

镀银羰基铁粉的制备及其性能的研究

Preparation and Performance of Silver-coated Carbonyl Iron Powder

曹晓国, 张海燕

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

CAO Xiaoguo, ZHANG Haiyan (Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

摘要: 用化学镀法, 甲醛为还原剂, 制备镀银羰基铁粉。用 XRD, SEM 和 EDX 对粉体进行表征。用重法测定粉体的抗氧化性能, 并以镀银羰基铁粉制备电磁屏蔽材料, 检测其在 100kHz~1.5GHz 的屏蔽效能。结果表明: 用该法制备的镀银羰基铁粉能够实现表面银层包覆完整、致密; 羰基铁粉镀银后的抗氧化性能得到明显提高; 电磁屏蔽材料在 100kHz~1.5GHz 频率范围内获得优于-32dB 的屏蔽效能。

关键词: 羰基铁粉; Ag; 化学镀; 电磁屏蔽材料

中图分类号: TB33; TQ031 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)08-0069-04

Abstract: Silver-coated carbonyl iron powder was prepared by using electroless plating method. Formaldehyde was used as reducer. The powder was characterized by XRD, SEM and EDX. Antioxidation was tested by TG. And SE of electromagnetic shielding material prepared with silver-coated carbonyl iron powders was investigated at the frequency range of 100kHz~1.5GHz. The results show that this method can prepare the integrative compact silver coating for silver-coated carbonyl iron powders. Oxidation resistance of carbonyl iron powders after being coated with silver was improved obviously. The SE of the electromagnetic shielding material is better than -32dB in the frequency range of 100kHz~1.5GHz.

Key words: carbonyl iron powder; Ag; electroless plating; electromagnetic shielding material

随着电子工业尤其是电脑和手机的迅速发展、电子及电器设备的广泛应用, 电磁干扰(EMI) 问题更加严重, 已成为一种新的污染, 受到世界各国的广泛关注^[1-5]。为解决电磁干扰(EMI) 问题, 电磁屏蔽材料得到迅速发展。根据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论可知^[6], 理想的电磁屏蔽材料应该具有很高的电导率和磁导率, 以更好地分别实现对电磁波的反射损耗和吸收损耗, 然而在实际的物质中尚不能直接找到这种理想材料。羰基铁粉吸收剂是目前用于制备吸波材料的主要原料, 具有磁导率高、使用频率高等优点, 但其导电、抗氧化和耐酸碱性能差。银却具有优良的导电和化学稳定性能。对羰基铁粉表面包覆一层银, 即可提高粉体的导电和化学稳定性能, 又保持羰基铁粉的高磁导率, 这种新型复合导电填料尚未见报道, 其可利用高电导率的银反射电磁波, 而部分透过银层的电磁波则被内核高磁导率的羰基铁粉吸收。

本工作采用化学镀法在羰基铁粉表面包覆致密的银粒子, 并以其为导电填料制备电磁屏蔽材料, 研究电

磁屏蔽材料的屏蔽性能。

1 实验

1.1 实验原料

AgNO₃(分析纯); 氨水(分析纯); 无水乙醇(分析纯); 甲醛(分析纯); 羰基铁粉 YTF-01, 粒度 ≤5μm, 岳龙超细金属材料有限公司。E-44 环氧树脂, 广州市东风化工实业有限公司; 乙二胺(分析纯)。

1.2 镀银羰基铁粉的制备

在容器 A 中配制一定浓度的 AgNO₃ 的溶液, 搅拌下缓慢滴加氨水, 至先生成的沉淀恰好溶解完全呈透明溶液, 并将其加热到反应温度。在容器 B 中将羰基铁粉与无水乙醇混合并加热到反应温度, 同时用超声波清洗器对其进行分散, 分散 5min 后加入甲醛。此时, 将容器 A 中的溶液缓慢倒入容器 B 中, 同时用磁力搅拌器搅拌。反应时间为 20min, 反应后将镀银羰基铁粉用蒸馏水洗涤三次, 在真空烘箱中 80℃烘

