

热处理制度对纳米晶 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维结构和磁性能的影响

向 军¹, 沈湘黔¹, 朱永伟²

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013;

2. 南京航空航天大学 机电工程学院, 南京 210016)

摘 要: 以柠檬酸及金属盐为原料, 采用有机凝胶先驱体转化法制备直径 0.5~3.0 μm 、平均晶粒尺寸为 8.7~31.8 nm 的 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维。利用 XRD、SEM 和 VSM 分别对先驱体凝胶的结构、热处理产物的物相、形貌及磁性能进行表征。结果表明: Mn-Zn 铁氧体相的稳定性主要受热处理气氛中氧含量的影响, 在空气气氛中将发生部分分解, 而在氮气气氛中能获得纯的尖晶石型铁氧体相; 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时获得的 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维因晶粒尺寸小于临界尺寸而表现出超顺磁特性, 但随热处理温度的升高和保温时间的延长, $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维的饱和磁化强度、矫顽力和晶粒尺寸均逐渐提高, 特别是在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 增长尤为显著。

关键词: $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 铁氧体纤维; 有机凝胶先驱体转化法; 热处理制度; 磁性能

中图分类号: TQ 343.41; TQ 174

文献标识码: A

Effects of heat-treatment process on structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite fibres

XIANG Jun¹, SHEN Xiang-qian¹, ZHU Yong-wei²

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The nanocrystalline $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite fibres with diameters between 0.5–3.0 μm and an average crystal size of 8.7–31.8 nm were prepared via organic gel precursor transformation process using metal salts and citric acid as raw materials. The structure and morphologies of the gel precursor and products obtained under different heat-treatment conditions were characterized by XRD and SEM, and the magnetic properties of the fibres were measured by VSM. The results show that the stability of Mn-Zn ferrite phase is mainly affected by the oxygen content in the heat-treated atmosphere. The Mn-Zn ferrite partially decomposes during the heat treatment under ambient atmosphere, while a single spinel-type ferrite phase is obtained in nitrogen atmosphere. $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite fibres formed at low heat treatment temperature of 400 $^{\circ}\text{C}$ exhibits superparamagnetism due to the grain size below threshold value. With increasing calcinating temperature and prolonging holding time, the saturation magnetization, coercivity and grain size for these fibres increase, and become obviously larger when the temperature is above 500 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$; ferrite fibres; organic gel precursor transformation method; heat treatment process; magnetic properties

锰锌铁氧体是一种典型的软磁材料, 具有高磁导率和低损耗特征, 已被广泛应用于多路通讯、开关电

源、变压器磁芯、滤波器、录音和录像的各种记录磁头、信息存储系统、医疗诊断、军工和民用的抗电磁

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674048; 50474038); 航空科学基金资助项目(2007ZF52062)

收稿日期: 2008-03-04; 修订日期: 2008-06-10

通讯作者: 沈湘黔, 教授, 博士; 电话: 0511-88791964; E-mail: shenxq@ujs.edu.cn

干扰材料等^[1-2]。纳米软磁材料由于粒子尺寸小, 比表面大, 表现出许多与传统常规尺寸材料不同的物化性能, 具有广阔的应用前景。近年来, 人们对 Mn-Zn 铁氧体超细粉末的制备和性能进行了大量的研究, 取得了一些重要的成果^[3-7], 但尚未见有关 Mn-Zn 铁氧体纤维方面的研究报道。

