厚度和环境对复合涂层导电性能的影响

宋文波 李焕喜 吕明云 武 哲

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083) (北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 为了给数字化刻铣曲面频率选择表面(FSS)结构的制作和加工提供参考和依据,对比研究了含片状银粉颗粒的聚氨酯基和环氧树脂基2种复合导电涂层的基本性能,并通过环境加速试验,重点研究了温度、湿度以及腐蚀气氛对2种导电涂层的界面强度、微观结构和导电性能的影响. 通过电桥法测量涂层表面电阻的变化,并通过扫描电境观察环境试验前后,涂层表面和剖面的微观结构和形貌变化. 试验结果表明:聚氨酯基涂层的综合性能优于环氧树脂基涂层;在实验所涉及的参数变化范围内,环境因素对2种涂层与基体的界面结合影响不大,但对其导电性能的影响比较明显. 环境因素对导电性能的削弱作用,源于相应过程中导电涂层的微观结构损伤.

关 键 词: 涂层; 导电性; 复合涂层; 界面结合力; 微观结构; 环境影响

中图分类号: TB 34; TB 383

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2005)12-1351-04

Effects of thickness and environmental factors on conductivity of composite coatings

Song Wenbo Li Huanxi

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Lü Mingyun Wu Zhe

(School of Aeronautic Science and Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: To provide information for the manufacture and application of digital processing frequency selective surface(FSS), the properties of two conductive composite coatings consisting of silver flakes and resin matrix were contrastively investigated. With environmental accelerated test, attention was focused on the effects of environmental factors including temperature, humidity and corrosive atmosphere on their adhesion, microstructure and conductivity. Variation of their surface resistance was measured by bridge method, and their microstructure and pattern change of section and surface were observed before and after environmental test with SEM. The over-all properties of the polyurethane matrix composite coating is better than that of the epoxy resin matrix coating for the two coatings containing silver flakes. The effects of environmental factors on conductivity of the two coatings are obvious, though no appreciable influence on adhesion can be identified in experimental scope and parameter variation range. The negative effect of environmental factors on conductivity is attributed to the micro-damages occurred within the microstructures of the coatings.

Key words: coats; conductivity; composite coatings; adhesion; microstructure; environmental impact

收稿日期: 2004-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90305026)

作者简介: 宋文波(1978-),男,湖北孝感人,硕士生, pezzasong@126.com.

频率选择表面(FSS)是在导电薄膜上刻蚀周期性的窄缝隙阵列“电振子结构”,因其对不同频率电磁波的反射能力不同,具有按频率特征过滤电磁波的特性. FSS 应用于空天雷达罩,可以产生良好的隐身效果. 然而,由于有机复合材料制成的雷达舱罩外形复杂、尺寸庞大,用通常的先活化-再电镀工艺制作 FSS 结构十分困难. 塑料表面涂敷导电胶可以使聚合物壳体具备导电功能、从而反射电磁波[1,2],本文借鉴此方法实现了雷达舱罩的表面金属化,并通过先进的数字化刻铣技术实现了曲面 FSS 阵列的加工[3].

但是, 无论是曲面 FSS 的设计和制作还是评价和使用,都涉及到导电涂层的选用和制备以及环境稳定性问题. 为了给 FSS 结构的制备和应用提供依据和参考,本文对比研究了含片状银粉颗粒的聚氨酯基和环氧树脂基 2 种复合导电涂层的基本性能,并着重研究了温度、湿度以及腐蚀气氛对导电涂层的界面强度、微观结构和导电性能的影响.

1 实验方法

1.1 实验材料和导电涂层的制备

本文采用了 2 种银系导电胶制备导电涂层,导电胶以 500 目片状银粉作为导电填料,分别以聚氨酯和环氧作为树脂基体料,按照相同比例配制而成. 基体为纤维增强环氧玻璃板.

复合涂层的制备过程是: 经打磨和清洗得到洁净表面,同时通过高速搅拌制得导电胶,然后用高压喷枪将导电胶喷涂于玻璃板表面并进行烘干处理.

本文选用 500 目片状银粉作为导电填料有两个方面的考虑,一方面银导电性能好,而且耐氧化、耐腐蚀;另一方面导电填料的形状和粒度都会直接影响导电胶的导电性[4]. 一般说来,片状颗粒比球状颗粒的接触面积大,粒度越小接触越充分,而粒子过细又可能会影响其耐氧化性等[5]. 本文选用 2 种树脂作为导电胶的基料目的是为了考察不同树脂材料对涂层综合性能的影响.

