

磁场热处理对磁性吸波材料微波吸收特性的影响

林培豪, 潘顺康, 王 磊, 周怀营, 杨 涛

(桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘 要: 采用高能球磨及热处理方法制备 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体, 借助 X 射线衍射仪和矢量网络分析研究磁场热处理对粉体组织结构和微波吸收特性的影响。结果发现: 在热处理过程中, 加入磁场可以促进 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体各铁磁性相和非铁磁性相的晶粒长大, 使 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体反射率的最小值从普通热处理粉体的 -14 dB 降低到 -24.3 dB, $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的反射率最小值从普通热处理粉体的 -30.5 dB 降低到 -48 dB; 磁场热处理使 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的吸波带变窄, 且在微波损耗过程中, 磁损耗作用增大, 而介电损耗作用减弱。

关键词: 磁场热处理; 吸波材料; 反射率; 高能球磨

中图分类号: TG132.2

文献标志码: A

Effect of magnetic heat treatment on microwave absorbing properties of magnetic absorbing material

LIN Pei-hao, PAN Shun-kang, WANG Lei, ZHOU Huai-ying, YANG Tao

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

Abstract: The $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ and $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ powders were prepared by the high-energy ball milling and following heat treatment. By the aid of X-ray diffraction and vector network analysis, the effects of the magnetic heat treatment on the powder structure and microwave absorbing properties were researched. The results show that applying magnetic field in the heat treatment process can promote the growth of ferromagnetic phase and non-ferromagnetic phase grain in $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ powder, the minimum reflectivity of $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ powder drops from the ordinary heat-treated -14 dB to -24.3 dB. The minimum reflectivity of $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ powder drops from the ordinary heat-treated -30.5 dB to -48 dB. The magnetic heat treatment of $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ and $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ powder will narrow the microwave absorbing bandwidth, and in the microwave loss process, the magnetic loss will increase, while the dielectric loss will decrease.

Key words: magnetic heat treatment; absorbing material; reflectivity; high energy ball milling

磁场热处理是在磁场中进行热处理的一种工艺, 它利用外加磁场高强度的能量无接触地传递到物质的原子, 改变原子的排列、匹配和迁移等行为, 从而改变材料微观组织结构和性能。该方法最早是 1959 年由美国的 RDCA(美国的开发与研究公司)的总冶金师 BASSETT 提出的, 在磁性材料中的应用最先用于制备铝镍钴永磁材料, 并且很快得到推广应用。至今已

逐渐将该方法用于研究开发 NdFeB 稀土永磁材料、磁致伸缩材料、铁磁形状记忆合金和磁记录材料等磁性材料, 并具有很好的效果, 但还没有见过用磁场热处理工艺来研究开发磁性吸波材料的报道^[1-6]。目前, 研究开发磁性吸波材料主要采用气相沉积法、高能球磨法、微乳液法、水热合成法和溶胶-凝胶法等方法。用这些方法可以制备出微波吸收特性较好的磁性吸波

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); 广西自然科学基金资助项目(0991002Z)

收稿日期: 2011-02-27; **修订日期:** 2011-06-07

通信作者: 林培豪, 高级工程师; 电话: 0773-2291434; E-mail: glph2002@163.com

材料,但要满足新型吸波材料薄、轻、宽、强的发展要求,还需要继续寻求合适的成分和新的制备工艺^[7-11]。普通热处理对磁性吸波材料影响的报道很多,但未见有关磁场热处理对磁性吸波材料影响的报道。本研究以 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.35}\text{B}_{5.88}$ 和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.35}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体为例,通过与普通热处理粉体比较初探磁场热处理对磁性吸波材料微波吸收特性的影响,为开发高性能磁性吸波材料多开一条渠道,并且为今后研究磁场热处理对磁性吸波材料的作用机理提供一些有价值的资料。

