

空心微珠铁氧体复合粉体的改性与吸波性能

张晏清, 张雄

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 研究了柠檬酸盐溶胶-凝胶方法制备空心微珠-钡、锶、钴镍钡铁氧体复合粉体的微观形貌, 采用化学添加剂改善铁氧体的包覆性能。SEM、EDS 分析表明铁氧体在空心微珠表面的包覆状态与铁氧体种类无关; 在前驱体中加入乙二醇或聚乙二醇可以使铁氧体对空心微珠的包覆更加完整、牢固致密。用网络分析仪测试了 C 波段 5.0 ~ 6.5 GHz、X 波段 8.2 ~ 12.4 GHz、Ku 波段 12.5 ~ 18.0 GHz 内 1.8 mm 厚铁氧体空心微珠复合粉体制备的吸波涂层的微波损耗。试验表明: 铁氧体空心微珠复合粉体具有良好的电磁吸波性能, 吸波涂层在 5 ~ 18 GHz 内微波反射损失总体上大于单纯铁氧体涂层; 加入乙二醇或聚乙二醇有助于提高涂层的吸波效果。

关键词: 空心微珠; 铁氧体; 电磁吸波; 乙二醇; 聚乙二醇

中图分类号: TM277

文献标识码: A

Microwave Absorbing Property and Modification of Ferrite-encapsulated Cenosphere Powders

ZHANG Yan-Qing, ZHANG Xiong

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Ferrite-encapsulated cenosphere powders were prepared by citrate sol-gel method. The additive was used to improve the performance of ferrite coating. Microstructure of the products was tested by SEM and EDS. It was found that the coating was independent of the type of ferrite. Adding glycol or polyethylene glycol into the precursors can help the ferrite encapsulation. Microwave reflection loss of the coatings with thickness of 1.8 mm made from ferrite-encapsulated cenosphere powders was tested in the frequency range from 5 GHz to 18 GHz. It was found that the ferrite-encapsulated cenosphere coating exhibited better microwave absorbing property than the pure ferrite. More, adding glycol can improve the microwave absorbing property of the coatings.

Key words: ferrite; cenospheres; microwave absorption; glycol; polyethylene glycol

随着现代科学技术的发展, 对电磁吸波材料的需求与研究力度日益增大。铁氧体吸波材料是研究较多也是较成熟的吸波材料, 因而被广泛应用。然而铁氧体粉的密度较大, 增加了吸波结构的质量, 在制备吸波涂料时易于分层。因此单一的铁氧体制成吸波材料难以满足吸收频带宽、质量轻、厚度薄的要求。为满足吸波涂层“薄、宽、轻、强”的要求, 需研究开发高性能的吸收剂。与无机非金属材料物质复合有助于提高铁氧体的吸波性能。Albuquerque 采用 NiZn 包覆 SiO_2 ^[1], Choi 采用 Fe_3O_4 包覆 BaTiO_3 制备吸波材料^[2]。电厂粉煤灰中的空心微珠为多孔

空心玻璃球体, 文献[3-6]在空心微珠表面镀覆金属与树脂制备出隐形涂料; Nordwall^[7]、曾爱香^[8]等将铁氧体包覆于空心微珠表面形成复合粉体, 具有良好的吸波性能。同时由于空心微珠具有低密度、低吸油率性质, 亦是用于涂料的优质填料。因此包覆铁氧体空心微珠粉体作为吸波涂层的功能材料具有良好的发展前景^[6]。本工作采用柠檬酸盐溶胶-凝胶方法分别在空心微珠表面包覆钡铁氧体、锶铁氧体、钴镍钡铁氧体, 研究不同铁氧体的包覆情况, 并采用化学添加剂改善钡铁氧体对空心微珠的包覆性能。

1 实验

1.1 材料与仪器

试剂: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、氨水和柠檬酸. 试剂均为化学纯, 国药集团; 空心微珠: 粒径 $5 \sim 100\mu\text{m}$, 上海格润亚纳米材料有限公司; AP5085 苯丙乳液: 上海昭和高分子有限公司; NXZ 消泡剂: 台湾中亚化学股份有限公司.

