

SiO₂包覆羰基铁粉电磁特性及吸波性能研究

刘晓彤, 曾元松, 韦国科, 尹贻超, 张 行, 高 路

(中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

[摘要] 通过正硅酸乙酯(TEOS)水解,在羰基铁表面包覆 SiO₂,对其进行表面改性,研究表面包覆时间对电磁特性和吸波性能的影响。采用 XRF、FT-IR 对样品的元素及化学键进行表征,使用 TEM 分析样品表面形貌,确定包覆层厚度。利用矢量网络分析仪对样品的电磁参数进行测量,研究其吸波性能。结果表明:羰基铁表面包覆层厚度约为 40~60nm,随包覆时间延长,包覆层厚度逐渐增加并致密;经模拟,包覆后同等厚度样品对电磁波的吸收峰向高频移动,频带宽度($R_L \leq -10\text{dB}$)明显增加;包覆 2h 样品,反射损耗最小,最佳反射损耗值为 -45.18dB ,展现出了良好的吸波性能。

关键词: 表面改性;羰基铁粉;正硅酸乙酯(TEOS);表面包覆;吸波性能

Study on Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of Carbonyl Iron Powder Coated by SiO₂

LIU Xiaotong, ZENG Yuansong, WEI Guoke, YIN Yichao, ZHANG Hang, GAO Lu

(AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

[ABSTRACT] In order to study the effect of surface coating time on electromagnetic properties and microwave absorbing properties, carbonyl iron was coated with SiO₂ by hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS). The elements and chemical bonds of the samples were characterized by XRF and FT-IR, and the surface morphology of the samples was analyzed by TEM to determine the thickness of the coating. The electromagnetic parameters were measured by a vector network analyzer to study its absorbing properties. The results show that the surface coating thickness is about 40–60nm. With the coating time prolonged, the thickness of the coating layer gradually increases. After simulation, the absorption peak of the electromagnetic wave after coating is moved to a high frequency, band width ($R_L \leq -10\text{dB}$) increases significantly. The sample coated for 2h has the smallest reflection loss, the lowest peak value is -45.18dB , which shows good absorbing performance.

Keywords: Surface modification; Carbonyl iron; Tetraethyl orthosilicate (TEOS); Surface coating; Microwave absorbing

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2019.22.082

近年来,电子技术飞速发展,电子设备及通信设施的广泛应用造成了严重的电磁污染,以及军事领域中的电磁隐身技术与导弹的微波制导中的需要,吸波材料受到广泛关注^[1]。发展介电和磁性复合吸波材料,可通过调节材料的电磁参数,改善阻抗匹配和衰减特性,提高吸波材料的综合性能^[2]。理想的吸波材料应同时具备良好的阻抗匹配条件和衰减特性:(1)尽量减少电磁波在涂层表面的反射,使吸波层的复介电常数和复磁导率尽量接近;(2)尽量提高吸波材料的介电常数虚部值和磁导率虚部值,使进入到吸波层内部的电磁波得到有效衰减^[3]。因此,如何降低金属磁性微粉吸收剂在特定频段下的复介电常数实部和虚部,减少涂层表面对入射电

磁波的反射,使入射电磁波尽可能进入涂层被吸收或衰减,一直都是吸波材料研究的热点。

羰基铁粉由 Fe(CO)₅ 等羰基铁化合物在预热的氮气中热分解,或者通过激光束直接照射高纯的 Fe(CO)₅ 等,在反应室中通过光敏剂引发其分解得到呈洋葱球层状结构的 α -Fe 粉^[4]。羰基铁粉具有较高的饱和磁化强度和微波频段磁导率,依靠磁损耗可达到较优异的吸波效果,是现阶段应用较为广泛的磁性吸收剂^[5-6]。谭延江^[7] 等使用乙烯基三甲氧基硅烷对羰基铁进行表面包覆,改性后粉体分散性增强,同时 ϵ' 、 ϵ'' 和 μ'' 都有不同程度的减小,当硅烷偶联剂用量为 2.0% 时,改性羰基铁粉的吸波性能最佳反射率可达 -37.7dB ,反射率小

