

装备防护

低介电片状 FeNi 吸波剂的山嵛酸辅助制备及其织构行为

王睿^a, 王峰^a, 徐逸凡^b, 官建国^{a,b}, 陈志宏^{c*}

(武汉理工大学 a.材料复合新技术国家重点实验室 b.材料科学与工程国际化示范学院

c.理学院, 武汉 430070)

摘要: **目的** 在吸波剂表面化学吸附一层绝缘小分子, 制备低介电常数且耐腐蚀的低频吸波剂。**方法** 通过机械化学处理活化合金粒子表面, 增强山嵛酸与合金粒子间形成的化学吸附, 从而制备具有低介电常数、光滑表面、高晶粒取向度和耐腐蚀的片状 Fe₅₀Ni₅₀@山嵛酸吸波剂。**结果** 形成的山嵛酸包覆层可调控球磨过程中粉体间的冷焊效应和粉体受到的外界载荷, 诱导 Fe₅₀Ni₅₀ 粉体沿 {111} 晶面的滑移, 促使粉体内形成 {001} 面织构。同时, 绝缘且疏水的山嵛酸包覆层可阻碍粉体间导电网络的形成, 降低片状 Fe₅₀Ni₅₀ 吸波剂的介电常数, 使粉体兼具低介电常数、高磁导率和耐腐蚀能力。**结论** Fe₅₀Ni₅₀@山嵛酸吸波剂粒子展现出良好的低频吸波性能和耐腐蚀能力, 为发展兼具优良耐环境性能和低频强吸收能力的新型吸波材料提供了一种思路。

关键词: 电磁吸波材料; 机械化学改性; 脂肪酸; 低频; 耐腐蚀

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)01-0262-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.01.031

Behenic Acid-assisted Preparation of Low Permittivity Flaky FeNi
Absorbent and Its Texture BehaviorWANG Rui^a, WANG Feng^a, XU Yifan^b, GUAN Jianguo^{a,b}, CHEN Zhihong^{c*}

(a. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, b. International School of Materials Science and Engineering, c. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: The work aims to chemically adsorb a layer of small insulating molecules on the surface of microwave absorbent to prepare a low frequency wave absorbent of low permittivity and high corrosion resistance. The particle surface of alloy was treated by mechano-chemical ball milling to enhance the chemical adsorption between behenic acid and the absorbent, so as to prepare a flaky Fe₅₀Ni₅₀@behenic acid composite absorbent with low permittivity, smooth surface, high grain orientation and corrosion resistance. The behenic acid coating could regulate the cold-welding effect among powder, induce the slipping of Fe₅₀Ni₅₀ powder along the {111} crystal planes, and promote the formation of {001} texture in the powder. At the same time, the insulated and hydrophobic behenic acid coating could prevent the formation of conductive network among powder and reduce the permittivity of flaky Fe₅₀Ni₅₀. Thus, the powder had low permittivity, high permeability and corrosion resistance. In conclusion, Fe₅₀Ni₅₀@behenic acid wave absorbent particles show good low frequency wave absorption and corrosion resistance, which provides a new idea for developing new wave absorbing materials with excellent environmental resistance and strong low frequency wave absorption ability.

KEY WORDS: electromagnetic absorbing material; mechano-chemical modification; fatty acid; low frequency; corrosion resistance

收稿日期: 2023-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (52071239)

*通信作者

近年来,随着雷达探测技术的发展,低频耐环境吸波材料变得越来越重要^[1-3]。例如,海上装备使用的吸波材料不仅需要更低频率(L、S波段)实现低可探测状态,也必须兼具更强的耐腐蚀性能。为此发展低频耐腐蚀吸波材料已逐渐成为人们关注的焦点。

FeNi 吸波剂具有饱和磁化强度高、磁共振频率低的特点,在制备低频吸波材料方面较有潜力^[4-5]。同时,FeNi 吸波剂在不同 pH 值和盐雾环境下具有优良的耐腐蚀性能,因此,在众多磁性吸波材料(如 FeSiAl^[1, 6]、FeSi^[7-8]、FeSiCr^[9-10]等)中脱颖而出。然而,由于该类材料本征电导率高,导致其存在复介电常数大、阻抗匹配差和吸波能力弱的问题,这极大地限制了其应用。

目前,在降低吸波材料的复介电常数方面通常采用有机或无机绝缘包覆方法。这种核壳结构能有效阻碍颗粒间导电网络的形成,从而达到降低复介电常数的目的。然而,对无机包覆层而言,例如 SiO₂^[11-14]、Al₂O₃^[15]、Fe₃O₄^[16]等,最大的问题在于其本身为非磁性或弱磁性物质,对吸波材料磁导率的影响较大。相反,有机包覆例如有机硅^[17]或硅烷偶联剂^[18-19]能很好地避开这方面的问题,但以有机硅为代表的大分子有机物包覆易造成团聚,这将降低粉体的分散性。虽然以硅烷偶联剂为代表的小分子有机物包覆可以避免该类问题,却也因粉体表面无法提供足量的附着位点,导致包覆效果降低。

机械化学处理是增加小分子有机物吸附的有效方式,而最具代表性的小分子有机物为脂肪酸^[20-21]。它独特的双亲基团(羧基和烷基链)为其在金属表面吸附提供了有利条件。同时,它低的介电常数(2~4)和亲油疏水特性不仅可以降低吸波材料复介电常数,也可以提高其耐腐蚀性能。机械球磨是机械化学处理中的一种方式,同时也是制备片状吸波剂的重要手段。然而,在过去的工作中人们将重点多放在脂肪酸与金属表面的吸附机制上,对磁性吸波剂的粉体特征、晶体结构和吸波性能的影响及作用机制的相关研究较少。因此,研究脂肪酸辅助球磨过程对 FeNi 粉体的影响,对提高 FeNi 粉体的实际应用具有重要意义。

本文中采用山嵛酸(Behenic Acid, BA)这种典型的脂肪酸小分子辅助球磨,制备了片状 Fe₅₀Ni₅₀@BA 吸波剂。利用山嵛酸对合金表面 Fe、Ni 元素的物理或化学吸附,形成表面分子包覆层,探究山嵛酸辅助球磨对 Fe₅₀Ni₅₀ 粉体的形貌、表面组成、腐蚀行为、晶体结构和吸波性能的影响。该方法制备的片状 Fe₅₀Ni₅₀@BA 粒子可获得较低的 ϵ' 和 ϵ'' 值,从而使得其复合材料的阻抗匹配和吸波性能得到提升。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料: Fe₅₀Ni₅₀ 粉体, 采自中国湖南省冶金

材料研究院有限公司, 产品出厂已过 500 目筛; 山嵛酸[CH₃(CH₂)₂₀COOH], 采自阿拉丁工业公司, 分析纯级; 环己烷(C₆H₁₂), 采自中国国药集团化学试剂公司, 分析纯级。

主要仪器: F-P2000E 行星球磨机, 中国南大机械, 自带 4 个 250 mL 淬火钢制成的球磨罐; SHZ-DIII 循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司; DZG-6050 真空干燥箱, 上海森信实验仪器有限公司。

