

Fe 基磁性金属微粉吸收剂发展现状及趋势

王 明 郭 宇 厉 宁 王 雯 张 堉 昆 于 名 讯

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘 要 电磁波吸收材料在军工和民用领域都有非常广泛的应用, Fe 基磁性金属微粉吸收剂可满足吸波材料向厚度薄、质量轻、频带宽、强吸收方向发展的需要, 是目前电磁波吸收材料研究的重点。对 Fe 基磁性金属微粉吸收剂的研究重点内容进行了总结, 综述了 Fe 基磁性金属微粉研究进展, 包括 Sendust 合金、羰基铁、铁镍合金, 并对金属微粉吸收剂未来的发展进行了展望。

关键词 Fe 基, 磁性金属微粉, 现状

Development status and trend of Fe-based magnetic metallic powder absorbent

Wang Ming Guo Yu Li Ning Wang Wen Zhang Yuankun Yu Mingxun

(The Institute 53 of China Industries Group, Jinan 250031)

Abstract Microwave absorbing materials has been widely used in military and civilian application. Fe-based magnetic metallic powder absorbent is the research priority for the microwave absorbing materials owing to the advantages of thin thickness, light density, broad frequency band and intensive absorption. The main work of Fe-based magnetic metallic powder absorbent was concluded, the research progress of main Fe-based magnetic powder including Sendust, carbonyl iron, FeNi alloy was reviewed. Finally the development trend was expounded.

Key words Fe-based, magnetic metallic powder, research status

随着技术的发展, 电磁波作为信息传播载体使用频段不断拓宽, 同时各种电子设备工作过程中释放电磁波, 由此带来严重的电磁干扰现象; 另一方面, 在军事领域, 随着雷达探测技术的飞速发展, 探测波段已从毫米波发展到米波雷达, 这对隐身提出了更高的要求。电磁波吸波材料成为实现电磁兼容、武器隐身的关键技术。Fe 基磁性金属微粉吸收剂是目前最为重要的电磁波吸收剂, 具有初始磁导率、自然共振频率高以及饱和磁化强度大的优点, 将其制得电磁波吸收材料, 具有吸波强度高、吸收频带宽和易于施工的优点, 是目前研究的一大热点。笔者主要论述了 Fe 基磁性微粉吸收剂的发展现状, 并对其未来的发展进行了展望。

1 Fe 基磁性金属微粉吸收剂研究内容

目前国内外针对 Fe 基磁性金属微粉吸收剂进行了广泛研究, 其研究内容主要集中在片状化以及纳米晶化两个方面^[1-4]。

片状化是 Fe 基磁性金属微粉吸收剂研究的一

个重要内容。由于趋肤效应的影响, 大尺寸金属会对电磁波形成散射作用, 影响对电磁波的吸收。而将金属粉末片状化处理使其厚度低于金属趋肤深度, 则可有效抑制散射现象, 增强对电磁波的损耗^[5-7]。另一方面, 片状化的 Fe 基磁性金属微粉吸收剂具有易面磁各向异性^[8-10], 平面内退磁能小, 磁各向异性场较小, 磁畴易转动, 平面外磁各向异性场较大, 磁畴转动困难, 这种双各向异性可有效突破 Snoek 极限的限制, 提高金属微粉的初始磁导率、自然共振频率, 进而提高吸波效能, 拓宽吸波频带。Walser 等^[11]从理论上证明了当片状磁性金属微粉径厚比提高 k 倍时, 磁导率可提高 $\sqrt{k}$ 倍, 并通过球磨法制备了片状纳米晶铁基微粉, 验证了自己的理论。

纳米晶化是 Fe 基磁性金属微粉吸收剂研究的另一个重要内容。所谓纳米晶材料是指晶粒尺寸至少在某一方向上, 一种或几种性质(如晶格取向、原子密度等)在纳米量级的晶体材料。研究发现当金属粉末形成纳米晶结构时, 其磁性能可大幅改

善^[12-14],这是因为纳米晶磁性材料的磁性能主要依赖于局域的磁晶各向异性以及铁磁交换作用^[15-17]。当晶粒尺寸达到纳米量级时,不同晶粒间因铁磁交换作用而迫使各晶粒磁矩平行取向,磁化矢量沿多个晶粒所形成的有效各向异性场的易磁化方向进行取向,此时有效磁各向异性常数是对多个晶粒求平均所得结果,因此比单个晶粒磁晶各向异性常数要小很多,从而大幅提高初始磁导率^[15,17]。

