

表面改性对铁基非晶合金微波吸收性能的影响

钟宇峰, 殷陶*, 曾国勋, 吴起白, 张海, 舒畅

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510000)

摘要: **目的** 旨在调节铁基非晶合金 (IAA) 粉体复合材料的微波吸收性能。**方法** 先在铁基非晶合金粉体表面采用磁控溅射局部覆盖铝膜, 再使用 KH560 硅烷偶联剂对粉体进行绝缘包覆。通过 XRD、SEM 和 FT-IR 分别对粉体进行材料表征, 采用 VSM 和传输反射法分别测试样品的电磁性能。**结果** 镀铝后铁基非晶合金粉体的复介电常数实部 ϵ' 提高了 56.1%, 复介电常数虚部 ϵ'' 提高了 132.4%。绝缘包覆后铁基非晶合金粉体的 ϵ' 降低变为铁基非晶合金的 32.6%, ϵ'' 变为铁基非晶合金的 25.1%。镀铝再包覆 KH560 的铁基非晶合金粉体的 ϵ' 和 ϵ'' 则分别变为铁基非晶合金的 43.5% 和 36.6%, 其复介电常数实部和虚部比镀铝后的样品低, 比单纯用 KH560 包覆后的样品高, 显示出镀铝可补偿因 KH560 绝缘包覆而带来的介电损耗能力下降, 有利于调节 KH560 绝缘包覆的粉体材料的电磁性能。**结论** 对铁基非晶合金粉体的绝缘包覆, 改善了相应材料的高频吸收性能, 但牺牲了其低频吸收性能, 为了弥补这个不足, 提出在铁基非晶合金粉体表面局部覆盖铝膜, 再进行绝缘包覆, 期望在绝缘包覆后, 粉体仍有较高的介电损耗能力, 达到调节材料中低频电磁波吸收能力的目的。样品模拟反射率曲线显示, 样品厚度在 2~3 mm 时, 铁基非晶合金/Al/KH560 样品最低峰对应频率低于铁基非晶合金/KH560 的相应峰位, 铁基非晶合金粉体表面镀铝可明显改善其复合材料的低频微波吸收特性。

关键词: 铁基非晶合金; 磁控溅射; 镀铝; 硅烷偶联剂; 微波吸收

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)12-0230-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.12.019

Effect of Surface Modification on the Microwave Absorption Properties of Iron-based Amorphous Alloys

ZHONG Yufeng, YIN Tao*, ZENG Guoxun, WU Qibai, ZHANG Hai, SHU Chang

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510000, China)

ABSTRACT: The work aims to regulate the microwave absorption performance of iron-based amorphous alloy (IAA) powder composite materials. The magnetron sputtering was used to partially cover an aluminum film on the surface of iron-based amorphous alloy powder, and then KH560 silane coupling agent was adopted to insulate and coat the powder. The powder was characterized by XRD, SEM, and FT-IR, and the electromagnetic properties of the samples were tested by VSM and transmission reflection methods. The real part of the complex dielectric constant ϵ' of iron-based amorphous alloy powder after aluminum plating increased by 56.1%, and the imaginary part of the complex dielectric constant ϵ'' increased by 132.4%. The ϵ'

收稿日期: 2023-06-01; 修订日期: 2023-12-22

Received: 2023-06-01; Revised: 2023-12-22

基金项目: 广东省自然科学基金 (面上项目) (2019A1515011379)

Fund: Guangdong Provincial Natural Science Foundation (General Project) (2019A1515011379)

引文格式: 钟宇峰, 殷陶, 曾国勋, 等. 表面改性对铁基非晶合金微波吸收性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(12): 230-239.

ZHONG Yufeng, YIN Tao, ZENG Guoxun, et al. Effect of Surface Modification on the Microwave Absorption Properties of Iron-based Amorphous Alloys[J]. Surface Technology, 2024, 53(12): 230-239.

*通信作者 (Corresponding author)

of iron-based amorphous alloy powder after insulation coating decreased and was 32.6% of that of iron-based amorphous alloy and ε'' was 25.1% of that of iron-based amorphous alloy. The ε' and ε'' of iron-based amorphous alloy powder plated with aluminum and coated with KH560 were 43.5% and 36.6% of those of iron-based amorphous alloy, respectively. The real and imaginary parts of the complex dielectric constant were lower than those of the sample after aluminum plating, and higher than those of the sample after pure KH560 coating, showing that aluminum plating could compensate for the decrease in dielectric loss caused by KH560 insulation coating, which was beneficial for adjusting the electromagnetic properties of the KH560 insulation coated powder material. The insulation coating of iron-based amorphous alloy powder improves the high-frequency absorption performance of the corresponding material, but sacrifices its low-frequency absorption performance. To make up for this deficiency, it is proposed to cover the surface of iron-based amorphous alloy powder with aluminum film locally, and then conduct insulation coating. It is expected that after insulation coating, the powder still has high dielectric loss ability, achieving the goal of regulating the low-frequency electromagnetic wave absorption ability of the material. The simulated reflectance curve of the sample shows that when the sample thickness is 2-3 mm, the lowest peak corresponding frequency of the iron-based amorphous alloy/Al/KH560 sample is lower than the corresponding peak position of the iron-based amorphous alloy/KH560. Aluminum plating on the surface of the iron-based amorphous alloy powder can significantly improve the low-frequency microwave absorption characteristics of its composite material. When the thickness is 1.5 mm, the RL_{\min} of IAA, IAA/Al, IAA/KH560, and IAA/Al/KH560 are -7.69 dB (3.80 GHz), -6.83 dB (3.03 GHz), -10.81 dB (15 GHz), and -7.84 dB (10 GHz), respectively. From Figure 7a, it can be seen that the frequency corresponding to the minimum reflection peak of IAA/Al/KH560 is lower than that of IAA/KH560, indicating that aluminum plating is beneficial for improving the low-frequency absorption performance of the sample. When the thickness is 2 mm, the RL_{\min} of IAA, IAA/Al, IAA/KH560, and IAA/Al/KH560 are -9.65 dB (2.70 GHz), -7.82 dB (2.25 GHz), -10.65 dB (6.53 GHz), and -9.37 dB (5.45 GHz), respectively. The lowest peak corresponding frequency of IAA/Al/KH560 sample is 1.08 GHz lower than the corresponding peak position of IAA/KH560, and aluminum coating can significantly improve the low-frequency absorption performance of the sample. When the thickness is 3 mm, the RL_{\min} of IAA, IAA/Al, IAA/KH560, and IAA/Al/KH560 are -14.96 dB (1.80 GHz), -10.08 dB (1.49 GHz), -19.46 dB (4.19 GHz), and -15.00 dB (3.51 GHz), respectively. Compared with the lowest absorption peak of IAA/KH560, the lowest peak of IAA/Al/KH560 sample shifts 0.68 GHz to the left. The lowest absorption peaks of IAA/Al/KH560 are exactly between the frequencies corresponding to the RL_{\min} of IAA and IAA/KH560, which compensates for the disadvantage of using KH560 coating to improve the low-frequency absorption performance of the sample.

