

掺杂碳化硅对纳米炭黑导电和吸波性能的影响

吴友朋, 刘祥萱, 张泽洋

(西安高科技研究所, 西安 710025)

[摘要] 在纳米炭黑中添加微米碳化硅制备了一种新型的复合吸收剂,并进行形貌表征、导电性能和微波吸收性能的测试。测试结果表明:加入碳化硅使得炭黑/环氧树脂复合涂层体电阻率和渗流阈值降低;炭黑含量较小时,加入碳化硅能有效提高涂层的反射衰减率。在5%(质量分数,后同)的炭黑中添加50%的碳化硅制备厚度为2 mm的涂层,反射衰减率在7.5~13.5 GHz宽频范围内均优于-10 dB,吸收峰最大值达-40 dB。

[关键词] 复合吸波材料; 炭黑; 碳化硅; 导电性; 渗透阈值

[中图分类号] TB34

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0058-03

Effect of Addition of Carborundum on Conductive and Radar Absorbing Property of Nano-carbon Black

WU You-peng, LIU Xiang-xuan, ZHANG Ze-yang

(Xi'an Research Institute of High Technology, Xi'an 710025, China)

[Abstract] A novel absorbing material of nanometer carbon black blended with micron carborundum was prepared. The microstructure, conductive property and microwave absorption property of samples were measured. The results show that addition of carborundum can reduce the resistivity and percolation threshold of carbon black/ epoxy resin coating. When CB mass fraction is low, reflection loss of the composite with carborundum is greater than that of the composite without carborundum. When 5% mass fraction carbon black is blended with 50% mass fraction carborundum to prepare composite with 2 mm thickness, the reflection loss is superior to -10 dB at 7.5~13.5 GHz and the maximum reflection loss can reach -40 dB.

[Key words] absorbing composite; carbon black; carborundum; electric conductivity; percolation threshold

吸波功能材料不仅在军事隐身技术领域发挥着重要作用^[1-2],同时也广泛应用于民用设备中^[3-4]。而吸波材料能否达到良好的吸收效果,吸收剂的选择是重中之重。

炭黑(CB)以其良好的导电性、质量轻、价格便宜等优点被广泛地应用于吸收剂的设计中,特别是纳米炭黑的问世,赋予了炭黑新的吸收特性,但是仍存在着吸收峰值小、吸收频宽窄等缺点^[5-8]。碳化硅(SiC)的电阻率介于金属和半导体之间,属杂质型半导体,因其导电类型和电阻率可调^[9],具有较好的透波性和一定的吸波能力,是制作多波段吸波材料的重要组分。由于单一 SiC 吸波效果不理想,一般进行掺杂或表面处理来增强其吸收效果^[10-12]。笔者提出将微米碳化硅添加到炭黑/环氧树脂复合涂层中,用来改善炭黑颗粒对电磁波的吸收效果。利用扫描电子显微镜(SEM)对颗粒形貌进行了表征,同时对复合涂层的导电性能、

吸波性能以及两者之间的联系进行了详细的分析。

1 实验

1.1 试样的制备

将清洗烘干后的炭黑和碳化硅按不同比例在球磨机中球磨使其混合均匀,添加偶联剂并利用超声振荡仪使吸收剂在环氧树脂基体中均匀分散,采用涂刷的方式在180 mm×180 mm×3 mm的铝板上制备厚2 mm的吸波涂层,测试其反射率。

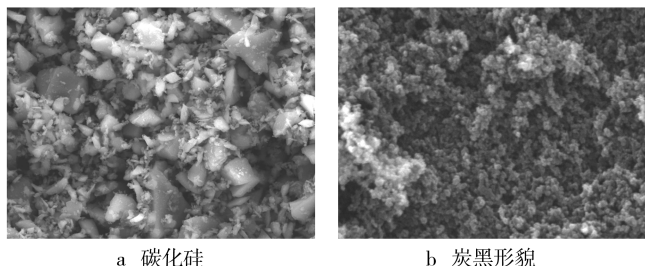
1.2 实验方法

炭黑和碳化硅表面形貌采用JSM-35C型扫描电镜进行测试;复合材料的导电性能采用三电极法测试;复合材料的吸波性能利用HP8510B矢量网络分析仪在无回波暗室中采用弓形法进行测试,测试频段为2~18 GHz。

