

三氧化二铝含量对铁/氧化铝复合材料复介电常数的影响

Effect of Al_2O_3 Concentration upon Complex
Permittivity of Fe/ Al_2O_3 Composites

曾国勋, 张海燕, 胡礼初, 陈易明

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

ZENG Guo-xun, ZHANG Hai-yan, HU Li-chu,

CHEN Yi-ming (Faculty of Material & Energy, Guangdong

University of Technology, Guangzhou 510006, China)

摘要: 采用柠檬酸硝酸盐法制备含不同氧化铝含量的铁氧体,并用氢还原该铁氧体得到含不同氧化铝量的超细与纳米粉混合的铁粉。粉末颗粒外形呈针状和片状。铁/氧化铝复合材料的复介电常数实部随氧化铝含量增加,而逐渐下降。介电常数损耗随氧化铝含量增加,而逐渐下降,且损耗峰逐渐向高频移动。通过加入铁中的氧化铝含量可以调节铁的复介电常数。

关键词: Al_2O_3 ; Fe; 复合材料; 复介电常数

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)03-0007-03

Abstract: The sheets of ferrite composites with different concentration of Al_2O_3 were synthesized by citric nitrate sol gel method. The mixture powders have the fine and nano Fe/ Al_2O_3 composites were obtained, in which the ferrite was reduced by hydrogen. It is found that Fe/ Al_2O_3 composites have a shape of needle and flake by SEM examination. The real and imaginary parts of the complex permittivity of Fe/ Al_2O_3 composites decreased, and dielectric loss (ϵ'') peak shifted to higher frequency with the increase of Al_2O_3 concentration in Fe/ Al_2O_3 composites. Relative permittivity of Fe powders is adjusted by adding different Al_2O_3 concentration.

Key words: Al_2O_3 ; Fe; composites; complex permittivity

近些年,由于民用电磁产品运用的日益普及,电磁干扰问题日益严重。防电磁干扰和电磁污染日益为人们重视。对电磁波吸波体,材料的复介电常数($\epsilon' - j\epsilon''$)和复磁导率($\mu' - j\mu''$)决定吸波体的电磁波的反射和吸收性能。在众多的吸波介质中,软磁磁性金属有大的饱和磁感应强度,Snock's 定律的限制频率也较高^[1]。因此,磁性铁粉有可能用于高频吸收体。但在高频下,由于涡流效应,使得铁粉磁导率剧烈下降,界面反射增大。通常采用小颗粒铁粉或铁粉颗粒内加入绝缘材料对这些性能加以改善。Sugimoto 和其合作者^[2]研究 Fe/SmO 复合材料的磁导率变化; JiuRong-Liu 等^[1]和 Ken-Ichi Machida^[3]研究 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉在 GHz 范围内的磁导率和吸波性能。国内研究人员^[4-6]主要研究了铁纤维,纳米铁及其合金粉末的磁导率变化。对于颗粒内加入绝缘体材料,引起粉末介电性能变化,较少研究。本工作采用柠檬酸硝酸盐法制备铁铝复合氧化粉并结合氢还原法进一步制备

了铁/氧化铝复合粉。期望通过调节铁粉中氧化铝的含量。达到调节铁粉的介电常数、介电损耗和介电损耗峰的目的。

1 实验方法

采用化学燃烧法将柠檬酸与硝酸铁、硝酸铝按照 Fe/ Al_2O_3 比例,称量后相互混合溶于蒸馏水,氨水调整混合液 pH 值到 6~7,然后 120℃烘干成干胶。将干胶放入管式炉中,通入干燥空气并加热到 500℃,期间干胶发生燃烧。到温后,通入氮气排除空气,再通入氢气还原 1h,反应结束,降温切换成氮气,直到室温,取出样品。将制成的复合粉与聚乙烯腊按质量比 1:1 混合,融化分散,反复数次后放入模具中,压制成外径 $\phi 7\text{mm}$,内径 $\phi 3.04\text{mm}$ 长度约 5mm 的圆环试样。采用 HP8510C 矢量网络分析仪测试材料的电磁参数。PHILIPS XL-30 扫描电镜观察复合粉的形貌。

