

超细铁纤维 SiO₂ 包覆/H₂ 还原复合改性工艺

柯昌凤,涂国荣,周晓华,杜光旭,王武尚
(西北核技术研究所,西安 710024)

[摘要] 为了提高超细铁纤维的抗氧化性能并改善其电磁参数,采用 SiO₂ 包覆/H₂ 还原复合工艺对超细铁纤维($D \approx 0.3 \mu\text{m}$)进行改性,并对包覆层厚度、纤维电阻率、电磁参数、吸波性能、抗氧化性能等进行分析测试。实验结果表明:在优化工艺条件下得到平均理论厚度为 3 nm 的 SiO₂ 包覆层,能使纤维的表面绝缘化,有效地提高纤维的吸波性能,并显著提高纤维的抗氧化性能;对包覆纤维进行 H₂ 还原处理,在保证防烧结的前提下能有效降低其杂质含量。

[关键词] 超细铁纤维;SiO₂ 包覆;H₂ 还原

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0077-04

SiO₂ Coating / H₂ Reduction Processes of Superfine Iron Fiber

KE Chang-feng, TU Guo-rong, ZHOU Xiao-hua, DU Guang-xu, WANG Wu-shang

(Northwest Institution of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

[Abstract] In order to improve the oxidation resistance and electromagnetic parameters of the superfine iron fiber, SiO₂ coating and H₂ reduction processes were introduced to modify the superfine iron fiber. The coating thickness, resistivity, electromagnetic parameters, absorbing performance, oxidation resistance etc were measured and analyzed. SiO₂ coating with average thickness of 3 nm can be achieved by optimized process, which insulates the surface of the fiber, and enhances the absorbing performance and oxidation resistance of the fiber. H₂ reduction of the SiO₂ coated fiber reduces the impurity content prominently when the sinter of the fiber is prevented by the SiO₂ coating.

[Key words] Superfine iron fiber; SiO₂ coating; H₂ reduction

用铁纤维作为吸收剂制备吸波涂层时,易出现纤维团聚和搭接的问题,形成导电网络,使涂层的介电常数大大增加,从而显著降低其吸波性能。此外,超细铁纤维在存储过程中或制成吸波涂层时易被氧化。SiO₂ 包覆是一种有效且环保的表面处理方法,常用于金属微粉的表面处理中^[1-3]。而试验制备的铁纤维直径很小,约为 0.3 μm ,较薄的 SiO₂ 包覆层就可使纤维的体积增加较大,会显著降低铁纤维吸收剂的相对含量,例如:当包覆层厚度为 15 nm 时,纤维的体积增加约 20%。所以超细铁纤维的有效表面处理,要求在纤维表面形成极薄且厚度均匀的表面包覆层,因而对处理工艺提出了更高的要求。

此外,实际生产过程中,由于设备及工艺条件的控制不如实验室条件下精细,批量化生产出的纤维中杂质(主要为 O, C)含量可能相对较高,影响纤维的电磁性能,需要对其进行还原处理,降低杂质含量。通常铁粉或铁纤维的还原反应(使用 NH₃ 或 H₂)需要在较高

的温度下(>400 °C)才能有效进行^[4],但超细铁纤维在 300 °C 下就会发生烧结,而 SiO₂ 包覆层能够起到防烧结的作用。

本文采用先 SiO₂ 包覆,后 H₂ 还原的复合工艺对超细铁纤维进行改性,研究了复合处理工艺对纤维综合性能的影响。

1 实验

1.1 SiO₂ 包覆处理

以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱物,氨水为催化剂,乙醇为溶剂,对超细铁纤维进行表面处理。TEOS 水解后在纤维表面形成硅胶 Si(OH)₄ 产物,在保护气氛下加热后形成 SiO₂ 包覆层。为了使表面 SiO₂ 包覆层尽可能薄且均匀,实验中采用分步滴加前驱物 TEOS 和氨水的方法,采用低浓度的前驱物溶液,控制水解产物在纤维表面的成核与生长。调节 TEOS、氨水、纤维