Mn-Zn 铁氧体属尖晶石型结构, 由于尖晶石型铁氧体的晶体结构具有较高的对称性, 导致以粉体形式存在的尖晶石型铁氧体共振频率较低。而共振吸收是铁氧体在微波段的主要吸收机制, 因此, 作为电磁波吸收剂, 尖晶石型铁氧体粉体的应用频率受到限制。磁性纤维材料因其微波电磁参数具有明显的形状各向异性, 其轴向磁导率和介电常数均大于径向磁导率和介电常数, 有望成为良好的电磁波吸收剂。据报道, 吸收剂体积占空比为 25%、厚度为 1 mm 的多晶铁纤维吸波涂层在 2~5 GHz 频段的反射率低于 -5 dB, 在 5~20 GHz 频段反射率低于 -10 dB。PULLAR 等^[8-9]制备的磁铅石型六角 BaM 和 SrM 铁氧体纤维, 与同类粉体材料相比, 该铁氧体纤维饱和磁化强度和矫顽力都有所提高。

目前, 已有多种制备陶瓷纤维的化学方法^[10]。其中羧酸盐有机凝胶法是源于 1967 年 Pechini 工艺, 其过程包括有机羧酸在水溶液中与金属离子的络合, 低温脱水聚合和热处理, 这种方法可以方便地用于制备化学成分和物理性能均一的单元或多元金属氧化物陶瓷纤维。本文作者在前期研究工作^[11-13]的基础上, 以柠檬酸、金属盐为原料, 采用有机凝胶先驱体转化制备尖晶石型 Mn-Zn 铁氧体纤维, 讨论热处理温度、时间和气氛对目标纤维的结构和磁性能的影响。

1 实验

1.1 纤维的制备

采用有机凝胶先驱体转化制备 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维。用分析纯柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)作原料。首先, 将柠檬酸(CA), 硝酸铁, 乙酸锰, 硝酸锌以一定摩尔比($n(\text{Mn}^{2+}):n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CA})=0.6:0.4:2:3.4$)溶解在去离子水中, 然后, 用氨水调节溶液的 pH 值在 4.0~4.5 之间, 在室温下磁力搅拌反应 20~24 h 后置于旋转蒸发器中, 于 60~80 °C 真空脱水得到一定黏度的凝胶。具有可纺性的凝胶经自制纺丝器制得纤维素丝, 然后, 将纤维素丝置于坩埚内于 70~80 °C 烘干得到纤维先驱体。最后, 将纤维先驱体在空气或氮气气氛中经过热处理制得目标

纤维。

1.2 纤维的表征

使用日本理学 X 射线衍射仪(D/max-rA, Cu K_α , $\lambda=1.54$, 管流为 100 mA, 管压为 50 kV, 扫描速度为 4 (°)/min, 步宽 0.01°)分析凝胶先驱体及热处理产物的物相组成。采用日本 Jeol 公司的 JSM-5600LV 高倍扫描电子显微镜对所制备的锰锌铁氧体纤维的形貌进行观察。利用南京大学仪器厂的 HH-15 振动样品磁强计(VSM)测试纤维在室温下的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 热处理制度对 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维物相组成的影响

图 1 所示为先驱体凝胶和在空气气氛中不同温度下焙烧产物的 XRD 谱。由图 1(a)可以看出, 室温下干凝胶为无定形态, 这说明溶胶的凝胶化比较彻底, Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 均已与柠檬酸根络合形成羧酸盐, 而不是以晶态盐形式存在。由图 1(b)可知, 当焙烧温度升高到 400 °C 时, 立方尖晶石相的一些主要特征峰都已出现, 表明纯 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体已形成, 但衍射峰较弱, 峰形较宽, 晶化程度不高, 晶粒尺寸还比较小。随着热处理温度的升高和保温时间的延长, 特征衍射峰强度逐渐增大, 且峰宽有所减小, 反映出组

