

# 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料的磁性能

邱轶兵 刘 银 李建军 朱金波 闵凡飞

(安徽理工大学材料学院, 淮南 232001)

**文 摘** 采用喷射-沉淀法制备了纳米晶 Ni-Zn 铁氧体粉料。在 10 ~ 110 MHz 通过 Agilent 阻抗仪测量纳米晶 Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料磁导率。结果表明:600℃ 下煅烧 1.5 h, 喷射-共沉淀法制备 Ni-Zn 铁氧体晶粒尺寸约为 30 nm; 随着环氧树脂含量减少和成型压力增大, 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料磁导率实部  $\mu'$  逐渐增大、虚部  $\mu''$  逐渐减小; 相同工艺条件下, Ni-Zn 铁氧体晶粒尺寸增大, 磁导率实部  $\mu'$  逐渐增大而虚部  $\mu''$  减小, 纳米  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  具有最佳磁导率。

**关键词** 纳米材料, Ni-Zn 铁氧体, 环氧树脂, 磁导率

## Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite/Epoxy Resin Composite

Qiu Yibing Liu Yin Li Jianjun Zhu Jinbo Min Fanfei

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

**Abstract** Nanocrystalline Ni-Zn ferrites powder were prepared by spraying-coprecipitation method. Permeability of nanocrystalline Ni-Zn ferrite/epoxy resin composite were measured with Agilent impedance analyzer in the range of 10 to 110 MHz. The results show that the grain size of Ni-Zn ferrite by spraying-coprecipitation method is about 30 nm calcined at 600℃ for 1.5 h. With the decrease of epoxy resin and the increase of forming pressure, the real part of permeability  $\mu'$  of the composition increases and its imaginary permeability  $\mu''$  decreases gradually. Under the same process conditions, the real part of permeability  $\mu'$  of the composition increases and its imaginary permeability  $\mu''$  decreases with the increase of the grain size of nanocrystalline Ni-Zn ferrite. The maximum permeability for nanocrystalline  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite can be obtained.

**Key words** Nanocrystalline materials, Ni-Zn ferrite, Epoxy resin, Permeability

### 0 引言

随着现代科学技术的发展,电磁吸收技术在军事以及民用领域的重要性显得越来越重要<sup>[1-2]</sup>。由于电阻率高、介电性能和高频特性好,铁氧体材料被广泛研究并成为一种比较成熟的吸波材料。Ni-Zn 铁氧体作为一种典型尖晶石型软磁材料,具有良好的磁损耗和介电损耗特性,且密度小、吸收频带宽、温度稳定性好,是一种有良好用途的微波吸收材料,受到很多研究人员的关注<sup>[3-5]</sup>。本文采用环氧树脂粘结纳米晶软磁 Ni-Zn 铁氧体粉料,研究纳米晶 Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料在 10 ~ 110 MHz 的磁性能,并探讨其微观本质。

### 1 实验

#### 1.1 样品制备

以分析纯  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料,按一定摩尔比称量配料,溶解去离子水中。采用喷射-共沉淀法制备纳米晶 Ni-Zn 铁氧体粉料<sup>[6]</sup>。选用双酚 A 型液体环氧树脂、甲基四氢苯酐固化剂,用丙酮溶解后加入适量偶联剂,最后将纳米晶 Ni-Zn 铁氧体粉料与环氧树脂、固化剂混合均匀,烘干、造粒后,先单面冷压预成型为磁环(外径 18 mm,内径 10 mm,厚度约 5 mm),然后等静压并高温热固成型,获得致密试样。

#### 1.2 样品的测试

采用美国热电公司 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪分析试样物相;采用日本 JEM-2010 型透射电镜观察其微观形貌;利用 Agilent 4294A 型阻抗分析仪和专用夹具(Agilent Technology 16454A)测量不同频率下样品的电阻,计算出相应的磁导率,测试频率范围

收稿日期:2013-07-16

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金;安徽省自然科学基金(1208085ME84);安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2013A091);河南省高等学校矿业工程材料重点实验室开放基金(MEM20126)