仪器: PhilipsXL-30 ESEM 扫描电镜; 能量色散 X 射线谱仪 EDS (EDAX 公司); XRD D/max2550; 8510C 矢量网络分析仪: 测试频率为 C 波段 $5.0 \sim 6.5\text{GHz}$ 、X 波段 $8.2 \sim 12.4\text{GHz}$ 、Ku 波段 $12.5 \sim 18.0\text{GHz}$, 上海航天 808 所.

1.2 样品制备与检测

制备过程: 按化学计量比分别称取柠檬酸、硝酸铁、硝酸钡、硝酸锶、硝酸钴及硝酸镍, 加入蒸馏水溶解. 滴入氨水调节溶液 pH 值为 7. 加入空心微珠, 空心微珠与铁氧体质量比为 1:1. 溶液置于 90°C 水浴中搅拌至液体为粘稠的胶体状, 所制备溶胶经 120°C 干燥得到干凝胶. 将凝胶置于马弗炉内以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率加热至 850°C , 保温 2h、自然冷却分

别得到产物钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、钴镍钡铁氧体 $\text{CoNiBaFe}_{16}\text{O}_{27}$. 并分别将相对应的铁氧体包覆空心微珠复合粉体记为 BC、SC、CNBC.

另行制备添加改性剂的钡铁氧体样品, 在前驱体中分别加入乙二醇、聚乙二醇; 掺加量为铁氧体质量的 5%. 其余步骤与上同, 记为 BC1、BC2.

以 AP5085 苯丙乳液为基相胶粘材料, 加入制备的空心微珠-铁氧体复合粉体及 NXZ 消泡剂搅拌, 将搅拌后的涂料均匀涂布于玻璃板表面, 自然干燥 $48 \sim 72\text{h}$ 至成膜, 制得吸波涂料, 涂层的厚度为 1.8mm . 涂料配比为苯丙乳液: 铁氧体: 水: 表面活性剂: 助剂 = $10.0:1.0:1.0:0.1:1.0$.

采用扫描电镜 SEM 研究产物形貌; 采用能量色散 X 射线谱仪 EDS 分析产物的表面元素及铁氧体的微观形貌; 采用矢量网络分析仪的波导法测定铁氧体涂层的微波反射损失, 即材料的电磁吸波性能.

