

橡胶基复合吸波贴片的电磁性能研究

段海平¹, 李国防^{2,3}, 段玉平², 刘顺华²

(1. 辽宁石油化工大学, 抚顺 113001; 2. 大连理工大学, 大连 116085;

3. 太原重型机械集团有限公司, 太原 030024)

[摘要] 制备了一系列炭黑/羰基铁/硅橡胶复合吸波材料,研究了炭黑含量对羰基铁/硅橡胶电磁性能的变化规律。用同轴线法测试了炭黑和羰基铁在 2~18 GHz 的电磁参数。对复合材料的导电性能、吸波性能及屏蔽性能进行了测试,对其各项性能的变化规律进行了总结。研究发现,在羰基铁与硅橡胶质量比固定在 50 : 100 (即 50 phr) 时,随着炭黑含量的增加,各项性能都呈现出增强的趋势,但当炭黑质量与硅橡胶的质量比达到 70 : 100 后 (即 70 phr),再增加炭黑的加入量,各项性能几乎没有改变。另还对导电、吸波以及屏蔽性能的关系进行了分析。

[关键词] 炭黑; 羰基铁; 吸波材料; 电磁性能

[中图分类号] TM25; TB33

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0061-04

Electromagnetic Properties of Silicone Rubber Composites Absorbing Sheet

DUAN Hai-ping¹, LI Guo-fang^{2,3}, DUAN Yu-ping², LIU Shun-hua²

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. Taiyuan Heavy Machinery Group Co LTD, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] Carbon/carbonyl iron/silicone rubber composites were prepared, the effect of carbon black content on the electromagnetic properties of carbonyl iron/ silicone was studied. The complex permittivity and permeability were determined by microwave vector network analyzer in the frequency range of 2~18 GHz. The electric conductivity, microwave-absorbing properties and shielding properties of the composites were measured. The change law of all kinds of properties was summarized. The results indicate that the conductivity, absorbing and shielding properties increase with the increase of the carbon black content when the mass ratio of carbonyl iron and silicone rubber is fixedly 50 : 100 (viz. 50 phr). However, when the mass ratio of carbon black and silicone rubber is more than 70 : 100 (viz. 70 phr), the increase of the carbon black contents has't much effect on the electromagnetic properties. The internal relations of electric conductivity, absorbing properties and shielding properties were analyzed.

[Key words] carbon black; carbonyl iron; absorbing material; electromagnetic properties

随着电磁污染的日益加重,电磁波吸收材料成为人们关注的热点^[1-2]。羰基铁是一种磁性材料,具有工业化水平高、质量稳定、磁导率高、磁损耗大等优点。研究表明,羰基铁能够在低频下很好地吸收电磁波^[3]。炭黑是一种介电损耗材料,具有易分散、成本低、耐高温、质量较轻以及导电性适中等优点,在吸波材料中具有很广泛的应用^[4-6]。并且炭黑结构度高,结构中孔隙可以吸附大量橡胶分子而具有良好的增强效果。相比于其他的基体材料,硅橡胶基微波吸收材料除了具有优良的吸收性能外,还具有其它基体所不具备的优

点,如有优良的耐热、耐寒、耐候、阻燃、电绝缘等性能,而且柔软、质轻、弹性好、可以任意弯曲、剪裁,因而受到很多研究人员的关注^[7]。

笔者以炭黑和羰基铁为复合吸收剂,以硅橡胶为基体,制备了一系列复合吸波材料,利用炭黑的介电损耗和羰基铁的磁损耗性能,以实现其在各个频段吸收性能的优化组合。

文献[8]已经证明,对于单一吸收剂制备的试样,随吸收剂含量的增加吸波性能逐渐增加,随试样厚度的增加吸波性能也逐渐增加。固定羰基铁与硅橡胶质

[收稿日期] 2010-05-21; **[修回日期]** 2010-07-20

[基金项目] 十一五国家科技支撑计划重大项目(2006BAJ02A11-2)

[作者简介] 段海平(1963—),男,山西人,副教授,主要研究方向为环境友好型建筑材料。

量比为 50 : 100(即 50 phr)时,保持试样的厚度相同,改变炭黑的含量,探索炭黑含量对羰基铁/硅橡胶电磁性能的变化规律。对其导电性能、吸波性能和屏蔽性能进行了研究,并且分析了其导电性能、吸波性能以及屏蔽性能之间的关系。

