

空心微珠表面改性及其吸波特性

Surface Modification on Cenospheres and Its Wave Absorbing Properties

唐耿平, 程海峰, 赵建峰, 楚增勇, 周永江

(国防科学技术大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

TANG Geng-ping, CHENG Hai-feng,

ZHAO Jian-feng, CHU Zeng-yong, ZHOU Yong-jiang

(Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers & Composites Materials,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 通过 CVD 方法在空心微珠表面进行金属化改性, 用扫描电镜对空心微珠表面镀铁的微观形貌和成分进行了观察、测定, 结果表明铁较均匀附着在微珠的表面。分别将改性前后的空心微珠制备成吸波材料, 测试其吸波性能。测试结果表明, 改性后的空心微珠具有较好的吸波性能。在 8~18GHz 扫频测试范围内, 小于 -10dB 的频段范围在 17.2~18GHz, 最大吸收可达 -11.27dB, 对应的频率为 18GHz。空心微珠的表面改性为其再利用找到有效的途径。

关键词: 空心微珠; CVD 法; 铁涂层; 吸波性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2005) 06-0011-02

Abstract: The magnetic film plating on the surface of cenospheres was studied by chemical vapor deposition method. The results of SEM and EDAX analysis indicated that iron could be plated on the surface of cenospheres comparatively homogenous. Absorbing materials made of modified cenospheres were prepared and tested. The modified cenospheres exhibited excellent wave absorbing properties at the testing frequency range from 8GHz to 18GHz, the reflectivity was below -10dB at the frequency range from 17.2GHz to 18GHz and the lowest reflectivity was -11.27dB at 18GHz.

Key words: cenosphere; chemical vapor deposition; Fe coating; wave absorbing property

中国是粉煤灰排放大国, 每年的排放量超过 1 亿吨, 严重污染了环境。粉煤灰中有些附加值较高的产物, 其中最高的就是空心微珠。空心微珠是粉煤灰中一种细小、轻质、表面光滑、中空球形颗粒, 其主要化学成分是硅、铝、铁的氧化物。它作为一种新型多功能材料, 具有颗粒微细、中空、质轻、耐高温、绝缘、化学性能稳定等特性, 已广泛应用于建材、塑料、橡胶、涂料、化学、冶金、航海、航天等领域^[1,2]。因为这种无机粉体与金属粉相比, 密度较小, 如果对其表面进行金属化处理改性, 则有可能部分取代金属粉用于电磁波吸收或电磁屏蔽材料的制备, 关键的是如何使金属均匀附着在微珠的表面。材料的表面改性技术有多种, 如物理、化学气相沉积 (CVD)、真空溅射、离子镀、化学热分解法等。目前对粉体的化学包覆研究较多的是液相化学反应和化学气相热分解包覆技术^[2]。

磁性金属微粉是一种效果较好、应用较多的雷达波吸收剂, 但是密度偏大是它难以克服的缺点^[3]。一般的磁性金属微粉直径在 5 μm 以上, 而在 2~18GHz

频率范围内, 电磁波对铁的趋肤深度不超过 1 μm , 因此金属微粉中心的电磁场是很弱的, 如果把这部分金属换成轻质材料, 就可以大大降低吸收剂的密度, 而对材料的吸波性能影响不大。目前, 利用液相化学法在空心微珠表面上镀覆 Ni、Co 及其合金已有少量报道, 但表面镀覆铁涂层目前本人尚未见到公开报道^[4-7]。由于铁的吸波性能较 Ni、Co 好, 因此本工作在空心微珠表面上用化学气相沉积法 (CVD) 镀一层铁薄膜, 制备轻质磁性吸收剂。

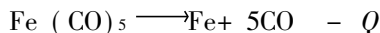
本研究采用化学气相沉积方法对空心微珠进行表面镀铁, 并对改性后微珠的吸波性能进行了检测, 旨在探索粉煤灰空心微珠的合理利用。

