

文章编号: 1000-324X(2007)06-1169-04

片状 Fe-Cr-Si-Al 磁粉 /Co₂Z 铁氧体粉末混合组分的电磁特性

王 鲜, 龚荣洲, 胡昌吉, 冯则坤, 何华辉

(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘 要: 采用机械球磨的方法扁平化处理气雾化 Fe-Cr-Si-Al 软磁合金 (SMSS) 粉末, 并以柠檬酸溶胶-凝胶法合成六角铁氧体 Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁(Co₂Z) 粉末. 运用 SEM、XRD 表征粉末的表面形貌和晶体结构, 并测试不同质量比的片状 SMSS 磁粉与 Co₂Z 粉末混合组分在 2.0~8.2GHz 范围的复介电常数和复磁导率. 结果表明, 随着 Co₂Z 粉末质量分数的增加, 样品的复介电常数和复磁导率减小; 同时计算得到的反射系数曲线显示样品的匹配频率移向高频, 当 SMSS 磁粉与 Co₂Z 粉末的质量比为 4/1 时, 样品具有最小的反射系数峰值.

关 键 词: Fe-Cr-Si-Al; Co₂Z; 复介电常数; 复磁导率

中图分类号: TM25, TN27 **文献标识码:** A

Electromagnetic Properties of Fe-Cr-Si-Al Magnetic Flake/Co₂Z Ferrite Powder Composites

WANG Xian, GONG Rong-Zhou, HU Chang-Ji, FENG Ze-Kun, HE Hua-Hui

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The gas atomized Fe-Cr-Si-Al (SMSS) alloy powder was flattened by mechanical milling, and Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁(Co₂Z) hexagonal ferrite powder was synthesized by a citrate sol-gel process, respectively. The products were characterized by SEM and XRD. Furthermore, the complex permittivity and complex permeability of SMSS /Co₂Z composites with various mass ratios were measured within 2.0~8.2 GHz. The results show that the complex permittivity and complex permeability substantially decrease with the increase of Co₂Z powder fraction in the composites. Meanwhile, the calculated reflection loss (RL) curve indicates that the matching frequency shifts to high value, and when the mass ratio of SMSS/Co₂Z is 4/1, the sample possesses a minimum RL value.

Key words: Fe-Cr-Si-Al; Co₂Z; complex permittivity; complex permeability

1 引言

片状软磁金属粉末由于具有较大的饱和磁化强度以及颗粒形状效应, 在微波频率范围可同时获得较高的复磁导率和较低的涡流损耗, 作为电磁波吸收剂具有很好的应用前景^[1-3]. 另一方面, 平面六角晶系铁氧体具有铁氧体材料电阻率大、化学稳定性高、介电常数小等优点, 特别是较大的各向异性使其具有较高的共振频率和微波磁导率, 因而

在 GHz 频率范围也具有有良好的应用特性^[4,5]. 在一定的频率和厚度条件下, 电磁波吸收层的吸波性能提高不仅需要吸收剂具有较高的磁导率和介电常数, 同时需要它们之间具有适当的比例来实现波阻抗匹配^[1]. 金属磁粉在使用时存在的一个重大问题是介电常数相对于磁导率过高不利于波阻抗匹配, 研究表明, 适当比例的金属磁粉与介电常数相对较小的铁氧体粉末混合使用能够获得优异的微波电磁性能^[6-9]. 雾化法制备的金属软磁粉末具有

收稿日期: 2006-11-15, 收到修改稿日期: 2007-01-05

基金项目: 中国航天创新基金

作者简介: 王 鲜 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: wangxianmail@163.com

化学成分、粒度容易调控,粉末的成分均匀、纯度高等优点,并且可通过机械球磨的方法简单、高效地获得片状结构磁粉;采用柠檬酸溶胶-凝胶法合成铁氧体粉末具有工艺简单、成本低等优点^[5,10]. 因而上述方法获得的片状金属磁粉和平面六角铁氧体粉末混合使用可能是制备高性能吸收剂的有效途径.

本工作以气雾化 Fe-Cr-Si-Al 软磁合金 (SMSS) 粉末和典型的平面六角结构铁氧体 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (Co_2Z) 粉末为研究对象,分别采用机械球磨和柠檬酸法获得片状 SMSS 磁粉和 Co_2Z 铁氧体粉末,研究不同质量比的两种粉末混合组分的微波电磁性能.

