

Y-Fe-Cr 合金的微波吸收性能

潘顺康, 杨 涛, 林培豪, 刘方立, 童敏敏, 成丽春

(桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 采用电弧熔炼法与高能球磨相结合的方法制备 Y-Fe-Cr 合金微粉, 将制得的合金微粉放在真空石英管中在 850 ℃下退火 2 h, 采用 XRD 和 SEM 对合金粉的相结构及颗粒形貌进行分析, 最后利用矢量网络分析仪对合金粉末的吸波性能进行分析; 并以 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 为例研究热处理对 Y-Fe-Cr 合金微粉吸波性能的影响。结果表明: 在吸波涂层厚度(d)为 1.5 mm 的条件下, $Y_xFe_{97-x}Cr_3$ ($x=7, 9, 11, 13$, 摩尔分数, %)合金微粉都具有较好的宽频特性, 在低频端, $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 的吸波性能优于其他合金的吸波性能, 在 7~18 GHz 频率范围内, $Y_7Fe_{90}Cr_3$ 、 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 和 $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$ 的反射率均小于-6 dB; 在 d 为 1.8 mm 的条件下, 在吸收峰附近, 热处理后合金的反射率较热处理前的反射率得到明显改善, 热处理前合金的吸收峰值为-10.5 dB 左右, 而热处理后合金的吸收峰值达到-13.8 dB 左右, 而且小于-10 dB 的带宽达到 5 GHz; 在偏离吸收峰处, 热处理不但达不到改善合金吸波性能的目的, 甚至使合金的吸波性能变差。

关键词: Y-Fe-Cr 合金; 吸波材料; 电弧熔炼法; 高能球磨

中图分类号: TM25

文献标志码: A

Microwave absorption properties of Y-Fe-Cr alloy

PAN Shun-kang, YANG Tao, LIN Pei-hao, LIU Fang-li, TONG Min-min, CHENG Li-chun

(Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The Y-Fe-Cr alloy powders were prepared by the arc melting method and high energy ball milling, then the powders prepared were sealed in evacuated quartz tubes for homogenization annealing at 1 123 K for 2 h. The phase structure and the microstructure of the alloys powders were analyzed by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, then their microwave absorbing properties were analyzed by vector network analyzer. And the effect of heat treatment on the powders by sample $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ was studied. The results show that the $Y_xFe_{97-x}Cr_3$ ($x=7, 9, 11, 13$, mole fraction, %) alloys powders have better wide-frequency characteristic under 1.5 mm of material thickness. At low frequency, the microwave absorbing properties of the $Y_9Fe_{88}Cr_3$ alloy are better than those of the others. The reflectivity of $Y_7Fe_{90}Cr_3$, $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ or $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$ is lower than -6 dB at microwave ranging from 7 GHz to 18 GHz. The reflectivity obviously increases after heat treatment under 1.8 mm of material thickness; near the absorption peak, the least reflectivity turns from -10.5 dB to -13.8 dB, and the wide frequency of reflectivity under -10 dB achieves 5 GHz. Nevertheless, the heat treatment can not increase but decrease the microwave absorbing property except the region near the least reflectivity peak.

Key words: Y-Fe-Cr alloy; microwave absorber; arc melting method; high energy ball milling

随着现代雷达和微波电子技术的迅猛发展, 使吸波材料在国防和民用领域得到广泛应用。特别是由于移动通讯和电子设备在日常生活中使用越来越广泛,

因此, 研制在 1~18 GHz 频段内具有吸波性能好、厚度较薄、吸波频带宽、成本低廉的吸波材料已经成为各国材料研究的热点之一^[1]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50961005); 广西信息材料重点实验室主任基金资助项目(桂科能 0710908-12-Z)

收稿日期: 2010-04-23; 修订日期: 2010-09-10

通信作者: 潘顺康, 副教授, 博士; 电话: 0773-2291434; E-mail: skpan88@163.com

传统的吸波材料主要有铁氧体型和磁性金属(合金)微粉等^[2]。由于铁氧体在 1~18 GHz 频段下饱和磁化强度低, 微波磁导率较小, 吸波能力差, 而且匹配厚度较厚(厘米级), 因此铁氧体材料在该频段的应用受到很大局限^[3]。而片状软磁金属微粉由于居里温度高, 温度稳定性好, 有较大的饱和磁化强度以及颗粒形状效应, 在 1~18 GHz 频段下可同时获得较高的复磁导率和较低的涡流损耗, 匹配厚度较小(毫米级), 作为电磁波吸收剂具有很好的应用前景。目前, 软磁合金微粉主要有 Fe、Co、Ni 及其合金微粉等^[4]。

