

添加 Zn 对自反应淬熄法制备 Mn-铁氧体空心微珠相结构与性能的影响

许宝才¹, 张 龙¹, 杨进航², 段荣霞¹, 王建江¹

(1. 军械工程学院, 河北 石家庄 050003)

(2. 石家庄钢铁有限责任公司, 河北 石家庄 050031)

摘 要: 采用自反应淬熄法制备了 Mn-铁氧体复合空心微珠, 分析了自蔓延反应体系中添加 Zn 元素对制备空心微珠的形貌、相结构和电磁参数的影响。结果表明, 制备的粉末大部分为球状空心微珠, 粒径在微米范围, 少量自蔓延反应不完全的团聚颗粒未能球化, 形成不规则颗粒。Zn 的引入使得微珠成分转变为以 $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 铁氧体为主, 提高了 Mn-铁氧体复合空心微珠的微波电磁损耗, 使吸收峰向高频移动。

关键词: Mn-铁氧体; 空心微珠; Zn 添加; 电磁性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0224-04

Mn-铁氧体是一种尖晶石型结构的磁性材料。它既具有亚铁磁性又具有介电性能。当电磁波通过时, 它既能产生磁损耗又能产生介电损耗。因其制备工艺简单、原材料价格便宜等诸多优点, 被广泛地应用于涂覆型吸波材料领域。但由于其具有密度大、吸波频带窄以及吸波强度低等缺点, 已经不能满足吸波材料“薄、轻、宽、强”的要求^[1]。在 Mn-铁氧体中添加 Zn 元素, 则能够获得 MnZn-铁氧体^[2], 可提高其饱和磁化强度和电磁波吸收性能, 同时 MnZn-铁氧体的主要特点是对 10 GHz 或更高频率的电磁波有良好的衰减吸收性能^[3,4]。磁性中空结构材料, 兼具空心结构和电磁性能的独特优势, 因而在电磁波吸收材料方面具有重要的研究与应用价值^[5]。因此, 通过添加 Zn 制备出 MnZn-铁氧体复合的空心微珠吸波材料, 可以降低吸波涂层的密度, 对于探索吸收带位于比 X 波段频率更高频段内的吸波剂有较大意义。

本实验采用自反应淬熄技术^[6]制备 Mn-铁氧体空心微珠, 研究 Zn 的添加对尖晶石型 Mn-铁氧体复合铁磁性空心微珠形貌、相结构、电磁参数与吸波性能的影响。

1 实 验

自反应淬熄技术是综合了自蔓延高温合成 (SHS)、火焰喷射以及快速冷凝技术的特点研发的一种利用火

焰引燃自蔓延体系、高温合成空心微珠粉体的新方法。其优点是材料可原位合成、成分可设计、工艺简单成本低, 其工艺流程如图 1 所示。

实验通过火焰喷射引燃 3 种自蔓延反应体系的原料, 分别制备 Mn-铁氧体和 MnZn-铁氧体空心微珠, 研究 Zn 的添加对空心微珠形貌、相结构与性能的影响。具体的反应体系和原料配比如式 (1)、(2) 和 (3) 所示:

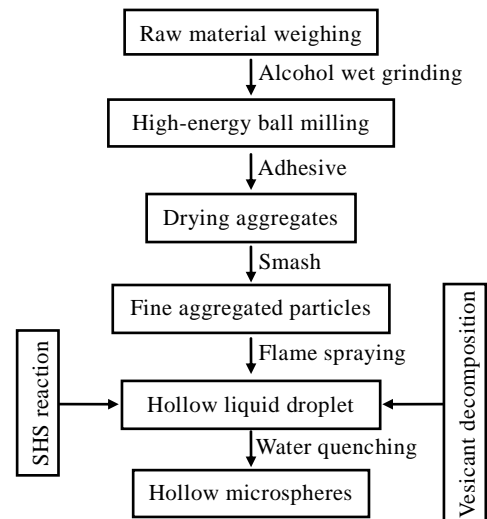


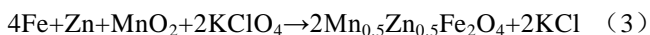
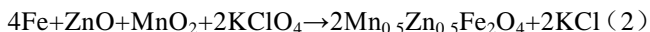
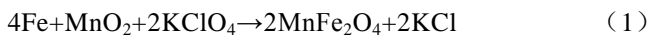
图 1 自反应淬熄技术制备空心微珠工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of hollow microspheres preparation by a self-reactive quenching method