1.2 性能测试与结构表征

本文采用划痕法(GB5933-86)测定涂层的界面结合力,用双臂电桥法测量其表面电阻并考察环境对导电性能的影响. 考虑到涂层上述性能数据的分散性,本文测量均采用多块试样、经多次测量后取其算数平均值. 此外,为了研究厚度和环境因素对导电性能的影响机理,本文还用扫描电镜观察了导电涂层的表面形貌和微观结构.

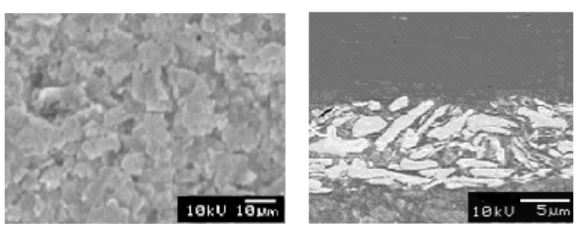
1.3 环境模拟试验

按照军标 GJB150-86,对涂层样品进行了温度循环试验、湿热试验和盐雾试验. 温度循环试验的温度范围为 -55 ~ 70℃,温度保持时间为 1 h,转换时间不大于 5 min. 湿热试验在相对湿度为 95% 的条件下进行,24 h 为一周期,具体步骤:先在 2 h 内将试样从 30℃升温到 60℃,保温 6 h,然后在 8 h 内将温度回降到 30℃,保持 8 h. 盐雾试验是用 5% 的氯化钠溶液连续对试样进行喷雾,保证每小时在 80 cm^2 水平面积内收集到的盐雾沉降量为1 ~ 2 mL.

2 实验结果与讨论

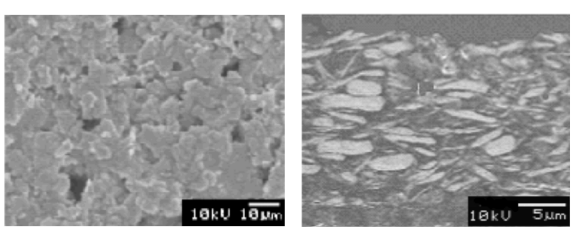
2.1 导电涂层的微观特征

2 种涂层的表面形貌分别示于图 1a 和图 2a. 可以看出,虽然有少量微孔或缝隙,但涂层表面都比较致密,导电颗粒桥接良好. 比较而言,聚氨酯基导电涂层的表面显得更为致密. 从涂层的剖面特征图 1b 和图 2b 来看,2 种涂层中银颗粒的分布都比较均匀,且与基体结合紧密. 需要指出的是,聚氨酯基导电涂层中的银片颗粒间距似乎比环氧树脂基导电涂层中的间距更小.



a 表面特征 b 剖面特征

图 1 聚氨酯导电涂层 SEM 图片



a 表面图 b 剖面图

图 2 环氧树脂导电涂层 SEM 图片

2.2 导电涂层的综合性能

2 种涂层的性能数据列于表 1,其导电性能随涂层厚度的变化示于图 3. 由表 1 可见,用划痕法测定 2 种涂层与基体的界面结合力,评价等级均为 0 级. 当取样长度 $\lambda_c = 2.5$ mm 时,2 种涂层的表面粗糙度均在 0.36 ~ 2 μm 范围内,表面特征为光表面或半光表面. 通过测量涂层表面的方块电阻,以每方的电阻值作为涂层的表面电阻,从而

准确比较涂层表面的导电性能. 由图 3 和表 1 还可以看到,在厚度相同情况下,特别是在涂层较薄时,聚氨酯基涂层的导电性能明显优于环氧树脂基涂层. 在厚度为 10 μm 附近,环氧树脂基涂层的表面电阻约为聚氨酯基涂层的 10 倍.

表 1　2 种涂层的基本性能

涂层	厚度/μm	表面电阻/Ω	界面强度/级	表面粗糙度 R_a/μm
聚氨酯基	9 ~ 10	≤0.11	0	1.4
环氧树脂基	20 ~ 22	≤0.2	0	1.8

此外,由图 3 还可看出,当涂层很薄时,其导电性随着涂层厚度的增加而急剧提高;当厚度达到和超过某一临界值时,变化趋于平缓. 这一现象可以通过 F · Bueche 的掺合型导电高聚物导电无限网链理论[6]来解释,即只有当涂层厚度足够厚时,导电多层无限网链才能充分形成.