由于 Fe 基合金软磁吸波材料吸波性能好, 而且 Fe 的资源比较丰富, 价格相对于 Co 和 Ni 都比较低廉, 因此, Fe 基合金软磁吸波材料的制备与性能分析成为研究的重点。为了进一步提高 Fe 基合金的吸波性能, 人们正在探索向 Fe 及其合金中掺入一些元素来达到改善性能的目的。研究发现^[5~6], 由片状或针形颗粒构成的材料的吸波性能优于由球形颗粒构成的材料, 因此, 向 Fe 基合金中加入 Cr、Al 等可增加材料的塑性, 从而有利于进行扁平化处理, 最终达到提高合金性能的目的。由于稀土元素具有磁矩, 因此, 稀土元素的适量添加有助于增大吸波材料的磁各向异性, 从而有效改善其吸波特性。如 Y、La、Ce、Nd、Dy、Sm 和 Tb 等稀土元素的适量添加可以使铁氧体、CoFe 基薄膜等吸波材料的性能得到较大的改善^[7~16]。可见 Cr 和 Y 的适量添加是提高 Fe 基材料吸波性能的有效途径。本文作者采用真空非自耗电弧熔炼与高能球磨相结合的方法制备 Y-Fe-Cr 合金粉末, 利用 XRD、SEM 和矢量网络分析仪相结合对吸波合金微粉的微结构及性能进行分析, 研究 $Y_xFe_{97-x}Cr_3$ ($x=7, 9, 11, 13$, 摩尔分数, %) 的吸波特性以及退火处理对其吸波性能的影响, 为此类吸波材料的运用提供一定的理论依据。

1 实验

以纯度大于 99.5% (质量分数) 的 Y、Fe 和 Cr 金属块为原料, 按照 $Y_xFe_{97-x}Cr_3$ ($x=7, 9, 11, 13$, 摩尔分数, %) 配比, 放入 WK-II 型非自耗真空电弧炉中, 将电弧炉抽真空。当炉体内真空度达到 2×10^{-3} Pa 后充入高纯氩气, 重复洗气 3 次, 最后, 适当充入氩气后开始熔炼。为了保证合金成分的均匀性, 对样品进行反复翻转熔炼 3 次。将熔炼好的合金放在石英玻璃管中真空密封, 把密封好的合金样品, 放入炉子中在 700 °C 温度下退火 14 d。将均匀热处理 14 d 的样品在 700 °C 下直接放入冰水中淬火处理, 将热处理之后的样品

机械粉碎并放入不锈钢球磨罐中, 在氩气的保护下, 以球料质量比为 20:1、行星式球磨机以 340 r/min 的速度运行, 经 60 h 球磨后得到吸波合金微粉, 将合金微粉分成两部分。其中一部分在 850 °C 温度下退火 2 h, 另一部分不再进行热处理。采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM) 对合金微粉的相结构和微观形貌进行观察与分析。最后将 YFeCr 合金微粉与石蜡按体积比为 80:20 的比例混合制成内径为 3 mm, 外径为 7 mm, 厚度为 3.5 mm 左右的同轴试样, 采用 HP8722ES 微波矢量网络分析仪测量试样在 2~18 GHz 范围内的复介电常数和复磁导率, 最后根据复介电常数和复磁导率计算出试样的反射率。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜与 X 射线衍射分析

图 1 所示为球磨 60 h 后 $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 合金微粉的 SEM 像。由图 1 可以看出, 样品偏平化效果比较明显, 平均颗粒尺寸为 5 μm 左右。图 2 所示为 $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 合