作者简介:邱轶兵,1972 年出生,讲师,硕士,主要从事磁性材料研究工作。E-mail: qybwl@126.com

通讯作者:刘银,1975 年出生,副教授,博士,主要从事磁性材料研究工作。E-mail: yinliu@aust.edu.cn

为 10 ~ 110 MHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体微结构

图 1 为 Ni-Zn 铁氧体粉料 XRD 图谱。将这些谱峰与标准图谱(JCPDS52-278)对照,样品为面心立方尖晶石结构。以  $Al_2O_3$  为标样,根据 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸  $d$ 。600℃ 煅烧 1.5 h,其晶粒尺寸约为 22 nm。图 2 为 600℃ 下煅烧 1.5 h 所得样品 TEM 照片。由图可见:合成 Ni-Zn 铁氧体的颗粒大小均匀,约为 30 nm,与 Scherrer 公式计算结果相一致。

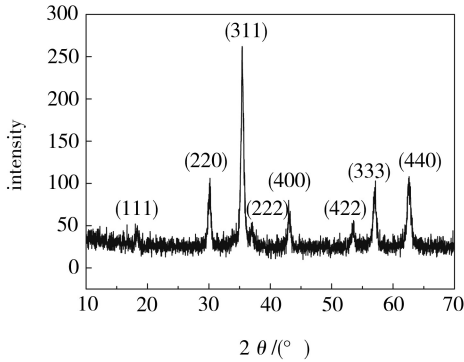


图 1 600℃ 煅烧 1.5 h 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of nanocrystalline Ni-Zn ferrite calcined at 600℃ for 1.5 h

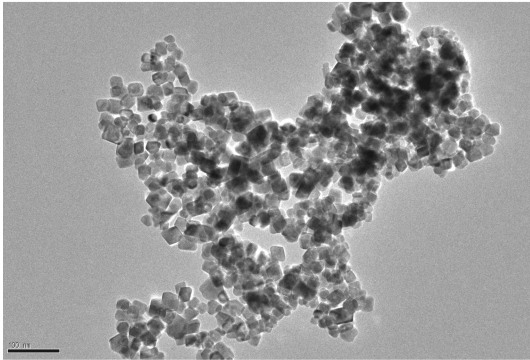


图 2 600℃ 下煅烧 1.5 h 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体 TEM 照片

Fig. 2 TEM of nanocrystalline Ni-Zn ferrite calcined at 600℃ for 1.5 h

### 2.2 纳米 Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料磁性能

#### 2.2.1 环氧树脂含量对磁性能的影响

图 3 为不同环氧树脂含量纳米晶 Ni-Zn 铁氧体复磁导率。在 10 ~ 110 MHz 随着环氧树脂含量增加,复合材料  $\mu'$  减小,  $\mu''$  增加。环氧树脂是一种非磁性物质,其  $\mu' = 1, \mu'' = 0$ ,代入复合材料等效磁导率的电磁理论公式<sup>[7]</sup>:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i - \mu}{\mu_i + 2\mu} x_i = 0 \quad (1)$$

式中,  $\mu$  为等效磁导率;  $\mu_i$  为各单体材料磁导率;  $x_i$  为材料组份。可得出在任一频率下随环氧树脂含量的增加,其复合等效磁导率的  $\mu'$  逐渐下降,而  $\mu''$  增大,即复合材料对磁宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 5 期

能的存储能力降低,对电磁波的磁损耗能力增大。

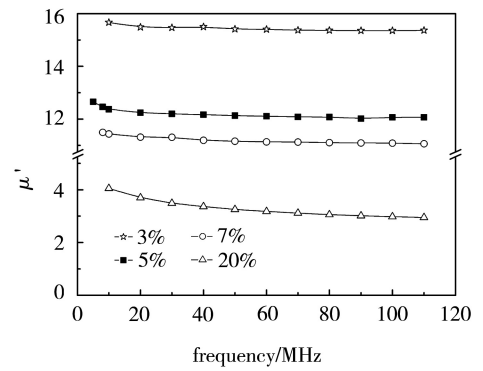
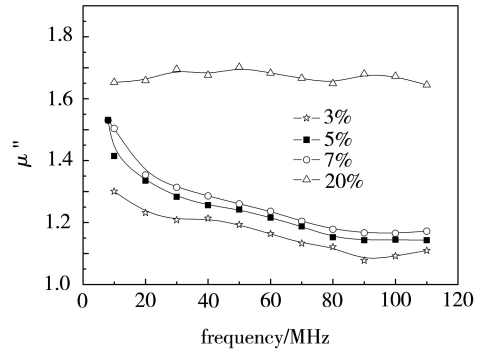


