

纳米晶 SmN/ α -Fe 及 SmO/ α -Fe 复合材料的吸波特性

陈先富, 叶金文, 刘颖, 连利仙, 陈梅, 涂铭旌

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘要: 通过 SmFe 合金的氢化-歧化 (HD) 后并结合低温氮化或氧化法制备出了纳米晶 SmN/ α -Fe 及 SmO/ α -Fe 双相复合电磁波吸收材料。研究表明: 在 0.5~18 GHz 的频率范围内, SmN/ α -Fe 双相复合电磁波吸收材料介电常数的实部和虚部都比 SmO/ α -Fe 的高, 而复磁导率却略低于 SmO/ α -Fe, 两者磁导率虚部 μ'' 均出现两个峰, 并且在较宽频段范围内保持较高值; 但因 SmO/ α -Fe 双相复合电磁波吸收材料的磁导率和介电常数两者匹配性优于 SmN/ α -Fe, 因而具有更好的电磁波吸收性能, 其 $RL < -20$ dB 的频段为 3.3~10.65 GHz, 匹配厚度为 1.6~3.95 mm, 在 4.8 GHz, RL 达到最小值 -50 dB, 匹配厚度为 2.92 mm。

关键词: 吸波材料; 氢爆; SmFeN

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0726-04

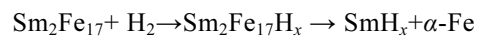
随着电磁波通讯设备的发展, 电磁波被广泛应用于各种电子、电气设备中, 同时, 电子、电气设备工作过程中产生的电磁辐射和干扰又制约着人们的生活。因此, 为了解决电磁波相互干扰和电磁辐射对人体的伤害, 电磁波吸收材料得到了人们的极大关注。但是由于铁氧体等传统吸波材料的 Snoek 极限^[1]很小, 磁导率的虚部在频率为 GHz 时较小, 故难以在这种频率的波段内使用。同时现有研究表明, 具有纳米晶结构的金属软磁材料, 其磁导率、电阻率得到大幅提升, 有利于材料的微波磁导率的提高和介电常数的降低, 可提高材料的吸波性能^[2]。但金属软磁材料具有高的电导率, 在电磁波中容易因涡流损失而导致磁导率的降低, 不利于吸波性能提高^[3]。

钕铁氮化合物因其优异的磁性能作为永磁材料已经得到了广泛的应用^[4~8], 但是, 迄今为止, 有关钕铁氮化合物作为吸收剂应用于吸波材料的报道较少。为此, 本实验对钕铁氮化合物吸波材料的制备工艺以及工艺参数对其吸波特性的影响进行了研究, 同时为提高其吸波性能, 用氢化-歧化 (HD) 的方法获得具有纳米晶的材料。

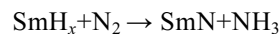
1 实验

采用工业纯铁和纯度为 99.9% 的稀土 Sm 为原料, 按一定配比配料, 经 SI2002-04 型真空感应炉熔炼制备出合金铸锭。然后氢化处理, 此时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 发生歧

化反应^[8]:



待歧化反应完成后, 再氮化形成 SmN 和 α -Fe, 其反应方程式为:



最后将 SmN/ α -Fe 双相材料分别在不同的温度下氧化, 即可获得双相耦合 SmO/ α -Fe 电磁波吸收材料。采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪来分析 SmFe 合金在不同阶段的相组成和转变。采用 Tecnai F20 型场发射透射电镜 (TEM)、JSM-5600LA 型扫描电镜并结合能谱仪分析 SmFe 合金在不同阶段的微观形貌。将制得的吸波材料按 4:1 的比例与石蜡均匀混合, 压成环状 (外径 $D=7$ mm, 内径 $d=3.01$ mm, 厚度 $h=3$ mm), 并采用 Agilent E8720 电磁波矢量网络分析仪测定其介电常数和磁导率。吸收曲线 (RL) 通过下面公式计算:

$$RL = 20 \lg |(Z_{in} - 1)/(Z_{in} + 1)| \quad (1)$$

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

Z_{in} 为介质的波阻抗, 其中 μ_r , ϵ_r 分别为材料的磁导率和介电常数, f 为电磁波的频率, d 为吸收体的厚度, c 为光速。

2 结果与讨论

2.1 SmN/ α -Fe 及 SmO/ α -Fe 双相耦合吸波材料的制备

收到初稿日期: 2008-03-29; 收到修改稿日期: 2008-11-30

作者简介: 陈先富, 男, 1984 年生, 硕士生, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85405332; 通讯作者: 刘颖, E-mail: liuying5536@163.com

