

吸波填料W型六角晶系锶铁氧体对甲基乙烯基硅橡胶吸波性能的影响

李淑环¹, 邹 华²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究3种W型六角晶系锶铁氧体(BMA-PX, WPS, WPX)作吸波填料对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)吸波性能的影响。结果表明:3种W型六角晶系锶铁氧体均为无规的碎石状颗粒,元素组成不同,吸波性能差异较大。铁元素质量分数较大的BMA-PX吸波MVQ磁损耗较大,容易实现阻抗匹配,在中高频下的电磁波反射率低,吸波性能优异。

关键词:吸波填料;锶铁氧体;甲基乙烯基硅橡胶;电磁参数;电磁波反射率;吸波性能

中图分类号:TQ333.93;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)07-12-05

微波吸收材料作为有效的雷达隐身介质和高灵敏度的抗电磁波干扰材料越来越受到重视^[1]。目前高分子基吸波材料的研究主要集中于吸波涂料和吸波树脂两种材料,以橡胶等弹性体为主体材料的吸波材料研究甚少。而橡胶基微波吸波材料除了具有优良的吸波性能外,还具有柔软、质量小、弹性好、可以任意弯曲和剪裁、使用方便等优点,倍受研究人员的关注^[2-4]。

铁氧体是亚铁磁性的吸波剂,通过磁畴的自然共振在雷达波段(频率大于108 Hz)具有良好的吸波性能。当交变电磁场角频率与铁氧体共振频率相等时,铁氧体可以大量吸收电磁波能量。铁氧体的共振频率由其磁晶各向异性场强度决定,磁晶各向异性场强度大时铁氧体的共振频率向高频移动,磁晶各向异性场强度小时向低频移动^[5]。与尖晶石系铁氧体相比,六角晶系铁氧体的磁晶各向异性场强度较大,因此六角晶系铁氧体可以作为厘米波甚至毫米波的吸收剂。其中,W型六角晶系锶铁氧体(即磁铅石型铁氧体)的吸波性能较优异^[6],其分子通式为 $\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ (Me为Zn, Co, Mg, Cu, Fe, Mn, Ni)。

本工作以甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)为主体材料,研究不同W型六角晶系锶铁氧体作吸波填料对MVQ吸波性能的影响。

作者简介:李淑环(1983—),女,天津人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事标准化研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ,中昊晨光化工研究院有限公司产品;W型六角晶系锶铁氧体(BMA-PX, WPS, WPX),自制;硫化剂双25(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷),江苏强盛化工有限公司产品;偶联剂A151(乙烯基三乙氧基硅烷),化学纯,北京化学试剂公司产品。

1.2 主要设备与仪器

Φ160 mm×320 mm双辊开炼机,广东湛江机械厂产品;平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;XL-30型场发射环境扫描电子显微镜(ESEM),美国FEI公司产品;D/Max 2500 VB2+/PC型X射线衍射仪(XRD),日本理学公司产品;Vantage ESI数字X射线显微分析仪(EDS),美国Thermo NORAN公司产品;基于N5230A矢量网络分析仪的反射率测量系统和基于PNA E 868B矢量网络分析仪的电磁参数测量系统,美国Agileat公司产品。

1.3 胶料配方

MVQ 100,W型六角晶系锶铁氧体(变品种) 300,硫化剂双25 4,偶联剂A151 6。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼。MVQ与经偶联剂A151处理的W型六角晶系锶铁氧体和硫化剂双25混炼

均匀,混炼胶薄通数次后出片。

试样在平板硫化机上硫化(165 °C/10 MPa×15 min)。长度为180 mm、宽度为180 mm、厚度为1.3 mm的硫化试样用于测试反射率,外径为7 mm、内径为3 mm、厚度为2 mm的同轴环状硫化试样用于测试电磁参数。

