

FeSiAl 软磁合金空心微珠的微观结构控制及其低频吸波性能

王建江¹, 蔡旭东², 温晋华¹, 许宝才¹

(1. 陆军工程大学, 河北 石家庄 050003)

(2. 63983 部队, 江苏 无锡 214035)

摘 要: 为了获得轻质、低频、高效吸波剂, 采用自反应淬熄法, 分别以 Fe+Si+Al、Fe+Si+Al+KNO₃ 为反应体系制备了 FeSiAl 软磁合金空心微珠, 通过 SEM、XRD、矢网分析仪等手段研究了 KNO₃ 对其密度、形貌、相组成和低频吸波性能的影响。结果表明, 未加 KNO₃ 时, 反应难以进行, 淬熄产物由球形颗粒、类球形颗粒、不规则颗粒和片状颗粒组成, 物相主要为 Fe、Si、Al 及部分 Fe_{0.9}Si_{0.1}, 未生成 FeSiAl 合金, 基本无吸波性能; 添加 KNO₃ 后, 反应体系的淬熄产物主要为空心微珠, 粒径分布均匀, 物相由 Fe₃Si_{0.5}Al_{0.5}、Fe₃Si_{0.7}Al_{0.3}、Fe_{0.9}Si_{0.1} 和 Fe 组成, 获得了 FeSiAl 合金, 在 5 mm 吸波剂厚度条件下, 吸波试样最低反射率达-22.1 dB, 吸收峰值对应频率为 7.0 GHz, 低于-10 dB 的有效吸收频带为 5.1~8.4 GHz, 带宽达 3.3 GHz。KNO₃ 分解反应所产生的高放热量和大量气体是促使反应温度升高、反应产物熔融、目标产物形成、成球率和空心率提高及低频吸波性能显著改善的根本原因。和机械合金化法制备的片状 FeSiAl 软磁合金相比, 自反应淬熄法制备的 FeSiAl 空心微珠的低频吸波频带有效拓宽, 同时材料的密度降低了 38%, 有效实现了新型低频吸波材料“薄、宽、轻、强”的特点。

关键词: KNO₃; 软磁合金; FeSiAl; 空心微珠; 低频吸波; 自反应淬熄法

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3072-08

随着电子信息技术的发展, 电磁辐射对现代武器装备的生存及作战能力影响不断增大^[1,2], 为了提高武器装备在复杂电磁场环境中的生存能力, 需要大力发展隐身技术。在隐身技术中, 开发雷达波吸收材料是一种重要的手段^[3]。然而, 各国研究资金和人力资源主要集中于高频吸波材料(8~20 GHz)的研发上, 而对 8 GHz 以下的低频吸波材料的研究则相对缺乏, 这使得对大波长低频段电磁波屏蔽材料的需求日益高涨。

软磁合金粉吸收剂成分简单, 具有微波磁导率高、温度性能好、涡流损耗小和匹配厚度薄(毫米级)等优点, 作为低频段电磁波吸收剂具有良好的应用前景^[4]。软磁合金包括 FeSiAl 合金、AlNiCo 合金、FeSiAlCr 合金和 FeCoB 合金等, 其中 FeSiAl 合金材料饱和磁化强度较高, 同样体积的材料, 其金属磁性能远高于铁氧体, 对低频段微波表现出良好的吸收性能^[5]。FeSiAl 合金在某一组成点(Sendust 合金成分, 具备良好的软磁性能^[6])附近, 磁晶各向异性 and 磁性收缩系数接近于 0, 故而展现出优异的软磁特性。

Feng 等^[7]采用球磨法制备了 FeSiAl 软磁合金微粉, 并研究了球磨工艺和表面氧化处理对该材料吸波性能的影响, 发现经过球磨和表面氧化处理后, 该复合材料在 4 mm 厚度时, 最低反射率可达-39.67 dB, 频点为 1.4 GHz, 通过调控吸波材料的厚度, 可以在 0.73~3.94 GHz 低频范围实现对电磁波的有效吸收(反射率 $R < -10$ dB)。Zhang 等^[8]也证实了这一点, 他发现表面改性可以降低介电常数, 从而有效提高 FeSiAl 复合材料在 GHz 范围的吸波性能。

目前各国众多学者参与了吸波材料的轻质化研究, 其中制备纳米材料是实现吸波材料轻质化的重要手段之一: Cao 等^[9]制备了磁性能良好的 Fe₃O₄/多层碳纳米管复合吸波材料, 多层碳纳米管的存在显著降低了复合材料的密度; Yang 等^[10]采用化学沉积和氧化的方法将环状 NiO 纳米线覆盖于 SiC 颗粒上, 获得了轻质耐高温复合吸波材料。

然而, 关于 FeSiAl 软磁合金的轻质化制备却鲜有研究, 其密度大的特点限制了在低频吸波领域的应用。

收稿日期: 2017-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(51172282); 河北省自然科学基金(E2015506011); 武器装备预研基金(9140A12040211JB34)

作者简介: 王建江, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 陆军工程大学石家庄校区先进材料研究所, 河北 石家庄 050003, 电话: 0311-87994005, E-mail: jianjiang_w@163.com

本研究采用自反应淬熄法制备了具有空心结构的 FeSiAl 软磁合金, 解决了传统 FeSiAl 材料密度大、涂层厚等问题, 获得了“薄、轻、宽、强”的新型低频吸波材料。

1 实验

1.1 原料与团聚粉制备工艺

以 Fe 粉、Si 粉、Al 粉为原料, 基于自反应淬熄技术^[1]燃烧合成 FeSiAl 软磁合金, 以 Sendust 合金为目标进行成分设计, 即 Fe:Si:Al=85:9.6:5.4, 反应过程见式 (1):