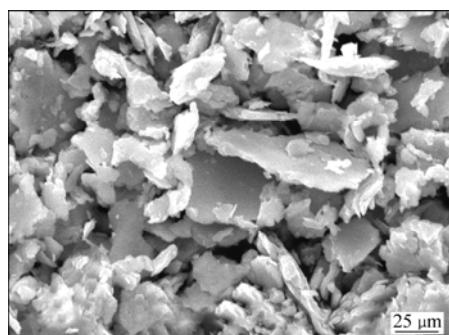


图 1 $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 合金球磨 60 h 后的 SEM 像

Fig.1 SEM image of $Y_9Fe_{88}Cr_3$ alloy after being ball milled for 60 h

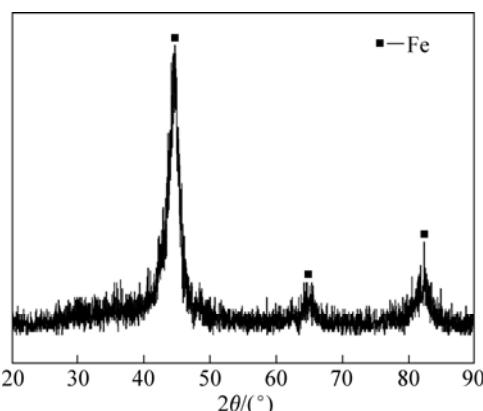


图 2 $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 合金球磨 60 h 后的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of $Y_9Fe_{88}Cr_3$ alloy after being ball milled for 60 h

金球磨60 h后所得到的微粉的XRD谱。从图1可以看出,经60 h球磨后,合金微粉主要由 α -Fe相组成。

2.2 合金的电磁特性及吸波性能

图3所示为经60 h球磨处理后各成分合金的复介电常数与复磁导率随频率的变化曲线。从图3可以看出: $Y_xFe_{97-x}Cr_3$ ($x=7, 9, 11, 13$, 摩尔分数, %)合金的 ϵ 与 μ 值在高频端变化比较平缓,显示出较好的宽带特性。在低频端, $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 合金的 ϵ'' 和 μ'' 明显大于其它合金的,因此在该频率段其吸波性能优于其他合金在高频端的,虽然 $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 合金的 ϵ'' 和 μ'' 略大于其它合金的,由波阻抗匹配条件 $\mu'-j\mu''=\epsilon'-j\epsilon''$ 可以知道,由于其磁性能和介电性能失配程度明显大于其它合金的,不利于电磁波最大限度地入射到介质中而被吸收,因此,其吸波性能比其他合金的吸波性能差。

根据测试所获得的复介电常数和复磁导率,运用微波反射率公式^[5-6]计算出 $Y_xFe_{97-x}Cr_3$ ($x=7, 9, 11, 13$, 摩尔分数, %)合金微粉在吸波涂层厚度 $d=1.5$ mm下的反射率,以及计算出 $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$ 合金微粉的反射

率随厚度 d 变化的规律,计算结果如图4和5所示。

由图4可以看出,在吸波材料厚度为 $d=1.5$ mm条件下, $Y_xFe_{97-x}Cr_3$ 合金微粉都具有较好的宽频特性。在低频端, $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 的吸波性能优于其他合金的;在7~18 GHz频率范围内, $Y_7Fe_{90}Cr_3$ 、 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 和 $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$ 的反射率均小于-6 dB。从图5可以看出, $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$ 的反射率峰值随厚度的增加而向低频移动,当 $d=2.0$ mm时,在7 GHz处反射率达到-13 dB。

2.3 热处理对合金微粉吸波性能的影响

图6所示为 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉热处理在前、后电磁参数随频率的变化曲线。由图6可以看出:热处理后,在10 GHz附近, $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉的 ϵ'' 值有所升高,而 μ'' 值略有降低,两值的相对变化有助于提高 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉的磁性能和介电性能匹配,其吸波性能得到改善。在低频端,热处理后 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉的 ϵ'' 值和 μ'' 值都减小,吸波性能变差。在高频端,热处理后 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉的 ϵ'' 值减小,而 μ'' 值增大,其磁性能和介电性能失配程度进一步加

