

纳米晶 Fe - Ni和 Fe - Co粉的微波磁性能

吴子秋 张海燕 曾国勋 陈易明

(广东工业大学材料与能源学院,广州 510006)

文 摘 先利用溶胶凝胶自蔓延法制备铁镍和铁钴氧化物前驱体,通过对前驱体在氢气中进行热处理,制备得到还原 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金粉。通过 SEM、XRD 分别对合金粉进行了形貌和结构表征,测量了合金粉的静磁性能以及 0.5 ~ 6 GHz 的磁导率,并通过传输线理论计算了合金粉的微波吸收系数。结果表明:氢气还原后的 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 分别为单一 Ni_3Fe 相、 FeNi 相和 FeCo 相,晶粒大小分别为 53、66、36 nm,合金粉具有较高的比饱和磁化强度和磁导率, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金粉在 2.5 ~ 6 GHz 吸收系数低于 -10 dB,具有优异的微波中低频段吸收性能。

关键词 磁导率,纳米晶金属粒子,微波频率

Microwave Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe - Ni and Fe - Co Powders

Wu Ziqiu Zhang Haiyan Zeng Guoxun Chen Yiming

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract Fe, Ni oxide and Fe, Co oxide precursors were firstly prepared by sol-gel auto-combustion method. Reduced $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ and $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ alloy powders were obtained by annealing in the H_2 . The morphology and microstructure of these powders were characterized by means of SEM and XRD. The static magnetic properties and the complex permeability spectra of these powders in the range 0.5 ~ 6 GHz were measured. And the microwave reflectivity was calculated according to transmission-line theory. The results show that, these $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ and $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ powders are single Ni_3Fe phase, FeNi phase and FeCo phase respectively, the crystalline sizes are about 53, 66, 36 nm, the powders have high specific saturation magnetization and permeability, and the reflectivity of $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ powder is under -10 dB in the range of 1.5 ~ 6 GHz, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ has excellent absorbing property in low microwave frequency.

Key words Permeability, Nanocrystalline metal particles, Microwave frequency

1 引言

超细纳米晶合金粉末与传统铸造或者冶金生产的粗晶体材料相比,具有独特的电磁性能。而 Fe - Ni 和 Fe - Co 合金由于优异的软磁性能,在电子器件和工业中应用非常广泛。常见的制备超细合金粉末的方法有机械球磨法^[1~5]、金属盐分解法^[6]、化学还原法^[7]等。Oleksakova 等^[1]对 81% (质量分数) Ni 的 NiFe 带进行长时间球磨,最后得到 Ni_3Fe 主相和 NiO、 Fe_3O_4 杂相的合金粉。Zelenakova 等^[2]对各种配比的 Fe 和 Co 粉进行球磨和热处理,得到 FeCo 固溶体粉末,并分析了球磨时间、成分对静磁性能的影响。

Nie 等^[3]利用机械合金法 (MA) 制备得到不同 Co 含量的合金 Fe - Co 粉,研究了其 2 ~ 4 GHz 的电磁参数,并模拟了电磁波吸收系数。Zhou 等^[5]利用二步 MA 法制备得到不同粒径的 $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ 合金粉,研究了晶粒尺寸和粒径对复磁导率的影响。在这些方法中,球磨法需要的设备简单,但是粉末的尺寸不均匀,通过化学的方法可以得到更好的尺寸均匀的超细粉末,其中溶胶凝胶自蔓延法^[8]的显著优势是可以简便地制备出超细的、均匀的前驱体和合金。金属合金粉较高的微波磁导率对电磁波吸收剂来说意义重大,而且超细磁性金属粒子在电磁场作用下具有自由电子吸

收稿日期: 2008 - 01 - 14; 修回日期: 2008 - 02 - 25

基金项目: 国家自然科学基金 (50372013); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20050562002); 广东省自然科学基金 (07001769, 036918) 资助

作者简介: 吴子秋, 1982 年出生, 硕士, 主要从事纳米材料电磁波吸收方面的研究。E-mail: wu_ziqiu@163.com

波和磁损耗,有望成为性能优异的磁损耗微波吸收剂。本文采用新方法制备超细纳米晶 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (原子分数)合金粉:先利用溶胶凝胶自蔓延法合成铁镍和铁钴氧化物前驱体,在氢气中热处理制备得到还原合金粉;并表征合金粉的形貌和结构,分析热处理对合金粉形貌和晶态结构的影响;测量静磁性能和微波 GHz频带的复磁导率,比较了此方法与 MA法所制备的粉末在静磁性能和磁导率方面的差异;并通过传输线理论计算合金粉制成单层涂层的微波吸收系数。