KEY WORDS: iron-based amorphous alloy; magnetron sputtering; aluminum plating; silane coupling agent; microwave absorption

在雷达隐身技术和反雷达隐身技术对抗日益激烈的环境下,吸波材料作为雷达隐身技术的核心基础^[1],将成为一个持续的研究热点,目前的主要研究方向集中在新型轻质有效微波吸收材料。一般而言,具备应用价值的微波吸收材料应具有薄厚度、轻量化、有效吸收、宽吸收带宽等特点^[2]。目前许多材料已被开发为有效的微波吸收剂,主要分为 2 类:1)介电损耗吸收材料,如石墨^[3]、石墨烯^[4]和 PPY^[5]等碳基材料和导电聚合物;2)磁性损耗吸收剂,包括 Fe^[6]、Ni^[7]、Fe₃O₄^[8]等磁性金属及其合金,其中磁性材料作为有前途的候选材料之一,因其具有优异的磁损耗能力而得到了广泛的应用^[9]。然而,较大的 Snoek 极限和磁性材料在高频下的低磁导率仍然是很大的障碍。与磁性晶体材料相比,非晶磁性材料的复合磁导率更易受趋肤深度效应而非 Snoek 极限的影响,这使得在高频率范围内获得大磁导率成为可能。此外,由于无序原子的电子散射,磁性非晶相表现出高电阻率,这可以减

少高频下的趋肤效应,并有效促进微波的穿透。这些行为意味着微波可以被非晶合金有效衰减。铁基非晶合金具有更好的磁性和较高的电阻,微波吸收性能有较好的表现^[10-12]。然而,铁基非晶合金作为微波吸收材料损耗机制较为单一,通过与其他材料复合,比如使用介电材料混合或包覆铁基非晶合金,利用两者的协同效应来获得优异的微波吸收性能是一种有效的方法^[13-18]。为进一步提升复合后材料的阻抗匹配性能,提高复合材料的有效吸收带宽,有学者尝试将 2 种介电材料混合添加或包覆铁基非晶合金形成核壳结构,来更好地损耗微波,如包覆绝缘材料,但是这基本都是以牺牲材料低频段的微波吸收性能为代价的^[19-23]。经过本课题组研究发现,在铁基非晶合金粉体表面局部覆盖微量铝,可明显改善相应粉体的介电损耗能力,有助于提升绝缘包覆后粉体的介电损耗能力,进而改善材料在中低频的微波吸收能力。本项目利用磁控溅射工艺^[24-25]在铁基非晶合金粉体表面局

部覆盖铝层,以此提高粉体的电导率,增加材料的 ϵ'' 值,再在该种粉体颗粒表面包覆一层绝缘的 KH560 硅烷偶联剂^[15,26],改善复合材料的阻抗匹配性能。铝层能改善绝缘包覆后粉体材料的介电损耗能力,提高相应复合材料的中低频微波吸收能力。

1 试验

1.1 样品制备

将一定质量的铁基非晶合金晶带(型号为 1K107B)置于电坩埚炉中,升温至 300 °C 退火,将退火后的晶带棒磨(棒料比为 20:1) 20 h,再干法球磨(球料比为 10:1) 10 h,湿法球磨(无水乙醇,球料比为 10:1) 20 h,磁选、洗涤并干燥后获得铁基非晶合金粉体,命名为 IAA,备用。将制备好的铁基非晶合金粉体,用磁铁吸附,置于直流磁控溅射仪(沈阳新蓝天真空技术有限公司)的样品架上,溅射参数如下:励磁电压和电流分别为 6 V 和 1.8 A,溅射电压和电流分别为 260 V 和 2 A,氩气的流量为 20 mL/min、压强为 4 Pa。为了使溅射的铝更均匀地分布在整個粉体的各个表面,溅射时间 30 min 后,把非晶粉末取出进行搅拌翻面操作,再继续溅射。总溅射时长 1 h 后得到样品,命名为 IAA/Al,备用。取 5 g 镀铝铁基非晶合金粉体,于适量无水乙醇中机械搅拌分散。分别以铁基非晶合金粉体、镀铝铁基非晶合金粉体质量为准,滴加质量分数为 250% 的硅烷偶联剂 KH560(鼎海塑胶化工有限公司),与无水乙醇配成 400 mL 的溶液,在机械搅拌下,70~80 °C 水浴反应一定时间。反应结束后将样品真空抽滤,用无水乙醇洗涤,70~80 °C 烘干,获得铁基非晶合金/KH560 和铁基非晶合金/铝/KH560 复合粉体,将材料分别命名为:IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560。整个制备流程如图 1 所示。

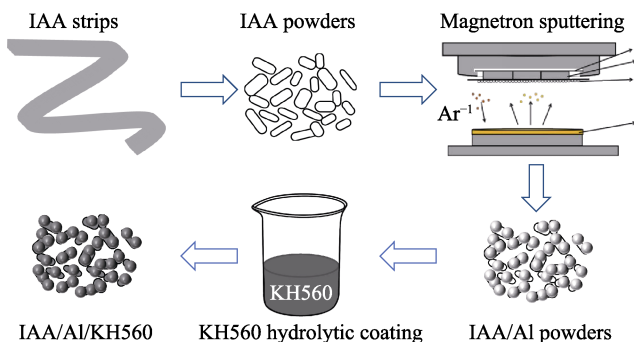


图 1 铁基非晶合金/铝/KH560 复合材料制备流程示意图
Fig.1 Schematic diagram of preparation process of iron-based amorphous alloy/aluminum/KH560 composites

1.2 性能测试及组织观察

使用 X 射线衍射仪(日本理学, SmartLab 9 kW)

和 Cu K α 分析粉体样品的物相组成。利用高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM, Apreo 2S, HiVac)和能谱仪(EDS, XFlash 660)分析样品的形貌和化学成分。使用傅里叶红外光谱(FT-IR)分析样品表面官能团的变化。静态磁性能是在室温下利用美国 Quantum Design 公司生产的 DynaCool-9 型 PPMS 测试的。采用矢量网络分析仪(Agilent, N5225A)测试材料在 1~18 GHz 内的电磁参数。采用同轴法确定样品/聚乙烯硬蜡复合材料的相对复介电常数和相对复磁导率。将硬蜡与试样(质量分数为 85%)进行均匀混合,制成外径为 7.0 mm、内径为 3.5 mm、高为 2 mm 的圆柱环形试样。每种样品测试 10 个,采用 t 分布,置信区间为 95% 计算出相应的测量误差。

2 结果及分析

2.1 形貌与结构表征

采用 XRD 对 IAA、IAA/Al 和 IAA/Al/KH560 3 种样品进行物相表征,结果如图 2 所示。XRD 图谱显示,所有样品都表现出明显的馒头峰,且峰位相同,只有 44.7° 附近存在非晶峰,这与文献[27]中提到的非晶峰一致。与纯铁基非晶合金粉体相比,镀铝及包覆后的复合粉体的衍射峰形均没有明显变化,也没有发现其他明显的衍射峰,显示所制备的复合粉体表面的铝及有机硅含量较低,因此没有在衍射图谱中表现出来。

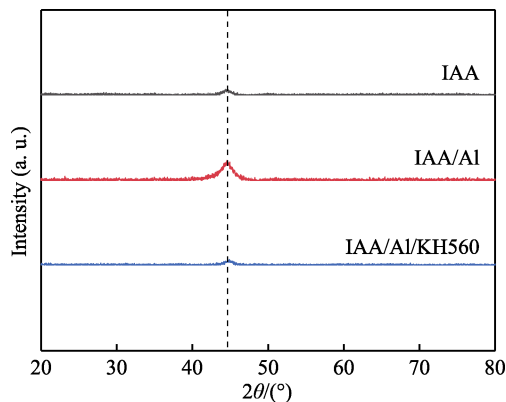


图 2 样品 IAA、IAA/Al 和 IAA/Al/KH560 的 XRD 图像
Fig.2 XRD images of samples IAA、IAA/Al and IAA/Al/KH560