做 2 组实验, 一组不加 KNO_3 氧化剂, 一组加入 20% (质量分数, 下同) KNO_3 氧化剂, 进行对比研究。

采用改进的两次球磨-胶黏前驱法制备自反应淬熄用团聚粉, 制备工艺如下: 首先将 Fe 粉、Si 粉和 Al 粉 (另一组添加 20% KNO_3) 按式 (1) 所示配比混合并加入 20% 蔗糖后, 置于 ND7-1L 行星式球磨机中干磨 6 h, 使合金和蔗糖颗粒充分破碎; 然后将混合物料转移至湿法球磨罐中, 以无水乙醇为介质球磨 6 h 后取出置于搅拌器中, 再加入 10% 环氧树脂搅拌 2 h 后取出; 最后经烘干、碳化 (200 °C)、粉碎、筛分制成 2 组粒径在 43~62 μm 范围的含能团聚粉, 并采用自反应淬熄制备 FeSiAl 软磁合金空心微珠。

1.2 自反应淬熄法制备 FeSiAl 空心微珠

自反应淬熄法制备 FeSiAl 软磁合金空心微珠的原理如图 1 所示。将按式 (1) 配制的团聚粉引入火焰喷枪的氧乙炔火焰场中进行加热, 使其发生自蔓延高温合成 (SHS) 反应, 在反应放热与高温氧乙炔火焰 (约 3500 K) 的双重作用下而产生的高温将反应产物熔融并形成熔滴, 熔滴中含有团聚粉中有机物、氧化剂等高温燃烧产生的大量气体, 将这样的熔滴喷射入蒸馏水中实现快速冷却淬熄, 使熔滴中的气体来不及逸出而保留, 最终形成原位合成、具有空心结构的微珠。实验中选用改制的 D_{III} 型火焰喷枪, 送粉气为氩气, 送粉量约为 15 g/min, 淬熄距离为 500 mm, 喷射火焰采用氧乙炔微碳化焰, 设定气/粉质量流率比 (G/C 比) 为 9。

1.3 分析与测试

用 VEGA\XMU 型扫描电子显微镜 (SEM) 对空心微珠的形貌进行观察。用 X Pert Pro PANalytical X 射线衍射仪 (XRD) 对空心微珠的物相进行分析, 扫描步长 0.05°, 扫描角度为 10°~80°。采用阿基米德法测试空心微珠及其对应实体材料的密度。采用 Beckman Coulter LS13-320 激光粒度仪测量空心微珠

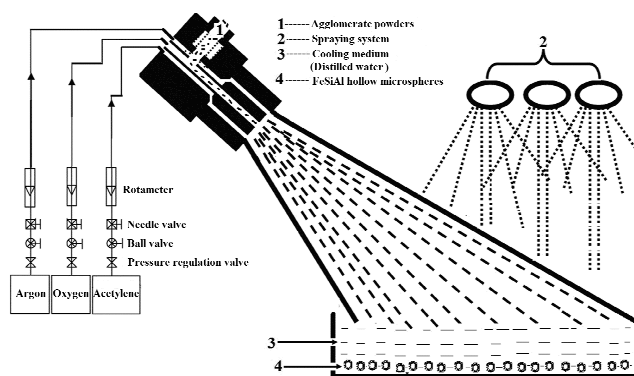


图 1 自反应淬熄法制备 FeSiAl 软磁合金空心微珠原理图

Fig.1 Principle diagram for preparation of FeSiAl magnetically soft alloy hollow microspheres by self-reactive quenching technique

粒径。将 FeSiAl 空心微珠与石蜡按质量比 3:2 均匀混合后, 用模压法压制成外径 7 mm、内径 3.04 mm、厚度 3 mm 的环形试样, 采用 Agilent-N5242A 型矢量网络分析仪测试电磁参数, 应用 matlab 8.0 编程计算反射率曲线, 进而分析其吸波性能。反射率的计算公式如式 (2) 所示:

$$R = 20 \lg \left| \frac{1 - \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh(-j2\pi f_0 d \sqrt{\mu\varepsilon})}{1 + \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh(-j2\pi f_0 d \sqrt{\mu\varepsilon})} \right| \quad (2)$$

式中: d 是介质层 (吸波材料) 的厚度, f_0 是电磁波的频率, ε 、 μ 分别代表介质层的复介电常数 ($\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$) 和复磁导率 ($\mu = \mu' - j\mu''$)。

测试样品中石蜡固体的复介电常数虚部和复磁导率虚部都为 0, 在复合材料中仅起到基体和粘接剂的作用, 对电磁参数测试影响甚微。

2 结果与分析

2.1 FeSiAl 空心微珠的微观结构

图 2a~2c 分别为未加 KNO_3 时淬熄产物放大 70 倍、150 倍和 1500 倍的 SEM 图。由图 2b 可知, 淬熄产物主要由 4 类颗粒组成: 球形颗粒 (箭头 1 所示)、类球形颗粒 (箭头 2 所示)、不规则颗粒 (箭头 3 所示) 和规则片状颗粒 (箭头 4 所示)。球形颗粒分布基本均匀, 粒径在 30~50 μm , 类球形颗粒主要为椭球型; 不规则颗粒大小不均, 既有大块不规则颗粒, 也有小粒径颗粒; 少部分呈现片状结构。由图 2c 可知, 球形颗粒呈空心结构, 壁厚约 5 μm 。总体看来, 淬熄产物中空心微珠比例较低, 绝大部分为不规则颗粒。

