

羰基铁粉对橡胶吸波贴片力学与电磁性能的影响

冯永宝 丘泰 张军

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

文 摘 采用羰基铁粉为吸收剂、三元乙丙橡胶 (EPDM)为基体,研究了羰基铁粉用量对微波吸收贴片力学与电磁性能的影响;利用扫描电镜探讨了复合材料的微观结构。结果表明:随着羰基铁粉在橡胶基体中填充量的增加,其力学性能和电磁性能均有较大程度的提高;断面的扫描电镜照片表明,羰基铁粉与三元乙丙橡胶界面结合性能较好,在基体中分散较均匀。利用基于改进遗传算法的优化软件对以羰基铁粉为吸收剂的微波吸收贴片吸波性能进行优化预测,优化结果表明:应用配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1/0.5/100$,制成厚度为 0.8 mm 的单层吸波贴片,可以实现在 8~18 GHz 范围内反射率 < -8 dB;以配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1/0.5/100$ 的吸波贴片 0.6 mm 作为内层材料,以配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1.5/100$ 的吸波贴片 1.5 mm 作为外层材料,制备成总厚度为 2.1 mm 的双层吸波贴片,可以实现在 8~18 GHz 范围内反射率 < -12 dB。

关键词 羰基铁粉,三元乙丙橡胶,微波吸收贴片,电磁参数,力学性能

Effects of Carbonyl Iron Powder on Mechanical and Electromagnetic Properties of Rubber Radar Absorbing Patch

Feng Yongbao Qiu Tai Zhang Jun

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstracts Effects of carbonyl iron powder amount on mechanical and electromagnetic properties of rubber radar absorbing patch by use of carbonyl iron powder and EPDM as its absorbent and matrix are studied and micro-structure of the composite is analyzed with SEM. The results indicate that its mechanical properties and electromagnetic parameters are increased with increasing carbonyl iron powder amount. It can be concluded that there is good bonding state of carbonyl iron powder and EPDM from SEM fracture photograph, and carbonyl iron is dispersed in the matrix homogeneously. Also absorption performance is predicated with optimum design software programmed based on modified genetic algorithm. Radar absorbing patch with mixture ratio $w(\text{carbonyl iron})/w(\text{EPDM}) = 1/0.5/100$ and thickness of 0.8 mm can be optimized, and its reflectivity index is less than -8 dB in 8~18 GHz. Double-layer radar absorbing patch with total thickness 2.1 mm can be optimized, which employs inner layer with $w(\text{carbonyl iron})/w(\text{EPDM}) = 1/0.5/100$ and thickness of 0.5 mm and outer layer with $w(\text{carbonyl iron})/w(\text{EPDM}) = 1.5/100$ and thickness of 1.6 mm. Its reflectivity index is less than -12 dB in 8~18 GHz.

Key words Carbonyl iron powder, EPDM, Radar absorbing patch, Electromagnetic parameters, Mechanical property

收稿日期:2004-09-20

作者简介:冯永宝,1978年出生,博士研究生,主要从事微波吸收材料的研究工作

宇航材料工艺 2005年 第4期

— 37 —

1 前言

随着信息技术的飞速发展,各种电子设备的应用日益增多,严峻的电磁环境已成为人们普遍关注的问题,电磁污染成为继水、空气污染后的又一重要环境污染,它不仅对各种电子设备产生电磁干扰(EMI),而且对人体健康也有很大的危害。采用电磁波吸收材料能够在一定程度上减少或削弱电磁辐射造成的电磁干扰,达到电磁屏蔽与抗电磁干扰的目的。橡胶基微波吸收材料由于具有优异的柔软性、可以任意剪裁和使用方便等特点,得到了很多研究人员的关注^[1~3]。目前有关橡胶基吸波材料力学性能与电磁参数研究的报道相对较少,本文以三元乙丙橡胶(EPDM)为基体,羰基铁粉为吸收剂研究羰基铁粉含量对橡胶吸波贴片力学与电磁性能的影响,用优化软件预测其微波吸收性能。

