

在屏蔽合成橡胶中加入导电填充物的一些考虑

理解导电填充物的加入对 EMI 垫圈的设计是十分重要的

BRIAN W. CALLEN, PH .D.
JAMES MAH
Westaim Ambeon,
(Now Sulzer Metco, Canada, Ltd.)
Fort Saskatchewan, Alberta, Canada

前言

计算机、无线电通信设备及医疗设备等，其屏蔽电磁干扰 (EMI) 用的垫圈^[1]，常采用加入导电粉末的合成橡胶。EMI 垫圈材料的设计是一个富有挑战性的课题，因为既要垫圈提供足够的屏蔽效能，又要满足应用中对特种合成橡胶在硬度及拉伸特性等方面的要求。

例如，EMI 屏蔽垫圈通常采用加入金属或金属覆盖微粒的合成橡胶聚合物。这种聚合物必须大量加入导电填充物，以达到屏蔽 EMI 所需的足够高的导电性能。屏蔽材料的导电性能（用体电阻系数来度量）通常用来表示其对 EMI 的屏蔽效能。随着导电填充物加入量的增加，所要达到的屏蔽效能或导电性能得到满足，材料物理特性和机械特性方面的变化开始表现出来，这些特性可能会妨碍 EMI 屏蔽垫圈的制作及应用。

设计 EMI 屏蔽垫圈材料时，对导电填充物的加入与合成材料所达到的电气及机械性能之间的关系进行分析是

有益的。

本文以硅橡胶中加入镀镍石墨为例，说明了导电填充物的加入与体电阻率、硬度及拉伸特性之间的关系。虽然 EMI 屏蔽垫圈采用硅橡胶与镀镍石墨的合成物最为普遍，但本文讨论的基本原理对其它类型导电微粒与人造橡胶的合成物同样适用。

在合成橡胶中加入导电填充物

在使用金属或金属覆盖填充物的合成橡胶中，由导电微粒组成了一个被高弹性树脂包围的连接网络。市场上的导电填充物有金属覆盖材料或纯金属材料，在微粒尺寸分配以及微粒形状等方面有多种选择。常用的填充材料有镀镍石墨、银和银覆盖的玻璃等。镀镍石墨微粒可用的平均尺寸为 $35\ \mu\text{m}$ (75% 镍或更多) 到 $120\ \mu\text{m}$ (60% 镍或更多)。微粒的形状包括球状、薄片状和短纤维状。合成橡胶是 EMI 屏蔽垫圈常用的一种聚合物，这是因为它与橡胶类似能在屏蔽包壳上形成有效的电气密封。导电合成橡胶的电气及物理特性，是由所选择导电填充物的类型及加入总量确定的。

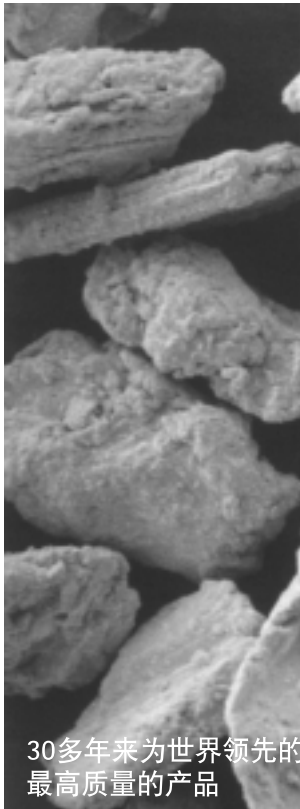
直流电阻同样用体电阻系数来度量，单位是 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。通常认为，直流电



苏尔寿·美科（加拿大）的铝相容 E-Fill™ 镍石墨增强了在恶劣环境下的耐腐蚀性和稳定性。

公布的数据证实了在宽阔频率范围内，镍石墨可与镀银材料相媲美。

E-Fill™ 在采用涂层法兰的应用中胜出一筹。E-Fill™ 的角形配合苏尔寿·美科（加拿大）有限公司拥有专利的硬质镍涂层能够使密封垫圈“卡紧”以确保理想的电接触。



30多年来为世界领先的企业提供最高质量的产品

只需要较小的成本，就能获得与银相同的防护性能且具有更好的耐腐蚀性。

SULZER

Sulzer Metco (Canada) Inc.