1.2 方法

具体实验过程如下: 首先将 19 g Fe₅₀Ni₅₀ 粉体、60 mL 环己烷、380 g 直径为 6 mm 的氧化锆球和一定量的山嵛酸添加到球磨罐中, 并以 300 r/min 的转速运行设备。待球磨结束后, 采用真空抽离的方式分离固液, 期间需用无水乙醇冲洗 3 次。之后放入常温真空干燥箱中, 真空保存 24 h 后待测。这里将添加质量分数为 0、1%、2% 和 3% 的山嵛酸辅助球磨后的样品分别标记为 F0、F1、F2 和 F3。

1.3 表征及测试

1.3.1 粉体形貌和结构表征

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立 Hitachi S-4800)分析 Fe₅₀Ni₅₀@BA 粒子的微观形貌。通过激光粒径分析仪(英国 Mastersizer 2000)获得粒径分布。采用 X 射线衍射(XRD, 日本理学株式会社 D/MAX-RB, Cu K α 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 扫描范围为 20°~90°)对 Fe₅₀Ni₅₀@BA 粒子进行相结构表征。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)表征样品的表面元素组成和价态。

1.3.2 耐腐蚀性能表征

利用接触角/表面张力测量仪(德国 Kruss DSA100)测试样品与水之间的接触角。实验中采用压片法制样, 记录时间点为 1 s 时的测试结果。最后采用电化学工作站(瑞士万通 PGSTAT 302N)测试样品的 Tafel 曲线, 并计算相关的电化学参数。

1.3.3 电磁性能表征

使用振动样品磁强计(VSM, Lake Shore 7400S)测量磁滞回线。采用矢量网络分析仪(VNA, Aglient N5247A)测量复合材料在 0.1~18 GHz 频率范围内的复介电常数和复磁导率。实验前需将熔融石蜡与吸波剂(质量比为 1:3)共混, 然后制备成外径为 7 mm、内径为 3 mm、厚度为 2~2.5 mm 的同轴环样品。

2 结果与讨论

2.1 山嵛酸辅助球磨过程对 Fe₅₀Ni₅₀ 粉体表面状态的改变

图 1 所示为球磨 20 h 后不同样品的 SEM 图像及

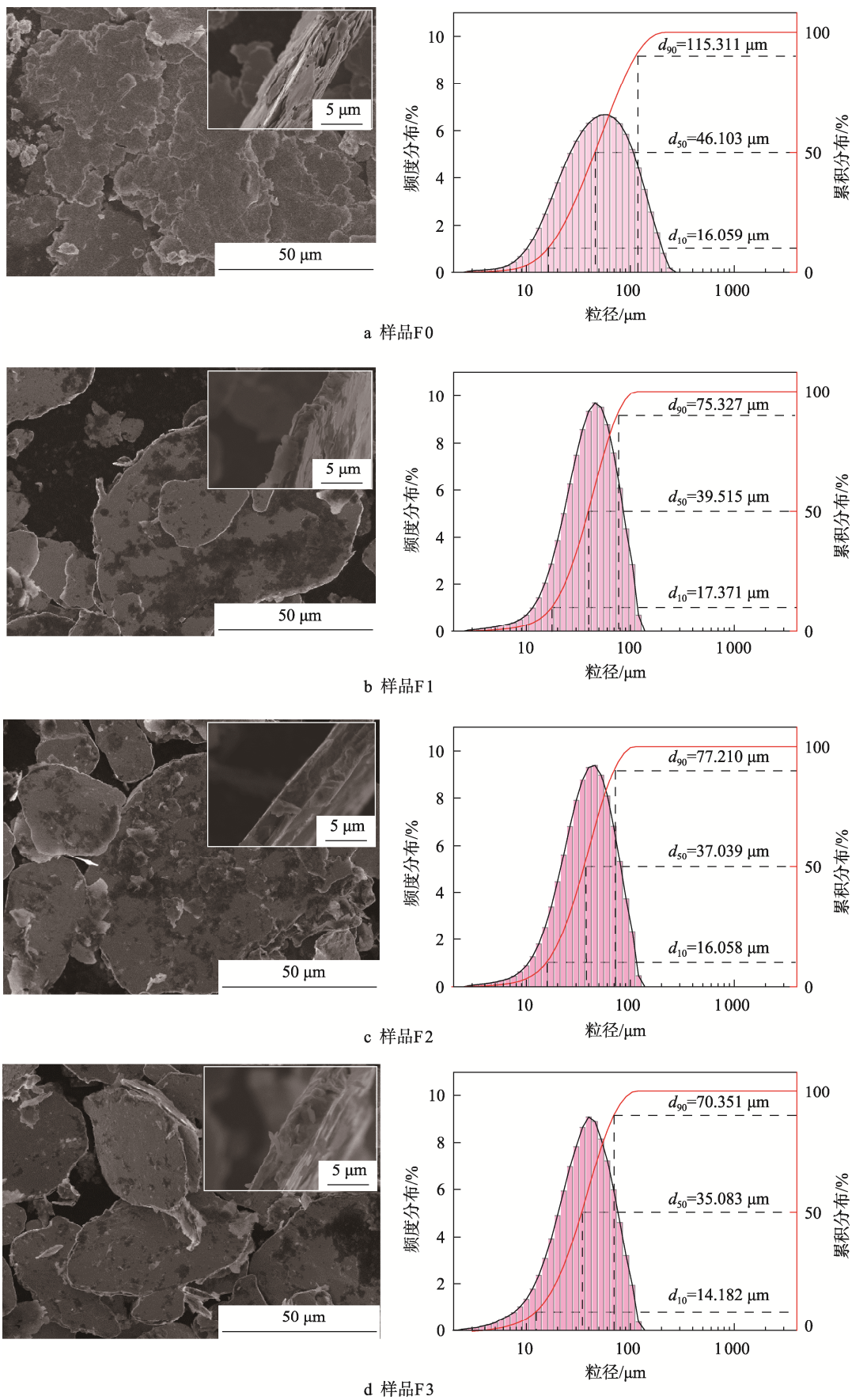


图 1 SEM 图像及粒径分布
Fig.1 SEM images and particle size distribution

粒径分布。从 SEM 图像中可以看出,不同样品的粉体颗粒均呈现为片状。有趣的是,样品 F0 的颗粒表面更粗糙,且边缘具有明显的不规则纹理,如图 1a 所示。相反,球磨相同时间的样品 F1、F2 和 F3 的颗粒表面和边缘则显得更加光滑,如图 1b、c 和 d 所示。为进一步分析产生该变化的原因,可以观察不同样品截面的 SEM 图像。如图 1a 所示,样品 F0 的粉体颗粒是由众多厚度更小(平均厚度约为 165 nm)的薄片堆叠而成,整体厚度约为 2.31 μm 。反观样品 F1、F2 和 F3 则没有出现明显的层状结构,且厚度上也略小于样品 F0,分别约为 2.08、2.17 和 2.28 μm 。因此,随着 BA 的引入,球磨过程中的冷焊作用被抑制。此外,图 1 给出了不同样品的粒径分布,平均粒径(d_{50})由大到小排列为 F0、F1、F2、F3,数值分别为 46.103、39.515、37.039 和 35.083 μm 。这说明随着 BA 引入量的增大,粉体颗粒的平均粒径减小,即粉体的塑型变形减弱。

