

# HPM Shielding Effectiveness of the Fire Retarded Nickel-Plated Carbon Fiber Composites

Fuqiang Wang<sup>1,2</sup>, Zimin Guo<sup>1</sup>, Jiandong Zhang<sup>1</sup>, Peng Liu<sup>1</sup>, Yan Liu<sup>1</sup>, Donghong Wang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>No. 33 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi

<sup>2</sup>Key Laboratory of the Technology of Electromagnetic Protection, Taiyuan Shanxi

Email: shedleaf@163.com

Received: Sep. 2<sup>nd</sup>, 2018; accepted: Oct. 1<sup>st</sup>, 2018; published: Oct. 8<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

The continuous carbon fiber chemical nickel-coating process is researched in this paper. By means of SEM and XRD, the micro surface of the fiber, the nickel component and the structure of the nickel-plating can be watched. The electromagnetic shielding composite materials are made of epoxy resin with fire retarding process and the nickel-coated carbon fiber, the fire retarding characters of the composite materials is excellent. The HPM electromagnetic shielding efficiency are tested, the test results show that the shielding efficiency of the composite materials is more than 60 dB (the typical four frequency spots: 1.3 GHz, 2.8 GHz, 4.3 GHz, 9.4 GHz) and the highest result is under the frequency 2.8 GHz.

## Keywords

Continuous Nickel Plated Carbon Fiber, Fire Retarded, Composite, Shielding Effectiveness, HPM

# 阻燃型镀镍碳纤维复合材料的高功率微波防护性能研究

王富强<sup>1,2</sup>, 郭子民<sup>1</sup>, 张建东<sup>1</sup>, 刘鹏<sup>1</sup>, 刘艳<sup>1</sup>, 王东红<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原

<sup>2</sup>电磁防护技术山西省重点实验室, 山西 太原

Email: shedleaf@163.com

收稿日期: 2018年9月2日; 录用日期: 2018年10月1日; 发布日期: 2018年10月8日

文章引用: 王富强, 郭子民, 张建东, 刘鹏, 刘艳, 王东红. 阻燃型镀镍碳纤维复合材料的高功率微波防护性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(10): 968-973. DOI: 10.12677/ms.2018.810114

## 摘要

主要研究了碳纤维表面化学镀镍工艺,并利用扫描电子显微镜(SEM),X射线衍射仪(XRD)分析了纤维的微观形貌、镍层成分和镍层结构。并与经过阻燃改性的环氧树脂基体复合制备了具有良好阻燃性能的电磁防护复合材料。在场强大于20 kV/m的环境下测试了复合材料在频率为1.3 GHz, 2.8 GHz, 4.3 GHz, 9.4 GHz四个不同波段内频点的高功率微波电磁脉冲屏蔽效能。结果表明复合材料的高功率微波电磁脉冲屏蔽效能均大于60 dB,其中2.8 GHz下出现最大值90 dB。

## 关键词

连续镀镍碳纤维, 阻燃, 复合材料, 屏蔽效能, 高功率微波

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

电磁防护复合材料作为一种新型的功能性结构材料,在现代武器装备中应用也越来越为广泛。而在现代战场中高功率微波武器等的作用下,往往会带来材料瞬态的温度上升、甚至燃烧等不利因素发生。但是现代武器装备对于轻质的电磁防护复合材料的需求已无可替代,在提高材料防护性能的同时,保证其在高功率微波武器作用下的可靠性研究已刻不容缓,而国内外对于同类材料的相关改性技术研究的报道较少。本文利用碳纤维表面连续化学镀镍的方式,通过对连续碳纤维在碱性镀液条件下化学镀镍工艺进行研究,并与经过阻燃性能改性的环氧树脂基体进行复合制备了一种在高功率微波电磁脉冲环境下具有良好防护效果的新型抗电磁脉冲复合材料,还研究了其在L, S, C, X四个波段高功率微波电磁脉冲环境内的微波脉冲屏蔽效果。

## 2. 试验部分

### 2.1. 原材料

T700-6K 连续碳纤维,广州卡本碳纤维公司,直径为7  $\mu\text{m}$ ; E-51 环氧树脂,济南易盛树脂公司, T31 固化剂,济南易盛树脂公司。FR-101 (磷系阻燃剂),青岛旭昕化工有限公司。其余试剂均为分析纯,天津试剂有限公司。

