

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.10.006

羰基铁粉形貌对吸波性能的影响

杨芾藜¹, 侯兴哲¹, 郑可¹, 杨平安², 余森²

(1. 国网重庆市电力公司电力科学研究院, 重庆 401123; 2. 重庆大学光电工程学院, 重庆 400044)

摘要: 由于羰基铁粉具有温度稳定性好、吸收频带宽、可设计性强等优点, 从而得到了广泛的研究与应用。对两种参数基本一致, 但形貌各异的羰基铁粉(球状和树枝状)进行了电磁吸波性能测试, 用以研究形貌对羰基铁粉电磁吸波性能的影响。实验结果表明, 形貌对羰基铁粉的电磁吸波性能有非常大的影响。相比于球状羰基铁粉, 树枝状羰基铁粉的最大反射损耗增加了 94%, 达到 -47.14 dB。同时, 对应于最大反射损耗的频率从球状羰基铁粉的 11.88 GHz 移动到树枝状羰基铁粉的 6.44 GHz。这是因为树枝状形貌有利于形成不连续网络、增加对入射微波的漫反射、还可以带来更多的界面电荷极化, 从而增强对电磁波的吸收强度。此外, 本研究表明各向异性结构是提高介电常数和介电损耗获得轻质宽带吸波剂的有效途径。

关键词: 羰基铁粉; 电磁吸波; 颗粒形貌

中图分类号: TB334

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2017)10-053-07

Effect of carbonyl iron powder morphology on the absorption properties of microwave

YANG Fuli¹, HOU Xingzhe¹, ZHENG Ke¹, YANG Pingan², YU Miao²

(1. Electric Power Research Institute, Chongqing Electric Power Corporation, State Grid, Chongqing 401123, P.R.China; 2. College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P.R.China)

Abstract: Because carbonyl iron powder (CIP) has the advantages of good temperature stability, wide absorption band and strong design ability, it has been widely studied and used. In this paper, the electromagnetic wave absorption properties of two kinds of carbonyl iron powder which have the same basic parameters but different morphologies (spherical and dendritic) have been tested to study the influence of morphology on the absorption properties of carbonyl iron powder. The experimental results show that the morphology of carbonyl iron powder has a great influence on the electromagnetic wave absorption performance. Compared to the spherical CIP, the maximum reflection loss (RL) of the dendritic CIP increases by 94%, reaching -47.14 dB. Moreover, the frequencies corresponding to the minimum RL values of absorption peaks shift from 11.88 GHz (spherical CIP) to 6.44 GHz (dendritic CIP). This is

收稿日期: 2017-02-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目基金 (No. 61203098); 国网重庆市电力公司电力科学研究院资助项目 (SGCQDK-00JS1500117)。

Supported by the National Natural Science Fund (61203098), the State Grid Electric Power Research Institute of Chongqing Electric Power Company (SGCQDK00JS1500117).

作者简介: 杨芾藜 (1987—), 男, 工程师, 主要从事计量器具可靠性、防窃电的研究, (E-mail) hcyfuli@163.com。

余森 (联系人), 男, 博士生导师, 主要从事智能复合材料的研究, (E-mail) yumiao@cqu.edu.cn。

because the dendritic morphology is conducive to form discontinuous network, increase the diffuse scattering of incident electromagnetic wave as well as form more interfacial charge polarization, resulting in enhancing the absorption intensity of electromagnetic wave. In addition, this study shows that the anisotropic structure is an effective way to improve the dielectric constant and dielectric loss, and obtain the absorber with the characteristics of wide absorption bandwidth and light weight.

