

纳米晶 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 扁平状颗粒材料微波吸收特性*

邓联文 冯则坤 江建军 何华辉 付祺伟 熊惟皓

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘要 采用雾化工艺和高能球磨处理技术制备纳米晶 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 扁平状颗粒合金粉, 研究了高能球磨处理工艺对材料微结构、形貌和微波电磁特性的影响. 结果表明, 高能球磨处理使球形雾化粉粒形状扁平化并细化其晶粒, 从而使 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 微粉的微波磁导率显著提高, 有效控制了介电常数. 后续热处理可以进一步改善其微波电磁性能. 对采用该材料制作的涂层吸波性能进行的测量结果表明, 在频率为 4 GHz 附近微波段具有良好的吸波性能.

关键词 纳米晶, $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 合金, 复磁导率, 吸波材料, 高能球磨

中图分类号 TM277

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)03-0321-04

MICROWAVE ABSORBING CAPABILITY OF $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ NANOCRYSTALLINE FLAKES

DENG Lianwen, FENG Zekun, JIANG Jianjun, HE Huahui, FU Qiwei, XIONG Weihao

Department of Electronic Science & Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074

Correspondent: DENG Lianwen, Tel: (027)87542494, Fax: (027)87547337, E-mail: dlw626@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50371029)

Manuscript received 2005-06-09, in revised form 2005-09-05

ABSTRACT Nanocrystalline flakes of $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ alloy were synthesized by atomization process and high energy ball milling. The effect of process conditions on the microstructure, morphology and microwave electromagnetic characteristics of $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ particles were investigated. Results show that the flaky morphology and nanocrystalline microstructure remarkably improved the microwave permeability and the permittivity was controlled effectively. The sequent annealing improved further the microwave electromagnetic performances. The coating layer made of the nanocrystalline $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ flakes has good microwave absorbing ability at 4 GHz microwave range.

KEY WORDS nanocrystalline, $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ alloy, complex permeability, microwave absorber, high energy ball milling

电磁波的广泛应用带来了日益严重的电磁干扰 (electromagnetic interference, 简称为 EMI), 一种减少 EMI 的有效方法就是采用微波吸收材料, 把不需要或有害的电磁能转化为热能, 软磁材料就常被用于电磁波吸收. 但对广泛应用于各种无线通信系统中的低频段微波 (1—5 GHz), 普通吸波材料 (如铁氧体) 的应用遇到困难^[1]. 由于 Snoek 极限的限制, 铁氧体软磁材料的磁导率随频率增高下降很快, 因此难以用它制作薄层吸波材料, 而金属软磁材料在该波段的磁谱主要取决于趋肤效应和自然共振, 通过调整磁性合金的性质可使其共振频率趋于 2 GHz 以上, 从而使其复数磁导率在足够宽的频带内仍保持较大值. 高磁导率 (尤其是高复数磁导率虚部 μ'') 有利于吸

波材料的设计和制备^[2]. 薄片形吸收剂也有利于提高材料的吸波性能^[3].

由于纳米晶粒间强交换耦合作用, 使纳米晶软磁材料具有很高的初始磁导率, 并与晶粒尺寸的六次方成反比^[4]. 另外, 纳米晶金属材料因晶粒超细化和晶格缺陷使其电阻率大大提高^[5], 有利于材料微波磁导率提高和介电常数降低, 对提高材料的微波吸收性能有利. FeSiAl 薄膜和片材具有良好的高频软磁性能, 已获得广泛应用^[6]. 本工作以 FeSiAl 为基础, 掺入适量 Cr 可以有效地提高材料的塑性, 有利于进行扁平化处理; 以雾化 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 粉为原料, 采用高能球磨处理工艺获得纳米晶化和薄片状颗粒. 研究了高能球磨处理工艺对该材料微结构形貌和微波电磁性能的影响, 还研究了后续热处理工艺的作用.

1 实验方法

以水雾化工艺制备的 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 粉为原料, 按照

* 国家自然科学基金资助项目 50371029

收到初稿日期: 2005-06-09, 收到修改稿日期: 2005-09-05

作者简介: 邓联文, 男, 1969 年生, 博士

1 : 20(料球比) 称取原料粉和磨球, 放入不锈钢罐中, 先抽真空再充入氩气保护, 在 XPWL 立式行星式球磨机中进行高能球磨处理, 球磨时间分别为 0, 6, 9 和 12 h.

高能球磨处理后的粉料在真空热处理炉中进行 300—500 °C 保温 30—150 min. 将处理好的 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 粉料与 35% 石蜡 (体积比) 混合, 制成外径和内径分别为 7 和 3 mm, 厚度为 3.5 mm 左右的同轴试样. 此外, 再将处理好的 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 粉料与 35% 环氧树脂 (体积比) 混合喷涂在 180 mm×180 mm 的铝板上制成 1 mm 厚的吸波涂层. 采用 HP8722ES 微波矢量网络分析仪测量系统分别测量同轴试样在 2—18 GHz 范围的复磁导率、复介电常数以及涂层的吸波性能.