2 实验

2.1 主要原材料

羰基铁粉,实验室制备;EPDM,牌号 4640,美国杜邦公司;硫化剂,Perkadox 14,荷兰阿克苏诺贝尔公司;偶联剂(A₁)和稀释剂(B₁),南京优派化工粘胶有限公司。

2.2 改性羰基铁粉的制备

按羰基铁粉 偶联剂 稀释剂 = 100 1 ~ 5 1 ~ 5 的比例称取一定量羰基铁粉、偶联剂(A₁)和稀释剂(B₁),在搅拌器中搅拌混合 10 ~ 25 min。

2.3 橡胶吸波贴片制备及性能测试

2.3.1 基本配方

EPDM 100 份(质量份,下同),改性羰基铁粉 0 ~ 1 050 份,硫化剂 2 ~ 8 份。

2.3.2 吸波贴片制作及性能测试

将 EPDM、改性羰基铁粉和硫化剂在开放式炼胶机(160 mm × 320 mm)上进行混炼,打三角包、枕头包数次,薄通数次,混炼 15 ~ 30 min 后下片冷却。采用平板硫化机将混炼后的生胶料按一定量进行模压硫化,硫化温度 140 ~ 180 °C、压力 10 ~ 15 MPa、时间 10 ~ 40 min,硫化成 2 mm 厚的片状吸波材料,按 GB 2941—82 停放 24 h 后进行力学性能测试。将微波吸收贴片分别用哑铃状和直角型裁刀裁切成拉伸性能和撕裂强度测试试样,裁切方向与贴片压出方向一致,按 GB/T 528—1998 和 GB/T 529—1991 分别进行拉伸性能和撕裂强度测试;按 GB/T 531—1992 进行邵尔 A 型硬度测试。将胶料硫化成外径 7

mm、内径 3.04 mm、长为 4 mm 的环状同轴试样,进行电磁参数测试。

2.4 微观分析与电磁参数测试

采用扫描电镜 JSM - 5900 进行微观分析;采用网络分析仪 HP 8722ET 进行电磁参数测试。

3 结果与讨论

3.1 羰基铁粉加入量对 EPDM 微波吸收贴片力学性能的影响

表 1 为吸收剂羰基铁粉加入量对 EPDM 基微波吸收贴片力学性能影响。由表 1 可以看出,不加任何补强剂的 EPDM 强度只有 1.02 MPa,在加入改性羰基铁粉后,吸波贴片力学性能不但没有变差,相反随着羰基铁粉用量的增大,橡胶吸波贴片的拉伸强度与撕裂强度都有很大程度的提高,当羰基铁粉的填充量为 600 份时,力学性能增加的幅度开始变小。当羰基铁粉加入量为 1 050 份时,其硬度已经达到 97,断裂伸长率为 118%,此时混炼操作已经难以顺利完成,羰基铁粉难以和 EPDM 生胶顺利地混和在一起,混炼结束后所出的生胶片已经不能形成完整的柔软胶片,同时考虑到硫化胶片的硬度已经达到 97,柔软性能已经较差,故很难继续进行更大填充量的研究。力学性能测试结果表明:羰基铁粉作为 EPDM 的特殊填料,在经过偶联剂处理后,能对 EPDM 橡胶基体起到了补强效果,其原因可能是一方面由于羰基铁粉平均粒径为 1.0 ~ 3.0 μm,粒径较小,比表面积相对较大,能对橡胶起到补强效果;另一方面羰基铁粉表面经偶联剂改性后,粉体表面性质由亲水性变为疏水性,改善了羰基铁粉与橡胶基体之间的界面相容性,提高了界面结合力,强度因此得到提高。

表 1 羰基铁粉加入量对微波吸收贴片力学性能的影响
Tab 1 Effect of carbonyl iron amount on mechanical properties of radar absorbing patch