2 实验

使用分析纯的硝酸铁、硝酸镍、硝酸钴、氨水、柠檬酸。将硝酸铁、硝酸镍分别按摩尔比为 1:3和 1:1,硝酸铁、硝酸钴按摩尔比 1:1的比例与少量的去离子水混合,再分别加入适量的柠檬酸,配制成均匀溶液后,加入氨水调节溶液的 pH值至 7。把溶胶置于烘干箱中,90 °C烘干 24 h成干凝胶,干凝胶加热自蔓延后得到氧化物前驱体。把前驱体在石英管中,通入 50 mL/

min氢气,随炉升温到 900 °C,保温 1 h,然后快速风冷到 300 °C以下取出。

采用 PHL IPSXL - 30 SEM观察合金粉的形貌。利用 D/max 2200 vpc日本理学全自动 XRD分析合金粉末物相组成。利用北京物料光电技术有限公司的振动样品磁强计 (VSM)测量试样的磁滞回线 ($T = 304 \text{ K}$)。把合金粉末分别与石蜡按质量分数比 4:1混合均匀,然后制成外径 7 mm、内径 3 mm、厚度为 2 ~ 3 mm的同轴圆环试样,通过矢量网络分析仪 AV3620测试合金粉复合材料的电磁参数。

3 结果与讨论

图 1是 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 在氢气中热处理前后的 SEM图。可以看到溶胶凝胶自蔓延法合成氧化物前驱体呈现块状,疏松多孔。经氢气中热处理后,氧化物被还原,出现棒状、球状团聚颗粒。高温氢气热处理有利于前驱体还原以及纯化,自蔓延后残留的碳会被去掉。还原后的 Fe - Ni、Fe - Co合金粉分别呈现出银灰色和灰黑色金属光泽。

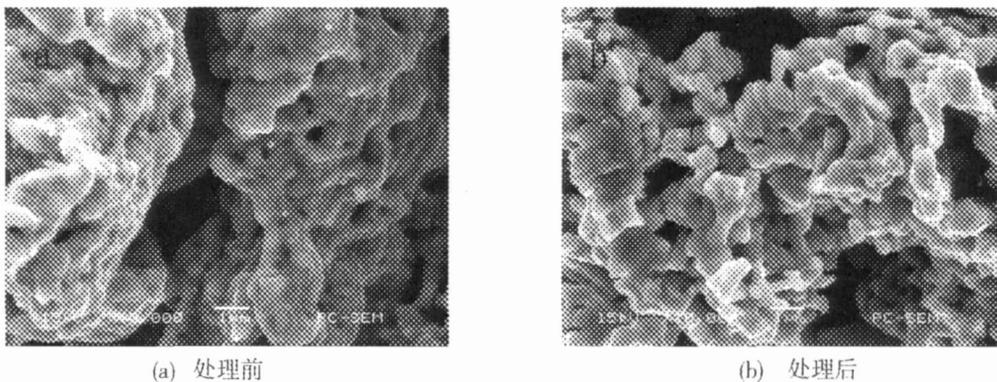


图 1 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 氢气热处理前后合金粉的 SEM照片

Fig 1 SEM photographs of $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ before and after annealed in H_2

图 2是氢气热处理后的合金粉的 XRD曲线。经过在氢气中热处理后, $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 分别为单一 Ni_3Fe 相、 FeNi 相和 FeCo 相。 Ni_3Fe 相的形成是由于 Ni摩尔分数在 70% ~ 90%时,发生 Ni_3Fe 有序无序转变, Fe - Ni合金从 FCC结构 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$)到 Cu_3

Au结构 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$)。从 600 °C快速冷却可以促进这种转变。由于自蔓延得到的产物是铁、镍和钴的氧化物,铁氧体以及少量合金的混合物^[8],而氢气还原处理后的合金粉均为单相合金结构,可见热处理过程发生了氧化物还原和相结构转变。