2 实验结果与讨论

2.1 不同类型的六角晶系铁氧体在空心微珠表面的沉积形态

钡铁氧体 BC、锶铁氧体 SC、钴镍钡铁氧体 CNBC 在空心微珠表面的包覆形态示于图 1. SEM 表明微珠

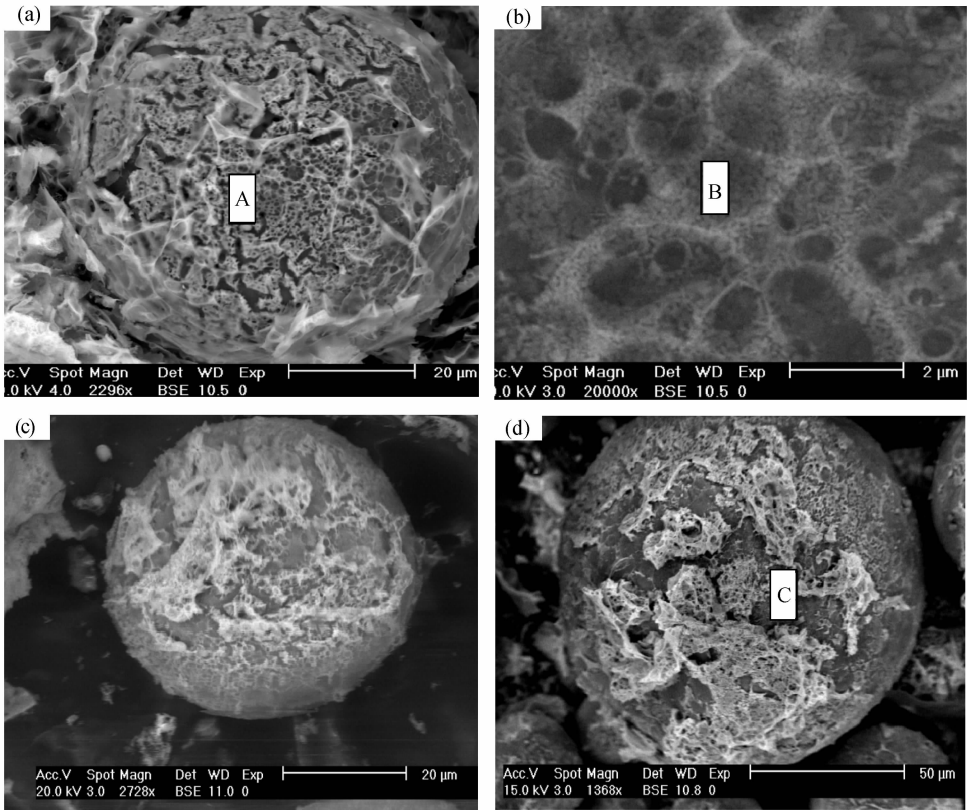


图 1 空心微珠表面铁氧体的包覆形貌 SEM 照片
Fig. 1 SEM photographs of ferrite-encapsulated cenospheres
(a) BC; (b) Enlarge image of area A in Fig. (a); (c) SC; (d) CNBC

表面凝胶干燥过程产生体积收缩并以颗粒紧密聚集方式成膜。图1(b)显示了膜的收缩过程中表面张力的作用。图像显示铁氧体在微珠表面形成堆积状态,由于铁氧体粉体疏松,堆积厚度大易于脱落。实验表明:不同类型的铁氧体在空心微珠玻璃相表面的包覆沉积方式相同。

2.2 样品的EDS能谱分析

空心微珠颗粒表面铁氧体层的EDS微区X射线能量色散分析测试结果示于图2。

由EDS原理可知,电子束穿透厚度小于 $1\mu\text{m}^{[9]}$ 。电子束穿过铁氧体薄层后,作用到多孔玻璃体表面,分别激发出Ba、Fe、Si、Al元素。空心微珠所包含的Si、Al元素的特征峰高度的变化反映了钡铁氧体层厚度的影响。EDS图谱表明,图1(a)堆积包覆的部位,主要元素为Ba、Fe,铁氧体元素峰明显,而Si、Al元素的特征峰较低;图1(b)在空心微珠上无明显包覆部位处,Ba、Fe元素峰较低,而Al、Si元素特征峰较高,表明此处铁氧体层厚度较薄。试验表明铁氧体普遍分布于空心微珠表面,但厚度不均匀。这是由于铁氧体在成膜过程中产生体积收缩,同时由于柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备的铁氧体粉体强度低,堆积较厚的铁氧体易于从空心微珠表面脱落的结果。图1(d)显示空心微珠表面主要元素为Fe、Co、Ni, Fe、Si、Al元素的特征峰高度基本相同,表明该测试区域铁氧体层厚度较薄。

2.3 参加添加剂制得样品的SEM图像与EDS能谱分析

参加乙二醇样品BC1的SEM图像与EDS能谱分析分别示于图3(a)、(b)。加入聚乙二醇样品BC2的SEM图像与EDS能谱分析分别示于图3(c)、(d)。图3(a)显示钡铁氧体呈片状形态,图3(b)能谱分析表明图3(a)的圆形凸起处D处系被钡铁氧体层包覆的空心微珠。图3(c)显示钡铁氧体形成浆体状薄膜包覆于空心微珠表面形成良好包覆层,并联结形成空心微珠体系钡铁氧体浆体。图3(d)能谱分析表明空心微珠表面铁氧体的包覆层厚度不大。

综合以上试验结果可以确认:在采用柠檬酸盐溶胶-凝胶方法时不加入添加剂,铁氧体在空心微珠表面不能形成连续、致密的薄膜,铁氧体对空心微珠的包覆性能较差。

试验表明:添加乙二醇或聚乙二醇可以提高铁氧体层的附着力,防止铁氧体产生收缩开裂,使铁氧体对空心微珠的包覆更加完整、牢固致密。

2.4 样品的微波吸收性能

CoNiBa铁氧体、Sr铁氧体包覆空心微珠聚合物涂层与相应单纯铁氧体涂层的吸波试验结果分别示于图4(a)、(b)。结果表明:所试验的2种铁氧体包覆空心微珠复合材料的吸波性能总体上优于单纯铁氧体,即包覆铁氧体空心微珠复合材料具有更好的吸收微波效应。

