

文章编号: 1004-0609(2006)04-0663-07

磁性 Fe-Cr 纤维的长期稳定性和热稳定性^①

孙世清

(河北科技大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050054)

摘 要: 以 Cu-Fe-Cr 原位复合丝材萃取得微米级、亚微米级的 Fe-Cr 纤维, 并研究了变形量、长期储存条件和热处理对 Fe-Cr 纤维样品结构和磁性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析了样品的结构和形貌, 采用振动样品磁强计(VSM)测试了样品的磁性, 并利用热重-差热分析(TGA-DTA)比较了不同变形量的 Fe-Cr 纤维在空气中的热稳定性。结果表明: 随着变形量的增大和 Fe-Cr 纤维的细化, 纤维的饱和磁矩基本恒定(约 $140 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$), 而剩磁和矫顽力则逐渐增加; Fe-Cr 纤维在无水乙醇和空气中储存一年以上, 磁性基本保持不变; Fe-Cr 纤维在空气中经 300°C 以上加热 1 h 后, 逐渐由铁磁性的 $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ (BCC 结构)固溶体转变为顺磁性的 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (六角晶系), 饱和磁化强度显著下降; 且随着变形量的增大, 较细 Fe-Cr 纤维的热稳定性较差。

关键词: Fe-Cr 纤维; 变形量; 长期稳定性; 热稳定性; 磁性

中图分类号: TG 113.22+5

文献标识码: A

Long-term and thermal stability of magnetic Fe-Cr fibers

SUN Shi-qing

(School of Materials Science and Engineering,

Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050054, China)

Abstract: The micron and sub-micron Fe-Cr fibers were extracted from Cu-Fe-Cr in situ composite wires. The effects of deformation strain, long-term preservation condition and heat treatment on structure and magnetic properties of Fe-Cr fibers samples were investigated. The structures and morphologies of samples were analyzed by XRD and SEM, respectively, and the magnetic properties of samples were measured by vibrating sample magnetometer (VSM). The thermal stabilities of Fe-Cr fibers at different deformation strains were compared by TGA-DTA in air. The results show that with the increase of deformation strains and thinning of Fe-Cr fibers, the saturation magnetization are about $140 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ constantly, and the remanent magnetism and coercivity increase gradually. The magnetic properties of Fe-Cr fibers are invariant when the Fe-Cr fibers were preserved in absolute alcohol or air for more than 1 a. After Fe-Cr fibers heated in air at temperature higher than 300°C for 1 h, the Fe-Cr fibers transform from ferromagnetic $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ (BCC structure) solution to paramagnetic $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (hexagonal structure), and the saturation magnetization of samples decreases remarkably. With the increase of deformation strains, the thermal stability of thinner Fe-Cr fibers decreases.

Key words: Fe-Cr fiber; deformation strain; long-term stability; thermal stability; magnetic properties

电子工业、军事工业的发展对吸波材料提出了更高的综合性能要求。理想的吸波材料应当具有吸

收频带宽、质量轻、厚度薄、强度高和使用简便等特点^[1]。在新型轻质宽频带吸波剂中, 磁性金属纤

① 基金项目: 教育部科学技术重点研究资助项目(205015); 河北省教育厅博士科研基金资助项目(B2004202)

收稿日期: 2005-08-25; 修订日期: 2005-12-06

通讯作者: 孙世清, 教授; 电话: 0311-85276299; E-mail: hbkdsq@163.com

纤维的研究与应用前景较好,是实现“轻、薄、宽、强”吸波涂层的理想吸波剂之一。磁性金属纤维吸波材料和吸波剂具有以下特点^[2]: 1) 质量可降低 40%~60%; 2) 增加材料强度; 3) 工作频带宽; 4) 能同时吸收表面行波; 5) 具有较好的斜入射特性; 6) 吸波剂居里温度高, 温度稳定性好; 7) 吸波剂微波磁导率较大。

目前研究较多的磁性金属纤维是用羰基热分解法和集束拉拔法等制备的多晶铁纤维^[3~6]。但如何用羰基热分解法制备直径均匀、纵横比可调的多晶铁纤维一直以来未能很好地解决^[4]。且多晶铁纤维存在化学或热稳定性差的问题, 为了防止多晶铁纤维的氧化和粘连, 需要硅包覆、甲苯钝化等^[5]复杂处理过程, 限制了其大规模生产和应用。此外, 大多数方法制备的磁性金属纤维在微米级以上, 羰基热分解法制备的多晶铁纤维有时能达到亚微米级, 但纵横比也较小($< 10^2$)。研究表明^[3], 减小纤维的直径是提高微波磁导率的有效途径之一, 应优先选用亚微米级的磁性金属纤维。同时, 提高纤维的纵横比能大幅度地提高纤维的磁损耗。同时具备亚微米级、大纵横比($> 10^2$)及高稳定性等特征的磁性金属纤维的制备方法, 目前在国内外还未见报导。