机械球磨法是实现 Fe 基磁性金属微粉吸收剂片状化、纳米晶化的有效手段^[18-19],湿法球磨是常用的球磨工艺,球磨助剂包括乙醇、丙酮、甲苯等易挥发物质,球磨过程中金属微粉受到球磨介质的挤压、剪切作用,发生变形、断裂和冷焊现象,进而产生塑性变形,粉末颗粒不断延展并被细化,同时新的颗粒表面不断暴露出来,增加了反应接触面积,促使不同组分之间发生扩散和固态反应,如此不断重复变形、断裂和冷焊的过程,直至晶粒小到纳米量级达到原子级混合形成合金粉,从而实现片状化、纳米晶化。

2 Fe 基磁性金属微粉吸收剂发展现状

目前研究最为广泛的 Fe 基微粉金属吸收剂主要包括羰基铁粉系^[20-21]、铁硅铝系^[22-23]、铁镍^[24-25]系等。

2.1 Sendust 合金

Sendust 合金饱和磁化强度高,磁致伸缩系数小,涡流损耗小,不含贵金属,具有高的磁导率和电阻率,密度约为 6.15 g/cm^3 ,是研究的重要内容^[26-27]。FeSiAl 合金是著名的 Sendust 合金,当铁硅铝三者的质量比为 85:9.6:5.4 时,磁各向异性常数 K_1 和磁致伸缩系数 λ_s 可同时趋于零,从而最大可能提高磁导率,电磁波吸波频段宽,通过改变吸收剂含量,在 1~18GHz 均具有良好的隐身效果。

Xu 等^[28]将 FeSiAl 片状吸收剂与粒径 20~40 μm 的 MnO_2 颗粒按照质量比 7:3、1:1、3:7 混合,然后将 FeSiAl/ MnO_2 混合粉末按 60% 质量分数与硅橡胶复合压制成片,结果表明,FeSiAl 与 MnO_2 质量比为 1:1 时制得的吸波贴片具有最强的吸波性能,最低可达 -40dB;FeSiAl 与 MnO_2 质量比为 7:3 时制得的吸波贴片吸收频带最宽,厚度为 1.5mm 时,其反射损耗小于 -10dB 的频段从 11.4~18GHz,带宽达到 6.6GHz,表现出良好的高频波段吸波潜力。

Jang 等^[29]将 Fe-Si-Cr 进行球磨然后在 150~650℃ 范围内氮气气氛下退火处理,结果发现退火温

度高于 550℃ 时,粉末由非晶转为 (110) 取向的结晶态,晶粒尺寸逐渐增大至 55.5nm。测试 1~100MHz 频率范围内的磁导率,发现退火后磁导率实部、虚部均提高,退火温度为 350℃ 时,磁导率实部最高达到 55,与未退火粉末相比提高了 50% 左右。说明退火处理能够提高纳米晶 Fe-Si-Cr 粉末的磁性能。

Feng 等^[30]通过球磨制得 FeSiAl 片状吸收剂,将其与石蜡复合得到 FeSiAl/石蜡复合材料,测试发现球磨大大提高了 FeSiAl 微粉的微波吸收性能,对于厚度 4mm,FeSiAl 体积分数为 35% 的 FeSiAl/石蜡复合材料,在 1.4GHz 处反射损耗可达 -39.67dB。厚度为 2~5mm 时,在 0.73~3.94GHz 范围内反射率均小于 -10dB,表现出良好的 L 波段以及 S 波段吸波性能。

2.2 羰基铁粉

羰基铁粉同样是目前研究广泛的 Fe 基磁性金属微粉吸收剂,常用的羰基铁粉通过羰基粉末冶金法得到。将金属铁与 CO 反应生成气体羰基铁,再经分解即可得到羰基铁粉,含铁量的质量分数在 97% 以上,呈葱头状结构,该“葱头”结构可有效阻止磁畴边界在受到磁场作用时发生不可逆的移动,降低磁滞损耗^[31],研究表明羰基铁粉在高频波段具有良好的电磁波吸收性能^[32-33]。