2 实验

实验采用的 Fe-Cr-Si-Al 软磁合金 (SMSS) 粉末由氩气雾化法制备,其成分为 7wt%Cr-1wt%Si-1.6wt%Al-bal.Fe, 粒度为 -150 目. 实验中使用的化学试剂均为分析纯.

将气雾化 SMSS 磁粉与磨球一起放入 QM-1SP4 型行星球磨机的不锈钢球磨罐内,料球比为 1:10,加入适量丙酮和硅烷偶联剂作为球磨过程控制剂 (PCA) 以改善球磨粉末的分散性;在转速为 450r/min 的条件下,球磨 15h 后通过筛分获得粒度为 $48\mu\text{m}$ 以下的粉末待进一步实验.

Co_2Z 铁氧体粉末采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备,具体工艺如下:按目标产物的化学计量比称取相应质量的硝酸铁、硝酸钡、氯化钴和柠檬酸分别溶于去离子水中,待完全溶解后,将所得硝酸盐溶液、氯化钴溶液缓慢地加入柠檬酸溶液中,并不停地搅拌,接着加入氨水调节溶液的 pH 值至 6~7;然后在 80°C 下加热搅拌使水分不断蒸发直至高度浓稠的凝胶形成,将其转入干燥箱中在 130°C 继续加热约 24h,最后将得到的干凝胶在 1250°C 下焙烧 5h,以得到 Co_2Z 铁氧体粉末.

采用 JSM-5610LV 型扫描电镜 (SEM) 观察制备粉末样品的显微形貌;采用 Philips X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析制备粉末样品的晶相. 将制备的片状 SMSS 磁粉与 Co_2Z 铁氧体粉末分别以不同的质量比进行均匀混合,得到以下六个组分的粉末样品: S1(SMSS)、S2(SMSS/ Co_2Z =4/1)、S3(SMSS/ Co_2Z =3/2)、S4(SMSS/ Co_2Z =2/3)、S5(SMSS/ Co_2Z =1/4) 和 S6(Co_2Z);以质量分数为 20% 的石蜡作为粘结剂与上述粉末混匀制成同轴

试样,内径 3mm,外径 7mm,高度为 3.5mm 左右,在 HP8722ES 矢量网络分析仪测量系统中测量复合组分的复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r = \mu' - j\mu''$),测试频率范围为 2.0~8.2GHz.

3 结果和讨论

图 1 为球磨 SMSS 磁粉和 Co_2Z 铁氧体粉末的 SEM 图像. 图 1(a) 可以看出气雾化 SMSS 粉末经球磨后具有分散性较好、粒度分布宽的薄片状结构,最大扁平率(颗粒的平面尺寸与厚度之比)可达 30 左右;图 1(b) 显示用柠檬酸盐法制备的铁氧体粉末晶粒发育充分、平均晶粒平面尺寸为 $5\mu\text{m}$ 左右,并且形状基本为片状六角形结构,与目标产物 Co_2Z 晶粒形貌一致. 图 2 的 XRD 图谱表明,球磨获得的片状 SMSS 粉末主要晶相为 $\alpha\text{-Fe}$ 体心立方结构^[9];在实验条件下制备的 Co_2Z 铁氧体粉末中仅存在单一的 Z 相衍射峰^[5]. 上述结构分析结果表明本实验中制备了片状 SMSS 和六角铁氧体 Co_2Z 粉末.

图 3 是不同质量比片状 SMSS 与 Co_2Z 粉末混合组分的复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r = \mu' - j\mu''$) 随频率的变化曲线. 从图 3(a)、3(b)

