

制备条件对纳米晶吸收剂的吸波性能影响的实验研究*

张拴勤¹⁾²⁾ 石云龙^{1)†}

1) (山西大同大学固体物理研究所, 大同 037009)

2) (总装备部工程兵技术装备研究所, 无锡 214035)

(2009 年 10 月 15 日收到; 2009 年 12 月 16 日收到修改稿)

采用柠檬酸盐溶胶凝胶法制备出不同 Co 掺杂的 Ba 纳米晶铁氧体吸收剂, 分析了制备条件对其物性、吸波性能等的影响, 确定了最佳制备工艺条件. 研究了粒径对纳米晶吸波性能的影响, 同时还测试了纳米晶吸收剂的雷达波吸收性能. 结果表明, 纳米晶吸收剂是一种性能优良的雷达波吸收材料.

关键词: 纳米晶吸收剂, 烧结温度, 溶胶凝胶法

PACC: 7280, 8140

1. 引 言

雷达波吸收材料是一种能够吸收电磁波、降低目标雷达特征信号的功能性材料, 是实现武器装备隐身的关键物质^[1-4]. 吸收剂是雷达波吸收材料的关键成分, 它决定着雷达波吸收材料吸波性能的强弱. 目前, 雷达波吸收性能较好的吸收剂主要是以磁损耗为主的铁氧体, 已经在多种武器装备上得到了应用.

烧结法是制备铁氧体的一种传统方法, 但这种方法制备的铁氧体颗粒粒径偏大, 通常都在微米量级, 粒径分布也较宽, 而且某些组分易于挥发或发生偏析, 因而这种方法不宜用来制备纳米氧化物. 采用共沉淀法、溶胶凝胶法等软化学法, 即通过反应原料的液相混合使各金属元素高度分散, 从而可以在较低的反应温度和较温和的化学环境下制备纳米材料. 溶胶凝胶法是新兴的无机材料制备方法之一^[5], 其具有设备价格较低、制备出的样品纯度高、晶相转化温度低等特点, 是制备超细粒子的一种重要方法. 但溶胶凝胶法都选用有机溶剂, 成本高且有一定的毒性, 而柠檬酸盐溶胶凝胶法可以克服以上缺点. 柠檬酸盐溶胶凝胶法是在水溶液中利

用络和原理将体系中的阳离子络合于多官能团的柠檬酸分子上, 以使阳离子达到原子级的均匀混合, 尤其适合混合氧化物体系, 且操作方便, 可节约大量时间.

本文采用柠檬酸盐溶胶凝胶法制备出不同 Co 掺杂的 Ba 纳米晶铁氧体吸收剂, 分析了制备条件对其物性、雷达波吸收性能等的影响, 确定了最佳制备工艺条件.

2. 材料制备和测试

2.1. 纳米晶铁氧体吸收剂制备

本实验中采用了柠檬酸盐溶胶凝胶法制备各种配方的铁氧体吸收剂. 将分析纯的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 按一定化学计量比放入柠檬酸的水溶液中, 用磁力搅拌器搅拌约 30 min 使硝酸盐全部溶解至透明, 使其转化为金属络合离子的柠檬酸溶液. 用滴定管滴入氨水, 调节 pH 值至 7.0 左右, 反应物浓缩得到深绿色溶胶样品. 烘箱温度调至 110 °C 左右, 将溶胶放进烘箱, 保温 3 h 后得到具有一定黏度和流动性的透明凝胶. 然后将凝胶放入高温烧结炉中, 升温速率为

* 山西省自然科学基金 (批准号: 2007011015) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: fcwzsq@163.com

50 °C/h,待烧结炉温度升至 450 °C 时保温 3 h;烧结炉温度继续上升,升温速率为 100 °C/h,待升至一定温度(分别为 1000,1100,1200,1225,1250,1275 和 1300 °C)时保温 4 h,然后以 30 °C/h 的速率降温,待降至约 700 °C 时,自然冷却得到相应的纳米晶铁氧体吸收剂样品。

2.2. 性能测试

采用 X 射线衍射(XRD)分析仪(工作电压为 40 kV,工作电流为 100 mA,扫描速度为 0.02°/s)分析铁氧体纳米粉末的物相组成,扫描范围为 5°—80°。采用日本 Hitachi 公司生产的 H-650 型透射电子显微镜(TEM)测试样品的形貌、粒度及均匀性等显微结构。采用振动样品磁强计测试样品的质量磁化强度和内禀矫顽力等参量。