Wang 等^[34]考察了球磨温度对片状羰基铁粉晶界迁移以及内应力的影响。分别在常温、200、250、300℃ 下对羰基铁粉进行球磨处理。结果表明球磨温度低于 250℃ 时,塑性变形对内应力、晶粒尺寸、长径比影响最大;而球磨温度高于 250℃ 时,晶粒生长效应则起决定性作用;温度为 250℃ 时,球磨 15h 得到的吸收剂具有最大的径厚比,最小的晶粒尺寸、内应力,其晶粒尺寸约为 10nm,内应力约为 0.9%。此时磁导率最高,介电常数最小。将该粉末制备得到体积分数为 18%、厚度为 1.4mm 的吸波涂层,其反射损耗在 8~18GHz 范围内均小于 -8dB,展现出良好的高频吸波效能。

Zhou 等^[35]研究了 Co 包覆对于片状羰基铁粉抗氧化性以及电磁性能的影响,通过化学镀的方法在片状羰基铁粉表面包覆 Co,将之制成 1.5mm 厚的吸波涂层发现在 8.2~12.4GHz 范围内反射损耗均小于 -10dB,而经过 300℃ 处理后,该涂层在该波段同样保持有很好的吸波性能,展示出较好的稳定性。

2.3 FeNi 合金

坡莫合金即铁镍合金,是一种高磁导率的金属化合物。最初由美国西方电气公司制备得到,在电磁屏蔽吸波领域同样具有研究价值^[36-37]。近年来国内外报道将坡莫合金粉体应用于吸波材料的文献较少,通过已有文献报道发现其吸波能力较 Sendust 系合金、羰基铁粉差,吸收频带较窄。

Feng 等^[38]通过氮气雾化合成了平均粒径为 48 μm 的球型 Fe-50% Ni 合金(wt, 质量分数,下同),按合金体积分数为 48% 制备得到 Fe-50% Ni 合金/硅橡胶复合材料,运用矢量网络分析仪考察其电磁特性,发现随频率升高,Fe-50% Ni 合金/硅橡胶复合材料介电常数和磁导率实部均降低,而介电常数虚部提高。厚度为 1.2mm 的 Fe-50% Ni 合金/硅橡胶复合材料在 16GHz 处最小反射率仅为 -9.9dB,反射率小于 -8dB 的带宽为 3.8GHz,厚度为 2.5mm 的 Fe-50% Ni 合金/硅橡胶复合材料在 5.1GHz 处反射率为 -9.5dB,反射率小于 -8dB 的带宽为 2.16GHz。

Lee 等^[39]通过球磨的方式制备了厚度小于 1 μm 的片状 Ni-20% Fe 磁性纳米颗粒以考察高频电磁特能,在氢气保护下分别在 600、700、800、900 $^{\circ}\text{C}$ 下进行退火处理。实验发现,退火处理可有效去除内应力,提高晶粒尺寸,球磨过后的晶粒尺寸小于 50nm,经过 900 $^{\circ}\text{C}$ 热处理之后晶粒尺寸接近 150nm。并且随着退火温度的提高,矫顽力由 191.8Oe 降低至约 50Oe,饱和磁化场强由 1.58kOe 降低到 0.92kOe,说明退火处理后 Ni-20% Fe 磁性纳米颗粒具有更好的软磁性能。

3 结论

以 Sendust、羰基铁粉、FeNi 为例具体说明了 Fe 磁性吸收剂的研究状况,发现三者均有较好的吸波性能,比较而言,Sendust 合金具有更好的阻抗匹配特能,更强的吸收性能,可满足多波段的吸波需求,在低、高频均具有良好的吸波性能,对于实现吸波材料“薄”、“宽”、“轻”、“强”具有极大的意义。后期研究重点应包括以下几点:

(1)以 FeSiAl 合金为研究方向,在片状化、纳米晶化方面展开深入研究,目前如何通过制备工艺控制、退火处理以更好的进行片状化,得到高径厚比的纳米晶吸收剂是一技术难题。

