

高铬铁基纤维的热稳定性和磁性

Thermal Stability and Magnetic Properties of High Chromium Iron Fibers

孙世清

(河北科技大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050054)

SUN Shi-qing

(School of Materials Science and Engineering,

Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050054, China)

摘要: 高铬铁基纤维由 Cu-11Fe-4Cr 原位复合丝材硝酸法萃取得到。研究了微米级、亚微米级高铬铁基纤维样品的结构和磁性变化规律。采用 X 射线衍射和扫描电镜观察分析了样品的结构和形貌, 采用振动样品磁强计测试了样品的磁性, 利用热重-差热分析比较了不同变形量的高铬铁基纤维在空气中的热稳定性。结果表明: 在空气中低于 600°C 加热 1h 后, 高铬铁基纤维保持 BCC 结构不变, 样品的饱和磁化强度均大于 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; 经 800°C 加热 1h 后, 由铁磁性的 $\alpha\text{-(Fe, Cr)}$ 固溶体转变为顺磁性的 $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$, 样品的饱和磁化强度显著下降。微米级、亚微米级高铬铁基纤维的热稳定性显著高于微米级多晶铁纤维。随着变形量增大, 较细的高铬铁基纤维的热稳定性较差。

关键词: 原位复合材料; 高铬铁基纤维; 变形量; 热稳定性; 磁性

中图分类号: TG113.22 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0003-04

Abstract: High chromium iron fibers were extracted from Cu-11Fe-4Cr *in situ* composite wires by nitric acid. The relation between structure and magnetic properties of micron and sub-micron high chromium iron fibers were investigated. The structure and morphology of samples were analyzed individually by XRD and SEM, and the magnetic properties of samples were measured by vibrating sample magnetometer (VSM). The thermal stability of high chromium iron fibers at different deformation strains was compared by TGA-DTA in air. The BCC structure of high chromium iron fibers is invariant when the fibers samples heated below 600°C for 1 hour, and the saturation magnetization values of corresponding samples are always higher than $100 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. After the fibers heated at 800°C for 1 hour, the saturation magnetization of samples decreases remarkably because of the transformation from ferromagnetic $\alpha\text{-(Fe, Cr)}$ solution to paramagnetic $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ (Hexagonal structure). Micron and sub-micron high chromium iron fibers are obviously superior in thermal stability to micron polycrystalline iron fibers. With increasing deformation strains, the thermal stability of thinner fibers decreases.

Key words: *in situ* composite; high chromium iron fibers; deformation strain; thermal stability; magnetic property

常用的球形颗粒微波吸收剂, 其电磁性能的提高存在着一个理论上的限制, 即有效磁导率最大极限为 3, 对具体材料而言, 达到 2 也很困难。而一维的磁性吸收剂如磁性金属纤维可以突破这一限制, 有效磁导率的极限值可远大于 3。因此, 近年来磁性金属纤维发展成为实现“轻、薄、宽、强”吸波涂层的理想吸收剂之一^[1, 2]。

目前研究较多的磁性金属纤维是多晶铁纤维^[3-5]。多晶铁纤维的主要成分是 Fe, 它长期放置在

空气中将吸附空气中的氧和水, 并与之发生反应而缓慢氧化。铁纤维在高温下应用时, 铁与氧气发生化学反应也是其氧化的形式之一。由于铁纤维的横截面很小, 氧化产物会造成铁纤维的磁性损失, 吸波性能逐渐下降。吸波涂层制成后, 尽管其表面有粘合剂的保护, 可以在一定程度上减缓铁纤维的氧化, 但粘合剂并不能完全阻止氧气和水的扩散。为了延长铁纤维在吸波涂层等领域的使用寿命, 必须提高铁纤维的抗氧化性。目前, 为了防止多晶铁纤维的氧化和粘连, 需要硅包

覆、甲苯钝化等^[3]复杂的处理过程,限制了其大量生产和应用。而制备 Fe 纳米线-环氧树脂复合吸波材料时,为防止 Fe 纳米线的氧化,要求所有操作都在真空箱中进行^[6]。此外,多数方法制备的磁性金属纤维在微米级以上,羰基热分解法制备的多晶铁纤维有时能达到亚微米级,但纵横比较小($< 10^2$)。研究表明,减小纤维的直径是提高微波磁导率的有效途径之一,应优先选用亚微米级磁性金属纤维。同时,提高纤维的纵横比能大幅度地提高纤维的磁损耗。同时具备亚微米级、大纵横比($> 10^2$)、高稳定性等特征的磁性金属纤维的制备方法,目前在国内外还报导较少。

