

多元掺杂对钡铁氧体吸波性能的影响

谭宏斌 聂翔 马小玲

(陕西理工学院, 汉中 723003)

文 摘 用柠檬酸溶胶凝胶法制备了 Cu、Zr 共掺钡铁氧体前驱体, 研究煅烧温度对其物相的影响及 Cu、Zr 共掺对其吸波性能的影响。研究发现前驱体 $[\text{BaFe}_{11.2}(\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{O}_{19}]$ 在 1 200℃ 煅烧 1 h, 得到了单相的钡铁氧体。随着 Cu、Zr 掺杂量的增加, 铁氧体的吸波性能提高。当 Cu、Zr 掺入量为 0.8 时, 铁氧体的吸波性能最好, 在 10.4 GHz 时, 最大反射损耗达 -7.81 dB。

关键词 多元掺杂, 钡铁氧体, 溶胶-凝胶, 吸波性能

Effects of Multiple Doping on Microwave Absorbing Properties of Barium Ferrite

Tan Hongbin¹ Nie Xiang² Ma Xiaoling¹

(Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003)

Abstract The barium ferrite precursors gels were prepared with sol-gel process by using citric acid. The effect of calcination temperature on its phase and the effect of multiple doping (Zr, Cu) on microwave absorbing properties were studied. The barium ferrite was synthesized at 1 200℃ for 1 h. The absorption properties of the ferrite could be improved by increasing doping content. The absorbing properties of the ferrite is the best, with reflection loss of -7.81 dB at 10.4 GHz when the content of copper and zirconium is 0.8 ($\text{BaFe}_{12-x}(\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_x\text{O}_{19}, x=0.8$).

Key words Multiple doping, Barium ferrite, Sol-gel process, Absorbing properties

1 前言

吸波材料是能吸收投射到它表面的电磁波的能量, 并通过材料的介质损耗将电磁波的能量转换成为其他形式的能量(主要是热能), 而几乎无反射的材料^[1]。随着电子工业的高速发展和各类电子产品的普遍使用, 特别是近年电磁屏蔽技术、隐身技术的发展, 对吸波材料的研究日益为人们所重视^[2]。铁氧体的种类较多, 其中磁铅石型钡铁氧体的吸波性能最好, 随着掺杂元素掺杂量的增加, 钡铁氧体的矫顽力、顽磁性和磁化强度均逐渐下降, 其磁特性已接近软磁铁氧体材料, 有利于提高铁氧体材料的吸波性能^[3]。本文研究了 Cu、Zr 共掺对钡铁氧体吸波性能的影响。

2 实验

2.1 化学试剂及设备

2.1.1 原材料、化学试剂

硝酸钡, 天津市登峰化学试剂厂; 硝酸铁, 天津市河东区红岩试剂厂; 柠檬酸, 天津市恒兴化学试剂剂

造有限公司; 硝酸锆, 上海帝阳化工有限公司; 硝酸铜, 天津市达润能化工有限公司; 聚酰胺树脂, 福清市中德化工实业有限公司; 环氧树脂, 西安树脂厂; 丙酮, 天津化学试剂有限公司。以上试剂均为化学纯。

2.1.2 设备

DX-2500 型 X 射线衍射仪, 丹东方圆仪器有限公司; SRJX-4-13 高温箱式电阻炉, 沈阳市电炉厂; YM1123 标准信号发生器, BD-20A 同轴波导转换器, BD-20A 隔离器, BD-20A 可变衰减器, PX16 频率计, TC26 测量线, 均为上海亚美微波仪器有限公司。

2.2 吸波材料的制备

2.2.1 铁氧体的制备

根据铁氧体的分子式 $[\text{BaFe}_{12-x}(\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_x\text{O}_{19}, x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8]$, 将一定量的硝酸铁、硝酸钡、柠檬酸溶液和一定量的掺杂离子溶液混合均匀后, 将溶液放入 80℃ 水浴中, 得到铁氧体前驱体凝胶, 将前驱体凝胶在 100℃ 烘干后, 在设定温度煅烧 1

收稿日期: 2009-07-20; 修回日期: 2009-08-10

基金项目: 陕西省教育厅基金(09JK378); 陕西理工学院基金(SLG0803)

作者简介: 谭宏斌, 1977 年出生, 讲师, 硕士, 研究方向: 无机功能材料。E-mail: t-h. b@163.com

h, 随炉冷却, 用 X 射线衍射仪检测样品的物相。

2.2.2 吸波性能的测试

取钡铁氧体试样(0.5 g)、环氧树脂(2.0 g)和聚酰胺树脂(1.0 g), 用丙酮稀释, 混合均匀后, 均匀涂在 24.5 mm×75 mm 的玻璃片上。用微波信号源、波导转换器、隔离器、衰减器、频率计、测量线、功率计组成的测试系统, 对吸波材料在不同频率段的吸波性能进行测试。