图 1 为 SmFe 合金不同阶段的 XRD 图谱。图 1 中 a 为 SmFe 合金铸锭的 XRD 图谱。可见此时合金主要由 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相以及少量的富 Sm 相组成; 合金经氢化-歧化后, 完全转变为 SmH_x 和 α -Fe 双相组织, 由谢乐公式计算知, 此时合金的晶粒尺寸为 10 nm 左右 (图 1 中 b)。图 2 为完全歧化后 SmFe 合金的 TEM 像和选区电子衍射花样。由选区电子衍射分析发现, 此时合金由 SmH_x 和 α -Fe 两相组成。由 TEM 像并结合能谱分析可知, 此时合金中 SmH_x 和 α -Fe 两相呈交替耦合的层状结构出现, 合金中晶粒大小约 10 nm, 这和 XRD 分析的结果一致; 图 1 中 c 为歧化完成后 SmFe 合金在 500 °C 氮气气氛中氮化 4 h 的 XRD 图谱。可知此时合金中 SmH_x 相则完全转变为 SmN 相, 而 α -Fe 相含量基本不变, 即获得了 SmN/ α -Fe 双相耦合吸波材料。图 1 中 d 为 SmN/ α -Fe 两相组织的合金粉末在空气中氧化 1 h 后的 XRD 图谱。可见此时合金由 SmO 和 α -Fe 两相组成, 即 SmN 相已经转化为 SmO。SmN (30-1104) 与 SmO (65-2915) 的衍射峰峰位相差不大, 由图 1 虚线方框中 XRD 图谱的放大图中衍射峰位的差别, 结合氧化前后合金粉末的颜色变化, 可判断该过程中的相转变, 而合金中并未发现 Fe 氧化物。图 3 为 SmFe 合金氧化后粉末的扫描电镜照片。可见其颗粒的尺寸分布于 1~5 μm 之间。小的颗粒尺寸可以减少涡流, 有利于减少涡流引起的磁导率的降低^[9]。由于 SmO 相的电阻率比 SmN 相的高, 故合金氧化后增大了涡流的趋肤深度, 进一步减小涡流。另外这种结构能产生交换耦合作用, 有利于材料自然共振频率的提高。

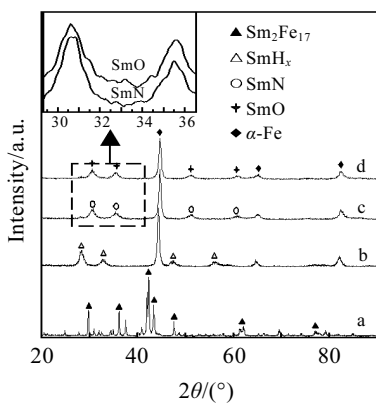


图 1 Sm-Fe 合金不同阶段的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$: (a) as-cast, (b) after hydrogenation-disproportionation at 873 K for 1 h in H_2 , (c) after nitriding the sample (b) at 773 K for 4 h, and (d) after oxidizing the sample (c) in O_2 at 573 K for 1 h

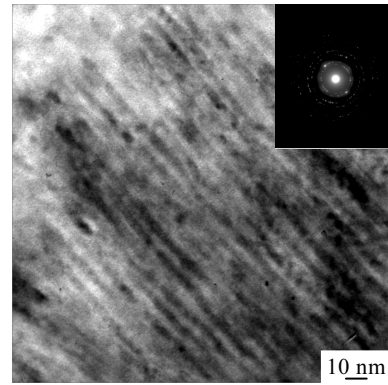


图 2 SmFe 氢化歧化后的 TEM 照片及选区电子衍射花样

Fig.2 TEM image and diffraction patterns of $\text{SmH}_x/\alpha\text{-Fe}$.