加入乙二醇的空心微珠-钡铁氧体复合粉体吸波涂层BC1与对比涂层BC的微波损耗试验结果示于图5。试验结果表明,加入乙二醇复合粉体的总体吸波效果有所提高。

2.5 结果分析

电磁波在传播过程中的损耗由反射、吸收与多次反射构成。吸收损耗是导体材料中的电偶极子或磁偶极子与电磁场作用的结果,与铁氧体本身的性质有关。由于空心微珠系多孔的球体,铁氧体包覆其表面形成多孔、曲折铁氧体界面,入射的电磁波在通过涂层时,先经铁氧体吸收,残余电磁波在多孔、球形不同介质表面和内部形成了多次反射、折射,产生反射损耗,而且反射的电磁波会再次被铁氧体吸收,在此过程中钡铁氧体得以充分吸收电磁能量,使得电磁波的衰减加大。即在铁氧体中包覆空心微珠增大了电磁波的损耗。从而使得多孔玻璃体表面包覆钡铁氧体复合吸波材料在铁氧体质量相同条件下,吸波性能优于单一的钡铁氧体材料。

由于空心微珠孔隙率大,表面包覆铁氧体后体积密度低于铁氧体,在制备涂料时,涂料具有良好的工艺性质,即涂料具有良好的流动性和体积稳定性。

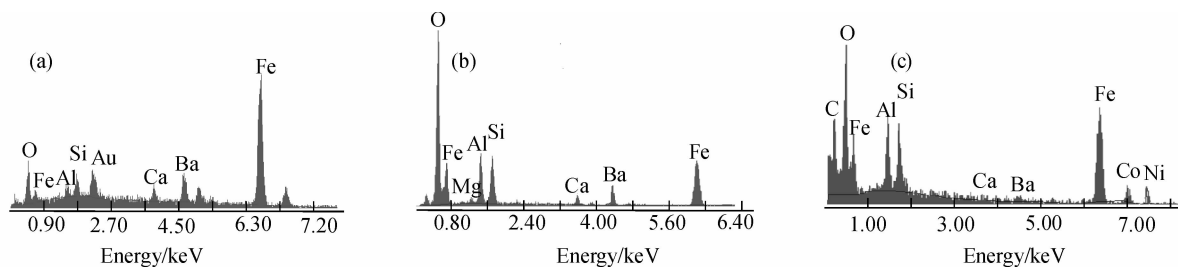


图2 钡铁氧体与钴镍钡铁氧体包覆空心微珠粉体表面的EDS图谱

Fig. 2 EDS spectra of BC and CNBC

(a) Section A; (b) Section B; (c) Section C

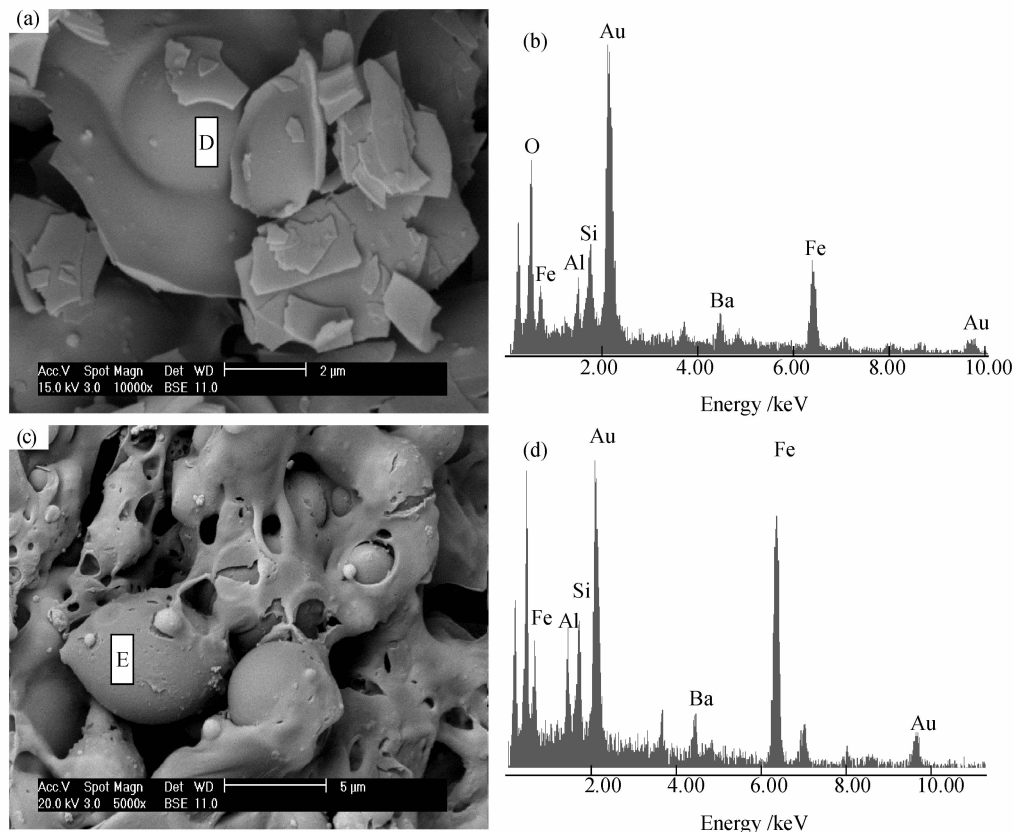


图 3 乙二醇 BC1 (a) 与聚乙二醇 BC2 (b) 改性钡铁氧体包覆空心微珠的 SEM 照片与 EDS 图谱