### 2.2. 碳纤维表面镀镍

碳纤维表面化学镀镍处理使用次亚磷酸钠作为还原剂,六水硫酸镍为主盐,在镀液环境为pH值8~10的碱性条件。表1为化学镀液的组分及含量、化学镀条件参数等。在进行化学镀镍之前,为保证镀层牢固,纤维表面需进行一系列的预处理工作,首先在75  $^{\circ}\text{C}$ 下用60%~65% (v/v)浓度的浓硝酸将碳纤维表面的油剂除去,同时也提高其表面含氧量以提升镀层的粘接能力,再在35~40  $^{\circ}\text{C}$ 条件下用丙酮和乙醇的混合溶剂浸泡碳纤维20~30 min以除去其表面残余的有机物;然后进行敏化和活化处理,这两个过程是化学镀前最重要的两个处理过程,将前期处理后的碳纤维依次进行敏化处理(氯化亚锡50 g/L;浓盐酸50 mL/L,去离子水950 mL 定容)和活化处理(氯化钯0.25 g/L;浓盐酸5 mL/L,去离子水995 mL 定容)分别

30℃处理 5~15 min。各处理阶段均在专门的储液槽内进行，各过程均需洗净后才能进入下一步骤[6] [7]。

### 2.3. 阻燃型镀镍碳纤维复合材料制备

环氧树脂 E51 和固化剂 T31 按照一定比例混合，添加树脂质量份数 8%的 FR-101 阻燃剂。表面镀镍碳纤维在专门工装上进行经纬缠绕，其表面涂刷树脂，将制备预浸布，铺设于模具内部在热压机上压制成型，制备尺寸为 260 mm × 260 mm 厚度为 2 mm 的板式样件以供测试所需。

### 2.4. 性能测试

#### 1) 碳纤维表面化学镀镍后性能测试

使用日立公司 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察连续纤维化学镀镍后的表面形貌；使用 XD-D1 型 X 射线衍射仪(XRD)测定纤维镀层的组成和结构；在 CH-2 型氧指数测定仪上按照 GB/T 2406-1993 测定样品的氧指数(LOI 值)。

#### 2) 镀镍碳纤维复合材料性能测试

利用高功率微波(HPM)模拟装置产生的高功率微波电磁脉冲环境，测试材料对高功率微波电磁脉冲的屏蔽效能，评估其高功率微波电磁脉冲防护性能。测试采用比较法，在测量探头与 HPM 辐射天线距离一定时，测量探头安置在试件内部中心位置，HPM 辐射天线在试件外部，分别测试有试件和无试件两种情况，进行比较从而得到被测样本在当前场强(功率密度)下的屏蔽效能。测试过程中使用四台 HPM 模拟装置，分别模拟 4 个不同频率的 HPM 信号，对试件进行测试[8] [11] [12]。

测试采用两路监测，第一路测量探头采用宽带平面螺旋天线，用来测量接收功率；第二路是在线监测，采用定向耦合器测量 HPM 源的发射功率。测试示意图如图 1 所示。

参照屏蔽室法(GB12190-90)来测试材料的屏蔽效能[10]。设置如图 2 所示工装，在 1~2 GHz (L 波段)频段内、2~4 GHz (S 波段)频段内、4~8 GHz (C 波段)频段内、8~12 GHz (X 波段)频段内各选一个频点，场强  $E \geq 20$  kV/m。在自由空间中使用接收天线测试场强值  $E_1 \geq 20$  kV/m 为参考值，将接收天线放入试样工装中，将样品安装在测试工装上，保持输入功率不变，再测试场强值  $E_2$ ，屏蔽效能 SE 按公式(1)计算，测试环境如图 2。

$$SE = 20 \lg \frac{E_1}{E_2} \quad (1)$$

## 3. 结果与分析

### 3.1. 镀镍碳纤维形貌及成分分析

图 3(a)为碳纤维单丝微观形貌。如图所示，碳纤维直径为 7 μm 左右，其表面有沿轴向的条纹状的类

**Table 1.** Main components of chemical nickel plating

**表 1.** 化学镀主要成分

chemical reagent	Concentration (g/L)
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	50
NH <sub>4</sub> Cl	50
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	100
NaOH	PH regulation

Reaction temperature: 55°C - 60°C, 15 min, pH: 10 - 10.5.