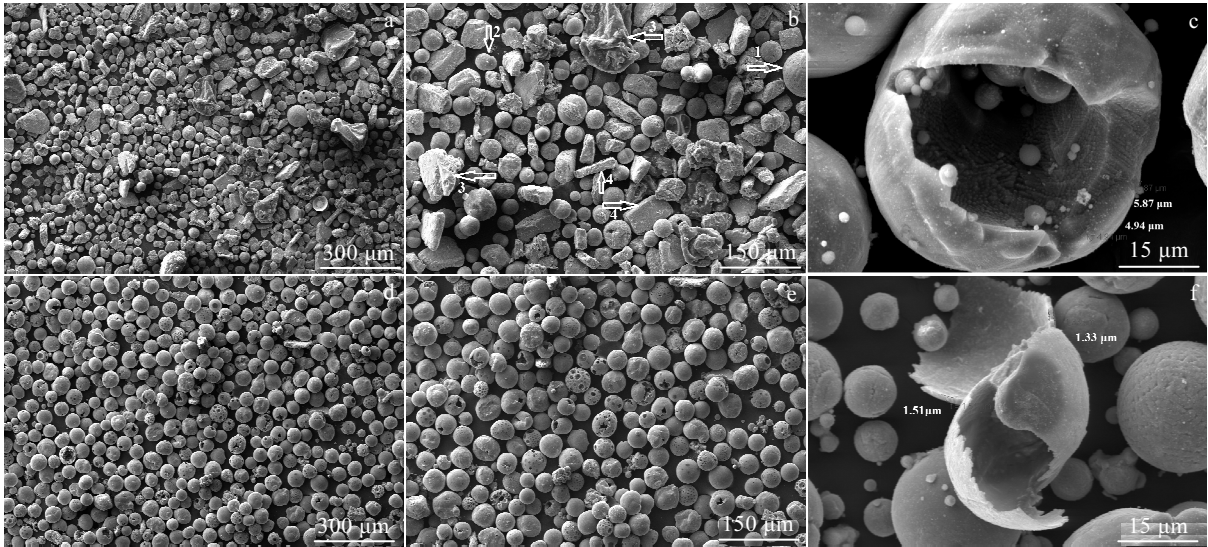


图 2 未加和添加 KNO₃ 时自反应淬熄法制备的 FeSiAl 合金空心微珠 SEM 照片

Fig.2 SEM images of FeSiAl alloy hollow microspheres prepared by self-reactive quenching technique without (a~c) and with (d~f) KNO₃ addition

图 2d~2f 为添加 20% KNO₃ 后淬熄产物的 SEM 照片。由图可知，产物基本为球形空心微珠，粒径分布均匀。测得空心微珠的平均粒径为 40 μm，主要分布在 30~50 μm。加入 KNO₃ 后，FeSiAl 空心微珠的厚度明显变薄，由图 2f 可知，该开口空心微珠壁厚远远小于粒径，且出现了大量多孔状空心微珠（见图 2e），微珠表面存在大量将破未破和已破的球壁区域，可见添加 KNO₃ 时空心微珠的壁厚远小于未加 KNO₃ 时。

采用阿基米德法测试 2 组淬熄产物的密度，得到如表 1 所示的数据。由表 1 可知，和工业用 FeSiAl 合金相比，加入 KNO₃ 前后，FeSiAl 空心微珠密度均有所降低，且加入 KNO₃ 后密度更低（降低了 38%），这主要是因为加入 KNO₃ 后产物成球率明显提高，空心微珠的比例显著增多所致。

图 3 为添加 KNO₃ 前后淬熄产物的 XRD 图谱。由图 3a 可知，未加 KNO₃ 时，淬熄产物中含有大量未反应的 Fe 粉、Si 粉和 Al 粉，以及部分 Fe_{0.9}Si_{0.1} 相。说明未加 KNO₃ 时，式（1）的自蔓延高温合成反应难以

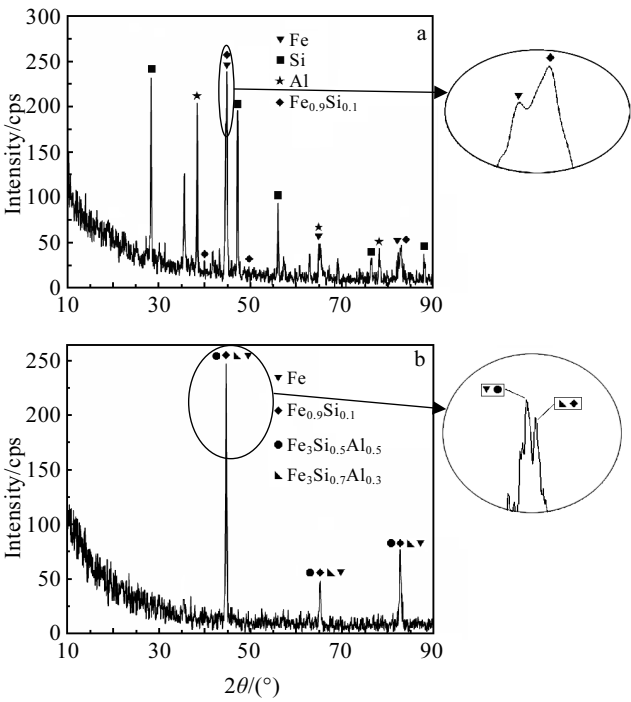


图 3 未加和添加 KNO₃ 后 FeSiAl 软磁合金空心微珠的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of FeSiAl magnetically soft alloy microspheres without (a) and with (b) KNO₃ addition