采用扫描电子显微镜和能谱仪对 IAA、IAA/Al 和 IAA/Al/KH560 3 种样品的形貌、粒径分布和元素分布及含量进行了观察分析,结果如图 3 所示。原始的铁基非晶合金样品 IAA 中有 81% 的颗粒尺寸集中在 1.0~3.7 μm ,如图 3a~b 所示。局部镀铝后粉体样品 IAA/Al 中有 81% 的颗粒尺寸集中在 1.0~4.0 μm , 19% 的粉体超过 4 μm ,如图 3d~e 所示。包覆 KH560 后的样品 IAA/Al/KH560,有 23% 的颗粒尺寸集中在

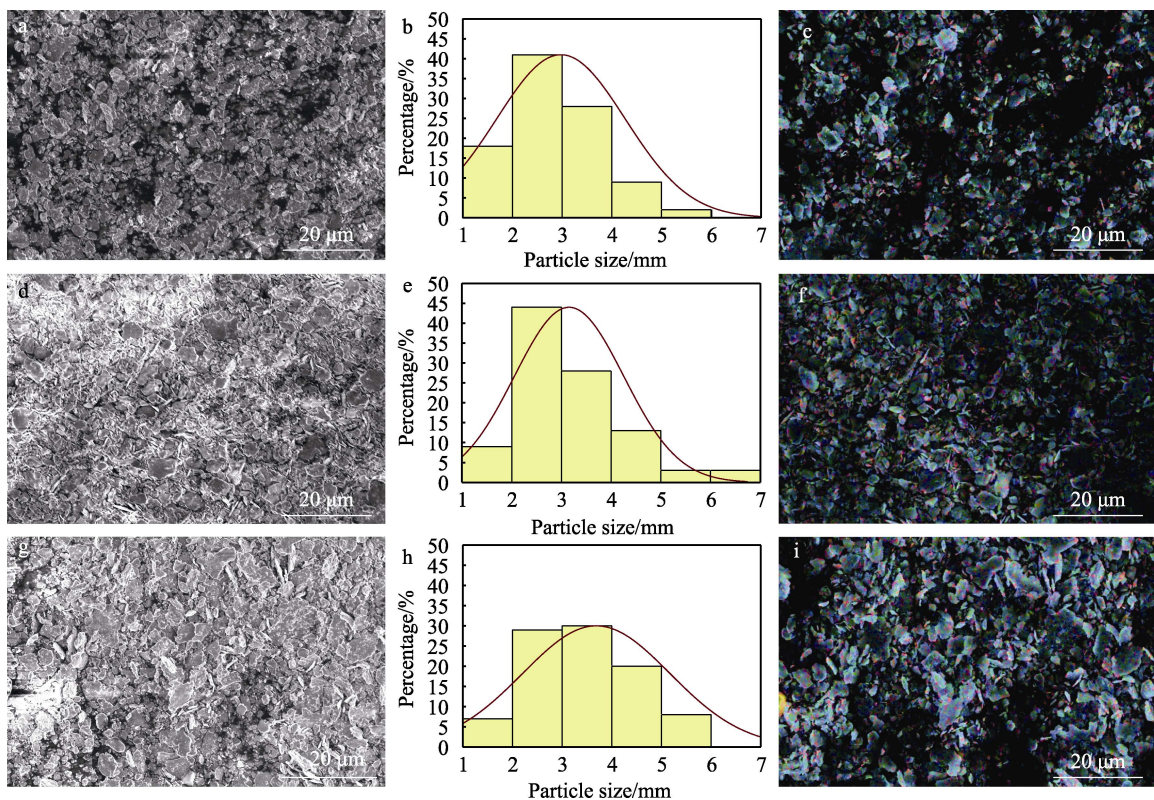


图3 样品 IAA 的 SEM 图像 (a)、样品 IAA 的粒径分布曲线 (b)、样品 IAA 的区域面扫描图像 (c)、样品 IAA/Al 的 SEM 图像 (d)、样品 IAA/Al 的粒径分布曲线 (e)、样品 IAA/Al 的区域面扫描图像 (f)、样品 IAA/Al/KH560 的 SEM 图像 (g)、样品 IAA/Al/KH560 的 SEM 图像 (h) 以及样品 IAA/Al/KH560 的区域面扫描图像 (i)

Fig.3 SEM images of the sample IAA (a), particle size distribution curve of sample IAA (b), regional surface scanning image of the sample IAA (c), SEM images of the sample IAA/Al (d), particle size distribution curve of sample IAA/Al (e), regional surface scanning images of the sample IAA/Al (f), SEM images of the sample IAA/Al/KH560 (g), particle size distribution curve of sample IAA/Al/KH560 (h) and regional surface scanning images of the sample IAA/Al/KH560 (i)

4.22 μm 左右,如图 3g~h 所示。用区域面扫描和能谱对 3 种样品的铁元素、硅元素和铝元素分布及含量进行观察分析,铁基非晶合金样品 IAA 主体为铁元素(深蓝色)和硅元素(绿色),有极少量铝元素(红色)零散地分布在片状颗粒的表面,如图 3c 所示。能谱的元素面扫描结果显示,初始的铁基非晶合金样品含有少量的硅元素和铝元素,原子数分数分别为 1.95%和 0.01%。与 IAA 相比,镀铝后的 IAA/Al 颗粒表面的铝元素(红色)覆盖面积有所增加,如图 3c~f 所示。铝元素原子数分数达到 0.04%,表明铝成功局部包覆到铁基非晶合金粉体表面。IAA/Al/KH560 样品表面硅元素(绿色)覆盖的面积明显增大,原子数分数增加到 4.94%,如图 3i 所示,表明 KH560 成功包覆到镀铝铁基非晶合金粉体表面。

图 4 是 IAA、IAA/Al 和 IAA/Al/KH560 3 种样品的红外吸收光谱图。由红外光谱测试结果可知,IAA 和 IAA/Al 的吸收峰无明显差别,各吸收峰归属如下:位于 3 420、1 626 cm^{-1} 附近的强吸收峰是水分子中—OH 键的振动。在 1 386 cm^{-1} 处是 Si—CH₃ 键的面内弯曲振动吸收峰,是铁基非晶合金中的硅元素在无水乙醇中高能球磨被甲基化后产生的,在 1 083 cm^{-1} 处是 Si—O 键的反对称伸缩振动吸收峰,是铁基非晶

合金中硅和氧元素产生的。IAA/Al/KH560 的 Si—CH₃ 键吸收峰强度比样品 IAA 和 IAA/Al 的要大,是 KH560 水解后引入了甲基导致的。IAA/Al/KH560 在 1 186 cm^{-1} 附近的峰是 C—O—C 键的特征振动吸收峰,位于 899 cm^{-1} 的峰是环氧基 C₂H₃O 的特征吸收峰,这些吸收峰表明在铁基非晶合金粉体上包覆了一层 KH560^[28-30]。