为解释上述现象产生的原因,需要从两方面分析。首先,BA 的引入会抑制球磨过程中颗粒间的冷焊作用,这会阻止大片颗粒的形成。在球磨过程中,粉体由于受到磨球碰撞时产生的冲击载荷,从球形变为片状。该过程中会诞生许多新表面,促使粉体的表面能快速增加。通过简单计算,相同体积的球形粉体变为厚度为 2 μm 的圆柱形粉体时,其表面积会增加约 135.66%。通过文献[22]可知,当不添加 BA 时,高表面能会导致小片颗粒通过冷焊形成大片颗粒。随着机械球磨的进一步进行,颗粒内部的应变逐渐增加,导致位错发生滑移、交割和累积,形成高密度位错,进而逐步演化为纳米级位错墙,最终粉体的塑性和韧性降低,在冲击载荷的作用下发生断裂^[23],该效应也使得颗粒边缘变得更加粗糙。随着 BA 的引入,在溶液环境中粉体颗粒会被 BA 迅速包裹,产生的新表面可与 BA 间形成化学键,这将导致其表面能降低,阻碍冷焊作用,减少大片颗粒的形成^[22, 24]。其次,BA 的引入对粉体表面起到了润滑作用,也可减小颗粒表面受到的磨损。

由于表层元素的价态和浓度与有机膜的厚度有很好的相关性,所以对样品进行 XPS 测试。图 2 和表 1 分别给出了不同样品的 XPS 及其定量分析。如图 2b 所示,C 1s 的窄谱图在 284.7、285.1 和 288.7 eV 附近的结合能峰可能来自 C—H 键、C—O 键和 C=O 键,依次对应于烷基链、醇和羰基。值得注意的是,随着 BA 引入量的增加,颗粒表面的 C—H 键占比在增大,这充分说明颗粒表面 BA 的附着量会随着 BA 引入量的增加而增多。另外,Fe 2p 的窄谱图在 707.3、710.6、713.3 和 716.99 eV 附近的结合能峰分别对应 Fe^0 、FeO、 Fe_2O_3 和 FeOOH。同样地,随着 BA 引入量的增加, Fe^0 占比的减少也能说明 BA 包覆层厚度的增加。结合表 1 所示,样品 F2 的 C/Fe

值最高,因此仅质量分数为 2% 的山嵛酸辅助球磨,其包覆层厚度已经趋于饱和。而样品 F3 的 C/Fe 值反而减小,这可能是由于部分包覆层发生了脱落,因此过多的 BA 并不利于与颗粒表面形成有效的化学连接。

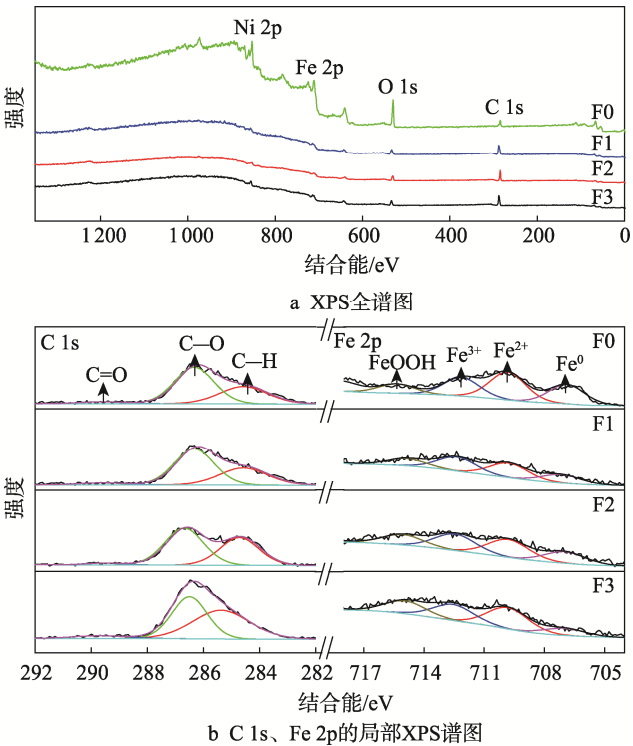
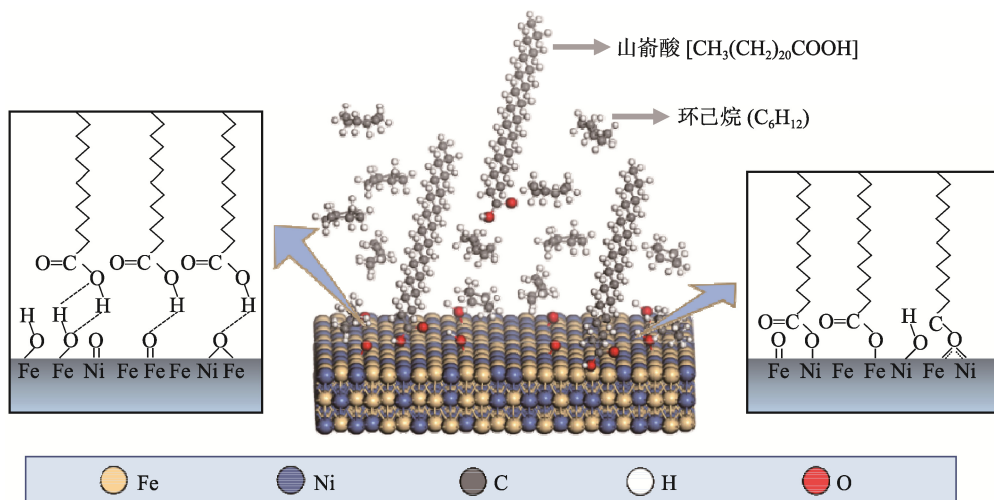


图 2 XPS 谱图
Fig.2 XPS graph

表 1 颗粒表面的元素组成
Tab.1 Element composition on particle surface

样品	元素体积分数/%				C/Fe
	C	O	Fe	Ni	
F0	26.93	34.97	23.55	14.56	1.14
F1	57.03	14.71	23.23	5.02	2.46
F2	66.75	16.37	12.03	4.85	5.55
F3	64.92	16.85	13.99	4.24	4.64

此时,山嵛酸在 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金表面形成的化学吸附层的分子结构如图 3 所示。受到表面 BA 包覆层的影响,样品 F0、F1、F2 和 F3 与水之间的接触角逐渐增大。众所周知,当接触角小于 90° 时代表溶液可以润湿颗粒表面,反之当接触角大于 90° 时表示溶液不能润湿颗粒表面。从图 4 中可以看出,当 BA 的引入量(质量分数)从 0% 增加到 3% 时,接触角由 51.3° 增加到 119.5° ,这表明 BA 包覆层可以有效降低粉体与水之间的润湿性。产生该现象的原因是 BA 分子与合金表面接触时,尾端羧基更容易与表面形成化学连接,从而将头部疏水的烷基链暴露于空气中,使粉体具有了疏水性。