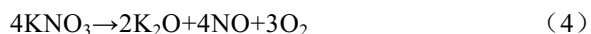
表 1 加入 KNO₃ 前后 FeSiAl 软磁合金空心微珠的密度

Table 1 Density of FeSiAl magnetically soft alloy hollow microspheres before and after adding KNO₃

Sample	Density/g·cm ⁻³
Sendust FeSiAl soft alloy	4.2
FeSiAl soft alloy hollow microspheres prepared by Fe+Si+Al	3.5
FeSiAl soft alloy hollow microspheres prepared by Fe+Si+Al+KNO ₃	2.6

进行，产物中仅出现了部分 Fe_{0.9}Si_{0.1} 相，而未出现目标产物 FeSiAl 合金相。

由图 3b 可知, 添加 KNO_3 后淬熄产物相组成为 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 、和 Fe , KNO_3 按式 (3)、(4) 发生分解并通过溶解-过滤-烘干的方式去除, 因而 XRD 图谱中不含 K 的化合物。



从衍射峰的局部放大图可以看出, 未加 KNO_3 时, $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 的谱线与标准的 $\alpha\text{-Fe}$ 谱线十分接近^[12], 但稍微向右偏移。 $\alpha\text{-Fe}$ 为体心立方结构, 其原子半径为 0.124 nm, 而 Si 属于金刚石结构, 原子半径为 0.118 nm, 在室温条件下, Si 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度可达 15%^[13], $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 是结构为 $\alpha\text{-Fe}$ 的置换固溶体。经计算, $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 的晶格常数为 0.2841 nm^[12], 这小于纯铁的晶格常数 0.2866 nm, 这种晶格常数的变化将导致晶格收缩。添加 KNO_3 后, $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 的衍射峰比较相近, $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 是 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 向左小幅平移后得到的, 且这 2 种物质的 XRD 图谱也十分接近标准的 $\alpha\text{-Fe}$, 这 2 种物相的出现对于改善 FeSiAl 合金空心微珠的吸波性能有重要意义。由于 Al 的原子半径为 0.143 nm, 大于 Fe 的原子半径, 所以 Al 固溶 in $\alpha\text{-Fe}$ 晶体结构中会引起晶格膨胀, 这会平衡由 Si 原子置换引起的收缩效应, 使得合金空心微珠的衍射峰更接近标准的 $\alpha\text{-Fe}$ 谱线。因此, 添加 KNO_3 后, 形成了具有 bcc 结构的固溶体 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si}, \text{Al})$, 在该结构中, Fe、Si 和 Al 3 种原子随机占据晶格中的点阵位置, 形成 bcc 晶体点阵, 属于 $\text{Pm}3\text{m}$ 空间点阵群。

可见, 添加 KNO_3 后, 淬熄产物的空心微珠数量明显提高, 且形成了 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 等合金相, 这与体系的放热量和绝热燃烧温度有明显关系。研究表明^[14], 只有当体系的绝热燃烧温度 $T_{\text{ad}} \geq 1800 \text{ K}$ 时, 才能满足自蔓延反应的基本条件, 通过计算式 (1) 的绝热燃烧温度可判定该反应是否可以自发进行。经计算^[15], 式 (1) 的绝热燃烧温度 $T_{\text{ad}} = 1677 \text{ K}$, 不满足自蔓延反应的条件, 故自蔓延高温合成反应难以进行, 因而在 XRD 图谱中未出现 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{5.4}$, 仅有部分 $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 相, 这与未达到反应所需要的温度有关。

添加 KNO_3 后, 式 (1) 所示的反应可以进行, 生成了 FeSiAl 合金相, 这主要归因于体系放热量的提高。由于 KNO_3 分解可以放出大的热量以弥补式 (1) 绝热燃烧温度的不足, 使得团聚粉颗粒中低熔点金属首先熔融并出现液膜, 在表面张力的作用下将彼此相互拉近, 形成由液相包覆的连接桥^[16]。熔融后的金属快速流动实现物质交换, 再由表及里由溶解-析出机制控制合成反应, 最终形成合金熔滴。与此同时, KNO_3 分解放出大量 O_2 与团聚粉中蔗糖和环氧树脂燃烧放

出的气体存于熔滴内, 保证了熔滴呈空心结构, 当遇到冷却介质时, 合金熔滴凝固结晶, 熔滴内部的气体来不及逸出而保留在内部, 最终形成了大量粒径分布均匀的 FeSiAl 合金空心微珠。

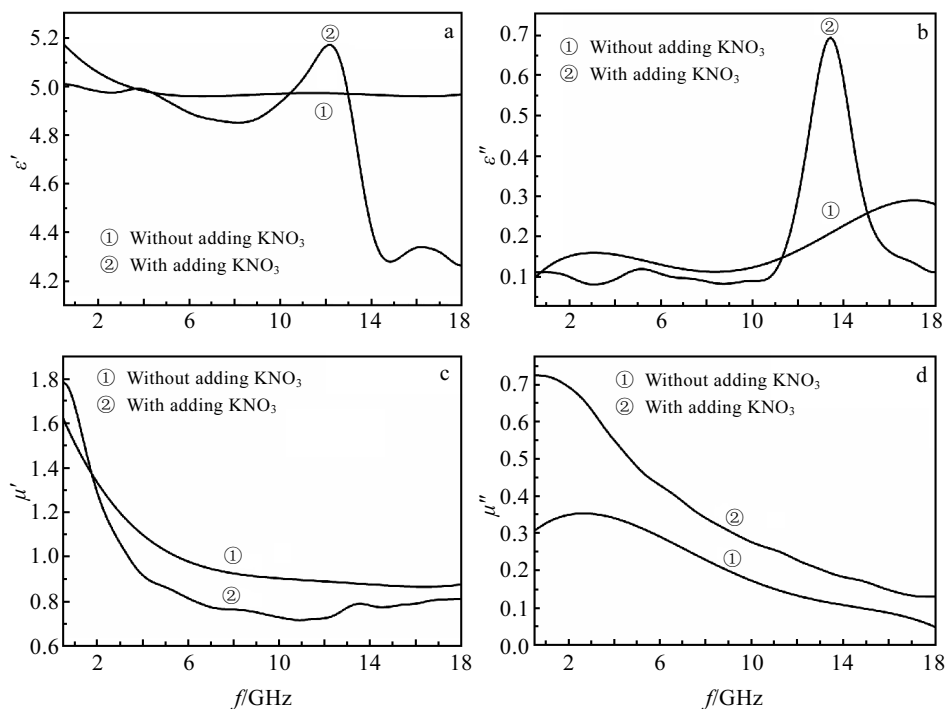
由于体系放热量的显著增加和气体的增多, 形成了如图 2e 所示的多孔状空心微珠以及如图 2f 所示的开口状空心微珠。这是因为发气量增大后, 熔滴内部气压明显增加, 气压的方向沿着径向指向熔滴表面, 大的发气量使熔滴内压大于熔滴的表面张力, 从而冲破熔滴表面形成开口或多孔状空心微珠。

