

碳纤维表面 α -Fe 的 MOCVD 生长制备及吸波性能研究

刘 渊, 刘祥萱, 陈 鑫, 王煊军

(第二炮兵工程大学 603 教研室, 西安 710025)

摘 要: 以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为前驱体, 通过金属有机化学气相沉积(MOCVD)工艺在碳纤维(CF)表面沉积连续 α -Fe 膜, 从而制得 CF@Fe 复合材料。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和矢量网络分析仪对粉末的结构及电磁性能进行表征, 并对其吸波性能进行研究。结果表明: 碳纤维表面沉积的膜层为纯 α -Fe 相, 厚度约为 $0.7\ \mu\text{m}$, 沉积薄膜比较均匀完整地覆盖在碳纤维表面, 没有裂纹、孔洞等明显缺陷; 碳纤维表面沉积 α -Fe 膜后, 其电磁性能发生了明显改变, 吸波能力有了较好改善; 利用测得的同轴环样品的电磁参数, 模拟计算出 CF 及 CF@Fe 涂层在厚度 $d=2\ \text{mm}$ 条件下的反射率曲线, 可以看出, 沉积连续 α -Fe 膜后使得样品的吸收峰向高频移动, 最小反射率峰值减小, 小于 $-10\ \text{dB}$ 的频宽增加 $4.2\ \text{GHz}$ 。

关 键 词: 羰基铁; 金属有机化学气相沉积; 碳纤维; 吸波性能

中图分类号: TB383; TM277 文献标识码: A

Preparation by MOCVD and Microwave Absorbing Properties of CF@Fe

LIU Yuan, LIU Xiang-Xuan, CHEN Xin, WANG Xuan-Jun

(1. No. 603 Faculty, Xi'an Research Institute of High Technology, Xi'an 710025, China)

Abstract: The CF@Fe composites were prepared by depositing precursor $\text{Fe}(\text{CO})_5$ on carbon fiber (CF) to form continuous α -Fe film through metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) process. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and a vector network analyzer were used to characterize the structure and electromagnetic properties of the powder and to study absorbing properties. The results showed that the film layer deposited on the surface of carbon fibers was pure α -Fe phase, at about $0.7\ \mu\text{m}$ in thickness. After being deposited by consecutive α -Fe film, the CF electromagnetic properties changed significantly with the absorbing capacity being improved. By using electromagnetic parameters of the coaxial ring samples, the reflectance curves of the CF and CF@Fe coating at thickness of $2\ \text{mm}$ were calculated. The curves showed that absorption peak of the samples deposited by the consecutive α -Fe film moved to the high frequency, the value of the minimum reflection peak reduced, and the bandwidth (less than $-10\ \text{dB}$) increased $4.2\ \text{GHz}$.

Key words: carbonyl iron; metal organic chemical vapor deposition; carbon fiber; microwave absorb

根据目前吸波材料的发展状况, 一种类型的材料很难满足隐身技术所提出的“薄、宽、轻、强”的综合要求, 多种材料之间的优势互补复合已成为吸波材料研究的重点方向。碳纤维(CF)复合材料具

有密度低、强度高、弹性模量大等优势, 但是 CF 是电阻型损耗材料, 不具有磁性, 单独使用时其吸收带宽较窄, 为提高其吸波性能, 还应使其兼具磁损耗^[1-3]。同时为了进一步改善碳纤维的性能, 提高

收稿日期: 2013-03-16; 收到修改稿日期: 2013-05-10

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2011JQ2007) Shaan Xi Natural Science Foundation (2011JQ2007)

作者简介: 刘 渊(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: liuyuanbixue@163.com

