硅烷偶联剂对羰基铁粉电磁性能的影响

谭延江，邓爱明，吴茜，林牧春，杨骐
（中国兵器工业第五九研究所，重庆 400039）

[摘 要] 利用FT-IR，SEM和矢量网络分析仪等对羰基铁粉改性前后的化学键特性、微观形貌和电磁参数等进行了研究，实验结果表明：硅烷偶联剂在羰基铁粉表面形成不均匀包覆层；羰基铁粉的电磁参数随硅烷偶联剂用量的增加而变化；根据电磁参数对材料的吸波性能进行计算，当乙烯基三甲氧基硅烷用量为2.0%（质量分数，后同）时，得到的吸波效果最好，5.2～10.0 GHz反射率均小于－10 dB。

[关键词] 羰基铁粉；乙烯基三甲氧基硅烷；电磁性能；改性
[中图分类号]TN204 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)05-0068-04

Effect of Silane Coupling Agent on Electromagnetic Property of Carbonyl Iron Powder

TAN Yan-jiang, DENG Ai-ming, WU Qian, LIN Mu-chun, YANG Qi
(No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

[**Abstract**] The chemical-bond characteristic, micro-structure and electromagnetic parameters were investigated by means of FT-IR, SEM and vector network analyzer. The results show that the vinyltrimethoxysilane integrates asymmetry deposits on the surface of the carbonyl iron powder, the electromagnetic parameters are variable as the quantity of silane coupling agent increases. According to the electromagnetic parameters, the absorbing property of carbonyl iron powder was computed. When the quantity of vinyltrimethoxysilane is 2.0%, the radar absorbing property is best, the frequency range with reflectivity under －10 dB is from 5.2 GHz to 10.0 GHz.

[**Key words**] carbonyl iron powder; vinyltrimethoxysilane; electromagnetic property; modification

羰基铁粉由五羰基铁[$Fe(CO)_5$]热分解制得，由于其在微波频段具有磁导率较高，磁导率实部及虚部频散效应不显著，使得匹配厚度较小、温度稳定性好[1]，对雷达波具有强烈的吸收，在吸波材料领域有广泛的应用前景。美国F/A-18CJD“大黄蜂”飞机就使用了羰基铁微粉吸波材料。但是羰基铁粉作为吸收剂应用时材料的防腐性能[2]及与羰基铁粉颗粒在材料中的分散性都有待于进一步改善。

国内外科研工作者对羰基铁粉类吸收剂进行了广泛深入的研究。王炳根[3]研究了羰基铁粉粒度、结构、化学成分以及分解温度等对电磁参数的影响，指出：粉末粒度的增大可以增加涡流频率损耗，部分提高磁滞损耗，还会提高起始磁导率温度系数等；羰基铁粉结构的不同对磁导率和涡流损耗等都有影响。M. X. Yu等[4]采用磁场诱导热分解法制备了羰基铁纤维，并对羰基铁纤维形貌、电磁性能进行了研究。结果发现：羰基铁纤维的直径和比表面积对其电磁性能有显著影响。为了改善羰基铁粉在有机物中的分散性，S. Kimura等[5]用甲基丙烯酸甲酯对羰基铁粉表面以及羰基铁粉/铁氧体复合颗粒表面进行了改性，得到了有机/无机复合颗粒吸收剂，并研究了这种复合吸波材料在2～14 GHz频率范围内的吸波特性。

选用乙烯基三甲氧基硅烷作为偶联剂，通过湿法预处理[6]对某型羰基铁粉进行表面有机改性，在改善羰基铁粉分散性的同时考察电磁性能的变化规律。

1 实验

1.1 原料

羰基铁粉（微波吸收剂）；乙烯基三甲氧基硅烷（硅烷偶联剂，羰基铁粉表面改性）；无水乙醇；石蜡（电磁参数测试基体材料）。

1.2 实验

按比例称取一定量的羰基铁粉和硅烷偶联剂，分

[收稿日期]2010-06-03；[修回日期] 2010-08-04
[作者简介]谭延江(1981－)，男，山东淄博人，硕士，工程师，主要从事新型吸波材料方面的研究。