二元和三元铜基原位复合材料^[7~10]中的纤维相可达亚微米级和纳米级, 若能将纤维相从基体中萃取出来作为一种新材料加以利用, 则可以发挥其超细的形态特点。已从二元铜基原位复合材料中萃取出 Nb 纤维^[11, 12]、Cr 纤维^[13]和 Fe 纤维^[14], 并进行显微形貌或结构的初步研究, 观察到了 66 nm 的 Nb 纤维。虽然 Fe 纤维具有磁性, 但纤维萃取困难且腐蚀严重, 制备出的 Fe 纤维互相粘连, 目前未见将这类纤维应用到实际中去的报导。

本文作者将不同变形量的 Cu-Fe-Cr 原位复合丝材中的纤维相萃取出来, 制备出微米、亚微米尺度的磁性 Fe-Cr 纤维, 探讨了变形量、长期储存条件和热处理对 Fe-Cr 纤维样品结构和磁性的影响, 并对 Fe-Cr 纤维的长期环境稳定性和热稳定性进行了评价。

1 实验

Cu-Fe-Cr 的合金熔炼在真空感应炉内进行, 浇注到置于真空炉内的钢模中。热锻后热轧成 d 12 mm 的圆棒。最后, 逐步拉拔成一系列直径的线材, 最小直径为 d 0.8 mm。轧制后的冷拔变形量达到 $\eta = 5.42$, 这里 $\eta = \ln(A_0/A)$, A_0 和 A 分别为冷拔

起始和冷拔后线材的横截面面积。

用质量浓度为 65% 的 HNO_3 水溶液选择腐蚀掉不同变形量复合线材的铜基体得到原始态纤维, 取出部分纤维作为样品进行形貌观察和磁性分析。将纤维储存在无水乙醇或空气中一段时间后取出部分作为样品进行磁性分析。将纤维($\eta = 3.79$) 在空气中加热到室温至 1 000 °C 之间保温 1 h 进行氧化质量增加实验, 并对样品进行结构、磁性分析和形貌观察。取不同变形量的纤维($\eta = 0.81$ 和 $\eta = 3.79$) 约 10 mg 在空气中进行热稳定性对比实验。

采用扫描电子显微镜(LEO-1450 型)观察原始态纤维形貌并进行能谱(EDS)分析。在 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上确定样品的相结构和组成。在扫描电子显微镜(S-570 型)上观察分析氧化质量增加实验后样品的显微形貌。采用振动样品磁强计(Lake Shore 7300 型)测试室温下样品的磁滞回线, 得到磁性参数。纤维的热稳定性对比实验在 SDT-2960 型热重-差热(TGA-DTA)联用热分析仪上进行, 加热温度范围为室温至 1 000 °C, 升温速度为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 原始态 Fe-Cr 纤维的形貌和磁性

图 1 所示为原始态纤维的形貌。纤维的无序排列和弯折现象系萃取及清洗等过程造成的。EDS 分析表明, 纤维成分(质量分数, %)为 Fe 81.24, Cr 12.35, Cu 6.41, 称为 Fe-Cr 纤维。当 η 为 1.67 和 5.42 时, 纤维的直径分别为 0.25~3.25 μm 和 0.25~2.06 μm , 平均直径分别为 1.81 μm 和 0.66 μm ; 当 $\eta = 5.42$ 时, 纤维的平均长度约为 340 μm , 平均纵横比约为 500。由图 1 可见, 当变形量较小时, 纤维的粗细不均匀(图 1(a)), 纤维直径分布范围较大; 随着变形量的增大, 纤维变细且更加均匀, 纤维直径分布范围变小(图 1(b))。Fe-Cr 纤维是一种微米、亚微米级的混合型纤维。

图 2 所示为不同变形量时 Fe-Cr 纤维的磁性。由图 2(a)可见, 不同变形量 Fe-Cr 纤维的饱和磁矩 m_s 保持约 140 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。比多晶铁纤维的 m_s 值(172.80 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$)低^[15], 而显著高于铁氧体的 m_s 值(70 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 左右), 比奥氏体不锈钢纤维的 m_s 值(128 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$)要高^[16]。EDS 分析表明, Fe-Cr 纤维中含有约 20% 的 Cr、Cu 元素, 从而降低其磁性。由图 2(b)可见, 随着变形量增大, Fe-Cr 纤维的剩磁和矫顽力均增加。当 $\eta = 5.42$ 时, 矫

