



烧结温度和升温速率对铁氧体粉体粒径的影响

李颖, 赵华, 李本涛, 黄辉, 毛如增

(中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031)

摘要: 采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备尖晶石型铁氧体粉体, 通过扫描电子显微镜和粒度分析仪表征产物的粒径大小, 研究烧结温度和升温速率对铁氧体粒径的影响。结果表明: 多步升温的方式更有利于形成粒径小且均匀的铁氧体粉体, 得到的产物粒径约为 300 nm; 随着烧结温度的升高, 铁氧体颗粒的粒径呈先减小后增大的趋势, 850 °C 为最佳烧结温度, 适用于制备颗粒均匀、粒径小的尖晶石型铁氧体粉体。

关键词: 铁氧体; 粒度; 烧结温度; 升温速率

中图分类号: O614.8 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2015)02-0047-04

Influence of Sintering Temperature and Heating Rate on Particle Size of Ferrite

LI Ying, ZHAO Hua, LI Bentao, HUANG Hui, MAO Ruzeng

(China Norinco Group Corporation Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Spinel ferrite powders were prepared by citrate sol-gel method. The influence of sintering temperature and heating rate on particle size of ferrite was characterized by SEM and particle size analyzer. The results show that the multi-step temperature programmed mode is propitious to form ferrite powders with small size and high uniformity. The particle size of the product is about 300 nm. With the increase of temperature, the granularity of spinel ferrite decreases and then increases. The best sintering temperature is 850 °C. It is suggested that multi-step heating is suitable for preparation of spinel ferrite powders with fine granularity and small particle size.

Keywords: ferrite; granularity; sintering temperature; heating rate

铁氧体材料具有电阻率高, 在高频时磁导率较大, 以及来源广泛、价格低廉等特点, 因此成为一种优良的军用吸波材料, 广泛应用于吸收雷达微波、减少电磁波对信号的干扰和保护人体免受微波辐射的侵害等方面。目前, 国内外的研究热点主要集中在铁氧体化学成分研究、纳米铁氧体的制备研究以及制备工艺对吸波性能的影响研究 3 个方面^[1-3]。研究表明, 传

统的铁氧体吸波频带狭窄, 可以通过改变颗粒尺寸, 制备超细铁氧体粉体, 改变其电磁性能^[4-5], 或者通过改变铁氧体的化学成分将不同晶系铁氧体混合, 以及通过表面处理等技术提高铁氧体的吸波性能。张晏清等^[6]采用溶胶-凝胶法在缓慢升温的条件下, 制得颗粒粒径约为 50 nm 的钡铁氧体, 并证实随着颗粒粒径的减小, 钡铁氧体对电磁波的吸收频率范围加宽, 吸收能力增强。

对铁氧体材料来说, 颗粒大小对吸波作用的影响与制备工艺紧密相关。一般铁氧体粉体制备的主要方法有溶胶-凝胶法、化学共沉淀法、微乳液法、自蔓延高温合成法和球磨烧结法等, 这些方法得到的铁氧体颗粒需要高温烧结, 常出现颗粒烧结成块的现象, 分散性不好, 因此, 要得到晶粒小而均匀的铁氧体粉体, 就必须在烧结时严格控制烧结温度、烧结时间和升温速率, 同时保证铁氧体固相反应完全和抑制巨晶形成的至关重要的因素。

扫描电子显微镜多用于观察、比较产物的形貌结构, 是表征粉体颗粒粒度和均匀度的十分有效的手段。本文中利用扫描电镜和激光粒度测量仪对溶胶-凝胶法制备的铁氧体的形貌、粒度进行表征, 通过改变烧结工艺条件, 制备不同粒度的铁氧体粉体, 研究升温速率、烧结时间和烧结温度对铁氧体粒径变化的影响。

1 实验

1.1 仪器与试剂

主要仪器包括: SYP 型玻璃恒温水浴, 河南省巩义市英峪予华仪器厂; MP230 型酸度计, 德国 Mettler 公司; 101A-1E 型电热鼓风干燥箱, 上海实验仪器有限公司; AB204-N 型电子天平, 德国 Mettler 公司; PYRO 型微波马弗炉, 美国 Milestone 公司; Quant200 型扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司, 工作电压为 20 kV, 放大倍数为 200~1 000; D/max-A 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司, Cu 靶, K α 射线, 波长为 0.154 2 nm, 工作电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速率为 8 (°)/min;