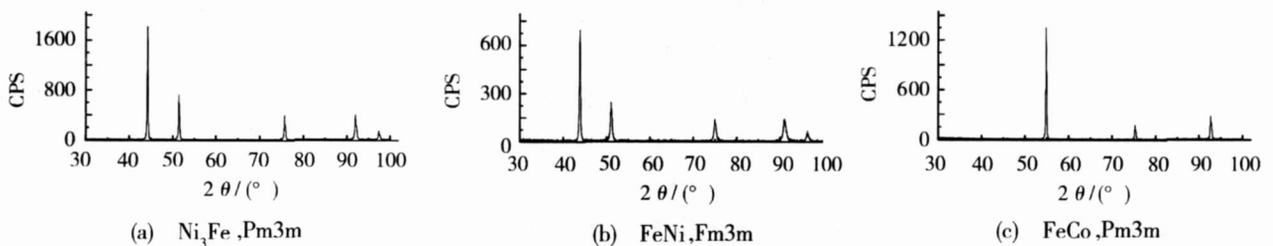


图 2 氢气热处理后合金粉的 XRD曲线

Fig 2 XRD curves of alloy powders annealed in H_2

根据 XRD曲线,利用 Scherrer公式计算得到氢气热处理后合金粉 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的平

均晶粒尺寸分别约为 53、66和 36 nm。该合金粉是在相同热处理条件下出现的晶粒尺寸差异,不只是由

热处理引起的,溶胶凝胶自蔓延法合成氧化物前驱体的性质对晶粒尺寸的影响更大,不同的 Fe、Ni、Co 配比会导致晶粒尺寸的改变。

图 3 是氢气热处理后 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的磁滞回线。VSM 测量得到 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的比饱和磁化强度达到 85 和 190 emu/g , 矫顽力 H_c 分别为 4 Oe 和 19 Oe ($T=304\text{ K}$)。该合金粉具有较高的比饱和磁化强度,比饱和磁化强度值的大小与 MA 法制备的样品接近,但是 H_c 比 MA 法制备的样品小得多。文献 [1] 中 Ni81% (质量分数) 的 NiFe 带经过 35 h 球磨之后,合金粉 H_c 达到 20 Oe, 文献 [2] 中 Co50% (质量分数) 的 Fe 粉和 Co 粉经过 30 h 球磨后,合金粉 H_c 达到 50 Oe。可见,合金粉的比饱和磁化强度受形态和制作工艺的影响并不大,成分和结构才是主要影响因素,而高温热处理则有利于减小金属内部应力和晶体内部缺陷,可以有效地降低合金粉的矫顽力 [19]。

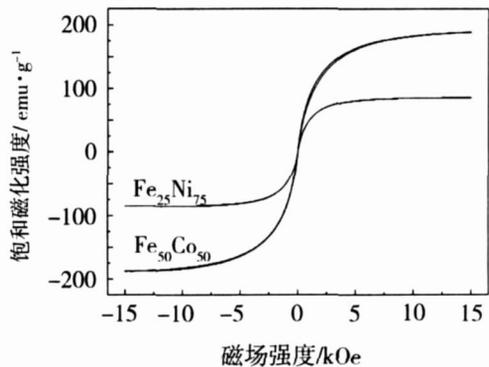


图 3 氢气热处理后 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的磁滞回线 ($T=304\text{ K}$)

Fig 3 Hysteresis loops of $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ and $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ annealed in H_2 ($T=304\text{ K}$)

图 4 是氢气热处理后 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的复磁导率随频率变化图。

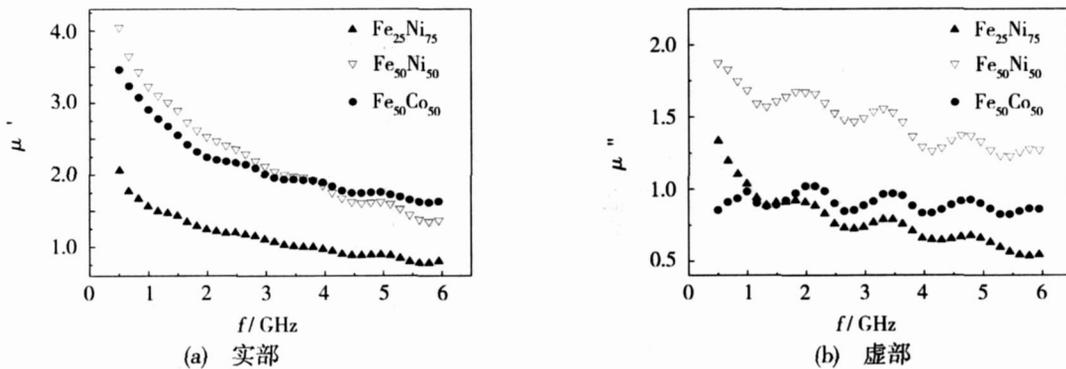


图 4 氢气热处理后合金粉的复磁导率谱

Fig 4 Complex permeability spectra real and imaginary parts of powders annealed in H_2