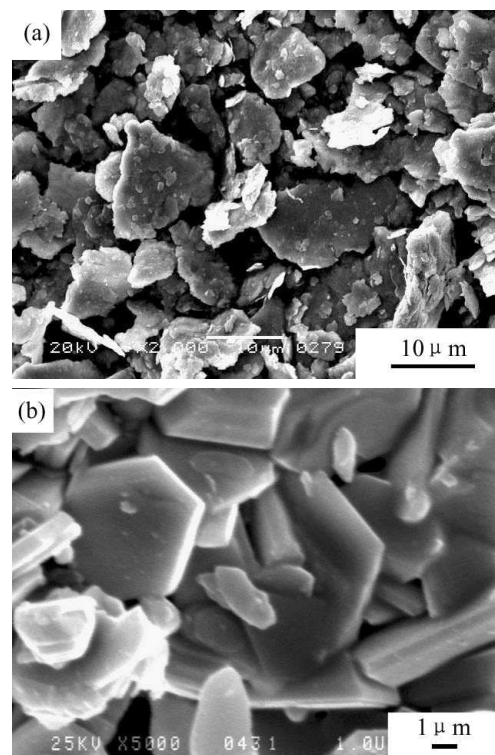
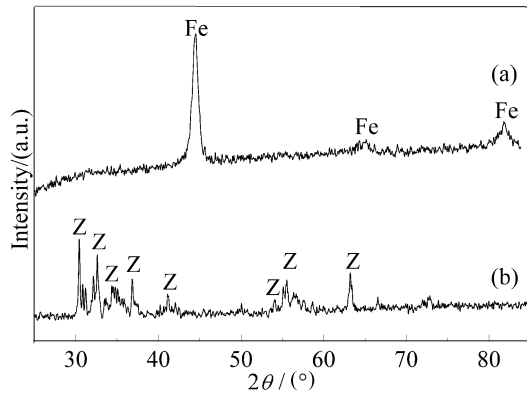


图 1 球磨 SMSS 磁粉与 Co_2Z 铁氧体粉末的 SEM 照片
Fig. 1 SEM micrographs of as-milled SMSS powder and Co_2Z ferrite

(a) SMSS; (b) Co_2Z

图 2 球磨 SMSS 磁粉与 Co₂Z 铁氧体粉末 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of as-milled SMSS powder and Co₂Z ferrite(a) SMSS; (b) Co₂Z

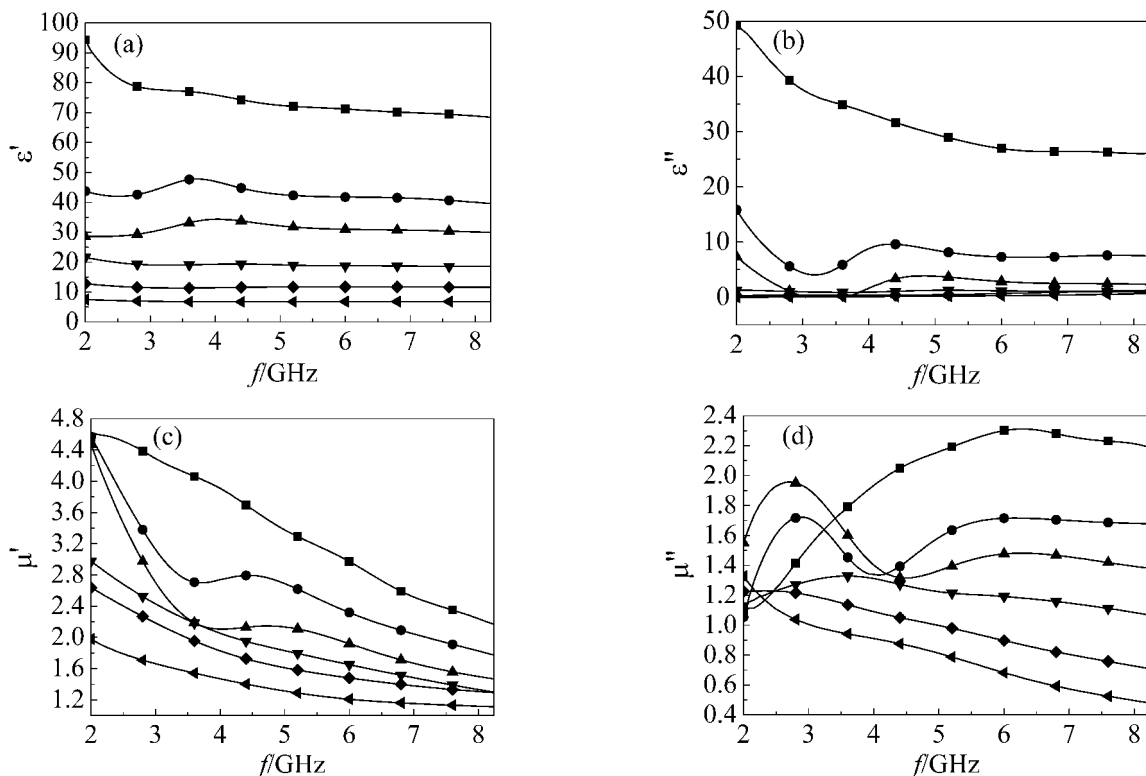
可看出, 在 2.0~8.2GHz 范围, S1 样品具有较高的 ε' 和 ε'' , 并随频率的增大而减小, 主要来源于片状合金粉末的较强空间电荷极化作用^[1,2]. S6 样品的 ε' 和 ε'' 在测试频率范围表现为较低的常数, ε' 为 6 左右, ε'' 接近于 0. 对于表征材料介电损耗的 ε'' , 可表示为直流损耗和高频交流损耗两个部分^[11]: $\varepsilon'' = \sigma_{dc}/(\omega\varepsilon_0) + \varepsilon''_{ac}$, 式中 σ_{dc} 为直流电导率, ω 为