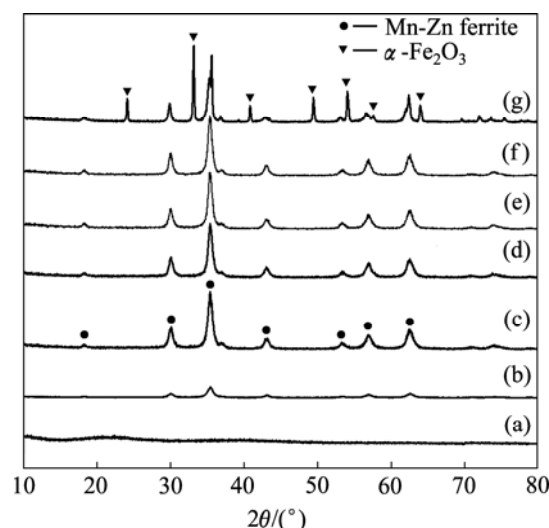
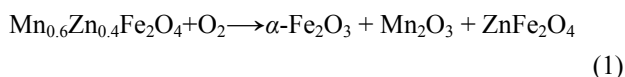


图 1 先驱体及在空气气氛中热处理产物的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of gel precursors and products prepared at different heat-treatment temperatures in ambient atmosphere: (a) Precursor; (b) 400 °C, 2 h; (c) 450 °C, 2 h; (d) 500 °C, 2 h; (e) 500 °C, 3 h; (f) 500 °C, 4 h; (g) 600 °C, 2 h

成纤维的晶粒尺寸在增加, 晶化也更趋完整。但当热处理温度升高到 600 °C 时, 产物发生部分分解, 大量 α -Fe₂O₃ 相析出。

有研究表明, 对于 Mn-Zn 铁氧体, Mn 离子的价态容易随热处理条件的不同而变动, 在氧化性气氛及较高温度下, Mn²⁺ 易被氧化成高价离子, 发生如下化学反应^[14]:



从而导致尖晶石型结构失稳, Mn-Zn 铁氧体发生部分分解生成杂相 α -Fe₂O₃。

为了能够在更高温度下进行热处理, 以便进一步研究热处理制度对纤维结构和性能的影响, 则要解决 Mn-Zn 铁氧体在高温下会转变成 α -Fe₂O₃ 的问题。因此, 本文作者在 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ 铁氧体相形成的初期, 即 400 °C 后开始通入 N₂, 然后加热到 600 和 700 °C 分别保温 2 h, 并保持 N₂ 气氛至焙烧过程结束。相应产物的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在氮气气氛中, 于 600 和 700 °C 的焙烧产物没有发生分解, 仍为单一的立方尖晶石型结构。这是由于在 Mn-Zn 铁氧体相形成之后, 氮气的通入降低了环境气氛中的氧含量, 有效地抑制了 Mn²⁺ 的高温氧化, 从而保持了结构的稳定性。由此可见, 焙烧气氛对尖晶石型 Mn-Zn 铁氧体的分解过程有着重要的影响。

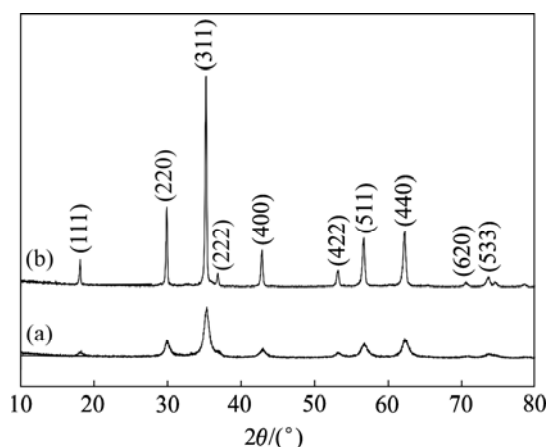


图 2 不同条件下氮气气氛中焙烧产物的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of products calcinated in nitrogen atmosphere under different conditions: (a) 600 °C, 2 h; (b) 700 °C, 2 h

不同热处理条件下制得的纤维的衍射峰宽化现象比较明显, 说明组成纤维的晶粒较为细小。纤维的平均粒径 d 可根据(311)晶面的衍射峰数据利用 Scherrer 公式进行估算:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中 β 为(311)峰的半高宽度; θ 为该峰的布拉格衍射角; λ 为 X 射线波长, 本实验中 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ 。所得纤维的平均晶粒尺寸列于表 1 中。由表 1 可以看出, 组成纤维的晶粒都在纳米级, 晶粒尺寸随焙烧温度的升高或保温时间的延长而逐渐增大, 尤其在 500 °C 以后, 晶粒尺寸增长幅度尤为显著。