收稿日期: 2014-04-20, 修回日期: 2014-06-08。

第一作者简介: 李颖 (1983—), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事无机金属标准物质的研究。E-mail: liying-0427@163.com。

Mastersizer2000 型激光粒度测量仪, 英国 Malvern 公司; 石英槽, 山东大学玻璃仪器厂, 尺寸为 11 cm×14 cm×6 cm。

主要试剂包括硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸锌、硝酸锰、氨水、柠檬酸等, 均为分析纯。

1.2 样品制备

按照铁氧体化学计量比称取硝酸铁、硝酸锰、柠檬酸等原材料, 置于 5 000 mL 烧杯中, 加入一定量的蒸馏水溶解, 用氨水调节溶液 pH 为 7~8, 在 90 °C 水浴中加热、搅拌至液体为黏稠的胶体状, 其间每 30 min 调节一次 pH, 使溶液 pH 保持在 7~8, 整个加热过程持续 4~5 h。将制得的胶体放在石英槽中, 于 120 °C 烘箱中干燥 4 h, 然后置于微波马弗炉中, 按照预设的升温程序烧结样品, 制成铁氧体粉体。

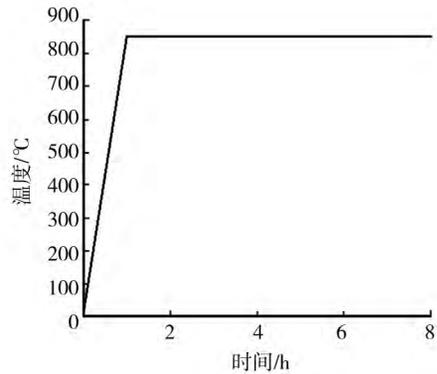
2 结果与讨论

2.1 升温速率对铁氧体粒径的影响

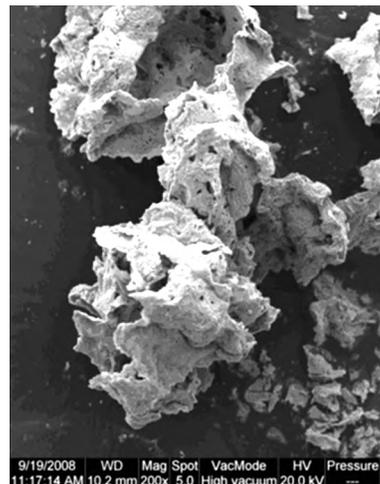
铁氧体的烧结过程是一个物理和化学变化的结合过程, 升温过程大致分为 3 个阶段: 0~200 °C 为凝胶干燥阶段, 在此温度范围内, 凝胶中多余的水分和氨水被除去; 200~600 °C 为凝胶分解灰化阶段, 在该阶段, 柠檬酸盐络合物被加热分解, C、H、N 以及部分 O 以气体的形式被分解释放; 600~850 °C 为成型阶段, 生成各种形态的铁氧体产物; 因此, 升温过程对铁氧体的粒度起着决定性作用。

升温速率是控制铁氧体粒径的主要因素, 利用微波马弗炉进行烧结, 具有高效、节能、无污染等特点, 越来越受到重视。在烧结时间为 8 h、烧结温度为 850 °C 的条件下, 以不同的升温速率为预设程序, 制备的铁氧体粉体的形貌和粒径均有明显差别, 3 种控温方式的升温速率曲线和制成的铁氧体的扫描电镜 (SEM) 图像如图 1—3 所示。

由图 1 可知, 当烧结程序为在 1 h 内迅速升温至 850 °C 然后保温 7 h 时, 制得的铁氧体颗粒粗大, 形状不规则, 呈团聚状态, 粒径为几百微米。当烧结程序分为 2 步, 第 1 步, 在 2 h 内升温至 400 °C, 保温 2 h, 第 2 步, 在 2 h 内由 400 °C 升温至 850 °C, 再保温 2 h, 此时制得的铁氧体颗粒较小, 大小比较均匀, 如图 2 所示。由此可知, 分步升温比快速升温得到的产物颗粒小而均匀, 原因是铁氧体凝胶在烘箱中 120 °C 下干燥 4 h, 已基本完成了第 1 阶段的脱水, 所以在微波马弗炉中的烧结过程主要是灰化成型过程。如果升温速率过大, 一方面温度的剧烈变化会严重影响铁氧体产物的粒径和均匀度; 另一方面, 凝胶迅速分解, 会产生大量的气体和烟雾, 导致铁氧体产物部分随气体排到炉外, 造成损失。由此可知, 适当减小升温速率, 延长各