可以看出,三合金中, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的磁导率实部和虚部在 0.5 GHz 处数值最大,分别达到 4 和 1.9。而在整个测试频段内 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的实部和虚部分别比 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 高接近 1.5 和 0.6。铁的含量对 FeNi 合金磁导率有较大的影响,这是由于材料的内禀特性 (如起始磁导率和饱和磁化强度等) 的不同引起的。两种 Fe-Ni 合金粉的磁导率的虚部都随频率升高而下降,其共振频率在 0.5 GHz 以下。在微波频段,高磁导率纳米晶合金微波共振单峰属于磁畴自然共振。自然共振频率可以用公式 [10] 表达:

$$2 f_r = H_a \quad (1)$$

式中, f_r 是共振频率, $\mu_0 M_s$ 是旋磁比, H_a 是材料磁各向异性等效场,其值与饱和磁化强度以及起始磁导率有关。除此之外,颗粒的大小对共振频率也会有一定的影响。虽然 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的磁导率比 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 大,但是实部的增幅比虚部大,因而 $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 的磁导率损耗角正切值更大。

铁基合金在低频条件下具有较高的饱和磁化强度,但是铁镍合金磁各向异性比较小,特别是 Ni79% (质量分数) 附近的铁镍合金形成 Ni_3Fe 无序结构,合金经过一定热处理后各向异性可以接近零 [11],这就使得共振频率较低。钴基合金的磁化强度比铁基的低,但是在钴基合金中,Co 原子溶入 FeCo 相中,而剩余非晶相中的钴原子可以形成钉扎中心,畴壁钉扎作用增强,导致起始磁导率下降,共振频率提高 [12],在微波频段可以获得更优异的磁性能。在实验中, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的复磁导率的实部与 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的接近,虚部的值低于 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 。与前两种 Fe-Ni 合金粉不同的是, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的复磁导率虚部随频率变化不大,在 0.5~6 GHz 保持 0.9 左右,具有宽频带较高损耗的特点。与文献 [4] 相比,在 2~4 GHz 频段,本实验 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的磁导率实部和虚部都比 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 的值小,这很有可能是由粉末的粒径不同引起的。因为经过高温热处理后的粉末发生烧结、团聚,导致粉末颗粒变大,而颗

粒越大,受涡流效应的影响增大^[5],磁导率会变小。

根据传输线理论,可以计算得到当电磁波垂直入射涂覆金属基板的涂层的电磁波吸收系数。计算公式表示如下:

$$= 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (2)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\mu} \tanh \left(\frac{j2fd}{c} \cdot \sqrt{\mu} \right) \quad (3)$$

式中, μ 、 ϵ 分别是复磁导率和复介电常数, $\mu = \mu_r - j\mu_i$, $\epsilon = \epsilon_r - j\epsilon_i$; c 是自由空间的光速; d 是涂层的厚度; f 为频率; \tanh 是双曲正切函数; Z_{in} 为规一化后的输入阻抗。

图5为模拟2 mm厚涂层的吸收系数。从图中可见,三种合金粉中, $Fe_{50}Ni_{50}$ 在4.7 GHz出现吸收峰,峰值达到-23 dB,而且在2.5~6 GHz吸收系数低于-10 dB,具有非常出色的微波中低频段吸收性能; $Fe_{25}Ni_{75}$ 和 $Fe_{50}Co_{50}$ 在0.5~6 GHz并没有出现吸收峰,其原因是它们的磁导率比 $Fe_{50}Ni_{50}$ 小,介电常数和磁导率在较薄的涂层时难以匹配,只有增大涂层厚度时才能形成吸收峰。而 $Fe_{50}Co_{50}$ 的磁导率实部和虚部总体比 $Fe_{25}Ni_{75}$ 大,因而在3.5~6 GHz涂层的吸收性能优于 $Fe_{25}Ni_{75}$ 。