收稿日期: 2014-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51172282); 武器装备预研基金 (9140A12040211JB34)

作者简介: 许宝才, 男, 1972 年生, 博士生, 讲师, 军械工程学院, 河北 石家庄 050003, 电话: 0311-87994735-815, E-mail: gogok@sohu.com



试验原料选用分析纯 Fe 粉、Zn 粉、ZnO 粉、MnO₂ 粉和 KClO₄, 松香作为粘接剂(配料总重量的 10%)。按照上式中的摩尔比称量后,以图 1 工艺流程进行试验。在搅拌式球磨机中,加入乙醇湿磨 6 h 后,倒出放入鼓风干燥箱中,在 80~120 °C 加热 6 h,使乙醇挥发并干燥固化。取出固化后的块体,粉碎后用孔径 104 μm 的筛进行筛分,将获得的细微团聚颗粒,用火焰喷枪喷射进冷却水,经沉淀、过滤、干燥后收集的粉体,用于分析测试。

按照式(1)、(3)配料进行试验,得到的空心微珠样品,分别编号为 1[#]和 2[#]。

按照式(2)配料进行试验,在干燥团聚的加热过程中粉体出现自燃现象,重复试验获得同样结果。因此,按照式(2) 4Fe+ZnO+MnO₂+2KClO₄ 配制的物料混合后温度稳定性较差,不能完成试验获得空心微珠样品而被放弃。

2 结果与讨论

2.1 空心微珠表征与合成机理

将获得的 1[#]和 2[#]空心微珠在扫描电镜下观察,微珠的显微形貌如图 2 所示。图中左上角为微珠被破碎后的扫描电镜放大照片。

由图 2 可知,1[#]和 2[#]样品颗粒形状绝大多数为规则球形,破碎后球体内部为中空结构。说明按照自蔓延反应式(1)、(3)配料,采用自反应淬熄法得到了空心微珠。微珠的粒径分布范围较宽,球壳壁厚也不均匀。自反应淬熄法空心微珠形成的主要过程为:团聚颗粒经喷射火焰快速引燃,并在火焰中飞行的同时发生自蔓延反应,反应放出大量的热,同时在火焰的辅助加热作用下,颗粒由固态转化为液态,在表面张力作用下形成球形熔滴。自蔓延反应过程内部产生的气体无法逸出,形成中空液态微珠。液态空心微珠被喷射入冷水后,颗粒快速凝固,形成了中空球壳结构。个别颗粒表面可观察到微珠内部气体排出时的孔洞。另外,如果颗粒由于发气量过大,造成空心微珠破裂,形成薄壁的破碎球壳结构,如图 2 b 中的箭头 A 所示。

图中还观察到少量非球形不规则颗粒,如图 2 中箭头 B 所示,其直径通常比空心微珠的直径大,主要是由于大直径团聚颗粒的自蔓延反应需要更长的反应时间,其在喷枪火焰中快速飞行的瞬间,自蔓延反应未完成,颗粒物质不能完全熔化为液态,因而也不能在表面张力作用下形成球形液滴,仍以不规则颗粒状存在,此时被

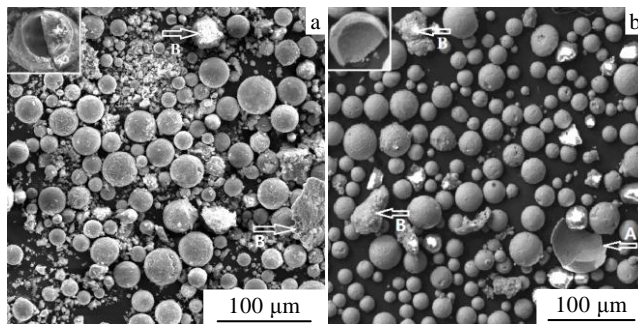


图 2 空心微珠样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the hollow microspheres: (a) 1[#] and (b) 2[#]

