



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112094575 B

(45) 授权公告日 2022.06.17

(21) 申请号 202011015269.9 *H01F 41/00* (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.24 *C09D 163/00* (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号 *C09D 175/04* (2006.01)

申请公布号 CN 112094575 A *C09D 179/08* (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.12.18 *C09D 5/08* (2006.01)

(73) 专利权人 航天特种材料及工艺技术研究所 *C09D 5/32* (2006.01)

地址 100074 北京市丰台区云岗北里40号 *C09D 5/23* (2006.01)

院 审查员 尤文卉

(72) 发明人 刘甲 卢明明 吕通 宫元勋 赵宏杰

(74) 专利代理机构 北京格允知识产权代理有限公司 11609
专利代理师 谭辉

(51) Int. Cl.

H01F 41/24 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐海洋环境的磁性吸波材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种耐海洋环境的磁性吸波材料的制备方法。所述吸波材料的制备方法包括如下步骤：将磁性吸收剂、介电吸收剂分别与树脂基体和稀释剂混合，得到两种吸波涂料，然后将两种涂料交替进行喷涂，制得吸波涂层。将固化后的吸波涂层机械球磨破碎，得到微观多层结构的磁性吸收剂粉料，再与树脂进行混炼，模压成型，得到具有耐海洋环境性的磁性吸波材料。该制备方法中的磁性吸收剂与介电吸收剂形成均匀的夹层结构，在降低吸波材料密度的同时，提升了阻抗匹配特性，增强了材料的耐腐蚀性。本发明提供的制备方法简单可行，工艺成熟稳定，生产成本低，可大规模生产。



1. 一种制备磁性吸收剂粉料的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将磁性吸收剂与第一树脂基体混合,再加入第一稀释剂并混合均匀,制备成涂料1;

(2) 将介电吸收剂与第二树脂基体混合,再加入第二稀释剂并混合均匀,制备成涂料2;
所述介电吸收剂为乙炔炭黑;

(3) 将涂料2和涂料1交替喷涂至涂层基体上,从而在涂层基体上形成具有多层结构的吸波涂层;其中,所述具有多层结构的吸波涂层的底层和顶层都是由涂料2喷涂而成;由涂料1喷涂制得的磁性涂层的总厚度与由涂料2喷涂制得的介电涂层的总厚度比控制在(4-8):1;所述吸波涂层的厚度为0.1~5mm;

(4) 将所述吸波涂层固化,然后从所述涂层基体上取下所述吸波涂层并破碎得到碎料,再对所述碎料进行球磨处理,得到具有多层结构的吸收剂粉料;其中,所述吸收剂粉料的粒径为10-100 μm 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述涂料1由以下质量份数的原料组成:磁性吸收剂60-90份,第一树脂基体10-50份,第一稀释剂5-20份;和/或所述涂料2由以下质量份数的原料组成:介电吸收剂1-10份,第二树脂基体80-95份,第二稀释剂5-20份。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:

所述磁性吸收剂为选自由羰基铁粉、铁硅粉、铁硅铝粉和铁氧体组成的组中的任一种或多种;所述磁性吸收剂为球状或片状;所述磁性吸收剂的平均粒径2-50 μm ;

所述第一树脂基体和所述第二树脂基体独立地为选自由环氧树脂和聚氨酯组成的组中的任一种或多种;

所述第一稀释剂和所述第二稀释剂独立地为选自由二甲苯和乙酸丁酯组成的组中的任一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:

所述吸波涂层固化所采用的固化温度为50~100 $^{\circ}\text{C}$;

所述球磨处理的球磨转速为100-500r/min,球磨时间为1-24小时;和/或

所述球磨处理的球料质量比为(5-20):1。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:

步骤(1)和步骤(2)所述的混合均匀通过机械搅拌来实现,所述机械搅拌的搅拌速度为500~2000r/min;