然而产物中并未得到 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{5.4}$, 而是形成了 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 等合金相, 这可能是由自反应淬熄法本身的特性所决定, 它不同于机械合金化法制备 FeSiAl 合金, 自反应淬熄法反应时间极短, 因而团聚粉中的 Fe 来不及完全参与反应 (图 3 XRD 分析中存在部分未反应的 Fe 与此相一致)。由前期的高速摄影实验可知^[17], 团聚粉颗粒在火焰场中的飞行周期仅为几十毫秒, 反应机制十分复杂, 如何精确控制 FeSiAl 空心微珠物相的形成, 将是下一步研究的内容。

2.2 FeSiAl 软磁合金空心微珠的低频吸波性能

图 4 为添加 KNO_3 前后 FeSiAl 空心微珠电磁参数对比图。由图可知, 未加 KNO_3 时, 材料介电常数实部 (ϵ') 维持在 5.0 左右, 介电常数虚部 (ϵ'') 随频率增大有整体增大的趋势, 但增大幅度不大, 取值范围为 0.10~0.29; 添加 KNO_3 后, ϵ' 随频率增大整体呈先增大后减小的趋势, 取值范围为 4.25~5.20; ϵ'' 在 13.5 GHz 附近出现 1 个峰值, 这可能是因为 KNO_3 的添加使产物中空心微珠含量明显增多, 其表面含有大量的弱联系电子、离子和偶极子等弛豫质点, 并形成明显的弛豫现象, 进而导致 ϵ'' 明显增加^[18-20]。添加 KNO_3 后, 材料的磁导率实部 (μ') 在 2.0 GHz 以前和虚部 (μ'') 在整个频率范围内都要明显大于未加 KNO_3 时, 这些变化可能都跟空心微珠结构的形成和 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 与 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 的出现有关, 二者的出现使空心微珠的磁损耗能力显著增加。

一般来说, 材料的磁损耗来源于磁滞损耗、自然共振、涡流损耗和畴壁共振等^[21]。磁滞损耗是指畴壁的不可逆移动或磁矩的不可逆转动所引起的磁感应强度随磁场强度变化的滞后效应而引发的损耗机制, 通常源于不可逆的磁化, 在较弱的外加电磁场下可忽略不计; 畴壁共振一般会出现在 1~100 MHz 范围内^[22], 而本文主要研究 0.5~18 GHz 频段, 因此在该研究范围内磁损耗主要以自然共振和涡流损耗为主。涡流损耗通常与吸波剂的厚度 (d) 和电导率 (δ) 有关, 如式 (5) 所示^[23]:

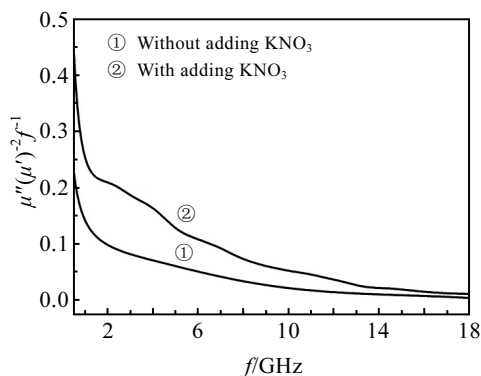
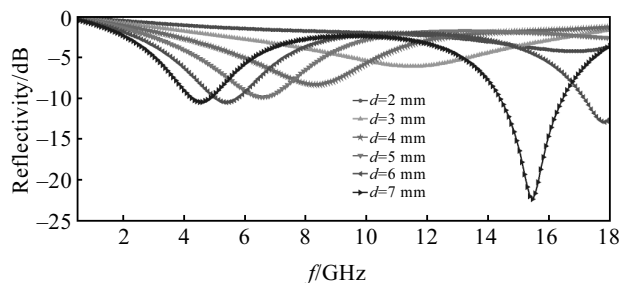
图 4 添加 KNO_3 前后 FeSiAl 空心微珠介电常数与磁导率对比Fig.4 Permittivity (a, b) and permeability (c, d) of FeSiAl hollow microspheres without and with adding KNO_3

$$\mu'' = 3\pi\mu_0(\mu')^2 d^2 f \delta \quad (5)$$

式中, μ_0 为真空的磁导率, f 为电磁波的频率。若材料的磁损耗来源于涡流损耗, 则 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值随频率变化应保持一常数^[22]。图 5 为添加 KNO_3 前后 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 对比图, 由图可知, 未加 KNO_3 时, 在 0.5~12 GHz, $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值均随频率的增加逐渐减小, 在 12~18 GHz, $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值几乎保持不变, 这表明磁损耗机制在低频区域为自然共振, 并无涡流损耗, 而在高频区域则含有涡流损耗; 添加 KNO_3 后,