角频率, ε_0 为真空介电常数, ε''_{ac} 为高频交流损耗. 显然, 较低的直流电导率和较高的频率对应较低的直流损耗. Co₂Z 铁氧体粉末由于具有较低的电导率导致直流损耗较低, 因而在高频下 ε'' 主要表现为交流损耗并且与频率变化无关. 对于两种粉末的混合组分, 随着其中 Co₂Z 粉末质量分数的增大, 样品的 ε' 和 ε'' 均明显降低, 并在测试频率范围趋于常数. 根据混合物方程^[12]:

$$\frac{K - K_h}{K + 2K_h} = f_a \frac{K_a - K_h}{K_a + 2K_h} + f_b \frac{K_b - K_h}{K_b + 2K_h} \quad (1)$$

式中 K 是混合物的等效介电常数或磁导率, K_h 、 K_a 和 K_b 分别是基质 (石蜡) 和其中分散粒子 a (片状 SMSS 磁粉) 和 b (Co₂Z 粉末) 的本征介电常数或磁导率, f_a 和 f_b 分别是混合物中粒子 a 和 b 的体积分数. 从 (1) 式可以看出, 混合组分的复介电常数实部和虚部主要由其中片状 SMSS 和 Co₂Z 粉末的本征值及对应的体积分数 (质量分数) 决定, 因此, 具有较低介电常数的 Co₂Z 粉末含量越高, 样品的介电常数越低.

图 3(c)、(d) 显示 S1 样品在测试频率范围具

图 3 不同质量比片状 SMSS 与 Co₂Z 混合粉末的复介电常数和复磁导率Fig. 3 Complex permittivity and complex permeability spectra for mixed SMSS flakes and Co₂Z powders with various mass fractions

(a) Real part and (b) imaginary part of permittivity; (c) Real part and (d) imaginary part of permeability

—■— S1 —●— S2 —▲— S3 —▼— S4 —◆— S5 —◄— S6

有较大的 μ' 和明显的频率特性, 同时 μ'' 表现为较宽的共振峰 (共振频率为 6.24GHz), 这主要来源于 SMSS 合金粉末的较大饱和磁化强度以及颗粒的片状效应导致粉末高频下仍具有较低的涡流损耗^[1]. 相对于 S1 样品, S6 样品表现出较低的 μ' 和 μ'' , 这主要由 Co_2Z 铁氧体材料的铁磁共振频率较低所致^[5]. 混合组分中 Co_2Z 粉末质量分数的增大导致样品的 μ' 和 μ'' 相应减小, 且共振频率移向低频, 这与 (1) 式混合物方程相一致. 另外, S2 和 S3 样品的电磁参数在 2~4GHz 范围均表现了明显的波动, 特别是图 3(d) 中出现较强 μ'' 谱峰, 可能由于样品中片状 SMSS 与 Co_2Z 粉末具有的体积分数引起颗粒间的交换作用增强导致^[7].