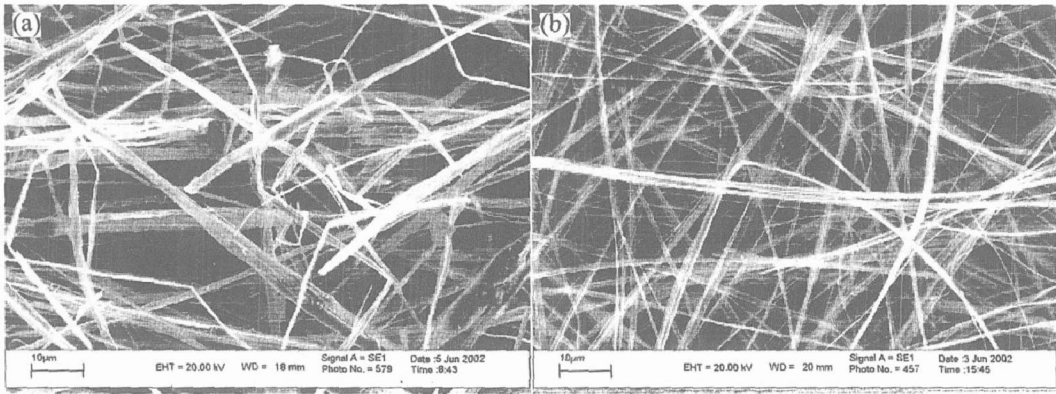


图 1 不同变形量时 Fe-Cr 纤维的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of Fe-Cr fibers at different deformation strains
(a) $\epsilon = 1.67$; (b) $\epsilon = 5.42$

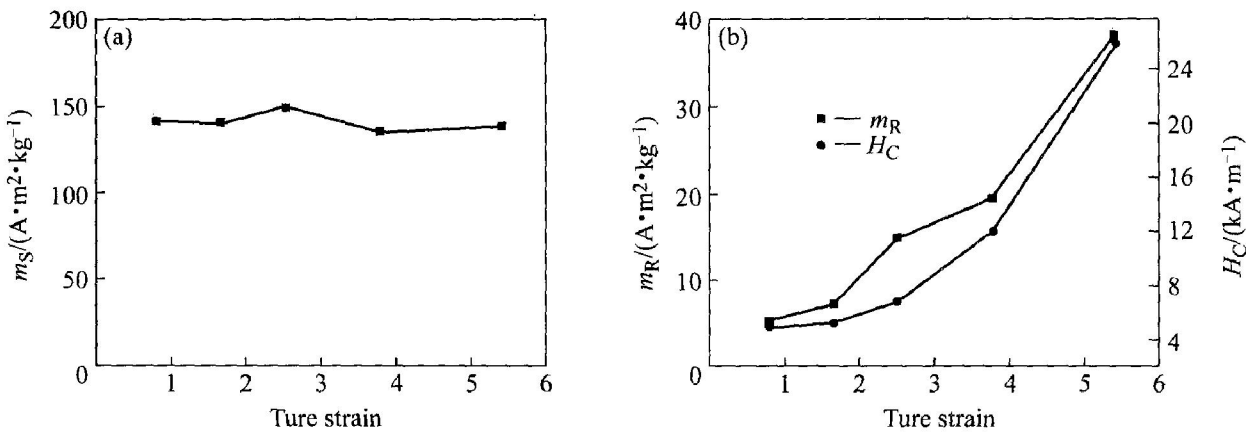


图 2 不同变形量时 Fe-Cr 纤维的磁性

Fig. 2 Magnetic properties of Fe-Cr fibers at different deformation strains
(a) m_s ; (b) m_R, H_C

预力升高到 25 631.2 A/m, 这与纤维的细化及纵横比的加大是同步发展的。

2.2 Fe-Cr 纤维的长期稳定性

目前, 化学合成的多晶铁纤维须进行包覆处理和钝化处理, 以防止在空气中氧化和粘连而失去其实用价值^[5]。而在制备 Fe 纳米线-环氧树脂复合吸波材料时, 为防止 Fe 纳米线的氧化, 要求所有操作都在真空箱中进行^[17]。图 3 所示为 Fe-Cr 纤维 ($\epsilon = 3.79$) 在无水乙醇中储存不同时间并风干后样品磁性的测试结果。图 4 所示为 Fe-Cr 纤维 ($\epsilon = 4.97$) 于大气环境中储存不同时间后磁性的测试结果。由图 3 和 4 可看出, 纤维的各项磁性参数均未发生明显变化, 说明 Fe-Cr 纤维在长期储存中表现出良好的稳定性。这是由于含 Cr 元素纤维在萃取的同时实现了在浓硝酸中的钝化, 从而使其具有较高的室温抗氧化性和磁稳定性。这不仅简化了磁性金属纤维的制备工艺, 降低了成本, 而且方便了包