别分散于无水乙醇和少量蒸馏水组成的混合溶液里，超声分散一段时间，将两者混合；机械搅拌，70 ～80 ℃水浴反应一定时间；70～80 ℃烘干；对药品做后处理。

1.3　测试与表征

红外光谱在美国 Nicolit 公司生产的 Avatar 360 型傅立叶变换红外光谱仪上测量。将样品和溴化钾以质量比 1∶100 混合压片，将片状样品在红外光谱仪上测试，波数范围为 400～4 000 cm^{-1}，波数精度 0.01 cm^{-1}，数据的采集和处理通过 Omnic 软件系统完成。

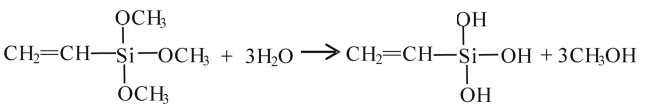
扫描电子显微镜测试在日本 HITACHI 公司生产的 S-4800 扫描电镜进行，扫描电压为 20.0 kV。

将吸收剂和石蜡按一定质量比混合压制成厚度为 2 mm，内径为 3 mm，外径为 7 mm 的同轴试样，采用 HP-5783E 型微波矢量网络电磁参数，扫频测量系统测试 2～18 GHz 频率范围内，样品相对介电常数和相对磁导率的 4 个电磁参数值，步长为 0.20 GHz。通过电磁参数模拟计算电磁波反射率随频率的变化曲线。

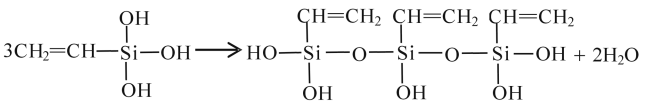
1.4　硅烷偶联剂作用机理

目前，关于硅烷偶联剂在无机物表面作用行为的理论主要有化学键理论、表面能理论、过渡层理论等[7-8]。Arkles[9]提出的理论模式被认为是最接近实际的一种理论。该理论认为反应过程共分为 4 步：

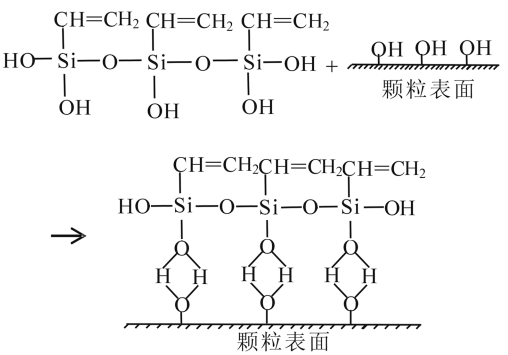
1）硅烷偶联剂中与 Si 相连的 3 个水解基团与水反应，生成硅醇：



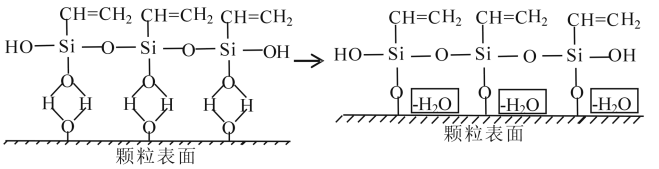
2）硅醇之间脱水，缩合成 Si—OH 的低聚硅氧烷：



3）低聚硅氧烷的 Si—OH 与非金属粉体表面上的—OH 反应，形成氢键：



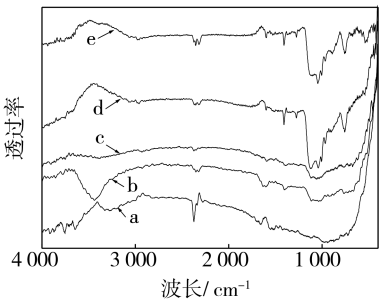
4）加热的过程中产生脱水及固化，达到与非金属粉体形成牢固的共价键结合。



2　结果和分析

2.1　FT-IR 测试

图 1 红外光谱中的吸收峰归属如下：1 040～1 124 cm^{-1}处的吸收峰是 Si—O 键的伸缩振动引起的，说明羰基铁粉与硅烷偶联剂之间有 Si—O 共价键存在。图 1 中 a，e 在 1 040～1 124 cm^{-1}处吸收峰明显比 b，c 尖锐，说明—Si—O—链有所增加；并且 d，e 在 960 cm^{-1}出现了吸收峰，该峰是 Si—OH 的弯曲振动吸收峰，说明硅烷偶联剂中有剩余的 Si—OH 键。随着硅烷偶联剂含量的增加，羰基铁粉表面的—OH 被完全反应，—Si—O—链的增加来自偶联剂分子间的缩聚。