3 结果与分析

3.1 钡铁氧体的制备及物相分析

根据钡铁氧体化学式的摩尔比制备的前驱体, 在 900℃ 煅烧 1 h 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1(a) 可以看出, 不掺杂的试样在 900℃ 煅烧 1 h 后, 主要物相为钡铁氧体 $BaFe_{12}O_{19}$ 和少量的氧化铁 Fe_2O_3 。从图 1(b) 的衍射图谱可以看出, 当掺杂量 $x=0.2$ 时, 试样中 $BaFe_{12}O_{19}$ 含量为 42wt%, 其衍射峰的强度低于 Fe_2O_3 衍射峰的强度, 表明试样中 $BaFe_{12}O_{19}$ 的含量少于 Fe_2O_3 的含量。掺杂后 Fe_2O_3 含量增加的主要原因是: 用溶胶-凝胶法制备的铁氧体前驱体中, 掺杂元素均匀的分布在试样中, 当前驱体在烧结时, 掺杂元素将阻碍试样的烧结。当掺杂量 $x=0.4$ 时, 试样中 $BaFe_{12}O_{19}$ 的含量仅为 34wt%。当掺杂量 $x=0.6$ 时, 试样中的主要物相主要为 Fe_2O_3 , $BaFe_{12}O_{19}$ 的含量较少。由于 Fe_2O_3 的吸波性能较 $BaFe_{12}O_{19}$ 差, 要得到主要物相为 $BaFe_{12}O_{19}$ 的试样, 需提高试样的烧结温度。

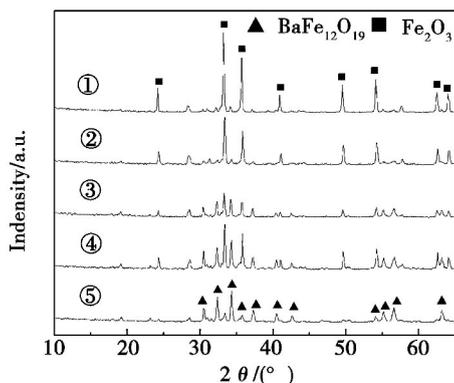


图 1 铁氧体 $BaFe_{12-x}(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_xO_{19}$ 在 900℃ 煅烧后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $BaFe_{12-x}(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_xO_{19}$ product sintered at 900°C

① $x=0$, ② $x=0.2$, ③ $x=0.4$, ④ $x=0.6$, ⑤ $x=0.8$ 。

掺杂量越大, 对试样烧结性能的影响越大, 掺杂量为 0.8 试样的前驱体在不同温度煅烧 1 h 后的 XRD 图谱见图 2。

从图 2 看出, 在 900℃ 煅烧 1 h, 试样的主要物相为 Fe_2O_3 , $BaFe_{12}O_{19}$ 物相含量较少。在 1 000℃ 煅烧 1 h 后, 试样中 $BaFe_{12}O_{19}$ 含量增加, 因此提高烧结温

度有利于 $BaFe_{12}O_{19}$ 的合成。在 1 200℃ 煅烧的试样的物相为单相的 $BaFe_{12}O_{19}$ 。当烧结温度为 1 300℃ 时, 试样的 XRD 图谱中又出现了 Fe_2O_3 的衍射峰, 主要因为在较高温度时, 部分铁氧体分解所致。因此, 掺杂铁氧体的最佳烧结温度为 1 200℃。

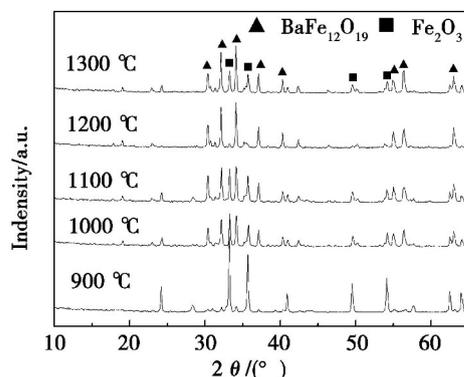


图 2 铁氧体 $BaFe_{11.2}(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{19}$ 在不同温度煅烧后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $BaFe_{11.2}(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{19}$ sintered at different temperature

3.2 钡铁氧体吸波性能

铜、锆不同掺量钡铁氧体试样(厚度 0.18 mm, 密度 2.87 g/cm³) 的吸波性能如图 3 所示。

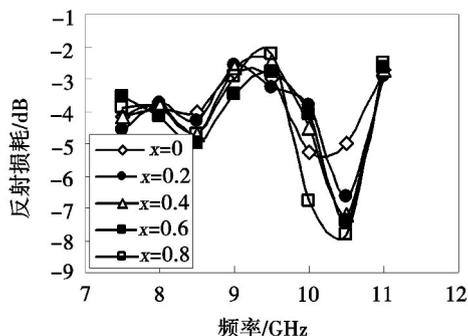


图 3 不同铜、锆掺量钡铁氧体的吸波性能

Fig. 3 Microwave absorbing properties of barium ferrite with different copper and zirconium doping content