2 实验结果与讨论

图 1 a, b 分别为 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 雾化粉初始态和经 9 h 高能球磨处理后粉体材料的扫描电镜形貌照片. 可见 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 雾化粉是粒径约为 20 μm 的近似球形颗粒; 经 9 h 高能球磨处理后, 粉末颗粒明显呈扁平片状, 平面径向尺寸约为 10 μm , 厚度约为 1 μm . 这表明高能球磨处理能使球形粉粒外形扁平化, 且单个球形雾化颗粒经高能球磨处理后可分裂成多个片状粒子. 高能球磨处理使 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 雾化粉粒外形发生显著变化的同时, 也可能导致其微结构发生变化.

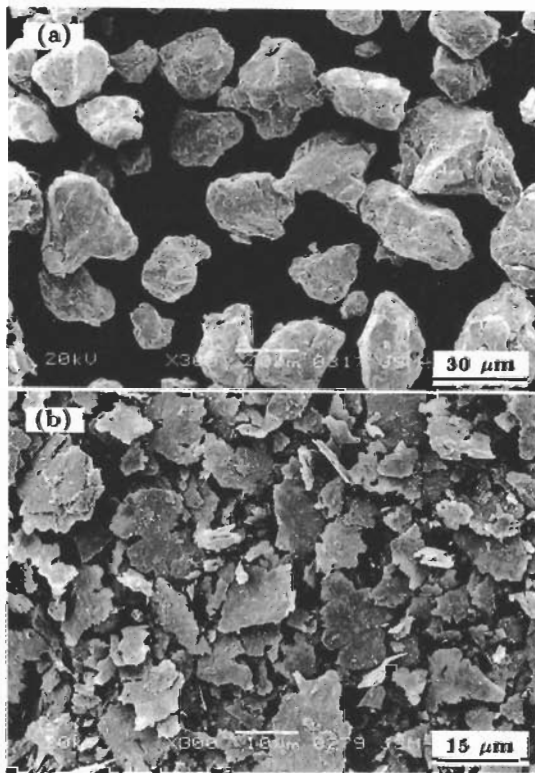


图 1 高能球磨处理前、后雾化 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 粉的 SEM 形貌照片
Fig.1 Morphologies of atomized $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ particles before (a) and after (b) high energy ball milling

图 2 为 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 雾化粉及经不同时间高能球磨后试样的 X 射线衍射谱. 可见随高能球磨处理时间延长, 雾化粉各衍射峰宽化, 表明高能球磨处理可使晶粒细化. 由 Scherrer 公式估算这 4 个试样的晶粒尺寸分别为: 36 nm (0 h), 14 nm (6 h), 13 nm (9 h) 和 13 nm (12 h). 由铁基合金的交换刚度常数 A (约为 10^{-11} J/m) 和各向异性常数 k_1 (约为 8 kJ/m³) 可估算 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 合金的交换作用长度约为 40 nm. 因此, 高能球磨处理后 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 粉粒的晶粒尺寸明显小于其铁磁交换作用长度. 但是高能球磨处理在促使颗粒材料外形扁平化的同时, 也导致颗粒内部缺陷增多, 内应力增大, 其微波电磁性能也将发生明显改变. 故通常采用后续热处理工艺对高能球磨处理后的粉体材料进行再处理, 以改善其电磁性能.

图 3 给出在不同状态下的 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 粉料试样在频段为 2—18 GHz 的复磁导率 μ 和复介电常数 ϵ 与频率 f 的关系. 可见未经处理的 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 雾化粉试样 (见图 3a), 其复磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 均较低, 且表征磁损耗的 μ'' 呈宽频带特性. 这表明由于颗粒尺寸较大, 大于材料在该频段的趋肤深度 (估算 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 合金在 2 GHz 的趋肤深度约为 3 μm), 因此涡流效应影响明显. 而其复介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 均明显高于处理后试样的介电常数, 这是由于材料颗粒粒径粗和电阻率低的缘故. 经 9 h 高能球磨处理的粉料试样 (见图 3b), 其 μ' 和 μ'' 均有较高值 (在 2 GHz 处 μ' 和 μ'' 值分别为 5.3 和 3.7), 而 ϵ' 和 ϵ'' 值均较处理前的大为降低. 这是由于经高能球磨处理后的粉粒既获得扁平薄片状外形又使得细化的纳米晶粒尺寸小于晶粒间交换作用长度, 纳米晶粒间强交换耦合作用使其初始磁导率大大提高 [7]. 电

