

Al 含量对 MnAl 粉体微波吸收特性的影响

林培豪, 杨 涛, 朱保华, 潘顺康, 刘 焯

(桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用高能球磨和热处理工艺制备了 MnAl 合金粉体, 使用 SEM、XRD 和网络矢量分析仪研究 Al 含量对 MnAl 合金粉体组织结构和微波吸收特性的影响。结果表明: 随 Al 含量的增加, MnAl 合金粉体中 $Al_{0.89}Mn_{1.11}$ 、 β -Mn 和 Al_2Mn_3 含量降低、 Al_8Mn_5 含量升高, 使粉体磁损耗和介电损耗增加、共振频率向低频移动、吸收峰数增加。吸波层厚度为 2.0 mm 时, $Mn_{40}Al_{60}$ 样品在 12.2 GHz 频率处有最大吸收峰, 其反射率最小值为 -26.5 dB, 具有较好的频宽效果。MnAl 粉体对电磁波的吸波机理包括吸波涂层内的损耗以及前后界面反射电磁波在前界面处的干涉损耗。

关键词: MnAl 合金; 吸波材料; 高能球磨; 电磁参数

中图分类号: TM25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2449-05

隐身技术已经在飞机、导弹、舰艇、战车、坦克等多种兵器中得到了广泛的应用, 成为军事现代化不可缺少的高新技术, 而微波吸收材料是隐身技术中前沿课题之一, 其作用是最大限度地减少或消除雷达电磁波对目标物体的探测特性^[1-3]。另外, 随着当代电子技术的发展, 微波作为信息传播的重要载体, 对人类健康的危害作用也日益突出。同时复杂的电磁环境也导致了电磁波干扰及电磁兼容等问题。传统的电磁屏蔽日显不足, 而吸收电磁波是一种有效防护措施, 因此微波吸收材料的应用范围已逐渐拓宽至民用领域^[4]。由此可见, 开展微波吸收材料研究无论是在军事还是民用方面都有着深远的意义。其中磁性微波吸收材料因其具有吸波性能优异、工艺流程简单等特点, 在隐身技术中占有着重要的地位^[5-8]。如何在特定频段范围得到重量轻、厚度薄、温度稳定性和耐腐蚀性好、吸收能力强的材料, 对于磁性微波吸收材料应用有着重要的意义。

MnAl 合金用于制作永磁材料时加工困难、加工成本昂贵, 不利于在工业中推广^[9-11]。但由于该合金具有重量轻, 温度稳定性和耐腐蚀性好等特点^[12], 通过选择合适的合金成分和材料加工工艺, 有可能会成为性能较好的磁性微波吸收材料。本实验主要研究 Al 含量对 MnAl 粉体微波吸收特性的影响。

1 实 验

将纯度均 $\geq 99.50\%$ 的 Mn、Al 金属, 按 $Mn_{100-x}Al_x$

($x=35, 45, 55, 60$)分子式的化学计量比配料, 为弥补 Mn、Al 在熔炼过程中的烧损, 配料时多加 5 % (原子分数) 的 Mn、12% (原子分数) 的 Al。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 3~4 次。将熔炼好的铸锭在氩气保护下进行 1050 °C, 24 h 的均匀化处理。将得到的合金锭破碎成颗粒度小于 0.5 mm 的粗粉, 在乙醇做保护剂的情况下, 按氧化锆球与粗粉质量比 15:1, 转速为 300 r/min 的实验条件, 用 QM-ISP 行星球磨机对合金粗粉球磨 12 h, 然后在大气下进行 400 °C 回火处理。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行相结构分析, 利用 SM-5610LV 型扫描电子显微镜进行显微组织观察。将处理好的 MnAl 粉体与石蜡按 30:70 (体积比) 的比例混合, 制成外径和内径分别为 7 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 频段的复数磁导率和复数介电常数, 每隔 0.08 GHz 测量一次数据。利用公式^[13]:

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

计算出单层吸波材料的反射率 R 。式中 ϵ_r 、 μ_r 和 d 分别为吸波材料的复数介电常数、复数磁导率和厚度, 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。