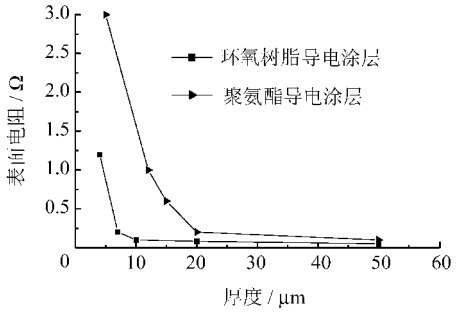


图 3　表面电阻随涂层厚度的变化规律

涂层良好的导电性能对于 FSS 结构的频率选择特性有利,但是考虑到制作成本等问题,厚度应当尽可能小. 由图 3 可知,聚氨酯基涂层的临界厚度约为 10 μm,环氧树脂基涂层的临界厚度约为 20 μm. 从临界厚度来看,选用聚氨酯基涂层更为合适.

尽管有文献[7]报道,环氧树脂基涂层导电性较差的原因在于环氧树脂对金属粒子具有较强的润湿包覆能力. 但从本文观察结果来看,环氧树脂基涂层的临界厚度明显大于聚氨酯基涂层的原因,很可能与其银颗粒间距较大有关. 因为,银颗粒间距较大,意味着电子穿过壁垒的阻碍也较大. 根据"隧道效应"理论,银颗粒间距较大,电子穿过壁垒的阻碍也较大,因此,要达到相同或相近的导电效果,所需涂层的厚度也就比较大.

2.3　环境因素对导电涂层的影响

1) 表面形貌的变化

与处理前的表面形貌图 1a 和图 2a 相比,经过温度冲击循环后,导电涂层表面上银片层特征更为明显,片层的边界更加清晰,甚至出现了明的孔洞或微裂纹, 见图 4 和图 5. 经过湿热试验和盐雾试验后的涂层表面,也有类似的损伤特征,但似乎不如温度循环的影响大,如图 6 ~ 图 9 所示.