的添加量及时间等参数,分析测试纤维的电阻率、抗氧化性、电磁参数等,从而得到优化的 SiO₂ 包覆处理工艺。

1.2 H₂ 还原

每次称取 10 g SiO₂ 包覆纤维,置于瓷舟中,放置于管式炉中部,在管式炉中通入氢气,加热,对 SiO₂ 包覆纤维进行 H₂ 还原处理,调节反应温度、时间、H₂ 流速等参数,测试比较纤维在 H₂ 还原处理前后的 C、O 含量(以质量分数表示),测量其电阻率,并观察纤维是否烧结,以确定优化的处理工艺。

1.3 分析测试

由于超细铁纤维表面的 SiO₂ 包覆层极薄,仅为几纳米,其厚度及均匀性在电镜下很难直接观测。分析反应后的处理液,发现残余 TEOS 及水解产物极少,表明绝大部分 TEOS 水解并在纤维表面形成包覆层,根据 TEOS 的滴加量,用公式(1),(2)可以估算出包覆层的增重及其厚度。

$$\Delta W = M_{\text{SiO}_2} W_{\text{TEOS}} / (M_{\text{TEOS}} W_{\text{IF}}) \quad (1)$$

$$d = \Delta W \rho_{\text{Fe}} R / (2 \rho_{\text{SiO}_2}) \quad (2)$$

式中: ΔW 为包覆层的增重,%; M_{SiO_2} , M_{TEOS} 分别为 SiO₂、TEOS 的分子量, $M_{\text{SiO}_2} = 60$, $M_{\text{TEOS}} = 208$; W_{TEOS} , W_{IF} 分别为 TEOS 及铁纤维的质量,g; d 为包覆层理论厚度,nm; ρ_{Fe} 为铁纤维密度,取 7.8 g/cm^3 ; ρ_{SiO_2} 为包覆层密度,小于 SiO₂ 理论密度,取 2 g/cm^3 ; R 为铁纤维半径,取平均值 150 nm。

使用短纤维粉末,采用压片后测量体电阻的方法,比较处理前后纤维表面导电性能的变化;使用热重分析仪测量纤维的氧化增重曲线;使用碳硫分析仪和氮氧仪测量纤维杂质的含量;采用同轴环法,用网络分析仪测量纤维的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 包覆对超细铁纤维性能的影响

2.1.1 工艺参数对 SiO₂ 包覆效果的影响

要得到薄而均匀的 SiO₂ 包覆层,必须控制 TEOS 的水解速度和 SiO₂ 的形核速度,同时使被处理纤维在处理液中充分分散。试验中先通过观察氨水添加量对 TEOS 水解沉淀速度的影响,初步确定氨水的添加量,结果表明:当每 100 mL 乙醇添加氨水 1~4 mL 时,TEOS 水解沉淀速度较慢,添加的 TEOS(1~5 mL)均在 1~2 h 内基本完全水解。氨水添加量过低时,TEOS 水解极慢,效率太低;氨水添加量过高时,TEOS 水解太快,SiO₂ 形核不均匀。所以实验中采用分 4 次添加氨水的方法,每次添加量为每 100 mL 乙

醇添加 1 mL,每次间隔相同时间;同时根据不同的总量,TEOS 也采用相同的方法分 4 次添加。固定上述工艺方法及条件,乙醇量保持 100 mL,改变处理时间、纤维添加量及 TEOS 与纤维的质量比 $W_{\text{TEOS}}/W_{\text{IF}}$,工艺参数对纤维性能的影响见表 1。

表 1 工艺参数对纤维性能的影响

Tab. 1 Influence of process parameters on performance of superfine iron fiber

编号	工艺参数			纤维性能		
	t / h	W_{IF} / g	$W_{\text{TEOS}}/W_{\text{IF}}$	ΔW / %	d / nm	电阻率 / ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0 [#]	未处理					0.1
1 [#]	2	10	0.07	2.0	6	10^5
2 [#]	4	10	0.07	2.0	6	$>10^8$
3 [#]	8	10	0.07	2.0	6	$>10^8$
4 [#]	4	20	0.07	2.0	6	$>10^8$
5 [#]	4	40	0.07	2.0	6	10^6
6 [#]	4	20	0.035	1.0	3	10^5
7 [#]	4	20	0.024	0.7	2	10^2