2 实验结果及分析

2.1 材料的形貌表征

图 1 为碳化硅和炭黑颗粒的扫描电镜照片。图 1a 显示碳化硅粒子形状各异,主要呈条形片状结构,等效粒径分布较广,约在 $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ 范围内。SiC 属于半导体,具有一定的吸波能力和较好的透波、导波性能,可以使电磁波尽可能地从表面进入介质内部。由于条形和片形的结构比球形结构具有更大的反射和散射截面^[13],从而有利于增加电磁波在试样内部进行多次反射和散射的机率,使吸收剂对电磁波达到多次吸收。图 1b 为纳米 CB 粉体的扫描电镜照片,从该图中可以看出,结构主要呈球形多孔状,并严重团聚,平均粒径为 $40 \sim 50 \text{ nm}$ 。纳米炭黑的加入,量子效应导致新的吸波通道,同时界面处存在大量悬键、空位及空洞等缺陷,引起正负电荷分布的变化,使得界面极化和多重散射成为重要的吸波机制^[14]。



a 碳化硅

b 炭黑形貌

图 1 吸收剂颗粒形貌的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photo of absorbent particulate

2.2 导电性能测试

将质量分数 40% 的 SiC 加入到 CB/EP 涂层中,考察 CB 含量以及 SiC 对 CB/EP 涂层导电性能的影响,结果如图 2 所示。对于 CB/EP 涂层,随着炭黑填充浓度的增加,复合涂层的体积电阻率 $\rho_v (\Omega \cdot \text{cm})$ 下降;当炭黑质量分数低于 5% 时,涂层电阻率下降缓慢,这是由于炭黑粒子间距较大,此时形成链状导电通道的几率较小,主要是隧道效应起作用;当炭黑质量分数达到 10%~15% 时,电阻率呈指数规律下降,因为炭黑粒子增多,粒子间距变小,链状通道就逐渐成为主要作用,这个由高电阻状态向低电阻状态急剧转变的区域称为“渗流区”^[15],转变点即为体系的渗流阈值;当炭黑质量分数超过 15% 时,导电网络基本上形成,在这之后电阻率变化趋于平缓。Wessling 等^[16]认为,在达到渗流阈值之前,炭黑是完全均匀地分散在基体材料中。达到渗流阈值时,分散的炭黑聚集形成狭长的导电网络,在基体中形成局部高导电区,使得导电能力提高。对于添加 SiC 的 CB/EP 涂层,渗透阈值降低

到 5%,涂层在炭黑质量分数达到 10% 后电阻率变化趋缓,此时涂层已具有良好的导电性能。可见 SiC 的添加有利于降低 CB/EP 体系的渗流阈值。

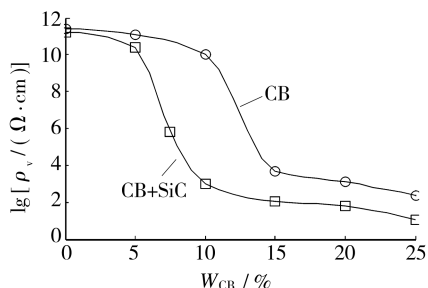


图 2 吸收剂含量对涂层导电性能的影响

Fig. 2 Effect of different content of absorbent on electric conductivity of coating

2.3 吸波性能测试

分别将质量分数 5%、10% 和 15% 的炭黑与环氧树脂基体混合制备不同组分的试样,测试其反射衰减率,涂层厚度 d 为 2 mm,如图 3 所示(以下涂层厚度均为 2 mm)。可见单一炭黑填充环氧树脂复合涂层,其吸波性能随炭黑含量的增加而先增加后减小,总体吸收效果较差,特别是在中低频波段。