铜基原位复合材料中金属纤维可达微米级、亚微米级、纳米级,若能将纤维从基体中萃取出来,作为一种新材料加以利用,则可以发挥其超细的形态特点。已从二元铜基原位复合材料中萃取出 Nb 纤维^[7,8]、Cr 纤维^[9],并进行了显微形貌或结构初步研究,观察到 66nm 的 Nb 纤维。但 Nb 纤维、Cr 纤维不具备铁磁性。

在本研究中将不同变形量的 Cu-11Fe-4Cr 原位复合丝材中的纤维萃取出来,制备出微米、亚微米尺度的磁性高铬铁基纤维,探讨了热处理对高铬铁基纤维样品结构和磁性的影响,并对不同变形量的高铬铁基纤维的热稳定性进行了比较。

1 实验方法

Cu-11Fe-4Cr(质量分数/% ,下同)的合金熔炼在真空感应炉内进行,浇注到置于真空炉内的钢模中。然后,将铸锭热锻成 $\phi 15\text{mm}$ 的圆棒。最后,逐步拉拔成一系列直径的线材,最小直径为 $\phi 0.36\text{mm}$ 。最大冷拔变形量达到 $\eta = 7.46$,这里 $\eta = \ln(A_0/A)$, A_0 和 A 分别为冷拔起始和冷拔后线材的横截面积。

用 65% 的 HNO_3 水溶液选择腐蚀掉不同变形量

($\eta = 3.19 \sim 7.46$) 复合线材的铜基体,然后用水、无水乙醇清洗,经自然干燥得到原始态纤维,取出部分纤维作为样品进行形貌观察。将纤维($\eta = 5.21$)在空气中加热到室温至 1000°C 之间保温 1h 进行氧化增重试验,并作为样品进行形貌观察和磁性、结构分析。取不同变形量的纤维($\eta = 4.02, 5.21$)约 10mg 在空气中进行热稳定性对比试验。

采用扫描电子显微镜(S-570 型)观察样品形貌并进行能谱(EDS)分析。在 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上确定样品的相结构和组成。采用振动样品磁强计(Lake Shore 735 型)测试室温下样品的磁滞回线,得到磁性参数。纤维的热稳定性对比试验在 SDT-2960 型热重-差热(TGA-DTA)联用热分析仪上进行,加热温度范围为室温至 1000°C ,升温速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 原始态高铬铁基纤维的 SEM 观察

图 1 为不同变形量时原始态纤维的形貌。可见,在变形量较小时,纤维的粗细明显不均匀(图 1a-c),多数纤维直径为微米级($< 10\mu\text{m}$),少量纤维直径为亚微米级。随着变形量的增大,纤维变细且更加均匀(图 1d),亚微米级纤维明显增多,纵横比达到 3×10^2 。不同变形量时原始态纤维的 EDS 分析结果见表 1,纤维成分主要为 Fe,含有很高的 Cr,故称为高铬铁基纤维。由表 1 可见,高铬铁基纤维中含有一定量的铜,且变形量($\eta = 7.46$)较大时,含铜量有升高的趋势。初步分析表明,萃取过程中 Cu^{2+} 与纤维中的 Fe 原子发生了置换反应,单位质量表面积大的细纤维易于发生这一置换过程,导致纤维中含铜量的升高。因此,如何控制纤维的含铜量是一个需要进一步研究的问题。高铬铁基纤维是一种微米、亚微米级的混合型纤维。