在步骤(4)中进行所述球磨处理之后,还进一步将所得的吸收剂粉料真空干燥;所述真空干燥的干燥温度为50-100 $^{\circ}\text{C}$ 。

6. 一种制备耐海洋环境的磁性吸波材料的方法,其特征在于,所述方法通过将权利要求1至5中任一项所述的方法制得的磁性吸收剂粉料与成型树脂进行混炼并成型,从而得到所述磁性吸波材料。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:

所述成型树脂为选自由环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸脂和硅树脂组成的组中的任一种或多种。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:

所述磁性吸收剂粉料与所述成型树脂的混炼方法为开炼或密炼;

所述磁性吸收剂粉料与所述成型树脂的质量比为(1~9):1。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的方法,其特征在于:

所述成型为模压成型,成型得到的磁性吸波材料为片状材料或块状材料;

所述磁性吸波材料的厚度为0.2-100mm。

一种耐海洋环境的磁性吸波材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及吸波材料技术领域,尤其涉及一种耐海洋环境的磁性吸波材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代无线电技术的不断发展,雷达探测手段不断进步,武器装备的战场生存能力受到极大威胁。为了提高武器装备在战场上生存、突防和纵深打击能力,发展军事隐身技术成为世界军事领域研究的热点,吸波材料的研究引起了各国的广泛关注。近年来,各国在大力发展海军力量,增强远海作战能力。面对高湿、高盐雾的复杂海洋环境,武器装备上使用的吸波材料不仅要有良好的隐身性能,同时也要具备较好的耐腐蚀性,兼顾隐身性能与使用寿命是未来隐身材料的发展趋势。

[0003] 目前常用的吸波材料中,以磁介质型铁镍基吸波材料为主,在使用过程中,存在耐候性差的缺点,尤其面对苛刻的海洋环境,易腐蚀生锈,势必造成性能的下降。针对这一问题,在已有的方案中,主要通过包覆吸收剂的方法增强耐腐蚀性,但此类方法工艺复杂,操作难度大,而且会降低吸波材料的隐身性能。

[0004] 因此,针对以上不足,需要提供一种耐海洋环境的吸波材料的制备方法。

发明内容

[0005] (一)要解决的技术问题

[0006] 本发明要解决的技术问题是现有吸波材料面对苛刻的海洋环境易腐蚀生锈因而无法兼顾隐身性能稳定与使用寿命长的问题以及工艺复杂、操作难度大且隐身性能下降严重等问题。

[0007] (二)技术方案

[0008] 本发明提供了一种耐海洋环境的磁性吸波材料的制备方法,利用该方法制备的材料不仅可以提高磁性吸波材料的防腐特性,还能降低材料密度,提升阻抗匹配特性,拓宽吸波带宽。

[0009] 为了实现上述目的,本发明在第一方面提供了一种制备磁性吸收剂粉料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0010] (1)将磁性吸收剂与第一树脂基体混合,再加入第一稀释剂并混合均匀,制备成涂料1;

[0011] (2)将介电吸收剂与第二树脂基体混合,再加第二入稀释剂并混合均匀,制备成涂料2;

[0012] (3)将涂料2和涂料1交替喷涂至涂层基体上,从而在涂层基体上形成具有多层结构的吸波涂层;

[0013] (4)将所述吸波涂层固化,然后从所述涂层基体上取下所述吸波涂层并破碎得到碎料,再对所述碎料进行球磨处理,得到具有多层结构的吸收剂粉料。

[0014] 优选地,所述涂料1由以下质量份数的原料组成:磁性吸收剂60-90份,第一树脂基体10-50份,第一稀释剂5-20份;和/或所述涂料2由以下质量份数的原料组成:介电吸收剂1-10份,第二树脂基体80-95份,第二稀释剂5-20份。

[0015] 优选地,所述磁性吸收剂为选自由羰基铁粉、铁硅粉、铁硅铝粉和铁氧体组成的组中的任一种或多种。

[0016] 优选地,所述磁性吸收剂为球状或片状;更优选的是,所述磁性吸收剂的平均粒径2-50 μm 。

[0017] 优选地,所述介电吸收剂为乙炔炭黑。

[0018] 优选地,所述第一树脂基体和所述第二树脂基体独立地为选自由环氧树脂和聚氨酯组成的组中的任一种或多种。

[0019] 优选地,所述第一稀释剂和所述第二稀释剂独立地为选自由二甲苯和乙酸丁酯组成的组中的任一种或多种。

[0020] 优选地,所述具有多层结构的吸波涂层的底层和顶层都是由涂料2喷涂而成;