1 实验

1.1 原料

羰基铁,平均粒径 3.4 μm ,江油核宝纳米材料有限公司生产;N234 炭黑,辽宁抚顺东信化工有限公司生产;硅橡胶,中蓝晨光化工研究所生产;硅橡胶催化剂、硫化剂、填料。

1.2 试样

将炭黑颗粒进行表面改性处理。硅橡胶为有机高分子聚合物,而炭黑是无机物,由于物理性质不同而相互排斥,因此需要对其进行表面改性。将炭黑加热干燥 3 h,使有机杂质在高温下分解挥发,然后球磨 5 h,将炭黑颗粒细化到纳米量级。

将硅橡胶、羰基铁粉、炭黑、硫化剂和填料在开放式双辊筒塑炼机上进行混炼,打三角包、枕头包数次,薄通数次,混炼 30 min 后下片冷却。用平板硫化机将混炼后的生胶料在温度为 170 $^{\circ}\text{C}$,压力为 15.5 MPa 下模压硫化 12 min,制作出规格为 200 mm \times 200 mm \times 4 mm 的片状吸波材料。

1.3 测试方法

电磁参数测试采用 HP8722ES 网络法,夹具为同轴反射传输系统。将石蜡和填料在融化状态下均匀混合,并在专用模具中压制成厚度为 2 mm,内径为 3 mm,外径为 7 mm 的同轴试样,填料填充率为 70%,频率测试范围为 2~18 GHz。

导电性能测试按照 GB/T 2439—1981 测试^[9]。根据下式计算电阻率 ρ :

$$\rho = R \cdot \delta \cdot d / L$$

式中: R 为被测试样的电阻值(Ω); δ 为被测试样的厚度(cm); d 为被测试样的宽度(cm); L 为被测试样的长度(cm)。吸波性能测试采用 GBJ 2038—94,测试频率范围为 2~18 GHz。

屏蔽性能测试采用远场同轴测试系统。所用设备为 DN15115 远场屏蔽效能测试装置和 HP 8720B 矢量网络分析仪。屏蔽效能 SE_T 表示为:

$$SE_T = -20 \lg \left(\frac{E_i}{E_t} \right)$$

式中: E_i 为入射电场强度; E_t 为透射电场强度。测试频率范围为 130~1 500 MHz。

2 结果与讨论

2.1 电磁参数分析

图 1 为炭黑的电磁参数。从图 1a 可以看出炭黑具有较高的介电常数(ϵ),在 2~6 GHz 频段内,介电常数的实部都在 100 以上,而虚部也在 100 左右。在 7 GHz 附近介电常数虚部出现最大值为 117。在 7~18 GHz 范围内,介电常数实部和虚部都随频率的增加而减小。而介电损耗角正切 $\tan \delta_e$ 随频率的增加而逐渐变大,由 2 GHz 时的 0.5 增加到 18 GHz 时的 2.5 左右,说明炭黑在高频段具有较好的吸波性能,这有利于拓展复合材料的频宽^[10]。

从图 1b 可以看出炭黑具有较低的磁导率(μ),实部在 0.7~0.9 之间,而虚部在 2~18 GHz 范围内几乎都为 0,说明炭黑具有非常弱的磁性。

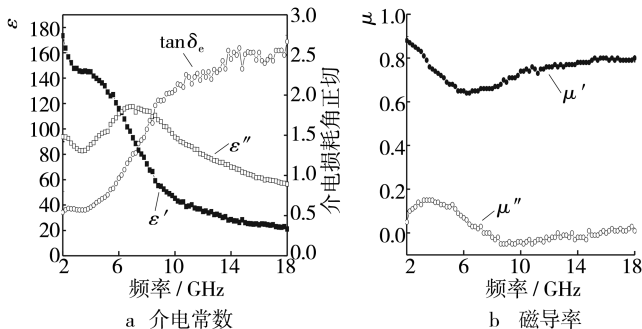


图 1 炭黑的复介电常数和磁导率

Fig. 1 The complex dielectric permittivity and permeability of carbon black

从图 2 可以看出,羰基铁属于磁性材料,同时具有磁损耗和介电损耗。随着频率的增加,介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 逐渐减小,而磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 随频率增加而降低。在交变的电磁场下,羰基铁的电磁参数随着磁场频率的变化而变化,这就是所谓的频散效应。在较高频率的交变磁场中,不论是畴壁位移还是磁矩转动的变化过程都是以有限的速度进行,随着频率的增加,当频率变化时间小于羰基铁粉的弛豫时间,