1 实验

将纯度均高于 99.50% 的 Nd、Fe、Cr 金属以及 B 的质量分数为 56.27% 的 Fe-B 合金,按分子式 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36-x}\text{Cr}_x\text{B}_{5.88}$ (x 为 0, 5) 的化学计量比配料。然后在高纯氩气(99.99%)保护下的电弧炉中熔炼,为了保证合金的成分均匀,样品反复翻转熔炼 3 次。将熔炼好的铸锭用氩气保护在 1 100 °C 温度下均匀化处理 48 h。接着,将得到的合金锭破碎成颗粒度小于 1 mm 的粗粉,在汽油为保护剂、不锈钢球与粗粉质量比为 20:1、转速为 300 r/min 的实验条件下,用 QM-ISP 行星球磨机对合金粗粉进行高能球磨 48 h。然后将所得的球磨粉体在微氧化气氛的条件下分别在约 160 kA/m 的恒定磁场、700 °C 温度下保温 0.5 h(磁场热处理)和在无磁场 700 °C 温度下保温 0.5 h(普通热处理)。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行相结构分析。以处理好的 NdFeB 粉体与石蜡按质量比 4:1 的比例混合,制成外径和内径分别为 7 mm 和 3 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分别测量试样在 2~18 GHz 频段的复磁导率、复介电常数,每隔 0.08 GHz 测量一次数据。

2 结果及分析

2.1 磁场热处理对粉体相结构的影响

图 1 所示为磁场热处理和普通热处理 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的 XRD 谱。从图 1 中可见,磁场热处理和普通热处理 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的组成相均为 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Nd_2O_3 、 Fe_2O_3 。但磁场热处理后,粉体中 $\alpha\text{-Fe}$ 的相对含量增加, Nd_2O_3 和 Fe_2O_3 的相对含量降低。利用 Scherrer 公式^[12]估算出普通热处理磁粉中 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶粒尺寸约 40 nm, Nd_2O_3 的晶粒尺寸约 30 nm,

Fe_2O_3 的晶粒尺寸约 40 nm; 磁场热处理磁粉中 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶粒尺寸约 50 nm, Nd_2O_3 的晶粒尺寸约 38 nm, Fe_2O_3 的晶粒尺寸约 70 nm。由此可见,在热处理过程中,加入高强度磁场不但会促使粉体 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2O_3 铁磁性相晶粒长大,而且也有利于 Nd_2O_3 非铁磁性相晶粒长大^[13]。

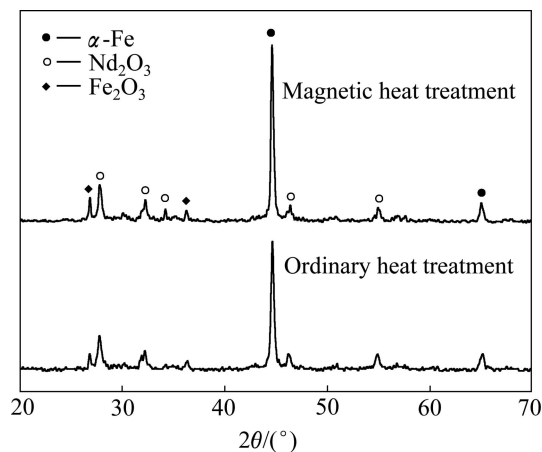


图 1 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ powders

2.2 磁场热处理对粉体电磁参数的影响

图 2 所示为磁场热处理和普通热处理 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体在 2~18 GHz 频段复介电常数和复磁导率与频率的关系。从图 2 中可以看出,在 2~18 GHz 频段内,磁场热处理的 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体复介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 均低于普通热处理粉体的,主要原因是经磁场热处理后粉体中的 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Nd_2O_3 和 Fe_2O_3 相的晶粒尺寸增大,晶界减少,界面极化的作用,使粉体的复介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 均降低。同时,由于磁场热处理的粉体中软磁性 $\alpha\text{-Fe}$ 相晶粒尺寸和相对含量增加,使粉体的饱和磁化强度 M_s 增加,电阻率 ρ 降低,这样会增大阻尼系数 β ($\beta = \frac{8\mu_0^2 M_s^2}{9\rho}$),