喷射进入冷却水中熄灭,形成了图中的不规则颗粒。

将图 2a 和 2b 对应的 1[#]、2[#]样品采用激光粒度分析仪测试显示,1[#]样品平均粒径为 13 μm,2[#]样品颗粒的平均粒径为 22 μm。空心微珠粒径分布范围较大,测试显示粒径包含了 0.01~100 μm 范围内的微珠,主要分布在 5~20 μm,比例达到 56%。微珠的粒径大小主要受到初始团聚颗粒大小和自蔓延反应过程中产生气体量多少两个因素的影响。团聚颗粒用搅拌式粉碎机破碎,破碎机理决定破碎后颗粒的大小不尽相同,搅拌时间越长,颗粒也越细小,因此造成初始团聚颗粒大小分布不均。而一个原始团聚颗粒在喷枪火焰中发生自蔓延反应,原理上也生成一个空心微珠,团聚粉颗粒越大,反应后燃烧产物的量越多,生成的微珠直径也越大。自蔓延反应的发气量越大,空心微珠的直径越大,壁也越薄。

图 3 为 1[#]和 2[#]空心微珠的 XRD 图谱。分析显示,1[#]淬熄产物主要为 Fe₃O₄、MnFe₂O₄、Fe₂O₃ 几种化合物。对制备的空心微珠进行 EDS 分析,结果显示空心微珠的成分包含 Mn、Fe 和 O 几种元素,未发现 K 和 Cl 元素,因为反应生成的 KCl 易溶解于水,在洗涤过程中大部分被脱除了。

图 3b 为 2[#]空心微珠的 XRD 图谱。2[#]空心微珠主要为 Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄,还有少量的 Fe₃O₄ 存在。结合式(2),在反应配料中如果用 ZnO 代替 Zn,混合后的物料在烘干加热过程中必然出现的自燃结果判断,ZnO 在自蔓延反应体系中起到了催化剂作用,降低了引燃温度。Zn 加入后也使得自蔓延反应的活性增强,整体的自蔓延反应更加剧烈,产物中铁氧体转化率提高。Zn 的引入使得 Mn-铁氧体转变为 Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体,产物相对纯净、中间相少。可见,Zn 的加入有利于目标铁氧体产物的形成。

2.2 电磁参数和吸波性能分析

将制备的 1[#]和 2[#]空心微珠样品,按照质量比 6:4

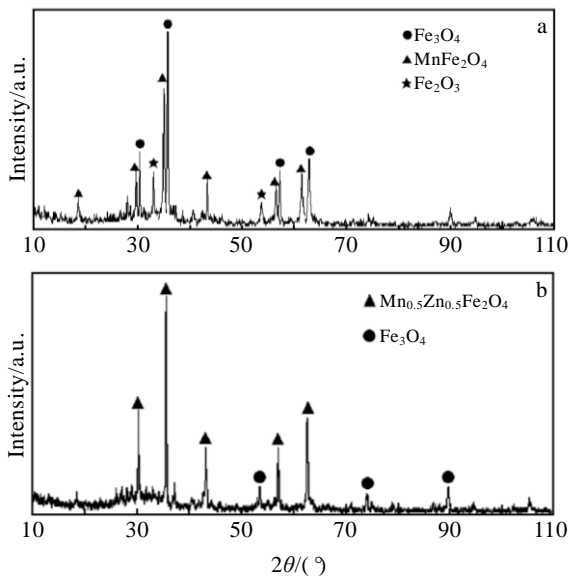


图 3 空心微珠 1[#]和 2[#]样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of 1[#] (a) and 2[#] (b) hollow microspheres

与石蜡混合后，分别压制同轴蜡环试样，采用网络分析仪同轴法测试其 0.5~18 GHz 的动态电磁性能和吸波性能。

样品复介电常数随频率变化曲线如图 4 所示。介电常数受频率变化影响明显，都随着频率的增加而减小。1[#]样品的 ϵ' 为 12~8.2 范围内，介电常数虚部在 13 GHz 附近也呈现出较大的峰值。2[#]样品的 ϵ' 在 0.5~18 GHz 范围内变化较大，呈现出随着频率增加持续快速下降的趋势，0.5~18 GHz 范围内从 $\epsilon'=18.71$ 下降为 $\epsilon'=6$ ，介电常数虚部峰值带宽较大，8~16 GHz 都呈现出较高值。结合样品的制备工艺和主要成分分析认为，由于 Zn 的加入，样品的主要成分为 $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 铁氧体，并与 Fe_3O_4 复合形成纳米晶复合空心微珠结构，因此介电常数呈现出下降趋势，逐渐减小的介电实部也有利于吸波频带的展宽。