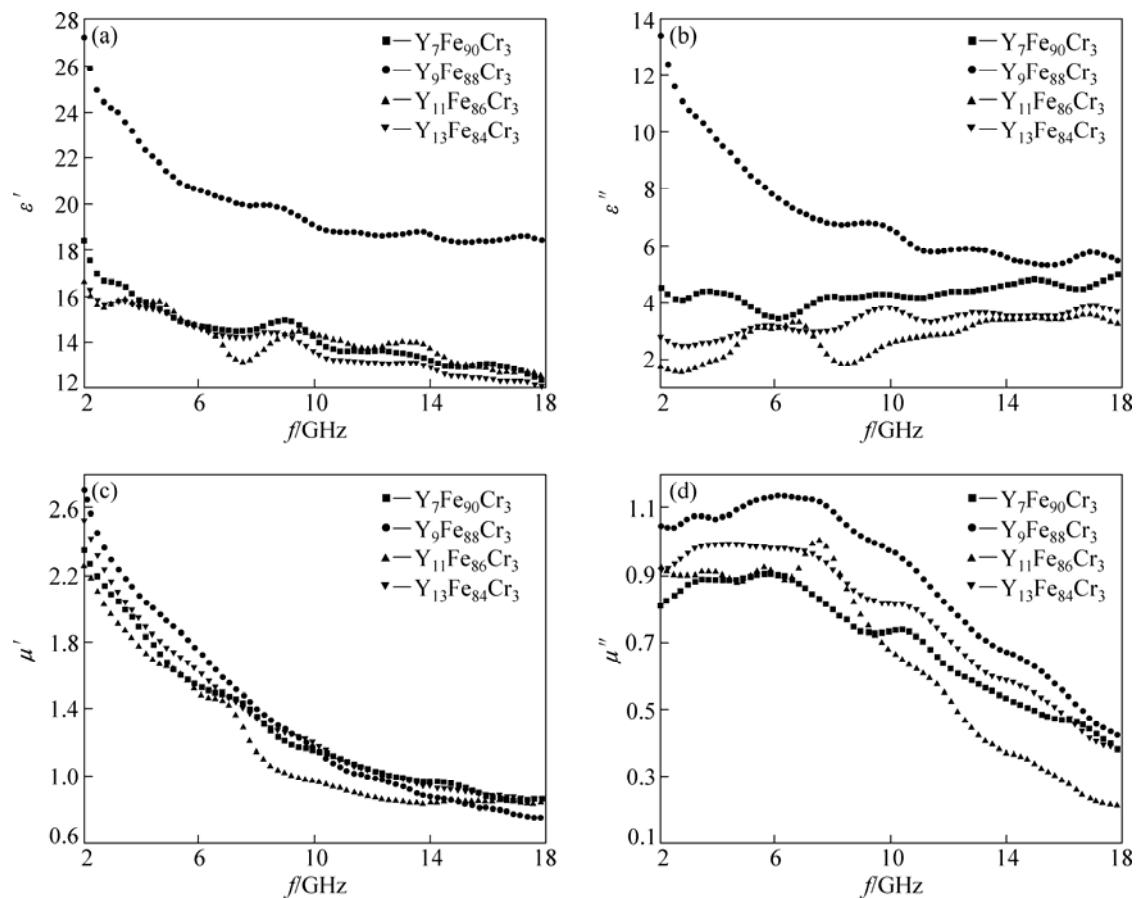


图3 Y-Fe-Cr合金微粉的电磁参数

Fig.3 Electromagnetic parameters of Y-Fe-Cr alloy powder: (a) Curves of ϵ' vs f ; (b) Curves of ϵ'' vs f ; (c) Curves of μ' vs f ; (d) Curves of μ'' vs f

大, 吸波性能变差。

图 7 所示为经 60 h 球磨后得到的 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉在热处理前和 850 ℃热处理 2 h 后的 XRD 谱。由图 7 可以看出, 在热处理前, 合金微粉主要由 α -Fe 组成, 而热处理后, 合金由多相组成。