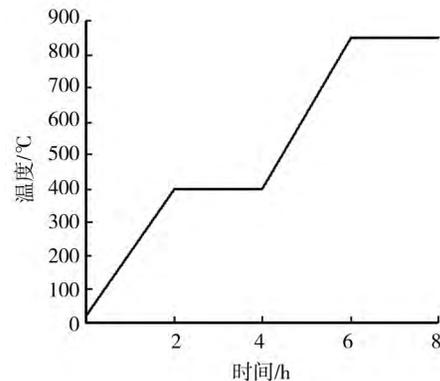
(a) 升温速率曲线



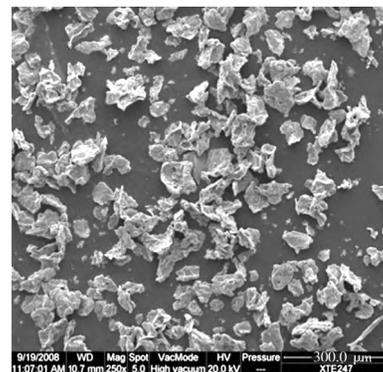
(b) 扫描电镜图像 (放大倍数为 200)

图 1 一步升温速率曲线与制成的铁氧体的扫描电镜图像

Fig. 1 One-step heating rate curve and SEM image of ferrite



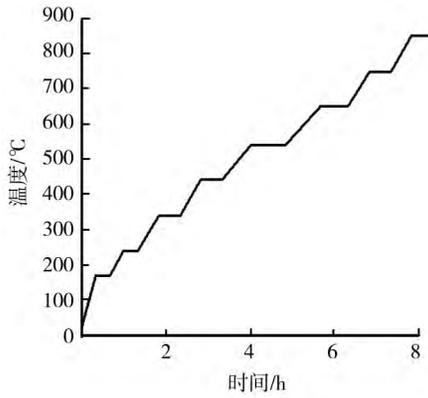
(a) 升温速率曲线



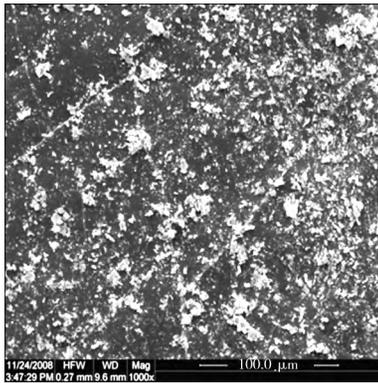
(b) 扫描电镜图像

图 2 两步升温速率曲线与制成的铁氧体的扫描电镜图像

Fig. 2 Two-step heating rate curve and SEM image of ferrite



(a) 升温速率曲线



(b) 扫描电镜图像

图 3 多步升温速率曲线与制成的铁氧体的扫描电镜图像

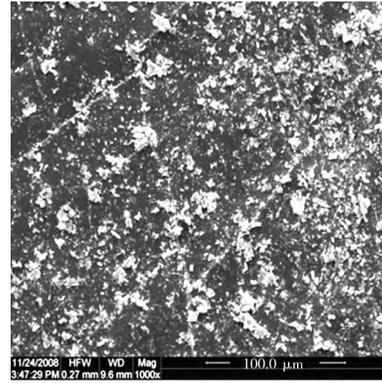
Fig. 3 Multi-step heating rate curve and SEM image of ferrite

温度梯度的保温时间,可以保证铁氧体粒径较小,样品更均匀。为了进一步细化铁氧体制备过程的多步升温程序,选择每 20~40 min 升温约 100 °C,保温约 30 min,最终达到 850 °C,制得的铁氧体的粒径可达到 300 nm,如图 3 所示。