苏尔寿·美科（加拿大）

您的镍石墨专家

电 话: +1 780 992 5280

免费电话: +1 877 440 7941 (北美)

传 真: +1 780 992 5275

电子邮件: EFILL@westaim.com

ISO9001:2000
AS9100:2001



Certificate No. 012299

www.conductivefillers.com

阻可以较为合理地表示导电垫圈在EMI屏蔽应用中特别是在低频时的电性能^[2]。实际上,作为EMI垫圈屏蔽质量的一种简单而方便的表现,体电阻系数已被普遍接受并得到了广泛应用。制作EMI屏蔽垫圈的商用导电合成橡胶一般使用镀镍石墨填充物,其典型规格为体电阻系数小于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[1,3]。

加入导电填充物时,如果微粒连接的网络还没有达到形成有效的导电通路这种程度,那么合成橡胶实际上是不导电的。当导电填充物的加入量增加时,体电阻系数的迅速下降标志着导电率开始快速增加。对于单一尺寸的球形微粒,在几何模型的体积加入量为30%时,达到导电连通的阈值点^[4]。非球形微粒因其几何堆积特性的影响,达到连通阈值点时的体积加入量要比30%小得多。几何堆积特性是微粒尺寸分配、形状及粗糙程度的函数,简言之,就是某些形状的微粒更容易堆积在一起。

用微粒的视密度来表示其堆积特性较为方便。视密度,即一定质量的微粒所占有的实际体积,是指单位体积(立方厘米)松散微粒的克数^[5]。基本关系如下:视密度随微粒尺寸的减小而减小,也随微粒粗糙程度的增加而减小。但当微粒接近球形时,视密度增加。图1描述了微粒形状对视密度的影响。由于它们形状的不同,相同质量任意松散堆积在一起的微粒可占有明显不同的体积。在密度固定不变、质量相同的前提下,椭圆形微粒比球形微粒占有的体积大,因而其视密度较小。与高视密度填充物相比,低视密度填充

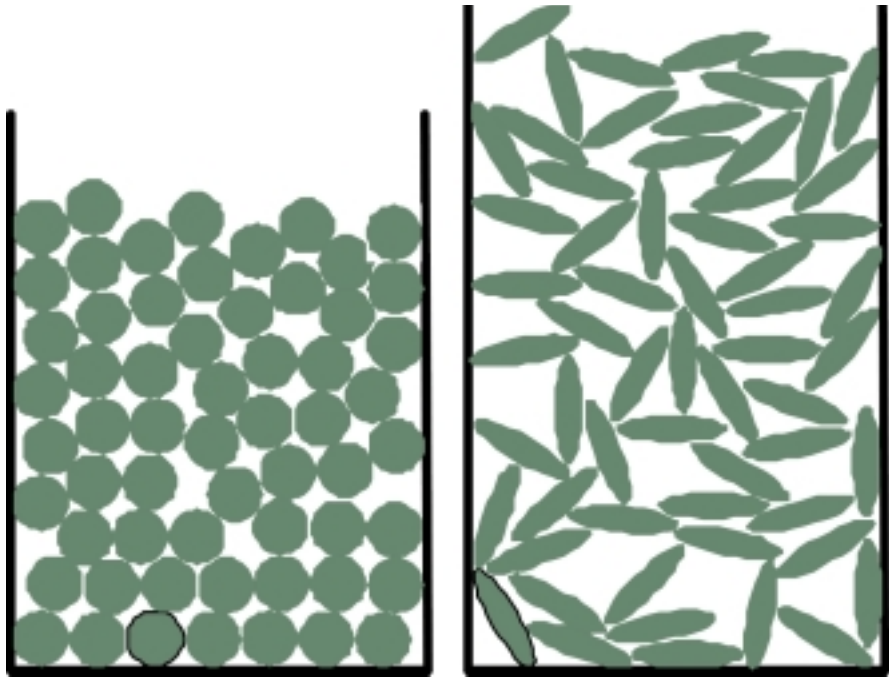


图1 两种不同形状微粒松散堆积(微粒团的质量相同,且两种微粒的微粒密度及微粒质量也相同)的示意图。相对椭圆形微粒而言,球形微粒堆积得较为紧密,且占有的体积较小,因而产生了较高的视密度。