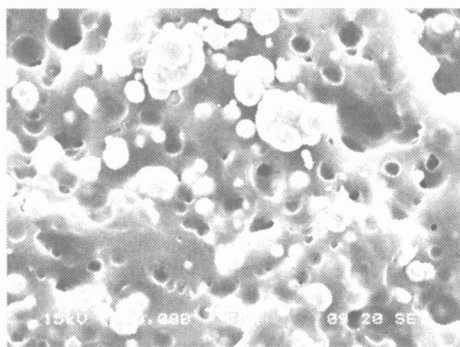
羰基铁粉加入量/份	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	邵尔 A 型硬度
0	1.02	86	1.97	3.31	55
150	3.08	136	2.80	11.24	65
250	6.37	162	2.91	15.63	70
360	8.89	148	2.00	18.21	75
600	10.91	130	1.49	22.79	85
750	11.84	128	1.23	23.42	90
1050	11.96	118	0.58	25.54	97

表 2 为羰基铁粉填充量为 600 份时,经偶联剂 (A_1) 改性与未改性的羰基铁粉填充 EPDM 硫化得到的橡胶吸波贴片力学性能。从表 2 看到,羰基铁经偶联剂 (A_1) 处理后的吸波贴片力学性能比未经改性的吸波贴片有明显提高。图 1 为羰基铁粉填充量为 600 份时的吸波贴片脆断断面的扫描电镜照片。由图 1 看出,羰基铁粉与橡胶基体的界面结合状态与表 2 中得到的宏观力学性能变化趋势一致。羰基铁粉未经过偶联剂处理的 EPDM 橡胶吸波贴片中,粉体与橡胶的界面结合能力很差,脆断发生在粉体与橡胶的结合面处,有严重的粉体拔出效应,其拉伸强度很差;羰基铁粉经过偶联剂 (A_1) 处理后,羰基铁粉与橡胶基体界面相容性很好,断面整齐,断裂面为橡胶基体,没有粉体从橡胶基体中的拔出效

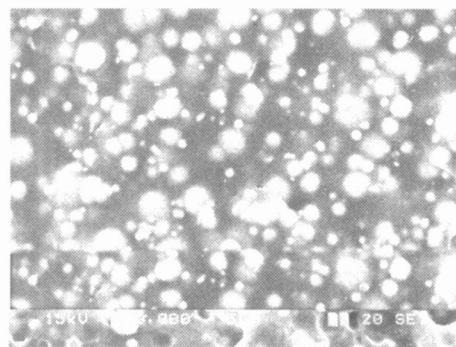
应,粉体在橡胶基体中分布均匀,这表明羰基铁粉经过偶联剂 (A_1) 处理后,能够改善粉体与橡胶的相容性,提高界面结合力,故而能提高吸波贴片的力学性能。

表 2 偶联剂 (A_1) 改性羰基铁对吸波贴片力学性能的影响
Tab 2 Effect of carbonyl iron modified by coupling agent on mechanical properties of radar absorbing patch

吸波贴片 状态	拉伸强度 /MPa	扯断伸长 率 / %	扯断永久 变形 / %	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	邵尔 A 型 硬度
未改性	2.1	473	15.6	12.7	75
偶联剂 A_1 改性	11.5	113	2.8	18.5	81



(a) 羰基铁粉未改性



(b) 偶联剂改性羰基铁粉

图 1 羰基铁粉为 600 份时的吸波贴片断面扫描电镜照片 3 000 ×

Fig 1 SEM photograph of radar absorbing patches fracture with 600 phr carbonyl iron powder

由于羰基铁粉是由 $Fe(CO)_5$ 裂解制备得到的,在羰基铁粉表面吸附了少量的碳,少量的吸附碳成为羰基铁粉表面活性较大的活性点,在偶联剂的“桥梁”作用下,偶联剂的无机端和羰基铁粉体结合,有机端与橡胶基体结合,这样羰基铁粉与橡胶分子通过偶联剂起化学作用,在羰基铁粉与橡胶基体之间生成牢固的化学键,这种化学键能沿着羰基铁粉表面滑动,当橡胶受外力作用而产生变形时,分子链的滑动能吸收外力的冲击起到缓冲作用,而且使得应力分布均匀,故而能提高强度。随着羰基铁粉填充量的增加,羰基铁粉与橡胶基体之间形成的牢固化学键也增加,因此拉伸强度与撕裂强度也逐渐提高。