干。

1.3 镀银羰基铁粉电磁屏蔽材料的制备

将镀银羰基铁粉、E-44 环氧树脂、无水乙醇混合，强力搅拌，使镀银羰基铁粉分散均匀，再加入固化剂乙二胺，然后刮涂到聚四氟乙烯板上，在空气中 50℃ 下固化，制成直径 115mm、厚 0.2mm 的电磁屏蔽材料。

1.4 结构表征和性能测量

用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对镀银羰基铁粉进行物相分析。用配有 Philips Edax-9100 型能谱仪的 KYKY-2800B 型扫描电子显微镜观察镀银羰基铁粉的形貌并对其表层成分进行分析。用 SDT2960 热重分析仪测定镀银羰基铁粉的氧化温度和抗氧化情况。用安捷伦 4396B 网络/频谱/阻抗分析仪测量镀银羰基铁粉电磁屏蔽材料的电磁屏蔽效能，屏蔽效能

以分贝(dB)为单位给出。

2 结果与分析

2.1 镀银羰基铁粉的检测分析

2.1.1 XRD 检测

图 1 为(YTF-01)羰基铁粉和镀银(YTF-01)羰基铁粉的 XRD 谱图，对照 Fe 的 PDF(06-0696) 卡的 Fe 的特征峰和 Ag 的 PDF(04-0783) 卡的 Ag 的特征峰，确定该复合粉体只有两相组成，既 Fe (d 值为: 2.0279₍₁₁₀₎, 1.4338₍₂₀₀₎, 1.1708₍₂₁₁₎) 和 Ag (d 值为: 2.3619₍₁₁₁₎, 2.0453₍₂₀₀₎, 1.4461₍₂₂₀₎, 1.2338₍₃₁₁₎, 1.1801₍₂₂₂₎)，无氧化物的衍射峰，说明 Ag^+ 完全被还原为单质 Ag。

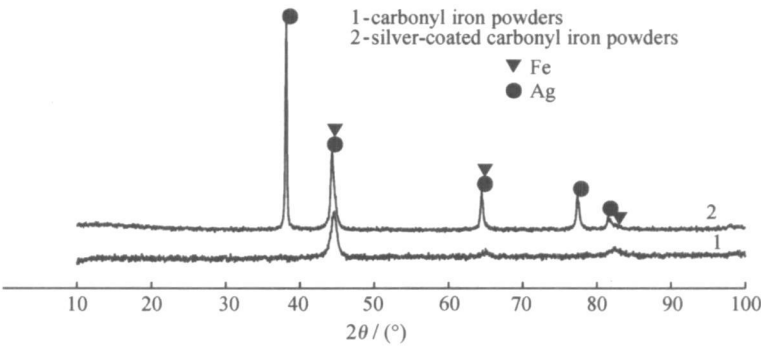


图 1 羰基铁粉和镀银羰基铁粉的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of carbonyl iron powders and silver-coated carbonyl iron powders

2.1.2 SEM 检测

羰基铁粉的 SEM 照片如图 2，从图中可以看出，羰基铁粉的颗粒为球形，表面非常光滑，粒径 $\leq 5\mu m$ 。图 3 为镀银羰基铁粉的 SEM 照片，由图 3 中可以看出，这种复合粒子是以微米级的羰基铁粉为基体，微小的银纳米颗粒在其表面沉积生长形成的，形成的银层较厚且均匀致密，包覆完全，但有部分银未沉积到羰基铁粉表面而以单一银颗粒形式存在。

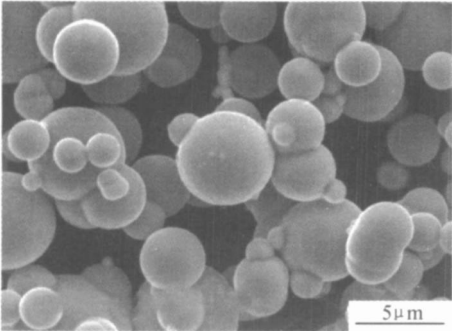


图 2 羰基铁粉的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph of carbonyl iron powders