图3 山嵛酸在 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金表面形成的化学吸附层示意图Fig.3 Schematic diagram of behenic acid layer absorbed on the surface of $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy注：左侧为山嵛酸分子与 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金表面的氧化物/氢氧化物形成氢键，从而发生物理吸附；

右侧为由于摩擦引起的化学吸附，以及形成的羧酸铁结构。

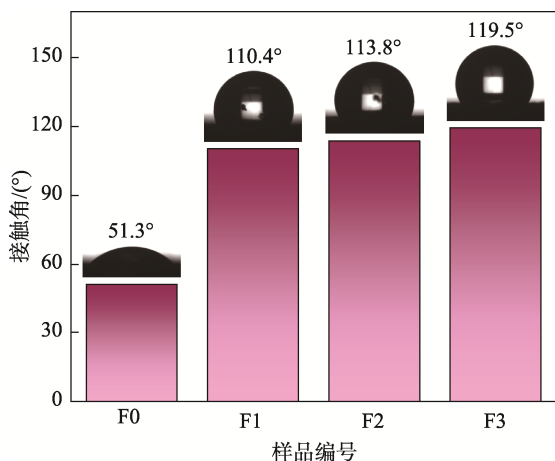
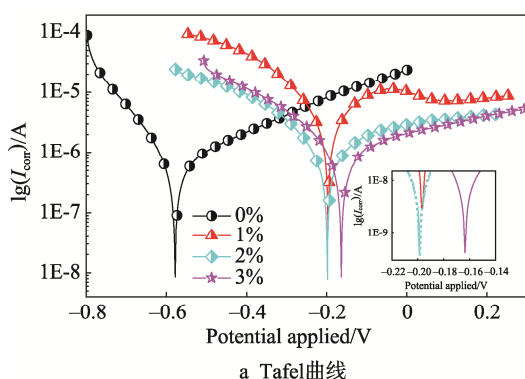


图4 球磨 20 h 后，不同样品与水的接触角

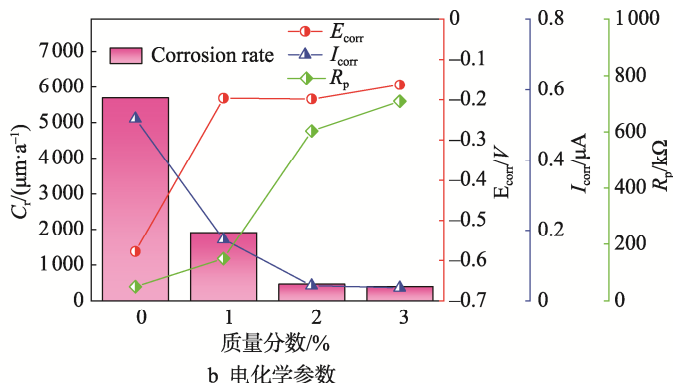
Fig.4 Contact angle of different samples with water after ball milling for 20 h

粉体的疏水性是提高 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体耐腐蚀性能的关键。为验证 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}@\text{BA}$ 粒子的耐腐蚀性能，将样品 F0、F1、F2 和 F3 浸泡在质量分数为 3.5% 的 NaCl

水溶液中，并测试了不同样品的 Tafel 曲线，如图 5a 所示。采用 Tafel 图测定腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流 (I_{corr})、腐蚀速率 (Corrosion Rate, C_r) 和极化电阻 (Polarization Resistance, R_p) 是对比合金粉体腐蚀倾向和腐蚀速率的重要手段。实际测试中，通过比重瓶法获得 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金粉体的密度约为 8.3 g/cm^3 ，代入电化学工作站的计算程序，可以获得相关的电化学参数，如图 5b 所示。由此可知，随着 BA 的引入， E_{corr} 逐渐由 -0.578 V (样品 F0) 增加到 -0.197 V (样品 F1)、 -0.199 V (样品 F2) 和 -0.163 V (样品 F3)； I_{corr} 逐渐由 $0.516 \mu\text{A}$ (样品 F0) 降低到 $0.174 \mu\text{A}$ (样品 F1)、 $0.043 \mu\text{A}$ (样品 F2) 和 $0.037 \mu\text{A}$ (样品 F3)； R_p 逐渐由 $50.349 \text{ k}\Omega$ (样品 F0) 增加到 $149.470 \text{ k}\Omega$ (样品 F1)、 $603.850 \text{ k}\Omega$ (样品 F2) 和 $708.750 \text{ k}\Omega$ (样品 F3)； C_r 逐渐由 $5695 \mu\text{m/a}$ (样品 F0) 降低到 $1918 \mu\text{m/a}$ (样品 F1)、 $474 \mu\text{m/a}$ (样品 F2) 和 $404 \mu\text{m/a}$ (样品 F3)。这说明 BA 包覆层对 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体的耐腐蚀性能是十分有利的。其中，样品 F3 的耐腐蚀性能最优，其 C_r 约为样品 F0 的 7.1%，而样品 F1 和 F2 的 C_r



a Tafel曲线



b 电化学参数

图5 不同样品在质量分数为 3.5% 的 NaCl 液体中的 Tafel 曲线和电化学参数

Fig.5 Tafel curves and electrochemical parameters of different samples in 3.5 wt.% NaCl solution

分别约为样品 F0 的 33.7%和 8.3%。由于样品 F2 与样品 F3 的腐蚀速率相差不大,这也再次说明,仅需质量分数为 2%的 BA,就可获得厚度趋于饱和的 BA 包覆层,这与前文的结论相同。

2.2 山嵛酸辅助球磨过程中 Fe₅₀Ni₅₀ 粉体的晶粒取向行为

从图 6a~e 中可以看出,不同样品在 43.64°、50.82°和 74.74°附近均存在 3 个明显的衍射峰,这

也分别对应着 FCC 相的(111)、(200)和(220)晶面。通过 Jade 分析可知,它们应来自于[Fe,Ni] (PDF #47-1417)相。有趣的是,样品 F1、F2 和 F3 的(111)和(200)晶面的衍射峰的相对强度比 (I_{200}/I_{111}) 发生了变化,这主要是粉体表面的晶粒存在择优取向的结果。如图 6f 所示,样品 F1、F2 和 F3 的 I_{200}/I_{111} 和(200)晶面取向度明显高于样品 F0,其最大值分别为 2.04 和 42.10%。