物可使合成橡胶在较低加入量时具有导电能力。在对组成相同而微粒形状不同的填充物进行比较时,视密度很有用。这种形状的影响对于在导电合成橡胶内产生导电微粒高连接网络非常有益。要想用较低的体积加入量达到低的体电阻系数,薄片形的导电填充物比球形的更为优越。

通常测量聚合物中加入的填充物采用填充物占总重量的百分比或填充物占聚合物重量的百分比(phw)。尽管方便,但基于重量的加入量并不能反映填充物在合成橡胶中所占据的体积。而填充物在材料中所占的相对体积百分比是很重要的。对采用不同填充物的合成橡胶体系的性能进行比较时,测量体积加入量是一种更为有用的方法。在评估导电填充物时,由于重量的加入量不能说明聚合物密度与导电的准确微粒密度之间的差别,因而可能引起

误解。准确微粒密度是用微粒的重量除以微粒的体积而得到,这里的体积还包括微粒包围的小孔。准确微粒密度被用来确定在合成橡胶中的体积加入量,它不会与前述的视密度混淆。因此,体积加入量可通过选择聚合物及填充微粒的重量和密度来决定:

$$\text{体积加入量}(\%) = \frac{wf}{[wf + wp(df/dp)]} \times 100 \quad (1)$$

式中, wf, wp 分别为填充物和聚合物的重量, df, dp分别为准确微粒密度和聚合物密度。

测试程序

所用镀镍石墨粉末,按其重量镍占65%,石墨占35%。微粒尺寸的变化范围为 $0.003'' \sim 0.0075''$,即 $(75 \sim 190) \mu\text{m}$,平均微粒尺寸为 $0.0047''$,即 $120 \mu\text{m}$ 。镀镍石墨粉末的准确微粒密度和视密度分别为 268 lb/ft^3 (4.3g/

cm³)和86.8 lb/ft³ (1.39 g/cm³)。图2为薄片状微粒的显微照片。本文使用的硅合成橡胶是一种商用的热处理甲基乙烯树脂聚硅氧烷(工业上生产EMI屏蔽垫圈常用的类型)。没有导电填充物时,用肖氏A型硬度计测得的合成橡胶的硬度在经过热处理后为30,烘烤后为46。此时合成橡胶的密度为68.7lb/ft³ (1.1g/cm³)。在水压热处理前,将导电填充物与硅树脂在一个双滚磨粉机中混合,形成一个边长为6"、厚度为0.067"(1.7mm)的正方形薄片。经压制成形后,每一个导电橡胶片都用异丙基酒精清洗,然后再放入空气循环炉中进行后期烘烤。总共准备了11块加入量各不相同的硅合成橡胶片,加入的镀镍石墨填充物重量变化范围为(42.5~67.5)%。进行后期烘烤后,将导电橡胶片切成小条。0.5"×2.0"的小条用来测量体电阻系数,"狗骨头"形状的小条用来进行拉伸测试。体电阻系数采用按军标MIL-G-83528B改写的表面探针方法用Kiethely 580四探针微欧表测量。导电橡胶片的硬度用肖氏A型硬度计测量。用磅每平方英寸表示的最终拉伸强度(UTS),是指使"狗骨头"形状的样条破裂的最大拉应力。最

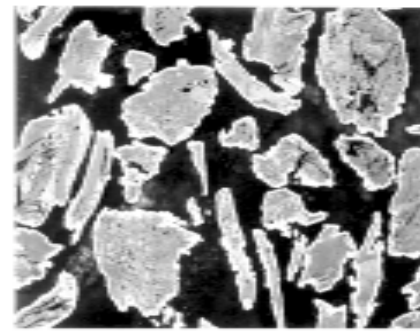
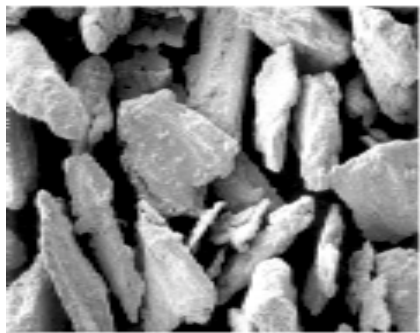