2.1.3 EDX 检测

图 4 为镀银羰基铁粉的 EDX 谱图，从图中可以看出，复合粉体表层成分主要是 Ag 和 Fe，并且 Ag 元素的谱线强度比 Fe 元素的谱线强度强得多，说明羰基铁粉表面的银层较厚且包覆完整。

2.2 镀银羰基铁粉的性能分析

2.2.1 镀银羰基铁粉的抗氧化性能

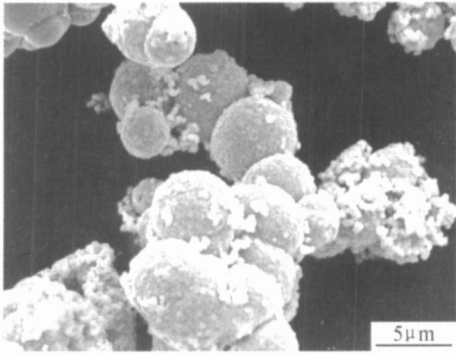


图 3 镀银羰基铁粉的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of silver-coated carbonyl iron powders

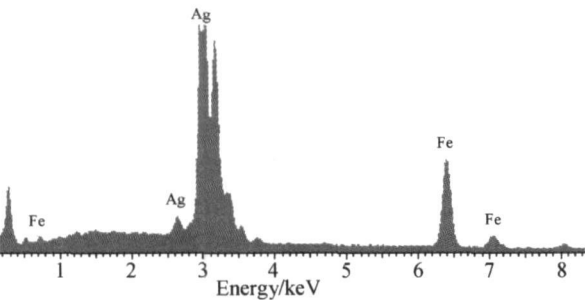


图 4 镀银羰基铁粉的 EDX 谱图

2. 2. 2 镀银羰基铁粉电磁屏蔽材料的屏蔽效能

按 $m_{E-44\text{环氧树脂}}/m_{\text{镀银羰基铁粉}} = 25/75$ 将镀银羰基铁粉与 E-44 环氧树脂制成直径 115mm、厚 0.2mm 的电磁屏蔽材料,在 100kHz~ 1.5GHz 平面电磁波频段范围内,对其进行屏蔽效能测试,屏蔽效能与频率关系见图 6。由图可见,在整个测试频段范围内,镀银羰基铁粉电磁屏蔽材料的屏蔽效能均小于 -32dB; 该电磁屏蔽材料对频率小于 200MHz, 800MHz 左右及大于 1.4GHz 的电磁波的屏蔽效能较好。

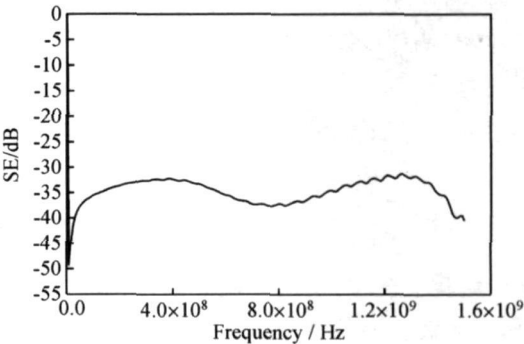


图 6 镀银羰基铁粉电磁屏蔽材料的屏蔽效能与频率关系曲线

Fig. 6 Relationship of SE vs frequency on silver-coated carbonyl iron powders electromagnetic shielding material

图 5 为羰基铁粉和镀银羰基铁粉的热重曲线。热重分析条件是在空气气氛下从室温开始升温,以 20℃/min 的速率升至 680℃。从图中可看出:羰基铁粉升温至 172.03℃时增重 1.4%, 镀银羰基铁粉升温至 277.61℃时才增重 1.4%; 当温度升至 680℃时,羰基铁粉增重 41.68%, 镀银羰基铁粉仅增重 23.92%。而银粉升温至 800℃也不会出现增重现象,这说明对羰基铁粉镀银后明显地提高了它的抗氧化性能。