收稿日期: 2014-10-15

基金项目: 广西自然科学基金(2013GXNSFAA019295); 国家自然科学基金(51361007)

作者简介: 林培豪, 男, 1957 年生, 研究员, 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-2291434, E-mail: gllph2002@163.com

2 结果与分析

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为不同成分 MnAl 粉体的 XRD 图谱。从图中可见, $Mn_{65}Al_{35}$ 粉体主要由 $Al_{0.89}Mn_{1.11}$ 、 Al_2Mn_3 和 β -Mn 相组成, $Mn_{55}Al_{45}$ 粉体主要由 Al_2Mn_3 和 Al_8Mn_5 相组成, $Mn_{55}Al_{45}$ 粉体中 Al_2Mn_3 含量比 $Mn_{65}Al_{35}$ 粉体的少。 $Mn_{45}Al_{55}$ 和 $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体的相组成均为单相 Al_8Mn_5 。

2.2 样品的 SEM 观察

图 2 是不同成分 MnAl 粉体的扫描电镜照片。从图中可见, 所有成分粉体颗粒均为多角形颗粒, $Mn_{65}Al_{35}$ 粉体的颗粒最大, 粒径达到 $10\ \mu m$ 左右, $Mn_{55}Al_{45}$ 粉体的平均颗粒度约 $1.8\ \mu m$, $Mn_{45}Al_{55}$ 粉体和 $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体的平均颗粒度均约 $1.3\ \mu m$ 。

2.3 样品的电磁参数及吸波性能

图 3 是不同成分 MnAl 粉体在 $2\sim 18\ GHz$ 频段内的复数介电常数。从图中可知, 随 Al 含量的增加, MnAl 粉体的复数介电常数实部 ϵ' 降低, 这可能主要以随 Al 含量的增加, MnAl 粉体的组成相相数减少, 微观组织变均匀, 使激活能升高有关。 $Mn_{65}Al_{35}$ 粉体复

数介电常数虚部 ϵ'' 约在 $10\ GHz$ 频率处开始出现共振峰。 $Mn_{55}Al_{45}$ 粉体由于 β -Mn 相的消失和 Al_2Mn_3 含量减少, 使组织均匀性增加、激活能升高, 导致复数介电常数虚部 ϵ'' 开始出现共振峰频率向低频方向移动到约 $8.8\ GHz$ 。 $Mn_{45}Al_{55}$ 粉体只有单相 Al_8Mn_5 存在, 而且 Al 比 Mn 有较大的电导率, 这些均可使高 Al 含量的 $Mn_{45}Al_{55}$ 粉体电导率增大, 还有, $Mn_{45}Al_{55}$ 粉体颗粒变细使激活能降低, 电导率增大和激活能降低会导致粉体复数介电常数虚部 ϵ'' 开始出现共振峰频率向高频方向移动到约 $9.8\ GHz$ 。由于 $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体成分接近单相 Al_8Mn_5 成分, 自由能会降低得更低, 组织结构变得更稳定, 进一步增大了激活能, 使粉体复数介电常数虚部 ϵ'' 开始出现共振峰频率向低频方向移动到约 $8.4\ GHz$ [14]。

图 4 是不同成分 MnAl 粉体在 $2\sim 18\ GHz$ 频段内的复数磁导率。从图中可知, 随 Al 含量的增加, MnAl 粉体的复数磁导率实部 μ' 增大, 这可能主要与随 Al 含量的增加, 粉体中亚稳定磁性相 $Al_{0.89}Mn_{1.11}$ 、反铁磁性相 β -Mn、 Al_2Mn_3 逐渐减少和消失, 而顺磁性相 Al_8Mn_5 逐渐增多, 使磁晶各向异性常数逐渐减小有关。 $Mn_{65}Al_{35}$ 粉体复数磁导率虚部 μ'' 约在 $10\ GHz$ 频率处开始出现共振峰, $Mn_{55}Al_{45}$ 粉体由于亚稳定磁性相 $Al_{0.89}Mn_{1.11}$ 和反铁磁性相 β -Mn 消失, 反铁磁性相 Al_2Mn_3 含量减少, 顺磁性相 Al_8Mn_5 的形成, 粉体的磁晶各向异性常数随之减小, 使复数磁导率虚部 μ'' 开始出现共振峰频率向低频移动到约 $8.8\ GHz$ [11]。 $Mn_{45}Al_{55}$ 粉体可能由于颗粒细化, 降低了粉体饱和和磁化强度, 使粉体复数磁导率虚部 μ'' 开始出现共振峰频率升高到约 $9.5\ GHz$ 。随着 Al 含量的进一步增加, 成分接近 Al_8Mn_5 时, 粉体的顺磁性会变得更强烈, 磁晶各向异性常数也会随之而变得更小, 使粉体的复数磁导率虚部 μ'' 开始出现共振峰频率向低频移动到约 $9.0\ GHz$ [14,15]。