从图 3 可以看出, 在 10–11 GHz 波段内, 随着 Cu、Zr 元素掺量的增加, 铁氧体的吸波性能也增加; 吸收峰向高频端偏移。Ghasemi 等人^[4] 认为铁氧体中的 Fe^{3+} 被取代, 吸收峰向低频移动, 因此在本试样中 Ba^{2+} 可能被取代。当 $x=0.8$ 时, 吸波性能最好, 其反射损耗可达 -7.81 dB, 约为钡铁氧体的 1.6 倍。在钡铁氧体掺杂, 吸波性能增加的原因可能为: 掺杂后铁氧体的晶格发生畸变, 使其磁导率增加, 电磁损耗增大, 从而使铁氧体的吸波性能得到提高^[4-5]。又由于 Cu 具有不同的化学价 (Cu^{1+}/Cu^{2+}), 有利于试样晶体结构中电子的移动, 使其电阻减小, 增加其对电磁波的损耗^[6]。

4 结论

不同掺杂量的铁氧体试样在 900℃ 煅烧 1 h, 随

着掺杂量的增加铁氧体试样中氧化铁的含量增加,钡铁氧体的含量减少;当掺量为 0.6 时,铁氧体试样的主要物相为氧化铁。在 1 200℃ 煅烧 1 h,得到了单相的钡铁氧体试样。当烧结温度为 1 300℃ 时,钡铁氧体开始分解。在铁氧体掺杂 Cu、Zr 元素,掺杂量增加,铁氧体试样的吸波性能增加。当 Cu、Zr 掺入量为 0.8 时,铁氧体试样的吸波性能最好,在 10.4 GHz 时,最大反射损耗达 -7.81 dB。

参考文献

[1] Peng Chengsiung, Hwang Chyiching, Wan Jun. Microwave-absorbing characteristics for the composites of thermal-plastic polyurethane (TPU)-bonded NiZn-ferrites prepared by combustion synthesis method[J]. Materials Science and Engineering (B), 2005, 117:27-36

[2] Yeon Hwang. Microwave absorbing properties of NiZn-ferrite synthesized from waste iron oxide catalyst[J]. Materials Letters, 2006, 60:3277-3280

[3] 卓长平,张雄,王雪梅,等. 纳米六角晶系铁氧体吸波材料的制备方法及其研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(4):109-112

[4] Ghasemi A, Hossienpour A, Morisako A, et al. Electro-magnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 302:429-435

[5] Ghasemi Ali, Hossienpour Ardeshir, Morisako Akimitsu, et al. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites[J]. Materials and Design, 2008, 29:112-117

[6] Bueno Alexandre R, Gregori Maria L, Nóbrega Maria C S. Microwave-absorbing properties of $Ni_{0.50-x}Zn_{0.50-x}Me_{2x}Fe_2O_4$ (Me=Cu, Mn, Mg) ferrite-wax composite in X-band frequencies [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(6):864-870

(编辑 吴坚)

(上接第 26 页)

螺旋向和环向加强筋均采用碳纤维预浸丝在缠绕机上缠绕成型。螺旋向筋和环向筋的缠绕交替进行,若干个循环后完成加强筋的缠绕。每个循环任意一个方向的加强筋以缠绕一层为宜。复合材料网格结构缠绕成型可实现自动化。

5 结论

对内加筋网格结构筋条空间轨迹方程进行了推导,并运用空间轨迹方程建立网格结构的三维模型。运用数字化的设计手段,对生产出的产品有直观的认识,并且可对其进行数字化模装与空间协调,及早发现问题,为产品实物模装提供参考。

运用空间轨迹方程还可以建立模具三维模型,缩短设计周期,方便模具生产,提高生产效率。同时提出了可行的金属模具设计方案,对膨胀量的计算、螺旋角的修正及节点处的设计进行了讨论,得到了切实可行的方法。

参考文献

[1] 方芳,颜万生. 碳纤维复合材料结构件成型工艺研究[J]. 电子机械工程, 2000, 84(2):50-52

[2] 刘炳禹,王晓洁,韩建平,等. 碳纤维复合材料结构锥形壳体成型技术研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(2):26-29

[3] 张兴宏,赵珂,陈刚. 纤维缠绕壳体的成型工艺[J]. 航天工艺, 2001(1):16-20

[4] 王维,苏峰,李晓丹,等. 小端外翻法兰复合材料锥壳的模具设计[J]. 纤维复合材料, 2009, 26(2):40-42

[5] 张富官,安鲁陵,李汝鹏. 复合材料成型模具的参数化设计[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(6):10-14

[6] 何颖,蔡闻峰,赵鹏飞. 热压罐成型中温固化复合材料模具[J]. 纤维复合材料, 2006, 23(1):58-59

[7] 董鹏,石建军,乔鲁滨,等. 非回转体复合材料壳结构模具设计方案的讨论[J]. 纤维复合材料, 2008, 25(3):39-40

(编辑 任涛)