于 -10dB 的频率带宽 4.8GHz 。Li^[8] 等使用 TEOS (正硅酸乙酯) 和 APTES (3-氨基丙基三乙氧基硅烷), 在羰基铁粉表面包覆 SiO_2 层, 通过引入 SiO_2 层提高了吸波性能的频宽和强度。包覆层厚度约为 $5\sim 10\text{nm}$, 与未包覆的样品相比, 包覆样品显示出改善的吸收性能。在 11GHz 时反射损耗最佳值为 -38.8dB , 频带宽度为 $8\sim 14\text{GHz}$ 。经过包覆后的金属磁性微粉吸收剂介电常数明显降低, 优化了材料的阻抗匹配, 使其吸收频宽和吸收性能都有明显改善^[9]。

本文使用 TEOS 对球形羰基铁表面进行包覆, 优化羰基铁粉电磁参数, 调节阻抗匹配特性, 从而在轻、薄的基础上提高吸波性能。

1 试验及方法

1.1 试验材料

试验所用原材料包括: 球形羰基铁粉(平均粒径 $1.66\mu\text{m}$)、TEOS (正硅酸乙酯, 阿拉丁, AR)、蒸馏水、无水乙醇、氨水。

1.2 试验步骤

取一洁净的三口烧瓶, 将 10g 羰基铁粉加入 60mL 乙醇、 10mL 蒸馏水与 1mL 氨水的混合溶液中, 超声分散 30min 。然后加入 TEOS (羰基铁粉质量的 5%) 搅拌反应。待均匀后将三口瓶移至 60°C 的恒温水浴中继续搅拌反应一定时间, 反应结束后将产物过滤, 用无水乙醇洗涤 3 次并烘干备用。

1.3 测试与表征

通过 XRF 测试, 测量样品中 Fe 与 Si 元素的含量比例, 同时对样品的红外光谱图进行表征分析以确定样品中含有的基团, 使用 TEM 对包覆前后样品表面进行观察。

将包覆前后的羰基铁粉与固体石蜡按质量比 $4:1$ 称量, 在石蜡融化状态下混合均匀, 之后用模具压制成为厚度为 $2\sim 3\text{mm}$ 的同轴圆环(外径 7.00mm , 内径 3.04mm), 用矢量网络分析仪在 $2\sim 18\text{GHz}$ 范围内测定其电磁参数, 再根据测定的电磁参数计算一定范围内试样的理论反射损耗。

2 结果与讨论

2.1 XRF测试

XRF (X 射线荧光光谱分析) 用于检测各种元素的种类及含量, 使用 XRF 对试验样品进行检测可确定样品中 Fe 与 Si 的元素含量, 而 Si 元素在样品中以 SiO_2 的形式存在。表 1 为不同包覆时间下的 XRF 结果: 未包覆样品中 Si 元素质量分数为 0.53% , 说明在原羰基铁粉样品中存在很少的 Si 元素, Si 元素可能来自于粉末

工业生产、运输、存放等过程中。而随着包覆时间的延长, TEOS 水解生成低聚硅氧烷中的 Si-OH 与羰基铁粉表面的 $-\text{OH}$ 不断结合, 使得样品中 Si 元素含量逐渐增大, 当包覆时间为 8h 时, Si 元素质量分数增加至 3.09% 。Si 元素的增加, 说明随着包覆时间的延长, 羰基铁粉表面包覆的 SiO_2 不断增加。

2.2 FT-IR测试

图 1 为不同包覆时间下的红外光谱图, 其中曲线 $a\sim e$ 分别代表包覆 0h 、 2h 、 4h 、 6h 以及 8h 红外光谱曲线。其中 2350cm^{-1} 处为 CO_2 产生的非对称伸缩振动峰, 由于在测试过程中仪器腔体并非完全密闭, 若测试过程中周围 CO_2 浓度高于扣除的环境背景 CO_2 浓度, 则该峰值向上, 反之则向下。在未包覆样品中, $1400\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 和 $3300\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰与 H-O-H 的弯曲振动有关^[8], 而在包覆样品中, 在 $1040\sim 1124\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 Si-O 键的伸缩振动引起的^[1], 说明经过包覆的羰基铁粉表面有 Si-O-Si 键存在。另一方面, 随着包覆时间的延长, 由曲线 a 到曲线 e , Si-O 峰逐渐明显, 说明样品中 $-\text{Si-O}-$ 链逐渐增加。