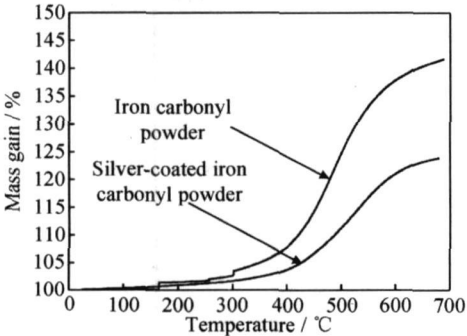


图 5 羰基铁粉和镀银羰基铁粉的热重曲线

Fig. 5 TG graphs of iron carbonyl powder and silver-coated iron carbonyl powder

3 讨论

图 7 为镀银羰基铁粉屏蔽电磁波的示意图。

根据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论^[4]可知电磁波的反射损耗是由于空间阻抗 Z_w 和材料的固有阻抗 Z_s 不相匹配而引起的。电磁波投射到阻抗为 Z_s 的材料

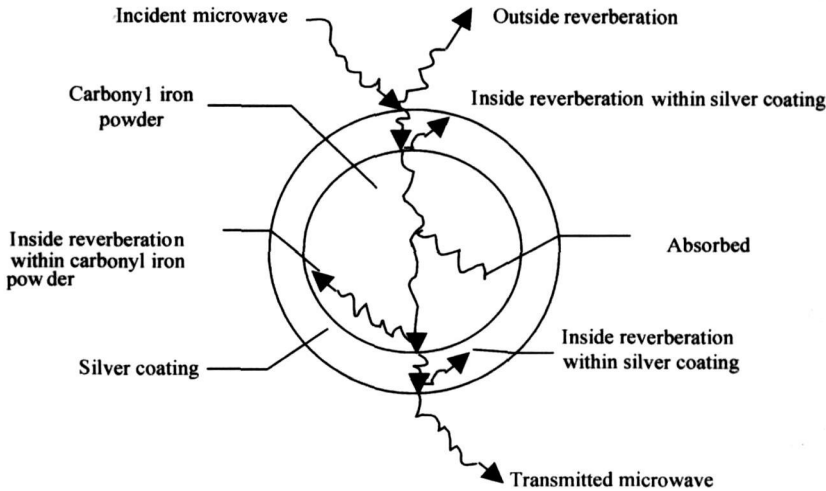


图 7 镀银羰基铁粉屏蔽电磁波的示意图

Fig. 7 The sketch map of shielding electromagnetic of silver-coated carbonyl iron powders

表面时产生反射了, 其反射系数 R 由下式得出: $R =$

$$\frac{1 - Z_s/Z_w}{1 + Z_s/Z_w}, \text{ 式中 } Z_w = 377 \Omega, Z_s = \sqrt{\frac{G}{\mu_r}}, G \text{ 和 } \mu_r \text{ 分别为}$$

材料的相对电导率和相对磁导率, 反射损耗由材料的 G 和 μ_r 决定, μ_r/G 越小则反射损耗越大。当电磁波入射到镀银羰基铁粉时首先被银层反射, 部分透过银层的电磁波被羰基铁粉吸收。电磁波的吸收损耗为:

$A = 131.4t \sqrt{G\mu_r}$, f 为电磁波的频率, t 为电磁波在材料中的传播距离, 在 f, t 一定的情况下, 吸收损耗同样由材料的 G 和 μ_r 决定, $\mu_r \cdot G$ 越大则反射损耗越大。由此可见, 镀银羰基铁粉是通过外层银对电磁波的反射和内部羰基铁粉对电磁波的吸收来屏蔽电磁波的。

4 结论

(1) 用化学镀法, 甲醛为还原剂, 制备了银层均匀、包覆完整的镀银羰基铁粉。用 XRD, SEM 和 EDX 对其进行了表征。

(2) 羰基铁粉镀银后的抗氧化性能得到明显提高。

(3) 厚 0.2mm、镀银羰基铁粉质量含量为 75% 的电磁屏蔽材料在 100kHz~1.5GHz 频率范围内获得优于 -32dB 的屏蔽效能; 该电磁屏蔽材料对频率小于 200, 800MHz 左右及大于 1.4GHz 的电磁波的屏蔽效能较好。