通讯作者: 刘祥萱, 教授. E-mail: xiangxuanstudy@sina.cn

磁导率、电导率, 增强电磁波的散射和吸收能力, 充分发挥其优异的力学、电学性能, 通常需对其进行表面金属化处理^[4]。

目前广泛采用的碳纤维表面处理方法主要有电镀和化学镀等工艺, 在碳纤维表面镀覆一层金属或金属化合物膜, 以此充分发挥碳纤维增强体在复合材料中的作用。化学镀工艺中碳纤维一般要经过复杂的敏化、活化等处理, 成本高、镀覆速度慢、时间长、镀覆过程中容易引入其它杂质元素(如磷元素), 很难获得纯镀层^[5-7]。电镀工艺存在碳纤维预处理复杂, 镀液繁多、需要制作电极等缺点^[8-9]。相比之下, 金属有机化学气相沉积(MOCVD, Metal Organic Chemical Vapor Deposition)是选用金属有机化合物为物源进行化学气相沉积的一项新技术, 具有沉积温度低、沉积速度快、沉积灵活性强、合成材料的成分可控等优点。通过对工艺参数的控制, 还可精确控制壳层生长的厚度、组成和掺杂^[10-11]。因此, MOCVD 技术日益受到人们的广泛重视。

已有研究报道将碳材料(碳纤维和碳纳米管)与铁粉或 α -Fe 纳米线复合, 从而有效地改善了碳材料的电磁性能, 取得良好的吸波效果^[12-14]。借鉴上述思路, 本研究采用 MOCVD 法在碳纤维表面生长 α -Fe。即以高纯 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为原料, 高纯 N_2 为载气, 用 MOCVD 工艺在碳纤维表面进行 α -Fe 薄膜生长沉积, 并研究了所沉积的 $\text{CF}@\text{Fe}$ 复合材料的微观结构、电磁性能及吸波性能, 以期为国内外同行提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 试验原料

碳纤维为日本产 T300-1k(单丝直径 6.5 μm , 1000 根/束), 由江苏森友公司提供。试验用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 由陕西兴化炭基铁粉厂生产, 纯度 99.9%; 市售 N_2 的纯度为 99.99%; 浓硝酸(分析纯, $d=1.37 \text{ g/mL}$), 西安化学试剂厂; 浓硫酸(分析纯, $d=1.84 \text{ g/mL}$), 西安化学试剂厂; 氢氧化钠(分析纯), 西安三浦精细化工厂。

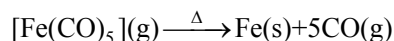
1.1.2 碳纤维的预处理

试验中购买的碳纤维表面存在大量工业用胶膜等物质, 只有经过一定的表面预处理过程去除碳纤维表面的胶质才能得到沉积膜层较好的复合碳纤维。对碳纤维进行如下处理: (1)去胶除油。在真空管式炉内 N_2 氛围保护下, 灼烧温度 420 $^{\circ}\text{C}$, 灼烧时间 25 min。然后将高温灼烧后的碳纤维置于浓度为

10%的 NaOH 溶液中浸泡 5 min 以除去碳纤维表面的油渍; (2)粗化。在室温条件下, 将 HNO_3 和 H_2SO_4 按照体积比 1:1 混合后, 投入碳纤维, 粗化时间控制在 10 min。(3)中和水洗。将经粗化处理后的碳纤维放入 10%的 NaOH 溶液中, 在室温下浸泡 3 min, 以中和方法去除粗化时残留在其表面上的酸根离子。取出后用去离子水清洗, 置于恒温干燥箱内烘干待用(60 $^{\circ}\text{C}$)。

1.1.3 MOCVD 工艺步骤

α -Fe 在碳纤维表面生长的 MOCVD 法原理为:



实验过程如下: 将 1 g 预处理后的 CF 分散缠绕在支架上和 15 mL $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分别加入到反应器和蒸发器中, 接通 N_2 , 将管路中的空气全部吹出, 关闭气源, 同时关闭反应器和蒸发器之间的阀门。将 CF 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 加热到 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 时打开反应器和蒸发器之间的阀门, 同时氮气源以 30 mL/min 的流量将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气吹入到反应器中。 N_2 的流量大小通过气体流量计控制; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 采用 HH-SA 数显恒温油浴锅加热, 气态 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 进入反应器之前的管路都包覆有一层保温套, 防止气态的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在低温处凝结, 造成管路不畅。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气吹入时间为 30 min, 最后样品在 N_2 保护下冷却、收集。