2 结果及讨论

图 1 是氧化铁铝复合氧化粉的扫描电镜图。从图 1 可知, 氧化粉呈层或片状, 均厚度约数百纳米。图 2 是金属铁氧化铝复合粉的扫描电镜图。从图 2 可知, 复合粉颗粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$, 最小的不到 100nm , 因此复合粉是超细粉与纳米粉的混合。粉的外形扁平状或棒状。柠檬酸与硝酸盐制成的干胶在燃烧时, 产生大量的气体, 相当于 80% (质量分数, 下同) 反应物量, 受到这些气体逸出通道的约束, 复合氧化物在燃烧时形成长片状外形。在氢还原时, 同样由于这些通道的约束以及还原过程中氧化物体积收缩的影响, 铁颗粒一般沿长度方向生长形成片状或棒状外形。根据文献 [7], 这种外形具有较好的极化因子, 可增强微波的介电损耗, 有利于微波吸收损耗。

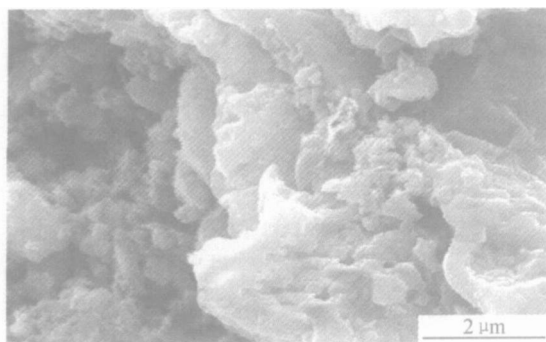


图 1 氧化铁氧化铝复合粉扫描电镜图

Fig. 1 The SEM photograph of Al ferrite powders

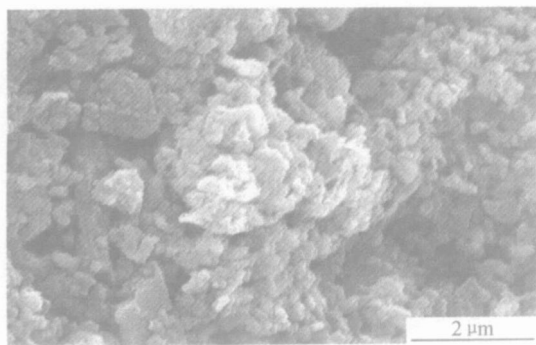


图 2 铁/氧化铝复合粉扫描电镜图

Fig. 2 The SEM photograph of Fe/Al₂O₃ composite powders

图 3 是不含氧化铝的铁粉石蜡复介电常数图, 可知, 在 $2\sim 18\text{GHz}$ 内, 铁粉的复介电常数实部与虚部随着频率升高, 逐渐降低。且实部值与虚部值基本相等。

图 4 是含有不同氧化铝量的复合铁粉/石蜡的复介电常数之实部随频率变化曲线图。可知, 与不含氧化铝的铁粉相比, 复介电常数实部明显减小。随着氧化铝含量的增加, 样品的复介电常数实部逐渐减小。

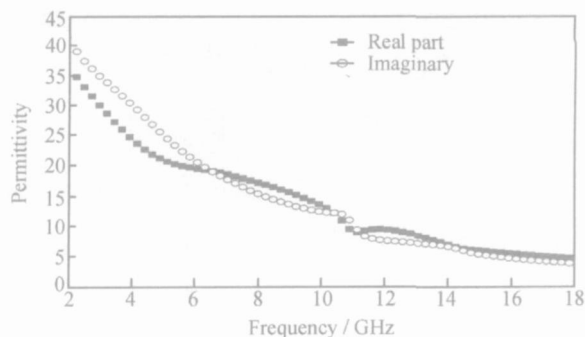


图 3 不含氧化铝的铁粉/石蜡复介电常数频率曲线

Fig. 3 The relative permittivity as a function of frequency (50% Fe/wax composites without Al₂O₃)