使粉体的复磁导率实部 μ' 降低^[14]。粉体的复磁导率虚部 μ'' 的变化情况较为复杂,低频区磁场热处理粉体的复磁导率虚部 μ'' 低于普通热处理粉体的,高频区磁场热处理粉体的复磁导率虚部 μ'' 高于普通热处理粉体的。为了进一步探讨磁场热处理对磁性吸波材料微波吸收特性的影响,再用 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 成分的粉体进行研究,其电磁参数的测量结果如图 3 所示。从图 3 中可见,经磁场热处理和普通热处理的 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体复磁导率虚部 μ'' 随频率的变化规律与 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的基本相同,即低频区磁场热处理粉体的复磁导率虚部 μ'' 低于普通热处理

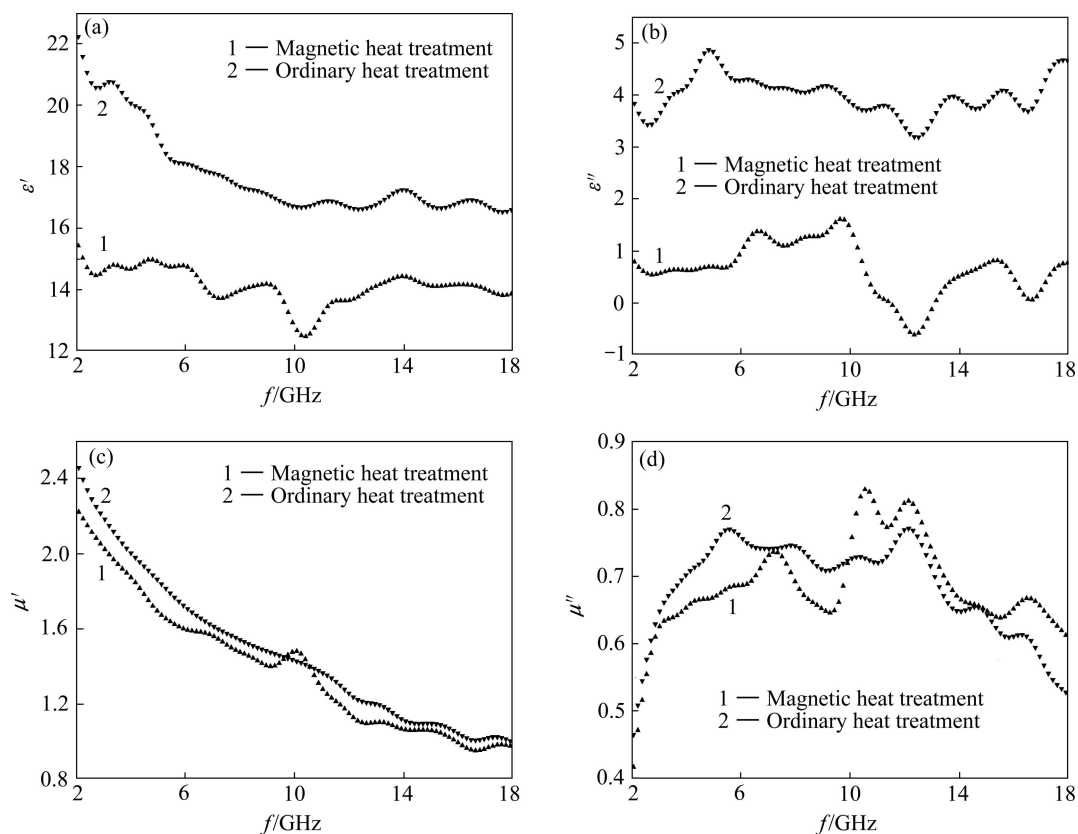
图2 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的电磁参数

Fig. 2 Electromagnetic properties of $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ powers: (a) ϵ' - f curve; (b) ϵ'' - f curve; (c) μ' - f curve; (d) μ'' - f curve