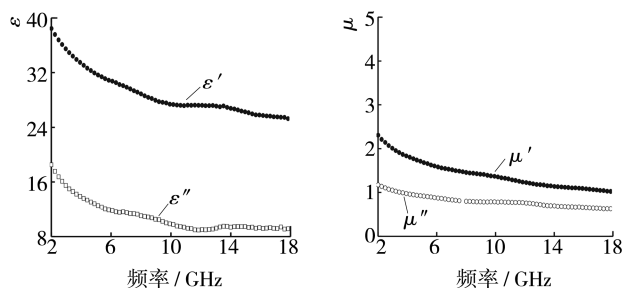


图 2 羰基铁的复介电常数和磁导率

Fig. 2 The dielectric permittivity and permeability of carbonyl iron

即磁化时间滞后于磁场的改变,引起了碳基铁粉的磁后效应^[11],最终导致了其电磁参数的频散效应。这对实现材料的宽频吸收非常有利。

2.2 导电性能分析

在碳基铁与硅橡胶质量比为 50 : 100(即 50 phr)的情况下,加入不同含量的炭黑,分析其导电性能的变化趋势。

如图 3 所示,在碳基铁含量一定的情况下,增加炭黑的含量,其体电阻率呈下降趋势。这主要是由于当碳基铁均匀分布于硅橡胶基体中,由于含量比较少,其粒子之间的接触比较少,不能形成有效的导电网络,所以导电性比较差。当把炭黑加入碳基铁/硅橡胶中时,由于炭黑的粒径要远小于碳基铁的粒径,炭黑粒子会填充于碳基铁粒子之间的间隙中,使一部分碳基铁粒子形成了点接触。随着炭黑含量的增加,试样内部的导电网络逐渐完善,使得其导电性能逐渐增加。从图 3 中可以看出,炭黑与硅橡胶的质量比分别达到 70 : 100(即 70 phr)和 80 : 100(即 80 phr)时,橡胶复合材料的导电性能变化不大,主要是由于当炭黑含量达到一定量时,内部导电网络已经比较完善,再增加炭黑的含量,对其导电网络影响不太大,所以导电性也无太大变化。

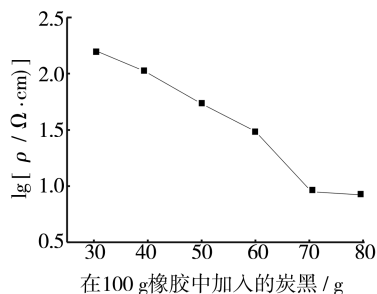


图 3 炭黑含量对复合材料导电性的影响

Fig. 3 Effect of CB content on electric conductivity of composites

2.3 吸波性能分析

当电磁波垂直入射吸波体时,其功率反射系数 R (dB) 为:

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

式中: Z_{in} 为材料的电磁波输入阻抗; Z_0 为材料的本质波阻抗。

如图 4 所示,当电磁波与吸波贴片相互作用时,由电磁波传输线理论可知,电磁波输入阻抗 Z_{in1} 为:

$$Z_{in1} = \eta_1 \operatorname{th}(j\omega d_1 \sqrt{\mu_1 \epsilon_1} / c) \quad (2)$$

式中: η 为材料的特性阻抗; μ, ϵ 为其复磁导率及复介电常数; d_1 为吸波贴片的厚度; ω, c 为对应于电磁波角频率和真空中光速。式中: $\eta_1 = \sqrt{\mu_1 / \epsilon_1}$ 。

由图 4 可知,要使材料获得良好的吸波性能,吸波

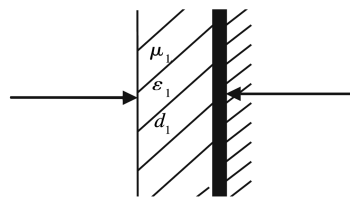


图 4 单层吸波体结构示意图

Fig. 4 Structure of single-layer absorber

体的电磁性能将起到根本性的作用,而吸收体的电磁性能主要取决于吸收剂的电磁参数。所以为满足对吸波材料在较宽频率范围内获得良好吸波性能的要求,研究设计采用了不同损耗机制的电磁波吸收剂,试图来提高电磁波吸收性能。