由于 Al₂O₃ 的介电常数显著小于金属铁的介电常数, 根据混合有效媒质的 Bruggeman 公式可知, Al₂O₃ 的加入将引起复介电常数实部的下降。加入量越多, 下降得越多。

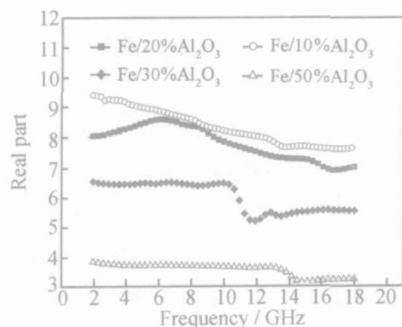


图 4 不同氧化铝含量的铁复合粉/石蜡复电磁参数之实部频率曲线

Fig. 4 The real part of permittivity as a function of frequency for Fe/Al₂O₃/Wax (where, Al₂O₃ = 10%, 20%, 30%, 50% respectively in Fe/Al₂O₃ compound and added 50% wax in each composite of Fe/Al₂O₃/wax)

图 5 是含不同氧化铝的铁粉复介电常数虚部随频率变化曲线。可见复合铁粉的虚部频率先升后降, 出现极值。且极值对应的频率随氧化铝含量增高, 逐渐向高频移动, 但随着氧化铝含量的增加, 介电损耗逐渐下降, 见图 6。结合图 3、图 6 可见, 随着氧化铝含量从零增加到 10%, 20%, 30%, 50%, 样品的介电损耗峰从无逐渐移到 6.3GHz, 约 7GHz, 约 11GHz 和约 14GHz。介电损耗也从 40 降到 2.4, 1.8 和约 0.7。与文献 [1-3] 对比, 本实验样品的介电损耗高于这些文献的样品损耗值。这主要是由于这些文献中的颗粒呈球形, 极化因子小。而本实验样品颗粒呈现棒状和片状, 有较高的极化因子, 可增大粉末对微波的介电损耗。Al₂O₃ 是一种绝缘体, 由于它是先铁铝氧化物——铝离子替代铁离子, 形成铝铁氧体, 再在 500℃

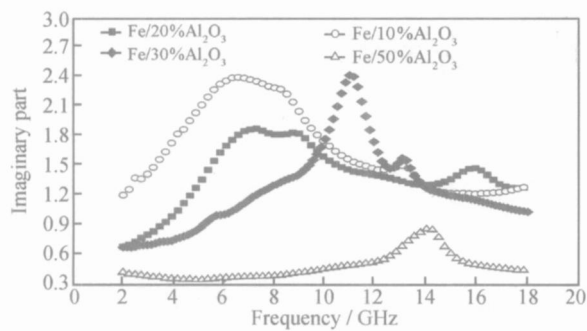


图 5 不同氧化铝含量的铁复合粉/石蜡复电磁参数之虚部频率曲线

Fig. 5. The imaginary part of permittivity as a function of frequency for Fe/ Al₂O₃ (where, Al₂O₃= 10%, 20%, 30%, 50% respectively in Fe/ Al₂O₃ compound and added wax composites

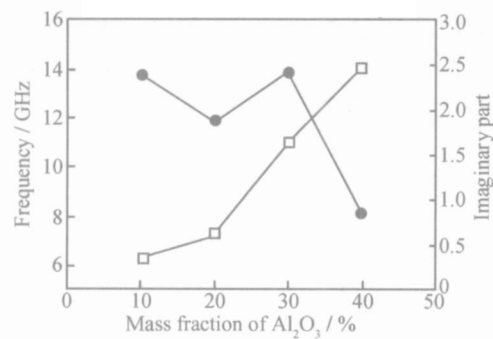


图 6 氧化铝含量对介电损耗峰值和峰位的影响

Fig. 6 Maximum ϵ'' value for a respective frequency of Fe/ Al₂O₃ (where, Al₂O₃= 10%, 20%, 30%, 50% respectively in Fe/ Al₂O₃ compound and added wax composites with 50% powders in each sample)
 □: frequency peak of maximum values of ϵ'' ; ●: maximum values of ϵ''