$\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值在整个频率范围内随频率的增加逐步降低, 这表明磁损耗机制为自然共振。这可能是因为添加 KNO_3 后出现的 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 和 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 具有磁各向异性, 进而提升了材料整体的磁各向异性, 更容易形成自然共振机制, 具体原因将在吸波性能部分进行详述。

图 6 为未加 KNO_3 时淬炼产物吸波试样在不同的吸波剂厚度、垂直入射电磁波情况下的反射率曲线。由图可知, 该试样的低频吸波性能较差, 虽然随着吸波剂厚度的增加, 吸收峰值向低频移动, 但在低频区域

图 5 添加 KNO_3 前后 FeSiAl 空心微珠磁损耗机制对比图Fig.5 Magnetic loss mechanism curves of FeSiAl hollow microspheres without and with adding KNO_3 图 6 未加 KNO_3 时 FeSiAl 软磁合金空心微珠吸波试样在不同吸波剂厚度下反射率曲线Fig.6 Reflectivity curves of FeSiAl magnetically soft alloy hollow microspheres samples without adding KNO_3 using absorbents of different thicknesses

始终未出现低于-10 dB 的有效吸收频段。这主要是因为空心微珠数量不多,基本无 FeSiAl 合金产物,电磁波损耗机制少,表现出较差的吸波性能。

图 7 为添加 KNO_3 后 FeSiAl 空心微珠吸波试样在不同吸波剂厚度下的反射率曲线。可见,添加 KNO_3 后低频区域的吸波性能明显增强,当然,随着试样吸波剂厚度的增加,吸收峰值也向低频移动。为了直观比较添加 KNO_3 前后低频吸波性能的差异,选取 $d=5$ mm 为统一厚度比较二者的吸波性能。图 8 为添加 KNO_3 前后空心微珠吸波试样在 $d=5$ mm 厚度下的反射率对比图。由图可知,在该厚度下,添加 KNO_3 后的 FeSiAl 空心微珠最低反射率达-22.1 dB,吸收峰值对应频率为 7.0 GHz,低于-10 dB 的有效吸收频带为 5.1~8.4 GHz,带宽达 3.3 GHz。综上可知,添加 KNO_3 后,会明显提高 FeSiAl 空心微珠的低频吸波性能,这主要与两个方面的原因有关:(1)添加 KNO_3 后,由

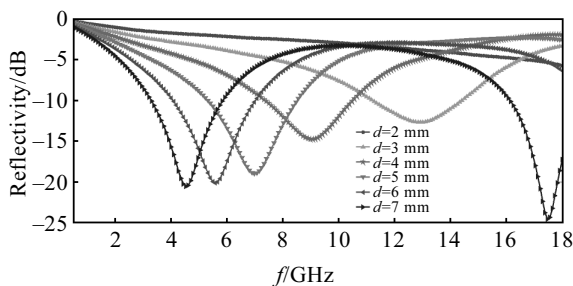


图 7 添加 KNO_3 后 FeSiAl 软磁合金空心微珠吸波试样在不同吸波剂厚度下的反射率曲线

Fig.7 Reflectivity curves of FeSiAl magnetically soft alloy hollow microspheres samples with adding KNO_3 using absorbents of different thicknesses

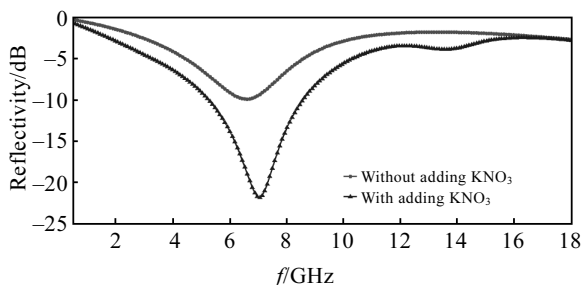


图 8 添加 KNO_3 前后 FeSiAl 软磁合金空心微珠吸波试样在 $d=5$ mm 厚度下的反射率曲线

Fig.8 Reflectivity curves of FeSiAl magnetically soft alloy hollow microspheres samples at $d=5$ mm without and with adding KNO_3

于空心率的提高,更多的 FeSiAl 空心微珠形成谐振腔结构,电磁波通过阻抗匹配进入空心微珠,经多次振荡而被消耗。且大量的 FeSiAl 微珠可形成复杂的谐振腔系统,空心微珠之间的耦合作用可使电磁波连续通过并被吸收,因此电磁波得以大量损耗。(2)形成了 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 和 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 等具有软磁特性的物相,极大丰富了电磁波损耗机制。根据金属电子的跃迁,原子的振动、转动和磁能分析可知,它与电磁波有强烈的相互作用,具备吸收电磁波的条件^[24]; $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 和 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 物相可以对电磁波进行散射衰减,电磁波入射到某一空心微珠表面时,一部分透射到球体内部发生振荡,另一部分被散射,此时微珠还可以作为发射源发射电磁波。还有一部分电磁波被 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 和 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 成分损耗掉,当电磁波经过多个空心微珠的作用后,能量被大量地衰减^[25,26]; 由于 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 和 $\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$ 具有磁各向异性,该作用会使其内部产生一个各向异性场,磁矩将绕着该等效场进动,且该进动是有阻尼的。当外加交变电磁场作用在该磁矩上时,若进动频率与外加交变电磁场频率相等时,将发生共振,使电磁波被强烈吸收^[27]。这种自然共振和前文叙述的弛豫现象的协同作用有助于提高 FeSiAl 空心微珠与自然空间的阻抗匹配特性,进而改善材料的吸波性能^[28-30]。