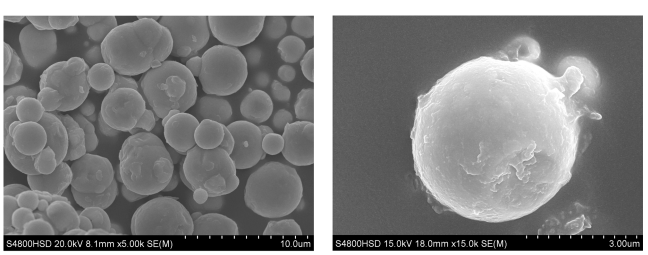
$W_{硅烷}$：a—0%，b—0.5%，c—1.0%，d—2.0%，e—3.0%，后图同。

图 1　不同用量硅烷偶联剂改性羰基铁粉的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR of carbonyl iron powder treated with silane coupling agent

2.2　SEM 测试

从图 2a 可以看出，实验用羰基铁粉是比较规则的球状颗粒，粒径不均匀，分布在 1～4 μm 范围内，属于微米级颗粒。改性后羰基铁粉表面包覆有乙烯基三甲氧基硅烷低聚物。从图 2b 单个粒子的表面形貌也可以看出，硅烷偶联剂低聚物在羰基铁粉颗粒表面形成



a 改性前　　b 改性后

图 2　羰基铁粉的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of carbonyl iron powder

一些“突起”，说明包覆不均匀，这是由于羰基铁粉的表面性质不均匀，羟基化程度不同造成的。

2.3　硅烷偶联剂对电磁参数的影响

2.3.1　复介电常数

采用 HP-5783E 型微波矢量网络电磁参数扫频测量系统，对不同用量硅烷偶联剂改性的羰基铁粉的复介电常数实部(ε′)、虚部(ε″)值进行了测量，图 3 和图 4 分别是不同用量硅烷偶联剂改性羰基铁粉的 ε′，ε″ 值随频率的变化曲线。

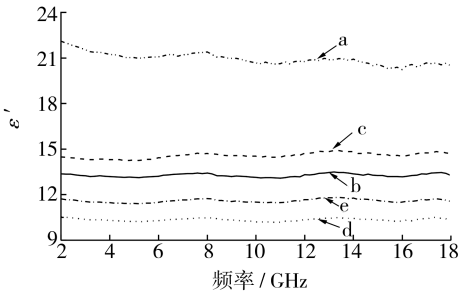


图 3　复介电常数实部随频率的变化曲线

Fig. 3 Frequency dependence of the real part of complex permittivity

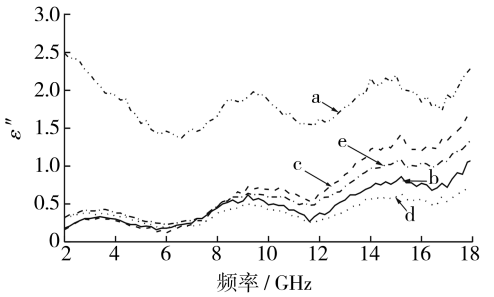


图 4　复介电常数虚部随频率的变化曲线

Fig. 4 Frequency dependence of the imaginary part of complex permittivity

从图 3 复介电常数实部的频谱曲线可以看出，羰基铁粉改性前后复介电常数实部值随频率的变化趋势基本一致，波动不大。改性后 ε′值有较大幅度的降低，其中当硅烷偶联剂用量为 2.0%(质量分数，后同)，复介电常数实部值最小，较改性前降低了 10 左右。从图 4 复介电常数虚部的频谱曲线可以看出，改性后的 ε″ 值较改性前有较大程度的降低。在 2～6 GHz 频段内，虽然硅烷偶联剂的用量不同，但是 ε″值基本相同。硅烷偶联剂用量为 2.0%时 ε″值最小，较改性前减小最多。