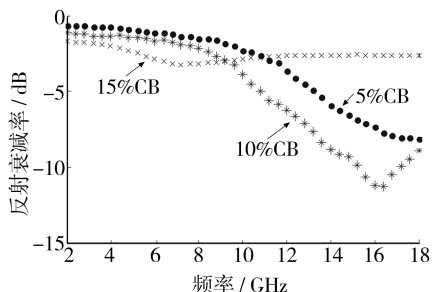


图 3 炭黑含量对涂层吸波性能的影响

Fig. 3 Effect of different content of CB on absorbing property coating

分别在质量分数 5%、10% 和 15% 的炭黑中加入 40% 的碳化硅制备不同组分的试样,所得的吸波性能曲线对应于图 4。加入碳化硅使得涂层吸波性能在不同炭黑含量显示出不同的趋势:当炭黑含量较小(质量分数 5%)时,其加入提高了涂层的反射衰减率,在 11.5~16 GHz 宽频范围均优于 -10 dB,这是因为炭黑含量较低时,粒子之间的距离较远,此时形成链状导电通道的几率较小,炭黑颗粒弥散成“导电孤岛”^[17],增大了界面极化率。加入碳化硅后,改善了材料的阻抗匹配,减少了电磁波在材料表面的反射,其条形片状结构增加了电磁波在基体内的反射次数和散射截面,使炭黑对电磁波进行多次吸收,从而增加吸波性能。当炭黑含量较大(质量分数为 10% 和 15%)时,碳化硅却使得吸收衰减峰值明显减小,是因为炭黑含量较高

时,粒子间距变小,链状通道大量形成,进而构成导电网络衰减电磁波,在此基础上加入碳化硅,进一步完善了复合涂层中导电网络,涂层具有较高的电导率,导致涂层的输入波阻抗与自由空间的阻抗严重不匹配,在涂层表面大量反射电磁波,使得涂层的吸波性能下降。另外,碳化硅本身具有一定的吸波性能也能提高复合涂层的微波吸收性能。

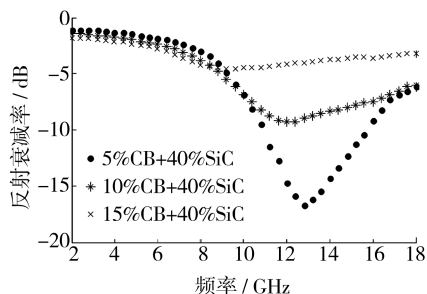


图4 炭黑含量对吸波性能的影响

Fig. 4 Effect of different content of CB on absorbing property

图5为在5%的炭黑中加入40%,50%和60%的碳化硅所制备的涂层的吸波曲线,碳化硅的加入可以显著提高涂层的吸波性能。碳化硅为50%时,2 mm涂层的吸收峰最大值为-40 dB,衰减优于-10 dB的峰宽约为6 GHz。由此可见,基体中吸收媒质的“孤岛”化可以有效提高吸波效能。但是当SiC达到60%后,涂层的吸波效果迅速下降,这是由于过量的碳化硅在基体中发生团聚,导致其结构不是先前的条状和片状,无法对电磁波进行大量的散射,而且团聚后颗粒体积增大,其自身对电磁波的吸收性能也会下降。

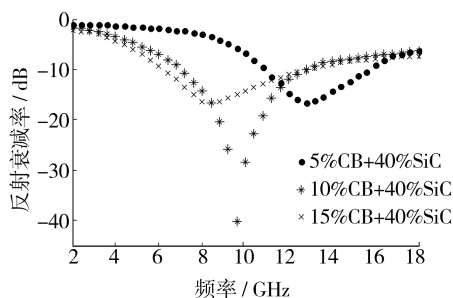


图5 碳化硅含量对吸波性能的影响

Fig. 5 Effect of different content of SiC on absorbing property

3 结论

1) 炭黑/环氧树脂复合涂层的体电阻率随炭黑含量的增加而降低,在炭黑质量分数为10%时出现渗流阈值,当炭黑质量分数达到15%时,体积电阻率达到最低值,约为 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$,涂层吸波性能随炭黑含量的增加而先增加后减小。40%碳化硅的加入使得复合涂层体电阻率降低,体系的渗流阈值降低为5%。

