



研磨介质对片状羰基铁结构及电磁性能的影响

高芳乾^a, 赵素玲^{a, b}

(武汉理工大学 a. 材料复合新技术国家重点实验室, b. 材料研究与测试中心, 湖北 武汉 430070)

摘要:分别以直径为 6、1.5 mm 的 ZrO_2 磨球作为搅拌磨研磨介质制备片状羰基铁, 对比研究这两种磨球对制备片状羰基铁的结构及电磁性能的影响。结果表明:采用直径为 6 mm 的 ZrO_2 磨球所制备的羰基铁粉颗粒具有片状结构;而采用直径为 1.5 mm 的 ZrO_2 磨球制备的羰基铁粉颗粒形状不规则,表面粗糙。研磨 24 h 时,采用直径为 6 mm 的 ZrO_2 磨球所制备片状羰基铁粉微波吸收材料在 2~18 GHz 频段的反射率超过 -15 dB 的带宽为 5 GHz,最大反射率为 -30 dB。

关键词:羰基铁粉;研磨介质;结构;电磁参数

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)04-0029-03

Influence of Milling Medium on Structure and Electromagnetic Properties of Flaky Carbonyl Iron Particles

Gao Fangqian^a, Zhao Suling^{a, b}

(a. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, b. Center for Material Research and Testing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The structure and electromagnetic properties of flaky carbonyl iron particles prepared by stirred milling with ZrO_2 balls of diameter 6, 1.5 mm as milling medium respectively, were studied. The results showed that the carbonyl iron particles obtained by stirred milling with ZrO_2 balls of diameter 6 mm were flaky, and the particles obtained by stirred milling with ZrO_2 balls of diameter 1.5 mm were irregular with rough surface. When the stirred milling time reached 24 h, the microwave absorbing materials containing the flaky carbonyl iron particles obtained by stirred milling with ZrO_2 balls of diameter 6 mm exhibited a reflection loss more than -15 dB in the 13~18 GHz frequency range with a maximal peak of -30 dB.

Key words: carbonyl iron powder; milling medium; structure; electromagnetic parameter

在科学技术飞速发展的今天,各种高科技电子产品的应用,给人们的生活带来了极大的便利,但由电磁

辐射造成的污染和干扰也越来越严重。为了避免电磁辐射带来的危害,吸波材料的研究日益受到人们的重视。吸波材料在人体的健康防护、消除各种电子设备的电磁干扰、隐私信息保密等许多方面已经正在发挥着越来越重要的作用^[1-4]。在吸波剂领域,片状羰基铁粉因具有高磁导率、高温稳定性、价格低廉等优点而日益受到人们的关注^[5]。目前片状结构材料的制备方法主要为机械微加工^[6-7]。搅拌磨作为一种常用的机械微加工方式因其工艺简单、效率高、适合大规模生产而被广泛应用。本文中利用搅拌磨制备具有片状结构的羰基铁粉,对比研究两种不同尺寸的研磨介质对片状羰基铁粉的结构与电磁性能的影响。

1 实验部分

原料:羰基铁粉,陕西兴化化学股份有限公司生产,粒径 1~5 μm ;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂公司。

采用 QHJM-6 型超细搅拌磨机,工作频率为 10 Hz,球料质量比为 40:1。分别采用直径 6、1.5 mm 的 ZrO_2 球(以下分别用 A、B 表示)作为研磨介质,无水乙醇为分散介质,羰基铁粉在室温下研磨不同时间后,用磁分离收集所制备的样品,自然干燥 10 h,保存。

利用 S-4800 型场发射扫描电镜(SEM)对样品进行形貌分析;将磨好的羰基铁粉与环氧树脂按体积比 30:70 混合均匀,浇铸、固化并压制制成同轴环形样品,外径为 7 mm,内径为 3 mm,厚度为 2~3 mm。利用 Agilent N 2503A 型矢量网络分析仪(VNA)测量同轴样品在 2~18 GHz 波段内的复磁导率 μ_r 和复介电常数 ϵ_r 。其反射率 ρ_{RL} 由下式计算:

$$\rho_{RL} = 20 \lg \left| (Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0) \right|,$$

$$Z_{in} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh(j2\pi f d (\mu_r \epsilon_r)^{1/2} / c),$$

式中: f 为电磁波的频率; d 为吸波涂层的厚度; c 为光速; Z_0 为真空阻抗; Z_{in} 为吸波涂层的输入阻抗。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为分别采用两种不同大小 ZrO_2 球作研磨介

收稿日期: 2011-04-12。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目, 编号: 2006AA03A209。