[0021] 优选地,所述吸波涂层的厚度为0.1~5mm;

[0022] 更优选地,由涂料1喷涂制得的磁性涂层的总厚度与由涂料2喷涂制得的介电涂层的总厚度比控制在(1-10):1,更优选控制在(4-8):1。

[0023] 优选地,所述吸波涂层固化所采用的固化温度为50~100 $^{\circ}\text{C}$;

[0024] 优选地,所述球磨处理的球磨转速为100-500r/min,球磨时间为1-24小时;和/或

[0025] 所述球磨处理的球料质量比为(5-20):1。

[0026] 优选地,步骤(1)和步骤(2)所述的混合均匀通过机械搅拌来实现,优选的是,所述机械搅拌的搅拌速度为500~2000r/min。

[0027] 步骤(4)进行球磨处理之后得到的所述吸收剂粉料的粒径为10-100 μm ;

[0028] 在步骤(4)中进行所述球磨处理之后,还进一步将所得的吸收剂粉料真空干燥;优选的是,所述真空干燥的干燥温度为50-100 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0029] 本发明在第二方面提供了一种制备耐海洋环境的磁性吸波材料的方法,所述方法按照本发明第一方面所述的方法制得的磁性吸收剂粉料与成型树脂进行混炼并成型,从而得到所述磁性吸波材料。

[0030] 优选地,所述成型树脂为选自由环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸脂和硅树脂组成的组中的任一种或多种。

[0031] 优选地,所述磁性吸收剂粉料与所述成型树脂的混炼方法为开炼或密炼;所述磁性吸收剂粉料与所述成型树脂的质量比为(1~9):1。

[0032] 优选地,所述成型为模压成型,成型得到的磁性吸波材料为片状材料或块状材料;

[0033] 优选地,所述磁性吸波材料的厚度为0.2-100mm。

[0034] (三)有益效果

[0035] 本发明的上述技术方案具有如下优点:

[0036] (1)本发明中采用吸波涂层技术和球磨技术相结合的方法,制备得到微观具有多层结构的吸收剂粉末,介电吸收剂的引入起到对磁性层的保护作用,改善了纯磁性材料的耐腐蚀性,提升了材料的耐海洋环境特性,延长了使用寿命。

[0037] (2)微观方面,介电吸波层与磁性吸波层结合,有助于改善磁性吸波材料的阻抗匹

配特性,有效增强了吸波性能。

[0038] (3) 本发明提供的方法简单可行,工艺成熟稳定,生产成本低,可大规模生产。

附图说明

[0039] 图1是本发明一个具体实施方式中的耐海洋环境的磁性吸波材料的实施过程图。

[0040] 图2是本发明实施例1制得的耐海洋环境磁性吸波材料的反射率,图中横坐标表示的是频率,单位为GHz,图中纵坐标表示的是反射率,单位为dB。

具体实施方式

[0041] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0042] 本发明在第一方面提供了一种制备磁性吸收剂粉料的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0043] (1) 将磁性吸收剂与第一树脂基体混合,再加入第一稀释剂并混合均匀,制备成涂料1;

[0044] (2) 将介电吸收剂与第二树脂基体混合,再加入第二稀释剂并混合均匀,制备成涂料2;

[0045] (3) 将涂料2和涂料1交替喷涂至涂层基体上,从而在涂层基体上形成具有多层结构的吸波涂层;

[0046] (4) 将所述吸波涂层固化,然后从所述涂层基体上取下所述吸波涂层并破碎得到碎料,再对所述碎料进行球磨处理,得到具有多层结构的吸收剂粉料。

[0047] 当只使用磁性吸收剂制备吸波材料时,材料在高湿、高盐雾环境中易腐蚀生锈,会造成吸波性能下降。本发明采用涂层技术将介电吸收剂与磁性吸收剂相结合,制备成微观多层结构的吸收剂,再制备成吸波材料,可明显改善耐环境特性。