1.5 性能测试

ESEM测试:用ESEM观察吸波填料的粒径和形貌。

XRD测试:用XRD观察吸波填料的晶格结构,CuK α X射线源(波长为0.154 nm),扫描角度(2 θ)为3~90°。

EDS测试:用EDS测试吸波填料的元素组成。采用Si(Li)探测器,活性区面积为30 mm²,分辨率为138 eV,可检测Be~U之间全部元素。

电磁参数测试:通过基于矢量网络分析仪的电磁参数测量系统,采用同轴法测量电磁参数,扫描频率为2~18 GHz。

反射率测试:通过基于矢量网络分析仪的反射率测量系统,采用弓形法测量反射率。以金属铝板为衬板,电磁波垂直入射,扫描频率为2~18 GHz。

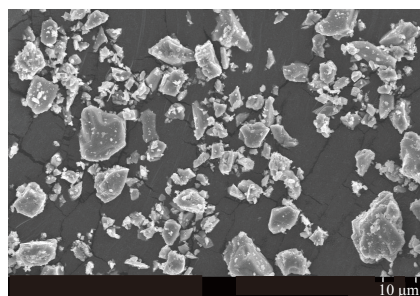
2 结果与讨论

2.1 W型六角晶系锆铁氧体的微观结构和相分析

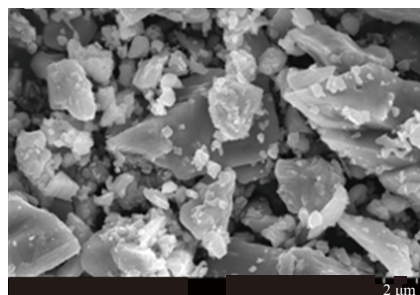
3种W型六角晶系锆铁氧体的ESEM照片见图1。从图1可以看出:3种W型六角晶系锆铁氧体的形貌都是无规则的碎石状颗粒。其中,BMA-PX粒径分布极不均一,大部分粒径为5~10 μ m;WPS的粒径分布不均一,大部分粒径为1~10 μ m,平均粒径约为3 μ m;WPX的粒径分布较均一,大部分粒径约为5 μ m。

3种W型六角晶系锆铁氧体的XRD谱见图2。与数据库中的标准谱对比,3种W型六角晶系锆铁氧体的晶体结构与SrMe₂Fe₁₆O₂₇晶体结构相同,证明其为W型六角晶系结构。

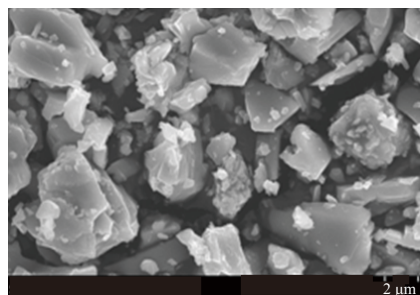
3种W型六角晶系锆铁氧体的EDS谱见图3。从图3可以看出:这3种W型六角晶系锆铁氧体都掺杂了Zn和Co两种元素,只是掺杂比例不同,可以推断这3种铁氧体是由Fe₂O₃,SrO,ZnO和CoO这4种氧化物以不同比例通过陶瓷烧结而成。计



(a) BMA-PX



(b) WPS



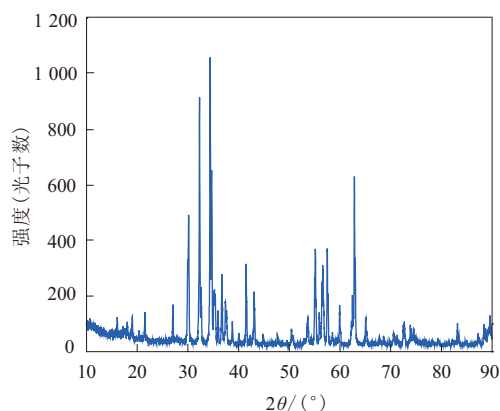
(c) WPX

图1 W型六角晶系锆铁氧体的ESEM照片

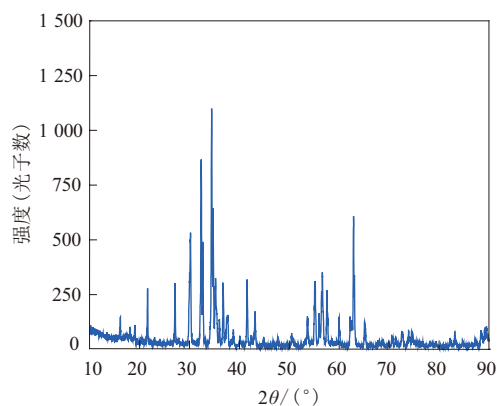
算谱线峰面积得出,BMA-PX的Fe元素质量分数最大,WPS次之,WPX最小;WPX的O元素质量分数最大,WPS次之,BMA-PX最小。

