

纳米 Fe₃Si/SiC 吸收剂的制备及电磁参数的调节

陈志彦^{1,2} 王 军² 李效东²

(1 中南林业科技大学材料科学与工程学院,长沙 410004)

(2 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室,长沙 410073)

文 摘 采用聚二甲基硅烷(PDMS)和二茂铁合成了聚铁碳硅烷(PFCS),PFCS 高温烧成可制成磁性纳米 Fe₃Si/SiC 复合陶瓷吸收剂。研究了铁含量、烧成温度和保温时间等因素对吸收剂电磁参数的影响。结果表明:随着铁含量增加、烧成温度提高和保温时间延长,吸收剂的复介电常数的 ϵ' 、 ϵ'' 和 ϵ_r 明显增大。

关键词 纳米 Fe₃Si/SiC 陶瓷复合吸收剂,聚铁碳硅烷,电磁参数

Preparation and Electromagnetic Parameter Improvement of Nano-Fe₃Si/SiC Absorbent

Chen Zhiyan^{1,2} Wang Jun² Li Xiaodong²

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004)

(2 Key Lab of New Ceramic Fibers and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract A polyferrocarbosilane (PFCS) was synthesized from polydimethylsilane (PDMS) and ferrocene. Nano-Fe₃Si/SiC composite ceramic absorbent can be obtained by pyrolyzing PFCS. It was systematically studied that electromagnetic parameter of absorbents was affected by some factors, for example, ferrocene, sintering temperature and holding time and so on. The results show ϵ' 、 ϵ'' and ϵ_r increase greatly by adding more ferrocene, raising sintering temperature and prolonging holding time.

Key words Nano-Fe₃Si/SiC composite ceramic absorbent, Polyferrocarbosilane, Electromagnetic parameter

0 引言

碳化硅纤维是一种结构复合材料增强剂和微波材料,其电阻率在 10^{-2} – $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 连续可调。通常碳化硅纤维对电磁波是全反射的,如用做微波吸收剂,必须对其进行改性处理,使之具有较好的微波吸收性能。改性的方法大致有三种:其一是化学镀方法,如程海峰^[1]在碳化硅短切纤维表面镀覆金属镍、钴等,再经过一定的热处理,改变纤维的组成以调节其电磁参数。结果表明,镀镍可以有效地调节碳化硅纤维的复介电常数,缺点是工艺复杂。其二是物理掺杂法,如王军^[2]在聚碳硅烷中掺入铁、钴、镍和钛等纳米金属制成吸波性能较好的含异质元素碳化硅纤维。此法的缺点在于对纤维的力学性能影响较大且难以连续生产。其三是化学掺杂法,如陈志彦^[3]等采用聚二甲基硅烷和适量二茂铁合成聚铁碳硅烷进而制备

力学和吸波性能较好的连续含铁碳化硅纤维。

本文探索二茂铁原位制备纳米 Fe₃Si/SiC 复合吸收剂及制备工艺对其电磁参数的影响。

1 实验

1.1 纳米 Fe₃Si/SiC 吸收剂制备

聚二甲基硅烷(深圳固加有限公司,工业品,纯度 98%,PDMS)在 400–500℃ 惰性气体保护下裂解制得液态聚硅烷(LPS)。LPS 与二茂铁(湖南湘中化工经销,分析纯,纯度 99%)的反应在高压釜中进行,整个反应需要高纯氮气保护。高压釜温度逐渐升高,温度恒定后经保温即制得聚铁碳硅烷的粗料,粗料用二甲苯溶解,再过滤、减压蒸馏制得产品聚铁碳硅烷(PFCS- n , n 为二茂铁加入的质量分数)。将聚铁碳硅烷在惰性气体保护下高温烧成原位生成纳米 Fe₃Si/SiC 复合陶瓷吸收剂(简称吸收剂- n)。

收稿日期:2009-10-30;修回日期:2009-12-23

基金项目:中南林业科技大学引进高层次人才科研启动基金(07Y031);国防预研基金(41310030301)