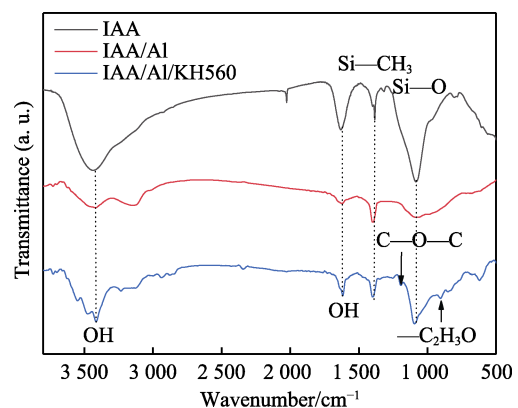
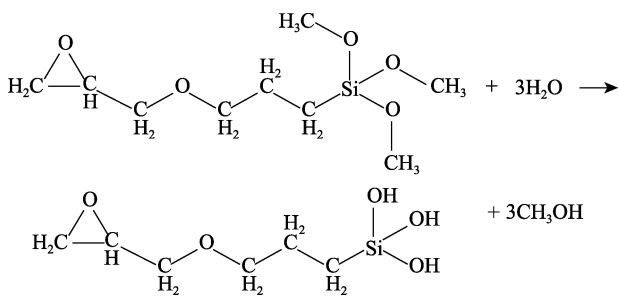


图 4 样品 IAA、IAA/Al 和 IAA/Al/KH560 的 FT-IR 图

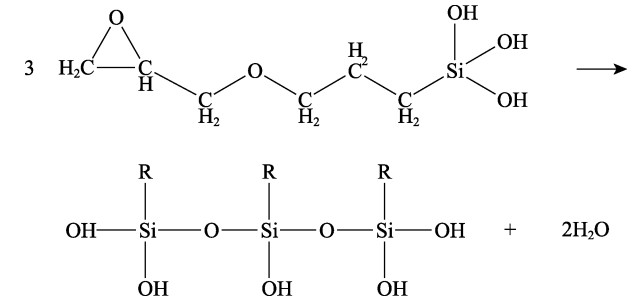
Fig.4 FT-IR diagram of samples IAA, IAA/Al and IAA/Al/KH560

硅烷偶联剂分子一般具有 2 种不同的反应性基团, KH560 则包含了甲氧基和环氧基 2 种官能团, 其水解反应^[31]为:



根据文献[32]提出的硅烷在无机物表面行为的化学键理论, Si—OH 之间脱水缩合成含 Si—OH 的

低聚硅氧烷:



低聚物中的 Si—OH 与金属微粉表面上的一OH 形成氢键, 加热固化过程中伴随脱水反应而与金属形成 Si—O—Me 共价键。硅烷膜的形成机理如图 5 所示。

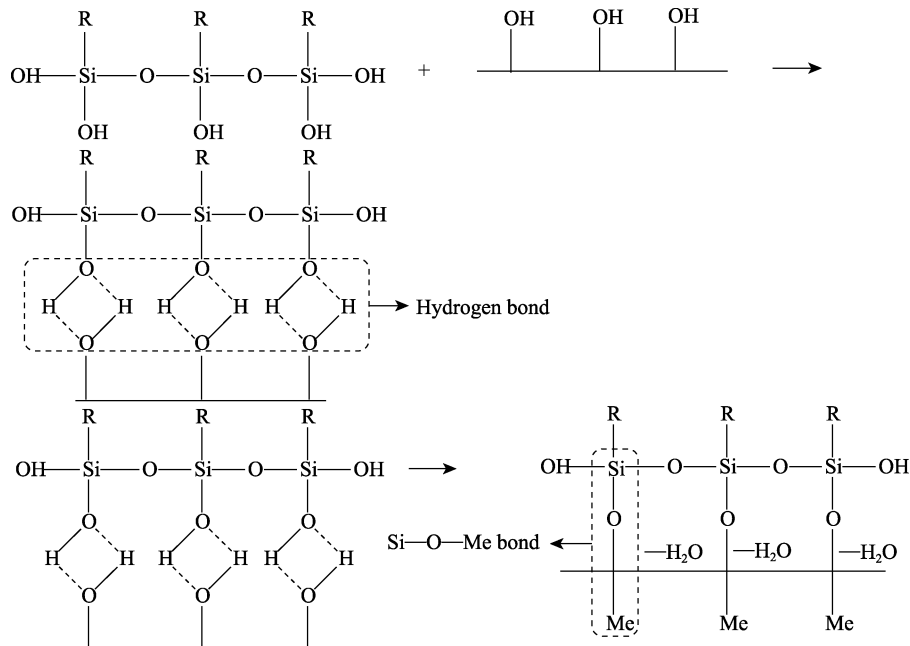


图 5 硅烷偶联剂 KH560 水解形成硅烷膜机理图

Fig.5 Mechanism diagram of silane coupling agent KH560 hydrolysis to form silane film

在室温下测量了 IAA、IAA/Al 和 IAA/Al/KH560 3 个样品的静态磁滞回线 (第一象限), 测试结果见图 6。从图 6 中可以看出, 与样品 IAA 相比, 样品 IAA/Al 和样品 IAA/Al/KH560 的饱和磁化强度 (M_s) 明显发生变化, 这是由于镀铝及包覆 KH560 给铁基非晶合金粉体引入了减弱铁磁性的物质, 使单位体积内的原子磁矩数量降低, 从而降低了饱和磁化强度 (M_s)。总体来看, 样品 IAA 的 M_s 最高, 为 115.5 emu/g。镀铝后的样品 IAA/Al 的 M_s 略有下降, 为 112.7 emu/g。经过 KH560 改性样品 IAA/Al/KH560 的 M_s 降为 101.8 emu/g。通常可以通过饱和磁化强度之比计算出样品中磁性物质的质量百分比 (M_{mag}), 再得到非磁性物质的质量百分比 (M_{non}), 见式 (1)。

$$M_{non} = 1 - M_{mag} = \frac{M_{s0} - M_{si}}{M_{s0}} \quad (1)$$

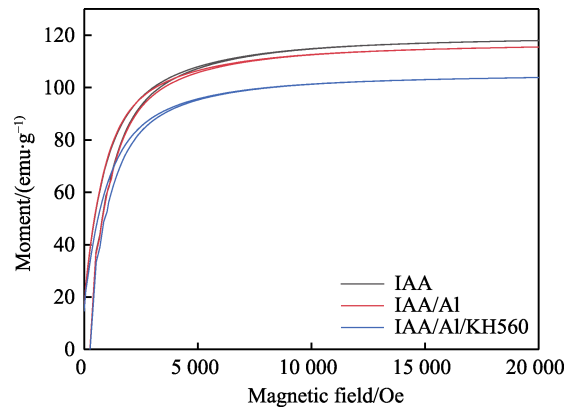


图 6 样品 IAA、IAA/Al 和 IAA/Al/KH560 的磁化曲线 (第一象限)

Fig.6 Magnetization curves of samples IAA, IAA/Al and IAA/Al/KH560 (first quadrant)

经过计算可知, 样品 IAA/Al 中铝的质量分数为 2.45%, 样品 IAA/Al/KH560 中 KH560 的质量分数为 9.47%。由于测量静态磁滞回线的粉体约为 2 mg, 因此与能谱的显微成分分析结果存在一定差异。