从对粉体复数介电常数虚部 ϵ'' 和复数磁导率虚部 μ'' 的分析可以看出, 随 Al 含量增加, MnAl 合金粉体的复数介电常数虚部 ϵ'' 和复数磁导率虚部 μ'' 开始出现共振峰频率变化规律基本相同, 均为先降低、后增加、再降低, 并向低频方向移动。 $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体具有最大的复数介电常数虚部 ϵ'' 共振峰值 (约 18.8), 由于介电损耗与复数介电常数虚部 ϵ'' 值成正比, 所以 $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体对电磁波介电损耗也是最大的。在所有的粉体中, $Mn_{65}Al_{35}$ 粉体的复数磁导率虚部 μ'' 共振峰值最小 (约 0.6), 随 Al 含量的增加, 粉体复数磁导率虚部 μ'' 共振峰值升高, $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体具有最大的复数磁导率虚部 μ'' 共振峰值 (约 3.8), 由于磁损耗与复数

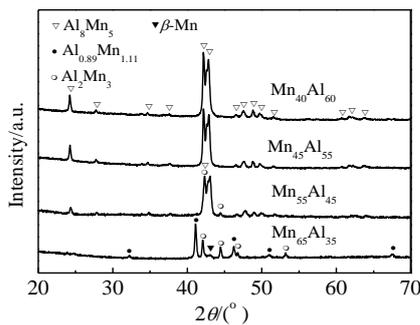


图 1 不同成分 MnAl 粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MnAl powder with different compositions

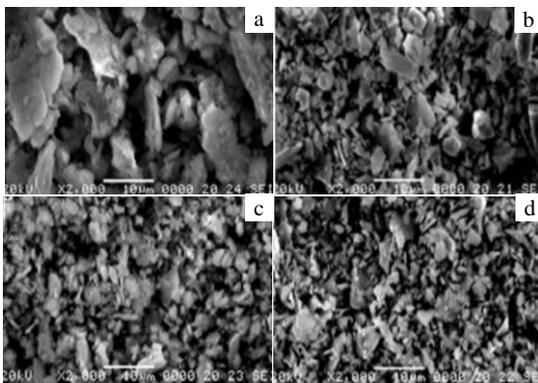


图 2 不同成分 MnAl 粉体的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of MnAl powder with different compositions: (a) $Mn_{65}Al_{35}$, (b) $Mn_{55}Al_{45}$, (c) $Mn_{45}Al_{55}$, and (d) $Mn_{40}Al_{60}$

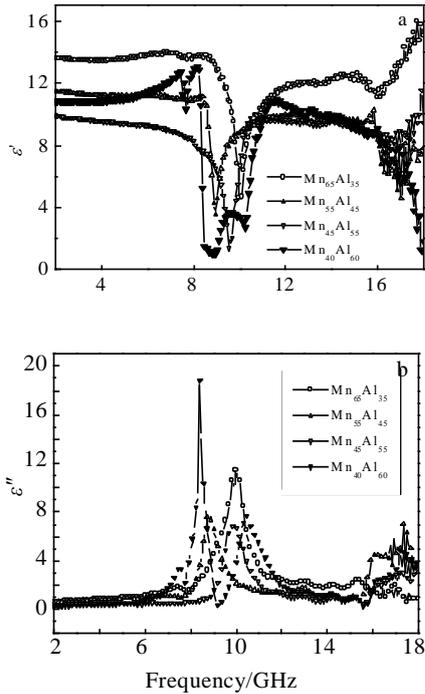


图 3 不同成分 MnAl 粉体的复数介电常数

Fig.3 Complex permittivity of MnAl powder with different compositions: (a) ϵ' and (b) ϵ''