总体上,在不同工艺条件下进行 SiO₂ 包覆处理后,纤维的电阻率均显著上升。处理时间从 2 h 增至 4 h 时,纤维电阻率明显增大;处理时间继续增至 8 h,纤维电阻率提高不明显。说明分 4 次添加的 TEOS 在 2 h 内未完全水解,纤维表面 SiO₂ 包覆量明显小于理论值,而在 4 h 内则已基本完全水解。

当纤维量从 10 g 增至 20 g 时,纤维电阻率无明显差别;继续增至 40 g 时,电阻率明显降低。说明该条件下,纤维在处理液中分散不充分,包覆处理均匀性较差。

TEOS 与纤维的质量比 $W_{\text{TEOS}}/W_{\text{IF}}$ 直接决定了纤维的增重,是影响纤维综合性能的关键参数,在获得较均匀包覆层的前提下,希望尽可能降低纤维的增重。当包覆层的增重为 0.7%,理论厚度只有 2 nm 时,与原纤维相比,包覆纤维的电阻率上升 3 个数量级(7[#]),但尚具有一定的导电性,说明在该条件下,纤维表面没有形成完整的绝缘层;当包覆层的增重为 1.0% 时,电阻率上升 6 个数量级(6[#]),此时包覆层的平均厚度为 3 nm,该绝缘层较为完整;当包覆层的增重为 2.0% 时,纤维电阻率 $>10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (4[#])。

通过比较纤维处理后的增重及电阻率可知,在每批次 100 mL 乙醇、处理时间 4 h、氨水添加量 1 mL \times 4、纤维添加量 20 g 的工艺条件下,得到的纤维包覆层较为均匀。为了便于比较,根据包覆层增重由小到大的顺序,对 7[#], 6[#], 4[#] 纤维分别重新编号为 S1, S2, S3,并将未处理的 0[#] 纤维编为 S0,比较几种不同纤维的抗氧化性能及电磁性能。

2.1.2 SiO₂ 包覆对抗氧化性能的影响

用热重分析仪在 5 °C/min 升温条件下测试 S0, S1, S2, S3 纤维的氧化增重曲线, 见图 1。

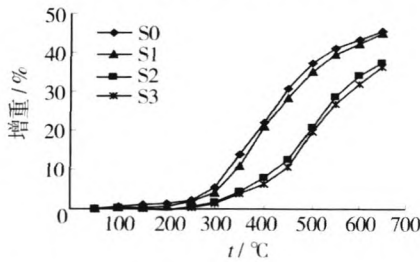


图 1 SiO₂ 包覆对超细铁纤维抗氧化性能的影响
Fig. 1 Influence of SiO₂ coating on oxidation resistance of superfine iron fiber

S1 纤维氧化的增重曲线与原纤维差别较小, 这是因为其表面包覆层太薄或者不完整, 对氧气的阻碍作用不明显。S2 和 S3 纤维的氧化增重在各阶段都明显低于原纤维, 250 °C 时的增重几乎为 0, 可见这 2 种包覆纤维在温度低于 250 °C 时具有良好的抗氧化性能, 3 nm 厚的 SiO₂ 包覆层对纤维具有较好的保护作用, 说明表面包覆层具有较好的完整性和密实性; 250 °C 后, 包覆层对纤维依然具有保护作用, 但空气较易通过扩散穿透包覆层与内层纤维反应。

2.1.3 SiO₂ 包覆对电磁性能的影响

将 4 种纤维样品分别与石蜡按质量比 2:1 均匀混合, 制成同轴环样品, 测量电磁参数, 见图 2 和图 3。

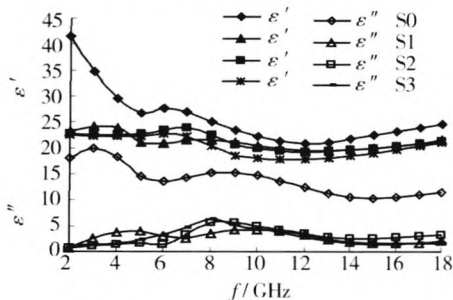


图 2 超细铁纤维/石蜡混合媒质介电常数
Fig. 2 Permittivity of superfine iron fiber/paraffin mixture media