2.2 样品电磁参数分析

为了进一步了解铁基非晶合金/铝/KH560 复合材料微波吸收性能的基本机制, 在 1~18 GHz 范围内对比研究了 IAA、IAA/Al、IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 4 种粉体样品的电磁参数。图 7a 和图 7b 分别为样品在 1~18 GHz 下的复介电常数实部和虚部。复介电常数的表达式为 $\epsilon_r(\epsilon_r = \epsilon' + j\epsilon'')$, 实部 ϵ' 代表内部存储电能的能力, 而虚部 ϵ'' 代表内部耗散电能的能力, ϵ' 和 ϵ'' 值越高, 表明样品的能量存储和耗散能力越强。由图 7a 可见, 样品 IAA 的 ϵ' 值在 38~52, 由图 7b 可知其 ϵ'' 值在 4~24。镀铝后的样品 IAA/Al 的介电常数明显提高, ϵ' 值在 60~100, ϵ'' 值在 17~30, 与样品 IAA 相比, 其 ϵ' 平均提升了 56.1%, ϵ'' 平均提升了 132.4%。从图 7a 可以看出, IAA/KH560 的 ϵ' 值在 12~17, 由图 7b 可知其 ϵ'' 值在 1~7; 同样由图 7a 和图 7b 可知 IAA/Al/KH560 的 ϵ' 值在 18~22, ϵ'' 值在 2~10; 与 IAA 相比, IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 的 ϵ' 值分别变为 IAA 的 32.6% 和 43.5%, IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 的 ϵ'' 值分别变为 IAA 的 25.1% 和 36.6%, IAA/Al/

KH560 的 ϵ'' 值占比高于 IAA/KH560 11.5%, 表明镀铝对包覆 KH560 后样品的复介电常数虚部具有补偿增加的作用。

图 8 是镀铝铁基非晶合金粉体在交变电磁场下产生涡流的示意图, 从图 8 可知, 在交变电磁场下, 铁磁感应生成涡流具有集肤效应, 涡流在粉体表面流动, 粉体表面的电阻可以看成是粉体表面各细小部分电阻的串联, 见式 (2)。

$$R = \sum_{i=1}^n r_i \quad (2)$$

当粉体表面局部覆盖铝膜 Al (假设在第 n 位置), 该位置的电阻变为:

$$\frac{1}{r'_n} = \frac{1}{r_n} + \frac{1}{r_{Al}} \quad (3)$$

$$r'_n = \frac{r_n r_{Al}}{r_n + r_{Al}} \quad (4)$$

由于铝膜的导电性好于铁基非晶合金粉体, 所以 $r'_n < r_n$, 由此可得式 (5), 即镀铝铁基非晶合金粉体的电阻率低于原始铁基非晶合金粉体。

$$R' = \sum_{i=1}^{n-1} r_i + r'_n < R \quad (5)$$

由式 (6)~(8) 可得 $\sigma_R < \sigma_{R'}$, 因而 $\epsilon''_R < \epsilon''_{R'}$, 即镀铝铁基非晶合金粉体的介电损耗能力强于原始铁基非晶合金粉体。

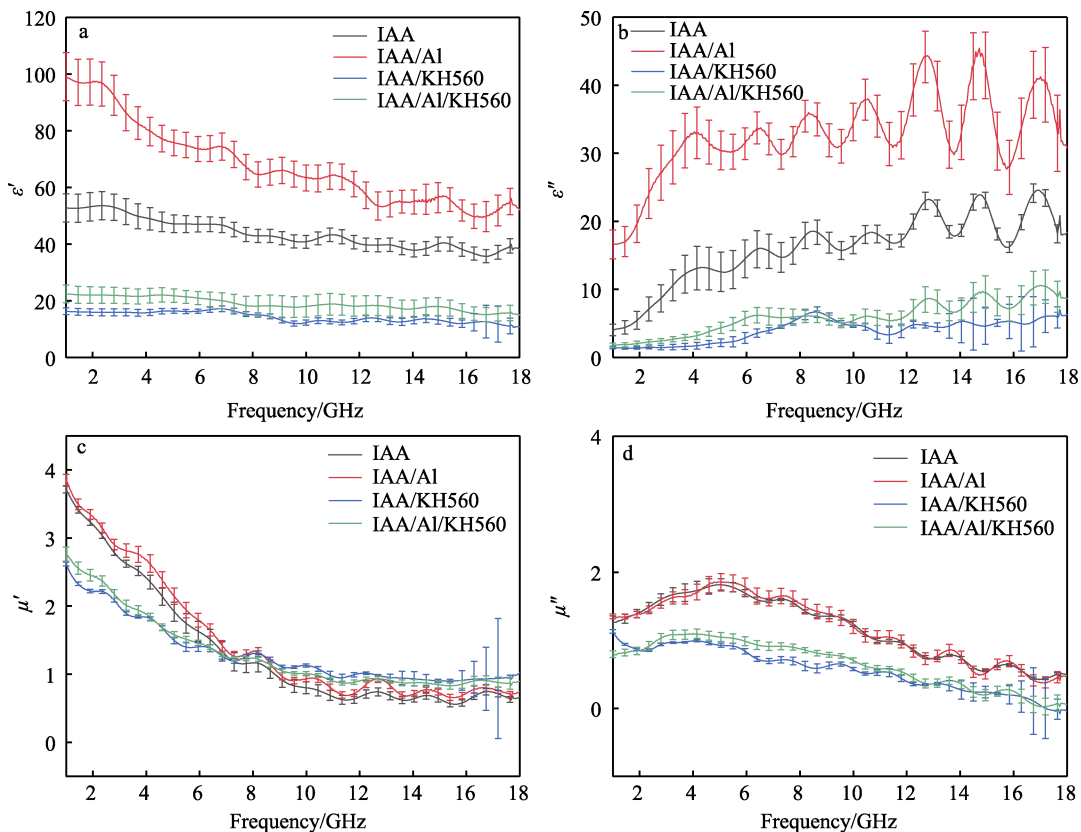


图 7 IAA、IAA/Al、IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 的复介电常数实部 (a) 虚部 (b) 和复磁导率实部 (c) 虚部 (d)
Fig.7 Real part (a) and imaginary part (b) of complex permittivity and real part (c) and imaginary part (d) of the complex permeability of IAA, IAA/Al, IAA/KH560 and IAA/Al/KH560

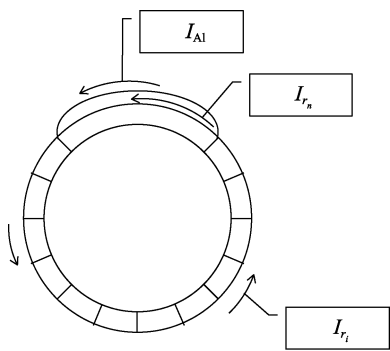


图 8 镀铝铁基非晶合金粉体在交变电磁场下产生涡流的示意图

Fig.8 Schematic diagram of eddy current generated by aluminum plated iron-based amorphous alloy powder under alternating electromagnetic field

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{2\pi f} \tag{6}$$

$$\sigma_R = \frac{1}{R} \tag{7}$$

$$\sigma_{R'} = \frac{1}{R'} \tag{8}$$

图 7c 与图 7d 分别为样品 IAA、IAA/Al、IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 在 1~18 GHz 下复磁导率的实部和虚部。复磁导率的表达式为 $\mu_r(\mu_r=\mu'+j\mu'')$,

实部 μ' 和虚部 μ'' 的含义与 ε' 和 ε'' 类似, 分别代表储存磁能的能力和损耗磁能的能力。4 个样品的 μ' 值和 μ'' 值误差条均出现了重叠, 表明它们在误差范围内基本相同, IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 的 μ' 值和 μ'' 值比 IAA 和 IAA/Al 的 μ' 值略低。结合前面的分析可知, 这 2 个样品中的非磁性 KH560 包覆层较厚, 对磁能的储存及损耗能力有一定的影响, 导致 μ' 值和 μ'' 值下降。