图 5 是空心微珠各样品的复磁导率曲线。从图中可见，样品的复磁导率实部和虚部均对频率有一定的响应，在较宽的频率范围内，均有一定的磁导率值。1[#]样品的磁导率实部在 1.5 左右，2[#]试样的磁导率实部达到了 2.0。这是因为 1[#]空心微珠样品成分以铁氧化物与铁氧体的复合为主，并且自蔓延反应产物纯净度差、非晶相较多，从而影响了样品磁导率的提高；2[#]试样由于 Zn 的引入，微珠的主要成分为 $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 铁氧体，磁性能提高。观察各样品的磁导率虚部可见，各样品的 μ'' 都存在峰值，1[#]样品的 μ'' 除在 14 GHz 存在一个窄峰之外，都维持在较低值 0.3 以下；2[#]样品的磁导率虚部存在 2 个较宽的峰值，在 2~6 GHz 和

12~16 GHz 的 μ'' 都在 0.5 以上，具有较好的磁损耗性能。

图 6 为不同厚度样品的反射损耗。由图 6 可知，随频率升高，各样品的反射损耗逐渐下降，达到最低反射损耗后，又逐渐上升。随着层厚的增加，吸收峰的位置逐渐向低频移动。1[#]样品的最佳匹配厚度为 2.5 mm，对应的吸收频率为 9.1 GHz，小于 -10 dB 的带宽为 2.5