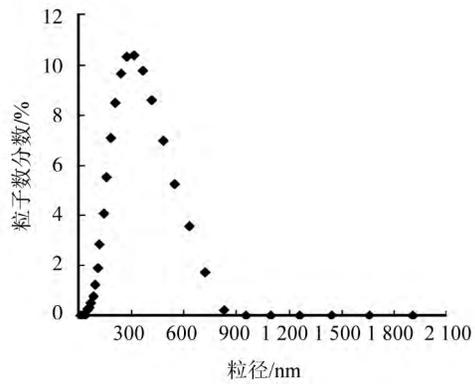
通过对以上不同升温速率所制备的铁氧体粉体的 SEM 分析可以看出,升温速率越小,产物的粒径越小,样品的均匀度也越好,因此,多步升温程序更适合铁氧体粉体的制备。

2.2 烧结温度对铁氧体粒径的影响

铁氧体由凝胶形成粉体的过程,不仅与升温方式有关,也与最终烧结温度有关。研究^[7]表明,柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备铁氧体的最低烧结温度为 800 °C,低于该温度样品烧结不完全,但是如果温度过高,有可能造成样品或部分元素的损失,因此在烧结温度为 850、1 000 °C 时(其他条件相同)分别制备铁氧体,所得产物的 SEM 图像和粒径分布如图 4、5 所示。可以看出,烧结温度 850 °C 时,产物的粒径约为 300 nm,当烧结温度升高到 1 000 °C 时,产物的粒径约为 100 μm,表明烧结温度越高,生成的铁氧体粉体的粒度越大,原因可能是:1) 随着反应温度的升高,颗粒的表面能量增大,导致粒径增大;2) 温度过高可能引起颗粒之间



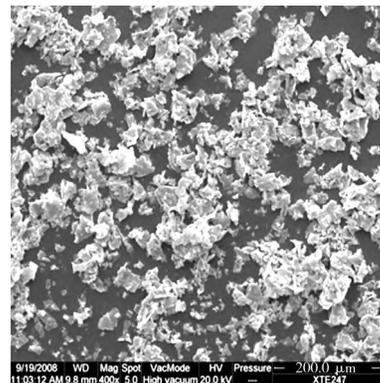
(a) 扫描电镜图像



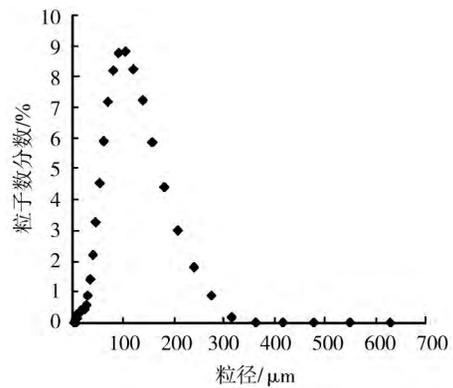
(b) 粒径分布

图 4 850 °C 烧结的铁氧体的扫描电镜图像和粒径分布

Fig. 4 SEM image and particle size distribution of ferrite sintered at 850 °C



(a) 扫描电镜图像



(b) 粒径分布

图 5 1 000 °C 烧结的铁氧体的扫描电镜图像和粒径分布

Fig. 5 SEM image and particle size distribution of ferrite sintered at 1 000 °C

碰撞加剧,导致团聚的可能性增加,粒径增大。由此可知,在制备过程中不能选择过高的烧结温度,850 ℃对于制备颗粒均匀、粒度小的尖晶石型铁氧体粉体是适宜的。

2.3 物相分析

采用 X 射线衍射仪对制备的铁氧体进行分析,试样的 X 射线衍射(XRD)谱图如图 6 所示。可以看出,在衍射角 2θ 为 30.22、33.56、35.64、49.62、54.09、62.59°处分别出现 6 个明显的衍射峰,与标准卡比较可知,试样的物相主要为四氧化三铁,晶型为尖晶石型结构。

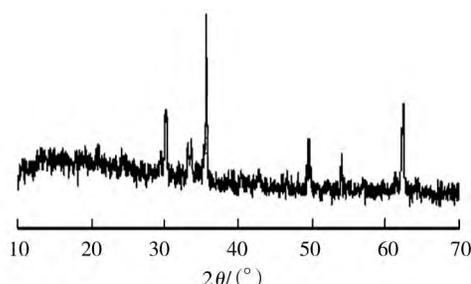


图 6 铁氧体的 X 射线衍射谱图

Fig. 6 XRD pattern of ferrite

3 结论

1)采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备尖晶石型铁氧体粉体,烧结温度和升温速率对产物的粒径有很大