表 1 不同热处理条件下制备的 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ 纤维的晶粒尺寸和磁性能

Table 1 Grain sizes and magnetic properties of Mn_{0.6}Zn_{0.4}-Fe₂O₄ fibres calcinated under different heat-treatment conditions

Heat-treatment condition	d/nm	$H_c/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$M_s/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$
400 °C, 2 h	8.7	0	—
450 °C, 2 h	10.6	2.24	1.67
500 °C, 2 h	11.8	2.40	4.37
500 °C, 3 h	12.2	2.56	7.89
500 °C, 4 h	13.3	3.09	8.04
600 °C, 2 h ¹⁾	21.7	47.83	12.83
700 °C, 2 h ¹⁾	31.8	73.24	29.17

1) Inlet nitrogen when heat-treatment temperature reaching 400 °C and keeping nitrogen atmosphere to end

2.2 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ 铁氧体纤维的形貌

图 3 所示为凝胶素丝经 500 °C 焙烧 2 h 后得到的纤维的 SEM 像。由图 3 可见, 纤维表面较为光滑、致密, 轴向比较均匀, 直径较细, 大都在 0.5~3.0 μm 之间, 且具有较大的长径比。其他条件下制得的纤维形貌与此基本类似。

2.3 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ 铁氧体纤维的磁性能

图 4 所示为不同热处理条件下制得的 Mn_{0.6}Zn_{0.4}-Fe₂O₄ 铁氧体纤维的磁滞回线, 相应的磁性能参数列于表 1。由此可以看出, 于 400 °C 焙烧 2 h 得到的 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ 纤维的矫顽力等于零, 显示出超顺磁特性。但随着热处理温度升高和保温时间的延长, 纤维表现出一定的磁滞现象, 相应的超顺磁性逐渐减弱并消失, 饱和磁化强度和矫顽力都逐步提高, 尤其是在 500 °C 以后, 磁性能参数的增长幅度尤为显著。这与组成纤维的晶粒尺寸的变化趋势完全一致, 表明纤维的磁性能与晶粒大小有着密切关系。

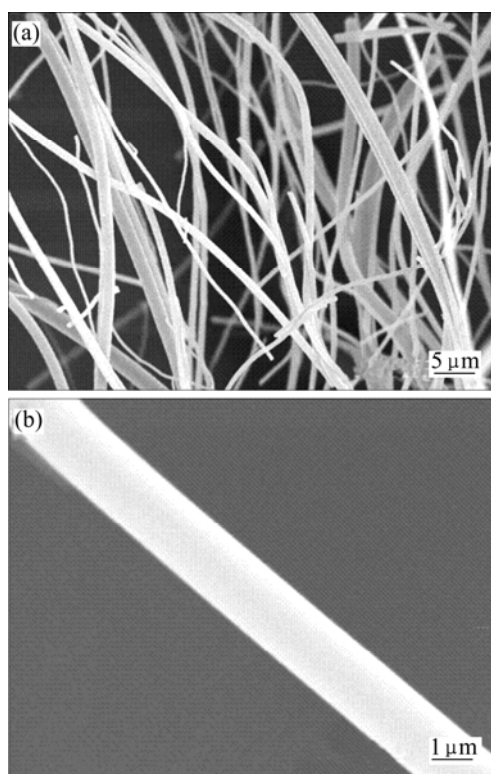


图 3 500 °C 焙烧 2 h 制得的 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维的 SEM 像

Fig.3 SEM images of $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite fibres calcinated at 500 °C for 2 h