第一作者简介: 高芳乾(1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事电磁功能材料的研究。E-mail: gangfangqian@whut.edu.cn。

通信作者: 赵素玲(1972-), 女, 硕士, 副研究员, 从事材料的研究与测试工作。电话: 027-87645920, E-mail: zhaosl@whut.edu.cn。

质在搅拌磨研磨 12、24 h 所得羰基铁粉的扫描电镜图像。其中, A1、A2 分别为 6 mm ZrO_2 球为介质研磨 12、24 h 的样品, B1、B2 为 1.5 mm ZrO_2 球研磨 12、24 h 的样品。可以看出: 使用直径为 6 mm 的 ZrO_2 球搅拌磨 12 h 时, 大部分颗粒已经片状化; 当搅拌磨至 24 h 时, 颗粒已经完全片状化并且边沿出现了明显破碎。而使用直径为 1.5 mm 的 ZrO_2 球研磨 12 h 时, 颗粒破碎为不规则结构, 表面粗糙; 当研磨至 24 h 时, 部分颗粒出现片状化, 表面变得更加粗糙。因此, 使

用直径为 1.5 mm 的 ZrO_2 球作为搅拌磨研磨介质并不能制备出片状结构羰基铁粉, 而使用直径为 6 mm 的 ZrO_2 球作为研磨介质则可以。分析原因, 对于同材质的磨球, 较大尺寸的磨球冲击作用相对较强, 研磨作用相对较弱, 而较小尺寸的磨球冲击作用弱, 研磨作用强^[8]。直径为 6 mm 的磨球相对较大, 单个球所具有的能量较大, 对颗粒的碰撞冲击作用更强, 因此更容易使球形原料羰基铁颗粒发生形变, 产生片状化。而直径为 1.5 mm 的磨球, 单个球所具有的能量较小, 对颗粒的碰撞冲击作用较弱, 不足以使颗粒发生显著形变而实现片状化, 只是起研磨作用, 摩擦颗粒, 使颗粒表面被剥落, 所以表面变得粗糙, 形貌变得不规则, 而并不能使颗粒实现片状化。同时, 磨球直径越小, 磨球间的空隙越小, 越容易与颗粒发生研磨作用。

2.2 微波电磁参数

图 2 为分别采用两种不同大小 ZrO_2 球作研磨介质在搅拌磨研磨 24 h 所得羰基铁粉的微波电磁参数与频率的关系图。可以看到: 样品 A2 的磁导率实部 μ' 在 2~6 GHz 比样品 B2 的磁导率实部 μ' 高, 在 6~18 GHz 比样品 B2 的磁导率实部 μ' 低。这是因为样品 A2 颗粒为片状结构, 具有大的形状各项异性, 可以突破 Snoek 极限。另外, 其片厚约为 0.3 μm , 低于羰基铁的趋肤深度 (1 μm)^[9]。因此, A2 样品具有高的磁导率实部初始值和高的磁导率虚部。样品 A2 的介电常数实部 ε' 和虚部 ε'' 则都高于样品 B2。这可以解释为 A2 样品为片状结构, 表面积增大, 界面极化增强, 片状颗粒与片状颗粒更容易搭接在一起形成导电网络^[10], 所