装储存等环节。在进一步将 Fe-Cr 纤维作为填料制备高分子基复合材料(如吸波涂层、导电塑料)时, 可在大气环境中实施。

2.3 Fe-Cr 纤维的热稳定性

在 高分子基复合材料如吸波材料或导电塑料的制备和使用过程中, 磁性金属纤维要经受升温的作用。因此, 有必要研究 Fe-Cr 纤维的热稳定性。图 5 所示为在空气中经不同温度加热 1 h 后 Fe-Cr 纤维 ($\epsilon = 3.79$) 的氧化质量增加和磁性的测试结果。由图 5(a) 可见, 在 150 °C 以下加热时, 纤维的饱和磁矩 m_s 不但没有下降, 反而略有上升。这与 Fe-Cr 纤维中的水分等吸附物的挥发有关。在 200~ 300 °C 之间加热时, 纤维开始少量氧化质量增加 ($< 6\%$), 其 m_s 的最大下降度约为 11%。因此, Fe-Cr 纤维具有足够的热稳定性, 可以满足

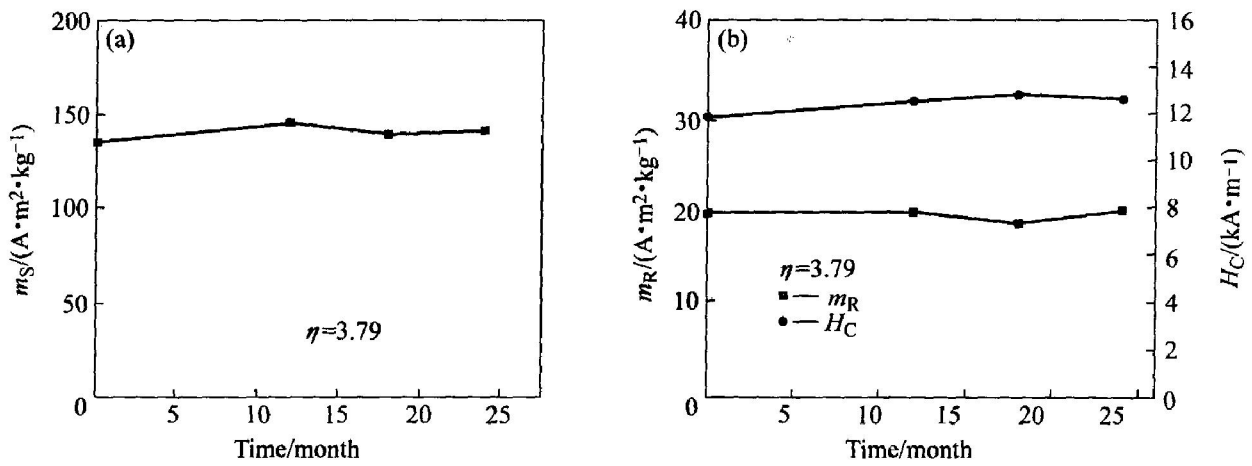


图 3 Fe-Cr 纤维在无水乙醇中长期储存时的磁性

Fig. 3 Magnetic properties of Fe-Cr fibers during long-term preservation in absolute alcohol