采用机械合金化法制备的片状 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{5.4}$ 合金^[31] 和本研究自反应淬熄法制备的 FeSiAl 空心微珠各自对应的吸波性能分别见表 2 和表 3。可见,FeSiAl 空心微珠不仅明显减少了材料的质量(表 1 已证明),在低频吸波性能的吸收频宽方面也有一定程度的改善。机械合金化法在 2~5 mm 厚度条件下,低于-10 dB 的有效吸收带宽最大为 1.1 GHz,而 FeSiAl 空心微珠有效吸收带宽均在 3 GHz 以上。且机械合金化法制备的 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{5.4}$ 合金在基体中的质量填充比须达 80% 以上,而本实验中填充比为 60%。已有研究表明^[32],随着吸波剂含量的增加,材料的吸波性能逐渐增强,因此,若填充比达到 80%,FeSiAl 空心微珠低频吸波性能将会得到进一步改善。此外,自反应淬熄法具有工艺可调、性能可控的技术优势,可以通过调控制备过程中保护气种类、发泡剂种类及比例、冷却介质的种类及浓度等实现对 FeSiAl 空心微珠微观形貌、相结构的控制,最终获得具有不同低频吸波性能需求的空心微珠。不过采用自反应淬熄法制备的 FeSiAl 空心微珠其吸收峰值对应频率要高于机械合金化法,这可能是由于球状的空心微珠和片状合金材料之间的差异导致,如何让吸收峰值进一步向低频移动,将是下一步研究的内容。

表 2 机械合金化法制备的 FeSiAl 合金的吸波性能

Table 2 Microwave absorption properties of FeSiAl alloy prepared by mechanical alloying method ^[31]				
Thickness/ mm	Minimum reflectivity/dB	Corresponding frequency/GHz	Effective absorption frequency band below -10 dB/GHz	Effective absorption bandwidth/GHz
2	-11.2	4.0	3.73~4.80	1.1
3	-16.7	2.6	2.40~3.31	0.9
4	-23.0	1.9	1.61~2.27	0.7
5	-31.0	1.5	1.3~1.8	0.5

表 3 添加 KNO₃ 后自反应淬熄法制备的 FeSiAl 空心微珠的吸波性能Table 3 Microwave absorption properties of FeSiAl hollow microspheres prepared by self-reactive quenching technique after adding KNO₃

Thickness/ mm	Minimum reflectivity/dB	Corresponding frequency/GHz	Effective absorption frequency band below -10 dB/GHz	Effective absorption bandwidth/GHz
3	-12.5	12.8	11.2~14.8	3.6
4	-14.0	9.0	7.2~10.6	3.4
5	-22.1	7.0	5.1~8.4	3.3

3 结 论

1) 未加 KNO₃ 时, 产物成球及空心率较低, 只有少部分球形颗粒, 自蔓延反应难以维持, 物相主要由 Fe、Si、Al 以及部分 Fe_{0.9}Si_{0.1} 组成; 添加 KNO₃ 后, 由于体系放热量的增加, 使体系的自蔓延反应能够进行, 产物成球和空心率显著提高, 粒径分布均匀, 物相由 Fe₃Si_{0.5}Al_{0.5}、Fe₃Si_{0.7}Al_{0.3}、Fe_{0.9}Si_{0.1} 和 Fe 组成。和工业用 FeSiAl 合金相比, 密度降低了 38%。

2) 添加 KNO₃ 后, 由于空心率的提高和 Fe₃Si_{0.5}Al_{0.5}、Fe₃Si_{0.7}Al_{0.3} 等具有软磁特性的物相的出现, FeSiAl 空心微珠的低频吸波性能明显提高: 吸波试样在吸波剂 5 mm 厚度时, 最低反射率达 -22.1 dB, 吸收峰值对应频率为 7.0 GHz, 低于 -10 dB 的有效吸收频带为 5.1~8.4 GHz, 带宽达 3.3 GHz。

参考文献 References

- [1] Lu Mingming, Cao Maosheng, Chen Yihua *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7: 19 408
- [2] Lu Mingming, Wang Xixi, Cao Wenqiang *et al.* *Nanotechnology*[J], 2016, 27(6): 65 702
- [3] Cao Maosheng, Song Wei, Hou Zhiling *et al.* *Carbon*[J], 2010, 48(3): 788
- [4] Geng Guihong(耿贵宏). *Physics and Properties of Materials* (材料物理与性能学)[M]. Beijing: Peking University Press, 2010
- [5] Yoshida S, Ando S. *Journal of Applied Physics*[J], 2003, 93(10): 6659
- [6] Xu Yike(徐一可), Shen Chunying(沈春英), Feng Yongbao(冯永宝). *Mechanical Engineering Materials*(机械工程材料)[J], 2009, 33(2): 71
- [7] Feng Yongbao, Tang Chuanming, Qiu Tai. *Materials Science and Engineering B*[J], 2013, 178: 1005
- [8] Zhang Chuankun, Jiang Jianjun, Bie Shaowei *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 527: 71
- [9] Cao Maosheng, Yang Jian, Song Weili *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4: 6949
- [10] Yang Huijing, Cao Maosheng, Li Yong *et al.* *Advanced Optical Materials*[J], 2014, 2: 214
- [11] Cai Xudong, Xu Baocai, Wang Jianjiang *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2016, 27: 1328
- [12] Liu Lidong(刘立东). *Study on Preparation and Electromagnetic Properties of Ferromagnetism Absorbents*(铁磁性吸波材料的制备及其电磁性能研究)[D]. Dalian: Dalian Technology University, 2011
- [13] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡 殉), Rong Yonghua(戎咏华). *Material Science Foundation*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2006
- [14] Yin Sheng(殷 声). *Combustion Synthesis*(燃烧合成)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2004
- [15] Xu Baocai(许宝才). *Preparation and Absorbing Property of Magnetic Hollow Microspheres by Self-reactive Quenching Technology*(磁性空心微珠的自反应淬熄法制备及吸波性能研究)[D]. Shijiazhuang: Mechanical Engineering College, 2013
- [16] Gras C, Zink N, Bernard F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 456(1-2): 270
- [17] Lou Hongfei, Wang Jianjiang, Zhao Zhining *et al.* *Powder Technology*[J], 2013, 249: 15
- [18] Wu Qisheng(吴其胜). *Physical Properties of Materials*(材料物理性能)[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2006