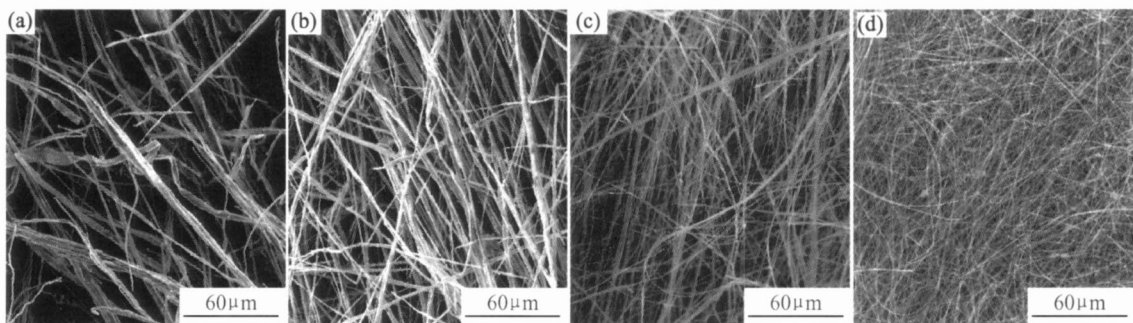


图 1 不同变形量时高铬铁基纤维的 SEM 照片

(a) $\eta = 3.19$; (b) $\eta = 4.02$; (c) $\eta = 5.21$; (d) $\eta = 7.46$

Fig. 1 SEM micrographs of high chromium iron fibers at different deformation strains

(a) $\eta = 3.19$; (b) $\eta = 4.02$; (c) $\eta = 5.21$; (d) $\eta = 7.46$

2.2 高铬铁基纤维的结构稳定性和磁性变化

在用混炼法制备贴片型吸波材料的过程中,金属纤维要经受升温的作用,因此,有必要研究高铬铁基纤维受热时的组织结构和性能变化。

图 2 为在空气中不同温度加热 1h 后高铬铁基纤维($\eta=5.21$)的氧化增重实验和相应的磁性测试结果。 $\eta=5.21$ 的原始态高铬铁基纤维的饱和磁化强度 M_s 约为 $114.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。比多晶铁纤维的 M_s 值 ($168.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$) 低^[10],而显著高于铁氧体的 M_s 值 ($70 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右)。EDS 分析表明,高铬铁基纤维

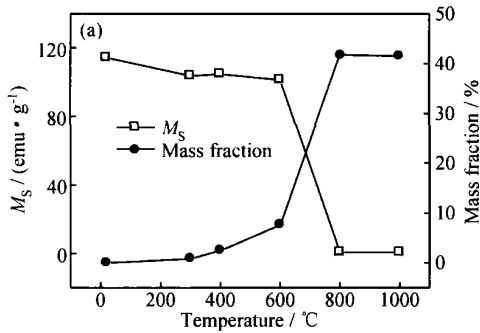


表 1 高铬铁基纤维的 EDS 分析结果(质量分数/%)
Table 1 EDS analysis results of high chromium iron fibers(mass fraction/%)

η	Fe	Cr	Cu
3.19	64.80	33.88	1.32
4.02	63.20	32.13	4.67
5.21	68.08	26.65	5.27
7.46	56.13	33.68	10.19

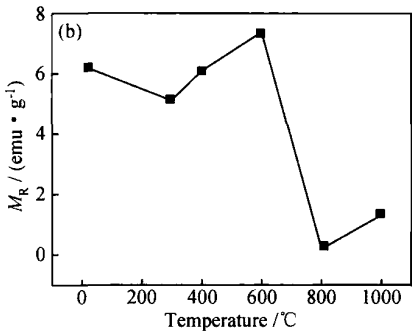


图 2 在空气中不同温度加热 1h 后高铬铁基纤维样品($\eta=5.21$)的磁性 (a) M_s ; (b) M_R
Fig. 2 Magnetic properties of high chromium iron fibers samples after heated in air at different temperatures for 1h (a) M_s ; (b) M_R

由图 2a 可见,在 600°C 以下加热后,纤维的饱和磁化强度 $M_s(>100 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1})$ 下降缓慢;在 600°C 以上加热后,纤维才开始有明显的氧化增重,其 M_s 也随之下降;因此,高铬铁基纤维在 600°C 以下具有足够的热稳定性,保持较高的磁性能,作为填料在 300°C 以下制备各种高分子基复合材料时,可以充分满足工艺要求而不发生明显的氧化。由图 2b 可见,在 600°C 以上加热后,纤维的剩磁 M_R 才随 M_s 有明显的下降。