介电损耗的正切值 ($\tan \delta_\varepsilon = \varepsilon'' / \varepsilon'$) 和磁损耗的正切值 ($\tan \delta_\mu = \mu'' / \mu'$) 可以用来确定介电损耗和磁损耗在复合材料中的主导作用。一般来说, 损耗角 δ 越大, 损耗的正切值就越大。图 9 分别显示了 IAA、IAA/Al、IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 4 个样品在 1~18 GHz 内 $\tan \delta_\varepsilon$ 和 $\tan \delta_\mu$ 的变化趋势。由于铁基非晶合金粉体 IAA 具有强磁性, 因此 $\tan \delta_\mu$ 始终大于 $\tan \delta_\varepsilon$, 磁损耗占主导地位, 如图 9a 所示。镀铝后, 少量非磁性的铝对介电损耗有一定贡献, 但 $\tan \delta_\mu$ 整体上仍大于 $\tan \delta_\varepsilon$, 磁损耗仍占主导地位, 如图 9b 所示。铁基非晶合金粉体包覆 KH560 后, 1~14 GHz 时 $\tan \delta_\mu$ 大于 $\tan \delta_\varepsilon$, 14 GHz 以后非磁性的 KH560 对介电损耗贡献较大, $\tan \delta_\varepsilon$ 大于 $\tan \delta_\mu$, 此时介电损耗占主导地位, 如图 9c 所示。镀铝铁基非晶合金粉体包

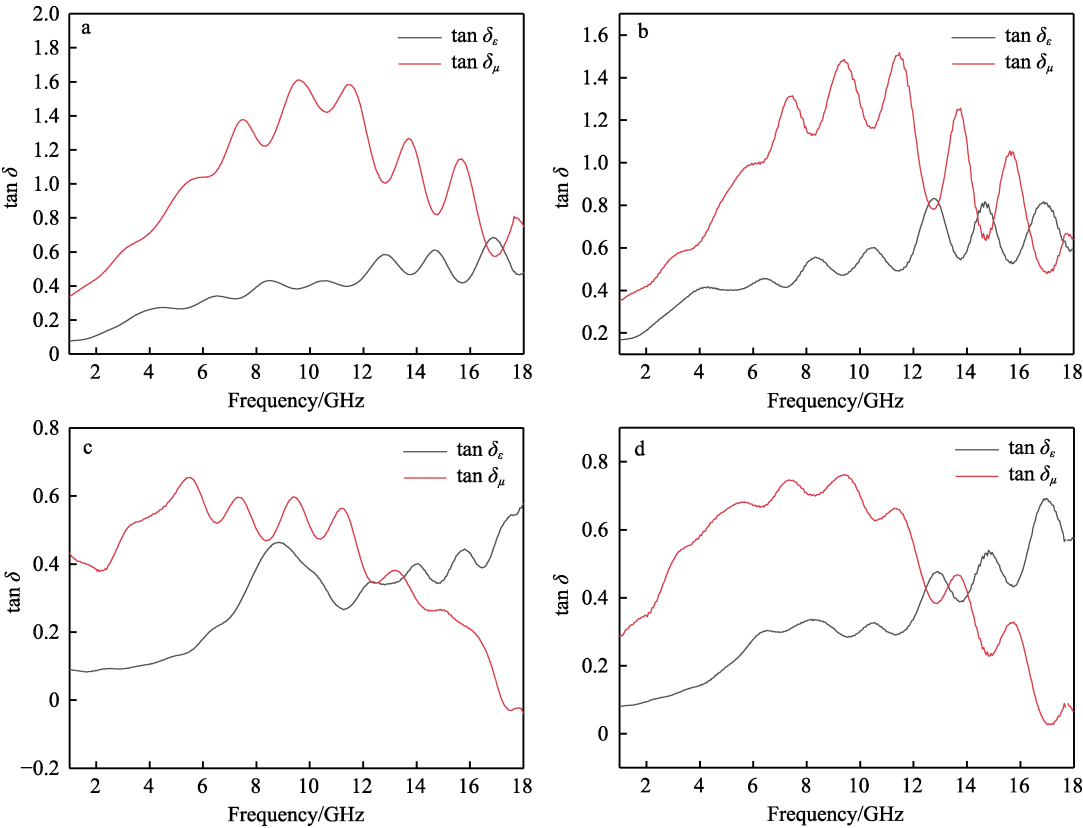


图 9 在 1~18 GHz 范围内 IAA (a)、IAA/Al (b)、IAA/KH560 (c) 和 IAA/Al/KH560 (d) 的介电损耗正切和磁导损耗正切曲线

Fig.9 Dielectric and magnetic loss tangent curves of IAA (a), IAA/Al (b), IAA/KH560 (c) and IAA/Al/KH560 (d) in the 1-18 GHz range

覆 KH560 后, 1~12.5 GHz 及 13.5~14 GHz 时 $\tan \delta_\mu$ 大于 $\tan \delta_\epsilon$, 磁损耗占主导地位, 12.5~13.5 GHz 及 14 GHz 以后 $\tan \delta_\epsilon$ 大于 $\tan \delta_\mu$, 介电损耗占主导地位, 如图 9d 所示。镀铝对介电损耗的补偿作用使得图 9d 中介电损耗曲线与磁损耗曲线的交点对应的频率比图 9c 中介电损耗曲线与磁损耗曲线交点对应的频率低 1.5 GHz, 有利于提升铁基非晶合金的低频微波吸收性能。

微波吸收性能可以通过反射损耗最低值 (RL_{\min}) 和指定反射损耗值下 (<-5 dB) 的有效吸收带宽来进行评估。根据传输线理论, 通过式 (9)~(11), 基于给定频率和材料厚度下的复介电常数和复磁导率来计算 RL。

$$V_{RL} = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (9)$$

$$Z_{in} = Z_0 \frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tan \Gamma \left[\left(-j \frac{2\pi}{c} \right) \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} f d \right] \quad (10)$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (11)$$

式中: Z_0 是自由空间阻抗; Z_{in} 是输入阻抗; ϵ_r 和 μ_r 分别是吸收体的复介电常数和复磁导率; f 是电磁波的频率; d 是吸收体的厚度; c 是自由空间的光速。

当厚度为 1.5 mm 时, IAA、IAA/Al、IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 的 RL_{\min} 分别为 -7.69 dB (3.80 GHz)、-6.83 dB (3.03 GHz)、-10.81 dB (15 GHz) 和 -7.84 dB (10 GHz), 有效吸收带宽 (<-5 dB) 则分别为 2.99、1.93、11.6 和 12.9 GHz; 从图 10a 可见, IAA/Al/