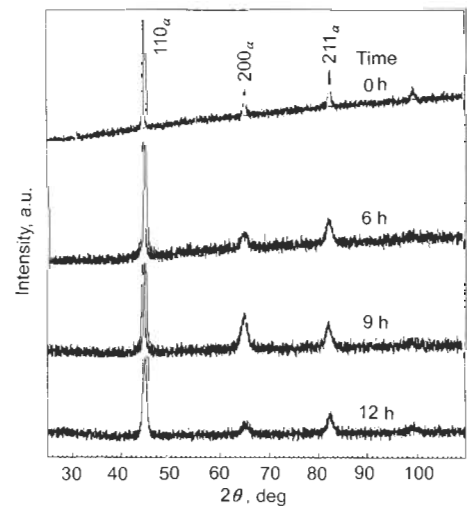


图 2 经不同时间高能球磨处理后 $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ 粉的 XRD 谱
Fig.2 X-ray diffraction patterns of atomized $Fe_{85}Si_1Al_6Cr_8$ powders ball-milled for different times

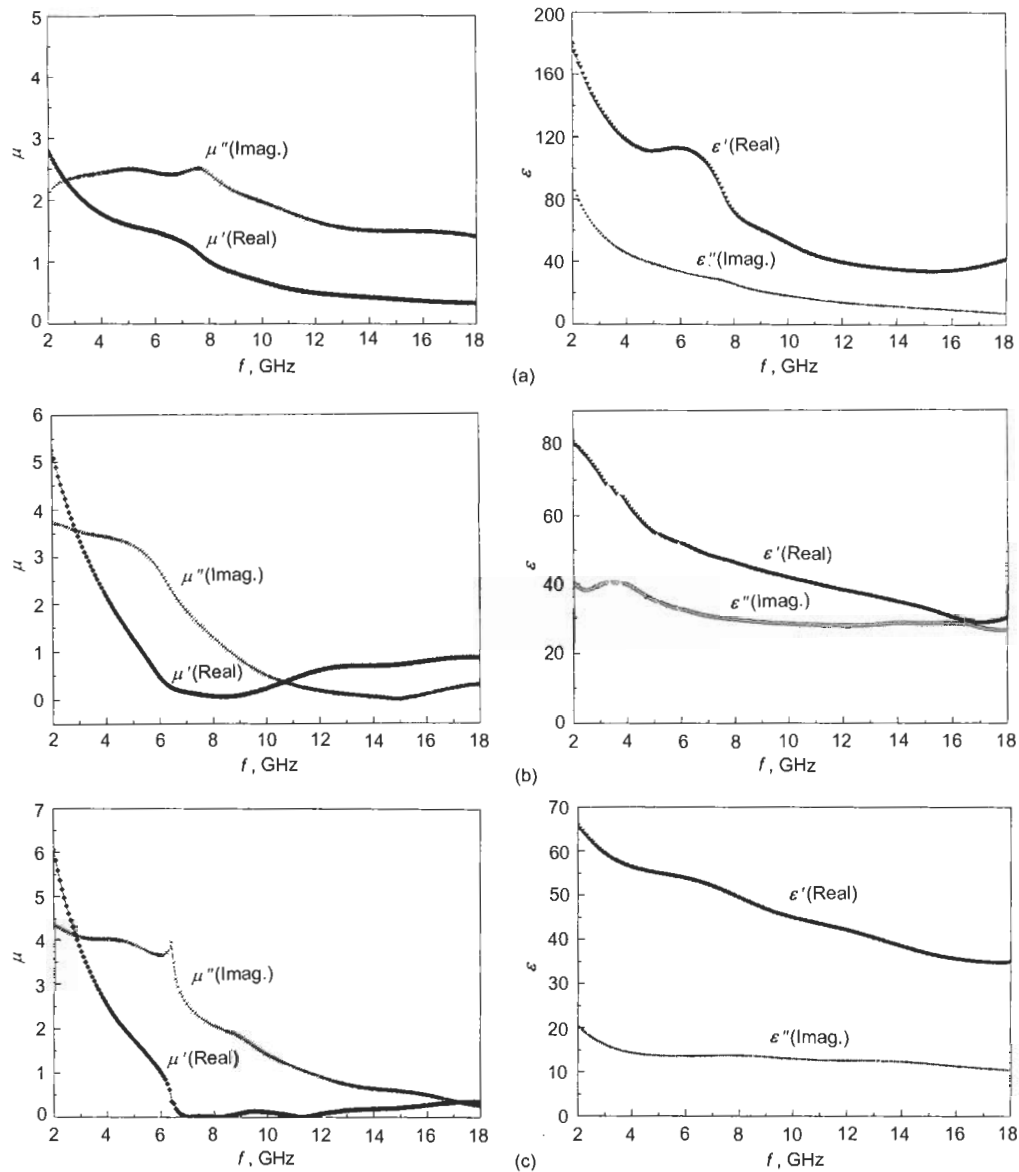


图 3 不同处理工艺所得粉料试样在频率为 2—18 GHz 的电磁谱

Fig.3 Complex permeability (μ) and permittivity (ϵ) in 2–18 GHz for $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ powders