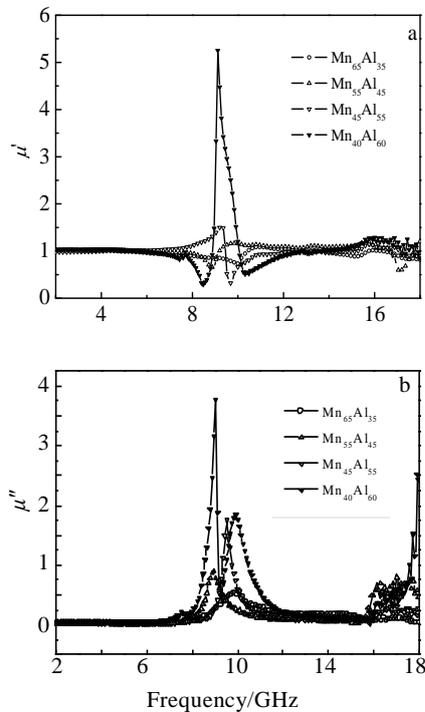


图 4 不同成分 MnAl 粉体的复数磁导率

Fig.4 Complex permeability of MnAl powder with different compositions: (a) μ' and (b) μ''

磁导率虚部 μ'' 值成正比关系, 也就是说 $Mn_{65}Al_{35}$ 粉体对电磁波磁损耗最小、 $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体对电磁波磁损耗最大^[14]。

利用式(1)分别计算出吸波材料厚度 d 为 2.0 mm 时不同成分 MnAl 粉体在 6~18 GHz 频段内的反射率, 如图 5 所示。从图中可以看出, $Mn_{65}Al_{35}$ 粉体有 2 个吸收峰, 在 11.3 GHz 频率处有最大吸收峰, 其反射率最小值约为 -17.5 dB (吸收率为 98%), 吸收率为 90% 的频宽约为 1.6 GHz; $Mn_{55}Al_{45}$ 粉体有 2 个吸收峰, 在 11.3 GHz 频率处有最大吸收峰, 其反射率最小值约为 -11.5 dB (吸收率为 93%), 吸收率为 90% 的频宽约为 3.0 GHz; $Mn_{45}Al_{55}$ 粉体有 3 个吸收峰, 在 11.7 GHz 频率处有最大吸收峰, 其反射率最小值约为 -13 dB (吸收率为 95%), 在 9.4~12.7 GHz 频段内有 2 个吸收率大于 90% 的吸收峰; $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体有 4 个吸收峰, 在 12.2 GHz 频率处有最大吸收峰, 其反射率最小值约为 -26.5 dB (吸收率为 99.7%), 在 8.7~18 GHz 频段内有 4 个吸收率大于 90% 的吸收峰, 呈现出较好的频宽效果。

2.4 MnAl 合金粉体的吸波机理

图 6 是不同成分 MnAl 粉体的损耗因子 $tg\delta$ ($tg\delta = tg\delta_E + tg\delta_M$, $tg\delta_E$ 为介电损耗角正切、 $tg\delta_M$ 为磁损耗角正切)。从图中可见, 粉体损耗因子 $tg\delta$ 的峰值频率随成分的变化规律与反射峰频率随成分的变化规律基本相同, 随 Al 含量的增加峰值频率向低频移动。在 15.5~18 GHz 频段, 粉体损耗因子 $tg\delta$ 随 Al 含量的增加增大, 而粉体反射率随 Al 含量的增加而降低, 即粉体对电磁波的损耗增加, 粉体对电磁波的反射率会降低。

图 7 是不同厚度 $Mn_{40}Al_{60}$ 粉体的反射率, 从图中可以看出, 当吸波材料厚度 d 从 1.5 mm 增加到 3 mm 时, 粉体第 1 个反射峰频率从约 8.9 GHz 逐渐降到约 7.6 GHz, 粉体第 3 个反射峰频率从约 14.6 GHz 逐渐降到约 9.7 GHz, 由此可见, 粉体反射峰频率随材料厚度