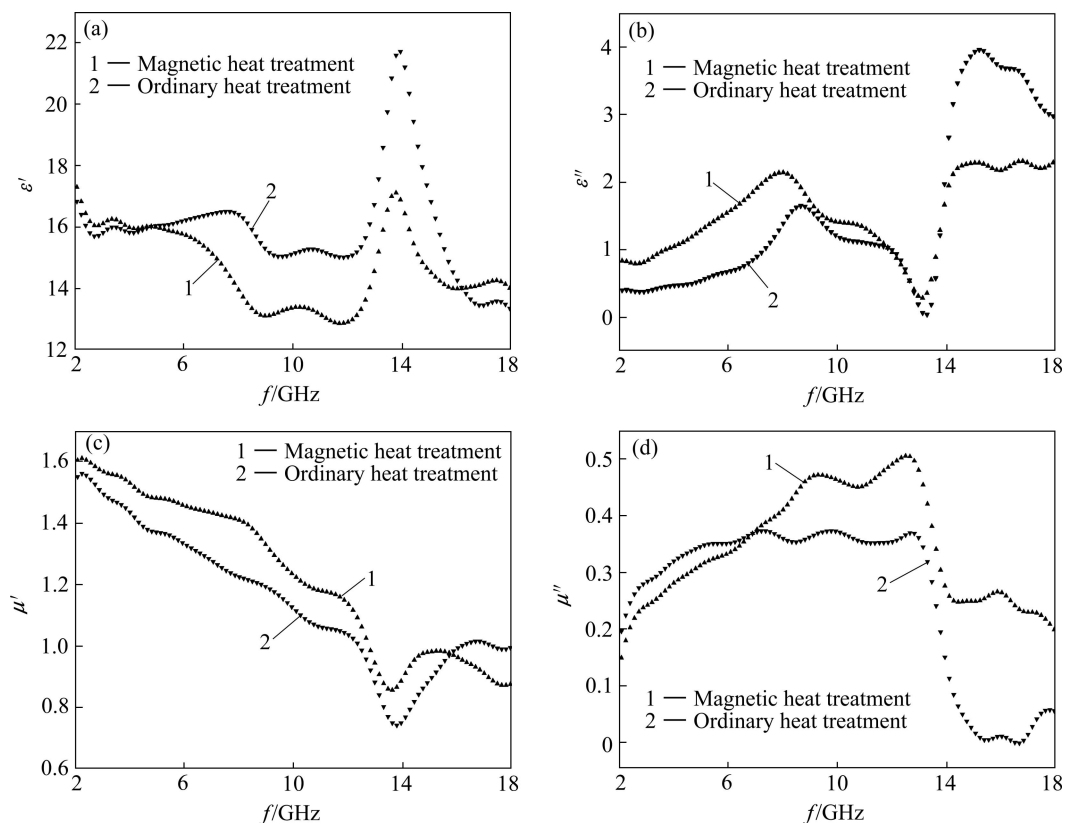
图3 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的电磁参数

Fig. 3 Electromagnetic properties of $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ powers: (a) ϵ' - f curve; (b) ϵ'' - f curve; (c) μ' - f curve; (d) μ'' - f curve

粉体的, 高频区磁场热处理粉体的复磁导率虚部 μ'' 高于普通热处理粉体。而复介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 及复磁导率实部 μ' 随频率的变化规律与 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的不同, 磁场热处理 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的复介电常数实部 ϵ' 只在 5~16 GHz 频段内低于普通热处理粉体的, 复介电常数虚部 ϵ'' 和复磁导率实部 μ' 在低频区高于普通热处理粉体的, 到高频区后低于普通热处理粉体的。

2.3 磁场热处理对粉体吸波性能的影响

为了更好地评价磁场热处理粉体对微波吸收损耗的情况, 绘制磁场热处理和普通热处理粉体的损耗角正切与频率关系曲线, 如图 4 所示。从图 4 中可见, $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体具有一个共性, 就是这两种粉体经磁场热处理后介电损耗角正切 $\tan \delta_E$ 低于普通热处理粉体的, 磁损耗角正切 $\tan \delta_M$ 高于普通热处理粉体的, 也就是说, 在微波损耗过程中, 磁场热处理的 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体磁损耗大于普通热处理粉体的, 介电损耗小于普通热处理粉体的。根据等效传输线理论可以推