2.2 吸波MVQ的电磁参数

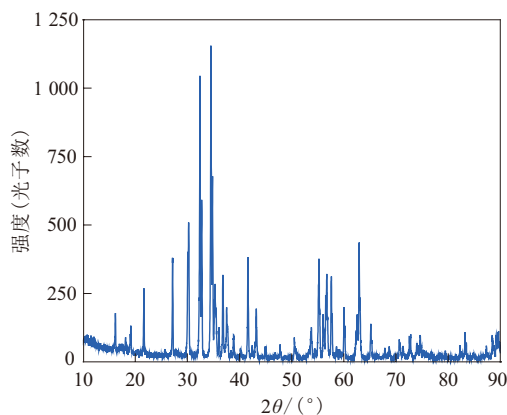
3种W型六角晶系锆铁氧体吸波MVQ的复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$),复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$),介电损耗($\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$),磁损耗($\tan\delta_m = \mu''/\mu'$)。吸波MVQ的 ϵ' 和 ϵ'' , μ' 和 μ'' , $\tan\delta_e$ 以及 $\tan\delta_m$ 见图4。从图4(a)可以看出,3种W型六角晶系锆铁氧体吸波MVQ的介电性能差别不大, ϵ'' 都在6~7之间,添加WPS和WPX的吸波MVQ的 ϵ' 几乎为0,添加BMA-PX的吸波MVQ的 ϵ' 在0~1之间。从图4(c)可以看出,添加WPS和WPX的吸波MVQ的 $\tan\delta_e$ 较小,接近0,而添加BMA-PX的吸波MVQ在中低频的 $\tan\delta_e$ 较大,在频率10 GHz附近出现介电损耗峰;但3种W



(a) BMA-PX



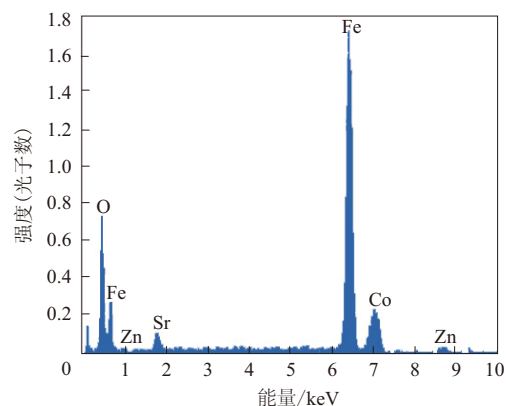
(b) WPS



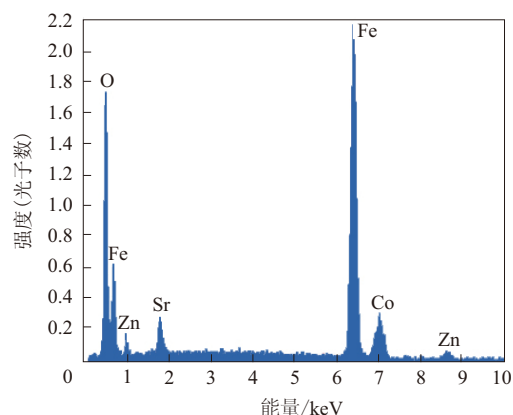
(c) WPX

图2 W型六角晶系锶铁氧体的XRD谱

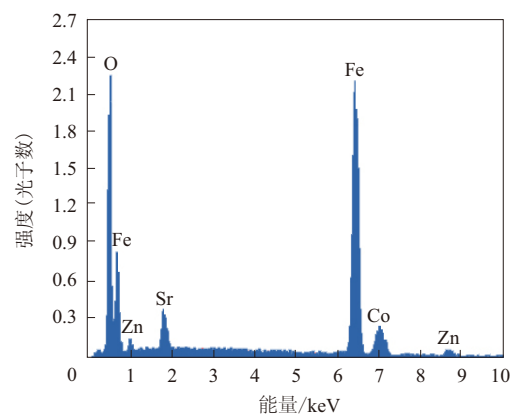
型六角晶系锶铁氧体吸波MVQ的 $\tan\delta_e$ 均比相应的 $\tan\delta_m$ [图4(d)]小得多,这进一步证明了W型六角晶系锶铁氧体主要以磁损耗吸收电磁波。从图4(d)可以看出,添加WPS的吸波MVQ在低频下的 $\tan\delta_m$ 较大,添加WPX和BMA-PX的吸波MVQ在高频下的 $\tan\delta_m$ 较大,添加BMA-PX的吸波MVQ的 $\tan\delta_m$