似原木的凹槽。图 3(b)碳纤维镀镍后的微观形貌。如图所示，在纤维经过化学镀镍后其表面均匀包裹着一层镀层，同时镀层与纤维之间紧密结合，镀层厚度约为  $1\ \mu\text{m}$  左右。

### 3.2. 阻燃性能研究

为了研究阻燃型镀镍碳纤维复合材料对固化后环氧树脂阻燃性能的影响，测试了纯环氧树脂固化物、阻燃改性后环氧树脂固化物的极限氧指数和 UL-94 阻燃性，结果如表 2 所示。

由表 2 可知，FR-101 (磷系阻燃剂)加入树脂体系后其极限氧指数由 22 提高至 55，提高幅度达 150% 以上，使得体系得到较高的阻燃性能，在实际使用中是非常有实用价值的。

### 3.3. 镀镍碳纤维复合材料导电性能

表 3 为连续镀镍碳纤维与环氧树脂复合后材料的电阻率，容易看出，在以镀镍碳纤维为增强体的复合材料其电阻率已经达到一个很低的程度，相对一般金属  $10^{-6}\sim 10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$  电阻率，其导电性能已非常接近，并且从表中我们也可以看到，镍含量为 0 时(未镀镍碳纤维)电阻率为  $1.6 \times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{m}$ ，相比较镀镍处理后碳纤维的导电性能有大幅度提升，进而可以推断连续镀镍碳纤维复合材料具有优良的电磁脉冲屏蔽效能。

### 3.4. 镀镍碳纤维复合材料的电磁脉冲屏蔽效能

由表 4 可知复合材料在 1 GHz~2 GHz (L 波段)频段内、2 GHz~4GHz (S 波段)频段内、4 GHz~8 GHz (C 波段)频段内、8 GHz~12 GHz (X 波段)场强  $E \geq 20\ \text{kV/m}$  的环境中，各自选择的频点下都有较高的高功率微波电磁脉冲屏蔽效能。

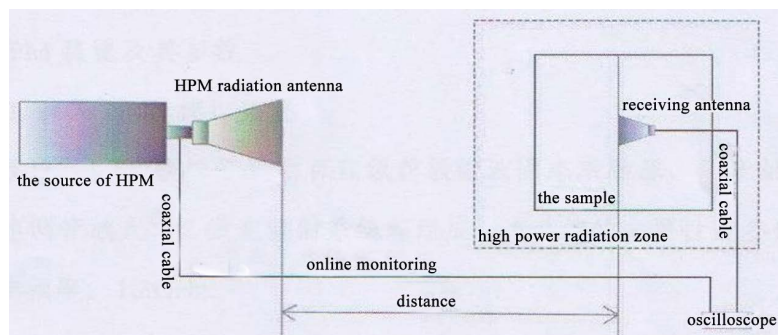


Figure 1. Schematic diagram of the test

图 1. 测试布局示意图

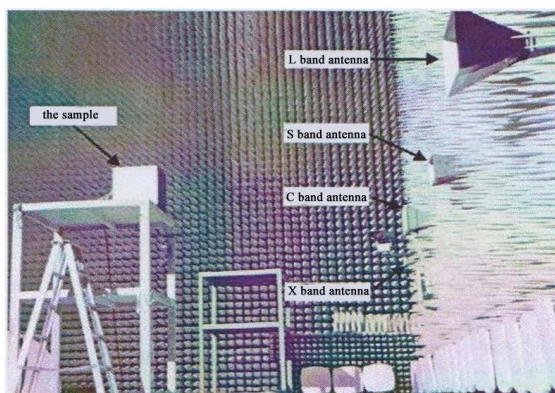
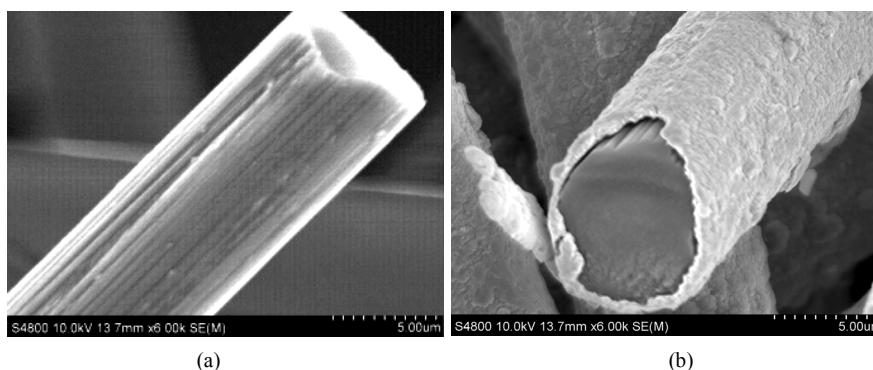


Figure 2. Test environment

图 2. 测试环境



**Figure 3.** SEM images of carbon fibers. (a) Carbon fiber monofilament ( $\times 6000$ ); (b) nickel-plated carbon fibers monofilament ( $\times 6000$ )