图 3 不同环氧树脂含量纳米晶 Ni-Zn 铁氧体复磁导率

Fig. 3 Dependence of permeability of nano Ni-Zn ferrite with different epoxide resin content



#### 2.2.2 成型压力对磁性能的影响

不同成型压力纳米 Ni-Zn 铁氧体复磁导率见图 4。

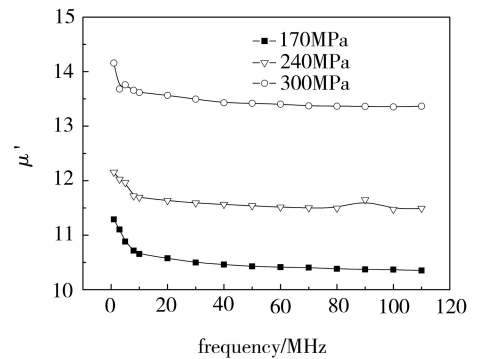
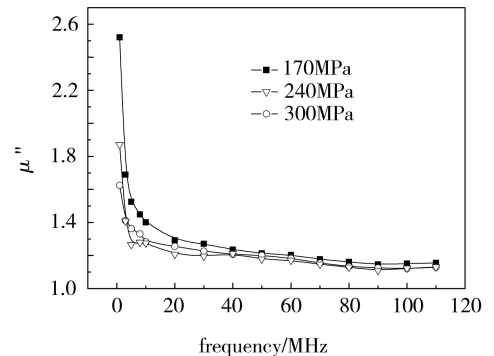


图 4 不同成型压力下纳米晶 Ni-Zn 铁氧体复磁导率

Fig. 4 Dependence of permeability of nano Ni-Zn ferrite with different pressure



由于空气对其磁化过程形成较大阻力,因此,随着成型压力增大,气泡杂质减少,相同频率下其 $\mu'$ 逐渐增大, $\mu''$ 则随样品空隙率增大而增大。

### 2.2.3 Ni-Zn 铁氧体组分和晶粒尺寸对磁性能影响

图5、图6分别为Ni-Zn铁氧体组分和晶粒尺寸

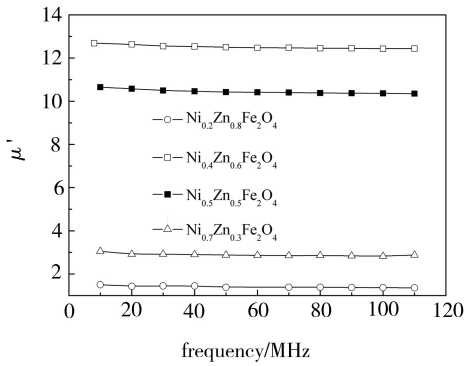


图5 不同组分纳米晶Ni-Zn铁氧体复磁导率

Fig. 5 Dependence of permeability of nano Ni-Zn ferrite with different composite

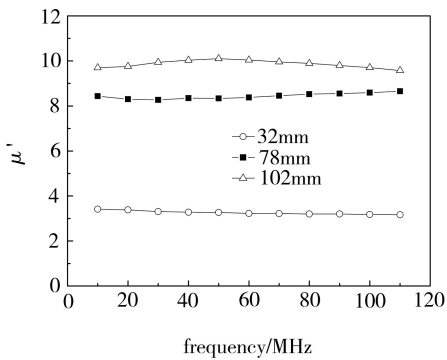
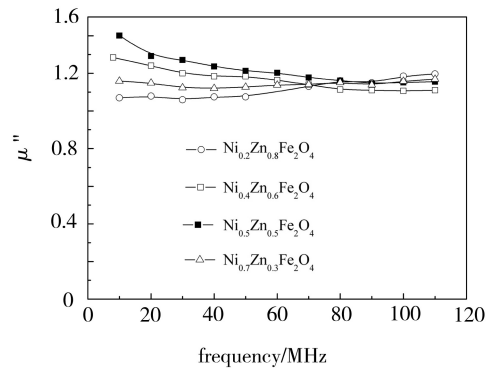
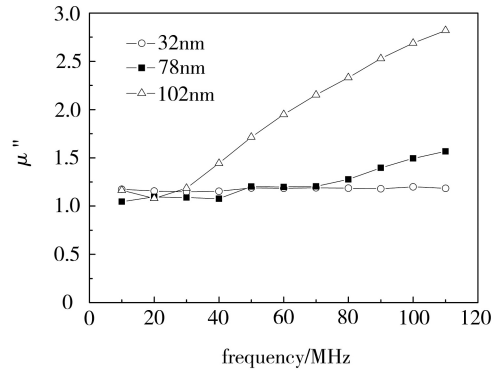