2.3 TEM测试

图 2 为使用透射电镜对包覆羰基铁粉全貌与局部观察, 其中图 2 (a) 和 (d) 对应为未经过包覆的羰基铁粉, 图 2 (b) 和 (e)、图 2 (c) 和 (f) 则分别对应包覆 2h

表 1 不同包覆时间下 XRF 结果(质量分数)

Table 1 XRF results under different coating time %

时间/h	Fe	Si
0 (未包覆)	99.47	0.53
2	98.82	1.18
4	97.71	2.29
6	97.52	2.48
8	96.91	3.09

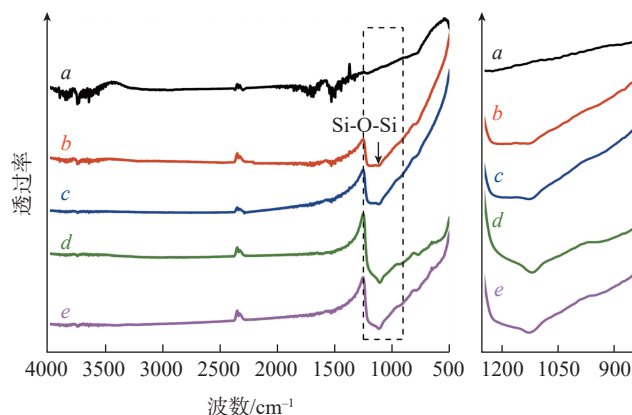


图 1 不同包覆时间下样品的红外光谱图

Fig.1 FT-IR of carbonyl iron with different coating time

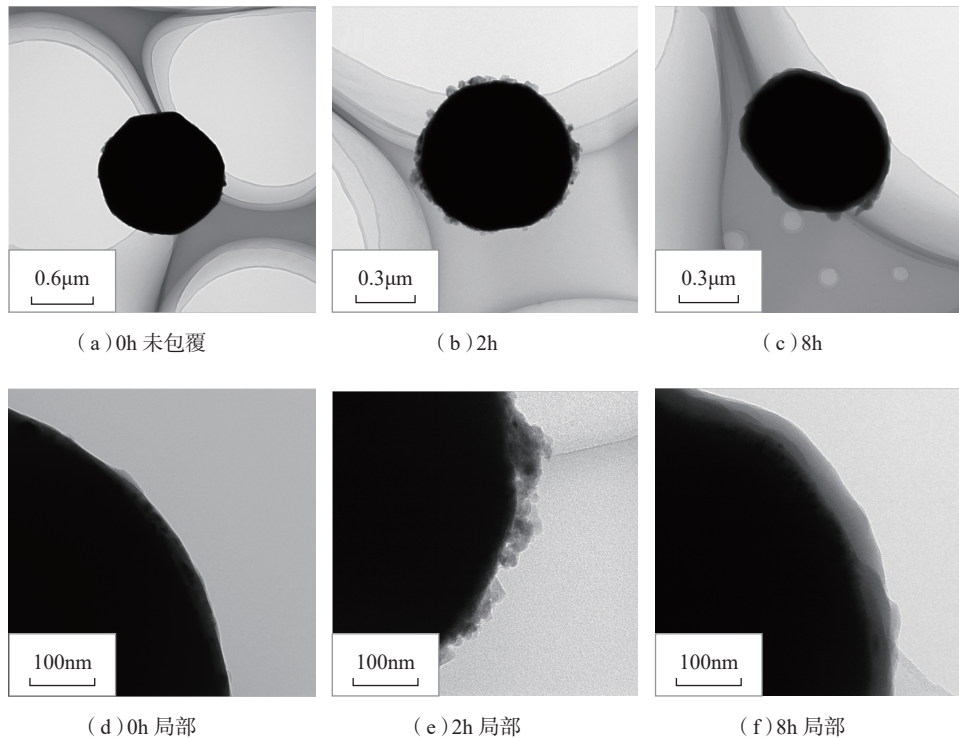


图2 不同包覆时间下羰基铁粉全貌与局部TEM图
Fig.2 TEM pictures of carbonyl iron powder under different coating time