(a) BMA-PX



(b) WPS



(c) WPX

图3 W型六角晶系锶铁氧体的EDS谱

以及 μ_r [图4(b)]在中高频较大,说明添加BMA-PX的吸波MVQ不仅容易实现阻抗匹配,而且内部磁损耗也大,所以其吸波性能较好。

2.3 吸波MVQ的电磁波反射率

3种W型六角晶系锶铁氧体吸波MVQ的电磁波反射率见图5。从图5可以看出:添加WPS的吸

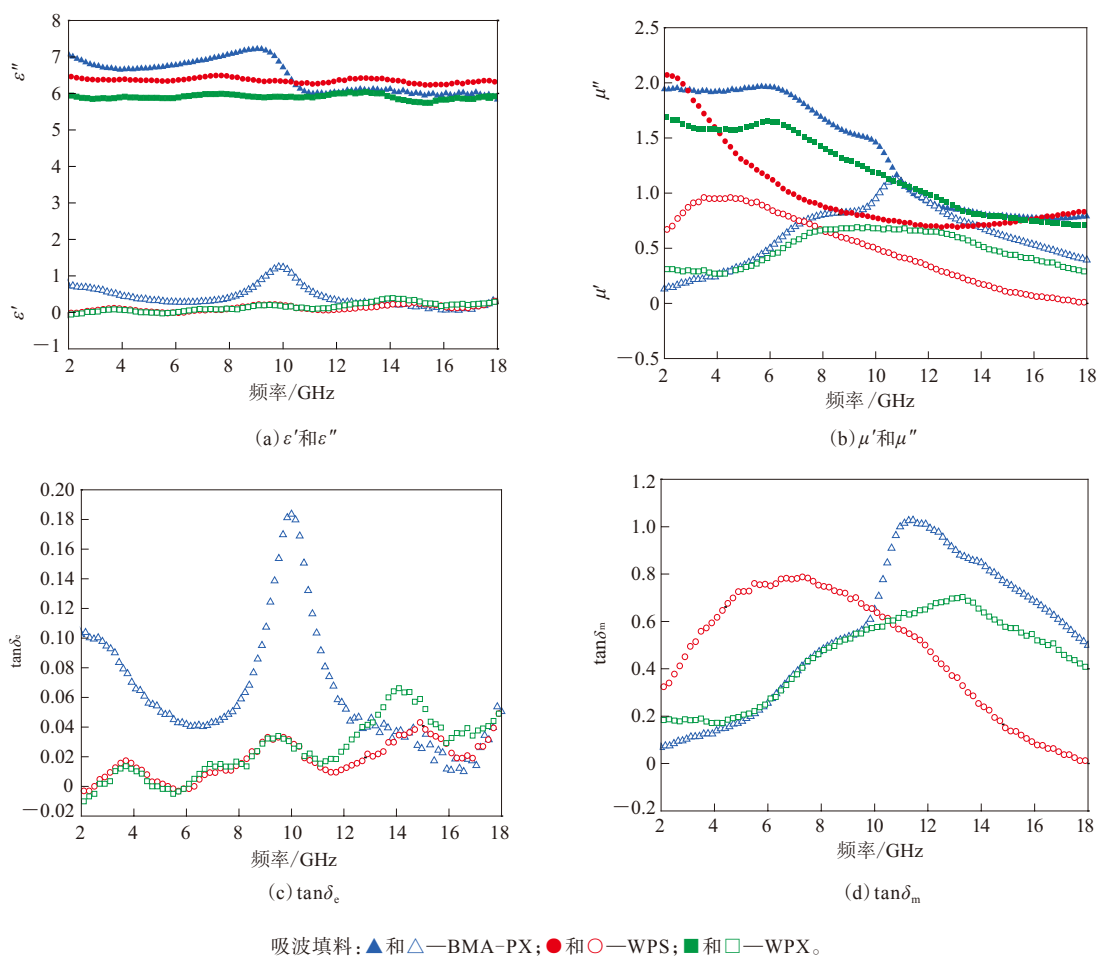


图4 吸波MVQ的电磁参数

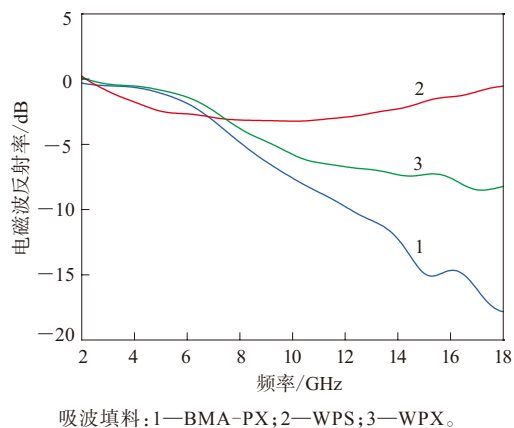


图5 吸波MVQ的电磁波反射率

波MVQ电磁波反射率较大,吸波性能最差,虽然其在低频下有一定的磁损耗,但低频的吸波材料需要较大的厚度才能实现阻抗匹配,而添加WPS的厚度为1.3 mm以上的吸波MVQ几乎没有使用价值。