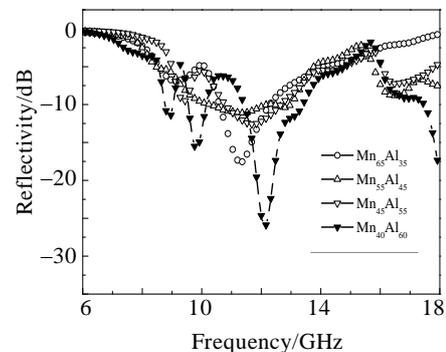


图 5 不同成分 MnAl 粉体的反射率

Fig.5 Reflectivity of MnAl powder with different compositions

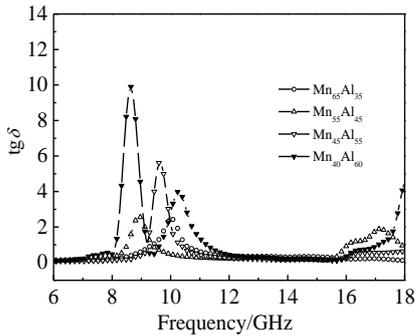


图 6 不同成分 MnAl 粉体的损耗因子

Fig.6 Loss factor of MnAl powder with different compositions

的增加向低频移动。反射率最小值随材料厚度的增加先降低后增加，材料厚度为 2 mm 时反射率最小值达到最小约为 -26.5 dB (吸收率为 99.7%)。经计算在反射率最小值的峰值频率处的相对输入阻抗 $Z=|Z_{in}/Z_0|=1.1$ (Z_0 为空气阻抗, Z_{in} 粉体的输入阻抗), 粉体对电磁波将近达到了完全损耗, 但 $|\epsilon_r/\mu_r|=13.2$ 。说明吸波涂层前后界面的反射波在前界面处存在干涉损耗^[16]。

从以上的分析可知, MnAl 粉体对电磁波的吸波机理与粉体内的电磁波损耗和吸波涂层前后界面反射电磁波在前界面处的干涉损耗有关。加大粉体内电磁波损耗, 有利于粉体对电磁波的吸收, 并使吸收频率向低频移动。粉体涂层对电磁波的干涉损耗有一个最佳的匹配厚度, 在此匹配厚度粉体对电磁波的反射率最低。

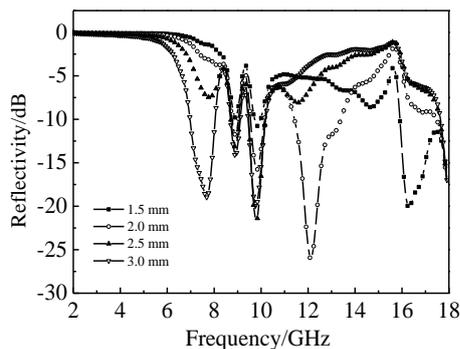


图 7 不同厚度 Mn₄₀Al₆₀ 粉体的反射率

Fig.7 Reflectivity of Mn₄₀Al₆₀ powder with different thickness

3 结 论

1) Mn₆₅Al₃₅ 粉体主要由 Al_{0.89}Mn_{1.11}、Al₂Mn₃ 和 β-Mn 相组成, Mn₅₅Al₄₅ 粉体主要由 Al₂Mn₃ 和 Al₈Mn₅ 相组成。Mn₄₅Al₅₅ 和 Mn₄₀Al₆₀ 粉体的相组成均为单相 Al₈Mn₅。

2) 增加 Al 含量, 有利于 MnAl 粉体的复介电常数虚部 ϵ'' 和复磁导率虚部 μ'' 开始出现共振峰的频率向低频方向移动。

3) 随 Al 含量的增加, MnAl 粉体最大磁损耗增加, Mn₄₀Al₆₀ 粉体具有最大的磁损耗和介电损耗。

4) 在 6~18 GHz 频段内, 随 Al 含量的增加, MnAl 粉体吸收峰数增加, Mn₄₀Al₆₀ 样品厚度为 2 mm 时, 在 12.2 GHz 频率处有最大吸收峰, 其反射率最小值为 -26.5 dB (吸收率为 99.7%), 在 8.7~18 GHz 频段内有 4 个吸收率大于 90% 的吸收峰, 具有较好的频宽效果。