1.2 粉体表征

采用 Rigaku D/max-2400X 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析(Cu 靶, K_{α} 射线, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 靶电压 40 kV, 靶电流 100 mA, 步进扫描, 步长 0.02 $^{\circ}$, 扫描速率 15 $^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围 15 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$); 使用 VEGA II XMU INCN 型扫描电子显微镜(SEM)研究碳纤维表面及截面膜层形貌; 使用 HP-8720ES 型矢量网络分析仪, 用同轴法测量电磁参数。

电磁参数测试样品的制备过程如下: 分别称量所需的基体石蜡和吸波剂(CF 和 $\text{CF}@\text{Fe}$, 将 CF 和 $\text{CF}@\text{Fe}$ 切成 2 mm 左右, 质量分数为 4%), 将吸波剂加入到熔融的石蜡中并充分搅拌, 冷却后用研钵研磨, 再熔融搅拌, 冷却研磨, 以上步骤反复 3~4 次, 以使吸波剂与石蜡均匀混合; 再加入适量酒精, 在高速乳化机中剪切分散, 然后蒸干, 研磨成粉末, 压制成外径为 7 mm、内径为 3 mm、长度为 2~5 mm 的圆形同轴试样。

2 实验结果及分析

2.1 XRD 分析

图 1 为 MOCVD 法制备的碳纤维表面 Fe 涂层的 XRD 图谱。由谱线显示 X 射线衍射强度 2 θ

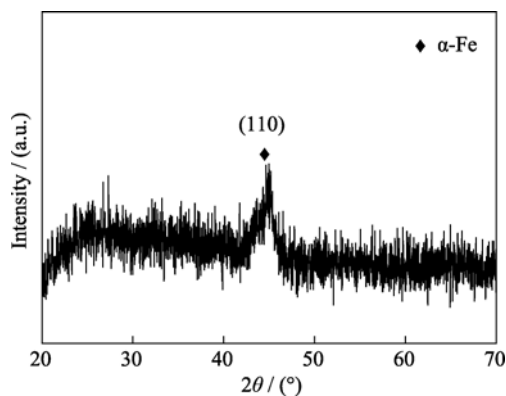


图 1 CF@Fe 样品的 XRD 图谱
Fig.1 The XRD pattern of CF@Fe

在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 范围内有一个“馒头峰”，为 C 的衍射峰，说明 Fe 涂层的厚度较薄； $40^\circ\sim 50^\circ$ 范围内有一个衍射峰，衍射峰宽化，说明晶粒细小。谱线在 $2\theta=44.8^\circ$ 处出现了明显的 α -Fe 特征峰，生长方向为(110)，表明复合物中含有 α -Fe。

2.2 SEM 分析

图 2 为实验中制备的沉积 α -Fe 薄膜后的碳纤维

SEM 图像，图 2(a)为表面形貌，图 2(b)为截面形貌。由图 2(a)可见，沉积薄膜比较均匀完整地覆盖在碳纤维表面，没有裂纹、孔洞等明显缺陷。除此之外，在沉积后的碳纤维表面可观察到少量的小球状粒子；这可能是由于少量碳纤维在表面预处理时分散性不好，导致表面曲率半径较大，沉积层法向方向上的沉积速度大于切向方向上的沉积速度所致。由图 2(b)可见， α -Fe 薄膜厚度约 $0.7\ \mu\text{m}$ ，厚度较薄，这与 XRD 的分析结果相一致。