KH560 的最小反射峰值对应的频率比 IAA/KH560 的对应频率低 5 GHz, 表明镀铝可以改善样品低频段的吸波性能, 且 IAA/Al/KH560 的有效吸收带宽要比 IAA/KH560 大 1.3 GHz。如图 10b 所示, 当厚度为 2 mm 时, IAA、IAA/Al、IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 的 RL_{\min} 分别为 -9.65 dB (2.70 GHz)、-7.82 dB (2.25 GHz)、-10.65 dB (6.53 GHz) 和 -9.37 dB (5.45 GHz), 有效吸收带宽 (<-5 dB) 则分别为 2.24、1.48、10.43 和 7.78 GHz; 可见, IAA/Al/KH560 样品最低峰仍然对应频率低于 Fe/KH560 的相应峰位 1.08 GHz, 镀铝膜可明显改善样品的低频吸波性能, 且只有在 2 mm 以下的厚度时, IAA/Al/KH560 的有效吸收带宽才较宽, 有助于减薄吸波材料的厚度。如图 10c 所示, 当厚度为 3 mm 时, IAA、IAA/Al、IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 的 RL_{\min} 分别为 -14.96 dB (1.80 GHz)、-10.08 dB (1.49 GHz)、-19.46 dB (4.19 GHz) 和 -15.00 dB (3.51 GHz), 有效吸收带宽 (<-5 dB) 则分别为 1.21、0.85、7.46、4.18 GHz; 相较于 IAA/KH560 的最低吸收峰位, IAA/Al/KH560 的最低峰位左移了 0.68 GHz。使用 KH560 包覆铁基非晶合金粉体后, 引起其 RL_{\min} 值对应的频率往高频方向移动, 对改善其低频吸收性能不利。但在非晶铁粉表面镀铝, 提高其介电常数, 虽然后期的 KH560 包覆, 引起其介电常数下降, 但前期的镀铝已将其介电常数提升, 故后期包覆样品仍可维持一定的介电损耗能力, 改善包覆样品的低频吸收性能。IAA/Al/KH560 的最低吸收峰位正好处于 IAA 和 IAA/KH560 RL_{\min} 对应的频率之间, 弥补了使用 KH560 包覆对改善样品中低频吸收性能不利的缺点。

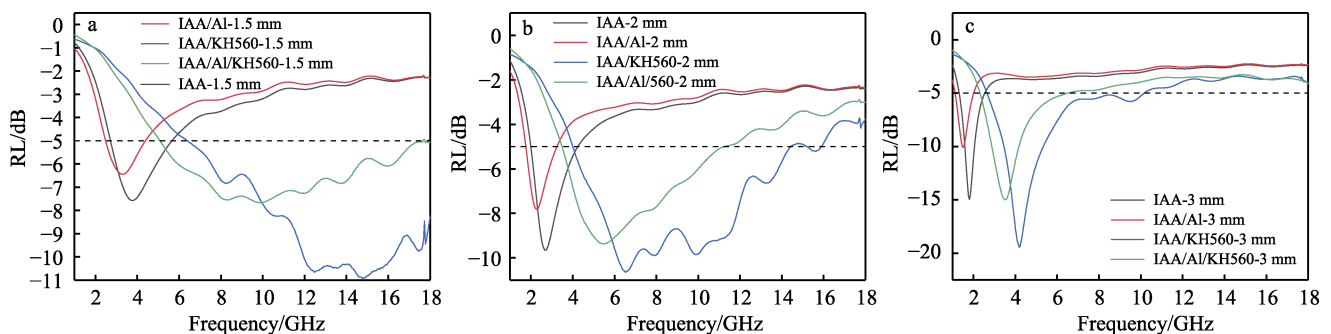


图 10 在 1~18 GHz 频率范围内 1.5 mm (a)、2 mm (b)、3 mm (c) 厚度样品 IAA、IAA/Al、IAA/KH560 和 IAA/Al/KH560 的二维模拟反射率

Fig.10 Two-dimensional simulated microwave absorption RL value of samples IAA, IAA/Al, IAA/KH560 and IAA/Al/KH560 in the frequency range of 1-18 GHz and thickness of 1.5 mm (a), 2 mm (b) and 3 mm (c)

3 结论

1) 采用磁控溅射在铁基非晶合金粉体表面局部镀铝, 可明显正向调节其复介电常数, 提高其介电损耗能力; 结合使用 KH560 绝缘包覆工艺,

可调节复合材料的微波吸收性能, 尤其是在中低频的微波吸收性能, 从而弥补单纯绝缘包覆工艺的缺点。

2) 样品模拟反射率曲线显示, 铁基非晶粉体表面镀铝可明显改善其复合材料的低频吸波性能, 有助于减薄吸波材料的厚度。

参考文献:

- [1] 燕佳欣, 吴建华, 时君友, 等. 雷达吸波涂层材料的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 155-169.
YAN J X, WU J H, SHI J Y, et al. Research Progress of Radar Absorbing Coating Materials[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 155-169.
- [2] ZHENG W, YE W X, YANG P G, et al. Recent Progress in Iron-Based Microwave Absorbing Composites: A Review and Prospective[J]. Molecules, 2022, 27(13): 4117.
- [3] MIN D D. Enhanced Microwave Absorption Performance of Double-Layer Absorbers Containing BaFe₁₂O₁₉ Ferrite and Graphite Nanosheet Composites[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(1): 819-825.
- [4] DENG L L, SHU R W, ZHANG J B. Fabrication of Ultralight Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide/Nickel Ferrite Composite Foams with Three-Dimensional Porous Network Structure as Ultrathin and High-Performance Microwave Absorbers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 614: 110-119.
- [5] DING J J, WANG L, ZHAO Y H, et al. Boosted Interfacial Polarization from Multishell TiO₂@Fe₃O₄@PPy Heterojunction for Enhanced Microwave Absorption[J]. Small, 2019, 15(36): e1902885.
- [6] YANG P G, HUANG Y X, LI R, et al. Optimization of Fe@Ag Core-Shell Nanowires with Improved Impedance Matching and Microwave Absorption Properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132878.
- [7] LEI L, YAO Z J, ZHOU J T, et al. Hydrangea-Like Ni/NiO/C Composites Derived from Metal-Organic Frameworks with Superior Microwave Absorption[J]. Carbon, 2021, 173: 69-79.
- [8] MENG X, LEI W J, YANG W W, et al. Fe₃O₄ Nanoparticles Coated with Ultra-Thin Carbon Layer for Polarization-Controlled Microwave Absorption Performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 600: 382-389.
- [9] SHUKLA V. Review of Electromagnetic Interference Shielding Materials Fabricated by Iron Ingredients[J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(5): 1640-1671.
- [10] ZHOU B W, LV M N, WU J L, et al. Preparation and Electromagnetic Absorption Properties of Fe_{73.2}Si_{16.2}B_{6.6}Nb₃Cu₁ Nanocrystalline Powder[J]. Materials, 2022, 15(7): 2558.
- [11] LI Y H, SHANG S R, ZHANG W. Synthesis and Electromagnetic Wave Absorption Properties of FeCoNi(Si_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}) High-Entropy Nanocrystalline Alloy Powders[J]. AIP Adv, 2019, 9(12): 5.
- [12] FU Z W, CHEN Z H, WANG R, et al. Deformation-Thermal Co-Induced Ferromagnetism of Austenite Nanocrystalline FeCoCr Powders for Strong Microwave Absorption[J]. Nanomaterials, 2022, 12(13): 2263.
- [13] SHI N L, XU H J, CHEN C, et al. Nanolayered Flaky Fe-Based Amorphous-Nanocrystalline/Graphite Sheet Composites with Enhanced Microwave Absorbing Properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 39-44.
- [14] HAN M Y, ZHOU M, WU Y, et al. Constructing Angular Conical FeSiAl/SiO₂ Composites with Corrosion Resistance for Ultra-Broadband Microwave Absorption[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 902: 163792.
- [15] CUI Z M, MA G Q, WANG M Q, et al. Enhanced Microwave Absorption for High Filler Content Composite Molded from Polymer Coated Flaky Carbonyl Irons Modified by Silane Coupling Agents[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2023, 38(1): 42-51.
- [16] YIN P F, ZHANG L M, WANG J, et al. Preparation of SiO₂-MnFe₂O₄ Composites via One-Pot Hydrothermal Synthesis Method and Microwave Absorption Investigation in S-Band[J]. Molecules, 2019, 24(14): 2605.
- [17] JIANG Q R, LI H L, CAO Z M, et al. Synthesis and Enhanced Electromagnetic Wave Absorption Performance of Amorphous Co_xFe_{10-x} Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 1255-1261.
- [18] ZHOU L, XU H, SU G X, et al. Tunable Electromagnetic and Broadband Microwave Absorption of SiO₂-Coated FeSiAl Absorbents[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861: 157966.
- [19] ZHANG M, MA C, LIU H M, et al. Controllable Magnetic Properties and Enhanced Microwave Absorbing of Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂@Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861: 158624.
- [20] DING L, HUANG Y, LIU X D, et al. Broadband and Multilayer Core-Shell FeCo@C@mSiO₂ Nanoparticles for Microwave Absorption[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 812: 152168.
- [21] CUI E R, PAN F, XIANG Z, et al. Engineering Dielectric Loss of FeCo/Polyvinylpyrrolidone Core-Shell Nanochains@Graphene Oxide Composites with Excellent Microwave Absorbing Properties[J]. Adv Eng Mater, 2021, 23(1): 8.
- [22] LIU R, AN Z G, LIAO B, et al. FeNi Alloy and Nickel Ferrite Codoped Carbon Hollow Microspheres for High-Efficiency Microwave Absorption[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(15): 6085-6097.
- [23] WANG B C, RUAN W J, MU C P, et al. Direct One-Step Synthesis of CoFe_x@Co@C Hybrids Derived from a Metal Organic Framework for a Lightweight and High-Performance Microwave Absorber[J]. Nanotechnology, 2020, 31(9): 095703.
- [24] WANG X Y, WANG H, HUANG Q, et al. Magnetron Sputtering Nichrome on Fiber Fabric to Construct Microwave-Absorbing Structure[J]. Applied Physics A, 2020, 126(11): 863.
- [25] GUO T, HUANG B, LI C G, et al. Magnetic Sputtering of FeNi/C Bilayer Film on SiC Fibers for Effective Microwave Absorption in the Low-Frequency Region[J]. Ceramics International, 2021, 47(4): 5221-5226.
- [26] YE L J, XIE G Z, XIE N Y, et al. Enhanced Microwave Absorption Properties of Absorbing Materials Induced by