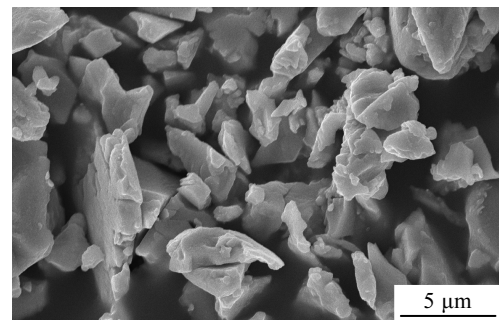


图 3 SmO/ α -Fe 复合材料的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of SmO/ α -Fe composites

2.2 SmN/ α -Fe 及 SmO/ α -Fe 双相耦合吸波材料的吸波特性

图 4 为 SmN/ α -Fe 和 SmO/ α -Fe 复合材料的复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$) 和磁导率随频率的变化曲线图。由图 4a 复合材料的复介电常数随频率的变化曲线可知, SmN/ α -Fe 和 SmO/ α -Fe 双相吸波材料的复介电常数实部 ϵ_r' 都随频率的升高而降低, 频率升到 9 GHz 左右, ϵ_r' 基本达到一个稳定值, 而 ϵ_r'' 在 8 GHz 左右出现一个峰值。图 4b 为复磁导率随频率的变化关系曲线。从图中可以看出, 这两种材料的复磁导率很相近, 复磁导率实部 μ_r' 在频率为 1 GHz 时达到最大值 3.0, 而磁导率虚部 μ_r'' 都出现 2 个峰, 并且在较宽的频带保持较高的数值。人们在研究 Fe-Co-Ni 弹性粘结复合材料时发现, 随着 Fe-Co-Ni 粉体颗粒从微米减小到亚微米时, 将出现多重共振现象^[10]。对于 SmN/ α -Fe 和 SmO/ α -Fe 体系, 由于其粉末颗粒大小分布在 1~5 μm 之间, 且大小不均匀 (见图 3), 因而在宏观上, 它们的复磁导率虚部 μ_r'' 出现了 2 个峰, 表现出了多重共振特点。

另外, 从图 4 中还可发现, SmO/ α -Fe 复合材料的介电常数实部 ϵ_r' 和虚部 ϵ_r'' 都比 SmN/ α -Fe 的要低,

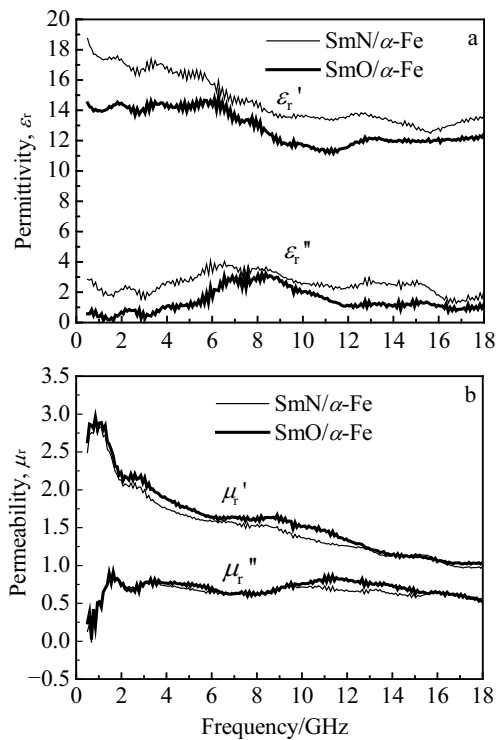


图 4 SmN/α-Fe 和 SmO/α-Fe 的介电常数和磁导率图
Fig.4 The relative permittivity (a) and the relative permeability (b) plotted against frequency for SmN/α-Fe and SmO/α-Fe composites in the 0.5~18 GHz

而他们的复磁导率很相近(图 4b)。这是由于 SmN 的电阻率比 SmO 低, 导致 SmN/α-Fe 的介电常数要大, 并且随频率的波动大^[10]。他们的复磁导率很相近是因为对磁导率起主要作用的 α-Fe 的含量在两种材料中几乎一致。但从图 4b 中可以看出 SmO/α-Fe 的磁导率要略高一些, 这是由于 SmN 转变为 SmO 后电阻率升高, 使涡流减小, 磁导率随频率升高降低较慢。由前面公式(1)可见, 要达到完全无反射, 即 $R=0$, 称为波阻抗匹配, 则需要 $Z_m=1$, 其要求吸波材料的性能特点为 $\mu_r = \epsilon_r$, 因此高性能的吸波材料要求在尽可能宽的频率范围内保持磁导率和介电常数两者近似相等。从磁导率和介电常数可以推断 SmO/α-Fe 复合材料具有更好的吸波性能。