(2)多种吸收剂复合工作,将不同吸收特性的吸收剂有效进行共混与复合,可丰富对微波电磁参数

的调控手段,实现宽频带强吸收。

参考文献

- [1] 谢作朋.金属基电磁兼容吸波材料研究[D].哈尔滨,哈尔滨工业大学,2008.
- [2] 周廷栋,邓龙江,梁迪飞,等.FeSiAl 纳米晶片状微粉的结构及磁性能研究[J].金属热处理,2008,33(3):36-39.
- [3] Zhang W Q, Xu Y G, Yuan L M, et al. Microwave absorption and shielding property of composites with FeSiAl and carbonous materials as filler[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(10): 913-919.
- [4] 孙怀涛,方莹.高能球磨法制备 FeSiAl 纳米晶合金粉[J].机械工程材料,2008,32(7):1-4.
- [5] Sun J, Xu H L, Shen Y, et al. Enhanced microwave absorption properties of the milled flake-shaped FeSiAl/graphite composites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 548: 18-22.
- [6] Wang Z Z, Bi H, Wang M, et al. High microwave permittivity and resonance-antiresonance electromagnetic behaviors of flake-shaped cobalt microcrystals[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 159: 173-177.
- [7] Yin C L, Fan J M, Bai L Y, et al. Microwave absorption and antioxidation properties of flaky carbonyl iron passivated with carbon dioxide[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2013, 340: 65-69.
- [8] Qiao L, Han R, Wang T, et al. Greatly enhanced microwave absorbing properties of planar anisotropy carbonyl-iron composites[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2015, 375: 100-105.
- [9] 霍天旭,乔亮,王涛,等.取向易面各向异性羰基铁粉体的高频磁性研究[J].物理学报,2014,63(16):1-8.
- [10] Cao L, Jiang J T, Wang Z Q, et al. Electromagnetic properties of flake-shaped Fe-Si alloy particles prepared by ball milling[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2014, 368 (368): 295-299.
- [11] Walser R K, Win W, Valanju P M. Shape-optimized ferromagnetic particles with maximum theoretical microwave susceptibility[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1998, 34(4): 1390-1392.
- [12] 周静.纳米晶铁基片状材料的制备与微波电磁性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2010.
- [13] 王业停.片状 Fe 纳米晶吸收剂的组成对其热稳定性的影响研究[D].武汉:武汉理工大学,2013.
- [14] 赵秀芬,王树伦,于名讯.纳米磁性金属电磁波吸收剂[J].宇航材料工艺,2010(6):16-20.
- [15] Herzer G. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2002, 25 (5): 3327-3329.
- [16] Herzer G. Soft magnetic nanocrystalline materials[J]. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1995, 33(10/11): 1741-1756.
- [17] Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2002, 26(5): 1397-1402.
- [18] Lv H L, Ji G B, Li X G. Microwave absorbing properties and enhanced infrared reflectance of FeAl mixture synthesized by two-step ball-milling method [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2015, 374: 225-229.

- [19] 张琰卿,丁志荣,温娇,等.羰基铁的球磨改性及性能研究[J].南通大学学报(自然科学版),2015,14(2):33-37.
- [20] 叶志民,庄海燕,董伟,等.羰基铁粉表面改性及其电磁性能研究[J].材料开发与应用,2014,29(6):87-92.
- [21] 康永,黄英,铈掺杂钛酸钡/羰基铁复合粉体吸波材料的性能[J].机械工程材料,2015,39(5):54-62.
- [22] Zhang C K, Jiang J J, Bei S W. Electromagnetic and microwave absorption properties of surface modified Fe-Si-Al flakes with nylon[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 527(12): 71-75.
- [23] Duan Y P, Gu S C, Zhang Z L, et al. Characterization of structures and novel magnetic response of $\text{Fe}_{87.5}\text{Si}_7\text{Al}_{5.5}$ alloy processed by ball milling[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 542(1): 90-96.
- [24] 郑夏莲,朱正吼,卢慧芳.纳米 FeNi 粉体的吸波性能研究[J].功能材料,2014,24(45):24015-24018.
- [25] 张伶俐,曹红,于轩,等.热处理温度对 Fe-50Ni 磁粉铁芯性能的影响[J].热处理技术与装备,2016,37(1):60-62.
- [26] 王忠友,江建军,张传坤,等.Cr 代替部分 Si 对 Sendust 微波吸收特性的影响[J].金属功能材料,2008,15(3):15-17.
- [27] 冯永宝,唐传明,丘泰, $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{5.4}$ 合金的制备、表征及其低频吸波性能[J].材料工程,2014(2):1-12.
- [28] Xu H B, Bie S W, Jiang J J, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of the composites containing flaky FeSiAl powders mixed with MnO_2 in 1—18GHz[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2016, 401: 567-571.
- [29] Jang P, Moon S, Han D, et al. Effects of annealing on the structure and magnetic properties of Fe-Si-Cr flakes and composite sheets[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2015, 377: 436-440.
- [30] Feng Y B, Tang C M, Qiu T. Effect of ball milling and moderate surface oxidation on the microwave absorption properties of FeSiAl composites[J]. Materials Science & Engineering B, 2013, 178(16): 1005-1011.
- [31] 王轩,朱冬梅,向耿,等.羰基铁吸收剂的研究进展[J].材料导报 A:综述篇,2014,28(12):17-27.
- [32] 刘姣.包覆型羰基铁粉微波吸收剂的制备及性能研究[D].南京:南京工业大学,2008.
- [33] 孙新.基铁粉及其复合材料的电磁性能研究[D].南京:南京航空航天大学,2013.
- [34] Wang W, Guo J X, Long C, et al. Flaky carbonyl iron particles with both small grain size and low internal strain for broadband microwave absorption[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 637: 106111.
- [35] Zhou Y Y, Zhou W C, Li R, et al. Enhanced antioxidation and electromagnetic properties of Co-coated flaky carbonyl iron particles prepared by electroless plating[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 637: 10-15.
- [36] 姚永林.超细 FeNi 合金粉热分解法制备及其吸波性能研究[D].长沙:中南大学,2014.
- [37] 姚永林,张传福,湛普,等.不同形貌纳米 FeNi 合金的制备[J].化学进展,2012,24(12):2313-2319.
- [38] Feng Y B, Qiu T. Preparation, characterization and microwave absorbing properties of FeNi alloy prepared by gas atomization method[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 513(3): 455-459.
- [39] Lee G Y, Kwon S K, Lee J S. Annealing effect on microstructure and magnetic properties of flake-shaped agglomerates of Ni-20wt% Fe nanopowder[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 613(2): 164-169.