2.3 电磁参数分析

图 3 为 CF 和 CF@Fe 的电磁参数随频率的变化曲线。从图 3(a)可以看出，CF 表面生长 α -Fe 薄膜后对其复介电常数的变化有明显影响。CF@Fe 复合材料的复介电常数实部值 $\epsilon_{\text{CF@Fe}}'$ 在测试频段内明显大于 CF 的复介电常数实部值 ϵ_{CF}' ，分布在 $5.27\sim 15.83$ 之间，在高频段出现了两个较宽的峰，对应频率主要分布在 $9.4\sim 13.2\ \text{GHz}$ ， $14.8\sim 17.0\ \text{GHz}$ ；虚部值 $\epsilon_{\text{CF@Fe}}''$ 分布在 $1.19\sim 7.78$ 之间，与 CF 的虚部值 ϵ_{CF}'' 相比， $\epsilon_{\text{CF@Fe}}''$ 在 $10\ \text{GHz}$ 处的峰值消失，在整个测试频

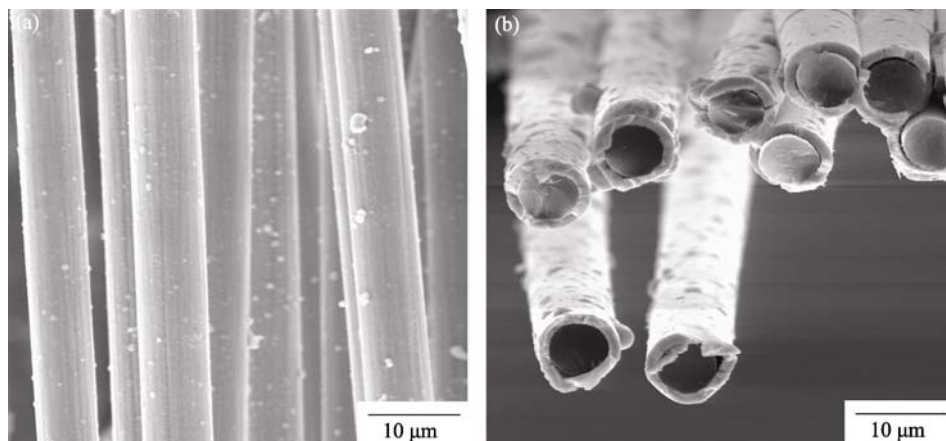


图 2 CF@Fe 样品的表面(a)和横切面(b)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of CF @ Fe surface (a) and cross section (b)

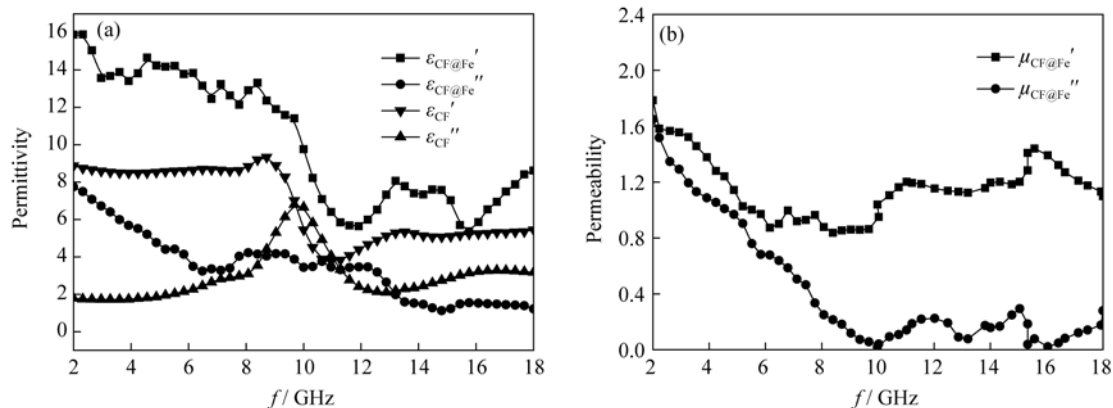


图 3 CF@Fe 样品的电磁参数
Fig. 3 Electromagnetic parameters of CF@Fe
(a) Permittivity; (b) Permeability