图 8 所示为 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉热处理前、后的

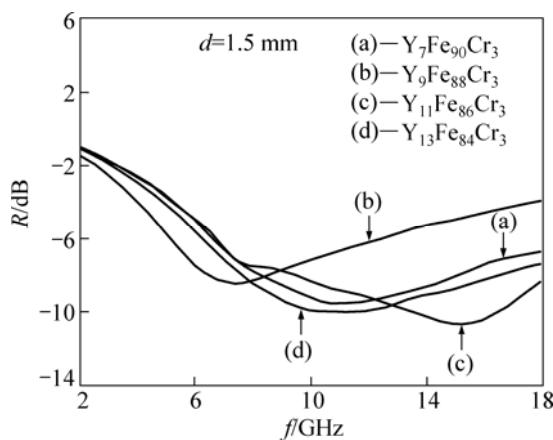


图 4 Y-Fe-Cr 合金微粉的反射率曲线

Fig.4 Reflection curves of Y-Fe-Cr alloy powder

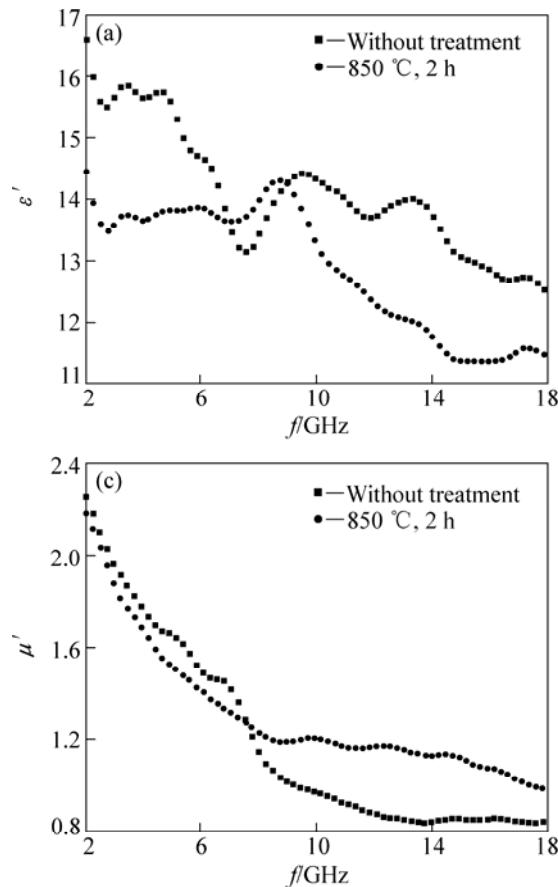


图 6 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉热处理前、后的电磁参数

Fig.6 Electromagnetic parameters of heat-treated and unheat-treated $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ alloy powders: (a) Curves of ϵ' vs f , (b) Curves of ϵ'' vs f , (c) Curves of μ' vs f , (d) Curves of μ'' vs f

反射率曲线。由图 8 可以看出, $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉在吸波涂层厚度 $d=1.8$ mm 条件下, 在吸收峰附近, 热处理后的反射率较热处理前的反射率得到明显改善, 热处理前的吸收峰值为 -10.5 dB 左右, 而热处理后的吸收峰值达到 -13.8 dB 左右, 而且小于 -10 dB 的带宽

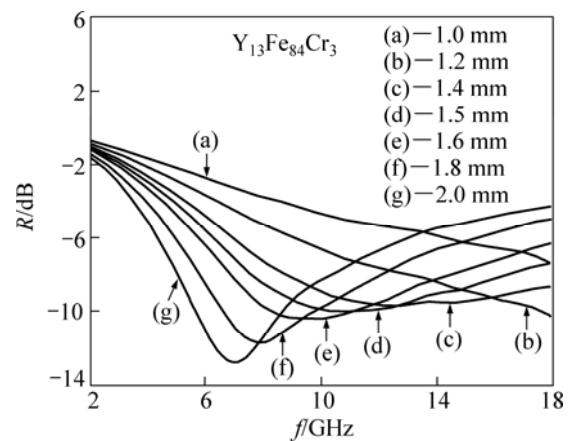
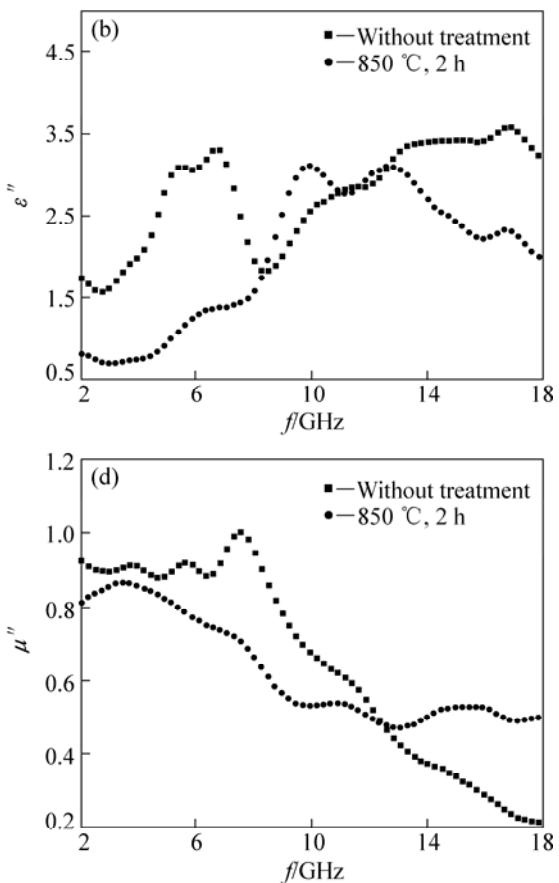