图 5 为材料吸波性能在碳基铁含量一定的情况下,随炭黑含量增加的变化曲线,即在碳基铁为 100 g 时,炭的加入量分别为 30, 40, 50, 60, 70, 80 g; 图 6 同。当炭黑与硅橡胶的质量比为 30 : 100(即 30 phr)时在 11.2 GHz 处出现峰值为 -9.6 dB,随着炭黑含量的增加,吸波性能逐渐增加,峰值向低频方向移动,并且峰值整体呈现出增大的趋势。当质量比达到 50 : 100(即 50 phr)时,峰值在 9.8 GHz 为 -8.7 dB。当炭黑与硅橡胶质量比达到 70 : 100 时(70 phr)时,峰值移动到了 6 GHz 处,达到了 -20.7 dB。但是吸收曲线的有效频宽减小。图中炭黑与硅橡胶质量比达到 70 : 100(即 70 phr)后其吸收峰值变化不是很大。根据逾渗理论,结合前面已测试出的电导率变化曲线可以得出,在炭黑与硅橡胶质量比达到 70 : 100(即 70 phr)后,已经达到了试样的逾渗阈值。虽然增加吸收剂的量会增加其吸波性能,但是试样的表面反射也增大,使得电磁波无法进入试样的内部,从而影响了其对电磁波的吸收。

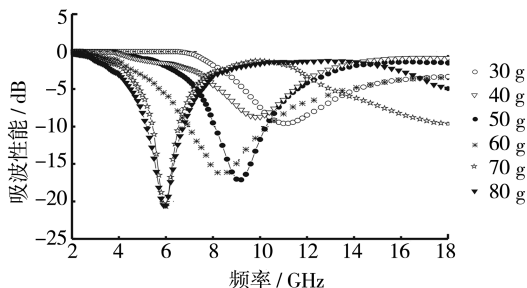


图 5 炭黑含量对复合材料吸波性能的影响

Fig. 5 Effect of content of carbon black on absorbing effectiveness of composites

2.4 屏蔽性能分析

在碳基铁含量一定的情况下,增加炭黑的含量,观察其屏蔽性能的变化趋势。从图 6 可以看出各个炭黑含量的屏蔽曲线呈现出相同的变化规律,在 600 MHz 之前,随着频率的增加屏蔽性能逐渐减小,在 600

MHz以后逐渐增大,并且在1 150 MHz附近达到最大值。随着炭黑含量的增加,屏蔽性能和导电性能表现出同样的规律,性能逐渐增强。在150 MHz,炭黑与硅橡胶的质量比从30:100(即30 phr)增加至60:100(60 phr)时,屏蔽性能也从-0.7 dB增加至-1.5 dB。这主要是由于随着炭黑含量的增加,复合材料的导电性能增加,在电磁辐射作用下其界面或内部感应出传导电流或极化电流,这些感应电流产生反向电磁场(即二次辐射),从而增强了电磁波的表面反射衰减,所以电磁屏蔽性能增强^[12]。

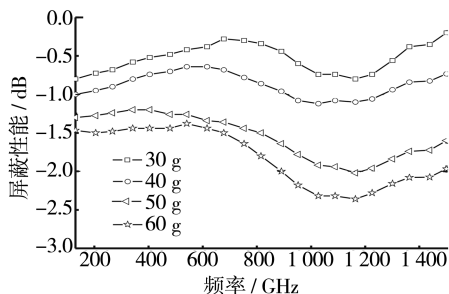


图6 炭黑含量对复合材料屏蔽性能的影响

Fig. 6 Effect of content of carbon black on EMI shielding effectiveness of composites

当电磁波入射到屏蔽材料时,会发生吸收、反射、衍射和透射,这样电磁屏蔽效能 SE_T 可分为3部分之和,可用公式(3)来表示^[13]。

$$SE_T = SE_R + SE_A + SM_M \quad (3)$$

式中: SE_R 为反射损失; SE_A 为吸收损失; SM_M 为多次反射损失。其中:

$$SE_R = 168 - 10 \lg(\mu_r f / \sigma_r) \quad (4)$$

$$SE_A = 1.31 t (f \mu_r \sigma_r)^{1/2} \quad (5)$$

$$SM_M = 20 \lg(1 - e^{-2t/\delta}) \quad (6)$$

式中: μ_r 为材料相对于真空的磁导率; σ_r 为材料相对于理想铜的电导率; f 为电磁波的频率; t 为屏蔽层的厚度; δ 为电磁波穿透材料的深度, $\delta = (\pi f \mu \sigma)^{-1/2}$ (μ, σ 分别为材料的磁导率和电导率)。