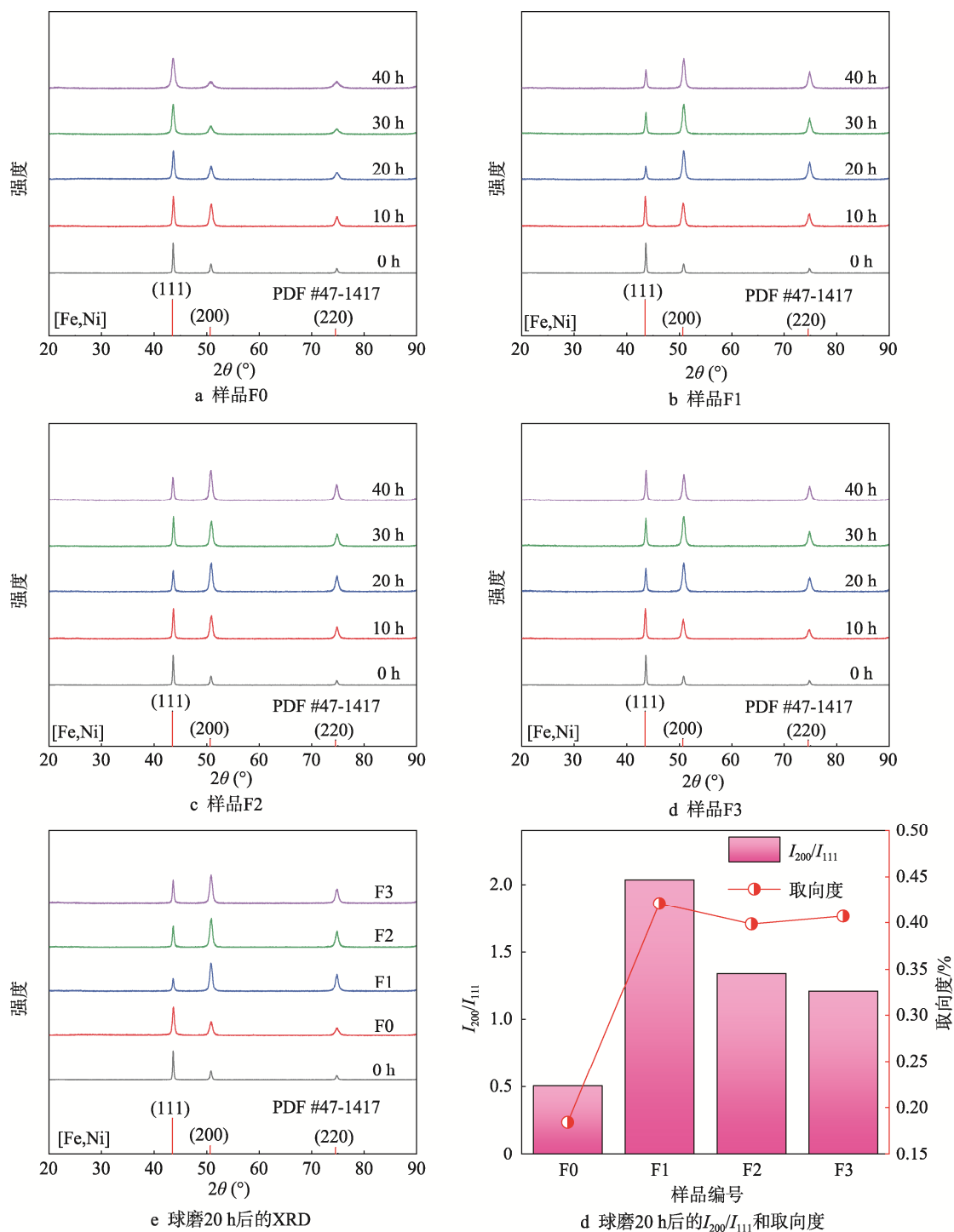


图6 XRD图谱、 I_{200}/I_{111} 值和(200)晶面的取向度
Fig.6 XRD, I_{200}/I_{111} values and orientation of (200) crystal plane

产生该现象的主要原因有：在测试过程中，片状颗粒所在的平面往往平行于样品夹表面，宏观颗粒的取向会导致测试结果表现出个别衍射峰的增强；当片状颗粒分散在 XRD 的样品夹上时，几乎所有薄片趋于将平坦的表面按照水平方式排布，这会导致个别衍射峰的相对强度优先增强（在本文中特指 I_{200} ）^[25-26]；片状颗粒表面形成特殊织构。显然，在样品 F1、F2 和 F3 内存在特殊的 {001} 面织构。{001} 面织构形成的主要原因是受垂直于 [110] 晶向的外界载荷影响，促使 {111} 平面旋转并产生滑移，导致 {001} 晶面平行于片状颗粒的表面^[26]。BA 的引入对粉体表面起到了润滑作用，促使粉体表面受到的冲击载荷减小。当粉体受到的冲击载荷减小到只能维持晶格沿 {111} <110> 滑移时，{001} 织构将变得更加容易产生，因此样品 F1 的 I_{200}/I_{111} 明显增大。然而，随着山嵛酸的过量引入，粉体表面受到的冲击载荷不断减小，直至沿 {111} 面的滑移也变得困难，这就导致 {001} 织构难以产生。

2.3 Fe₅₀Ni₅₀@BA 吸波剂的电磁性能

图 7 给出了不同的样品在 20 °C 时的磁滞回线，并配有矫顽力与饱和磁化强度的变化曲线。如图 7b 所示，矫顽力由大到小排列为 F0、F1、F2 和 F3，而饱和磁化强度大小正好与之相反。这是由于矫顽力的增大，使样品在外界磁场下磁化强度方向更难统一，因此导致饱和磁化强度减小。文中，影响矫顽力的因素主要是内应力，它主要来源于粉体内部无法释放的内应变。这也从侧面说明，BA 的引入可以减小粉体表面受到的冲击载荷。

电磁参数是解释电磁吸收剂对电磁波吸收内在机理的重要依据。通常吸波材料测量的电磁参数是复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r = \mu' - j\mu''$)。复介电常数和复磁导率的实部 (ϵ' 、 μ') 分别代表材料对

电磁波产生的交变电场能量和交变磁场能量的存储能力，而两者的虚部 (ϵ'' 、 μ'') 则表示材料对电磁波能量的介电损耗和磁损耗性能^[27-28]。

对于不同电磁吸波材料，复介电常数通常可以用式 (1) ~ (2) 表示^[29]

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_m}{1 + (\epsilon_m - 1)^{U_e}} \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_f}{\omega \epsilon_0} \right)^{V_f} (\epsilon_m - a)^{1-V_f} \cos \left(\frac{\pi V_f}{2} \right) \right]^{U_e} + 1 \right\} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_{ac}}{\omega \epsilon_0} \quad (2)$$