2) 碳化硅的加入使得涂层吸波性能在不同炭黑含量显示出不同的趋势:当炭黑含量较小(5%)时,其加入提高了涂层的反射衰减率,在11.5~6 GHz宽频范围均优于-10 dB(厚度均为2 mm);当炭黑含量较大(10%和15%)时,碳化硅却使得吸收衰减峰值明显减小。

3) 在5%的炭黑中添加50%的碳化硅,涂层的反射衰减率在7.5~13.5 GHz宽频范围内均优于-10 dB,吸收峰最大值达-40 dB。可见碳化硅的加入有利于改善涂层的输入波阻抗匹配程度,同时其特殊的结构增加了电磁波在基体内的反射次数和散射截面,从而有效地提高炭黑的微波吸收性能。

[参考文献]

- [1] Giaimakopoulou T, Oikonomou A, Kordas G. Double-layer Microwave Absorbers Based on Materials with Large Magnetic and Dielectric Losses[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 271:224-229.
- [2] 陈晓东,王桂芹,段玉平,等. 炭黑/钛酸钡复合颗粒的结构及吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(12): 1446-1450.
- [3] Hirata A, Matsuyama S, Shiozawa T. Temperature Rises in the Human Eye Exposed to EM Waves in the Frequency Range 0.6~6 GHz[J]. IEEE Trans on Electromagnetic Compatibility, 2000, 42(4):386-92.
- [4] Hirata A, Morita M, Shiozawa T. Temperature Increase in the Human Head Due to a Dipole Antenna at Microwave Frequencies[J]. IEEE Trans on Electromagnetic Compatibility, 2003, 45(1): 109-116.
- [5] Yusof A A, Ali W K W, Rahman T A, et al. Microwave and Reflection Properties of Palm Shell Carbon-Polyester Conductivity Composite Absorber[J]. Jurnal Teknologi, 2005, 42: 59-74.
- [6] 王桂芹,胡雅琴,段玉平. 双层结构炭黑/ABS复合材料的吸波性能[J]. 机械工程材料, 2006, 30(7): 51-54.
- [7] Dishovsky N, Grigorova M. On the Correlation between Electromagnetic Waves Absorption and Electrical Conductivity of Carbon Black Filled Polyethylenes[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 403-409.
- [8] 黄鹏波,杜仕国,闫军,等. 偶联剂对炭黑导电涂料导电性能的影响[J]. 化工新型材料, 2005, 33(1):49-51.
- [9] Lzawa M, Koseki T, Kamiya Y, et al. Characteristics of a Sic Microwave Absorber for a Damped Cavity[J]. Rev Sci Instrum, 1995, 66(2): 1910-1912.
- [10] Suzuki M, Maniette Y, Nakata Y, et al. Synthesis of Silicon Carbide-silicon Nitride Composite Ultrafine Particles Using a Carbon Dioxide Laser[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(10): 1195-1202.

化膜,其极化电阻比空白镁合金试样增大了约10 000倍,自腐蚀电流密度是空白镁合金试样的 1/5 000,表明该转化膜显著改善了镁合金的耐蚀性能。转化液 pH 值发生变化时, b_a 变化较大,而 b_c 基本保持不变,这说明转化膜的表面状态和结构的不同主要影响电极的阳极反应,即腐蚀金属的阳极溶解反应,对电极的阴极反应影响不大。由此可推断,镁合金表面形成的植酸转化膜应属于电子导体膜,该膜层的形成阻碍了腐蚀介质与镁合金基体的接触,同时抑制了腐蚀产物的扩散。

3 结论

1) 在酸性条件下形成的植酸转化膜的耐蚀性较好,可显著改善镁合金基体的耐蚀性能;而在中性或碱性条件下形成的转化膜的耐蚀性则明显较差。

2) 植酸转化膜表面的裂纹是在干燥处理时由于表层转化膜体积收缩而产生的,裂纹宽度随 pH 值的增大而减小;不过,裂纹的存在及尺寸大小对转化膜的耐蚀性无明显影响。

3) 植酸转化膜主要由 Mg, Al, O, P 和 C 元素组成,随着转化液 pH 值的增大, P 元素含量降低,而 Mg 元素含量增大。转化液 pH 值的改变影响了植酸螯合物的形成和转化膜的物质组成,进而可影响转化膜的耐蚀性能。