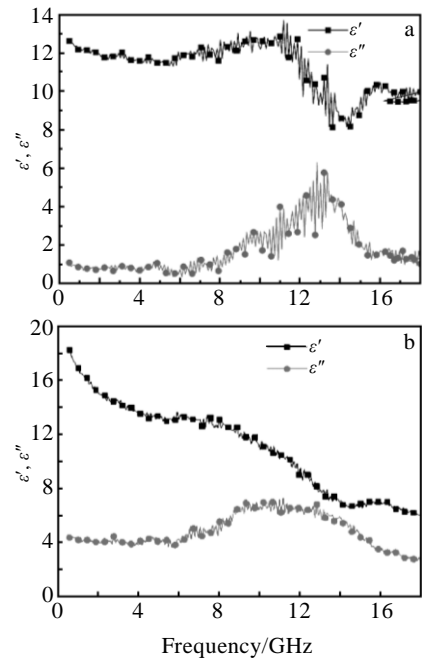


图 4 空心微珠样品的复介电常数曲线

Fig.4 Relative permittivity of 1[#] (a) and 2[#] (b) hollow microspheres

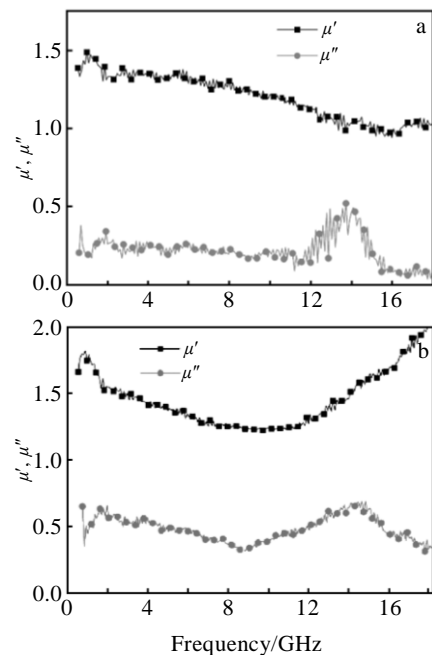


图 5 空心微珠样品的复磁导率曲线

Fig.5 Relative permeability of 1[#] (a) and 2[#] (b) hollow microspheres

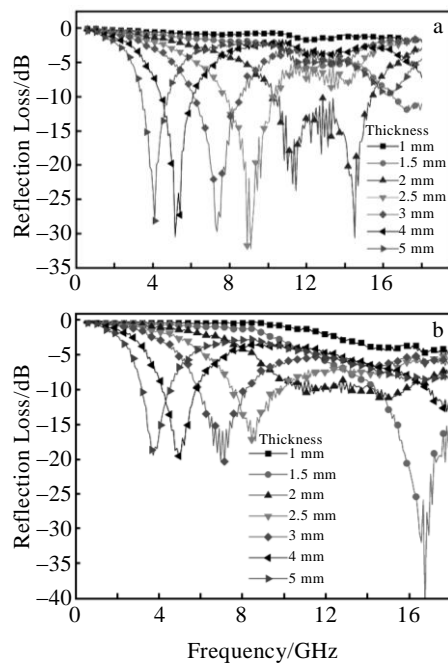


图 6 不同厚度样品的反射损耗

Fig.6 Reflection loss of the samples 1# (a) and 2# (b) at different thickness

GHz; 2#样品的厚度在 1.5 mm 时最低反射损耗达到 -40 dB, 最佳匹配厚度为 1.5 mm, 对应的吸收频率为 16.8 GHz, 并且在此厚度的吸收峰在 18 GHz 以后, 仍然暗示有较好的宽频吸波效果。此外, 厚度为 2 mm 时的反射损耗曲线虽然没有较大的突出峰值, 但在 10~18 GHz 的宽频段范围内, 反射损耗都小于 -7 dB, 具有宽频吸波性能特点。可见 Zn 的引入使得 MnFe₂O₄ 铁氧

体转变为 Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体, 提高了磁吸收性能, 并使吸收峰向高频移动。

3 结论

1) 在自反应淬熄法反应体系中添加 Zn 金属微粉, 产物形成了 MnZn-铁氧体空心微珠。

2) 制备的空心微珠粒径在微米范围, 成球率和空心率较高, 破碎后的微珠壁厚不均匀。少量自蔓延反应不完全的团聚颗粒未能球化, 形成不规则颗粒。

3) Zn 的引入使得微珠成分转变为以 Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体为主, 提高了 Mn-铁氧体复合空心微珠的微波介电损耗和磁损耗, 使吸收峰向高频移动。

参考文献 References

- [1] Xiang Jun(向 军), Shen Xiangqian(沈湘黔), Zhu Yongwei(朱永伟). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(S1): 594
- [2] Jia Guoxiu(贾国秀), Hu Chengcheng(胡成城), Shen Xiangqian(沈湘黔). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S1): 217
- [3] Agrafiotis C C, Zaspalis V T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2004, 283: 364
- [4] Ge Hongliang(葛洪良). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S2): 45
- [5] Song Jie, Wang Lixi, Xu Naicen *et al.* *Journal of Rare Earths* [J], 2010, 28(3): 451
- [6] Xu B C, Wang J J, Duan R X *et al.* *Key Engineering Materials* [J], 2012, 492: 260

Effect of Zn Addition on Phase Structure and Properties of Mn-Ferrite Hollow Microspheres Prepared by a Self-Reactive Quenching Method

Xu Baocai¹, Zhang Long¹, Yang Jinhang², Duan Rongxia¹, Wang Jianjiang¹

(1. Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

(2. Shijiazhuang Steel and Iron Co. LTD, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: Mn-ferrite composite hollow microspheres were prepared by a self-reactive quenching method. The effect of Zn adding on morphology, phase structure and electromagnetic parameters of the hollow microspheres were analyzed. The results show that most of the prepared powders are spherical hollow microspheres, and the particle size is in the micron range. A small amount of agglomerated particles fail to spheroidize but form irregular particles because the self-propagating reaction is not complete. The Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrite composite hollow microspheres are obtained by adding metal Zn powders, and the properties of microwave electromagnetic loss are improved. The microwave absorption peaks move to higher frequency.

Key words: Mn-ferrite; hollow microspheres; Zn addition; electromagnetic properties

Corresponding author: Xu Baocai, Candidate for Ph. D., Lecturer, Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003, P. R. China, Tel: 0086-311-87994735-815, E-mail: gogok@sohu.com