2.3.2　复磁导率

采用 HP-5783E 型微波矢量网络电磁参数扫频测量系统，对不同用量硅烷偶联剂改性的羰基铁粉的复磁导率实部(μ′)、虚部(μ″)值进行了测量，图 5 和图 6 分别是不同硅烷偶联剂用量改性羰基铁粉前后 μ′和 μ″随频率的变化曲线。

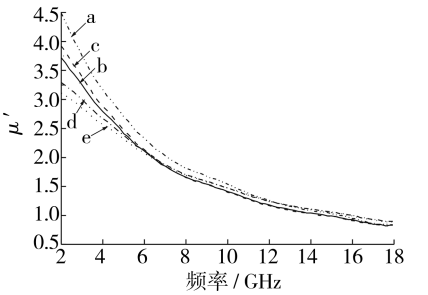


图 5　复磁导率实部随频率的变化曲线

Fig. 5 Frequency dependence of the real part of complex permeability

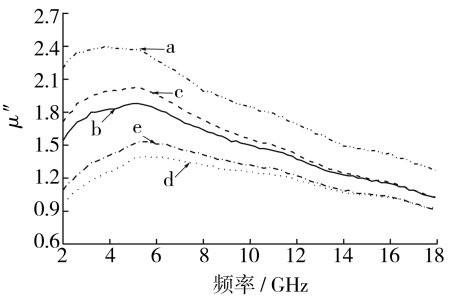


图 6　复磁导率虚部随频率的变化曲线

Fig. 6 Frequency dependence of the imaginary part of complex permeability

从图 5 可以看出，羰基铁粉改性前后复磁导率实部 μ′值随频率的增大而减小，在 2 GHz 有最大值。2～12 GHz 频率范围内，改性后 μ′值较改性前略有减小，硅烷偶联剂用量为 2.0%时 μ′值最小；f ＞12 GHz 时，改性前后 μ′值基本相同，没有变化。从图 6 曲线也可以看出，从 2 GHz 开始，μ″值逐渐增大，增大到一个极值后又逐渐减小，μ″最大值对应频率就是材料的自然共振频率。

2.4　吸波性能的模拟计算

采用的“金属基底吸波材料反射率计算软件”是基于传输线理论设计的软件。该软件通过对材料 4 个电磁参数的处理，模拟计算出不同厚度下材料对电磁波的损耗。用该计算软件对羰基铁粉改性前后的电磁参数进行计算，设计材料厚度为 2.0 mm，吸收剂含量为 30%，电磁波垂直入射，得到电磁波随频率的反射衰减曲线，如图 7 所示。

从图 7 可以看出，羰基铁粉改性后对电磁波的吸收强度增加，反射率小于－10 dB 的频率带宽增宽，吸波性能较改性前明显提高。根据吸波材料“薄、轻、宽、强”的综合要求，当乙烯基三甲氧基硅烷用量为 2.0%时，材料的综合吸波性能最好。包覆不同用量的硅烷偶联剂后，磁性微粒的磁感应强度发生变化，当微粒自身的特征频率和外加交变场频率相同时，发生共振，从

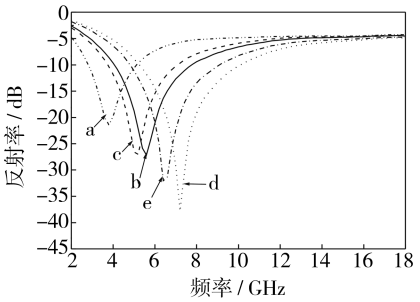


图 7　硅烷偶联剂不同用量改性羰基铁粉的吸波曲线

Fig. 7 Reflection loss curve for carbonyl iron powder treated with different mass of silane coupling agent

而导致对电磁波的强烈吸收。因此，改性羰基铁粉的吸收峰出现在不同的频率。

3　结论

羰基铁粉表面包覆乙烯基三甲氧基硅烷的低聚物后，降低了颗粒间的吸引力，增加了与有机基体材料的润湿性，分散性得到明显改善；改性后复介电常数实部、虚部、复磁导率虚部都有不同程度的减小，复磁导率实部在低频减小，高频没有变化。当硅烷偶联剂用量为 2.0%时，计算得到改性羰基铁粉的吸波性能最好，反射率最小达到－37.7 dB，反射率均小于－10 dB 的频率带宽达到 4.8 GHz。

[参 考 文 献]

[1] 邵蔚，赵乃勤，师春生，等. 吸波材料用吸收剂的研究及应用现状[J]. 兵器材料科学与工程，2003，26(4)：65－66.