- Complex Coupling Agents[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2019, 55(2): 2800605.
- [27] 吴佳丽, 周秉文, 霍利山, 等. $\text{Fe}_{73.2}\text{Si}_{16.2}\text{B}_{6.6}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 非晶合金粉体吸波性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(2): 622-628.
- WU J L, ZHOU B W, HUO L S, et al. Electromagnetic Shielding Properties of $\text{Fe}_{73.2}\text{Si}_{16.2}\text{B}_{6.6}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ Amorphous Alloy Powders[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(2): 622-628.
- [28] XIE J L. "Research on the Electromagnetic Characteristics of Coupling Agent Coated Sheet Metal Magnetic Particles." [J]. Journal of University of Electronic Science and Technology. 2008(2): 293-296.
- [29] 谭延江, 邓爱明, 吴茜, 等. 硅烷偶联剂对羰基铁粉电磁性能的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 68-71.
- TAN Yan-jiang, DENG Ai-Ming, WU Qian, et al. Effect of Silane Coupling Agent on Electromagnetic Property of Carbonyl Iron Powder[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 68-71
- [30] 陈砚朋, 徐国跃, 陈慧敏, 等. 铁基合金粉包覆改性及在雷达/红外兼容隐身中的应用[J]. 材料导报, 2011, 25(14): 50-52, 56.
- CHEN Y P, XU G Y, CHEN H M, et al. Surface Modification of Fe-Based Alloy Powders and Application in Radar/Infrared Compatible Stealth Coatings[J]. Materials Review, 2011, 25(14): 50-52, 56.
- [31] 杜作栋, 陈剑华. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- DU Zuodong, CHEN Jianhua. Organic Silicon Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990.
- [32] ARKLES B. Tailoring Surfaces with Silanes[J]. Chem Tech, 1977, 7: 766-769.
- (上接第 229 页)
- [18] LIU Y, HE D L, HAMON A L, et al. Comparison of Different Surface Treatments of Carbon Fibers Used as Reinforcements in Epoxy Composites: Interfacial Strength Measurements by In-Situ Scanning Electron Microscope Tensile Tests[J]. Composites Science and Technology, 2018, 167: 331-338.
- [19] TEO K, SINGH C, CHHOWALLA M, et al. Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers[J]. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, 1: 665-686
- [20] SATISHKUMAR B C, GOVINDARAJ A, RAO C N R. Bundles of Aligned Carbon Nanotubes Obtained by the Pyrolysis of Ferrocene-Hydrocarbon Mixtures: Role of the Metal Nanoparticles Produced in Situ[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 307(3/4): 158-162.
- [21] HUANG S M, DAI L M, MAU A. WH Patterned Growth and Contact Transfer of Well-Aligned Carbon Nanotube Films[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(21): 4223-4227
- [22] NIKOLAEV P, BRONIKOWSKI M J, BRADLEY R K, et al. Gas-Phase Catalytic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 313(1/2): 91-97.
- [23] CHO W, SCHULZ M, SHANOV V. Growth and Characterization of Vertically Aligned Centimeter Long CNT Arrays[J]. Carbon, 2014, 72: 264-273.
- [24] DUCATI C, ALEXANDROU I, CHHOWALLA M, et al. Temperature Selective Growth of Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(6): 3299-3303
- [25] AGNIHOTRI P, BASU S, KAR K K. Effect of Carbon Nanotube Length and Density on the Properties of Carbon Nanotube-Coated Carbon Fiber/Polyester Composites[J]. Carbon, 2011, 49(9): 3098-3106
- [26] 姚志强. 碳纤维表面低温生长碳纳米管及其增强复合材料界面性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.
- YAO Z Q. Study of Low-Temperature Growth of Carbon Nanotubes on the Surface of Carbon Fibers and Their Interfacial Properties of Reinforced Composites[D]. Jinan: Shandong University, 2022.
- [27] WASEL W, KUWANA K, REILLY P T A, et al. Experimental Characterization of the Role of Hydrogen in CVD Synthesis of MWCNTS[J]. Carbon, 2007, 45(4): 833-838.
- [28] 崔轩豪. 碳纤维表面基于 CVD 法连续生长碳纳米管的工艺参数研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- CUI X H. Study on Process Parameters of Continuous Growth of Carbon Nanotubes on Carbon Fiber Surface by CVD Method[D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [29] LU Z L, QI Z, YANG J H, et al. The Wetting-to-Nonwetting Transition of CVD BN Coatings Deposited at Different Temperatures[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2023, 20(6): 3470-3478
- [30] LIN Y, WILLIAMS T V, XU T B, et al. Aqueous Dispersions of Few-Layered and Monolayered Hexagonal Boron Nitride Nanosheets from Sonication-Assisted Hydrolysis: Critical Role of Water[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(6): 2679-2685.