(a) atomization powders (b) after 9 h milling

(c) after 9 h milling and 350 °C annealing for 1 h

阻率提高和扁平状的形状各向异性有利于提高自然共振频率,从而使微波磁导率得以提高,也使介电常数有效降低。经高能球磨以及后续热处理这两种工艺处理的粉料试样(见图 3c),在 2 GHz 附近其 μ' 和 μ'' 值(分别达到 6.1 和 4.3)均较未经热处理的粉料试样有明显提高,且其磁损耗带宽变宽。而其 ϵ' 和 ϵ'' 值也有所降低,且随着频率的升高呈下降趋势。XRD 分析表明,由于热处理温度较低,故经后续热处理的粉料并未出现明显的晶粒长大现象。热处理可以消除高能球磨过程中产生的应力和缺陷,从而减弱磁化过程中对畴壁的钉扎作用,降低矫顽力,并使材料的微波磁导率进一步提高,介电常数有所降低,且

频响特性得以改善。微波电磁参量及其频谱特性表明,该材料可以用于吸波材料的设计和制备。

上述进行的微波电磁参量的测量和分析表明, $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 雾化粉料经适当高能球磨处理以及后续热处理后可以用作微波吸收剂材料。图 4 为经高能球磨处理 9 h 并经 350 °C, 1 h 热处理后, $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 合金粉料制备的吸波涂层以及 NiZn 尖晶石铁氧体和 FeCo 合金微粉的反射损耗曲线。可见合金粉料吸收峰值在 4.2 GHz 附近,在 2 GHz 处反射损耗 R_1 值达到 -3.5 dB, 2—4 GHz 微波低端的吸波性能明显优于传统铁氧体和金属微粉吸收剂在该频段的吸波性能。因此,选择该材料

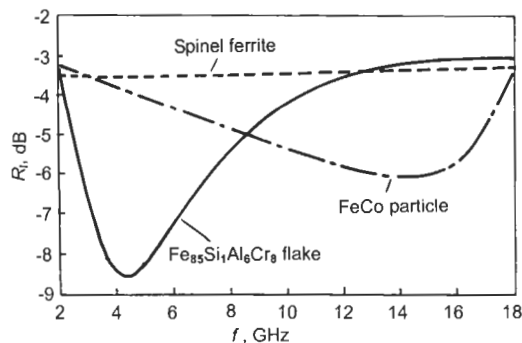


图4 高能球磨处理以及后续热处理后的 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 粉料制备的 1 mm 厚吸波涂层以及其它材料的反射损耗曲线

Fig.4 Reflection loss curves of $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ coating with 1 mm thickness and other two materials ($\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ powders were milled for 9 h and annealed at 350 °C for 1 h)

应用于宽频带吸波材料的设计和制备, 可以解决微波低端吸波性能偏低的问题。

3 结论

采用高能球磨处理工艺对 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 雾化粉料

进行改性处理可以获得扁平薄片状外形结构, 也使其晶粒细化并获得晶粒尺寸小于交换作用长度的纳米晶结构. 经高能球磨处理后, $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 粉料的微波复磁导率实部和虚部均有明显提高, 介电常数有效降低. 后续热处理工艺可以有效消除 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 粉料的内应力和缺陷, 使微波复磁导率实部和虚部进一步提高. 经高能球磨处理和后续热处理两步处理后的 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_1\text{Al}_6\text{Cr}_8$ 粉料在微波低端具有良好的吸波性能, 可以应用于宽频带吸波材料的设计制备中.

参考文献

- [1] Sugimoto S, Maeda T, Book D, Kagotani T, Sato R. *J Alloys Compd*, 2002; 330-332: 301
- [2] Matsumoto M, Miyata Y. *IEEE Trans Magn*, 1997; 33: 4459
- [3] Walser R M, Win W, Valanju P M. *IEEE Trans Magn*, 1998; 34: 1390
- [4] Herzer G. *IEEE Trans Magn*, 1990; 26: 1397
- [5] Yang D S. *J Low Temp Phys*, 1997; 19: 299
(杨东升. 低温物理学报, 1997; 19: 299)
- [6] Thoumire O, Atmani H. *J Magn Magn Mater*, 1999; 196-197: 346
- [7] Liu T, Pu Y X. *Chin Sci Bull*, 1995; 40: 666
(刘涛, 蒲玉写. 科学通报, 1995; 40: 666)