图 5 为计算所得的 SmO/α-Fe 双相复合材料反射损耗(RL)和频率的关系。可以看到, 随着厚度的增加, 吸收体的最小反射损耗移向低频段。RL 小于 -20 dB 的吸收波段为 3.3~10.65 GHz, 匹配厚度为 1.6~3.95 mm。在 4.8 GHz, RL 最小值可以达到 -50 dB, 匹配厚度为 2.92 mm。SmO/α-Fe 复合材料具有优异的电磁波吸收性能的原因是它具有低的介电常数和高的磁导率匹配。

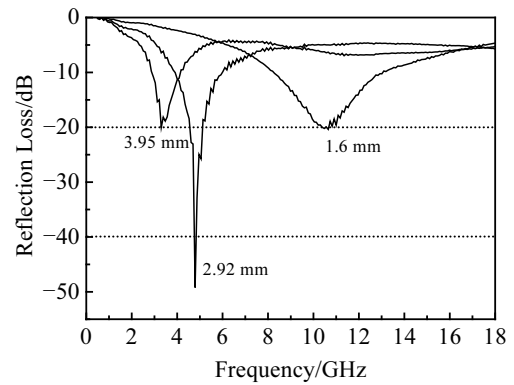


图 5 不同厚度下的 SmO/α-Fe 的反射率曲线
Fig.5 Frequency dependences of RL of SmO/α-Fe composite at different thickness

3 结 论

- 1) SmFe 合金氢化-歧化后生成了一种晶粒大小约 10 nm、SmH_x/α-Fe 两相交替出现的耦合结构。
- 2) SmO/α-Fe 的介电常数比 SmN/α-Fe 低, 而磁导率要略高于 SmN/α-Fe, 这意味着 SmO/α-Fe 有着更好的阻抗匹配, 电磁波吸收性能更好。
- 3) SmO/α-Fe 复合材料的微波吸收频带宽 RL 小于 -20 dB 的吸收波段为 3.3~10.65 GHz。在 4.8 GHz, RL 最小值达到 -50 dB, 匹配厚度为 2.92 mm。

参考文献 References

[1] Snoek J L. *Physica*[J], 1948, 14: 207
 [2] Koji Miura, Masahiro Masuda *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408-412: 1391
 [3] Lian L X, Deng L J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 441: 301
 [4] Zhou Shouzeng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Super Permanent Magnets*(超强永磁体)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1999: 406
 [5] Ye Jinwen(叶金文), Liu Ying(刘颖), Gao Shengji(高升吉) *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(3): 303
 [6] Ye Jinwen(叶金文), Liu Ying(刘颖), Li Fang(李芳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(12): 2002
 [7] Coey J M D. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2002, 248: 441
 [8] Li Fang(李芳), Liu Ying(刘颖) *et al.* *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2004, 11(3): 1104
 [9] Sugimoto S, Kagotani T *et al.* *Journal of Alloys and*

Compounds[J], 2002, 330~332: 301

of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2004, 271: 147

[10] Liu Jiurong, Itoh Masahiro, Jiang Jianzhuang *et al. Journal*

Electromagnetic Wave Absorption Properties of Nano-Crystalline SmN/ α -Fe and SmO/ α -Fe Composite

Chen Xianfu, Ye Jinwen, Liu Ying, Lian Lixian, Chen Mei, Tu Mingjing
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Nano-crystalline SmN/ α -Fe and SmO/ α -Fe double phase composite with electromagnetic (EM) wave absorption property was prepared by hydrogenization and dehydrogenization followed by nitrogenation and oxidation treatment. The results show that the measured real part and imaginary part of dielectric constant for SmN/ α -Fe are higher than that for SmO/ α -Fe, but the complex EM permeability of SmO/ α -Fe is higher than that of SmN/ α -Fe, their imaginary parts of the relative permeability μ'' exhibit two resonant peaks and high values over the 0.5~18 GHz range. Because the match between the permeability and the dielectric constant for SmO/ α -Fe is better than that for SmN/ α -Fe, therefore the former has better EM wave absorption property and its *RL* (reflection loss) is less than -20 dB with absorber match thickness of 1.60~3.95 mm in the frequency range of 3.30~10.65 GHz. The minimum *RL* is -50 dB, absorber match thickness is 2.92 mm at 4.8 GHz.

Key words: electromagnetic microwave absorbers; disproportionation reaction; SmFeN

Biography: Chen Xianfu, Candidate for Master, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85405332; Correspondent: Liu Ying, E-mail: Liuying5536@163.com