图2 镀镍石墨微粒的显微照片。微粒为薄片状,其平均微粒尺寸为0.0047"(120 μm)。左边为电子扫描照片,右边为截面的光学显微照片。截面照片清晰显示了白色的镍覆盖层及灰色石墨内核。

终伸长是指"狗骨头"和最终伸长由一台Instron™拉伸测试仪器测得的应力—应变曲线获得。

结果

图3是一组体电阻系数、硬度、最大伸长及UTS随导电填充物加入量变化的曲线。导电填充物加入量分别用重量百分比、体积百分比和导电填充物占聚合物重量的百分比来表示。注意重量加入量和体积加入量之间的关系是非线性的。方程(1)可用来在加入量的体积百分比和重量百分比之间进行转换。phw可用重量百分比计算:

$$\text{phw} = [\text{weight}\% / (100 - \text{weight}\%)] \times 100 \quad (2)$$

图3中曲线是从填充物重量加入量为42.5%(体积加入量为15.9%)的情况开始绘制的。在加入量最低的情况下,对合成橡胶的物理特性进行了测量。而此时由于材料的导电性较差,还不能测出体电阻系数。曲线的绘制在填充物重量加入量为67.5%(体积加入量为34.7%)处结束。这是导电填充物在硅树脂中的最高加入量。导电填充物的加入量超出这一数值,合成橡胶就不能成型。不同的填充物 and 不同类型的合成

橡胶由于导电填充物的最大加入量不同都有其自身的特点。

电气特性: 体电阻系数

图3中的A、B曲线(水平坐标分别为线形的和对数的两种)显示,体电阻系数随填充物加入量的增加快速下降。造成体电阻系数快速下降的原因,在于导电微粒开始互相接触从而形成了一个导电网络。在这种特定的情形下,开始快速下降时的重量加入量在42.5%和45.0%之间。体电阻系数继续下降到0.007 Ω·cm时,重量加入量已增至67.5%,这对硅橡胶的可用性是个明显的限制。从EMI屏蔽的角度考虑,使用镀镍石墨填充物的商用导电合成橡胶材料的典型值被指定为小于0.1 Ω·cm^{[1][3]}。从曲线A、B中可看出,达到这一要求的重量加入量大于53%,而相应的体积加入量必须大于22%。

当导电填充物为球形微粒,通常在体积加入量超过35%时才能使合成橡胶的体电阻系数小于0.1 Ω·cm的^{[2][6]}。本文使用的镀镍石墨填充物是薄片形微粒,体积加入量大约达到22%时,合成橡胶的体电阻系数就达到了0.1 Ω·cm,与使用球形微粒导电填充物相比,要求的体积加入量明显低了,这是由于形状因素在微粒堆积方面起作用的结果(参见图1)。

对EMI屏蔽垫圈而言,表面接触电阻是要考虑的一个重要因素。要在屏蔽包壳的凸缘和EMI垫圈之间形成良好的电气接触,垫圈的表面接触电阻必须比较低。除导电填充物加入量方面的考虑外,

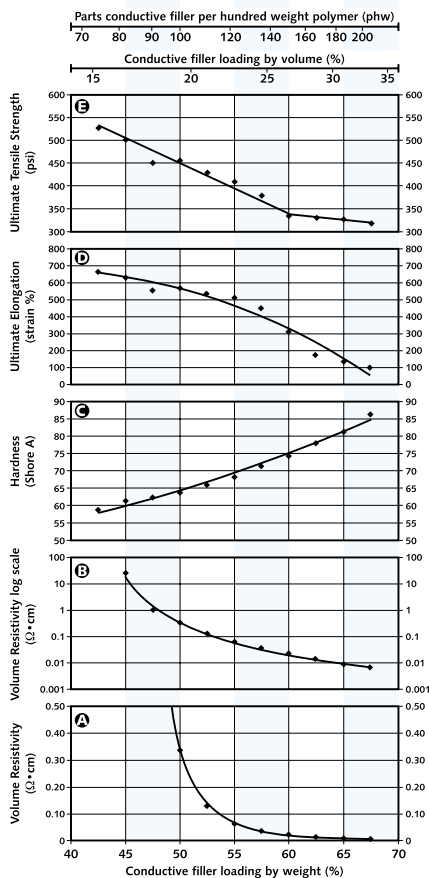


图3 体电阻系数(曲线A、B)、硬度(曲线C)、最大伸长(曲线D)及UTS(曲线E)随硅橡胶中导电填充物加入量变化的曲线

由于薄片形微粒与屏蔽包壳凸缘之间特殊的咬合方式,可产生低接触电阻,因而较球形微粒优越。

物理特性: 硬度, 最大延伸和最大拉伸强度

考虑到EMI屏蔽垫圈要有所要求的可压缩性,对导电合成橡胶的硬度进行测试是件重要的工作。软材料可高度压缩,并能与啮合表面很好共形,因而只需较小的力量就可在屏蔽包壳上形成一个有效的密封圈。