3.2 羰基铁粉加入量对 EPDM 吸波贴片电磁性能
宇航材料工艺 2005 年 第 4 期

的影响

羰基铁粉的加入量对吸波贴片电磁性能的影响见图 2。从图 2 看出,没有添加羰基铁粉的纯 EPDM,其 ϵ_r 在 2.4 左右,基本上不随频率变化。由于属于非磁性材料,无磁损耗且介电损耗很小,故 μ_r 约为 1, $\tan \delta$ 与 μ_r 约为 0。羰基铁粉属于磁性材料,同时具有磁损耗与介电损耗,随着羰基铁粉填充量的增加,微波吸收贴片的 ϵ_r 与 μ_r 呈现逐渐增加的趋势,这与刘述章^[4]、Sihvola^[5]等人研究的微波吸收体等效电磁参数与吸收剂在基体中的体积分数的关系在趋势上一致。随着吸收剂体积分数的增加,微波吸收体的等效电磁参数接近于吸收剂本身的电磁参数。图 2 中可看出,以羰基铁粉为吸收剂的微波吸收贴片,其电磁参数随着频率的增加呈现出频散效

应,并且随着羰基铁粉填充量的增加频散效应更加明显,这对实现微波吸收贴片的宽频吸收非常有利。不同羰基铁粉含量微波吸收贴片的电磁参数的频散效应具有相同的变化趋势,随着频率的增加,微波吸收贴片 ϵ_r 基本没有变化; ϵ_i 随频率的增加呈现增加的趋势; μ_r 随着频率的增加逐渐减小; μ_i 随着频率的增加逐渐增加,在大约 7 GHz 附近出现共振吸收, μ_r 呈现最大值,然后又逐渐减小。在交变的电

磁场下,羰基铁粉的电磁参数随着磁场频率而变化(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磁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弛豫时间,即磁化的时间滞后于领先的磁场改变,引起羰基铁粉的磁后效效应^[6],最终导致以其为吸收剂的微波吸收贴片电磁参数的频散效应。