这里 σ_{ac} 、 U_e 的关系可由方程 (3) ~ (4) 表示

$$\sigma_{ac} = (\sigma_f - \sigma_m) \left\{ \left[\frac{2\pi f \epsilon_0 (\epsilon_m - 1)}{\sigma_f} \right]^{1-V_f} \sin \left(\frac{\pi V_f}{2} \right) \right\}^{U_e} + \sigma_m \quad (3)$$

$$U_e = \frac{1}{2} \left[\frac{\coth(e)}{e} - \frac{1}{e^2} \right] \quad (4)$$

式中： ϵ_m 、 ϵ_0 分别为基质（石蜡）和自由空间的介电常数； ω 为角频率； V_f 为吸波剂在复合材料整体中的体积分数； σ_f 、 σ_m 分别为吸波剂和基体的电导率； e 为扁球形粒子的偏心率， $e = t/D - 1$ ，对于片状吸波剂， t 和 D 分别为厚度和面内直径。由此可知，在体积填充分数相同的条件下，Fe₅₀Ni₅₀@BA 粒子通过减小偏心率和电导率，可有效降低 Fe₅₀Ni₅₀ 粉体的 ϵ' 和 ϵ'' 。采用同轴法测试不同样品与石蜡质量比为 3:1 时的复介电常数和复磁导率，具体结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出，在 1~8 GHz 的频率范围内，不同样品的 ϵ' 和 ϵ'' 均满足 F0 > F1 > F2 ≈ F3。导致样品 F0 复介电常数异常高的原因是样品 F0 具有宽厚比更大的片状颗粒，以及颗粒之间容易形成导电网络。然而，相比于复介电常数，样品 F0 和 F1 复磁导率的变化不大，但这对提高 FeNi 吸波剂的磁损耗性能是有利的。

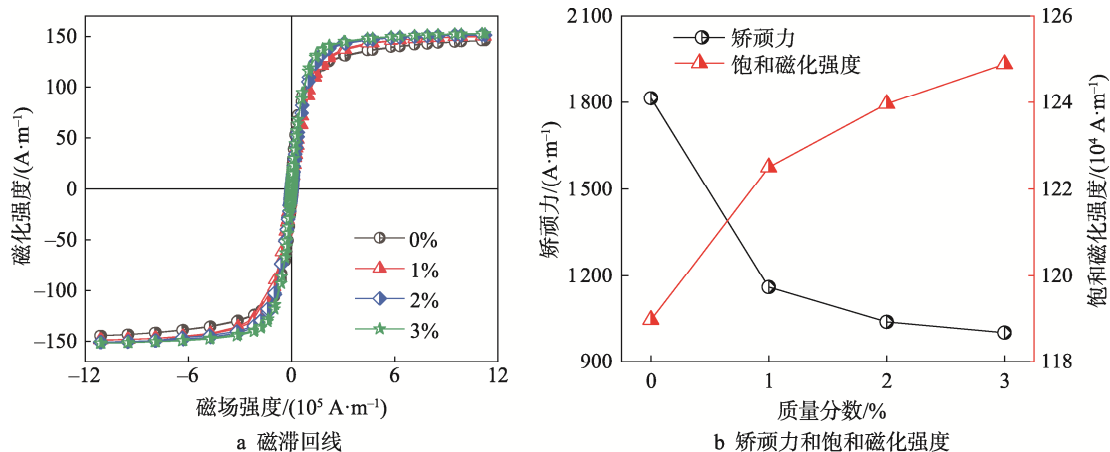


图 7 不同样品球磨 20 h 后的静磁性能

Fig.7 Magnetostatic properties of different samples after ball milling for 20 h

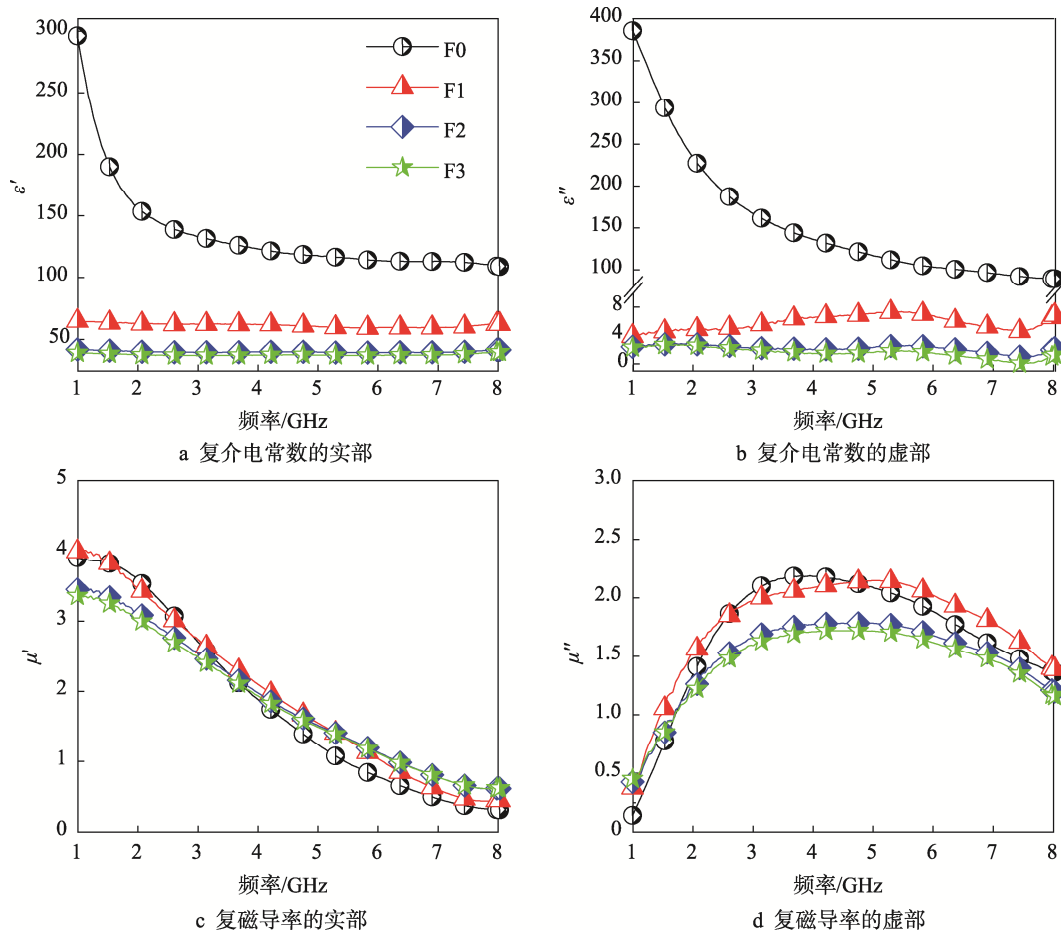


图 8 球磨 20 h 后, 不同样品的复介电常数和复磁导率

Fig.8 Complex permittivity and permeability of samples F0, F1, F2 and F3 after ball milling for 20 h

因此, 山嵛酸辅助球磨过程对复介电常数的影响, 认为主要有两方面的原因: 山嵛酸作为绝缘材料, 可以有效阻碍片状 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体间导电网络的形成, 降低整体的电导率; 山嵛酸辅助球磨能起到润滑剂的效果, 从而阻碍颗粒间的冷焊作用, 导致吸波剂粒子的偏心率降低且粒子表面更光滑。表面光滑的片状结构加之山嵛酸包覆层, 减少了粉体内部的电子极化, 进而降低了吸波材料的介电常数。

已知电磁参数, 可以根据传输线理论计算电磁波反射损耗 (Reflection Loss, R_L) 和阻抗变化 (Z_{in}/Z_0), 公式如下^[30]:

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (6)$$

$$\frac{Z_{in}}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad (7)$$

式中: c 为电磁波传播的速度; Z_0 为空气阻抗; Z_{in} 为吸波材料的归一化输入阻抗; d 为复合材料的厚度。由此可计算, 在 1~4 GHz 内不同材料在不同厚度下的 R_L 曲线。众所周知, R_L 低于 -6 dB 时, 代表约 75% 的入射电磁波被吸收。如图 9 所示, 在 1~4 GHz 频率内, 不同厚度下样品 F0 的反射损耗均大于 -6 dB。

相反, 当厚度为 1.5 mm 时, 样品 F1 的反射损耗最小值为 -8.05 dB, 对应频率为 3.09 GHz。此时, 样品 F2 和 F3 的反射损耗最小值对应频率则大于 4 GHz, 当频率为 4 GHz 时其 R_L 分别为 -7.87 dB 和 -7.50 dB。样品 F1、F2 和 F3 的有效带宽 (<-6 dB) 分别为 1.44、0.73 和 0.55 GHz。因此, 在厚度为 1.5 mm 时, 质量分数为 1% 的山嵛酸辅助球磨能提高片状 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 吸波剂在 S 波段下的吸波性能。然而, 随着吸波材料厚度的增加, 样品 F1、F2 和 F3 的反射损耗最小值逐渐向低频区移动。随着山嵛酸引入量的增大, 吸波材料在同一厚度下的反射损耗最小值却向高频移动。因此样品 F2 和 F3 并不适用于对吸波材料厚度有要求的应用场景。

针对粒子吸波机理, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}@\text{BA}$ 粒子吸波性能的增强归功于独特的山嵛酸包覆层结构。首先, 纯 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 吸波性能弱的原因是复介电常数较高导致了吸波材料阻抗失配。而山嵛酸包覆层可以有效阻碍颗粒间导电网络的形成, 减小吸波材料内部的涡流效应, 促使更多的电磁波进入材料内部。此外, 通过界面极化、自然共振和其他机制, 电磁波在进入吸波材料内部时会被逐步损耗。因而, 与纯 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 相比, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}@\text{BA}$ 粒子的吸波性能得到了提高。

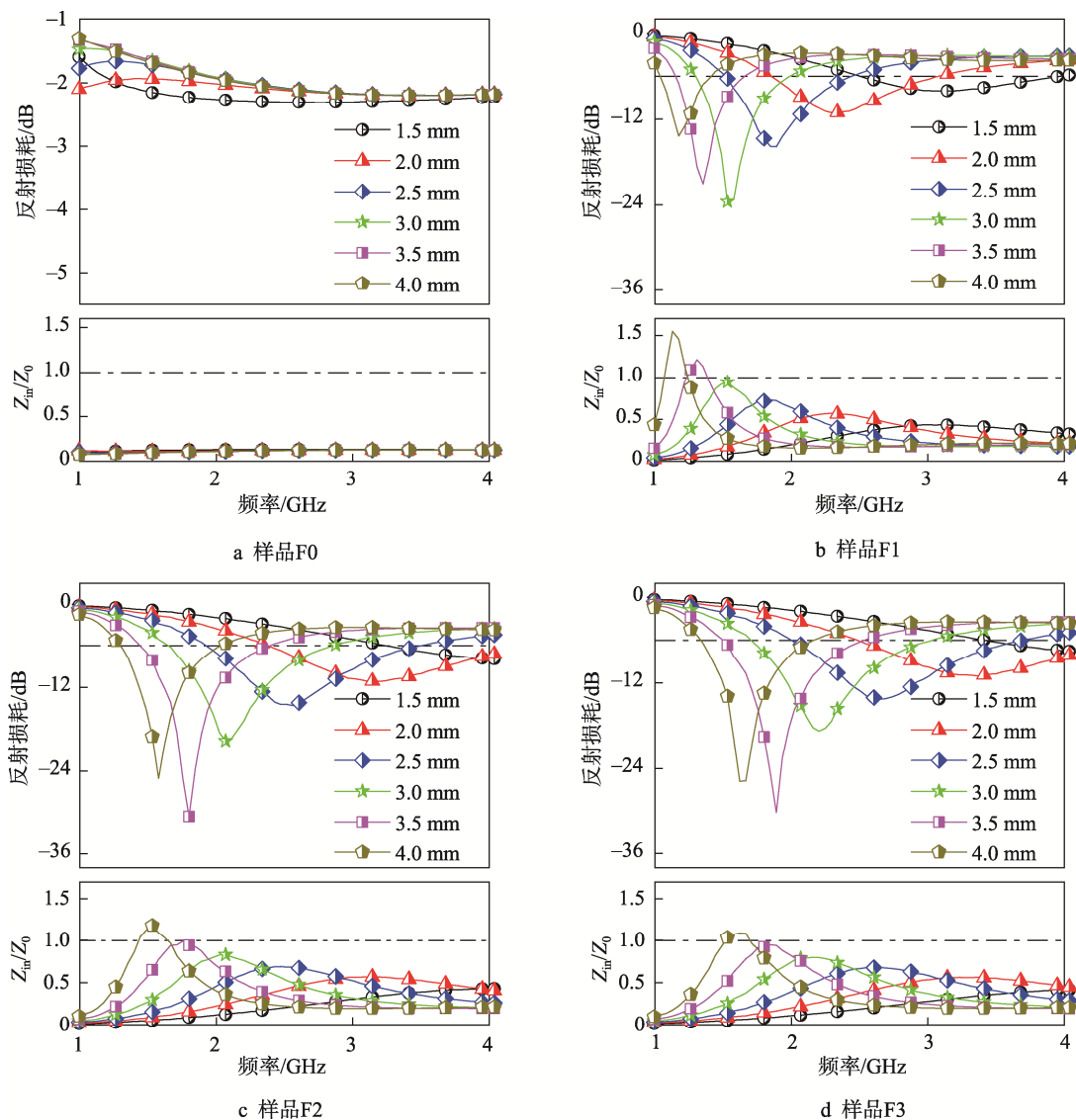


图9 模拟的反射损耗曲线
Fig.9 Simulated reflection loss curves

3 结语

本文中重点分析了山嵛酸辅助球磨对 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体的颗粒形貌、表面组成、晶体结构、电磁性能和耐腐蚀性能的影响。通过对比不同含量山嵛酸辅助球磨的 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体的耐腐蚀性能、晶粒取向、电磁参数和反射损耗,本文发展了一种低介电常数、高磁导率且耐腐蚀的低频吸波剂,并得出以下结论:

1) 当山嵛酸的引入量为 2% 时, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体表面的 C/Fe 值达到最大值,为 5.55,表明山嵛酸吸附层的厚度已趋于饱和。

2) 山嵛酸包覆层的存在使 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体与水的接触角由 51.3° 变为 119.5° ,使粉体具有了疏水性。这是提高 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体耐腐蚀性能的关键。当山嵛酸

的引入量为 1%、球磨时间为 20 h 时,相较于纯 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}@\text{BA}$ 粒子的腐蚀电位由 -0.578 V 增加到 -0.197 V ,腐蚀电阻由 $50.349\text{ k}\Omega$ 增加到 $149.470\text{ k}\Omega$,腐蚀电流由 $0.516\text{ }\mu\text{A}$ 降到 $0.174\text{ }\mu\text{A}$,展现出良好的耐腐蚀性能。