导出单层吸波材料的反射率 R 的计算公式为^[15]

$$R = 20 \lg \left| \frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \cdot \tanh(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) - 1}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \cdot \tanh(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) + 1} \right| \quad (1)$$

式中: ϵ_r 、 μ_r 和 d 分别为吸波材料的相对介电常数、相对磁导率和厚度; f 为电磁波的频率; C 为电磁波在自由空间的传播速度(即光速); j 为虚数单位。

通过图 2 和 3 中的电磁参数可以得到 μ_r 和 ϵ_r 值, 利用式(1)分别计算出吸波涂层厚度 d 为 2.0 mm 时不同成分磁场热处理和普通热处理粉体在 2~18 GHz 频段内的反射率, 如图 5 和 6 所示。从图 5 和 6 中可以看出, 普通热处理 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的反射率最小值约为 -14 dB, 吸收峰频率约为 6.4 GHz; 磁场热处理 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的反射率最小值降低到 -24.3 dB, 吸收峰频率约 7.6 GHz, 吸波带宽变窄。普通热处理 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的反射率最小值约为 -30.5 dB, 吸收峰频率约为 12.3 GHz; 磁场热处理 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的反射率最小值降低到 -48

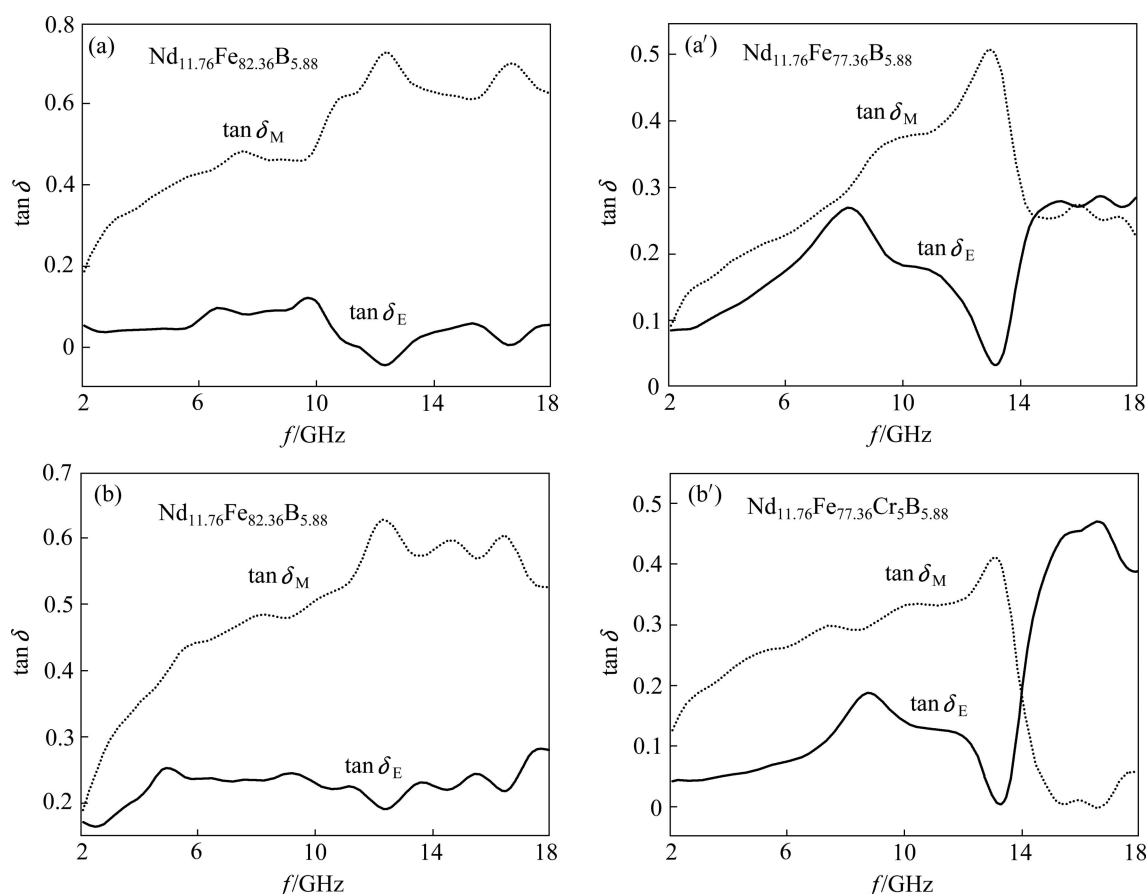
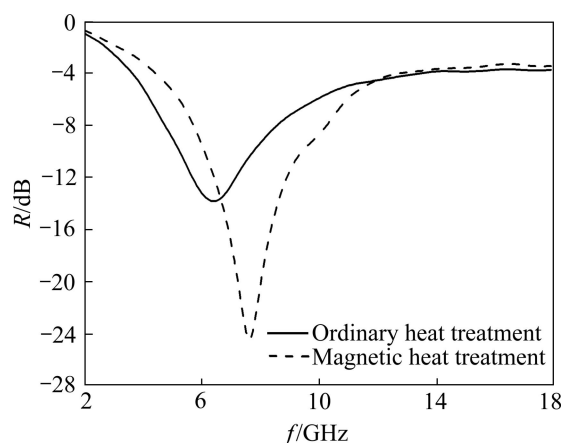
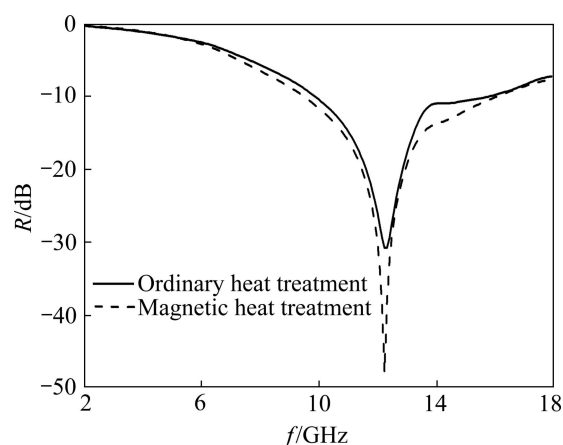