[0048] 根据一些优选的实施方式,所述涂料1由以下质量份数的原料组成:磁性吸收剂60-90份,第一树脂基体10-50份,第一稀释剂5-20份;和/或所述涂料2由以下质量份数的原料组成:介电吸收剂1-10份,第二树脂基体80-95份,第二稀释剂5-20份。

[0049] 根据一些优选的实施方式,所述磁性吸收剂为选自由羰基铁粉、铁硅粉、铁硅铝粉和铁氧体组成的组中的任一种或多种;优选的是,所述磁性吸收剂为球状或片状;更优选的是,所述磁性吸收剂的平均粒径2-50 μm ,例如2 μm ,15 μm ,25 μm ,50 μm 。不同粒径的吸收剂使用频率不同,使用此粒径范围的吸收剂在2-18GHz频率范围内吸波性能较好。

[0050] 根据一些优选的实施方式,所述介电吸收剂为乙炔炭黑;所述第一树脂基体和所述第二树脂基体独立地为选自由环氧树脂和聚氨酯组成的组中的任一种或多种;所述第一稀释剂和所述第二稀释剂独立地为选自由二甲苯和乙酸丁酯组成的组中的任一种或多种。

[0051] 根据一些优选的实施方式,所述具有多层结构的吸波涂层的底层和顶层都是由涂料2喷涂而成;喷涂的工序按照涂料2一表干一涂料1一表干一涂料2进行交替喷涂。

[0052] 根据一些优选的实施方式,所述吸波涂层的厚度为0.1~5mm;

[0053] 更优选的是,由涂料1喷涂制得的磁性涂层的总厚度与由涂料2喷涂制得的介电涂层的总厚度比控制在(1-10):1,更优选控制在(4-8):1。磁性涂层和介电涂层的厚度比按照(4-8):1制备的吸收剂制成的吸波材料耐腐蚀性良好,并且吸波性能较好。

[0054] 根据一些优选的实施方式,所述吸波涂层固化所采用的固化温度为50~100℃,例如50℃,65℃,80℃,100℃;所述球磨处理的球磨转速为100-500r/min,例如100r/min,200r/min,300r/min,400r/min,500r/min球磨时间为1-24小时,例如1h,5h,10h,15h,20h,24h;和/或

[0055] 所述球磨处理的球料质量比为(5-20):1。

[0056] 根据一些优选的实施方式,步骤(1)和步骤(2)所述的混合均匀通过机械搅拌来实现,优选的是,所述机械搅拌的搅拌速度为500~2000r/min,例如500r/min,1000r/min,1500r/min,2000r/min;

[0057] 根据一些优选的实施方式,步骤(4)进行球磨处理之后得到的所述吸收剂粉料的粒径为10-100μm;

[0058] 在步骤(4)中进行所述球磨处理之后,还进一步将所得的吸收剂粉料真空干燥;优选的是,所述真空干燥的干燥温度为50-100℃,例如50℃,75℃,100℃。

[0059] 本发明第二方面提供了一种制备耐海洋环境的磁性吸波材料的方法,所述方法按照本发明第一方面所述的方法制得的磁性吸收剂粉料与成型树脂进行混炼并成型,从而得到所述磁性吸波材料。

[0060] 根据一些优选的实施方式,所述成型树脂为选自由环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸脂和硅树脂组成的组中的任一种或多种。

[0061] 根据一些优选的实施方式,所述磁性吸收剂粉料与所述成型树脂的混炼方法为开炼或密炼;所述磁性吸收剂粉料与所述成型树脂的质量比为(1~9):1。磁性吸收剂粉料是作为功能材料,树脂作为基体材料,将两者的质量比控制在(1~9):1可以在2-18GHz频带实现良好的吸波性能。磁性吸收剂粉料的添加量过低时,吸波性能较差,但磁性吸收剂粉料的添加量也不宜过高,会导致在树脂基体中分散不均匀,成型困难。