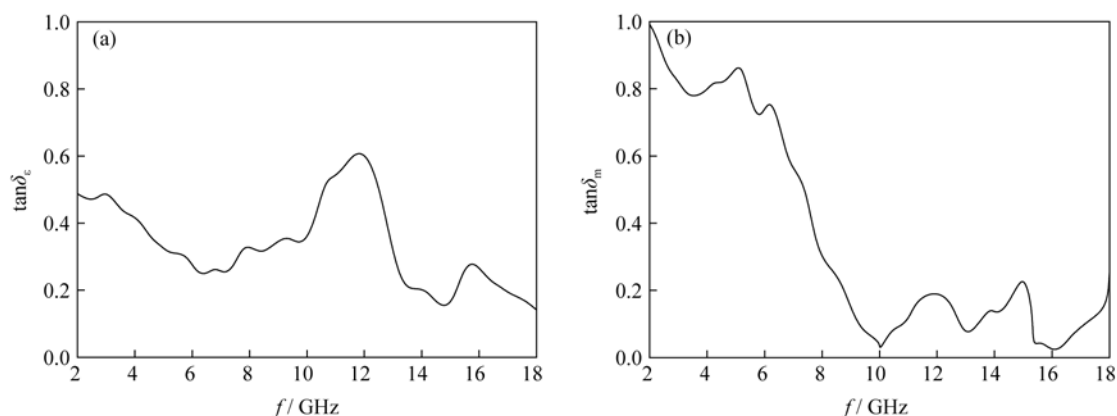


图 4 CF@Fe 样品的介电损耗角正切和磁损耗角正切

Fig. 4 Dielectric loss (a) and magnetic loss (b) in the different frequency of CF@Fe

段呈现下降趋势。CF@Fe 复合材料的介电常数表明了电磁场作用下有较强的介电损耗性能。从图 3(b) 可以看出复合材料的磁导率的实部值 μ' 分布在 1.07~1.77 之间, 在 4.0~10.2 GHz 之间有一个较宽的峰; 虚部值 μ'' 分布在 0.02~1.63 之间, 在整个测试频段呈现下降趋势。

用材料的损耗角正切可以表示其介电损耗和磁损耗。由图 4(a) 可以看出, 电磁波频率在 2~18 GHz 范围内, CF@Fe 复合材料的介电损耗角正切出现了三个宽峰, 分别在 2~6 GHz, 10~13 GHz, 14.9~17 GHz 之间。它们对应的最大介电损耗角正切分别是 0.481(频率为 2.98 GHz), 0.608(频率为 11.83 GHz), 0.274(频率为 15.77 GHz)。由图 4(b) 可以看出, 电磁波频率在 2~18 GHz 范围内, CF@Fe 复合材料的磁损耗角正切出现了多峰吸收的特性, 并且以 10 GHz 为分界, 磁损耗角正切的数值发生了明显的改变。频率在 2~10 GHz 范围内, 出现了三个明显的宽峰, 最大磁损耗角正切分别为 0.98(频率为 2.03 GHz), 0.86(频率为 5.13 GHz) 和 0.75(频率为 6.19 GHz); 频率在 10~18 GHz 范围内, 有三个明显的宽峰, 电磁波频率分别为 11.9, 14.97 和 17.9 GHz, 对应的最大磁损耗角正切分别为 0.19, 0.22 和 0.25。

相较于单独的 CF, CF@Fe 的吸波性能来自其介电损耗和磁损耗。在微波频段内, 材料的介电损耗来自于自身极化和界面极化, CF 与 α -Fe 的大量界面可以提供更多的界面极化, 从而增强其介电损耗。一般的微波磁性材料的磁损耗主要来源于涡流损耗、磁化矢量转动、自然共振和磁畴壁共振^[15]。磁化矢量转动只有在强磁场下才能发生, 磁畴壁共振发生在多畴壁材料中^[16]。因此, CF@Fe 对电磁波的损耗主要由自然共振和涡流损耗引起。涡流损耗依赖于材料的厚度(d)和电导率(σ), 表达式为^[17]:

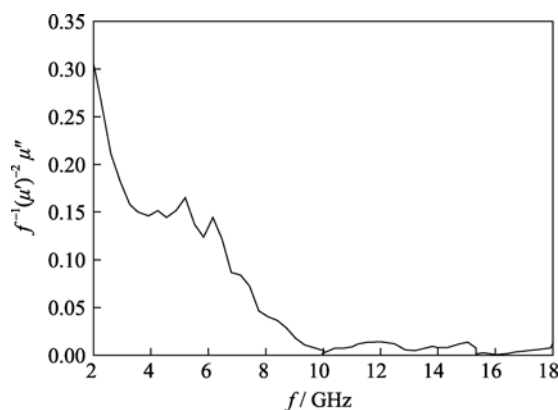
$$\mu'' = 2\pi\mu_0 (\mu')^2 f d^2 \sigma$$

其中 μ_0 为真空磁导率。如果 CF@Fe 的磁损耗只来自涡流损耗, $f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$ 的数值应该是个常数。图 5 为 CF@Fe 的 $f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$ 值与频率 f 的关系图。可见, 在 2~10 GHz 内, 随着频率的升高, 其数值表现出下降的趋势, 因此可以排除涡流损耗, 即 CF@Fe 的磁损耗主要为自然共振为主; 在 10~18 GHz 内, 随着频率的升高, 其数值变化不大, 可以认为其磁损耗以涡流损耗为主。

2.4 吸波性能分析

利用测得的同轴环样品的电磁参数, 模拟计算出 CF 及 CF@Fe 涂层在厚度 $d=2$ mm 条件下的反射率曲线, 如图 6 所示。可见, 在 CF 表面生长 α -Fe 薄膜可以有效地改善 CF 的吸波性能, 尤其是在高频段(10~18 GHz)。CF 表面改性后, 其最小反射率峰值为 -16.8 dB, 出现在 14 GHz, 小于 -10 dB 的频宽为 7.8 GHz。而没有进行表面改性时 CF 的反射率吸收峰为 -13.6 dB, 峰值出现在 13 GHz, 小于 -10 dB 的频宽为 3.6 GHz。

CF@Fe 有较好的吸波性能主要有以下几个原因: (1) α -Fe 膜层的高电导率提高了粉体的电损耗能

图 5 CF@Fe 的 $f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$ 值与频率的关系Fig. 5 Values of $f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$ versus frequency of CF@Fe

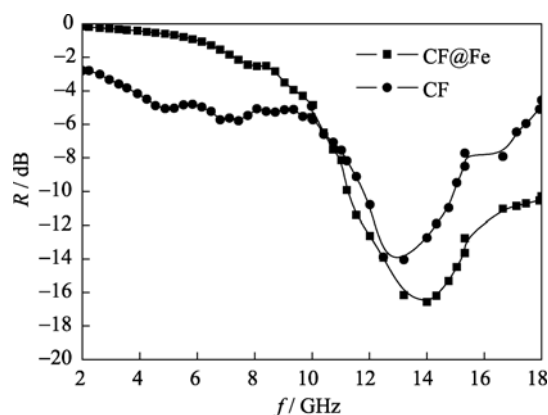


图 6 CF@Fe 样品的反射率曲线

Fig. 6 Microwave reflection loss of CF@Fe

力。(2)CF@Fe 的“核壳”结构对吸波性能的贡献。核壳型结构增加了电磁波在吸波介质中的波程长, 增大了对电磁波的损耗。(3) α -Fe 膜层和 CF 表面之间界面处发生的界面极化和磁晶交换耦合作用均增强了复合材料对电磁波的吸收。