作者简介:陈志彦,1970 年出生,博士后,副教授,主要从事碳化硅陶瓷的研究。E-mail:spchen@163.com

1.2 分析与表征

X射线衍射分析:采用 D8 advance 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 波长 0.154 nm。纳米 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiC}$ 吸收剂与石蜡按质量比 4:1 制样, 然后用网络分析仪(Agilent Network Analyzer-8720ET)测定其电磁参数。磁性能测量采用 TM-VSM 2050HGC, 精度: $\pm 1 \times 10^{-5}$ emu, 室温测量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 PFCS-20 分别经过不同温度烧成后所得到的吸收剂-20 的 XRD 图。可以看出: 500℃ 时的 XRD 图完全没有结晶出现, 说明此时 PFCS-20 的烧成产品还处在无定型态。800℃ 时, XRD 图上明显产生了 $2\theta = 35.68^\circ$ 、 60.14° 和 70.90° 的三个 β -SiC 最大衍射峰, 分别对应于 (111)、(220) 和 (311) 的衍射。此外, 还明显出现了 $2\theta = 40.80^\circ$ 、 45.30° 和 46.79° 三个不属于 β -SiC 的衍射峰, 其分别可归属于 Fe_5Si_3 的 (210)、(211) 和 (300) 衍射。900、1 000℃ 时, 纳米 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiC}$ 吸收剂的 XRD 图上 β -SiC 和 Fe_5Si_3 的衍射峰进一步尖锐, 说明两种晶体的晶粒进一步增大。1 100℃ 时, Fe_5Si_3 的衍射峰减弱, 而在 $2\theta = 45.34^\circ$ 、 66.05° 和 83.75° 处出现了三个新的衍射峰, 其分别归属于 Fe_3Si 晶体的 (220)、(400) 和 (422) 衍射^[2]。此时铁硅化合物的晶型发生了转变。1 250℃ 时, Fe_5Si_3 的衍射峰完全消失, β -SiC 和 Fe_3Si 的衍射峰更加尖锐, 它们的晶粒进一步增大。

据文献[4]报道: 当使用普通的 PCS 作为先驱体时, 烧成温高于 1 200℃ 才开始出现明显的 β -SiC 衍射峰。可是在上述实验中使用二茂铁改性的先驱体 PFCS-20 时, 800℃ 就出现 β -SiC 结晶。表明此铁化合物可以有效降低 β -SiC 的结晶温度和促进晶粒的增长。当温度达到 1 250℃ 时, β -SiC 衍射峰变得非常尖锐, 其程度可与在 1 600-1 800℃ 烧结的 Hi-Nicalon-S 和 Tyranno-SA 型的 SiC 纤维的结晶峰^[5] 相比。

图 2 是分别从 PFCS-0、PFCS-10 和 PFCS-20 经 1 250℃ 烧成后温制得的陶瓷的 XRD 图。可见在吸收剂中, 随着二茂铁含量的增加, β -SiC 衍射峰越来越尖锐。用 Scherrer 公式针对以上三种陶瓷的 (111) 衍射峰 ($2\theta = 35.68^\circ$) 计算其表观晶粒尺寸分别为: 1.9、83.4、135.2 nm, 说明铁的引入明显地促进 β -SiC 晶粒的增长。除此以外, 两种纳米 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiC}$ 吸收剂中均出现了 Fe_3Si 结晶。同样用 Scherrer 针对其 (220) 衍射峰 ($2\theta = 45.34^\circ$) 计算 Fe_3Si 晶粒尺寸分别为 96、112 nm。说明铁含量的增加, Fe_3Si 晶粒进一步增大。

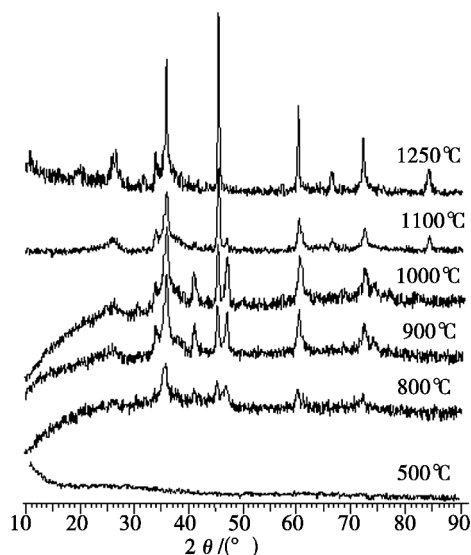


图 1 不同烧成温度下制备的吸收剂的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of obtained absorbents pyrolyzed at different temperatures