图 3 为高铬铁基纤维($\eta=5.21$)在空气中 800°C 加热 1h 后样品的 SEM 照片,可见,纤维因氧化而变脆折断(图 3a),表面生成了鼓包状氧化物(图 3b)。

图 4 为原始态和在空气中不同温度加热 1h 后样品($\eta=5.21$)的 X 射线衍射谱。表明原始态高铬铁基纤维为单相 BCC 结构的 $\alpha-(\text{Fe}, \text{Cr})$ 固溶体。在空气中 600°C 加热 1h 后,纤维保持 BCC 结构不变; 800°C 加热 1h 后由铁磁性的 $\alpha-(\text{Fe}, \text{Cr})$ 固溶体全部氧化为顺磁性的 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (六方晶系)。这一晶体结构变化导致纤维样品的饱和磁化强度显著下降。这与 Fe-Cr 纳米粉的氧化产物的晶体结构相同^[11]。

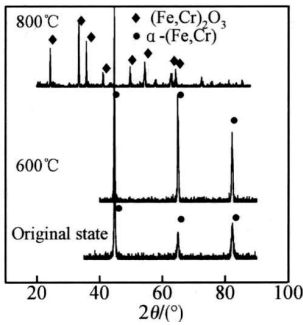
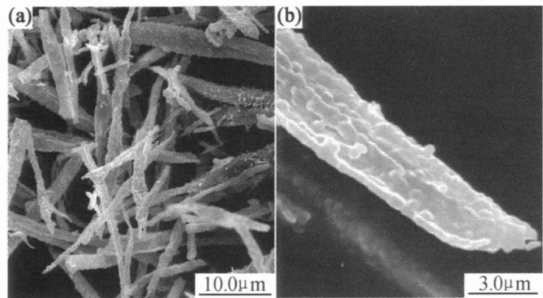


图 4 在空气中不同温度加热 1h 后样品($\eta=5.21$)的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of fibers samples after heated at different temperatures in air

图 3 在空气中 800°C 加热 1h 后高铬铁基纤维($\eta=5.21$)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM micrographs of high chromium iron fibers sample after heated in air at 800°C for 1h

2.3 高铬铁基纤维的 TGA-DTA 分析

为了更精确地比较不同变形量的高铬铁基纤维的热稳定性,在空气中进行了 TGA-DTA 试验,结果见

图 5。由图 5a 中的 TGA 曲线可见, $\eta=4.02, 5.21$ 的高铬铁基纤维在 600°C 时的质量分数分别为 102.2% 和 104.9%, 即只发生了轻微的氧化。而对于化学合成的微米级铁纤维在表面涂覆 SiO_2 后, 后^[12], 由它们相应的 TGA 曲线(加热速度也为 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 得到 600°C 时的质量分数分别为 133.85% 和 132.20%, 即已完全转变为氧化物。可见, 微米级、亚微米级高铬铁基纤维的抗氧化性显著优于表面涂覆 SiO_2 前、后的微

米级铁纤维。

在 $\eta=4.02, 5.21$ 时, 高铬铁基纤维 DTA 曲线(图 5b) 上氧化主放热峰分别出现在 $880.80, 812.15^{\circ}\text{C}$, 比较可见, 在相同的加热速度 ($10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 加热时, 变形量较大的纤维较细, 单位质量纤维的表面积较大, 纤维大量氧化出现的温度较低, 热稳定性较差。

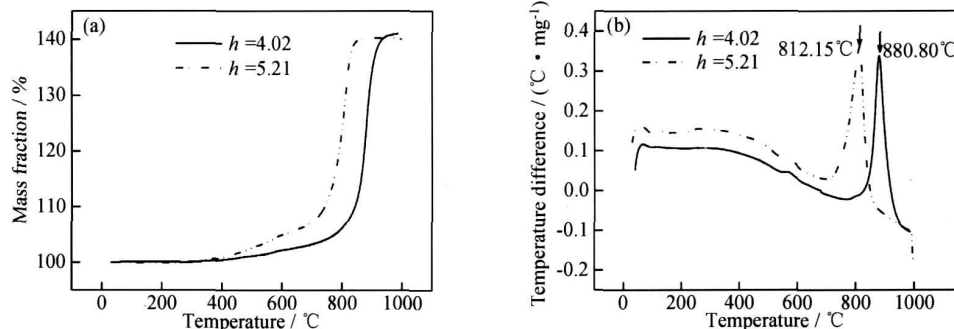


图 5 不同变形量的高铬铁基纤维的 TGA-DTA 曲线 (a) $\eta=4.02$; (b) $\eta=5.21$

Fig. 5 TGA and DTA curves of high chromium iron fibers samples at different deformation strains (a) $\eta=4.02$; (b) $\eta=5.21$