1 实验过程

1.1 空心微珠表面金属化改性

取平均粒度为 1250 目的空心微珠 100g 采用化学气相沉积方法对其表面进行镀铁改性。所用试样原料来自天津某企业采用多级分离法生产的粉煤灰空心微珠。本研究在轻质基材 (空心微珠) 表面热分解

镀覆铁薄膜的实验方法属于热化学气相沉积法(TCVD)中的一种——热解法(Pyrolysis method)。液态 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 被加热到60℃即开始汽化,在155℃时开始大量分解^[8]。其分解反应式为:



空心微珠通过预先加热,使其表面温度远远高于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分解温度,所以附着在表面的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸汽便立即吸热而分解成Fe原子和CO气体。Fe原子自由结合形成数目众多的小晶核,这些小的晶核会吸附在空心微珠表面,随着反应的进行,在微珠表面以晶核为生长点开始堆积,形成若干小的突起,逐渐长大,连成一片,最终由球状突起紧密相连组成完整的包覆层,得到具有一定厚度的铁薄膜。

采用X650扫描电镜观察空心微珠镀铁前后的表面形貌,并用能谱仪对表面成分进行分析。

1.2 吸波材料制备

分别将改性前及改性后的空心微珠以75%的质量分数与环氧树脂及适量溶剂混合成涂料,喷涂在180mm×180mm×3mm的铝板上(基板没有吸波性能),制成测试样品。

吸波特性的测试:测试系统由HP8720ET信号源及HP8720ET标量网络分析仪及测试天线系统组成,工作方式扫描频测量,频率范围为8~18GHz。

2 实验结果及讨论

2.1 表面镀铁改性结果及分析

图1是原始空心微珠表面形貌扫描电镜照片,从图1可以看出,微珠呈球状,粒度不均匀,表面较光滑。图2为改性后空心微珠表面形貌扫描电镜照片,从图2可以看出,微珠上包覆金属层,表面有若干小突起。这正是铁晶粒堆积而成的结果。

图3、4分别为镀覆前后空心微珠表面的能谱图。从图3、4可以看出,没有镀Fe的空心微珠表面成分主要是Si, Al,而Fe含量很少。而沉积Fe涂层后的空心微珠表面主要成分是Fe,表明确实沉积了Fe涂层。同时仍可见到有少量的Si, Al元素存在,这可能是因为:一是Fe膜厚度还不够,二是有可能涂层不致密。

2.2 吸波特性

空心微珠是一种陶瓷绝缘介质,主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 ,其本身并不具有吸收电磁波的特性。图5是采用表面镀铁后的空心微珠与环氧树脂混合制备的吸波涂层的吸波特性曲线,由图5可以看出,改性后的微珠在高频8~18GHz范围内具有吸波性能,最大吸收可达-11.27dB,对应的频率为18GHz,