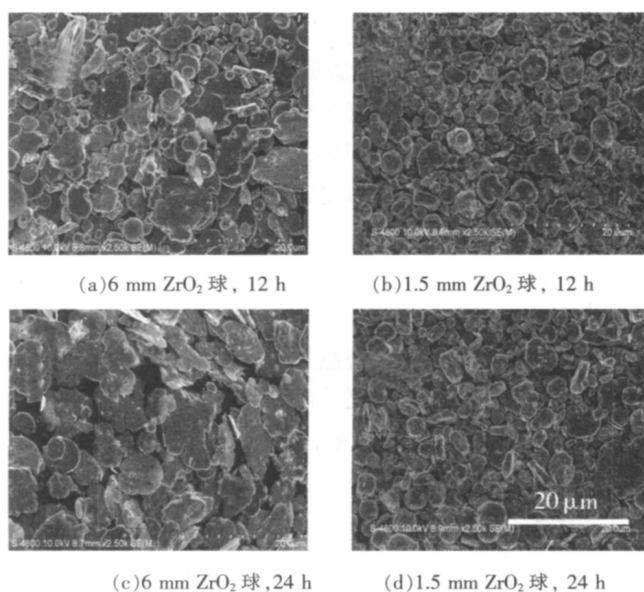


图 1 搅拌磨研磨羰基铁粉的扫描电镜图像

Fig.1 SEM images of carbonyl iron particles prepared by stirred milling

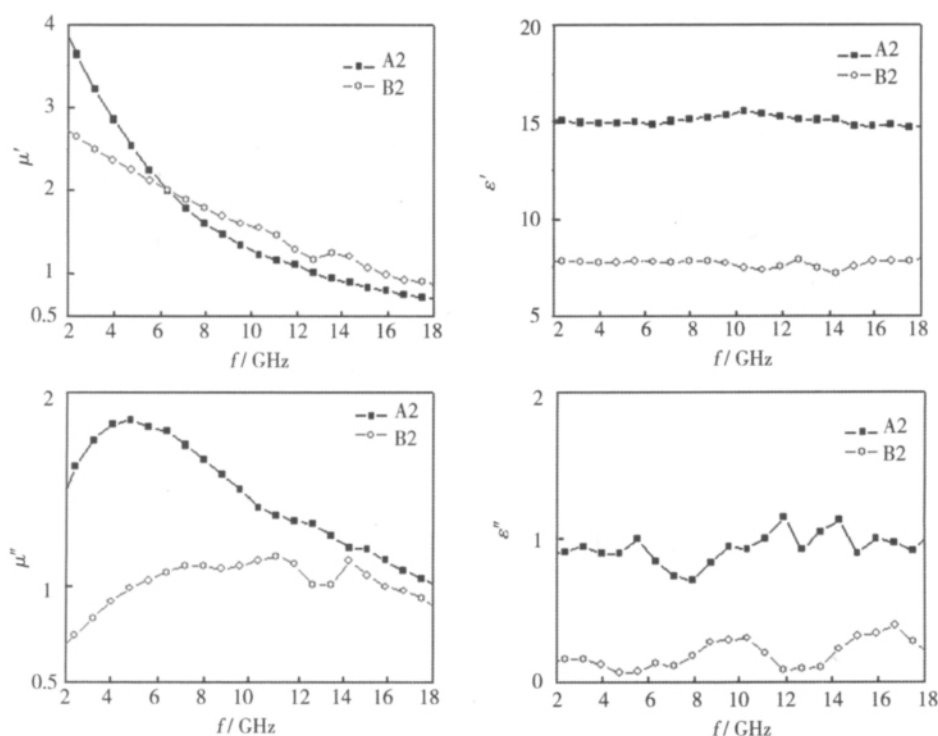


图 2 搅拌磨研磨羰基铁粉的微波电磁参数与频率的关系曲线

Fig.2 Curves of electromagnetic parameters vs frequency of carbonyl iron particles prepared by stirred milling

以具有更高的介电常数实部 ε' 和虚部 ε'' 。

图3为羰基铁粉样品A2、B2的 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值与频率关系曲线。一般来说,磁性物质的微波磁损耗主要来源于^[11]: 1)磁滞; 2)畴壁共振,主要发生在低频; 3)自然共振; 4)涡流损耗。涡流损耗对于磁导率虚部 μ'' 的贡献可表示为^[12]:

$$\mu'' = \frac{2}{3} \pi \mu_0 (\mu')^2 d^2 f \sigma,$$

式中: μ_0 是真空磁导率; d 是粉体颗粒厚度; σ 是电导率。

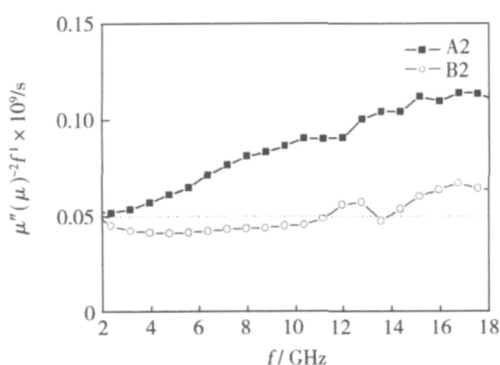


图3 羰基铁粉的 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值与频率关系曲线

Fig.3 Values of $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ of carbonyl iron particles vs frequency

当涡流损耗为磁损耗主要来源时, $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值随着频率的改变而保持基本不变(趋肤效应准则)。由图3可以看出: B2样品的 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值保持在 0.05×10^{-9} s左右,说明B2样品在测试频段的磁损耗主要是涡流损耗,因为纯铁的趋肤深度在该频段约为 $1 \mu\text{m}$,而B2样品为不规则颗粒,其颗粒粒径大部分仍在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,大于铁的趋肤深度。A2样品的 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值随着频率的增加而逐渐增加,说明对于具有片状结构的A2样品,涡流损耗并不是其主要的磁损耗形式,磁损耗主要来源于自然共振。