图 4 粉体的损耗角正切与频率关系

Fig. 4 Relationship between $\tan \delta$ and f : (a), (a') Magnetic heat treatment; (b), (b') Ordinary heat treatment

图5 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体的反射率曲线Fig. 5 Reflectivity curves of $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ powders图6 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的反射率曲线Fig. 6 Reflectivity curves of $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ powders

dB, 吸收峰频率几乎不变, 但吸波带宽变窄。

$\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体经磁场热处理后, 反射率最小值均降低, 主要原因是经磁场热处理后, 粉体的介电损耗角正切 $\tan \delta_E$ 降低, 磁损耗角正切 $\tan \delta_M$ 升高, 即磁场热处理降低粉体的介电损耗, 增大磁损耗, 有利于降低反射率。但磁场热处理会使 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的吸波带宽变窄。这可能与磁场热处理可促使粉体 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶粒长大和相对含量增加, 使粉体的饱和磁化强度增大和电阻率降低有关^[14]。

3 结论

1) 经高能球磨的 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体在微氧化气氛和 700 °C 温度保温 0.5 h 的条件下, 是否经磁场处理对粉体的相组成没有影响, 但磁场热处理可促使磁

粉中 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Nd_2O_3 和 Fe_2O_3 相的晶粒长大, 并且使磁粉中 $\alpha\text{-Fe}$ 的相对含量增加, Nd_2O_3 和 Fe_2O_3 的相对含量降低。

2) 与普通热处理相比, 在损耗微波的过程中, 磁场热处理的 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体磁损耗作用增大, 而介电损耗作用减弱。