-10dB的频段范围在17.2~18GHz,主要集中在较高的频段,从图中曲线的趋势来看,有可能在更高的频段具备较好的吸波性能。

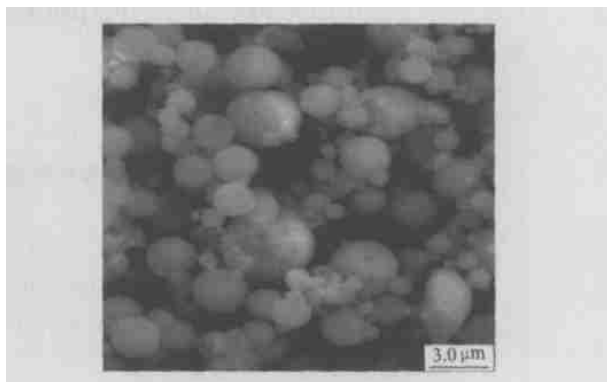


图1 原始空心微珠表面形貌 SEM 照片

Fig. 1 The SEM photo of original cenospheres

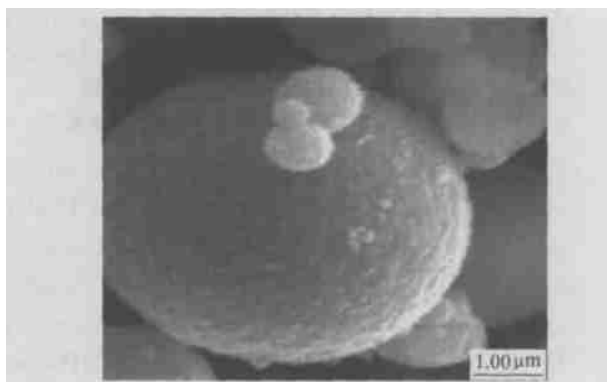


图2 沉积铁后空心微珠表面 SEM 照片

Fig. 2 The SEM photo of Fe coating cenospheres

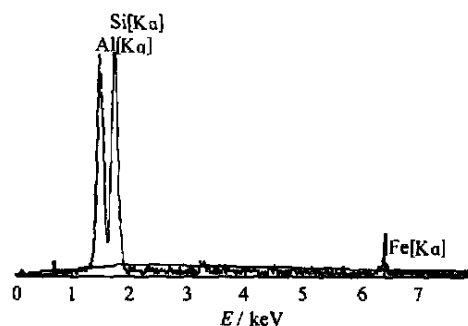


图3 原始空心微珠表面能谱图

Fig. 3 The EDS photo of original cenospheres

作为吸波材料的吸收剂,除了与其本身特有的性质有关外,还与吸收剂粒子的大小、形状以及吸收剂含量有关。金属铁本身是一种磁性材料,具有一定的电导率和磁导率,在高频电磁场作用下,由于材料的涡流损耗和磁损耗,使得材料对电磁波具有一定的吸收损耗作用。空心微珠与金属铁的复合恰好能够充分

(下转第35页)

perature Cl-gas fuel cells using proton-conducting solid electrolytes [J]. J Applied Electrochemistry, 1989, 19: 448-452.

- [9] TAKATORI K, TANI T, WATANABE N, et al. Preparation and characterization of nano-structured ceramic powders synthesized by emulsion combustion method [J]. J Nanoparticle Research, 1999, 1: 197-204.
- [10] MAJEWSKI P, ROZUMEK M. Processing of LaSrGaMgO₃ solid electrolyte [J]. J Electroceramics, 2002, 8: 65-73.
- [11] LIU S M, TAN X Y, LI K. Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes [J]. Ceramics International, 2002, 28: 327-335.
- [12] 余家国, 赵修建, 韩建军, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米薄膜的晶粒长大机理研究 [J]. 材料工程, 2000, (12): 19-25.
- [13] 李汶霞, 殷声. 低温燃烧合成陶瓷微粉 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27 (1): 71-78.
- [14] 纪媛, 刘江. 甘氨酸-硝酸盐法制备中温 SOFC 电解质及电极材料 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23 (7): 1227-1230.
- [15] LIU M L, WANG D S. Preparation of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-x} thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates [J]. J Mater Res, 1995, 10 (12): 3210-3221.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20076025)

收稿日期: 2004-08-30; 修订日期: 2004-11-17

作者简介: 孟波 (1963-), 女, 博士研究生, 副教授, 从事材料化学和陶瓷材料的研究, 联系地址: 山东淄博山东理工大学化工学院 (255049)。

* * * * *

(上接第 12 页)