与包覆 8h 样品。根据文献 [10] 所述,在未包覆的羰基铁粉表面存在极薄的氧化层。图 2 (a)与图 2 (d) 可以看到,未经过包覆的羰基铁粉表面较为光滑几乎无包覆物,但颗粒表面有极少量的附着物,该附着物也有可能是粉末中自带的微量 SiO₂,同时根据 XRF 分析,未包覆粉末中有 0.53% Si 元素,这与图 2 (a)和图 2 (d) 观察结果一致。而经过包覆的羰基铁粉表面与未包覆的有较大差别,包覆 2h 与 8h 样品 TEM 图像中可以清晰辨别出包覆层的存在,同时表现出较好的宏观分散性。包覆 2h (图 2 (b)、图 2 (e)) 样品表面包覆层厚度约 40nm,包覆层呈絮状分布在球形颗粒表面。而随着反应时间的延长,经过 8h 包覆的样品(图 2 (c)、图 2 (f)), 包覆层均匀且致密,包覆层厚度约 40~60nm。

2.4 电磁参数测试

图 3 与图 4 分别为不同包覆时间下介电常数和磁导率随频率变化曲线。由图 3 (a) 可以看出,未包覆羰基铁粉介电常数实部 ϵ' 在 7.5~8.5 范围内变化,包覆后 ϵ' 随包覆时间的延长逐渐降低,当包覆时间为 8h 时, ϵ' 最小,实部降低了约 30%,但包覆前后 ϵ' 变化趋势基本一致。

在 2~9GHz 频段内,包覆对介电常数虚部 ϵ'' 影响较小,而在 9~18GHz 频段内,包覆后羰基铁粉 ϵ'' 较包覆前则有一定程度减小(图 3 (b))。在 18GHz 时,包覆

8h 样品的 ϵ'' 较包覆前显著降低。大幅度降低磁性金属吸收剂介电常数的虚部,适当降低介电常数的实部可以提高磁性金属的吸波性能^[11]。

从图 4 可以看出,包覆前后复磁导率实部 μ' 与虚部 μ'' 随包覆时间变化并未发生较大变化。 μ' 在包覆前后降低不明显,而包覆 8h 样品 μ'' 较未包覆样品降低了 50% 左右。

2.5 吸波性能模拟计算

根据传输线理论,对单层复合材料,可以通过对电磁参数的处理与计算,得到在不同厚度下涂层的反射损耗^[12]。

$$R_L = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_0 = \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2)$$

式中,吸波材料的输入阻抗 Z_{in} 为:

$$Z_{in} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh(j \frac{2\pi f t}{c}) (\mu_r - \epsilon_r)^{1/2} \quad (3)$$

式中, μ_r 和 ϵ_r 分别表示为材料的相对磁导率和相对介电常数, $\mu_r = \mu' - j\mu''$, $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ 。其中 μ' 和 ϵ' 分别为材料的磁导率和介电常数实部,代表材料的储磁容量和储电容量; μ'' 代表磁导率的虚部即磁损耗; ϵ'' 代表介电电极化损耗值。

