. 157–167.
4. Sokolov A.B. *Obespechenie stoykosti bortovoy radioelektronnoy apparatury kosmicheskikh apparatov k vozdeystviyu elektrostaticheskikh razryadov*. Dis. Dokt. nauk [Ensuring stability onboard avionics spacecraft to electrostatic discharges. Dr. Diss.]. Moscow, 2009. 228 p.
 5. Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Anikeeva O.V., Buryakov T.I., Maksimenko S.A., Kuzhir P.P., Bychanok D., Gusinski A., Ruhavets O., Shenderova O., Lambin P. Controllable electromagnetic response of onion-like carbon based materials. *Phys. Stat. Sol.*, 2008, vol. 2, pp. 2051–2054.
 6. Gorshenev V.N., Bibikov S.B., Kulikovskii E.I., Novikov Y.N. *Kompozitsionnyy material dlya pogloshcheniya elektromagnitnogo izlucheniya i sposob ego polucheniya* [A composite material for absorbing electromagnetic radiation and a method of producing]. Patent RF, no. 2242487, 2004.
 7. Lindell I.V., Sihvola A.H., Tretyakov S.A., Viitanen A.J. *Electromagnetic waves in chiral and bi-isotropic media*. London, Artech House, 1994. 291 p.
 8. Dzhur E.A., Sanin A.F., Bozhko S.A., Andrianov A.Yu. *Kompozitsionnyye materialy dlya zashchity radioelektronnogo oborudovaniya orbitalnykh sputnikov* [Composite materials for protecting electronic equipment orbiting satellites]. *Navigatsionnye sputnikovye sistemy, ikh rol i znachenie v zhizni sovremennogo cheloveka: tezisy dokladov 2-y Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, posvyashchennoy 30-letiyu zapuska na orbitu pervogo navigatsionnogo kosmicheskogo apparata «Glonass»* [Navigation satellite systems, their role and importance in the life of a modern man: abstracts of the 2nd International scientific and technical conference dedicated to the 30th anniversary of the launch into orbit of the first navigation spacecraft «Glonass»). Zheleznogorsk, 2012. pp. 348–350.
 9. Lepeshkin B.B., Belyaev A.A., Gudkov O.I., Grechikhina M.V., Puzanov O.E., Chursova L.V., Ivanova N.N. *Radiopogloshchayushchiy material* [Radar-absorbing material]. Patent RF, no. 2234775, 2004.
 10. Suslyayev V.I., Zhuravlev V.A., Dotsenko O.A., Babinovich A.N. Composite radio-absorbing material based on carbonyl iron for millimeter wavelength range. *Russian Physics Journal*, 2008, vol. 8, pp. 874–876.
 11. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Anikeeva O.V., Buryakov T.I., Suslyayev V.I. Electrophysical and electromagnetic properties of pure MWNTs and MWNT/PMMA composite materials depending on their structure. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2010, vol. 18, pp. 505–515.
 12. Tolmacheva D. Poroshkovye kraski s metallicheskim efektom. Osobennosti proizvodstva [Powder coatings with metallic effect. Features of production]. *Promyshlennaya okraska – Industrial painting*, 2011, no. 2, pp. 33–34.
 13. Featherby M., Strobel D.J., Layton Ph.J., Li E. *Methods and compositions for ionizing radiation shielding*. US Patent US 6455864 B1, Published on September 24, 2002.
 14. Keating A., Mohammadzadeh A., Nieminen P., Nickson B., Hajdas W., Jaksic A. Modelling Package Effects on Proton Irradiation Response of NMRC. *RadFETs, RADECS 2003*. Noordwijk, the Netherlands, September 15–19, 2003. pp. 457–465.
 15. Zeynali O., Masti D., Gandomkar S. Shielding protection of electronic circuits against radiation effects of space high energy particles. *Advances in Applied Science Research*, 2012, vol. 3 (1), pp. 446–451.
 16. Panin S.V., Kornienko L.A., Poltaranin M.A., Mandoung T., Ivanova L.R. Mechanical and Tribotechnical Characteristics of Nanocomposites Based on Mixture of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Polypropylene. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 872, pp. 36–44. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.872.36.
 17. Zazykov S.Yu., Dummer V.H., Panin S.V., Ovechkin B.B. Antistaticheskie kompozitsionnye pokrytiya dlya zashchity magnievyykh splavov na osnove poroshkovyykh krasok, obrabotannykh v planetarnoy sharovoy melnitse [Antistatic composite coatings for protecting magnesium alloys based on powder paints processed in a planetary ball mill]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 2, pp. 105–113.
 18. *GOST 25849–83. Poroshki metallicheskie. Metod opredeleniya formy chastiits* [State Standard 25849–83. Metal powders. Method of determining the shape of the particles]. Moscow, Standartinform Publ., 1983. 7 p.
 19. Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Zhuravlev V.A., Mazov I.N., Korovin E.Y., Moseenkov S.I., Dorozhkin K.V. An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz – 1.1 THz. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 8, pp. 970–976.
 20. Suslyayev V.I., Zhuravlev V.A., Dotsenko O.A., Babinovich A.N. Composite radio-absorbing material based on carbonyl iron for millimeter wavelength range. *Russian Physics Journal*, 2008, vol. 8, pp. 874–876.
 21. Shchibrya N.G. Antistaticheskie dekorativnye pokrytiya na osnove poroshkovogo pokrytiya [Antistatic decorative coatings based on powder coating]. *Paint materials and their application*, 1996, no. 12, pp. 19–20.
 22. Grigoriev M.V., Molchunova L.M., Buyakova S.P., Kulkov S.N. Vliyanie mekhanicheskoy obrabotki na strukturu i svoystva poroshka nestekhiometricheskogo karbida titana [Effect of mechanical treatment on manner, structure and properties of nonstoichiometric titanium carbide powder]. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 7/2, pp. 206–210.

Received: 14 March 2015.