下还原,可认为此时 Al₂O₃ 主要位于铁晶粒边界和晶粒内,因此可提高铁的电导率,降低复合铁粉的电导率。根据 $\epsilon'' = \sigma / \omega$, ϵ'' 是复介电常数虚部, σ 是复合材料的电导率, ω 是角频率,可知 Al₂O₃ 的加入,将引起电导率的下降,导致介电损耗的降低,且随着 Al₂O₃ 含量的增加,复合材料的电导率趋于下降,样品的介电损耗也就逐渐减小。氧化铝量的增加,将介电损耗极大值对应频率推向更高频率。本实验样品的磁导率实部接近 1,虚部基本为零。交频信号通过金属铁表面时,在表面产生涡流效应,造成金属铁磁导率迅速下降;同时也产生趋肤效应。吸波用铁粉颗粒尺寸一般要小于趋肤深度,才可避免涡流效应的负面影响。趋肤深度 δ 表示电场在导体中传播时强度衰减到 $1/e$ 时的厚度, $\delta = (2 / \omega \mu_0)^{1/2}$ 。对于铁, $\mu = 2\pi \times 10^{-7}$, $\sigma = 1 \times$

10^7 ,若 $f = 10 \times 10^9$ Hz, $\delta_{Fe} \approx 10^{-6}$ m,因此在本实验频率下,趋肤深度应在微米数量级。从图 1 可知,本实验样品粉末尺寸小于趋肤深度,故可认为涡流效应造成磁导率的下降不是主要因素。对比文献[1-3],可认为主要是由于样品中铁复合粉加入量少的缘故,文献中复合铁粉的加入量达到 80%。本实验样品粉量是 50%。铁粉加入量少,石蜡的阻隔作用较强,降低铁粉间的相互作用,故而降低了样品的磁导率。

3 结论

- (1) 柠檬酸-硝酸盐法制备了多层片状外形氧化铁/氧化铝复合粉。通过氢还原氧化铁/氧化铝复合铁氧体粉制备的超细铁粉复合粉呈现片状和棒状外形。
- (2) 复合铁粉的复介电常数实部随氧化铝含量的增加,逐渐变小;介电损耗也逐渐下降;且最大损耗峰逐渐向高频移动。通过调节氧化铝含量,可以达到调节铁粉复介电常数和介电损耗峰的目的。

参考文献

[1] LIU JIU RONG, MASAHIRO ITOH, KEN-ICHI MACHIDA. Electromagnetic wave absorption properties of Fe_{1-x}Co_x/Y₂O₃ (x = 0.33, 0.5, 0.67) nanocomposites in gigahertz range[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389: 265- 269.

[2] SUGIMOTO S, MAEDA T, BOOK D, et al. GHz microwave absorption of a fine α -Fe structure produced by the disproportionation of Sm₂Fe₁₇ in hydrogen[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330- 332: 301- 306.

[3] MACHIDA KEN-ICHI, LIU JIU RONG, MASAHIRO ITOH. Gigahertz range absorption properties of α -Fe/Y₂O₃, FeCo/Y₂O₃, and α -Fe/Fe₃B/Y₂O₃ nanocomposites[J]. IEEE transactions on Magnetics, 2005, 41(10): 3577- 3579.

[4] 邓联文,江建军,赵振声,等.片状纳米晶微粉的制备及其微波吸收性能[J].功能材料与器件学报,2002,(3):271- 275.

[5] 王智勇,刘俊能.超细金属粉微波电磁性能的研究[J].航空材料学报,1994,14(3):7- 12.

[6] 陈利民,元家钟,朱雪琴,等.纳米 γ -(Fe, Ni)合金颗粒的微观结构及其微波吸收性能[J].微波学报,1999,15(4):312- 316.

[7] 葛副鼎,朱静,陈利民.吸收剂颗粒形状对吸波材料性能的影响[J].宇航材料工艺,1996,(5):42- 49.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20271014; 50372013)
收稿日期: 2006-04-09; 修订日期: 2006-08-30
作者简介: 曾国勋(1968-), 讲师, 在职博士生, 从事碳纳米材料应用研究, 联系地址: 广州大学城广东工业大学材料与能源学院(510006)。