3 结论

(1) 高铬铁基纤维由不同变形量的 Cr-11Fe-4Cr 原位复合丝材萃取得到。在变形量较小时, 纤维的粗细不均匀; 随着变形量的增大, 纤维变细且粗细更加均匀, 纵横比达到 3×10^2 。高铬铁基纤维是一种微米、亚微米级的混合型纤维。室温下高铬铁基纤维的饱和磁化强度保持在 $114.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。

(2) 在空气中 600°C 以下加热, 高铬铁基纤维保持 BCC 结构不变, 不会发生明显的氧化, 纤维的饱和磁化强度 $M_s (> 100 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1})$ 下降缓慢。高铬铁基纤维经高温加热后由铁磁性的 α - (Fe, Cr) 固溶体氧化为顺磁性的 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (六方晶系), 导致纤维样品饱和磁化强度的显著下降。

(3) 微米级、亚微米级高铬铁基纤维的抗氧化性显著优于表面涂覆 SiO_2 的微米级铁纤维。随着变形量增大, 较细的高铬铁基纤维的热稳定性较差。

参考文献

- [1] 高正平, 毕兆亿. 含磁性金属纤维的多层雷达吸波材料的设计[J]. 电子科技大学学报, 2006, 35(3): 412-414.
- [2] 哈恩华, 黄大庆, 丁鹤雁. 新型轻质雷达吸波材料的应用研究及进展[J]. 材料工程, 2006, (3): 55-59.
- [3] 刘爱祥, 茹森焱, 孟凡君, 等. 多晶铁纤维的合成与微波吸收性能的研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(3): 358-362.
- [4] WU Ming-zhong, ZHAO Zhen-sheng, HE Hua-hui, et al. Preparation and microwave characteristics of magnetic iron fibers[J].

Journal of Magnetism Magnetic Materials, 2000, 217: 89-92.

- [5] 赵振声, 张秀成, 聂彦, 等. 多晶铁纤维吸波材料的微波磁性研究[J]. 磁性材料及器件, 2000, 31(1): 18-20.
- [6] 彭伟才, 陈康华, 李晶磊, 等. 随机分布 Fe 纳米线复合材料的吸波性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 288-294.
- [7] SINCLAIR C W, EMBURY J D, WEATHERLY G C. Basic aspects of the ϵ -deformation of bcc/fcc materials[J]. Materials Science and Engineering, 1999, A272: 90-98.
- [8] HERINGHAUS F, HANS-JORG S, GOTTSTEIN G. Analytical modeling of the electrical conductivity of metal matrix composites: application to Ag-Cu and Cu-Nb[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A347: 9-20.
- [9] SUN S J. Structures and residual stresses of Cr fibers in Cu-15Cr in-situ composites[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32A: 1225-1232.
- [10] 涂国荣, 周晓华, 党海军, 等. 化学气相热解技术制备螺旋状铁纤维[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(Suppl 2): 120-123.
- [11] LI X G, CHIBA A, TAKAHASHI S, et al. Preparation, oxidation and magnetic properties of Fe-Cr ultrafine powders by hydrogen plasma-metal reaction[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997, 173: 101-108.
- [12] 谢炜, 程海峰, 周永江, 等. 铁纤维表面涂覆二氧化硅后的抗氧化性能及机理[J]. 材料保护, 2005, 38(8): 5-8.

基金项目: 教育部科学技术重点研究项目(205015); 河北省教育厅 博士科研基金资助项目(B2004202)

收稿日期: 2006-01-10; 修订日期: 2007-03-02

作者简介: 孙世清(1965-), 男, 教授, 博士, 主要从事金属纤维的研究, 联系地址: 河北科技大学材料科学与工程学院(050054)。E-mail: hbkdssq@163.com