3) 经磁场热处理后, $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 粉体反射率最小值从普通热处理粉体的 -14 dB 降到 -24.3 dB, $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体反射率最小值从普通热处理粉体的 -30.5 dB 降到 -48 dB。

4) 磁场热处理使 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{82.36}\text{B}_{5.88}$ 和 $\text{Nd}_{11.76}\text{Fe}_{77.36}\text{Cr}_5\text{B}_{5.88}$ 粉体的吸波带宽变窄。

REFERENCES

- [1] 连利仙, 刘颖, 李军, 高升吉, 涂铭旌. 磁场热处理对纳米复相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 永磁体磁性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2085-2089.
LIAN Li-xian, LIU Ying, LI Jun, GAO Sheng-ji, TU Ming-jing. Effect of magnetic-field heat treatment on magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocrystalline permanent magnets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12): 2085-2089.
- [2] JI Q G, GU B X, TANG S L, DU Y W. Effect of magnetic heat-treatment on magnetic properties and microstructure of $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{B}_6\text{In}_x(x=0, 1)$ nanocomposite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 257: 146-150.
- [3] POTAPOV N N, LIBMAN M A. Regulating the phase transformations in magnetically hard alloys on heat treatment in a magnetic field[J]. Steel in Translation, 2009, 39(5): 437-439.
- [4] MA T Y, ZHANG C S, ZHANG P, YAN M. Effect of magnetic annealing on magnetostrictive performance of a $\langle 110 \rangle$ oriented crystal $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322(14): 1889-1893.
- [5] ZHAO Y B, QIAN M, CHEN S P, HSU T Y. Effect of magnetic heat treatment on the magnetically-induced strain in a polycrystalline Ni_2MnGa alloy[J]. Materials Science Forum, 2002, 394/395: 557-560.
- [6] FARJAMI S, YASUI M, FUKUDA T, KAKESHITA T. Selected formation of a variant in L10-type CoPt realized by ordering heat treatment under a magnetic field[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(10): 811-814.
- [7] GHASEMI A, HOSSIENPOUR A, MORISAKO A, SAATCHI A, SALEHI M. Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 302(2): 429-435.
- [8] LIU J H, MA T Y, TONG H, LUO W, YAN M. Electromagnetic wave absorption properties of flaky Fe-Ti-Si-Al nanocrystalline

- composites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322(8): 940–944.
- [9] YUSOFF A N, ABDULLAH M H. Microwave electromagnetic and absorption properties of some LiZn ferrites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 269(2): 271–280.
- [10] LIMA U R, NASAR M C, NASAR R S, REZENDE M C, ARAUJO J H. Ni-Zn nanoferrite for radar-absorbing material[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(10): 1666–1670.
- [11] ZHOU Y, QIU T, FENG Y B. Effect of flattening on the microwave electromagnetic properties of FeSi microwave absorbing materials[J]. *Electronic Components and Materials*, 2010, 29(4): 31–33.
- [12] 廖立兵, 李国武. X射线衍射方法与应用[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 113–115.
- LIAO Li-bing, LI Guo-wu. X-ray diffraction method and application[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 113–115.
- [13] HIROAKI K, TERUNOBU M, MASATO S, KEIICHI K. Coercivity enhancements by high-magnetic-field annealing in sintered Nd-Fe-B magnets[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(21): 4230–4232.
- [14] 廖绍彬. 铁磁学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 41–88.
- LIAO Shao-bin. Ferromagnetic science (Next volume)[M]. Beijing: Science Press, 1988: 41–88.
- [15] 吕瑞涛, 康飞宇, 韦进全, 顾家琳, 王昆林, 吴德海. 填充 α -Fe碳纳米管的电磁性能研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(1): 23–28.
- LÜ Rui-Tao, KANG Fei-yu, WEI Jin-quan, GU Jia-lin, WANG Kun-lin, WU De-hai. Electromagnetic property of α -Fe filled carbon nanotubes[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(1): 23–28.

(编辑 李艳红)