根据传输线理论, 有导电衬底的单层吸波材料对垂直入射电磁波的反射系数 (RL) 可表示为^[9]:

$$Z_{\text{in}} = Z_0(\mu_r/\epsilon_r)^{1/2} \tanh[j(2\pi fd/c)(\mu_r\epsilon_r)^{1/2}] \quad (2)$$

$$RL = 20\lg|(Z_{\text{in}} - Z_0)/(Z_{\text{in}} + Z_0)| \quad (3)$$

式中 f 是电磁波频率, d 为吸波层厚度, c 为光速, Z_0 为自由空间阻抗, Z_{in} 是输入阻抗. 可以看出, 在一定厚度下阻抗匹配条件是由吸收剂的电磁参数 (ϵ' , ϵ'' , μ' 和 μ'') 决定的, 并且反射系数越负, 吸收剂对电磁波的吸收能力越强. 根据 (2)、(3) 式, 由图 3 的复介电常数和复磁导率数据, 可计算上述各样品在厚度为 1mm 时的反射系数, 结果如图 4 所示.

在 2.0~8.2GHz 范围内, S1 样品在 3.92GHz 处具有最小反射系数 -6.95dB, S2 样品在 6.16GHz 处最小反射系数达 -8.29dB, 表现出较好的吸波性能; 但随着 Co_2Z 质量分数的继续增加, S3 至 S6 样品的反射系数峰值逐渐增大, 对应的匹配频率移向

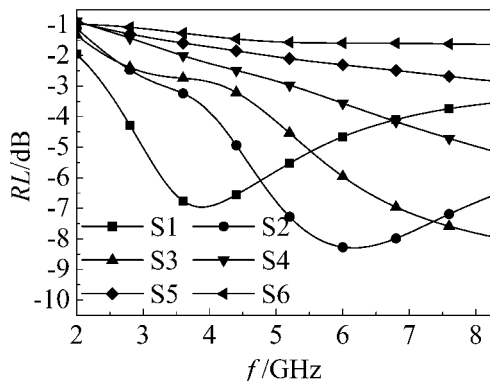


图 4 混合组分的反射系数

Fig. 4 Calculated reflection loss of the composites ($d=1\text{mm}$)

高频 (超出测试频率范围). S2 样品具有最小的反射系数峰值主要由于其较合适的复介电常数与复磁导率比例改善了样品的波阻抗匹配; Co_2Z 质量分数继续增加导致对应样品的复介电常数和复磁导率持续减小, 从而恶化了材料的吸波能力; 并且在一定厚度下吸波材料的匹配频率与 $\sqrt{\epsilon'\mu'}$ 成反比, 因而样品的复介电常数和复磁导率实部减小引起匹配频率提高^[6].

4 结论

分别通过机械球磨气雾化粉末获得片状 SMSS 合金磁粉以及柠檬酸溶胶-凝胶法制备了平面六角铁氧体 Co_2Z 粉末. 不同质量比片状 SMSS 磁粉与 Co_2Z 粉末混合组分的微波电磁参数研究结果表明, 与 Co_2Z 粉末相比, 片状 SMSS 磁粉具有较高的复介电常数和复磁导率; 随着 Co_2Z 粉末质量分数的增加, 混合组分样品的复介电常数和复磁导率相应减小; 根据反射系数曲线, 样品的匹配频率相应地移向高频, 当 SMSS 磁粉与 Co_2Z 粉末的质量比为 4/1 时, 样品具有最小的反射系数峰值, 主要由于适量 Co_2Z 铁氧体粉末的掺入有助于提高样品的输入阻抗匹配性, 从而增强了吸波能力.

参考文献

- [1] Kim S S, Kim S T, Yoon Y C, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (10F905): 1-3.
- [2] Cho H S, Kim A S, Kim S M, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2004, **201** (8): 1942-1945.
- [3] Yanagimoto K, Majima K, Sunada S, et al. *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 2004, **51** (4): 293-296.
- [4] Rozanov K N, Li Z W, Chen L F, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (013905): 1-7.
- [5] Wang X H, Li L T, Gui Z L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **77**: 248-253.
- [6] Lim K M, Kim M C, Lee K A, et al. *IEEE Trans. Magnetics*, 2003, **39** (3): 1836-1841.
- [7] Li B W, Shen Y, Yue Z X, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89** (132504): 1-3.
- [8] Li B W, Shen Y, Yue Z X, et al. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99** (123909): 1-6.
- [9] Liu J R, Itoh M, Machida K I. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88** (062503): 1-3.
- [10] Lagutkin S, Achelis L, Sheikhaliev S, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, **383**: 1-6.
- [11] Yusoff A N, Abdullah M H, Ahmad S H, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (2): 876-882.
- [12] Musal H M, Hahn H T, Bush G G. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63** (8): 3768-3770.