[0062] 根据一些优选的实施方式,所述成型为模压成型,成型得到的磁性吸波材料为片状材料或块状材料;优选地,所述磁性吸波材料的厚度为0.2-100mm。

[0063] 实施例1

[0064] (1) 将170g平均粒径为5μm的羰基铁粉(作为磁性吸收剂)加入30g环氧树脂中,加入20g二甲苯(作为稀释剂),采用1500r/min的转速机械搅拌1小时,制得涂料1;将10g乙炔炭黑加入190g环氧树脂中,加入20g二甲苯(作为稀释剂),采用1500r/min的转速机械搅拌1小时,制得涂料2。将两种涂料分别倒入喷壶中,按照涂料2一表干一涂料1一表干一涂料2的工序进行交替喷涂,得到厚度为0.5mm的吸波涂层,其中磁性涂层与介电涂层的厚度比为6:1,且每层介电层厚度相同,每层磁性层厚度相同,放入干燥箱70℃固化8小时。

[0065] (2) 将固化后的吸波涂层机械破碎,取300g加入球磨罐中,加入不锈钢磨球3000g,设定转速为300r/min,球磨时间12h,得到具有多层结构的磁性吸收剂粉料。

[0066] (3) 称量步骤(2)制备得到的磁性吸收剂粉料200g和环氧树脂40g,采用开炼机进行混炼,将混合好的材料加入模具中,放入压机,模压成型,得到1mm厚的片状吸波材料,即本发明中的耐海洋环境的磁性吸波材料。

[0067] 将得到的吸波材料测试吸波反射率,性能如图2所示。将材料进行盐雾试验300小时,材料表面无锈蚀,无开裂等现象。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例2与实施例1基本相同,不同之处在于:步骤(1)所述羰基铁粉的平均粒径为2 μm 。

[0070] 实施例3

[0071] 本实施例3与实施例1基本相同,不同之处在于:步骤(1)所述羰基铁粉平均粒径为50 μm 。

[0072] 实施例4

[0073] 本实施例4与实施例1基本相同,不同之处在于:步骤(1)所述羰基铁粉平均粒径为100 μm 。

[0074] 实施例5

[0075] 本实施例5与实施例1基本相同,不同之处在于:步骤(3)中所述环氧树脂10g。

[0076] 实施例6

[0077] 本实施例6与实施例1基本相同,不同之处在于:步骤(3)中所述吸收剂粉料50g,环氧树脂100g。

[0078] 实施例7

[0079] 本实施例7与实施例1基本相同,不同之处在于:所述磁性涂层与介电涂层的厚度比为3:1。

[0080] 实施例8

[0081] 本实施例8与实施例1基本相同,不同之处在于:所述磁性涂层与介电涂层的厚度比为20:1。

[0082] 实施例9

[0083] 本实施例9与实施例1基本相同,不同之处在于:所述磁性吸收剂为铁硅粉,第一树脂和第二树脂为聚氨酯,稀释剂为乙酸丁酯,成型树脂为双马来酰亚胺树脂。

[0084] 实施例10

[0085] (1) 将170g平均粒径为5 μm 的羰基铁粉加入30g环氧树脂中,加入20g二甲苯,采用1500r/min的转速机械搅拌1小时,制备成涂料。将涂料分别倒入喷壶中进行交替喷涂,得到厚度为0.5mm的吸波涂层,放入干燥箱70 $^{\circ}\text{C}$ 固化8小时。

[0086] (2) 将固化后的吸波涂层机械破碎,300g加入球磨罐中,加入不锈钢磨球3000g,设定转速为300r/min,球磨时间12h,得到改性吸收剂粉末。

[0087] (3) 分别称量步骤(2)制备得到的磁性吸收剂粉料200g和环氧树脂40g,采用开炼机进行混炼,将混合好的材料加入模具中,放入压机,模压成型,得到1mm厚的片状吸波材料。

[0088] 表1:各实施例及对比例中的性能指标。

[0089]