Fig. 3 SEM photographs and EDS spectra of BC1 and BC2
(a) BC1; (b) EDS of section D; (c) BC2; (d) EDS of section E

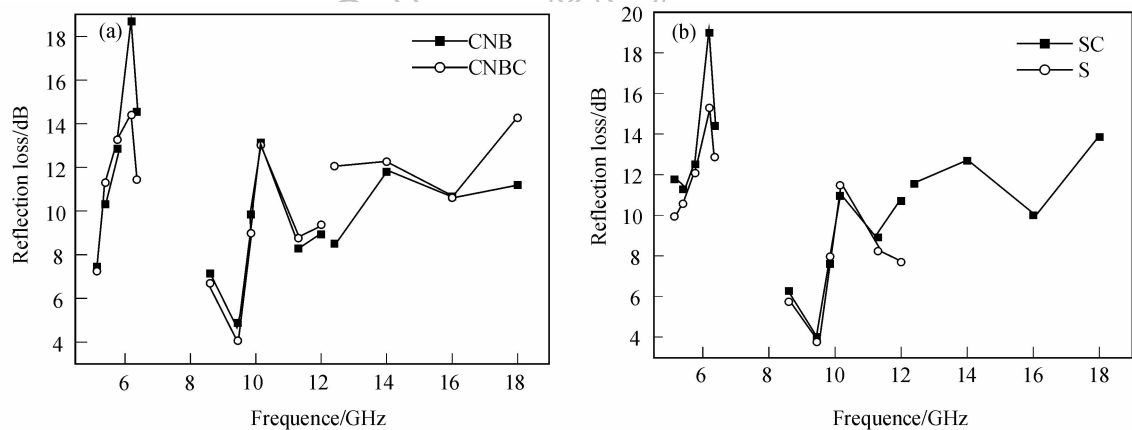


图 4 C、X、Ku 波段内铁氧体及铁氧体包覆空心微珠涂层的微波损耗
Fig. 4 Microwave reflection loss of ferrite and ferrite-encapsulated cenospheres coatings within C, X and Ku bands
(a) CNB and CNBC coating; (b) S and SC coating

采用柠檬酸盐溶胶-凝胶制备铁氧体时,柠檬酸在一定 pH 条件下与多种金属离子络合,反应络合物在高温下发生原位固相反应,生成钡铁氧体($\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$).在此过程中,柠檬酸起到络合阻隔作用,使制得的铁氧体呈松散状粉体.因此采用柠檬酸盐溶胶-凝胶方法适用于制备纳米铁氧体.在制

备空心微珠铁氧体复合粉体过程中,前驱体从紧密包裹空心微珠状态至铁氧体反应生成时,由于液态表面张力的作用,铁氧体产生体积收缩,加之生成的铁氧体较为松散,因此易于导致铁氧体从空心微珠表面脱落.