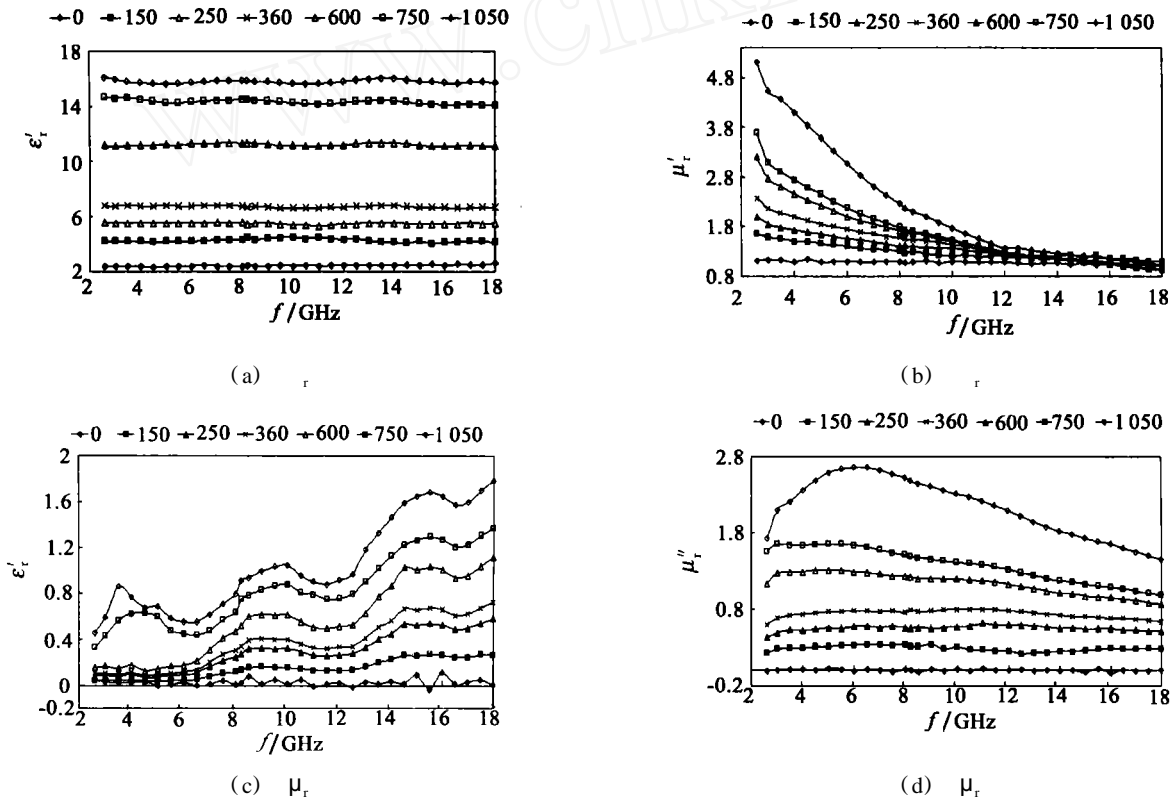


图 2 不同羰基铁粉填充量的微波吸收贴片电磁参数与频率的关系

Fig 2 Dependences of electromagnetic parameters and frequency for radar absorbing patch with different carbonyl iron amounts

3.3 以羰基铁为吸收剂的微波吸收贴片吸波性能的优化预测

3.3.1 微波吸收材料吸波理论

根据传输线理论^[7-8],由 n 层材料构成的微波吸收体(基底为金属,假设为理想导体),电磁波垂直入射时其反射系数为:

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

式中 Z_n 为吸波材料第 n 层与空气界面的输入阻抗,它是该层厚度 d_n 、传播常数 k_n 、特性阻抗 Z_n 以及下

一层的输入阻抗 Z_{n-1} 的函数:

$$Z_n = \frac{Z_{n-1} + Z_n \operatorname{th}(k_n d_n)}{1 + Z_{n-1} Z_n / c} \quad (2)$$

$$k_n = j \sqrt{\mu_m - \epsilon_m} / c \quad (3)$$

$$Z_n = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \cdot \frac{\sqrt{\mu_m - j\mu_m}}{\sqrt{\epsilon_m - j\epsilon_m}} \quad (4)$$

式中, ω 为电磁波的角频率, c 为光速。第一层的输入阻抗为: $Z_1 = Z_0 \operatorname{th}(k_1 d_1)$, 金属基底的输入阻抗为 Z_0 。由以上公式可知微波吸收材料对入射电磁波的反射率与各层的材料相对介电常数 ($\epsilon_m = \epsilon_m -$

j_m)、相对磁导率 ($\mu_m = \mu_m - j\mu_m$)、各层的厚度 d_n 、电磁波入射的频率 f_0 有关。

如果知道微波吸收材料的层数,各层材料的电磁参数以及每层的厚度,则可以计算预测微波吸收材料在不同频率下的吸波效果,利用一定优化方法可以进行吸波材料优化设计。

3.3.2 微波吸波贴片吸波性能的优化预测

根据图 2 中的羰基铁粉不同掺量的吸波贴片电磁参数的频谱曲线,建立微波吸收材料电磁参数数据库,应用基于遗传算法的微波吸收材料优化软件^[9],对其进行吸波性能的理论优化预测,优化曲线见图 3。结果表明:应用配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1/0.50/1.00$,制成厚度为 0.8 mm 的单层吸波贴片,可以实现在 8~18 GHz 范围内反射率 < -8 dB,优化吸波曲线见图 3 中曲线 ①;如果以配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1/0.50/1.00$ 的厚度为 0.6 mm 的吸波贴片作为内层材料,以配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1.50/1.00$ 的 1.5 mm 的吸波贴片作为外层材料,制备成总厚度为 2.1 mm 的双层吸波贴片,可以实现在 8~18 GHz 范围内反射率 < -12 dB,优化吸波曲线见图 3 中曲线 ②。