(4) 镀银羰基铁粉是通过外层银对电磁波的反射和内部羰基铁粉对电磁波的吸收来屏蔽电磁波的。

参考文献

- [1] SHEN Guo-zhu, XU Zheng, LI Yi. Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on W-type La-doped ferrite and carbon fiber composites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 301: 325—330.
- [2] 张晓宁, 毛倩瑾, 王群. 三明治型电磁屏蔽材料的制备与性能[J]. 材料研究学报, 2002, 16(5): 536—540.
- [3] KAZANTSEVA N E, RYVKINA N G, CHMUTIN I A. Promising materials for microwave absorbers[J]. Radiotekhnika i Elektronika, 2003, 48(2): 196—209.
- [4] DAS N C, KHASTGIR D, CHAKI T K, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites[J]. Composites Part A, 2000, 31: 1069—1081.
- [5] MAMUNYA Y E P, DAVYDENKO V V, PISSIS P, et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders[J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 1887—1897.
- [6] 荒木庸夫. 电磁干扰和防止措施[M]. 宋永林译. 北京: 中国计量出版社, 1989. 151.

基金项目: 国家自然科学基金(50372013); 高等学校博士学科点专项科研基金(20050562002); 广东省自然科学基金(036918); 广东省科技计划项目(2004B10301008); 广州市科技计划项目(2005Z2-D2051); 广东省教育厅自然科学研究项目(04Z005)

收稿日期: 2006-11-20; 修订日期: 2007-01-20

作者简介: 曹晓国(1979-), 男, 博士研究生, 现从事超细粉体的制备和表面处理, 联系地址: 广州大学城广东工业大学材料与能源学院(510006)。E-mail: cxiaogs@163.com

(上接第 68 页)

- [5] MANSON S S, HALFORD G. R, HIRSCHBERG M H. Creep-fatigue analysis by strain-range partitioning[A]. In Design for Elevated Temperature Environment[C]. New York ASME, 1971. 12—28.
- [6] COFFIN L F. The concept of frequency separation in life prediction for time-dependent fatigue[A]. Symposium on Creep-Fatigue Interaction[C]. New York ASM E-M PG-3, 1976. 349—363.
- [7] HE J, DUAN Z, NING Y, et al. Strain energy partitioning and its application to GH33A nickel-base superalloy and 1Cr18Ni9Ti stainless steel[A]. WOODFORD D A, WHITEHEAD J R. In Advance in Life Prediction Methods[C]. New York ASME, 1983. 27—32.
- [8] MILLER HDBK-5J, 航空与航天飞行器结构用金属材料与元件[S].
- [9] 付惠民. 三参数幂函数回归分析[J]. 航空动力学报, 1994, 9(2): 186—190.

- [10] 韩希鹏, 许超, 段作祥, 等. 高周疲劳曲线的等效应力法[J]. 航空材料学报, 2003, 23(3): 53—57.
- [11] 陈凌, 蒋家玲, 范志超, 等. 低周疲劳寿命预测的能量模型探讨[J]. 金属学报, 2006, 42(2): 195—200.
- [12] MILLER M P, MCDOWELL D L, OCHMKE R L F, et al. A life prediction model for thermomechanical fatigue based on microcrack propagation[A]. SEHITOGLA H. Thermomechanical Fatigue Behavior of Materials[C]. Philadelphia: ASTM STP 1186, American Society for Testing and Materials, 1993. 35—49.

收稿日期: 2007-04-18; 修订日期: 2007-06-15

作者简介: 许超(1976-), 男, 工程师, 主要从事高温疲劳与断裂研究, 联系地址: 北京 81 信箱 7 分箱(100095)。E-mail: chao.xu@biam.ac.cn