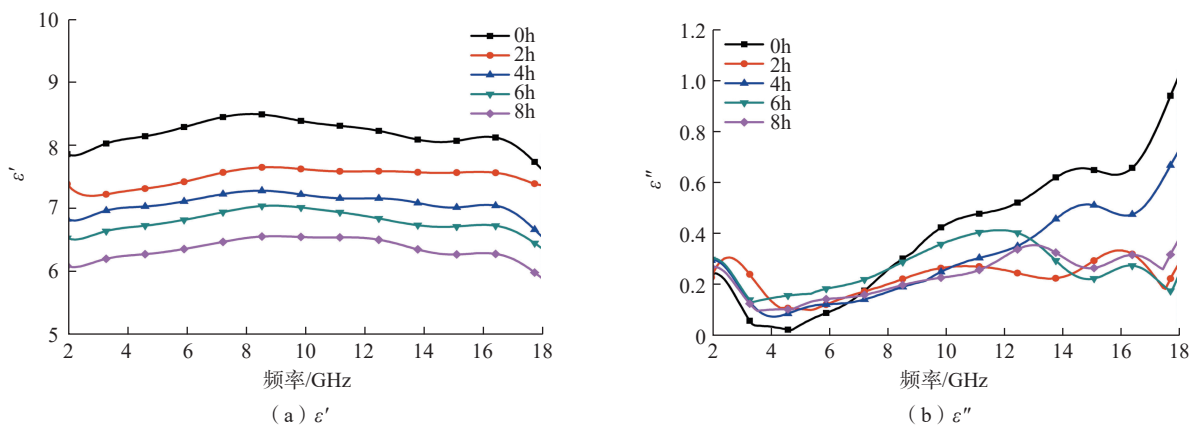


图3 不同包覆时间复介电常数随频率变化

Fig.3 Relative permittivity change under different coating time with frequency

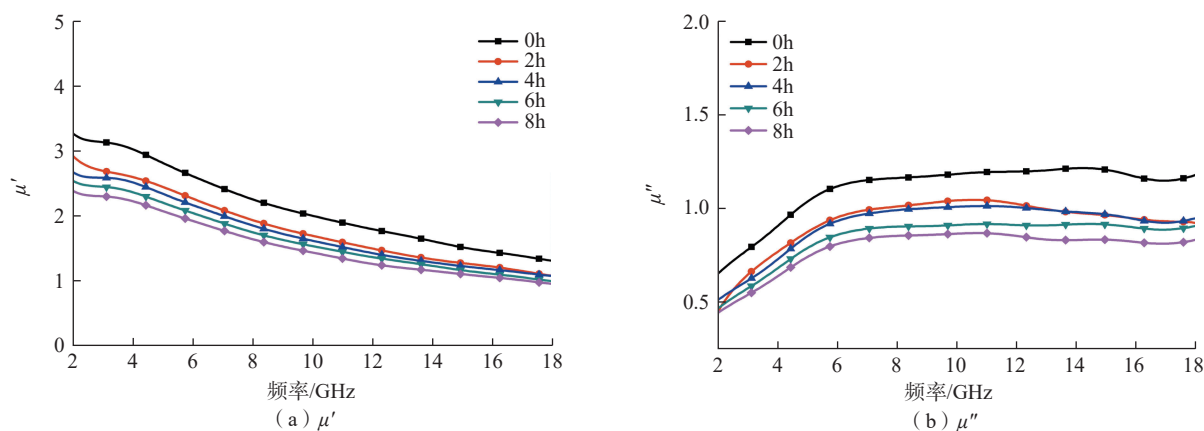


图4 不同包覆时间复磁导率随频率变化

Fig.4 Magnetic permeability change under different coating time with frequency

根据电磁波吸收机理,优异的电磁波吸收性能得益于磁性和介电性能间的协同效应,即需要良好的阻抗匹配性能。对于吸波材料,要求输入阻抗的值 $|Z_{in}/Z_0|$ 等于或者接近于 1.0,以实现电磁波在吸波材料表面不被反射而全部入射到吸波体的内部。

介电损耗和磁损耗作为吸波材料最主要的两种吸波损耗机制,可以分别用 $\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ 和 $\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$ 来表示,二者对吸波性能具有极其重要的意义。图 5 为各包覆时间下 $\tan\delta$ 曲线与 $|Z_{in}/Z_0|$ 曲线。

从图 5 (a) 和 (b) 可以看出,羰基铁粉在 2~18GHz 范围内主要以磁损耗为主。图 5 (a) 中,经过包覆后的羰基铁粉在 8~18GHz 范围内 $\tan\delta_\epsilon$ 值有所降低,而对于图 5 (b) 曲线,由于 SiO_2 包覆含量很小,故 $\tan\delta_\mu$ 变化很小。图 5 (c) 为 $|Z_{in}/Z_0|$ 曲线,包覆 SiO_2 对曲线变化趋势影响较小,包覆前后羰基铁粉在 $|Z_{in}/Z_0|=1$ 时对应频率略有降低,包覆少量的 SiO_2 对羰基铁粉的阻抗匹配

特性有一定影响。

从图 6 (a)~(c) 可以看出,涂层厚度与包覆对于吸波性能的影响很大,不仅改变在同一厚度下的吸收峰位置,也改变 $R_L \leq -10\text{dB}$ 的频带宽度。对于同一厚度不同包覆时间的样品,峰值随着包覆时间的增加向高频方向移动,模拟反射损耗曲线随频率变化的趋势基本保持“V”字形态,同时 $R_L \leq -10\text{dB}$ 时的对应频率也向高频方向移动,以此估计, $R_L \leq -10\text{dB}$ 的频带宽度也随包覆时间的延长而增加。而对于同一样品,在不同厚度下表现出不同的反射损耗性能,具体表现为:随着厚度的增加,峰值向低频方向移动,并且在厚度达到某一时刻,下峰值最大。在该厚度下,吸波涂层的阻抗匹配特征更佳,故而损耗峰强度也更强。