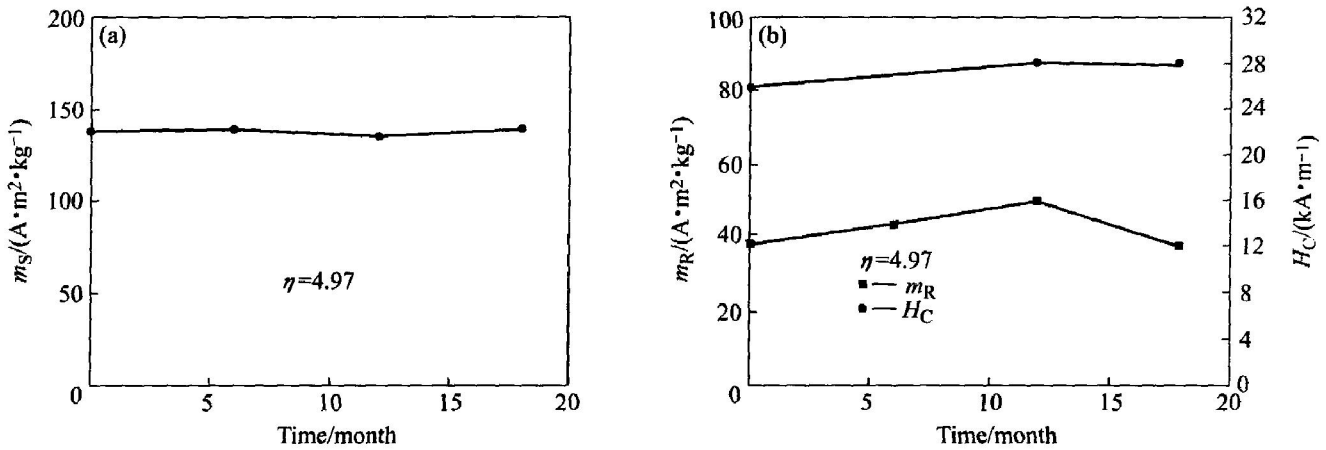
(a) — m_s ; (b) — m_R , H_C 

图 4 Fe-Cr 纤维在大气环境下长期储存时的磁性

Fig. 4 Magnetic properties of Fe-Cr fibers during long-term preservation in air

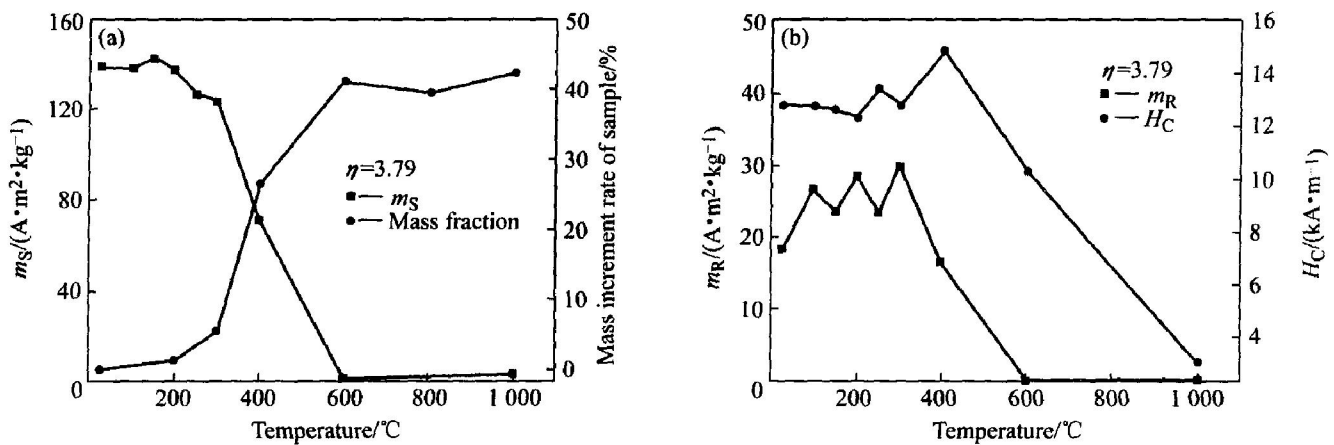
(a) — m_s ; (b) — m_R , H_C 

图 5 在空气中不同温度加热 1 h 后 Fe-Cr 纤维样品的磁性

Fig. 5 Magnetic properties of Fe-Cr fibers samples after heated in air at different temperatures for 1 h

(a) — m_s ; (b) — m_R , H_C

制备各种高分子基复合材料的工艺要求。

Fe-Cr 纤维在 400 ℃ 加热后, m_s 下降了近 50%; 加热至 600 ℃ 以上时, 纤维的氧化质量增加趋于饱和, m_s 下降了 99.4% ($0.787 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$), 而呈现顺磁性。由图 5(b) 可见, 纤维剩磁 m_R 的变化规律与 m_s 的大致同步, 而矫顽力 H_c 的下降开始于更高的温度, 显示 H_c 为组织敏感性磁性参数的特征。

图 6 所示为 Fe-Cr 纤维在空气中经 400 ℃ 加热 1 h 后样品的 SEM 像。比较图 1 与 6, 可见纤维因氧化而脆化, 折断后碎化变短(图 6(a)), 表面生成了枝杈状氧化物而不再光洁(图 6(b))。图 7 所示为原始态和在空气中了 400 ℃ 加热 1 h 后样品($\eta=3.79$) 的 X 射线衍射谱。由图 7 可看出, 原始态 Fe-Cr 纤维为单相 BCC 结构的 $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ 固溶体, 没