Keywords: carbonyl iron powder; microwave absorption; particle morphology

随着通信技术的发展,避免电磁干扰和反电子侦查变得越来越重要,并且吸引了大量学者对电磁(EM)波吸收材料进行研究^[1-2],以获得低反射和高吸收的吸波材料,这类高性能电磁吸波材料在屏蔽隐形涂料和微波暗室等方面获得广泛应用^[3]。目前在众多吸波材料中,金属磁性材料非常适合吸收电磁波,因为其具有更高的斯诺克限制频率^[4]、高饱和磁化强度和在雷达波频率内较高的相对渗透率^[5-6]。然而,电磁波会激起金属磁性材料的磁化,从而带来涡流损耗导致吸收效率下降^[1]。这是使用金属磁性材料作为微波吸收剂的问题之一。此外,颗粒形状、结构和粒径对电磁吸波材料的微波吸收特性有决定性的影响^[7]。基于上述原因,特殊形貌的磁性颗粒吸引了众多学者的研究^[8]。特别地,由于不规则的金属磁性颗粒具有高各向异性和大饱和磁化强度,因而吸引了越来越多的关注。比如,李小莉等^[9]采用 MOCVD 法制得羰基多晶铁纤维,发现多晶铁纤维以较低的填充比、较薄的厚度就可获得较好的吸波效果。李晓光等^[8]采用球磨机,以球状羰基铁粉为原料制得片状羰基铁粉,实验结果表明:随着钢球平均直径的减小,羰基铁片状结构逐渐增多,片状尺寸增大,片层厚度变薄,电磁吸波性能提高。陈康华等^[10]采用铝基板阳极氧化-电沉积制备磁性铁纳米线阵列。电磁吸波性能实验测试表明,在厚度仅为几十微米时,铝基磁性铁纳米线阵列的最大反射衰减就可达-6.5dB。作为金属磁性材料,由于羰基铁粉具有温度稳定性好、吸收频带宽、可设计性强等优点而得到广泛的关注,并且是最常用的雷达吸收剂之一^[11-12]。虽然,有不少研究者对片状、线状等形貌羰基铁粉的电磁吸波性能进行了研究,并且发现各向异性形貌有利于提高羰基铁粉的电磁吸波性能。然而,之前的研究都是一维各向异性形貌,关于多维各向异性不规则形貌羰基铁粉的电磁吸波性能报道较少。因此,笔者选用球状和树枝状两种形貌的羰基铁粉进行测试、分析,以研究多维各向异性形貌对羰基铁粉电磁吸波性能的影响。

1 实验方法

本实验选用的球状和树枝状羰基铁粉购自四川成都锦淳金属材料有限公司,并利用 TESCAN MIRA3 FEG 扫描隧道显微镜(SEM)和铜 $K\alpha$ 辐射源的 X 射线衍射(XRD)对材料形貌进行观察。将质量分数为 60% 的球形和树枝形羰基铁粉分别与切片石蜡加热混合均匀,然后用模具压制为外径 7 mm,内径 3.04 mm,厚度 2.68 mm 的同轴环。采用同轴线法,利用安捷伦 N5234A 矢量网络分析仪及配件安捷伦空气线(85055-60001)在 2~18 GHz 频率范围内对样品的复介电常数 ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 和复磁导率 μ_r ($\mu_r = \mu' - j\mu''$) 进行测试。根据传输线理论,在给定厚度和频率的条件下,基于复介电常数和磁导率的测试数据,通常反射损耗 (R_L) 可以由下式^[13]计算:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \tan h \left(j \left(\frac{2\pi}{c} \right) f d \sqrt{\mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0} \right), \quad (1)$$

$$R_L = 20 \log | (Z_{in} - Z_0) / Z_{in} + Z_0 |, \quad (2)$$

式中: Z_0 为自由空间的阻抗; Z_{in} 为自由空间和材料界面之间的归一化输入阻抗; c 为光速; f 为微波的频率; d 为吸收材料的厚度。

2 实验结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

球状与树枝状羰基铁粉的扫描电镜(SEM)图和 XRD 图如图 1 所示。从图 1(a)、(b) 可以看到树枝状羰基铁粉的平均粒径为 5 μm 左右,呈不规则的多枝状,交叉重叠,同时颗粒之间有很多间隙,从而使得树枝状羰基铁粉有较大的比表面积和较小的密度。从图 1(c) 可以看到球状羰基铁粉为典型的球形,平均粒径为

3~4 μm 。如图 1(d)所示为树枝状和球状羰基铁粉的 XRD 图。他们的峰位于 $2\theta=44.79^\circ, 66.28^\circ$ 和 82.42° , 并且对应于(110), (200)和(211)面,这与体心立方(bcc)Fe 晶体有很好的匹配。此外,树枝状羰基铁粉的(110)面峰显著增加,说明优先生长方向是沿着[110]方向。