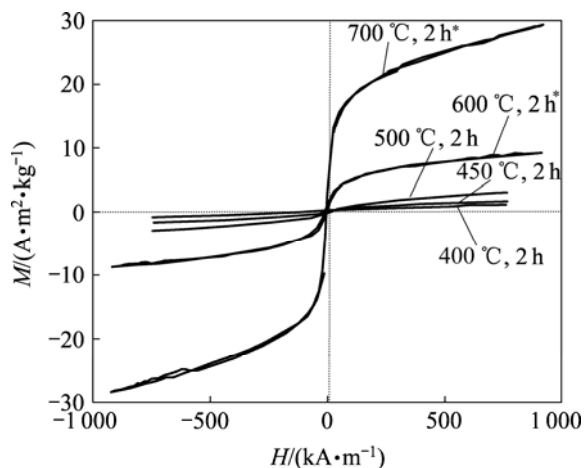


图 4 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite fibres at room temperature (“*” means the same listed in Table 1)

吴卫和等^[14]对纳米 Mn-Zn 铁氧体的磁性能进行研究, 结果表明, 纳米 Mn-Zn 铁氧体微粒的单畴临界尺寸约在 58 nm。本实验所制备的 Mn-Zn 铁氧体纤维的平均晶粒尺寸为 8.7~31.8 nm 之间, 小于其单畴临界尺寸, 因此, 可以推测出组成纤维的晶粒具有单畴

结构。根据 Stoner-Wohlfarth 的理论^[15], 单畴磁性纳米粒子的磁晶各向异性能可表示为

$$E_A = KV \sin^2 \theta \quad (3)$$

式中 K 是磁晶各向异性常数; V 是纳米粒子的体积; θ 是磁化方向与纳米粒子易磁化轴的夹角。可见, 在单畴范围内, 矫顽力与晶粒体积成正比, 将随晶粒尺寸的增加而显著增大。但当晶粒减小到某一临界尺寸, 即磁晶各向异性能与热激活能 $K_B T$ (K_B 是 Boltzman 常数)相当时, 在热激发的作用下, 磁化方向不再固定于易磁化轴上, 并随时与外磁场的方向保持一致, 磁晶各向异性被克服, 从而表现出超顺磁特性。从获得的实验数据来看, 纳米晶 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维的超顺磁临界尺寸可能在 10 nm 左右。另外, 在晶粒长大的同时, 纤维的晶体结构也越趋于完整, 晶化程度和密度都逐渐提高, 这样, 磁性晶粒表面磁交换作用增强, 导致饱和磁化强度随粒径的增大而升高^[16]。

3 结论

1) 以柠檬酸和金属盐为原料, 采用有机凝胶先驱体转化法制备表面光滑、致密的纳米晶 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维, 纤维直径大都在 0.5~3.0 μm 之间, 且具有较大的长径比。

2) 空气中高温烧结后的 Mn-Zn 铁氧体发生部分分解, 生成杂相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 而在氮气中进行热处理, 能有效抑制 Mn^{2+} 的高温氧化, 提高结构稳定性, 在较高温度如 700 °C 下也能获得纯的尖晶石型 Mn-Zn 铁氧体纤维。

3) 纤维的晶粒尺寸以及饱和磁化强度和矫顽力都随着热处理温度的升高和保温时间的延长而增大。在较低温度(400 °C)下获得的 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纤维因晶粒尺寸较小而表现出超顺磁特性; 当焙烧温度超过 500 °C 后, 晶粒尺寸和磁性能参数的增长较为显著。

REFERENCES

- [1] 古映莹, 谭小平, 桑商斌, 刘 胜, 朱 丹, 李 强. 用共沉淀法制备尖晶石型锰锌铁氧体粉体[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2002, 33(4): 364-366.
GU Ying-ying, TAN Xiao-ping, SANG Shang-bin, LIU Sheng, ZHU Dan, LI Qiang. Preparation of spinel MnZn ferrite powder with coprecipitation method[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2002, 33(4):