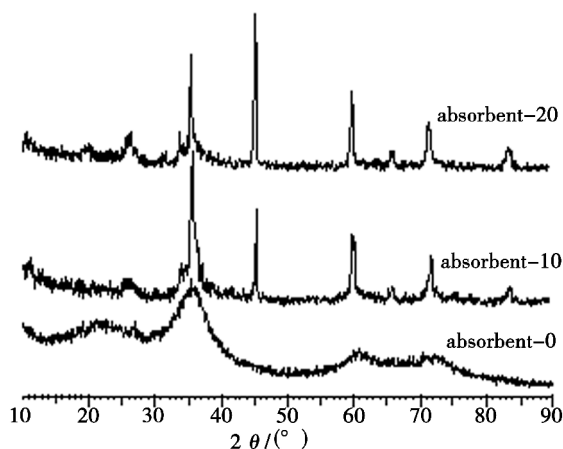


图 2 吸收剂-0、吸收剂-10 和吸收剂-20 的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of absorbent-0, absorbent-10 and absorbent-20

2.2 铁含量对电磁参数的影响

表 1 是二茂铁的添加量分别是 1%、3%、10% 和 20wt% 所合成的 PFCS 在 1 250℃ 烧成的纳米 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiC}$ 吸收剂的电磁参数, 可以看出随着二茂铁的增加相对介电常数 ϵ_r 增大明显, μ_r 的变化比较复杂。SiC 是以电损耗为主的吸波材料, 因此二茂铁添加量的增加无疑是有利于增加它的电损耗。文献[2]报道将 Fe、Co 和 Ni 等金属微粉加入到 PFCS-0 中制备改性的 SiC 吸收剂, 认为其电磁参数主要取决于吸收剂中金属硅化物的种类和数量。由吸收剂的 XRD 分析可知, 铁是以 Fe_3Si 形式存在于陶瓷中。二茂铁添加量越多生成的碳和 Fe_3Si 越多, 因而造成吸收剂的损耗愈大。

表1 铁含量对吸收剂电磁参数的影响¹⁾

Tab.1 Effect of iron content on electromagnetic parameters of absorbents

Sample	ϵ'	ϵ''	ϵ_r	μ'	μ''	μ_r
SiC(Fe)-1	17.68	4.13	0.23	0.96	0.19	0.20
SiC(Fe)-3	14.05	4.55	0.37	1.11	0.05	0.05
SiC(Fe)-10	14.50	8.46	0.65	0.99	0.10	0.10
SiC(Fe)-20	41.03	53.8	1.31	0.97	0.10	0.10

annotate:1) Frequency 10 GHz.

2.3 烧成温度对电磁参数的影响

图3是PFCS-20在烧成温度分别为500、650、800、900、1000、1100和1250℃时复合吸收剂在10GHz处的复介电常数。可以看出随着烧成温度的升高,复合吸收剂的复介电常数的 ϵ' 和 ϵ'' 都增大,发生上述现象的原因是随着烧成温度的升高吸收剂的进一步无机化,伴随着 β -SiC结晶的产生和晶粒的增大、游离碳的析出和规整化以及硅化铁金属间化合物的出现和晶粒的增大,这些因素都有利于使吸收剂的 ϵ' 和 ϵ'' 增大。