实施例	磁性吸收剂平均粒径 (μm)	磁性吸收剂质量 (g)	介电吸收剂质量 (g)	磁性涂层和介电涂层厚度比 (mm)	磁性吸收剂粉料质量 (g)	成型树脂	成型树脂质量 (g)	反射率 ($\leq -10\text{dB}$ 带宽)	盐雾试验 300 小时
实施例 1	5	170	10	6: 1	200	环氧树脂	40	12.4GHz	无锈蚀、无开裂
实施例 2	2	170	10	6: 1	200	环氧树脂	40	11.8GHz	无锈蚀、无开裂
实施例 3	50	170	10	6: 1	200	环氧树脂	40	9.6GHz	无锈蚀、无开裂
实施例 4	100	170	10	6: 1	200	环氧树脂	40	3.3GHz	无锈蚀、无开裂
实施例 5	5	170	10	6: 1	200	环氧树脂	10	7.3GHz	无锈蚀、开裂
实施例 6	5	170	10	6: 1	50	环氧树脂	100	1.4GHz	无锈蚀、无开裂

[0090]

实施例 7	5	170	10	3: 1	200	环氧 树脂	40	6.5GHz	无锈 蚀、无 开裂
实施例 8	5	170	10	20: 1	200	环氧 树脂	40	2.0GHz	无锈 蚀、无 开裂
实施例 9	5	170	10	6:1	200	双马 来酰 亚胺 树脂	40	6.8GHz	无锈 蚀、无 开裂
实施例 10	5	170	0	—	200	环氧 树脂	40	4.3GHz	锈蚀、 开裂

[0091] 注:表1中符号“—”表示无该性能指标。

[0092] 从表1实施例1-4可以看出,不同粒径的吸收剂使用频率不同,使用2-50 μm 粒径范围的吸收剂在2-18GHz频率范围内吸波性能较好。

[0093] 从实施例1和实施例5、6对比可以看出,磁性吸收剂粉料和树脂的质量比控制在(1~9):1可以在2-18GHz频带实现良好的吸波性能。磁性吸收剂粉料的添加量过低时,吸波性能较差,但磁性吸收剂粉料的添加量也不宜过高,会导致在树脂基体中分散不均匀,成型困难。

[0094] 从实施例1和实施例7、8对比可以看出,磁性涂层和介电涂层的厚度比按照(4-8):1制备的吸收剂制成的吸波材料耐腐蚀性良好,并且吸波性能较好。

[0095] 从实施例1和实施例10对比可以看出,当只使用磁性吸收剂制备吸波材料时,材料在高湿、高盐雾环境中易腐蚀生锈,会造成吸波性能下降。而本发明采用介电吸收剂与磁性吸收剂相结合的方法,制备成的磁性吸波材料,可明显改善耐环境特性。

[0096] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。



图1

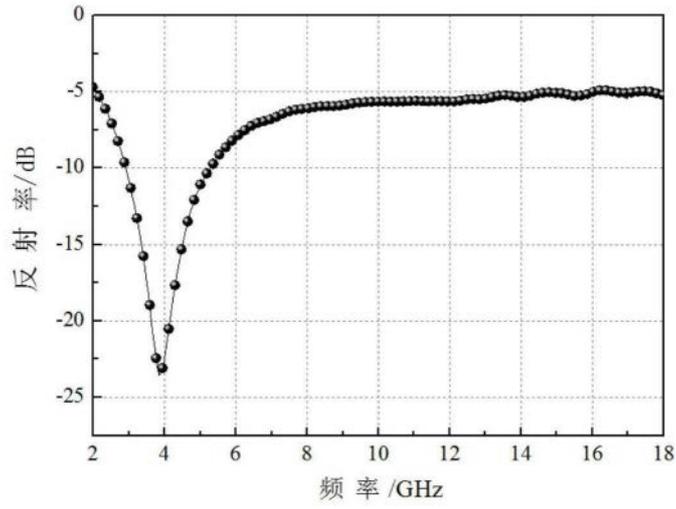


图2