[2] 周光华，谭延江，彭菲菲，等. 浅谈吸波涂料工程化应用中的常见问题[J]. 表面技术，2009，38(4)：83－85.

[3] 王炳根. 影响羰基铁粉电磁性能的几个因素[J]. 粉末冶金技术，1996，14(2)：145－148.

[4] Yu Ming-xun，Li Xiang-cheng. Magnetic Properties of Carbonyl Iron Fibers and Their Microwave Absorbing Characterization as the Filer in Polymer Foams[J]. Journal of Alloys and Compounds，2008，456：452－455.

[5] Kimura，Kato T，Hyodo T，et al. Electromagnetic Wave Absorption Properties of Carbonyl Iron-ferrite/PMMA Composites Fabricated by Hybridization Method [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials，2007，312(1)：181－186.

[6] 王淑荣. 硅烷偶联剂的开发现状及发展趋势[J]. 精细石油化工，1995(5)：33－37.

[7] 廖俊，陈家云，康宇峰，等. 硅烷偶联剂及其在复合材料中的应用[J]. 化工新型材料，2001，29 (9)：26－28.

[8] 陈立庄，高延敏，缪文桦. 偶联剂在涂料中的作用机理及其应用[J]. 全面腐蚀控制，2005，19(4)：24－27.

[9] Arkles B. Tailoring Surfaces with Silanes[J]. Chem Tech，1977(7)：766.

(上接第 29 页)

[10] Singh V B. Studies on the Electrodeposition of Ternary Nickel-iron-tungste Alloys[J]. Surface Technology，1978(7)：443－450.

[11] 陈颢，杜海燕，刘俊. 铁-钨合金电镀工艺的研究[J]. 电镀与精饰，2002，21(5)：26－28.

[12] 黄丽红，葛红良，崔玉建. 镀液组成和工艺条件对电沉积钴钨合金成分的影响[J]. 表面技术，2003，32(2)：41－43.

[13] Sriraman K R，Ganesh Sundara Raman S，Seshadri S K. Influence of Crystallite Size on the Hardness and Fatigue Life of Steel Samples Coated with Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys[J]. Materials Letters，2007，61(3)：715－718.

[14] Teczerniak W. Brightening Additive for Tungsten Alloy Electroplate：USP，525206[P]. 1996－06－11.

[15] 张欢，郭忠诚，薛方勤. 脉冲电沉积 Ni-W-P 合金工艺的研究[J]. 材料保护，2004，7(1)：36－39.

[16] Benner A. Electrodeposition of Alloys[M]. New York：Academic Press，1964：347－415.

[17] Lietzke M H，Holt M L. Codeposition of Tungsten and Iron from an Aqueous Ammoniacal Citrate Bath[J]. Journal of the Electrochemistry Society，1948，94(5)：252－261.

[18] Younes Metzler O，Zhu L，Gilead E. The Anomalous Co-deposition of Tungsten in the Presence of Nickel[J]. Electrochimica Acta，2003，48：2551－2562.

[19] Abdel Hamid Z. Electrodeposition of Cobalt-tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surfactants [J]. Materials Letters，2003，57：2558－2564.

[20] 杨防祖，曹刚敏，许书楷，等. 镍钨硼合金电沉积机理及镀层微晶尺寸[J]. 电化学，2000，6(2)：169－173.

[21] Davis G L，Gentry C H R. The EIectrodeposition of Tungsten[J]. Metallurgia，1956，53(1)：3－17.

[22] Clark W E，Lietzke M H. The mechanism of the Tungsten Alloy Plating Process[J]. Journal of the Electrochemistry Society，1952，99(6)：245－249.

[23] Vasko A T. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elemments[M]. New York：A J Bard，Marcel Dekker，1986.

[24] 贾铮，戴长松，陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京：化学工业出版社，2006.

[25] Scharifker B，Hills G. Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation[J]. Electrochem Acta，1983，28(7)：879－889.