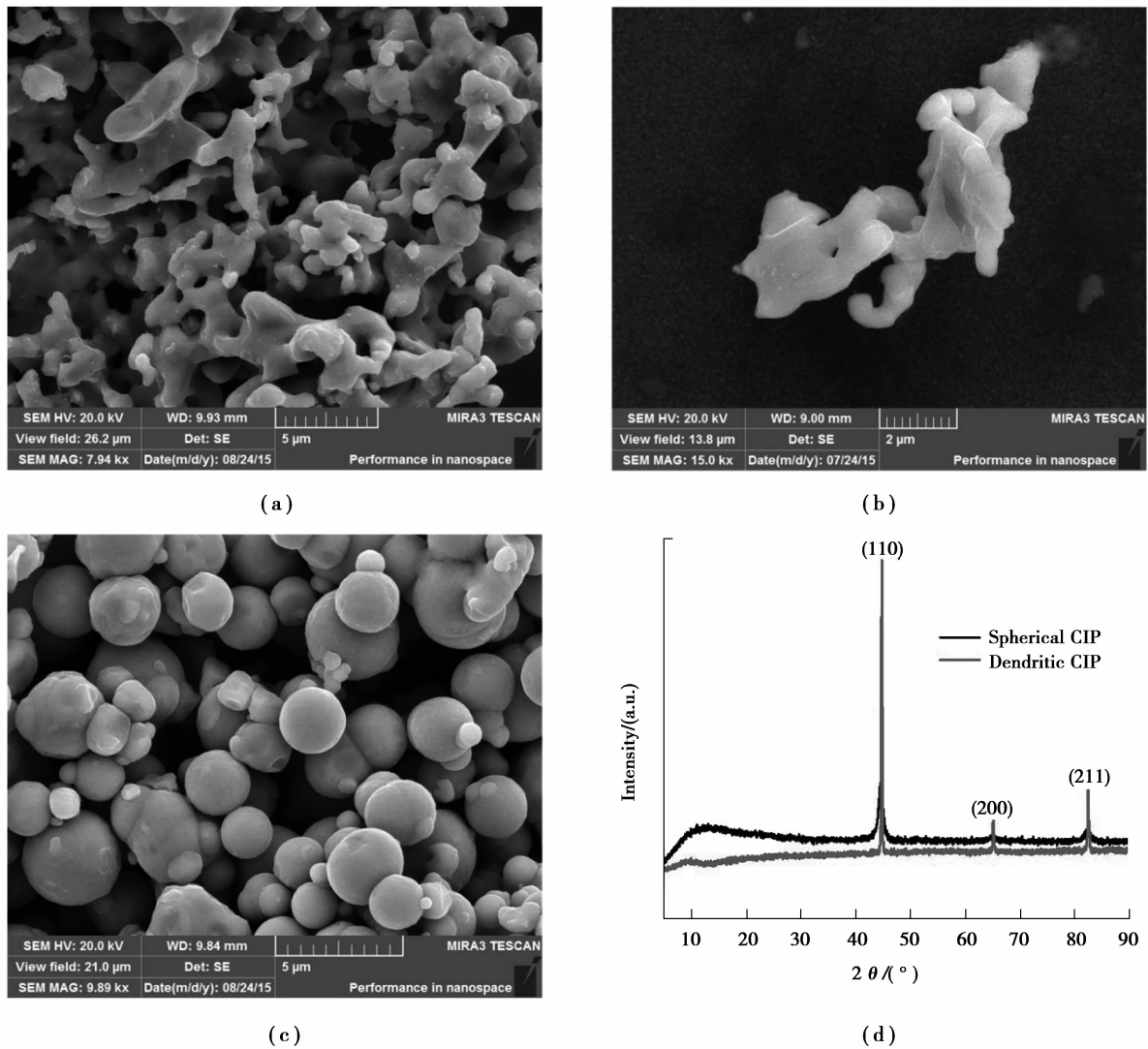


图 1 (a)、(b)树枝状羰基铁粉的 SEM 图;(c)球状羰基铁粉的 SEM 图;(d)球状和树枝状羰基铁粉的 XRD 谱图

Fig.1 (a)、(b)The SEM micrographs of dendritic CIP in different magnifications;(c)The SEM micrographs of spherical CIP;(d)The XRD patterns of the dendritic CIP and spherical CIP