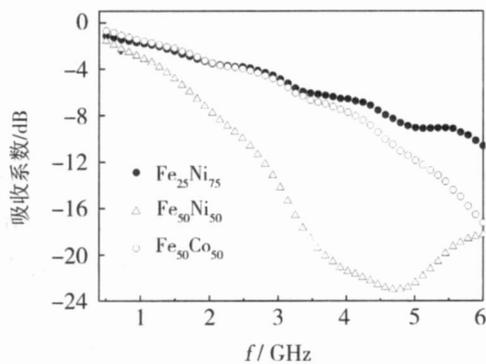


图5 三种合金粉2 mm厚涂层的吸收系数

Fig 5 Reflectivity of 2 mm thick coatings of three powders

4 结论

(1)通过溶胶凝胶自蔓延法合成铁镍和铁钴氧化物前驱体,经氢气中热处理后,得到还原 $Fe_{25}Ni_{75}$ 、 $Fe_{50}Ni_{50}$ 和 $Fe_{50}Co_{50}$ 合金粉,其结构分别为单一 Ni_3Fe 、 $FeNi$ 和 $FeCo$ 相,晶粒尺寸分别为53、66、36 nm。

(2)三种合金粉在低微波频率0.5~6 GHz内具有较高的复磁导率,复磁导率最高的 $Fe_{50}Ni_{50}$ 在0.5 GHz实部为4,虚部达到1.9;其次是 $Fe_{50}Co_{50}$,其实部在0.5 GHz也达到3.5,虚部保持在0.9左右。

(3)模拟2 mm厚涂层吸收结果显示, $Fe_{50}Ni_{50}$ 合金粉在4.7 GHz出现吸收峰,峰值达到-23 dB,在2.5~6 GHz吸收系数低于-10 dB,具有非常出色的微波中低频段吸收性能。

参考文献

- Oleksakova D, Denisa P, Fuzer J et al The influence of mechanical milling on structure and soft magnetic properties of NiFe and NiFeMo alloys Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007; 316 (2): e838 ~ e841
- Zelenakova A, Oleksakova D, Degnova J et al Structural and magnetic properties of mechanically alloyed FeCo powders Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007; 316 (2): e519 ~ e521
- Nie Y, He H H, Gong R Z et al The electromagnetic characteristics and design of mechanically alloyed Fe-Co particles for electromagnetic-wave absorber Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007; 310 (1): 13 ~ 16
- Deng L W, Jiang J J, Fan S C et al GHz microwave permeability of CoFeZr amorphous materials synthesized by two-step-mechanical alloying Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003; 264 (1): 50 ~ 54
- Zhou P H, Deng L J, Xie J L et al Nanocrystalline structure and particle size effect on microwave permeability of FeNi powders prepared by mechanical alloying Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005; 292: 325 ~ 331
- Schneeweiss O, David B, Zak T et al Nanocrystalline Fe-Ni and Fe-Co samples prepared by powder processing. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007; 310 (2): e858 ~ e860
- Moustafa S F, Daoush W M. Synthesis of nano-sized Fe-Ni powder by chemical process for magnetic applications. Journal of Materials Processing Technology, 2007; 181 (1 ~ 3): 59 ~ 63
- Seyyed Ebrahimi S A, Azadmanjiri J. Evaluation of NiFe₂O₄ ferrite nanocrystalline powder synthesized by a sol-gel auto-combustion method Journal of Non-crystalline Solids, 2007; 353 (8 ~ 10): 802 ~ 804
- Oleksakova D, Roth S, Kollar P et al Soft magnetic properties of NiFe compacted powder alloys Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006; 304 (2): e730 ~ e732
- 廖绍彬. 铁磁学 (下). 北京: 科学出版社, 2006: 41 ~ 43
- 近角聪信, 葛世慧译. 铁磁性物理. 兰州: 兰州大学出版社, 2002: 234 ~ 235
- 马晓华, 王治, 王光建. (Fe_{1-x}Co_x)_{78.4}Nb_{2.6}Si₃B₉Cu 纳米晶软磁合金的结构与高频磁性. 金属学报, 2007; 43 (3): 281 ~ 285

(编辑 李洪泉)