加入乙二醇后改善铁氧体薄膜的作用机理

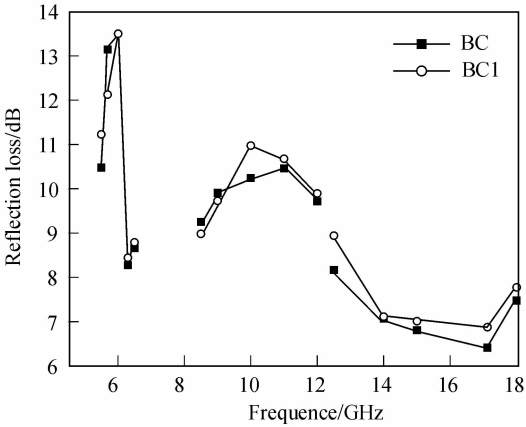


图 5 C、X、Ku 波段内空心微珠-铁氧体复合粉体涂层的吸波性能
Fig. 5 Microwave reflection loss of BC and BC1 coating within C, X and Ku bands

探讨: 由于柠檬酸分子中含有一OH, 加入乙二醇 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 后, 乙二醇的一OH 基团可以通过氢键与柠檬酸的一OH 结合形成以下的结构: 柠檬酸一OH—HO— $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ —HO—柠檬酸, 亦可能与空心微珠表面金属离子通过氢键形成结构. 在其后的加热烧结过程中, 有机成分在高温下分解去除, 而铁氧体微粒及与空心微珠颗粒的位置易于相对固定. 因此加入乙二醇后, 铁氧体薄膜的包覆情况得到改善. 聚乙二醇同样具有一OH, 同时聚乙二醇还提高了前驱体的粘度, 在烧结过程中, 降低浆体的收缩应力, 从而改善铁氧体薄膜的包覆情况.

3 结论

1) 采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法, 可以在空心微珠

表面形成铁氧体颗粒紧密聚集的薄膜, 形成包覆铁氧体的功能性复合微粒.
2) 空心微珠表面铁氧体包覆性能与铁氧体种类无直接关系.
3) 在前驱体中加入乙二醇或聚乙二醇可以使铁氧体对空心微珠的包覆更加完整、牢固致密, 且有连续性.
4) 包覆铁氧体的空心微珠吸收电磁波性能优于单一的铁氧体纳米材料.
5) 添加乙二醇制备的空心微珠-铁氧体复合粉体具有更好的吸波性能.

参考文献:

[1] Albuquerque A S, Ardisson J D, Macedow A A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, **192** (2): 277-280.
[2] Choi S H, Oh J H, Ko T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, **272** (3): 2233-2235.
[3] Pinho M S, Gregori M L, Nunes R C R, et al. *Euro. Polymer J.*, 2002, **38** (1): 2321-2327.
[4] 毛倩瑾, 于彩霞, 王 群, 等. 北京工业大学学报, 2003, **2** (92): 108-111.
[5] 刘家琴, 吴玉程, 薛茹君. 物理化学学报, 2006, **22** (2): 239-243.
[6] 杜玉成, 龚先政, 黄坤良. 矿冶, 2002, **11** (1): 71-73.
[7] Nordwall B D. *Aviation Week and Space Technol.*, 1999, **151** (10): 44-69.
[8] 曾爱香, 熊惟浩, 王采芳. 材料保护, 2004, **37** (9): 19-20.
[9] 张清敏, 徐濮编译. 扫描电子显微镜和 X 射线微区分析. 天津: 南开大学出版社, 1988: 198-212.