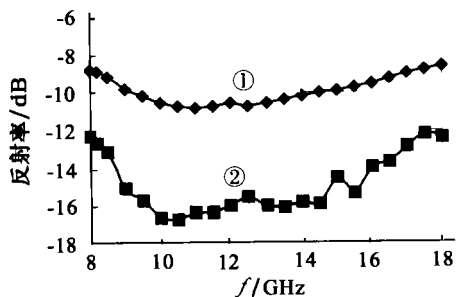


图 3 根据图 2 数据优化得到的反射率曲线

Fig 3 Optimized curve of reflectivity based on the data in Fig 2
 单层吸波材料; 双层吸波材料。

4 结论

(1)偶联剂 (A_1)改性羰基铁粉后,吸波贴片的强度明显高于未经改性的吸波贴片;羰基铁经偶联剂改性的吸波贴片中羰基铁粉与 EPDM 的界面结合较好,在基体中分散较均匀。

(2)改性羰基铁粉作为填料,能提高 EPDM 基微波吸收贴片的强度,并且随着填充量的增加,拉伸强度和撕裂强度增加。

(3)随着羰基铁粉填充量的增加,微波吸收贴片的电磁性能增加,并且电磁性能随着频率的增加呈现频散效应。应用基于改进遗传算法的微波吸收材料优化软件,对其吸波性能进行优化预测,结果表明:应用配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1/0.50/1.00$,制成厚度为 0.8 mm 的单层吸波贴片,可以实现在 8~18 GHz 范围内反射率 < -8 dB;以配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1/0.50/1.00$ 的厚度为 0.6 mm 的吸波贴片作为内层材料,以配比为 $w(\text{羰基铁})/w(\text{EPDM}) = 1.50/1.00$ 的厚度为 1.5 mm 的吸波贴片作为外层材料,制备成总厚度为 2.1 mm 的双层吸波贴片,可以实现在 8~18 GHz 范围内反射率 < -12 dB。

参考文献

- Kim D Y, Chung Y C, Kang T W et al. Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fraction in MnZn ferrite-rubber composites. IEEE Transactions on Magnetics, 1996; 32 (2): 555 ~ 558
- Amano M, Kotsuka Y. A method of effective use of ferrite for microwave absorber. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2003; 51 (1): 238 ~ 245
- Kim S S, Jo S B, Gueon K I et al. Complex permeability and permittivity and microwave absorption of ferrite-rubber composite at X-band frequencies. IEEE Transactions on Magnetics, 1991; 27 (6): 5 462 ~ 5 464
- Sihvola A H, Kong J A. Effective permittivity of dielectric mixtures. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 1988; 26 (4): 420 ~ 429
- 刘述章, 邱才明, 林为干. 羰基铁类随机混合吸波材料等效电磁参数的计算. 电子学报, 1994; 22 (9): 104 ~ 107
- 戴礼智. 金属磁性材料. 上海: 上海人民出版社, 1973: 298 ~ 311
- 张跃, 张明雪. 多目标规划方法在隐身涂层设计中的应用. 宇航材料工艺, 2001; 31 (6): 63 ~ 66
- 何山, 熊克敏. 雷达罩内用泡沫型吸波材料研究. 航空材料学报, 2001; 21 (3): 19 ~ 23
- 冯永宝, 丘泰. 基于改进遗传算法的微波吸收材料优化设计. 南京航空航天大学学报, 2005; 37 (2): 232 ~ 235

(编辑 李洪泉)