由于使用 TEOS 进行包覆,羰基铁粉的电磁参数发生改变,减少了吸波涂层的阻抗失配,使吸波涂层吸收带宽和吸收性能都有明显改善。图 6 (d) 是不同包覆

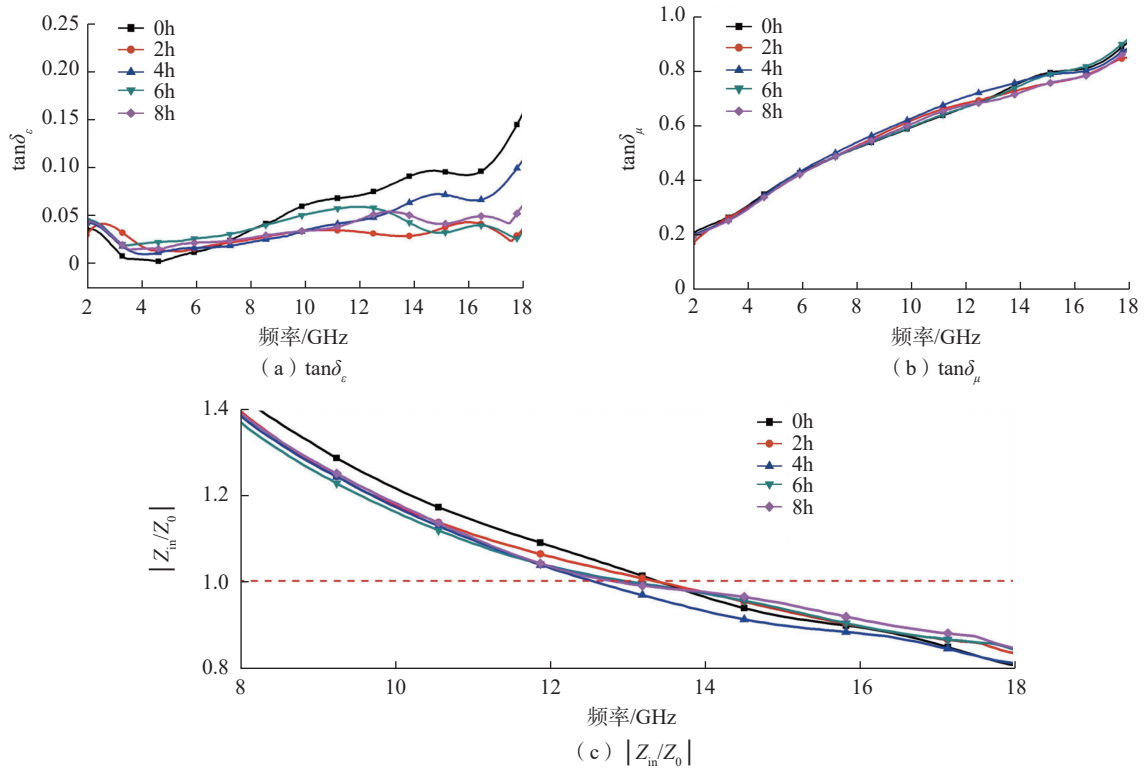


图5 $\tan\delta$ 与阻抗匹配特性
Fig.5 $\tan\delta$ and impedance matching curve

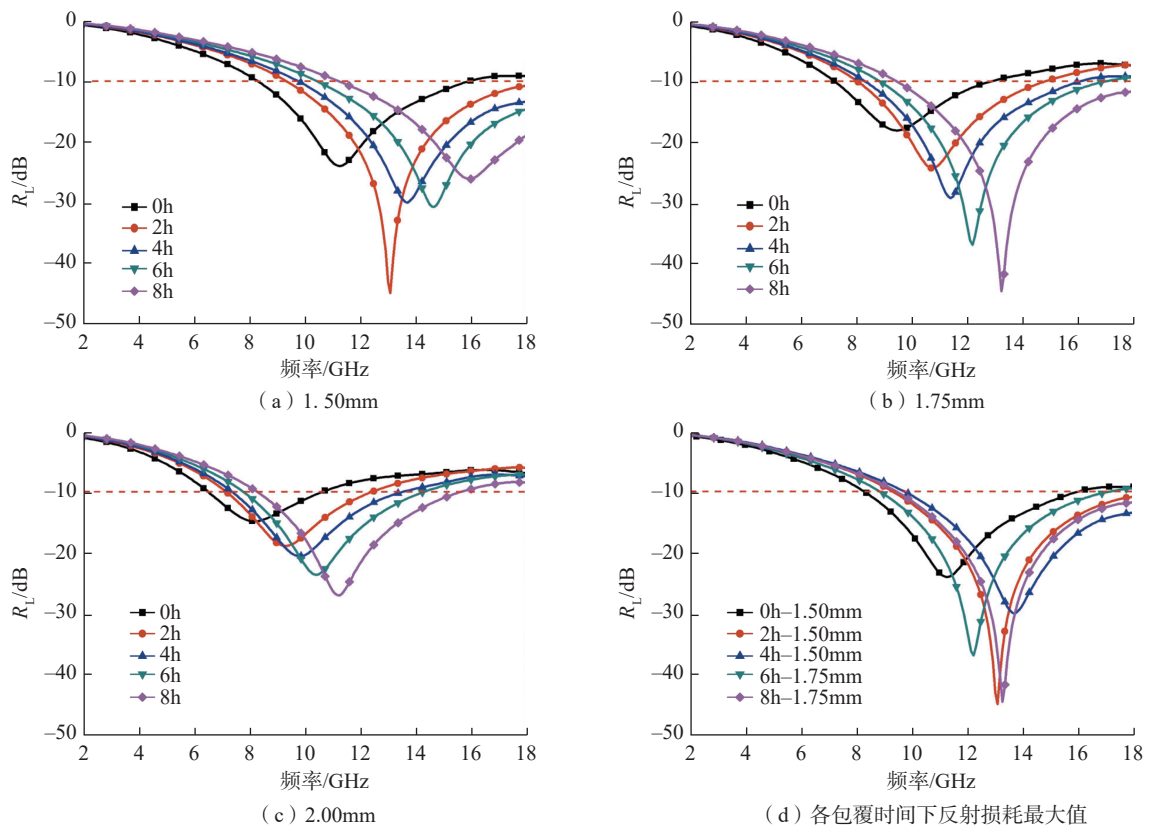


图6 不同涂层厚度和包覆时间的模拟反射损耗曲线
Fig.6 Simulated reflection loss under different coating thickness and coating time

时间下,取不同厚度时反射损耗的最大值,可以看出,包覆 2h 样品反射损耗值为 -45.18dB , 低于 -10dB (有效吸收达 90%) 的频宽超过 8.7GHz (9.3~18GHz), 展现出了良好的吸波性能。与之相近的 8h 样品,虽然反射损耗达到 -44.37dB ,但包覆时间更长,厚度更厚,不利于实际应用生产与减重。

3 结论

(1) 使用 TEOS 在羰基铁粉表面包覆可以显著减少颗粒团聚,提高颗粒的分散性。

(2) 随着包覆时间的增加,通过 TEM 可观察到颗粒表面包覆层逐渐增厚致密。包覆后,羰基铁粉的复介电常数实部、虚部和复磁导率虚部均有所降低,复磁导率实部下降不明显。

(3) 涂层厚度与包覆对于吸波性能的影响很大,同一包覆时间下,损耗峰随着涂层厚度增加向低频方向移动,同一厚度下,损耗峰随着包覆时间的增加而向高频方向移动,包覆后的羰基铁粉 $R_L \leq -10\text{dB}$ 带宽明显增加。在包覆 2h 时,反射损耗最小,峰值为 -45.18dB 。