- [19] Liu Jia, Cao Maosheng, Luo Qiang *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8: 22 615
- [20] Xu Baocai(许宝才), Wang Jianjiang(王建江), Zhang Long(张 龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 49
- [21] Liu Shunhua(刘顺华), Liu Junmin(刘军民), Dong Xinglong(董星龙). *Electromagnetic Shielding and Absorbents*(电磁波屏蔽及吸波材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007
- [22] Xiang Jun(向 军), Zhang Xionghui(张雄辉), Ye Qin(叶 芹) *et al.* *Chemical Journal of Chinese University*(高等学校化学学报)[J], 2014, 35(7): 1379
- [23] Xia L Z, Zheng H Z, Xiao M L. *Rare Metals*[J], 2014, 33(5): 573
- [24] Wan Defu(宛德福), Ma Xinglong(马兴隆). *Magnetic Physics*(磁性物理学)[M]. Chengdu: Electronic Science and Technology Press, 1994
- [25] Guo Yicheng(郭贻诚). *Ferromagnetics*(铁磁学)[M]. Beijing: Peking University Press, 1982
- [26] Shi Z D, Liu H W, Tang P. *Microwave and Optical Technology Letters*[J], 1994, 7(9): 412
- [27] Cai Xudong(蔡旭东), Wang Jianjiang(王建江), Xu Baocai(许宝才) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 2038
- [28] He Junzhe, Wang Xixi, Zhang Yanlan *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2016, 4: 7130
- [29] Li Yong, Cao Maosheng. *Material & Design*[J], 2016, 110: 99
- [30] Xu Baocai(许宝才), Wang Jianjiang(王建江), Zhang Long(张 龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2179
- [31] Feng Yongbao(冯永宝), Tang Chuanming(唐传明), Qiu Tai(丘 泰). *Materials Engineering*(材料工程)[J], 2014, 2: 1
- [32] Lou Hongfei, Wang Jianjiang, Huo Xingjian *et al.* *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2013, 10(6): 994

Microstructure Control of FeSiAl Magnetically Soft Alloy Hollow Microspheres and Their Microwave Absorption Properties at Low Frequency

Wang Jianjiang¹, Cai Xudong², Wen Jinhua¹, Xu Baocai¹

(1. Engineering University of the Army, Shijiazhuang 050003, China)

(2. 63983 Troops, Wuxi 214035, China)

Abstract: In order to obtain absorbents with light weight, low frequency and high efficiency, FeSiAl magnetically soft alloy hollow microspheres were prepared by self-reactive quenching technique based on Fe+Si+Al and Fe+Si+Al+KNO₃ reactive systems. Effect of KNO₃ on their density, morphology, phase and microwave absorption properties in the low frequency band was studied by SEM, XRD and vector network analyzer. The results show that chemical reactions cannot happen without KNO₃. In addition, the quenched products consist of spherical particles, near-spherical particles, irregular particles and lamellar particles. The phase components are Fe, Si, Al and Fe_{0.9}Si_{0.1}. FeSiAl alloys are not formed and thus hardly any microwave absorption properties occur. After adding KNO₃, the quenched products consist mainly of hollow microspheres with uniform particle size distribution. The phases are composed of Fe₃Si_{0.5}Al_{0.5}, Fe₃Si_{0.7}Al_{0.3}, Fe_{0.9}Si_{0.1} and Fe. FeSiAl alloys are obtained. The minimum reflectivity of the absorbent sample at 5 mm thickness is -22.1 dB, and the corresponding frequency is 7.0 GHz. The effective absorption frequency band below -10 dB is 5.1~8.4 GHz, with a bandwidth of 3.3 GHz. The high heat-releasing and large amounts of gas from the decomposition of KNO₃ increase the reaction temperature. In addition, the target products are obtained and then melted. Moreover, both the spherical rate and the hollow rate improve. These are the reasons for the obvious improvement in microwave absorption properties at low frequency. Compared with the flake FeSiAl magnetically soft alloy prepared by mechanical alloying method, the FeSiAl hollow microspheres prepared by the self-reactive quenching technique have a broader absorption frequency band at low frequency and a density reduction of 38%. So the new absorbent effectively achieves the characteristics of “thin, broad, light and strong” at low frequency.

Key words: KNO₃; magnetically soft alloy; FeSiAl; hollow microsphere; microwave absorption at low frequency; self-reactive quenching technique

Corresponding author: Wang Jianjiang, Ph. D., Professor, Advanced Materials Institute, Engineering University of the Army, Shijiazhuang 050003, P. R. China, Tel: 0086-311-87994005, E-mail: jianjiang_w@126.com