从图5还可以看出:添加BMA-PX和WPX的吸

波MVQ电磁波反射率走势相似,都是随频率增大而降低,吸波性能增强,电磁波反射率绝对值的最大值都超出了本工作研究频率(18 GHz以上)。在频率为4~18 GHz时,与添加WPX的吸波MVQ相比,添加BMA-PX的吸波MVQ的电磁波反射率较小,吸波性能较好,这与电磁参数一致;添加BMA-PX的吸波MVQ的电磁波反射率在中高频下较低,在频率为12~18 GHz时小于-10 dB,适用于Ku波段吸收。

3 结论

W型六角晶系锆铁氧体BMA-PX, WPS和WPX均为无规的碎石状颗粒,由于元素组成不同,3种W型六角晶系锆铁氧体的吸波性能差异较大。其中,Fe元素质量分数较大的BMA-PX吸波MVQ磁损耗较大,容易实现阻抗匹配,在中高频下的电磁波反射率低,吸波性能优异。

参考文献:

- [1] 冯永宝,邱泰. 基于改进遗传算法的微波吸收材料优化设计[J]. 南京航空航天大学学报, 2005, 37(2): 232-235.
- [2] Kim D Y, Chung Y C, Kang T W, et al. Dependence of Microwave Absorbing Property on Ferrite Volume Fraction in Mn-Zn Ferrite-Rubber Composites[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1996, 32(2): 555-558.
- [3] 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[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1991, 27(6): 5462-5464.
- [4] Amano M, Kotsuka Y. A Method of Effective Use of Ferrite for Microwave Absorber[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2003, 51(1): 238-245.
- [5] 赵振声,张秀成,冯则坤,等. 六角晶系铁氧体吸收剂磁损耗机理研究[J]. 功能材料, 1995, 26(5): 401-404.
- [6] Zou Hua, Li Shuhuan, Zhang Liqun, et al. Determining Factors for High Performance Silicone Rubber Microwave Absorbing Materials[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011(323): 1643-1651.

收稿日期: 2016-01-16

Absorbing Properties of MVQ Filled with W-type Hexagonal Strontium Ferrite

LI Shuhuan¹, ZOU Hua²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Beijing Key Laboratory on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this work, three kinds of W-type hexagonal strontium ferrite (BMA-PX, WPS, WPX) were studied as absorbing filler in MVQ. All three ferrite fillers had irregular shape, and the element compositions and absorbing properties were different. It was found that the MVQ with BMA-PX which had higher iron content possessed high magnetic loss; it was easy to achieve impedance matching and showed low electromagnetic waves reflectivity in high frequencies and superior absorbing properties.

Key words: absorbing filler; strontium ferrite; MVQ; electromagnetic parameters; electromagnetic waves reflectivity; absorbing properties

商务部对日美和欧盟氯丁橡胶反倾销
期终复审调查

中图分类号: TQ333.5; F742 文献标志码: D

2015年10月9日,商务部发布2015年第40号公告,宣布对原产于日本、美国和欧盟的进口氯丁橡胶实施的反倾销措施将于2016年5月9日到期。根据《中华人民共和国反倾销条例》规定,经复审确定终止征收反倾销税有可能导致倾销和损害继续或再度发生的,反倾销税的征收期限可以适当延长。自该公告发布之日起,我国氯丁橡胶产业或代表我国氯丁橡胶产业的自然人、法人或有关组织可在反倾销措施到期日60天前,以书面形式向商务部提出期终复审申请。

2016年3月2日,商务部收到重庆长寿化工有限责任公司和山西合成橡胶集团有限责任公司代表我国氯丁橡胶产业正式递交的反倾销措施期终

复审申请书。申请人主张,如果终止反倾销措施,原产于日本、美国和欧盟的进口氯丁橡胶对我国的倾销可能继续或再度发生,对我国氯丁橡胶产业造成的损害可能继续或再度发生,请求商务部裁定维持对原产于日本、美国和欧盟的进口氯丁橡胶实施的反倾销措施。

依据《中华人民共和国反倾销条例》有关规定,商务部对申请人资格、被调查产品和我国同类产品有关情况、反倾销措施实施期间被调查产品进口情况、倾销继续或再度发生的可能性、损害继续或再度发生的可能性及相关证据等进行了审查。调查机关认为,申请人的主张以及所提交的表面证据符合期终复审立案的要求。

本次调查自2016年5月10日起开始,于2017年5月9日前结束。

(本刊编辑部)