有发现 Cu 的衍射峰。经 400 ℃ 加热后, 由铁磁性的 $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ 固溶体部分氧化为顺磁性的 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (六角晶系)。这一晶体结构的变化导致纤维样品的饱和磁矩显著下降, 这与 Fe-Cr 超细粉的氧化产物相同^[18]。

为了更精确地比较两个不同变形量的 Fe-Cr 纤维的热稳定性, 在空气中进行了 TGA-DTA 实验, 结果如图 8 所示。由图 8 可看出, 两者均在低温段出现了轻微的质量损失, 在 200 ℃ 附近, 如 $\eta=0.81$ 时, Fe-Cr 纤维的质量分数为 99.75%; 当 $\eta=3.79$ 时, Fe-Cr 纤维的质量分数为 99.81%, 说明这两个阶段均存在吸附物的挥发过程, 这与图 5(a) 中的磁性分析结果一致; 当 $\eta=0.81$ 时, Fe-Cr 纤维的氧化放热峰出现在 699 ℃, 且放热峰较宽; 当 $\eta=3.79$ 时, Fe-Cr 纤维的氧化放热峰出现在 559 ℃,

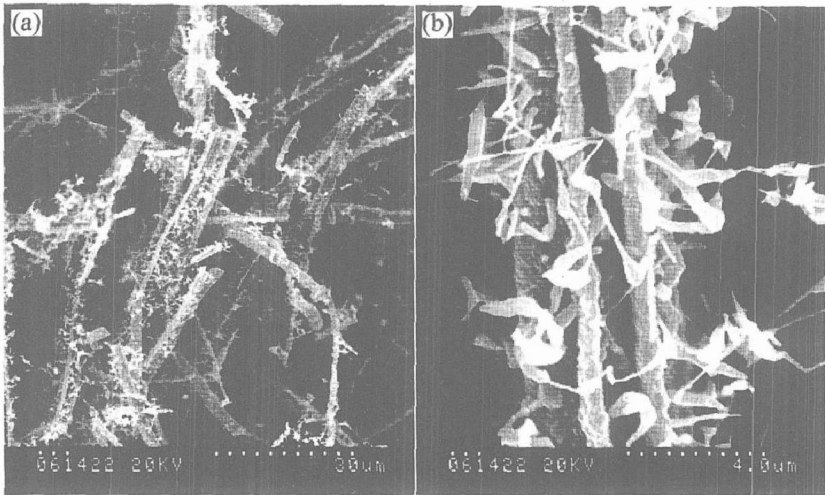


图 6 在空气中经 400 ℃ 加热 1 h 后 Fe-Cr 纤维的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of Fe-Cr fibers after heated in air at 400 ℃ for 1 h ($\eta=3.79$)

(a) —Lower magnification; (b) —Higher magnification

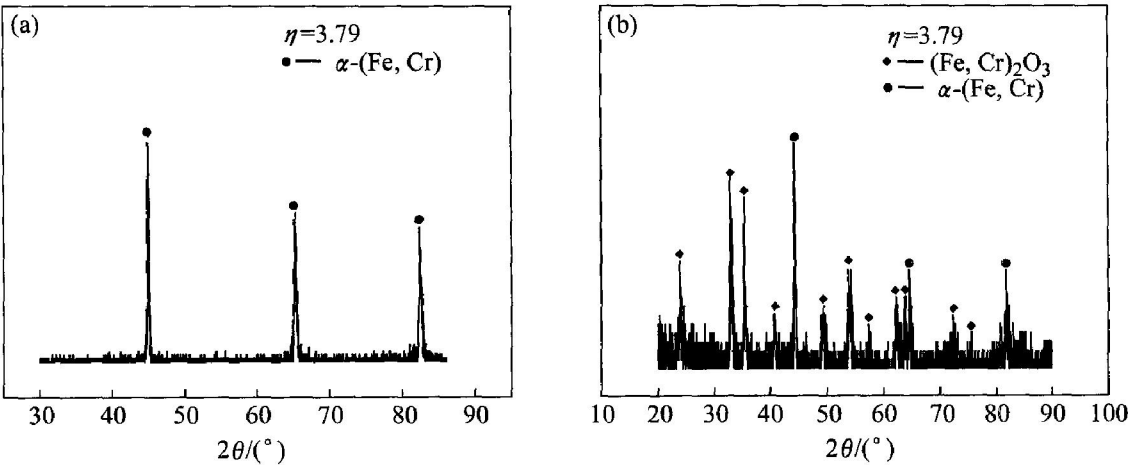


图 7 原始态(a)和在空气中经 400 ℃ 加热 1 h 后(b) Fe-Cr 纤维的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of original state Fe-Cr fibers(a) and Fe-Cr fibers after heated in air at 400 ℃ for 1 h(b)