反射损耗是导电材料中的带电粒子与电磁场的相互作用的结果,与相对磁导率 μ_r 和电导率 σ_r 大小有关。在加入羰基铁含量一定的情况下,基体的磁导率是一定的。而前面已经分析过炭黑的磁导率几乎为0,所以加入炭黑不会改变试样的磁导率;而随着炭黑含量的增加,试样的电导率增加,由(4)式可以看出试样电导率 σ_r 增加,其反射损耗也增加。另外屏蔽效能也存在一定的吸收损耗,吸收损耗是屏蔽材料中的电偶极子或磁偶极子与电磁场作用所产生的热损耗引起的,电导率达到一定值,炭黑颗粒越多,其对电磁波的吸收损耗就越多。多次反射损耗是电磁波在屏蔽体内反复碰到壁面所产生的损耗,但这种损耗很小。

3 结论

1) 在羰基铁/硅橡胶中,随着炭黑含量的增加,导电性能逐渐增加,主要是由于炭黑含量的增加使材料内部的导电网络逐步完善,导电性能逐步提高,但当炭黑与硅橡胶质量比达到70:100(即70 phr)后,导电网络已经完善,再增加炭黑的量也不能使其导电性能有明显的增强。

2) 在相同厚度的情况下,试样吸波性能随着炭黑含量的增加峰值逐渐增大,且向低频方向移动。当炭黑与硅橡胶质量比达到70:100(即70 phr)时,再增加炭黑含量会使试样表面反射增加,从而不能使吸波性能得到改善。

3) 在相同厚度情况下,试样的屏蔽性能和导电性能呈现出相同的趋势,随炭黑含量增加屏蔽性能增强。

[参考文献]

- [1] 高永芳,时家明. 一种双层吸波材料的制备与吸波特性研究[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 93-95.
- [2] 朱立群,古璟. 薄型多层雷达吸波材料结构设计与发展[J]. 表面技术, 2007, 36(3): 49-52.
- [3] 李淑环,邹华,张立群,等. 磁性填料/硅橡胶吸波复合材料的性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(1): 19-23.
- [4] 刘顺华,郭辉进. 电磁屏蔽与吸波材料[J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3): 213-217.
- [5] Kim J B, Lee S K, Kim G G. Comparison Study on the Effect of Carbon Nano Materials for Single-layer Microwave Absorbers in X-band [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9): 2909-2916.
- [6] Oh J H, Oh K S, Kim C H, et al. Design of Radar Absorbing Structures Using Glass/Epoxy Composite containing Carbon Black in X-band Frequency Ranges [J]. Composites: Part B, 2004, 35(1): 49-56.
- [7] Feng Yongbao, QIU Tai, Shne Chunying. Electromagnetic and Absorption Properties of Carbonyl Iron/Rubber Radar Absorbing Materials [J]. IEEE Trans Magn, 2006, 42(3): 363-368.
- [8] 冯永宝,丘泰,李晓云,等. 羰基铁/三元乙丙橡胶复合材料的吸波性能[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(4): 589-592.
- [9] 蔡燕莎. 导电胶电阻率的测试方法[J]. 中国仪器仪表, 1995(5): 30-31.
- [10] 陆怀先,黄纪圣,钱鉴,等. X波段一些磁铅石型铁氧体电磁参数的初步研究[J]. 宇航材料工艺, 1989(4/5): 44-47.
- [11] 戴礼智. 金属磁性材料[M]. 上海: 上海人民出版社, 1973.
- [12] 段玉平,刘顺华,管洪涛,等. ABS复合平板材料屏蔽及吸波效能的分析[J]. 塑料工业, 2004, 32(12): 54-57.
- [13] 凯瑟 B E. 电磁兼容原理[M]. 肖华庭,诸昌清,雷有华,等,译. 北京: 电子工业出版社, 1985.