图6 不同晶粒尺寸Ni-Zn铁氧体复磁导率

Fig. 6 Dependence of permeability of nano Ni-Zn ferrite with different grain size



影响初始 $\mu_i$ 外在因素是铁氧体密度和晶粒尺寸,致密度高、晶粒尺寸大的铁氧体具有较大的 $\mu_i$ 。Tae等人<sup>[8]</sup>认为影响 $\mu_i$ 本征因素是畴壁运动和自转磁矩,在低频率下,主要是前者影响大。初始磁导率 $\mu_i$ 与畴壁运动关系可以用下式表示:

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2 \cdot d}{r_w} \quad (2)$$

式中, $M_s$ 为比饱和磁化强度, $d$ 为平均颗粒尺寸; $r_w$ 为畴壁能量,是磁晶各向异性的函数。Nakamura等人<sup>[9]</sup>则用另一种表示式:

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2}{aK_1 + b\lambda\sigma} \quad (3)$$

式中, $K_1$ 为磁晶各向异性常数; $\lambda$ 为磁致伸缩系数; $\sigma$ 为内应力; $a$ 、 $b$ 为常数。

由Neel理论<sup>[10]</sup>,铁氧体饱和分子磁矩=(B位内磁矩-A位内磁矩)。对于Ni-Zn铁氧体,有强烈A位趋势的非磁性离子 $Zn^{2+}$ 加入后,部分 $Fe^{3+}$ 被挤占到B位,使A位内磁矩下降,B位内磁矩增加,导致Ni-Zn铁氧体饱和磁矩增大。因此,比饱和磁化强度

对其复磁导率的影响。由图可知:相同制备条件下,纳米 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 具有最大的 $\mu'$ ,且随着频率增大, $\mu''$ 基本不变;相同频率条件下,晶粒尺寸增大, $\mu'$ 也逐渐增大,而 $\mu''$ 随频率增加略有增大。

$M_s$ 会随 $Zn^{2+}$ 含量增加而增大。当Zn含量大于0.6 mol,总有一部分 $Zn^{2+}$ 会进入B位,Ni-Zn铁氧体饱和磁矩减小,比饱和磁化强度 $M_s$ 也随之下降。 $Zn^{2+}$ 对 $Ni^{2+}$ 取代也影响Ni-Zn铁氧体磁晶各向异性常数 $K_1$ , $Zn^{2+}$ 与 $Ni^{2+}$ 比增大使铁氧体各向异性常数增大<sup>[11]</sup>。同时,对于纳米晶Ni-Zn铁氧体,其晶粒尺寸较小,含有大量单畴磁畴结构。在这些纳米晶粒的界面上原子排列具有较大的无序度,各晶粒间铁磁交换耦合减弱,使得单畴之间具有强烈的无序磁晶各向异性。随着晶粒增大,其晶格结构趋于完整,密度增加,畴壁移动阻力减小,磁性颗粒表面磁交换作用增强,饱和磁化强度升高,软磁性显著提高,因此其复磁导率随之增大。

### 3 结论

(1)采用喷射-沉淀法合成纳米晶Ni-Zn铁氧体粉料,并以环氧树脂为粘结剂制备了纳米晶Ni-Zn铁氧体/环氧树脂复合材料;

(2)随着环氧树脂含量减少,成型压力增大,纳

米晶 Ni-Zn 铁氧体/环氧树脂复合材料  $\mu'$  逐渐增大, 而  $\mu''$  逐渐减小;