3 结论

本研究初步证实了采用 MOCVD 法可以经济高效地在 CF 表面生长 α -Fe 沉积膜。在本实验条件下, α -Fe 沉积膜层厚度均匀致密, 没有裂纹、孔洞等明显缺陷, 形态良好。 α -Fe 的存在可以有效地改善 CF 的电磁性能, 较为明显地改善其吸波性能。相比于未进行表面改性的 CF, CF@Fe 复合材料的最小反射率峰值减小 3.2 dB, 小于 -10 dB 的频宽增加 4.2 GHz。

参考文献:

- [1] ZHOU Ming-Shan, SHEN Rui-Qi, XU Ming, *et al.* Preparation and millimeter wave attenuation properties of carbon fibers coated by barium ferrite. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25**(9): 1622-1626.
- [2] WANG Zhen-Jun, LI Ke-Zhi, WANG Chuang, *et al.* Wave absorbing properties of carbonyl iron powder/carbon fiber reinforced cement-based composites. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, **39**(1): 69-74.
- [3] Laukaitis A, Sinica M, Balevicius S. Investigation of electromagnetic wave absorber based on carbon fiber reinforced aerated concrete using time-domain method. *Acta Phys Polonica A*, 2008, **113**(3): 1047-1050.
- [4] LI Yan, QIAO Xiao-Jing, REN Guo-Qing, *et al.* Preparation and microwave absorbing properties NiCo/NiFe coated carbon fibers. *Aerospace Materials & Technology*, 2012, **42**(3): 29-33.
- [5] FU Dao, ZHANG Lei, SUN Wan-Chang, *et al.* Research on chemical plating ni on carbon surface. *Material & Heat Treatment*, 2012, **41**(16): 158-159.
- [6] GAO Jia-Cheng, TAN Zun, REN Fu-Zhong. Study on kinetics and technology of Ni electroless plating on carbon fibers. *Journal of Functional Materials*, 2011, **8**(42): 1360-1363.
- [7] Jin G P, Wang X L, Fu Y, *et al.* Preparation of tetraoxalyl ethylenediamine melamine resin grafted-carbon fibers for nano-nickel recovery from spent electroless nickel plating baths. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **203**: 440-446.
- [8] Hua Z S, Liu Y H, Yao G C, *et al.* Preparation and characterization of nickel-coated carbon fibers by electroplating. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, **21**(3): 324-330.
- [9] Wang R, Wan Y Z, He F, *et al.* The synthesis of a new kind of magnetic coating on carbon fibers by electrodeposition. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(7): 3007-3011.
- [10] Manasevit H M. Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates. *Applied Physics Letters*, 1968, **12**(4): 156-159.
- [11] LI Z M, LI J P, JIANG H Y, *et al.* Effect of thermocouple position on temperature field in nitride MOCVD reactor. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **368**: 29-34.
- [12] XIE Wei, CHENG Hai-Feng, CHU Zeng-Yong, *et al.* Radar absorbing properties of light radar absorbing materials based on hollow-porous carbon fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(2): 320-324.
- [13] YU Dong-Xiu. Preparation and electromagnetic characteristic of magnetic and conductive modified short carbon fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(5): 463-467.
- [14] LU Rui-Tao, KANG Fei-Yu, WEI Jin-Quan, *et al.* Electromagnetic property of α -Fe filled carbon nanotubes. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(1): 23-28.
- [15] ZHANG Shu-Yuan, CAO Quan-Xi. Electromagnetic and microwave absorption performance of some transition metal doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (TM = Fe, Co or Ni). *Materials Science and Engineering B*, 2012, **177**(8): 678-684.
- [16] 刘顺华, 刘军民, 董星龙, 等. 电磁波屏蔽及吸波材料. 北京: 化学工业出版社, 2007: 235.
- [17] Yang Y, Xu C L, Xia Y X, *et al.* Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **493**(1/2): 549-552.