3) 山嵛酸辅助球磨会使 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体形成特殊的 $\{001\}$ 面织构。当山嵛酸质量分数为 1%、球磨时间为 20 h 时, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 粉体的 I_{200}/I_{111} 和 (200) 晶面取向度最大,分别为 2.04 和 42.10%。

4) 山嵛酸辅助球磨制备的 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}@\text{BA}$ 吸波剂,可以优化吸波材料的阻抗特性,提高吸波性能。相比纯 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$,样品 F1 的吸波性能得到显著增强。当厚度为 1.5 mm 时,添加质量分数为 75% 的样品 F1 制备的石蜡基复合材料在 S 波段的反射损耗达到 -8.05 dB 。

参考文献:

- [1] LI J Y, GUO Y, YANG R Q, et al. Achieving Ultra-Low Frequency Microwave Absorbing Properties Based on Anti-Corrosive Silica-Pinned Flake FeSiAl Hybrid with Full L Band Absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 888: 161574.
- [2] WANG X K, SHI Z W, XU B S, et al. Study of Wave-Absorbing Coating Failure by Electrochemical Measurements[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(11): 7086-7096.
- [3] JIANG X Y, ZHANG L B, YIN L J, et al. Corrosion Behavior of Fluorinated Carbonyl Iron-Hydrophobic Composites in Neutral Salt Spray Environment[J]. *Corrosion Science*, 2022, 210(2): 110823.
- [4] LIU J, FENG Y B, QIU T. Synthesis, Characterization, and Microwave Absorption Properties of Fe-40 wt%Ni Alloy Prepared by Mechanical Alloying and Annealing[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, 323(23): 3071-3076.
- [5] ZHAO H, ZHU Z H, XIONG C, et al. The Effect of Transverse Magnetic Field Treatment on Wave-Absorbing Properties of FeNi Alloy Powders[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 422: 402-406.
- [6] LI Q F, YAN S Q, WANG X, et al. Enhanced Microwave Absorption of Flake-Oriented Sendust Sheets by Tape Casting[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2015, 51(11): 2445928.
- [7] GUAN Z J, WANG Z Q, JIANG J T, et al. Flaky FeSi Particles with Tunable Size, Morphology and Microstructure Developing for High-Efficiency and Broadband Absorbing Materials[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 527: 167800.
- [8] LIU C, YUAN Y, JIANG J T, et al. Microwave Absorption Properties of FeSi Flaky Particles Prepared via a Ball-Milling Process[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 395: 152-158.
- [9] KIM M S, MIN E H, KOH J G. Comparison of the Effects of Particle Shape on Thin FeSiCr Electromagnetic Wave Absorber[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321(6): 581-585.
- [10] ZOU B F, ZHOU T D, HU J. Effect of Amorphous Evolution on Structure and Absorption Properties of FeSiCr Alloy Powders[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 335: 17-20.
- [11] WANG Z J, JIANG H T. Core-Shell FeNi@SiO₂ Composite with Enhanced Microwave Absorption Performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 923(1): 166468.
- [12] WANG G W, ZHANG J M, ZHENG Z Y, et al. Comparative Study on the High Frequency Performances of the Easy-Plane FeNi@SiO₂ Powder Soft Magnetic Composite[J]. *Current Applied Physics*, 2022, 41: 73-80.
- [13] WANG C X, JIA Z R, HE S Q, et al. Metal-Organic Framework-Derived CoSn/NC Nanocubes as Absorbers for Electromagnetic Wave Attenuation[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 108(13): 236-243.
- [14] SHI C C, SU Y C, LUO Z B, et al. Microwave Absorption Properties of Spheres-Assembled Flake-Like FeNi₃ Particles Prepared by Electrodeposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 859: 157835.
- [15] CHEN M, FAN R H, GAO M, et al. Negative Permittivity Behavior in Fe₅₀Ni₅₀/Al₂O₃ Magnetic Composite near Percolation Threshold[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 381: 105-108.
- [16] HE J, DENG L W, LIU S, et al. Enhanced Microwave Absorption Properties of Fe₃O₄-Modified Flaky Fe-SiAl[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 444: 49-53.
- [17] GUO X L, YAO Z J, LIN H Y, et al. Epoxy Resin Addition on the Microstructure, Thermal Stability and Microwave Absorption Properties of Core-Shell Carbonyl Iron@epoxy Composites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 485: 244-250.
- [18] 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.
- [19] 马国庆, 陈亮, 崔正明, 等. 溶解乳化法制备 SBS 包覆 FeSiAl 片状吸收剂的微波电磁性能[J]. *材料工程*, 2022, 50(2): 111-117.
- [20] MA G Q, CHEN L, CUI Z M, et al. Microwave Electromagnetic Properties of SBS Coated with FeSiAl Sheet Absorbent Prepared by Solution-emulsification Process[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(2): 111-117.
- [20] CALVO B, CEPEDA E A. Solubilities of Stearic Acid in Organic Solvents and in Azeotropic Solvent Mixtures[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008,

- 53(3): 628-633.
- [21] HOERRCW, SEDGWICKRS, RALSTON A W. The Solubilities of the Normal Saturated Fatty Acids[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1946, 11(5): 603-609.
- [22] SAVENKO V I, KLYUEV V A, MALKIN A I. Granulometry of Metal Micropowders Treated in a Planetary-Type Ball Mill[J]. Colloid Journal, 2022, 84(1): 81-92.
- [23] SURYANARAYANA C. Mechanical Alloying and Milling [Review[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(1/2): 1-184.
- [24] SIMI\VC R, KALIN M. Adsorption Mechanisms for Fatty Acids on DLC and Steel Studied by AFM and Tribological Experiments[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 460-470.
- [25] WANG F, LONG C, WU T L, et al. Enhancement of Low-Frequency Magnetic Permeability and Absorption by Texturing Flaky Carbonyl Iron Particles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 823(8): 153827.
- [26] CHAWAKE N, RAMA S, VARANASI B, et al. Evolution of Morphology and Texture during High Energy Ball Milling of Ni and Ni-5wt.%Cu Powders[J]. Mater Charact, 2016, 120: 90-96.
- [27] WANG Y Q, WANG H G, YE J H, et al. Magnetic CoFe alloy@C Nanocomposites Derived from ZnCo-MOF for Electromagnetic Wave Absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123096.
- [28] CUI C, GUO R, REN E H, et al. MXene-Based rGO/Nb₂CTx/Fe₃O₄ Composite for High Absorption of Electromagnetic Wave[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 405(3): 126626.
- [29] NEELAKANTA P S. Complex Permittivity of a Conductor-Loaded Dielectric[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 1990, 2(22): 4935-4947.
- [30] MARTINEZ V, STOLAR T, KARADENIZ B, et al. Advancing Mechanochemical Synthesis by Combining Milling with Different Energy Sources[J]. Nature Reviews Chemistry, 2023, 7(1): 51-65.