的影响。

2)通过扫描电镜观察和粒度分析仪测定,当烧结温度为 850 ℃,控温方式为多步升温时,制得的铁氧体颗粒粒径为 300 nm,均匀度较好,效果优于其他烧结温度和控温方式。

参考文献(References):

- [1] YEON H. Microwave absorbing properties of NiZn-ferrite synthesized from waste iron oxide catalyst[J]. Materials Letters, 2006, 60: 3277-3280.
- [2] RYU B H, CHANG H, CHOI Y M, et al. Preparation of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles by coprecipitation method[J]. Phys Stat Sol, 2004, 201 (8): 1855-1858.
- [3] JANGHORBAN K, SHOKROLLAHI H. Influence of V_2O_5 addition on the grain growth and magnetic properties of Mn-Zn high permeability ferrites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 308 (2): 238-242.
- [4] TOPALI C, HARRIS E A. Particle-size dependence of modulated microwave absorption in powdered BiSrCaCuO superconductors [J]. Physica: C: Superconductivity, 1995, 246 (1/2): 104-112.
- [5] 车仁超, 李永清, 陈朝晖, 等. 钴铁氧体微粉的化学法制备工艺及其吸波性能[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29 (6): 46-48.
- [6] 张曼清, 张雄. 钡铁氧体的颗粒粒径与吸波性能研究[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2006, 34 (2): 225-228.
- [7] HUTLOVA A, NIZNANSKY D, REHSRINGER J L, et al. High coercive field for nanoparticles of CoFe_2O_4 in amorphous silica sol-gel [J]. Advanced Materials, 2003, 15 (19): 1622-1625.

浙江力普被认定为国家高新技术企业

日前,中国粉体技术的领航者——浙江力普粉碎设备有限公司凭借产品的优良品质和特色技术优势,被认定为国家高新技术企业,成为我国粉碎设备行业屈指可数的国家高新技术企业之一。

浙江力普粉碎设备有限公司以专利特色技术构建产品链,积极打造粉碎设备行业名牌产品,成效显著。公司立足自身拥有的粉碎设备特色技术领域优势,构筑专利产品技术链,以特色优势专利产品成功抢占粉碎设备高端市场,被绍兴市科技局、经信委认定为“2014 年绍兴市专利示范企业”。公司开发的纳米级碳酸钙粉碎成套生产线能耗低、噪声小,其解聚后的纳米碳酸钙的粒径分布均匀。核心技术已申请 7 项国家专利保护,处于国内领先水平。整条生产线集粉碎、分级、集料、除尘于一体,处于封闭状态下完成,不产生粉尘污染,清洁环保,实现纳米钙的规模化生产,使碳酸钙产业向纳米级转型升级提供了技术装备支撑。石墨粉碎球化生产线凭借其独有的多项专利技术,所加工的石墨微粉精度更好,振实密度高,球形度理想,产品成品率高,粒度集中,耗能降低 20%左右,达到了国际领先水平,成为日本、巴西等外商的长期战略合作伙伴。公司开发的黄原胶、瓜尔胶专用粉碎生产线,根据客户的要求,提供专业的粉碎单元解决方案。目前,黄原胶、瓜尔胶专用粉碎生产线已在新疆、甘肃、内蒙古、山东、河北、河南、黑龙江、上海、江苏等国内著名的黄原胶、瓜尔胶生产企业普遍采用,深受好评,成为业内的佼佼者。

公司在精制棉粉碎设备领域拥有多项专利及科技成果。“高效纤维素剪切粉碎机”实现纤维素醚化反应后的干燥粉碎一步完成,为我国纤维素粉体行业提供了一种技术国际领先的超细纤维粉碎设备。“短纤维粉碎机”具有剪切作用效率高,单位能耗小,具有优异的节能减排效果。“精制棉粉碎成套生产线”集打散、检测、粉碎、集料、除尘于一体,能实现精制棉制备纤维素的规模化生产并有效的集尘,适合于绒状、絮状棉纤维及纤维素醚类产品(如精制棉、棉麻、光纤、芳纶、涤纶等)的超细粉碎。目前,该生产线与纤维素成品粉碎机、湿粉碎机 3 项产品已经在纤维素行业中广泛应用,为国内整个纤维素行业的发展发挥了重要作用。

(丁文)

浙江力普咨询热线: 13806745288 13606577969

传 真: 0575-83152666

网 站: <http://www.zjleap.com/>

E-mail: zjleap@163.com