4) 在酸性条件下,镁合金表面形成的植酸转化膜应属于电子导体膜,该膜层的形成阻碍了腐蚀介质与镁合金基体的接触,同时抑制腐蚀产物的扩散,对镁合金起到了防护作用;但对转化膜进行阳极极化的过程中出现脱附现象,从而破坏了膜的完整性,降低了其防护效果。

[参 考 文 献]

[1] Song G L, St Jhon D. Corrosion Behaviour of Magnesium in Ethylene Glycol[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1381—1389.

(上接第 60 页)

[11] 赵东林,罗发,周万城,等. 纳米 SiC 和 SiC(N)粉体的微波介电特性及其与微波的作用机理[J]. 西北工业大学学报,2005, 20(2): 167—171.

[12] 葛凯勇,王群,张晓宁,等. 碳化硅吸波性能改进的研究[J]. 功能材料与器件学报,2002, 8(3): 263—266.

[13] 葛副鼎,朱静,陈利民. 超微颗粒吸收与散射截面[J]. 电子学报,1996, 24(6): 82—86.

[14] 阮圣平,董玮,吴凤清,等. 纳米晶钛酸钡的介电性能[J]. 物理化学学报, 2003, 19(1): 17—20.

[2] Ambat R, Zhou W. Electroless Nickel-plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters[J]. Surface and Coating Technology, 2004, 179(2/3): 124—134.

[3] 高瑾,涂运骅,李久青. 镁合金涂装保护体系失效特性及铬酸盐转化膜的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3):169—171.

[4] Eppensteiner F W, Jenkins M R. Chromate Conversion Coatings[J]. Metal Finishing, 2002, 100(1): 479—491.

[5] Nan J Y, Li C F, Yu B L. Characterization and Improvement in the Corrosion Performance of a Hot-chamber Diecast Mg Alloy Thin Plate by the Removal of Interdendritic Phases at the Die Chill Layer[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2008, 39 (3): 703—715.

[6] Niu L Y, Jiang Z H, Li G Y, et al. A Study and Application of Zinc Phosphate Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surf Coat Techn, 2006, 200: 3021—3030.

[7] Cui X F, Li Q F, Li Y, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coatings for Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2008, 255: 2098—2103.

[8] Liu J R, Guo Y N, Huang W D. Study on the Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coating for Magnesium Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 1536—1541.

[9] Zhang S Y, Li Q, Chen B, et al. Preparation and Corrosion Resistance Studies of Nanometric Sol-gel-based CeO₂ Film with a Chromium-free Pretreatment on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Electrochim Acta,2009(余不详).

[10] Dorscha J A, Cooka A, Kevin A. Seed Phosphoms and Inositol Phosphate Phenotype of Barley Low Phytic Acid Genotype[J]. Phytochemistry, 2003, 62: 691—706.

[11] 张华云,李华伦,郭伊娜. 镁合金化学转化膜的耐腐蚀性研究[J]. 材料保护, 2007, 40(1): 10—14.

[12] Zhang R F, Zhang S F, Duo S W. Influence of Phytic Acid Concentration on Coating Properties Obtained by MAO Treatment on Magnesium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 7893—7897.

[15] Heaney M B. Measurement and Interpretation of Nonuniversal Critical Exponents in Disordered Conductor-insulator Composites[J]. Phys Rev B, 1995, 52:12477—12480.

[16] Wessling B. Electrical Conductivity in Heterogenous Polymer Systems[J]. Polym Eng Sci, 1991, 31(16):1200—1206.

[17] 段玉平,刘顺华,管洪涛,等. 非连续体吸波平板的设计制备及吸波机理分析[J]. 复合材料学报,2006, 23(3): 37—43.