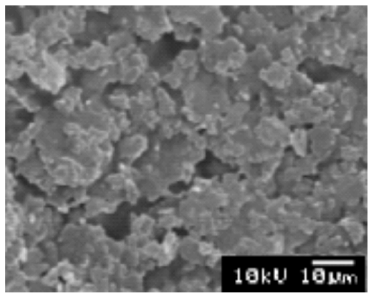


图 4　温度循环试验后聚氨酯涂层 SEM 图片

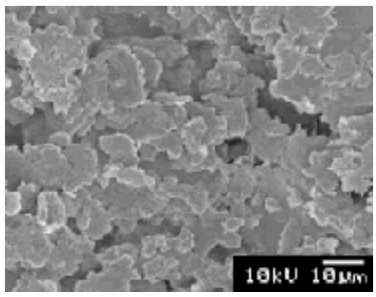


图 5　温度循环试验后环氧树脂涂层 SEM 图片

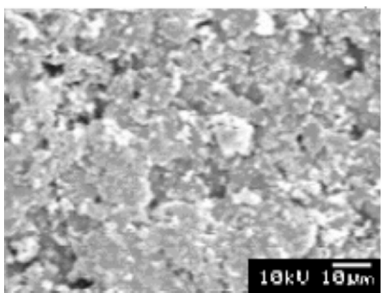


图 6　湿热试验后聚氨酯涂层 SEM 图片

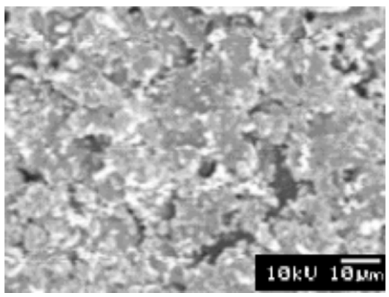


图 7　湿热试验后环氧树脂涂层 SEM 图片

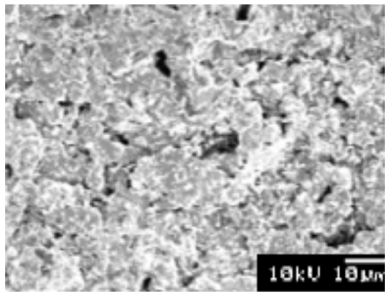


图 8　盐雾试验后聚氨酯涂层 SEM 图片

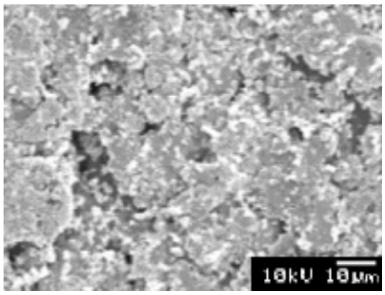


图 9 盐雾试验后环氧树脂涂层 SEM 图片

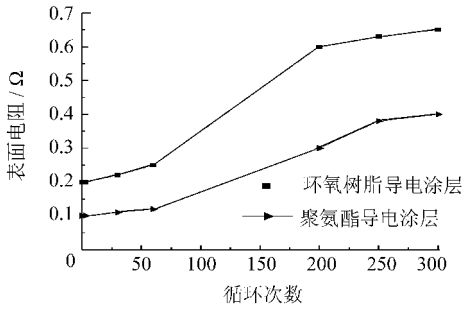


图 10 温度循环引起的电阻变化

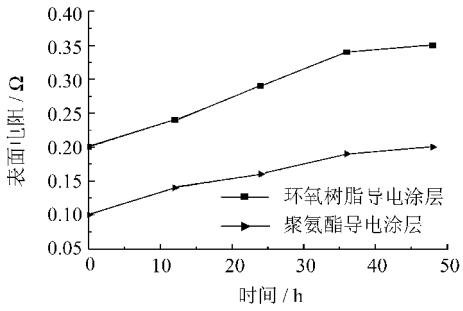


图 11 湿热引起的电阻变化

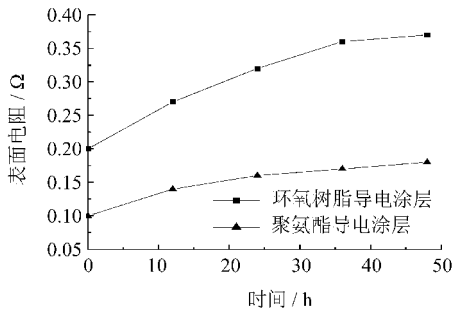


图 12 盐雾引起的电阻变化

2）导电性能的变化

图 10 ~ 图 12 给出了环境因素对复合涂层导电性能的影响. 可以看出：随着温度循环次数、湿热时间和盐雾处理时间的增加，2 种涂层的电阻都明显增大. 这说明，环境因素对 2 种涂层的导电性能都有较大影响，其中以温度循环的影响最甚. 环境因素对复合涂层导电性能的这些负面影响，与图 4 ~ 图 9 所显示的涂层损伤是一致的. 也就是说，由于环境因素的作用，使得涂层结构发生了微孔洞和微裂纹等损伤现象，从而使得涂层的导电网络受到一定程度的破坏.

3）界面结合力的变化

经环境处理后的复合涂层，宏观上未出现起泡、皱褶和开裂现象. 用划痕法测试，涂层与基体的界面结合强度等级仍为 0 级. 这说明，尽管微观上发生了如前所述的结构损伤，但环境因素对 2 种复合导电涂层的界面结合强度影响都不大.

综上所述，尽管环境因素对复合涂层的整体破坏程度较小，但对其导电性能的影响较大. 在设计和使用 FSS 结构时，应当把环境因素的负面影响考虑进去.

3 结 论

1）聚氨酯-银导电涂层的综合性能优于环氧树脂-银导电涂层.

2）聚氨酯-银导电涂层的厚度以 10 μm 左右为宜，环氧树脂-银电涂层以 20 μm 左右为宜.

3）环境因素对导电涂层与基体的界面结合影响较小，但会引起微观结构损伤，进而明显降低涂层的导电性.

参考文献（**References**）

[1] Gresham R M. EMI/RFI shielding of plastics[J]. Plating and Surface Finishing, 1988, (2):63 ~ 69

[2] 涂铭旌. 电磁波屏蔽涂料及其制备方法[P]. 中国专利：1200390，1998-12-02
Tu Mingjing. Electromagnetic shielding coatings and its preparation method[P]. China Patent: 1200390, 1998-12-02 (in Chinese)

[3] 吕明云. 复杂曲面 FSS 雷达罩加工系统及工艺方法研究[D]. 北京：北京航空航天大学航空科学与工程学院，2004
Lü Mingyun. Processing system and technique for complex curved FSS of radome [D]. Beijing: School of Aviation Science & Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2004 (in Chinese)

[4] 雀部博之. 导电高分子材料[M]. 北京：科学出版社，1989
Quebu Bozhi. Conductive high polymer[M]. Beijing: Science Press, 1989 (in Chinese)

[5] 林 硕，李志章，吴年强. 电磁屏蔽导电复合涂料[J]. 材料导报，1996 (3):72 ~ 76
Lin Shuo, Li Zhizhang, Wu Nianqiang. Conductive composite coatings for electromagnetic shielding[J]. Materials Review, 1996, 3:72 ~ 76 (in Chinese)

[6] Bueche. Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix[J]. Journal of Applied Physics, 1972, 43(11):4837

[7] 范太炳. 特种胶粘剂[M]. 北京：科学出版社，1992. 145
Fan Taibing. Special adhesives[M]. Beijing: Science Press, 1992. 145 (in Chinese)