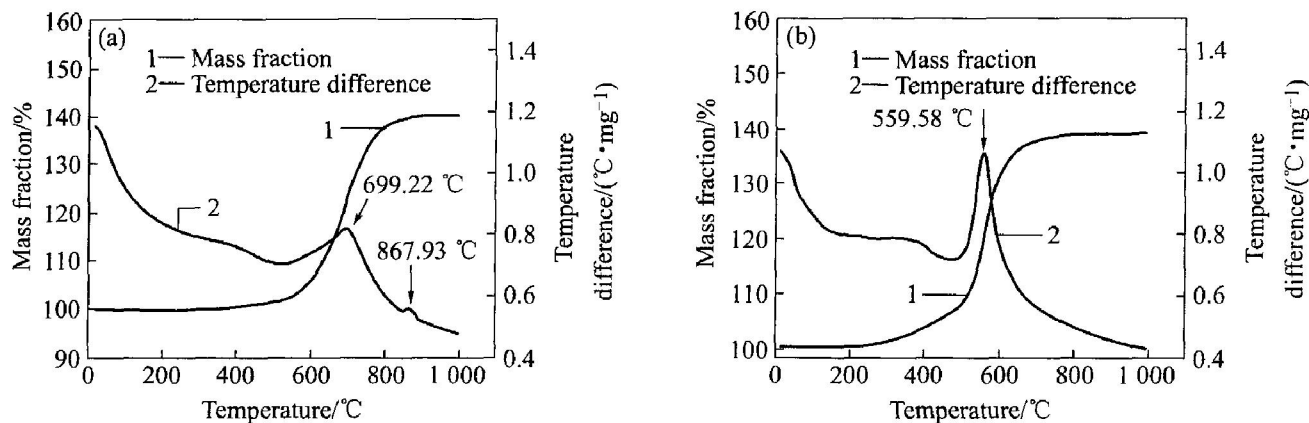


图 8 不同变形量 Fe-Cr 纤维的 TGA-DTA 曲线

Fig. 8 TGA-DTA curves of Fe-Cr fibers at different deformation strains

(a) $\varepsilon = 0.81$; (b) $\varepsilon = 3.79$

且放热峰较窄。比较可见,以相同的加热速度(10 °C/min)加热时,变形量较大的纤维较细,且直径分布范围较小,单位质量纤维的表面积较大,纤维大量氧化出现的温度较低,且氧化温度范围较窄,热稳定性较差。另外,由图 8(a)可见,变形量($\varepsilon = 0.81$)较小的纤维在 867 °C 还出现了一个较小的放热峰,这进一步说明纤维中直径较大的部分纤维会在更高的温度发生氧化。

3 结论

1) Fe-Cr 纤维由不同变形量的 Cu-Fe-Cr 原位复合丝材萃取得到,当变形量较小时,纤维的粗细不均匀;随着变形量的增大,纤维变细且粗细更加均匀,平均纵横比达到 500。Fe-Cr 纤维是一种微米、亚微米级的混合型纤维,在室温下 Fe-Cr 纤维的饱和磁矩保持在 $140 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 左右。

2) 含 Cr 元素的 Fe-Cr 纤维在萃取时实现了在浓硝酸中的钝化,当在无水乙醇中储存 2 a 和大气环境下储存 1 a 以上时,纤维的各项磁性参数均未发生明显变化,Fe-Cr 纤维表现出良好的长期稳定性。

3) Fe-Cr 纤维在空气中 200 °C 以下加热时,磁性基本不变;在 200~300 °C 加热时,轻微氧化,饱和磁矩下降最大约为 11%。Fe-Cr 纤维具有足够的热稳定性,可以满足制备各种高分子基复合材料的工艺要求。Fe-Cr 纤维高温加热后由铁磁性的 α (Fe, Cr) 固溶体氧化为顺磁性的 $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ (六角晶系),导致纤维样品的饱和磁矩显著下降。且随着变形量的增大,较细 Fe-Cr 纤维的热稳定性较差。