**图 3.** 碳纤维微观形貌。(a) 单丝形貌(6000 倍); (b) 纤维镀镍后微观形貌(6000 倍)

**Table 2.** Test results of limiting oxygen index and flame retardancy of UL-94

**表 2.** 材料极限氧指数和 UL-94 阻燃性的测试结果

试样	LOI	UL-94 阻燃性
纯环氧树脂固化物	22	/
阻燃改性后环氧树脂固化物	55	V-0 级

**Table 3.** The relationship of resistivity between Nickel fiber content and composite material

**表 3.** 镀镍纤维含量与复合材料电阻率关系

fiber content (vol %)	0	40	50	60
Resistivity ( $\Omega \cdot m$ )	$1.6 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$	$5.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$

**Table 4.** The HPM shielding effectiveness with the nickel plated carbon fiber composite materials in different band

**表 4.** 镀镍碳纤维复合材料在不同波段内的高功率微波电磁脉冲屏蔽效能

Band	L	S	C	X
Test frequency/GHz	1.3	2.8	4.3	9.4
Electric field strength in no sample/Kv/m	22.1	23.2	20.0	20.4
Electric field strength with sample/Kv/m	$1.76 \times 10^{-3}$	$6.93 \times 10^{-4}$	$9.68 \times 10^{-4}$	$1.40 \times 10^{-2}$
Shielding effectiveness/dB	60	91	86	63

值得注意的是,材料在 L 波段 1.3 GHz 的频率下达到了 60 dB 以上的屏蔽效能,并且笔者曾经考证过普通碳纤维复合材料的屏蔽效能,其在 1 GHz~3 GHz 内屏蔽效能约在 35~40 dB 左右,这说明了在碳纤维表面金属镍的沉积对于复合材料低频下的电磁脉冲防护效能的改善是非常明显的。

#### 4. 结论

本文采取了连续碳纤维化学镀的工艺,在碳纤维表面均匀沉积了 1  $\mu m$  左右厚度的一层金属镍层,并以沉积后的镀镍碳纤维为增强材料配合阻燃改性的环氧树脂制备了镀镍碳纤维复合材料。通过对镀镍碳纤维形貌、结构、电性能分析以及所制备的复合材料电性能和微波高功率脉冲屏蔽性能等的研究,判定了镀镍碳纤维对复合材料电磁防护效能的影响。经测试得出,连续镀镍碳纤维复合材料在的 50%~60% (v/v) 纤维含量的情况下具有较好导电性能,并在本文测试条件下具有优良的高功率微波电磁脉冲屏蔽效果,并且材料达到了较高的阻燃性能,保证了材料使用时的可靠性。

## 基金项目

中国网安自立基金项目。

## 参考文献

- [1] Kim, M.S., Kim, H.K. and Byun, S.W. (2002) PET Fabric/Polyrrrole Composite with High Electrical Conductivity for EMI Shielding. *Synthetic Metals*, **126**, 233-239. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00562-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00562-8)
- [2] 潘成, 方鲲, 周志飏. 导电高分子电磁屏蔽材料研究进展[J]. 安全与电磁兼容, 2004(3): 1-4.
- [3] 贺江平, 钟发春, 邓建国, 等. 聚合物基导电复合材料的研究现状[J]. 材料导报, 2007(4): 16-18.
- [4] Ghezzi, F., Magni, S., Milani, M. and Tatti, F. (2007) Carbon Fiber Composite Targets for Nuclear Fusion Technology: a Focused Ion Beam/Scanning Electron Microscope Investigation. *Scanning*, **29**, 254-260. <https://doi.org/10.1002/sca.20077>
- [5] 闫丽丽, 乔妙杰, 雷忆三, 等. 化学镀镍碳纤维/环氧树脂复合材料电磁屏蔽性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 44-49.
- [6] 唐文辉. 碳纤维表面金属化研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2000.
- [7] 张积桥, 杨玉国, 朱红. 碱性条件下碳纤维镀镍[J]. 表面技术, 2007, 37(2): 37-39.
- [8] 杨杰, 陈彬, 李跃波, 刘峰, 潘征. 特种电磁材料对非核电磁脉冲的屏蔽效能测试[J]. 强激光与粒子束, 2007, 19(10): 1713-1716.
- [9] 杨曦, 付志兵, 周清晓, 等. 高氢容量硼氢化锂/碳气凝胶复合材料的制备与性质[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(12): 3274-3278.
- [10] 王萃萃, 戴震, 黄毅萍, 等. 有机磷阻燃改性水性聚氨酯[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(3): 285-290.
- [11] 朱靖, 赵磊, 吴勇. DOPO 型含磷本质阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(3): 573-577.
- [12] GJB6190-2008, 电磁屏蔽材料屏蔽效能测量方法[S]. 北京: 国防科学技术委员会, 2008.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)