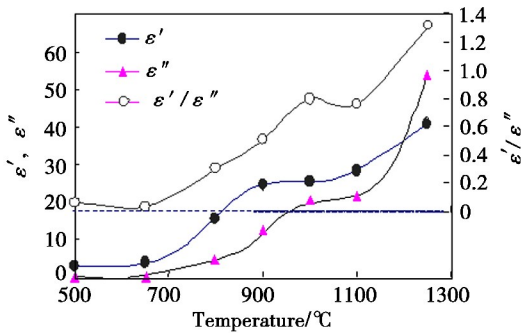


图3 烧成温度对吸收剂-20陶瓷粉体复介电常数的影响

Fig.3 Effect of sintering temperature on complex permittivity of absorbent-20

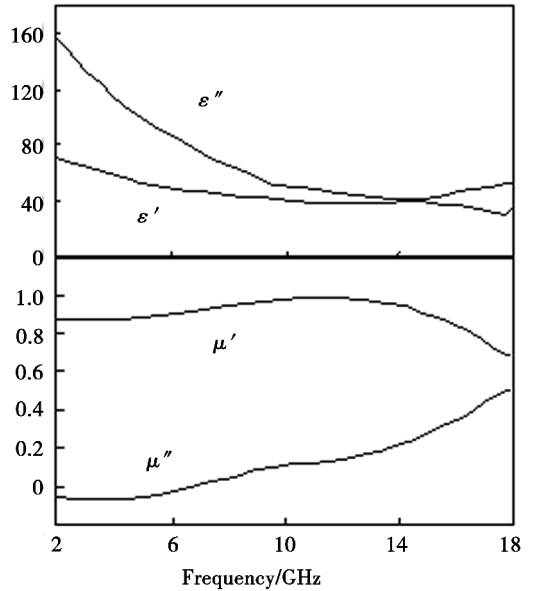
ϵ 和 μ 的实部承担着介质对电磁能量的储存功能,虚部承担着对电磁波的吸收功能,因而陶瓷的 ϵ' 和 ϵ'' 的增大是有利的。但是,如果 ϵ 和 μ 的虚部和实部相比很小,可以忽略不计时,不能吸收电磁波,这种介质就被称为透波材料。因此,把烧成温度对陶瓷的 ϵ'' 与 ϵ' 的比值 ϵ_r 作图(图3),很显然,随着烧成温度的升高, ϵ_r 不断增大,1250℃时 $\epsilon_r > 1$,表明SiC(Fe)陶瓷有比较大的介电损耗。

磁导率随温度的变化规律不明显,当 $\mu_r(\mu''/\mu') > 0$,说明有一定的磁损耗。XRD分析可知吸收剂具有磁损耗的原因是生成了纳米级的硅铁金属间化合物。

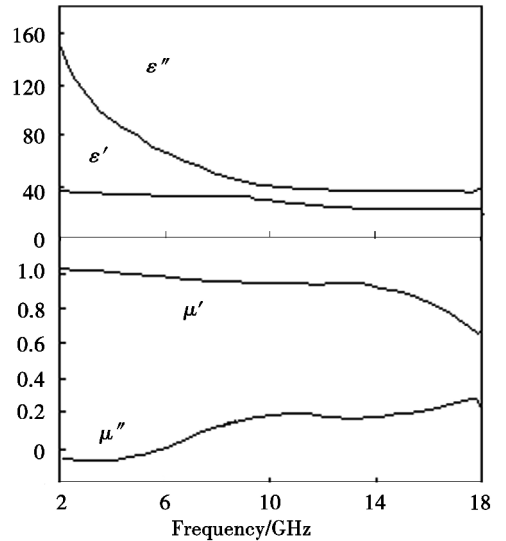
2.4 保温时间对电磁参数的影响

图4是PFCS-20在1250℃、保温0和2h的吸收剂的复介电常数、复磁导率随频率的变化曲线。当保温时间为0h,复合吸收剂 ϵ_r 在2-14.8GHz >1 (最大的 ϵ_r 为2.25),在14.8-18GHz <1 ;保温2h,复合

吸收剂 ϵ_r 在2-18GHz >1 (最大的 ϵ_r 为4.75),表明保温时间的延长使吸收剂在更宽的频率范围内有更大的介电损耗。保温时间延长复合吸收剂的 ϵ_r 在更大频率范围内具有更大的电损耗的原因,可能与保温时间的延长更有助于 β -SiC、Fe₃Si晶粒的增长和析出更多的游离碳及其排列更趋规整化有关。



(a) 0 h



(b) 2 h

图4 吸收剂-20的复介电常数和复磁导率

Fig.4 Complex permittivity and complex magnetic permeability of absorbent-20 ceramics

磁导率总的变化趋势是 μ' 随频率的增大减小, μ'' 随频率的增大而增大,这样 μ_r 随频率增大而增大。

图5是PFCS-20在1250℃烧成的复合吸收剂的 ϵ_r 和 μ_r 随保温时间的图。可以看出,随着保温时间的延长 ϵ_r 和 μ_r 都增大,说明保温时间的延长有利于提高吸收剂的介电损耗和磁损耗。