图 5 $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$ 合金微粉在不同吸波层厚度下的反射曲线

Fig.5 Reflection curves of $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$ alloy powder to microwave absorbers with different thicknesses



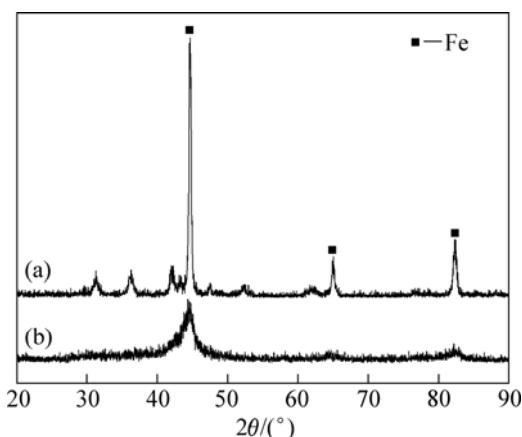


图7 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉热处理前、后的XRD谱

Fig.7 XRD patterns of heat-treated (a) and unheat-treated (b) $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ alloy powders

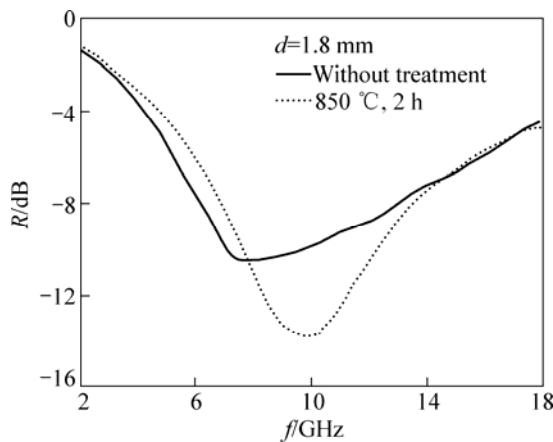


图8 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 合金微粉热处理前、后的反射率曲线

Fig.8 Reflection curves of heat-treated and unheat-treated $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ alloy powders

达到5 GHz。在偏离吸收峰处,热处理不但达不到改善合金吸波性能的目的,甚至使合金吸波性能变差。

3 结论

1) 在吸波材料厚度 $d=1.5$ mm 条件下, $Y_xFe_{97-x}Cr_3$ ($x=7, 9, 11, 13$, 摩尔分数, %) 合金微粉都具有较好的宽频特性。在低频端, $Y_9Fe_{88}Cr_3$ 的吸波性能优于其他合金的, 在 7~18 GHz 频率范围内, $Y_7Fe_{90}Cr_3$ 、 $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 和 $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$ 的反射率均小于-6 dB。

2) 合金微粉反射率峰值随厚度的增加而向低频移动,对于 $Y_{13}Fe_{84}Cr_3$,当 $d=2.0$ mm 时,在 7 GHz 处

反射率达到-13 dB。

3) 经 850 °C 热处理 2 h 后,在吸波涂层厚度 $d=1.8$ mm 条件下,在吸收峰附近, $Y_{11}Fe_{86}Cr_3$ 微粉反射率较热处理前的反射率有明显改善,热处理前的吸收峰值为-10.5 dB 左右,而热处理后的吸收峰值达到-13.8 dB 左右,而且小于-10 dB 的带宽达到 5 GHz。在偏离吸收峰处,热处理不但达不到改善合金吸波性能的目的,甚至使合金吸波性能变差。