5) MnAl 粉体对电磁波的吸波机理与粉体内的电磁波损耗和吸波涂层前后界面反射电磁波在前界面处的干涉损耗有关。

参考文献 Reference

- [1] Zhang Jian(张 健), Zhang Wenyan(张文彦), Xi Zhengping(奚正平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 504
- [2] Tang Enling(唐恩凌), Wang Chong(王 崇). *Winged Missiles Journal*(飞航导弹)[J], 2009, 3: 57
- [3] Qiu Qin(邱 琴), Zhang Yanqing(张晏清), Zhang Xiong(张雄). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2009, 28(8): 78
- [4] Wang Shenghao(王生浩), Wen Feng(文 峰), Hao Wanjun(郝万军) et al. *Environmental Science and Technology*(环境科学与技术)[J], 2006, 29(12): 96
- [5] Deng Longjiang(邓龙江), Zhou Peihang(周佩珩), Weng Xiaolong(翁小龙). *Functional Materials Information*(功能材料信息)[J], 2005(4): 8
- [6] Sharma R, Agarwala R C, Agarwala V. *Materials Letters*[J], 2008, 62(16): 2233
- [7] Meena R S, Bhattacharya S, Chatterjee R. *Materials Science and Engineering B*[J], 2010, 171(1-3): 133
- [8] Apesteguy J C, Damiani A, Giovanni D D et al. *Physica B*[J], 2009, 404(18): 2713
- [9] Fazakas E, Varga L K, Mazaleyrat F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 434-435: 611
- [10] Zeng Q, Baker I, Cuia J B et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 308: 214
- [11] Obi O, Burns L, Chen Y J et al. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2013, 49(7): 3372
- [12] Yang Yingshan(杨膺善), Han Junde(韩俊德). *The Magnetic Body Manual, Middl Volume*(磁性体手册, 中册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 162
- [13] Lü Ruitao(吕瑞涛), Kang Feiyu(康飞宇), Wei Jinquan(韦进)

- 全) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报) [J], 2008, 23(1): 23
- [14] Liao Shaobin(廖绍彬). *Ferromagnetic Science (Next Volume)* (铁磁学-下册) [M]. Beijing: Science Press, 1988: 3
- [15] Liu Ansheng(刘安生). *Two Element Alloy State Atlas*(二元合金状态图集) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 36
- [16] Yi Haibo(伊海波). *Thesis for Doctorate*(博士论文) [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012: 44

Effect of Al Content on Microwave Absorbing Properties of MnAl Powder

Lin Peihao, Yang Tao, Zhu Baohua, Pan Shunkang, Liu Ye
(Guilin University of Electronic Science and Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The MnAl alloy powder was prepared by high-energy ball milling and heat treatment process. Effect of Al content on the microstructure and microwave absorbing properties of MnAl powder were investigated with the help of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and network vector analyzer. The results show that with the increase of Al content, $Al_{0.89}Mn_{1.11}$, β -Mn and Al_2Mn_3 contents in MnAl alloy powder decrease while the Al_8Mn_3 content increases; as a result, the powder magnetic loss and dielectric loss increase, resonance frequency moves to the low frequency, and more absorption peaks appear. When absorbing layer thickness is 2.0 mm, the $Mn_{40}Al_{60}$ sample has a maximum absorption peak at 12.2 GHz frequency, the reflectivity minimum is -26.5 dB, showing a better bandwidth effect. MnAl powder absorbing mechanism of electromagnetic wave includes the electromagnetic loss in the inner of the absorber and the interference loss between the reflection waves from the back interface and the front interface.

Key word: MnAl alloy; absorbing material; high-energy ball-milling; electromagnetic parameters

Corresponding author: Lin Peihao, Researcher, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Science and Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-2291434, E-mail: glph2002@163.com