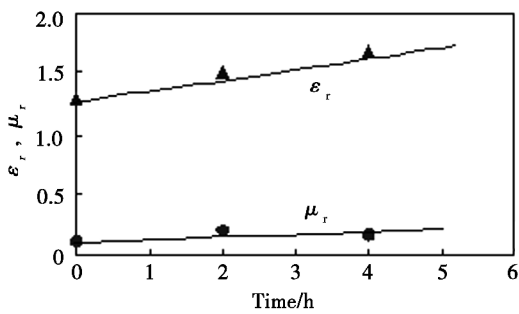


图5 吸收剂-20的 ϵ_r 和 μ_r 随保温时间的变化

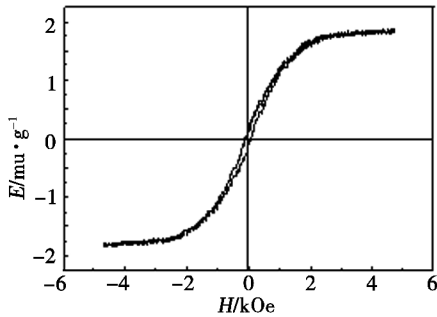
Fig. 5 Effect of holding time on ϵ_r and μ_r of absorbent-20 powder

先驱体法制备的普通SiC纤维在X波段 $\epsilon' < 5$, $\epsilon'' < 0.15$, $\epsilon_r \ll 1$, $\mu' = 0.98-1.03$, $\mu'' = 0$ ^[6]。与之相比,二茂铁和LPS制得的吸收剂的 ϵ' 和 ϵ'' 远远大于普通SiC纤维,且 ϵ_r 在2-18 GHz > 1 (最大 ϵ_r 可达4.75),并具有较大的磁损耗,因而是一种非常有实用价值的宽频微波吸收剂。

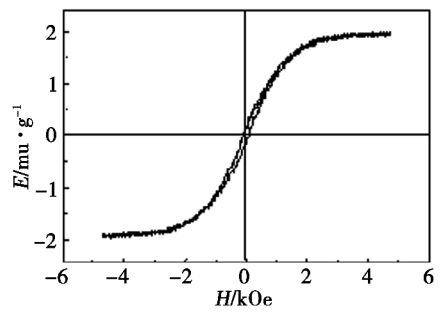
2.5 吸收剂的磁性能

测定吸收剂-10、-20的饱和磁化强度,结果见图6。

由陶瓷吸收剂-10、吸收剂-20的磁滞回线可知其饱和磁化强度分别为1.620、1.928 emu/g,矫顽力为136、107 Oe,说明含铁碳化硅陶瓷具有微弱的磁性。PFCS的高温烧成产物主要由游离碳、 β -SiC、 Fe_3Si 和 $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ 组成,游离碳、 β -SiC和 $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ 都是没有磁性的物质,吸收剂具有磁性的原因是高温烧成时生成了纳米级的软磁性 Fe_3Si ^[7]。



(a) 吸收剂-10



(b) 吸收剂-20

图6 吸收剂的磁滞回线

Fig. 6 Magnetic hysteresis loops of absorbents

3 结论

聚二甲基硅烷与二茂铁可以合成聚铁碳硅烷,将其高温烧成可原位生成磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiC}$ 陶瓷复合吸收剂。引入铁后,吸收剂的复介电常数 ϵ' 、 ϵ'' 、 ϵ_r 明显增大且具有一定的磁损耗。随着铁含量的增加,烧成温度升高和保温时间延长,吸收剂的复介电常数 ϵ' 、 ϵ'' 和 ϵ_r 明显增大。

参考文献

- [1] 程海峰, 陈朝辉, 李永清等. 碳化硅短切纤维电磁特性改进研究[J]. 宇航材料工艺, 1998, 28(2): 55-59
- [2] 王军. 含过渡金属的碳化硅纤维的制备及其电磁性能[D]. 国防科技大学博士学位论文, 1997
- [3] 陈志彦, 王军, 李效东等. 连续含铁碳化硅纤维及其结构吸波材料的研制[J]. 复合材料学报, 2007, 24(5): 72-76
- [4] Y. Hasegawa. Synthesis of continuous silicon carbide fibre (Part 3) [J]. J. Mater. Sci., 1983, 18: 3633-3648
- [5] Dong S M, Chollon G, Labrugere C, et al. Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres[J]. J. Mater. Sci., 2001, 36: 2371-2381
- [6] 王军, 宋永才, 冯春祥. 掺混型碳化硅纤维及其微波吸收特性[J]. 材料工程, 1998(5): 41~43, 47
- [7] 钟太彬, 林均品, 陈国良. Fe_3Si 基合金的制备及应用研究进展[J]. 功能材料, 1999, 30(4): 337-339, 344

(编辑 吴坚)