2.2 微波电磁参数和微波吸收性能的研究

树枝状和球状羰基铁粉的复介电常数随频率的变化如图 2(a)所示。可以看到球状羰基铁粉的实部(ϵ')和虚部(ϵ'')在 2~18 GHz 内几乎保持不变。在 2~9 GHz 内树枝状羰基铁粉与球状羰基铁粉有一样的趋势,但是在 9 GHz 以上有一些波动。众所周知,极化现象会导致空间电荷和金属绝缘复合材料的偶极子极化^[14]。由于表面存在很多细小的枝桠,随着频率的增加,在树枝状羰基铁粉和石蜡构成的金属绝缘复合材料中偶极极化占主导^[15]。此外,由点效应和偏振中心引起的电子自旋和电荷极化^[16]也许会对树枝状羰基铁粉的介电常数响应产生深远的影响,因此,复介电常数为 9 GHz 时产生了一些波动。同时,实部(ϵ')对应于电磁能量的存储能力,虚部(ϵ'')代表介电损耗能力^[17]。从图 2(a)可以看到,相比于球状羰基铁粉,在测试频段树枝状羰基铁粉的实部(ϵ')和虚部(ϵ'')相对更大。这说明形貌的变化会带来不同的介质损耗属性。先前的研究显示随着频率的变化界面之间的极化滞后会产生介电损耗^[18]。而树枝状羰基铁粉的复杂界面比球状的更多,因此,具有更好的介电损耗特性。

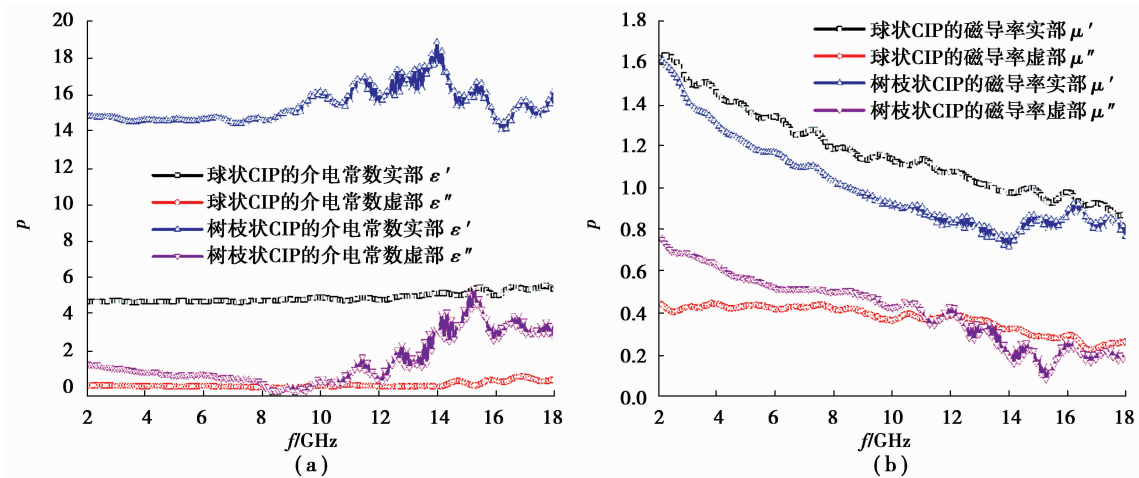


图 2 (a) 相对复介电常数实部(ϵ')和虚部(ϵ'')随频率的变化; (b) 相对复磁导率实部(μ')和虚部(μ'')随频率的变化
Fig.2 (a) Frequency dependence of relative complex permittivity real part (ϵ') and imaginary part (ϵ''); (b) Frequency dependence of relative complex permeability real part (μ') and imaginary part (μ'')

树枝状和球状羰基铁粉的相对复磁导率实部(μ')和虚部(μ'')随频率变化的函数绘制于图 2(b)。由图可看出,其复磁导率随频率的增加而下降,即树枝状羰基铁粉的实部(μ')和虚部(μ'')分别从 1.62 下降到 0.763 和从 0.77 下降到 0.20,球状羰基铁粉对应的值分别从 1.639 下降到 0.87 和从 0.44 下降到 0.26。这一趋势意味着树枝状羰基铁粉和球状羰基铁粉的磁共振频率低于 2 GHz^[1]。一般地,电磁吸波材料对电磁波的磁损耗由磁导率的虚部决定,并且主要来自于几个因素,即畴壁位移、磁滞、涡流损耗和自然共振^[19]。畴壁位移只在多域磁性材料中产生并且通常在 1~100 MHz 范围出现^[20]。滞后来源于不可逆转的磁化并且在弱外加磁场下可以忽略不计^[21],涡流损耗与金属颗粒的直径 d 和电导率 σ 有关。大致可以表达为 $\mu'' \approx 2\pi\mu_0 (\mu')^2 \sigma d^2 f/3$, 这里 μ_0 是真空磁导率。如果磁损耗仅仅来自于涡流损耗,那么 $C_0 = \mu''(\mu') - 2f^{-1}$ 值应该随着频率的变化保持恒定^[14]。如图 3 所示,随着频率的增加树枝状和球状羰基铁粉的 $\mu''(\mu') - 2f^{-1}$ 值显著下降。因此,涡流对其磁导率的影响可以忽略。由以上分析可知,树枝状羰基铁粉和球状羰基铁粉的磁损耗主要来自自然共振。