- 364–366.
- [2] ARULMURUGAN R, JEYADEVANB B, VAIDYANATHANA G. Effect of zinc substitution on Co-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation[J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, 288: 470–477.
- [3] 钟云波, 李志华, 任忠鸣, 邓康, 徐匡迪. 强磁场对锰锌铁氧体前驱体纳米颗粒形貌的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(2): 241–247.
- ZHONG Yun-bo, LI Zhi-hua, REN Zhong-ming, DENG Kang, XU Kuang-di. Effect of high static magnetic field on shape of MnZn ferrite nano-precursor particles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(2): 241–247.
- [4] 桑商斌, 黄可龙, 古映莹. 水热法制备的锌锰铁氧体纳米晶的离子分布、缺陷与磁性能[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 1401–1405.
- SANG Shang-bin, HUANG Ke-long, GU Ying-ying. Ion distribution, defects and magnetic property of ZnMn ferrite nano particles prepared by hydrothermal method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(4): 1401–1405.
- [5] XUAN Y M, LI Q, YANG G. Synthesis and magnetic properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles[J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 312(2): 464–469.
- [6] AZADMANJIRI J. Preparation of Mn-Zn ferrite nanoparticles from chemical sol-gel combustion method and the magnetic properties after sintering[J]. *J Non-Crystal Solids*, 2007, 353 (44/46): 4170–4173.
- [7] DASGUPTA S, DAS J, ECKERT J, MANNA I. Influence of environment and grain size on magnetic properties of nanocrystalline Mn-Zn ferrite[J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 306(1): 9–15.
- [8] PULLAR R C, BHATTACHARYA A K. The magnetic properties of aligned M hexa-ferrite fibres[J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 300(2): 490–499.
- [9] PULLAR R C, TAYLOR S M D, BHATTACHARYA A K. A halide free route to the manufacture of microstructurally improved M ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fibres[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22(12): 2039–2045.
- [10] 翟学良, 胡亚伟, 刘伟华. 合成陶瓷纤维材料的制备工艺及发展趋势[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(5): 7–10.
- ZHAI Xue-liang, HU Ya-wei, LIU Wei-hua. Preparing technology and development tendency of the synthetical ceramic fiber[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2006, 38(5): 7–10.
- [11] SHEN X Q, CAO K, ZHOU J X. Preparation of ferromagnetic binary alloy fine fibres by organic gel-thermal reduction process[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(5): 1003–1008.
- [12] ZHANG C Y, SHEN X Q, ZHOU J X. Preparation of spinel ferrite NiFe_2O_4 fibres by organic Gel-thermal composition process[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2007, 42: 95–100.
- [13] 向军, 沈湘黔, 朱永伟. 尖晶石型铁氧体纤维的制备及磁性能[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(5): 1005–1010.
- XIANG Jun, SHEN Xiang-qian, ZHU Yong-wei. Preparation and magnetic properties of spinel type ferrite fibres[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(5): 1005–1010.
- [14] 吴卫和, 王德平, 姚爱华, 黄文昆, 周蔡. 热处理温度对纳米 Mn-Zn 铁氧体微粒的 M_s 、 H_c 的影响[J]. *功能材料*, 2006, 37(10): 1551–1553.
- WU Wei-he, WANG De-ping, YAO Ai-hua, HUANG Wen-hai, ZHOU Nai. The influence of heat treatment temperature on saturation magnetization and coercivity of Mn-Zn ferrite nanoparticles[J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(10): 1551–1553.
- [15] STONER E C, WOHLFARTH E P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys[J]. *IEEE Trans Magn*, 1991, 27(4): 3475–3518.
- [16] ZHAO L J, XU W, YANG H, YU L X. Effect of Nd ion on the magnetic properties of Ni-Mn ferrite nanocrystal[J]. *Curr Appl Phys*, 2008, 8: 36–41.

(编辑 龙怀中)