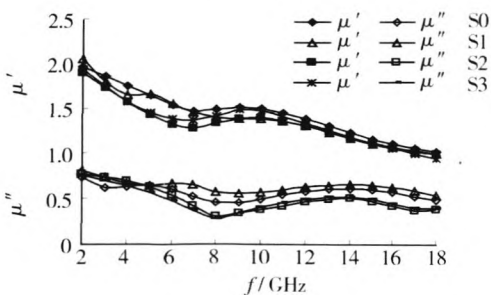


图 3 超细铁纤维/石蜡混合媒质磁导率
Fig. 3 Permeability of superfine iron fiber/paraffin mixture media

图 2 上, ϵ' 、 ϵ'' 分别为介电常数的实部和虚部; 图 3 上, μ' 、 μ'' 分别为磁导率的实部和虚部。

图 2 显示, SiO₂ 包覆处理后, 在不同频段, 纤维/石蜡混合媒质的介电常数实部均有明显下降, 在低频段下降较为显著; 介电常数的虚部下降幅度更大。表明表面绝缘化处理降低了纤维的导电性能, 同时降低了其介电损耗作用。从图 3 可看出, 包覆处理前后, 纤维/石蜡混合媒质磁导率的实部和虚部均变化不明显, 说明表面处理对纤维的磁性能及其磁损耗作用的影响较小。

根据图 2、图 3 的混合媒质电磁参数, 采用传输线理论^[5-6]对 4 种超细铁纤维吸波材料(纤维、石蜡质量比 2:1, 涂层厚度 1.5 mm)在 2~18 GHz 的反射率进行了计算, 结果见图 4。

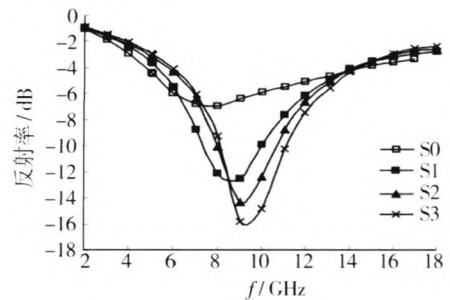


图 4 超细铁纤维吸波材料理论反射率曲线
Fig. 4 Calculated reflectivity curve of absorbing materials with superfine iron fiber

与原纤维涂层相比, 包覆处理纤维吸波涂层的反射率在 7~14 GHz 频段明显更低, 而在其它频段略高, 其总体吸波效果更优。虽然表面绝缘化在降低涂层介电常数的同时也大大降低了电损耗, 但对于铁纤维吸波涂层而言, 磁损耗是其主要损耗机制, 所以降低介电常数对提高涂层阻抗匹配所起的作用是主要的, 有利于提高涂层的吸波性能。

综合考虑包覆层增重、导电率、抗氧化性能和电磁性能, S2 纤维综合性能最佳, 对应的工艺参数为: 以每 100 mL 乙醇溶剂计算, 纤维添加量为 20 g, 氨水添加量为 4 mL, TEOS 添加量为 0.7 mL, 氨水及 TEOS 均间隔相同时间分 4 次添加, 反应时间 4 h。

2.2 H₂ 还原对超细铁纤维性能的影响

选用 S2 号 SiO₂ 包覆纤维, 在不同工艺条件下进行 H₂ 还原处理, 结果见表 2。纤维在 500, 550, 600 °C 还原处理 1 h 均无烧结, 而在 650 °C 还原处理 1 h 发生烧结。在 500, 550 °C 还原处理后, 纤维中的 C、O 杂质含量降低不明显; 在 600 °C 还原处理 1 h 后, C、O 杂质含量的降低均较为显著。在 600 °C 下还原处理 1 h, 当 H₂ 流速从 10 L/h 提高到 15, 20 L/h 时, 纤维中的 C、O 杂质含量均无明显差别; H₂ 流速为 5 L/h 时, H₂