将制备的样品和环氧树脂以一定的比例充分混合均匀,在未完全干燥以前压入外径为 7.00 mm,内径为 3.04 mm 的同轴线模具中,然后用较高

目数的细砂纸打磨表面,使样品表面的光洁度达到要求。采用 Agilent 公司生产的 HP8510C 网络分析仪,应用微波网络 S 参量法测试铁氧体样品的雷达波吸收特性。

3. 结果及讨论

3.1. 烧结温度对纳米晶物相和微结构的影响

图 1 为不同烧结温度下制备的 $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ 纳米晶铁氧体的 XRD 谱。由图 2 可以看出:在 1000 和 1100 °C 温度下烧结制备的纳米晶粉体主要由 M 型和 Y 型化合物组成,其中以 M 型化合物为主;烧结温度为 1200 °C 的纳米晶基本由单一相的 Z 型纳米晶构成,但仍有少量 Y 型晶相的纳米晶共存;烧结温度为 1275 和 1250 °C 制备的纳米晶晶型基本相似;当烧结温度达到 1300 °C 时,峰型开始出现劈裂,由此确定 1250 °C 为最佳烧结温度。

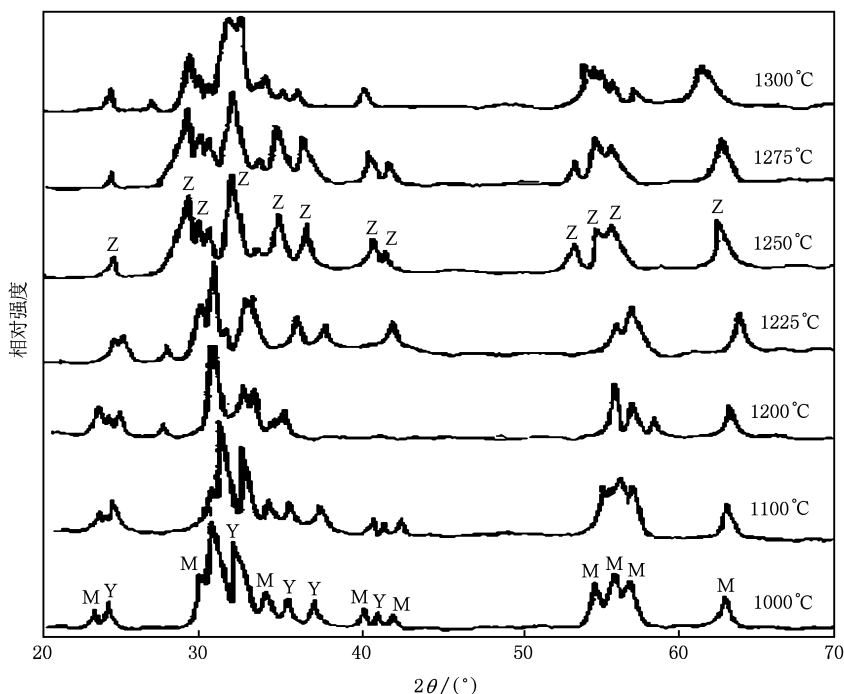


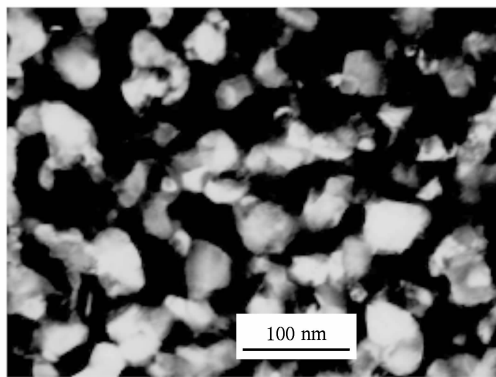
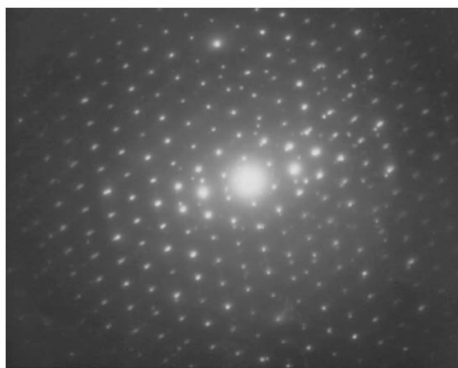
图 1 不同烧结温度下制备的纳米晶样品 XRD 谱