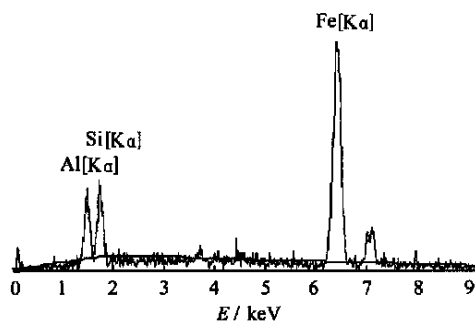


图 4 沉积 Fe 后空心微珠表面能谱图

Fig. 4 The EDS photo of Fe coating cenospheres

发挥两种材料的优势。空心微珠表面附着一定厚度的金属铁, 将会改变其表面特性, 使得空心微珠粒子成为导电导磁的小球, 当这些小球在涂料中的填充量达到较高的比例时, 与颗粒接触的几率增大, 有利于材料微观导电网络的形成, 使材料在宏观上电导率增加, 在吸波材料中形成传导电流。传导电流引起的电磁场能量的损耗就是材料所吸收的电磁波能量, 材料的吸波性能随着传导电流的增加而提高。另一方面, 在 8~18GHz 范围内, 电磁波波长为 $3.75 \times 10^{-2} \sim 1.67 \times 10^{-2}$ m, 远远大于空心微珠颗粒的尺寸。由于改

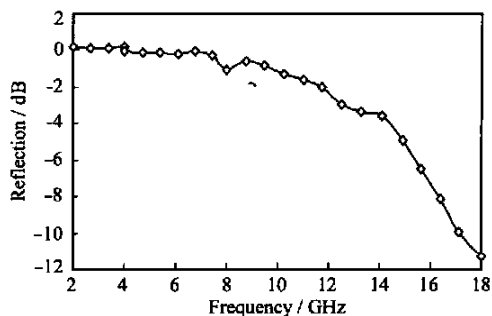


图 5 吸波涂层反射率曲线

Fig. 5 The reflection coefficient of cenospheres-epoxy resin composites

性的空心微珠颗粒与电磁波的波长相比很小, 电磁波与颗粒作用会产生瑞利散射, 因此电磁波在空心微珠表面的散射作用也会损耗掉部分电磁波能量。上述综合效应使得改性后的空心微珠对电磁波具有较好的吸收特性。利用此种方法对空心微珠表面进行改性, 能够使其成为一种性能较好的吸波材料, 从而为粉煤灰资源的有效利用找到一条切实可行的途径。

3 结论

(1) 采用 CVD 法, 可以在空心微珠表面沉积较均匀的铁涂层, 工艺方法简便, 易于控制。

(2) 吸波涂层的反射率测试结果表明, 在 17.2~18GHz 频段范围内反射率小于 -10dB, 最小反射率为 -11.27dB, 对应频率为 18GHz。

参考文献

- [1] 苑金生. 粉煤灰空心微珠的开发和应用 [J]. 保温材料与节能技术, 2000, (6): 5-8.
- [2] 黄世群. 多功能的非金属新材料-空心微珠 [J]. 粉煤灰的综合利用, 1997, (4): 54-57.
- [3] 阎洪. 化学气相沉积层的技术和应用 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1999, 3 (136): 45-48.
- [4] 邓龙江. 磁性材料在 RAM 的应用及其进展 [J]. 功能材料, 1998, 30 (2): 118-121.
- [5] 杜玉成, 黄坤良. 空心微珠为基核的纳米隐形材料的制备研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2001, (6): 19-27.
- [6] 葛凯勇, 王群. 空心微珠表面改性及其吸波特性 [J]. 功能材料与器件学报, 2003, 3 (9): 67-71.
- [7] 毛倩瑾, 于彩霞. 空心微珠表面金属化及其电磁防护性能研究 [J]. 北京工业大学学报, 2003, 3 (29): 108-112.
- [8] 许永平. 多晶纤维吸收剂制备及其吸波机理研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2003.

收稿日期: 2004-10-13; 修订日期: 2005-01-24

作者简介: 唐耿平 (1971-), 男, 博士, 主要从事结构与功能材料方面的研究, 联系地址: 国防科技大学重点实验室 (410073)。