REFERENCES

- [1] 邢丽英. 隐身材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 9-10.
XING Liying. Stealthy Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 9-10.
- [2] 邓龙江, 谢建良, 梁迪飞, 等. 磁性材料在 RAM 中的应用及进展[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 118-121.
DENG Long-Jiang, XIE Jianliang, LIANG Di-fei, et al. The development and application of magnetic materials in the field of RAM [J]. Functional Materials, 1999, 30(2): 118-121.
- [3] 赵振声, 张秀成, 聂彦, 等. 多晶铁纤维吸波材料的微波磁性研究[J]. 磁性材料及器件, 2000, 31(1): 18-20.
ZHAO Zhen-sheng, ZHANG Xiur-cheng, NIE Yan, et al. Microwave magnetic properties of polycrystalline iron fiber absorbing materials [J]. J Magn Mater Devices, 2000, 31(1): 18-20.
- [4] 李小莉, 阎翠芬, 张晓云, 等. 纳米晶铁纤维微波吸收性能研究[J]. 材料导报, 2004, 18(II): 115-117.
LI Xiao-li, YAN Cuifen, ZHANG Xiaoyun, et al. Research on the microwave absorbing properties of the nanocrystalline iron fibers [J]. Materials Review, 2004, 18(II): 115-117.
- [5] 刘爱祥, 茹淼焱, 孟凡君, 等. 多晶铁纤维的合成与微波吸收性能的研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(3): 358-362.
LIU Aixiang, RU Miaoyan, MENG Fanjun, et al. Research on synthesis and microwave absorbing behavior of polycrystalline iron fibers [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(3): 358-362.
- [6] 吴明忠, 赵振声, 何华辉,

- et al. Preparation and microwave characteristics of magnetic iron fibers [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 217: 89 - 92.
- [7] Suzuki H G, Ma J, Mihara K, et al. Effect of alloying elements on mechanical properties in Cu-15% Cr in-situ composites [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2004, 14(2): 284 - 290.
- [8] Lee K D. Effect of oxidation on the creep behaviour of copper-chromium in situ composite [J]. *Composite: Part A*, 2003, 34: 1235 - 1244.
- [9] Leprince-wang Y, Han K, Huang Y, et al. Micro-structure in Cu-Nb microcomposites [J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, A351: 214 - 223.
- [10] Kim Y S, Song J S, Hong S I. Thermal-mechanical processing and properties of Cu-Fe-Cr microcomposites [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 130 - 131: 278 - 282.
- [11] Sinclair C W, Embury J D, Weatherly G C. Basic aspects of the co-deformation of bcc/fcc materials [J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, A272: 90 - 98.
- [12] Heringhaus F, Hans-Jörg S, Gottstein G. Analytical modeling of the electrical conductivity of metal matrix composites: application to Ag-Cu and Cu-Nb [J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, A347: 9 - 20.
- [13] Sun S J. Structures and residual stresses of Cr fibers in Cu-15Cr in-situ composites [J]. *Metall Mater Trans A*, 2001, A32(5): 1225 - 1232.
- [14] Spitzig W A, Go Y S, Verhoeven J D, et al. Effect of temperature on the strength and conductivity of a deformation processed Cu-20% Fe composite [J]. *J Mater Sci*, 1992, 27: 2005 - 2011.
- [15] 涂国荣, 周晓华, 刘翔峰, 等. 纳米絮状铁纤维的制备及性能测定 [J]. *精细化工*, 2005, 22(2): 91 - 94.
- TU Guo-rong, ZHOU Xiao-hua, LIU Xiang-feng, et al. Preparation and characterization of nanometer flocculent iron fiber [J]. *Fine Chemicals*, 2005, 22(2): 91 - 94.
- [16] 张健, 张文彦, 杨延安, 等. 奥氏体不锈钢纤维化过程磁性变化研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(6): 464 - 467.
- ZHANG Jian, ZHANG Wen-yan, YANG Yan-an, et al. Magnetism properties of stainless steel fibers [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(6): 464 - 467.
- [17] 彭伟才, 陈康华, 李晶磊, 等. 随机分布 Fe 纳米线复合材料的吸波性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(2): 288 - 294.
- PENG Wei-cai, CHEN Kang-hua, LI Jing-lei, et al. Microwave absorbing properties of iron nanowire composites distributed randomly [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(2): 288 - 294.
- [18] Li X G, Chiba A, Takahashi S, et al. Preparation, oxidation and magnetic properties of Fe-Cr ultrafine powders by hydrogen plasma-metal reaction [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, 173: 101 - 108.

(编辑 李艳红)