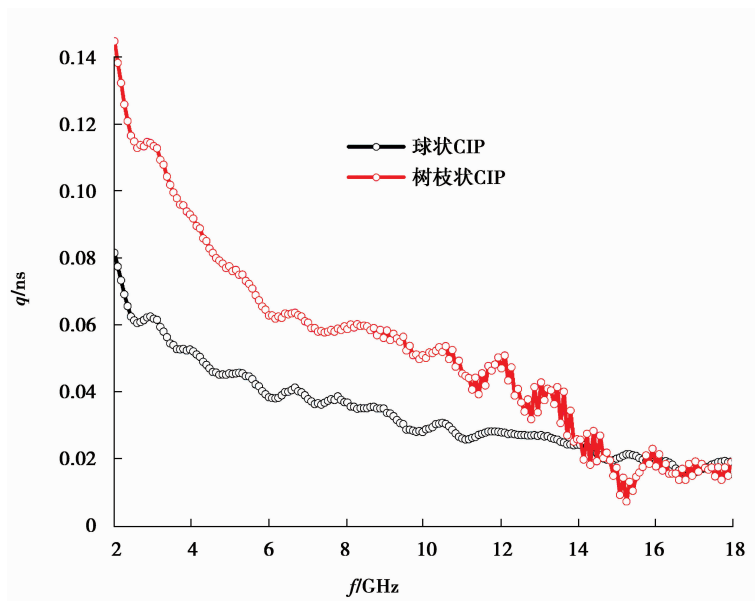


图 3 树枝状和球状羰基铁粉的 $q(\mu''(\mu') - 2f^{-1})$ 值在 2~18 GHz 内随频率的变化
Fig.3 Values of $q(\mu''(\mu') - 2f^{-1})$ for dendritic CIP and spherical CIP in the frequency range 2~18 GHz

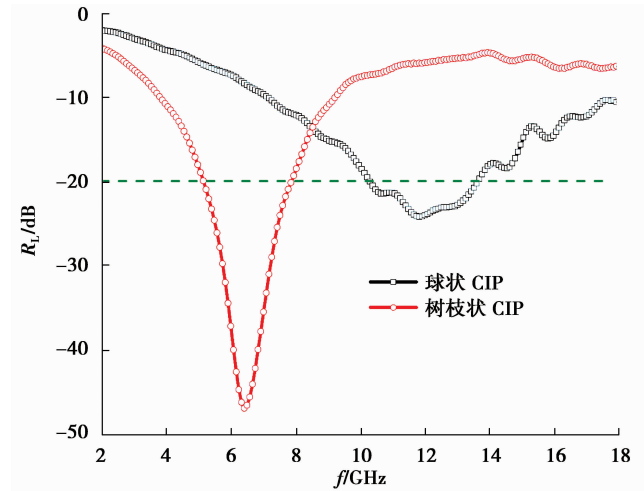


图 4 厚度为 2.68 mm 的球状和树枝状羰基铁粉的微波吸收特性

Fig.4 Microwave absorbing characteristics of dendritic CIP and spherical CIP at the thickness of 2.68 mm

树枝状和球状羰基铁粉的反射损耗(R_L)能力如图 4 所示。可以看到形貌对羰基铁粉的反射损耗有非常大的影响。它们的最小反射值分别为 -24.30 dB(球状)和 -47.14 dB(树枝状),并且对应于最小 R_L 值的频率为 11.88 GHz(球状)和 6.44 GHz(树枝状),说明不同形貌的颗粒可以用在不同的微波吸收频段。 R_L 值小于 -20 dB(对应于 99% 的微波吸收)是电磁波吸收剂在实际应用中需要达到的目标值。本研究中球状与树枝状羰基铁粉小于 -20 dB 的有效 R_L 分别位于 $10.35 \sim 13.67$ GHz 带宽为 3.32 GHz、 $5.08 \sim 7.97$ GHz 带宽为 2.89 GHz。这些结果表明,相比于球状,树枝状羰基铁粉展现出更强的电磁波吸收能力。