参考文献

- [1] MALECKI P, KOLMAN K, PIGLOWSKI J, et al. Sol-gel method as a way of carbonyl iron powder surface modification for interaction improvement[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 226: 224–230.
- [2] 景红霞,李巧玲,叶云,等. 羰基铁/钛酸钡复合材料的制备及吸波性能[J]. *材料工程*, 2015, 43(7): 38–42.
- JING Hongxia, LI Qiaoling, YE Yun, et al. Preparation and microwave absorbing properties of $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{BaTiO}_3$ composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(7): 38–42.
- [3] 卿玉长,周万城,罗发,等. 羰基铁/环氧有机硅树脂涂层的吸波性能和力学性能研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(6): 1–4.
- QING Yuchang, ZHOU Wancheng, LUO Fa, et al. Microwave absorbing and mechanical properties of carbonyl iron/epoxy-silicone coating[J]. *Materials Review*, 2009, 23(6): 1–4.
- [4] 周影影,谢辉,周万城. 羰基铁粉抗氧化性能研究现状[J]. *材料导报*, 2018, 32(5): 749–754.
- ZHOU Yingying, XIE Hui, ZHOU Wancheng. Current research status of oxidation resistance of carbonyl iron powders[J]. *Materials Review*, 2018, 32(5): 749–754.
- [5] FUSHENG W, WENLIANG Z, HAIBO Y, et al. Microwave-absorbing properties of shape-optimized carbonyl iron particles with maximum microwave permeability[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2009, 404(20): 3567–3570.
- [6] QING Y, ZHOU W, LUO F, et al. Microwave-absorbing and mechanical properties of carbonyl-iron/epoxy-silicone resin coatings[J]. *Materials Review*, 2009, 32(1): 25–28.
- [7] 谭延江,邓爱明,吴茜,等. 硅烷偶联剂对羰基铁粉电磁性能的影响[J]. *表面技术*, 2010, 39(5): 68–71.

TAN Yanjiang, DENG Aiming WU Qian, et al. Effect of silane coupling agent on electromagnetic property of carbonyl iron powder[J]. *Surface Technology*, 2010, 39(5): 68–71.

[8] LI J. Impact of silica-coating on the microwave absorption properties of carbonyl iron powder[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2015, 393: 82–87.

[9] 谢建良,陆传林,邓龙江,等. 偶联剂包覆片状金属磁粉电磁特性研究[J]. *电子科技大学学报*, 2008, 37(2): 293–296.

XIE Jianliang, LU Chuanlin, DENG Longjiang, et al. Electromagnetic properties of flaky metal magnetic powder coated by coupling agent[J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2008, 37(2): 293–296.

[10] AHANGARAN F, HASSANZADEH A, NOURI S. Surface modification of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ microsphere by silane coupling agent[J]. *International Nano Letters*, 2013, 3(1): 23.

[11] IKAEV A M, MINGALYOV P G, LISICHKIN G V. Chemical modification of iron oxide surface with organosilicon and organophosphor-ouscompounds[J]. *Colloid Journal*, 2007, 69(6): 741–746.

[12] 孙新. 羰基铁粉及其复合材料的电磁性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.

SUN Xin. Electromagnetic properties of carbonyl iron powder and its composites research [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013.

通讯作者: 曾元松, 博士, 研究员, 主要研究方向为金属成形, E-mail: yszengnantes@yahoo.com。

(责编 大漠)

(上接第81页)

review of helical milling process[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2017, 120: 27–48.

[17] TSAO C C, HOCHENG H. Effects of exit back-up on delamination in drilling composite materials using a saw drill and a core drill[J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2005, 45(11): 1261–1270.

[18] 王共冬,周丽,种强,等. 碳纤维复合材料/铝合金叠层制孔工艺研究[J]. *科学技术与工程*, 2017(6): 157–162.

WANG Gongdong, ZHOU Li, ZHONG Qiang, et al. Technical investigation on drilling of CFRP/aluminum stack[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017(6): 157–162.

[19] 张厚江,陈五一,陈鼎昌. 碳纤维复合材料(CFRP)钻孔出口缺陷的研究[J]. *机械工程学报*, 2004, 40(7): 150–155.

ZHANG Houjiang, CHEN Wuyi, CHEN Dingchang. Investigation of the exit defects in drilling carbon fiber-reinforced plastic plates[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2004, 40(7): 150–155.

通讯作者: 康仁科, 博士, 教授, 研究方向为超精密加工及特种加工技术、难加工材料高效加工技术、数字化制造装备, E-mail: kangrk@dlut.edu.cn。

(责编 大漠)