REFERENCES

- [1] LEE K S, YUN Y C, JEONG I B, KIM S S. Microwave absorbing properties of flaky Fe-Si-Al alloy powder-rubber composites[J]. Materials Science Forum, 2007, 534/536: 1465-1468.
- [2] 邢丽英. 隐身材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 39-77.
- [3] XING Li-ying. Stealthy materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 39-77.
- [4] LIAO J S, FENG Z K, QIU J, TONG Y Q. Microwave permeability spectra of sputtered Fe-Co-B soft magnetic thin films[J]. Acta Metallurgica Sinica: English Letter, 2008, 21(6): 419-424.
- [5] WANG X, GONG R Z, LI P G, LIU L Y. Effects of aspect ratio and particle size on the microwave properties of Fe-Cr-Si-Al alloy flakes[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 466(1/2): 178-182.
- [6] 葛副鼎, 朱 静, 陈利民. 吸收剂颗粒形状对吸波材料性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 1996(5): 42-49.
- [7] GE Fu-ding, ZHU Jing, CHEN Li-min. Effects of inclusion-shape on absorbing ability of microwave absorbing material[J]. Aerospace Materials & Technology, 1996(5): 42-49.
- [8] YANAGIMOTO K, MAJIMA K, SUNADA S. Effect of powder compositions on GHz microwave absorption of EM absorbing sheets[J]. J Jpn Soc Powder Powder Metallurgy, 2004, 51(4): 293-296.
- [9] 徐 坚, 熊惟皓, 曾爱香, 王采芳. 稀土元素在磁性吸波材料中的应用研究进展[J]. 稀土, 2004, 25(6): 68-73.
- [10] XU Jian, XIONG Wei-hao, ZENG Ai-xiang, WANG Cai-fang. Application of rare earth in the electromagnetic wave absorbing materials[J]. Chinese Rare Earths, 2004, 25(6): 68-73.
- [11] 谢 炜, 程海峰, 唐耿平, 楚增勇, 周永江. 稀土吸波材料的吸波机理与研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19: 291-293.
- [12] XIE Wei, CHENG Hai-feng, TANG Geng-ping, CHU Zeng-yong, ZHOU Yong-jiang. Development and mechanism of rare earth absorbing materials[J]. Materials Review, 2005, 19(3): 291-293.
- [13] 王 瑛, 张 虹, 白书欣, 陈 柯, 张长瑞. 稀土元素对 W 型钡铁氧体微波吸收特性的作用[J]. 功能材料与器件学报, 2007, 13(4): 317-322.

- WANG Jing, ZHANG Hong, BAI Shu-xin, CHEN Ke, ZHANG Chang-rui. Effect of rare earth substitution on microwave-absorbing properties of W-type barium ferrite[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2007, 13(4): 317–322.
- [10] 邓联文, 周克省, 江建军, 冯则坤, 何华辉. 稀土元素掺杂对 CoFe 基非晶薄膜微波磁谱的影响[J]. *压电与声光*, 2008, 30(3): 322–324.
- DENG Lian-wen, ZHOU Ke-xing, JIANG Jian-jun, FENG Ze-kun, HE Hua-hui. Effect of rare earth elements adulteration on microwave magnetism of CoFe-based amorphous films[J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2008, 30(3): 322–324.
- [11] MEENA R S, BHATTACHRYA S, CHATTERJEE R. Complex permittivity, permeability and wide band microwave absorbing property of La³⁺ substituted U-type hexaferrite[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322: 1923–1928.
- [12] LIU X G, GENG D Y, MENG H, CUI W B, YANG F. Microwave absorption properties of FCC-Co/Al₂O₃ and FCC-Co/Y₂O₃ nanocapsules[J]. *Solid State Communications*, 2009, 149: 64–67.
- [13] SUN C, SUN K N. Preparation and microwave absorption properties of Ce-substituted lithium ferrite[J]. *Solid State Communications*, 2007, 141: 258–261.
- [14] CHEN N, YANG K, GU M Y. Microwave absorption properties of La-substituted M-type strontium ferrites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490: 609–612.
- [15] WANG Y P, XU F, LI L C, LIU H. Magnetic properties of La-substituted Ni-Zn-Cr ferrites via rheological phase synthesis[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(3): 769–773.
- [16] LIU Y K, FENG Y J, WU X W, HAN X G. Microwave absorption properties of La doped barium titanate in X-band[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472: 441–445.

(编辑 龙怀中)