2.3 吸波性能分析

图4为羰基铁粉A2、B2分别与环氧树脂(样品体积分数为14%)组成的微波吸收材料(厚度为1.7 mm)的反射率随频率的变化曲线。可以看到:在2~18 GHz波段,以6 mm ZrO_2 球作为研磨介质研磨24 h所得样品A2组成的吸波材料的反射率超过-15 dB的带宽为13~18 GHz,损耗峰值为-30 dB;而以1.5 mm ZrO_2 球作为研磨介质所得样品B2组成的吸波材料的反射率均在-15 dB线之上。可见,A2样品的吸波性能明显好于B2样品。这是因为A2样品为片状结构,具有更高的磁导率实部和虚部,有利于微波吸收。而B2样品为不规则结构,其磁导率实部和虚部都相对较低,所以吸波性能较差。

3 结论

1) 研磨介质尺寸对搅拌磨制备片状羰基铁粉的

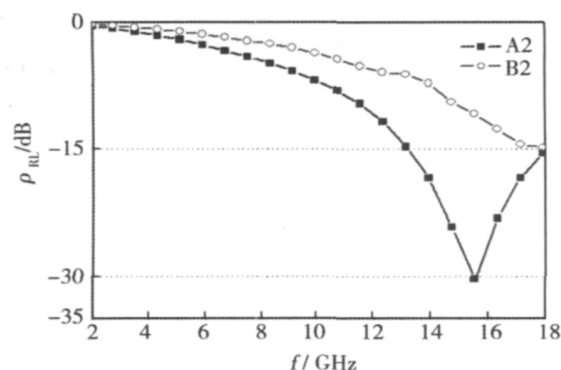


图4 含羰基铁粉的微波吸收材料的反射损耗曲线

Fig.4 Curves of reflection loss vs frequency for microwave absorbing materials with carbonyl iron particles

结构具有重要影响。采用直径为6 mm的 ZrO_2 磨球制备的样品为片状结构;而采用直径为1.5 mm的 ZrO_2 磨球制备的样品则为不规则结构且表面粗糙。

2)以片状羰基铁粉组成的环氧树脂基复合材料在体积分数为14%、厚度为1.7 mm时,反射率超过-15 dB的带宽为5 GHz,最大反射率为-30 dB。

参考文献(References):

- [1] 刘顺华, 郭辉进. 电磁屏蔽与吸波材料[J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3): 213-217
- [2] 邱琴, 张曼清, 张雄. 电磁吸波材料研究进展[J]. 电子元件与材料, 2009, 28: 78-81
- [3] 李丽光, 李文远. 建筑吸波材料的研究现状及应用前景[J]. 新材料产业, 2010, 12: 32-36
- [4] 张雄, 习志臻. 建筑吸波材料及其开发利用前景[J]. 建筑材料学报, 2003, 6: 72-75
- [5] 董德明, 官建国, 王维, 等. 环氧树脂修饰微米片状Fe粉的制备与电磁性能[J]. 金属学报, 2009, 45: 1141-1145
- [6] WANG X, GONG R, LI P, et al. Effects of aspect ratio and particle size on the microwave properties of Fe-Cr-Si-Al alloy flakes[J]. Mater Sci Eng: A, 2007, 466: 178-182
- [7] DENG L J, ZHOU P H, XIE J L, et al. Characterization and microwave resonance in nanocrystalline FeCoNi flake composite[J]. J Appl Phys, 2007, 101: 103916
- [8] 方莹, 张少明, 刘剑华. 搅拌磨制备超细粉体粉磨工艺的研究[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(6): 14-17
- [9] SUGIMOTO S, MAEDA T, BOOK D, et al. GHz microwave absorption of a fine α -Fe structure produced by the disproportionation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ in hydrogen[J]. J Alloys Compd, 2002, 330: 301-306
- [10] FAN X A, GUAN J G, WANG W, et al. Morphology evolution, magnetic and microwave absorption properties of nano/submicrometre iron particles obtained at different reduced temperatures[J]. J Phys D: Appl Phys, 2009, 42D: 075006
- [11] WEN F S, QIAO L, ZHOU D, et al. Influence of shape anisotropy on microwave complex permeability in carbonyl iron flakes/epoxy resin composites[J]. Chinese Phys B, 2008, 17: 2263-2267
- [12] WU M Z, ZHANG Y, HUI D S, et al. Microwave magnetic properties of $\text{Co}_{30}/\text{SiO}_2$ nanoparticles[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80: 4404-4408