相比于树枝状羰基铁粉,在球状羰基铁粉表面没有细小的枝桠,相关的界面比树枝状羰基铁粉少很多。因此,影响微波吸收的一些因素,比如由电荷集中带来的多极和复合材料的多界面引起的耗散可以被忽略。同时,根据传输线理论,高的衰减系数对于取得好的电磁波吸收效果至关重要^[22]。对于进入吸波体内部的电磁波的衰减常数计算公式^[23]如下:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \pi f}{c} \times \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2}} \quad (3)$$

树枝状和球状羰基铁粉的衰减系数如图 5 所示,可以看到在 $2 \sim 18$ GHz 内,树枝状羰基铁粉的衰减系数都比球状羰基铁粉高,这是树枝状羰基铁粉比球状羰基铁粉具有更好反射损耗的重要因素。

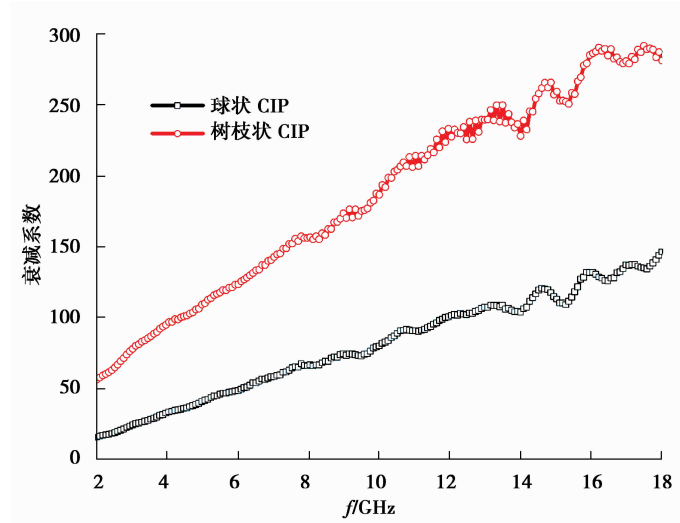


图 5 球状和树枝状羰基铁粉的衰减系数

Fig.5 Attenuation constant of dendritic CIP and spherical CIP

3 结 论

采用球状和树枝状两种羰基铁粉研究多维各向异性形貌对羰基铁粉电磁吸波性能的影响。相比于球状羰基铁粉,树枝状羰基铁粉的微波吸收峰向较低的频率移动并且最优反射损耗(R_L)值增加超过 94%。而在 2~18 GHz 范围内 -20 dB 衰减的范围基本差不多。它表明树枝状羰基铁粉具有更好的电磁吸收效果和更低的吸收频带,以增加羰基铁粉的多维各向异性有利于其电磁吸波性能。

参考文献:

- [1] Sugimoto S, Maeda T, Book D, et al. GHz microwave absorption of a fine α -Fe structure produced by the disproportionation of Sm₂Fe₁₇ in hydrogen[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330-332(330): 301-306.
- [2] Zhang J, Feng Y, Qiu T, et al. Preparation and characterization of carbonyl iron powder_millable polyurethane elastomer microwave absorbing patch[J]. Polymer Composites, 2014, 35(7): 1318-1324.
- [3] Yang R B, Liang W F, Lou C W, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of magnetic stainless steel powder in 2-18 GHz[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(7): 233.
- [4] Snoek J L. Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s[J]. Physica, 1948, 14(4): 207-217.
- [5] Cheng Y L, Dai J M, Wu D J, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of carbonyl iron/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ composites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322(1): 97-101.
- [6] 王轩, 朱冬梅, 向耿, 等. 羰基铁吸收剂的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(12): 17-21.
WANG Xuan, ZHU Dongmei, XIANG Geng, et al. The research progress of carbonyl iron absorption absorbent[J]. Mater Rev: Rev, 2014, 28(12): 17-21. (in Chinese)
- [7] Liu X G, Geng D Y, Zhang Z D. Microwave-absorption properties of FeCo microspheres self-assembled by Al₂O₃-coated FeCo nanocapsules[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(24): 243110.
- [8] 李晓光, 吕华良, 姬广斌, 等. 球磨钢珠配比片状羰基铁粉吸波性能影响的研究[J]. 航空材料学报, 2013, 33(5): 46-53.
LI Xiaoguang, LV Hualiang, JI Guangbin, et al. The effect of ball milling ratio on absorbing performance of the flaky carbonyl iron powder[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(5): 46-53. (in Chinese)
- [9] 李小莉, 贾虎生. 羰基多晶铁纤维吸波性能的研究[J]. 材料工程, 2007(3): 14-17.
LI Xiaoli, JIA Husheng. The research of microwave absorbing properties of carbonyl iron fiber[J]. Journal of Materials Engineering, 2007(3): 14-17. (in Chinese)
- [10] 陈康华, 范令强, 李金镭, 等. 铝基磁性铁纳米线阵列吸波材料的制备与吸波性能[J]. 功能材料, 2006(9): 1386-1388.
CHEN Kanghua, FAN Lingqiang, LI Jinlei, et al. The preparation of aluminum iron nanowire arrays absorption materials and microwave absorbing properties[J]. Functional Materials, 2006, 37(9): 1386-1388. (in Chinese)
- [11] 刘飏, 官建国, 王琦, 等. 核壳型铁钴复合材料的制备及其微波吸收性能的研究[J]. 功能材料, 2005(1): 133-135.
LIU Biao, GUAN Jianguo, WANG Qi, et al. Preparation and microwave absorption properties of iron-cobalt core-shell composites[J]. Functional Materials, 2005, 36(1): 133-135. (in Chinese)
- [12] 周影影, 周万城, 罗发, 等. 羰基铁粉吸波涂层的吸波原理及应用[J]. 材料导报, 2013, 27(7): 122-126.
ZHOU Yingying, ZHOU Wancheng, LUO Fa, et al. Principle and application of microwave absorbing coating of carbonyl iron powder[J]. Mater Rev: Rev, 2013, 27(7): 122-126. (in Chinese)
- [13] Shi X, Cao M, Yuan J, et al. Dual nonlinear dielectric resonance and nesting microwave absorption peaks of hollow cobalt nanochains composites with negative permeability[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(16): 477.
- [14] Lu B, Dong X L, Huang H, et al. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanopar-

- ticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(6): 1106-1111.
- [15] Ma F, Qin Y, Li Y. Enhanced microwave performance of cobalt nanoflakes with strong shape anisotropy[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(20): 3262.
- [16] Che R C, Peng L M, Duan X F, et al. Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes[J]. Advanced Materials, 2004, 16(5): 401-405.
- [17] 童国秀,官建国,张五一,等. 纳米铁纤维与羰基铁粉共混制备轻质宽带吸波涂层材料[J]. 金属学报, 2008, 44(8): 1001-1005.
TONG Guoxiu, GUAN Jianguo, ZHANG Wuyi, et al. Preparation of light absorbing broadband absorbing coating materials by nano iron fiber and carbonyl iron powder[J]. Journal of Metals, 2008, 44(8): 1001-1005. (in Chinese)
- [18] Zhuo R F, Feng H T, Chen J T, et al. Multistep synthesis, growth mechanism, optical, and microwave absorption properties of ZnO dendritic nanostructures[J]. The Journal of Physical Chemistry C 2008, 112(31): 11767-11775.
- [19] Zhang X F, Dong X L, Huang H, et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(5): 053115.
- [20] Westphal W B, Von Hippel A, Miles P A. Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors[J]. Reviews of Modern Physics, 1957, 29(3): 279-307.
- [21] Wu M, Zhang Y D, Hui S, et al. Microwave magnetic properties of Co₅₀/(SiO₂)₅₀ nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(23): 4404-4406.
- [22] Zhao B, Shao G, Fan B, et al. Facile synthesis and enhanced microwave absorption properties of novel hierarchical heterostructures based on a Ni microsphere-CuO nano-rice core-shell composite[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 17(8): 6044-52.
- [23] Lu B, Huang H, Dong X L, et al. Influence of alloy components on electromagnetic characteristics of core/shell-type Fe-Ni nanoparticles[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(11): 114313.

(编辑 王维朗)