(3) 相同工艺条件下, 纳米  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  具有最佳磁导率; 随着 Ni-Zn 铁氧体晶粒尺寸增大, 磁导率实部逐渐增大而虚部减小。

### 参考文献

- [1] 孟建华, 杨桂琴, 严乐美. 吸波材料研究进展[J]. 磁性材料及器件, 2004, 35(4): 11-14
- [2] Ruan S P, Xu B K, Suo H. Microwave absorptive behavior of ZnCo-substituted W-type Ba hexaferrite nanocrystalline composite materials [J]. J Magn. Magn. Mater., 2000, 212: 175-177
- [3] Shen Y, Yue Z, Li M, et al. Enhanced initial permeability and dielectric constant in a double-percolating  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  - Ni-polymer composite [J]. Adv. Funct. Mater., 2005, 15(7): 1100-1103
- [4] 曹慧群, 魏波, 刘剑洪, 等. 水热法制备纳米镍锌铁氧体粉体及其磁性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(6): 713-716
- [5] 刘树信, 王海滨, 霍冀川, 等.  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体

的制备及其电磁损耗性能[J]. 中国粉体技术, 2010, 16(4): 39-42

- [6] 刘银, 丘泰. 纳米晶  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体粉料的制备及其磁性能研究[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 391-394
- [7] 朱天社, 徐毓龙, 郑茂盛, 等. FFP 复合吸波材料的研究[J]. 功能材料, 1994, 25(增刊): 776-778
- [8] Globus A, Duplex P, Guyot M. Determination of initial magnetization curve from crystallites size and effective anisotropy field [J]. IEEE Trans. Magn., 1971, 7: 617-622
- [9] Nakamura Y. Low-temperature sintering of Ni-Zn-Cu ferrite and its permeability [J]. J Magn. Magn. Mater., 1997, 168: 285-291
- [10] 李萌远, 李国栋. 铁氧体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1978
- [11] Cullity B D. Introduction to magnetic materials [M]. Massachusetts: Addison-Wesley Reading, 1972

(编辑 李洪泉)

## 2014 年《炭素技术》杂志征订启事

《炭素技术》杂志创刊于 1982 年, 是经国家科委和新闻出版总署批准的国内外公开发行的炭素专业科技期刊。国内统一刊号 CN 22-1147/TQ, 国际标准刊号 ISSN 1001-3741, 广告经营许可证号 吉工商广字: 220200100013。办刊宗旨是交流技术、传播信息, 促进炭素工业及炭材料学科技术进步。主要介绍我国炭素工业的生产技术、科学试验、理论研究、经营管理、市场信息, 使用设备的开发与更新, 产品质量检测、环境保护与综合利用、计算机在炭素生产领域应用等方面的经验成果; 报道炭材料学科包括钢铁冶金、有色金属、黄磷、工业硅行业用炭材料及各种新型炭材料等的新产品、新工艺以及炭材料应用技术研究、有关炭材料领域和国外炭素工业先进技术和发展动态。

《炭素技术》设有专家讲座、实验研究、经验交流、综合述评、计算机应用与控制、技术改造、节能环保、行业信息、消息报导、炭素文摘、专利等栏目。

《炭素技术》杂志目前已成为中文核心期刊、中国科技核心期刊, 已加入《中国期刊网》、《中国学术期刊》(光盘版) 全文数据库、万方数据系统数字化期刊群、中文科技期刊数据库; 并被美国“化学文摘”(CA)、美国“乌利希期刊指南”(UPD)、俄罗斯“文摘杂志(AJ)”等多种国外大型权威数据库收录; 是《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊。

《炭素技术》的发行面覆盖了全国的炭素厂家、有关的科研院所、大专院校及炭素生产用原料、机械设备等生产单位。本刊为大 16 开版本, 双月刊, 单价 15.00 元, 全年订价 90.00 元。国内邮发代号: 12-308, 全国各地邮局均可订阅, 漏订可与编辑部联系。

地址: 吉林市哈达湾和平街 9 号《炭素技术》编辑部 邮编: 132002

开户行: 工商银行吉林市分行哈达湾支行

户名: 中钢集团吉林炭素股份有限公司

帐号: 0802210609000000171 请注明: 订阅《炭素技术》

电话: 0432-62749715(传真) E-mail: tsjsbjb@126.com