还原效果明显降低,特别是 O 杂质含量降低不明显。保持处理温度 600 ℃、H₂ 流速 10 L/h 不变,处理时间增加为 2 h 时,C、O 杂质含量进一步降低;若延长处理时间至 4 h,纤维发生烧结。此外,不同工艺条件下处理的 SiO₂ 包覆纤维,当纤维无烧结时,其电阻率无明显变化,表明该条件下纤维表面 SiO₂ 包覆层无明显破坏;而当纤维发生烧结时,其电阻率显著降低。综上所述,对 SiO₂ 包覆纤维进行 H₂ 还原处理的最佳工艺参数为:温度 600 ℃、H₂ 流速 10 L/h、时间 2 h。

表 2 H₂ 还原工艺参数对 SiO₂ 包覆纤维性能的影响

Tab.2 Influence of H₂ reduction process parameters on performance of the SiO₂ coated fiber

编号	工艺参数			性能			
	温度 /℃	时间 /h	H ₂ 流速 / (L·h ⁻¹)	C / %	O / %	电阻率 / (Ω·cm)	是否烧结
S2				0.86	2.09	10 ⁵	
H1	500	1	10	0.83	2.01	10 ⁵	否
H2	550	1	10	0.65	1.90	10 ⁵	否
H3	600	1	10	0.38	1.08	10 ⁵	否
H4	650	1	10	0.20	1.01	10	是
H5	600	1	5	0.45	1.60	10 ⁵	否
H6	600	1	15	0.38	1.07	10 ⁵	否
H7	600	1	20	0.37	1.07	10 ⁵	否
H8	600	2	10	0.24	1.05	10 ⁵	否
H9	600	4	10			10 ²	是

另外,试验中还发现,纤维在还原前后的电磁参数变化不明显,可能是由于所选纤维本身杂质含量较低(Fe 纯度约为 97%),还原处理对提高纤维电磁性能的贡献不大。

3 结论

超细铁纤维 SiO₂ 包覆处理的优化工艺条件为:以

每 100 mL 乙醇溶剂计算,纤维添加量为 20 g,氨水添加量为 4 mL,TEOS 添加量为 0.7 mL,氨水及 TEOS 均间隔相同时间分 4 次添加,反应时间 4 h。在优化工艺条件下可得到薄(平均厚度约为 3 nm)而均匀的 SiO₂ 包覆层,该包覆层可使铁纤维表面达到较好的绝缘化效果,有效降低纤维混合媒质的介电常数,显著提高纤维的抗氧化性能,并使铁纤维吸波涂层的吸波性能提高。

在 600 ℃、H₂ 流速 10 L/h 的条件下对 SiO₂ 包覆铁纤维进行 H₂ 还原处理 2 h,可有效降低其 C、O 杂质的含量,且纤维无烧结,电阻率无明显变化。

[参 考 文 献]

- [1] 谢炜,程海峰,周永江,等. 铁纤维表面涂覆二氧化硅后的抗氧化性能及机理[J]. 材料保护,2005, 38(8):5-8.
- [2] 高国华. 用 SiO₂ 包裹铁复合粒子的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- [3] 李江霞,李新其. 二氧化硅包覆超微镍粉的制备与性能表征[J]. 表面技术, 2007,36(1):28-30.
- [4] 王炳根,孙其顺. 羰基铁粉的热处理[J]. 四川冶金, 1998, 20(6):46-50.
- [5] 邹田春,赵乃勤,师春生,等. 吸波材料吸波性能的计算及其优化设计[J]. 功能材料, 2005, 36(7):889-891.
- [6] 亓家钟,陈倍京,陈利民. 多层吸波材料反射损失计算机模拟[J]. 金属功能材料, 2006, 13(2):33-36.

(上接第 73 页)

- [4] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-applications-potential [J]. Material Science and Engineering, 2001, A302:37-45.
- [5] Baril G, Pebere N. The corrosion of pure magnesium in aerated and sodium sulphate solution[J]. Corrosion Science, 2001,43:471-484.
- [6] Shigematus I, Nakamura M, Satiou N, et al. Surface treat-

ment of AZ91D magnesium alloy by aluminum diffusion coating[J]. Journal of Materials Science Letters,2000,19 (6):73-74.

- [7] 熊俊波,张秀芝,许刚. 镁合金 AZ91 表面化学镀镍层的制备及性能研究[J]. 表面技术,2009,38(2):34-36.
- [8] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:北京化工出版社,2003.