图3中曲线C显示出,导电填充物加入量与硬度有很强的关联性。对EMI屏蔽而言,体电阻系数的实用范围为(0.01~0.1)Ω·

cm。相应的肖氏(A)硬度为82~67,变化范围为15。其它的导电填充物及聚合物体系可能有完全不同的硬度值,但可预想其同样具有硬度随填充物加入量快速增加的趋势。

UTS和最大延伸通常用来度量导电合成橡胶的强度特性。在应用中,UTS和最大延伸低的材料在受压时易损坏,且在变形后不能复原。

最大延伸(图3中曲线D)随导电填充物加入量的增加迅速减小。实际使用中的体电阻系数变化范围为(0.1~0.01)Ω·cm,相应的伸长量约为(510~150)%。UTS不像硬度和最大延伸那样对导电填充物的加入量敏感。在重量加入量小于60%时,UTS(图3中曲线E)与重量加入量呈线性关系。而在重量加入量大于60%时,UTS曲线分布在斜率较小的另一线性区间。当体电阻系数在(0.1~0.01)Ω·cm范围内变化,UTS的变化范围则为(410~325)psi。在斜率小的区域,UTS从335psi减小到319psi(仅变化16psi),但体电阻系数却在(0.023~0.007)Ω·cm区间变化,这一区间占其有用范围的大部分。

电气特性和物理特性间的平衡

从图3中可知,随着填充物加入量的提高,硬度增加而拉伸强度减小。通过调整填充物的加入量,可调整导电合成橡胶的硬度及强度特性,以满足特定EMI垫圈规格要求。然而,在调整填充物的总量时,一个更加坚固而柔软的

垫圈可能会随着导电填充物加入量的减少而迅速失去导电性能。反之,如果合成橡胶通过增加导电填充物的加入量得到了非常低的体电阻系数来达到完善的屏蔽效能,则这种材料可能会变得相对较硬,且会显示较低的伸长量和拉伸强度。导电填充物加入时,机械特性和电气特性是彼此对立且又相互依赖的变量。因此,导电填充物恰当的加入量是以在EMI屏蔽垫圈所要求的物理特性和电气特性之间的折衷为基础的。

参考文献

1. "EMI Shielding for Commercial Electronics," Chomerics, Div. of Parker Hannifin Corp. Issued product catalog 1999.
2. "Correlating DC resistance to the shielding effectiveness of an EMI gasket," Thomas Clupper. ITEM 1999. Rober Industries, West Conshohocken, PA.
3. "Engineering Design and Shielding Product Selection Guide," Instrument Specialties Co., Inc. Issued product catalog.
4. Randall M. German, Particle Packing Characteristics, Metal Powder Industries Federation, Princeton NJ: 1989.
5. Joel S. Hirschhorn, Introduction to Powder Metallurgy, American Powder Metallurgical Institute, New York: 1969. pp 72-80.
6. Robert B. Rosner, "Conductive materials for ESD applications: an overview," Conformity, Volume 6, No. 99: 2001. pp 33-45.

Brian W Callen博士 Westaim Ambeon电子材料集团的高级科研人员。于1992年在Western Ontario大学获化学博士学位。在西安大略大学期间,其专业是镍表面的基本化学处理。1999年加入Westaim Ambeon前,在AMP公司的产品开发部门从事科研工作,主要研究电气连接应用的材料。布莱恩博士的联系电话为780-992-5054,电子邮箱为bcallen@westaim.com。

James Mah Westaim Ambeon的技术研究人员。他为Ambeon的技术开发实验室在导电合成橡胶的开发、精炼制作及测试方法上开展了广泛工作。

翻译: 岳慧 审核: 高本庆