收稿日期:2016-10-28

(上接第 263 页)

- [9] Xing Y, Liu D, Zhang L P. Enhanced adsorption of methylene blue by EDTA-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the adsorbent[J]. Desalination, 2010, 9(259): 187-191.
- [10] 熊佰炼,张进忠,邢曷.甘蔗渣处理重金属废水的研究进展[J].中国资源综合利用,2008,26(8):19-22.
- [11] 孙靖武,刘宏菊,孙也.甘蔗渣负载纳米零价铁吸附剂去除水中 Cr(VI)的研究[J].水污染防治,2016,34(1):51-54.
- [12] 熊佰炼,崔译霖,张进忠.改性甘蔗渣吸附废水中低浓度 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 的研究[J].西南大学学报·自然科学版,2010,32(1): 118-123.
- [13] 齐亚凤,何正艳,余军霞,等.改性甘蔗渣对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附机理[J].环境工程学报,2013,7(2):585-590.
- [14] 王丽艳,余军霞,何正艳,等.改性甘蔗渣填充柱对铅离子的吸附[J].中国有色金属学报,2014,24(7):1922-1927.
- [15] 朱丽芳,张明,徐立恒.甘蔗渣和玉米芯对水中亚甲基蓝的吸附去除作用[J].科技导报,2015,33(14):93-96.
- [16] Cui L M, Wang Y G, Hu L H, et al. Mechanism of Pb(II) and methylene blue adsorption onto magnetic carbonate hydroxyapatite/graphene oxide[J]. RSC Advances, 2015, 5(13): 9759-9770.
- [17] Wawrzekiewicz M, Wiśniewska M, Gun'ko V M, et al. Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica-alumina oxide[J]. Powder Technology, 2015, 278(7): 306-315.
- [18] Feng T, Xu L. Adsorption of Acid red onto chitosan/rectorite composites from aqueous solution[J]. RSC Advances, 2013, 3(44): 21685-21690.
- [19] Zhao F P, Repo E, Yin D L, et al. EDTA-cross-linked β -cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(17): 10570-10580.
- [20] Wu Y H, Zhang M L, Zhao H Y, et al. Functionalized mesoporous silica material and anionic dye adsorption; MCM-41 incorporated with amine groups for competitive adsorption of Acid Fuchsin and Acid Orange II[J]. RSC Advances, 2014, 4(106): 61256-61267.
- [21] Chellapandian K, Kumarasamy M, Murugan R D. Hazardous dyes removal from aqueous solution over mesoporous aluminophosphate with textural porosity by adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244-245: 10-20.
- [22] 余紫苹.毛竹半纤维素的分离及结构研究[D].南昌:南昌大学,2012.
- [23] 黄江胜,陶庭先,王芬华,等.茶叶质铁对苯酚废水吸附性能及动力学研究[J].化学世界,2011,52(10):585-587.

收稿日期:2016-11-07