图 2 为 1250 °C 烧结温度条件下制备的纳米晶铁氧体的 TEM 照片。由图 2 可以看出,1250 °C 条件下烧结制备的纳米晶样品晶粒均匀、颗粒完整,晶粒尺寸在 80—100 nm 左右,形状呈六角片状。这种形状有利于晶粒的有序排列,作为雷达波吸收材料,片状是吸收剂的最佳形状^[6,7]。

图 3 为纳米晶铁氧体的衍射斑点。由图 3 可以看出,衍射斑点非常清晰,所制备的纳米晶是六角晶系单晶体。

3.2. 掺杂对纳米晶铁氧体磁性能的影响

表 1 列出了纳米晶铁氧体的磁性能数据,作为

图2 Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ 纳米晶的 TEM 照片图3 Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ 纳米晶的衍射花样

对比,表中同时也列出了采用一般的氧化物烧结方法制备的粒径为微米量级的铁氧体粉体的质量磁化强度.从表1可以看出,纳米晶铁氧体的磁性能远远高于普通烧结方法制备的粒径为微米量级的铁氧体粉体的磁性能.这是由于超微粒子具有独特的表面效应和体积效应,粒子直径的变化导致其磁性能有很大的提高^[8].对于纳米晶铁氧体超细微粉,由于超微化,单畴颗粒的自发磁化作用以及铁氧元素间的超交换作用加强,使得纳米晶铁氧体的磁性能远远高于粒径为微米量级的铁氧体的磁性能.由表1同时可知,随着Co²⁺取代量的增加,纳米晶铁氧体的质量磁化强度先是有所上升,然后缓慢下降,但变化幅度相对较小.这是因为纳米晶铁氧体属于磁铅石结构,它是由八面体和四面体交织形成的结构体.而Co²⁺易进入磁铅石结构中八面体位置.随着Co²⁺取代量的增加,Co²⁺进入八面体并取代该位置上的Fe³⁺,使得四面体上的Fe³⁺和八面体位置上的Co²⁺之间的超交换作用增强,质量磁化强度、剩余质量磁化强度和内禀矫顽力都较大.当

Co²⁺取代量进一步增加时,Co²⁺开始进入四面体取代Fe³⁺,由于Co²⁺磁矩小于Fe³⁺磁矩,当取代量增加到一定程度后,超交换作用能力减弱,所以质量磁化强度、剩余质量磁化强度和内禀矫顽力也变小.

表1 纳米晶铁氧体的磁性能

样 品	质量磁化强度/ Am ² ·kg ⁻¹	剩余质量磁化强度/ Am ² ·kg ⁻¹	内禀矫顽力/ A·m ⁻¹
纳米晶铁氧体	53.0	25.2	572.5
微米级铁氧体	39.0	20.0	106.3

3.3. 粒径对吸收剂吸波性能的影响

图4所示为粒径对吸收剂吸波性能的影响曲线^[1].从图4可以看出,吸收剂粒径为纳米级的材料的吸波效果好于微米级的吸波材料.从图4可以看出,粒径为76 nm的材料对雷达波的最大吸收衰减可达28 dB,大于10 dB的吸收约达6 GHz.随着材料粒径的减小,吸收峰向高频端偏移,材料对电磁波的衰减作用先是增大而后又降低.这主要是由于随着纳米晶材料粒径的减小,材料的磁导率有所下降,根据磁学中著名的Sneek公式,这将导致自然共振的角频率升高,因而吸收峰移向高频端.又由于在磁性微粒表面存在一层非磁性膜,随着粒径尺寸的减小,表面所占的比例增大,非磁性膜所占比例也增大,从而使材料的饱和质量磁化强度下降^[9],磁损耗降低,对雷达波的吸收减少.

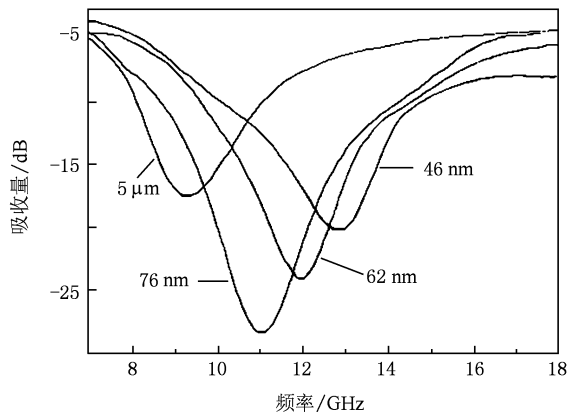


图4 粒径对吸波性能的影响

3.4. 纳米晶铁氧体的雷达波吸收性能

图5所示为应用微波网络S参数波导法测量得到的纳米晶铁氧体样品分别在X波段(8—12 GHz)

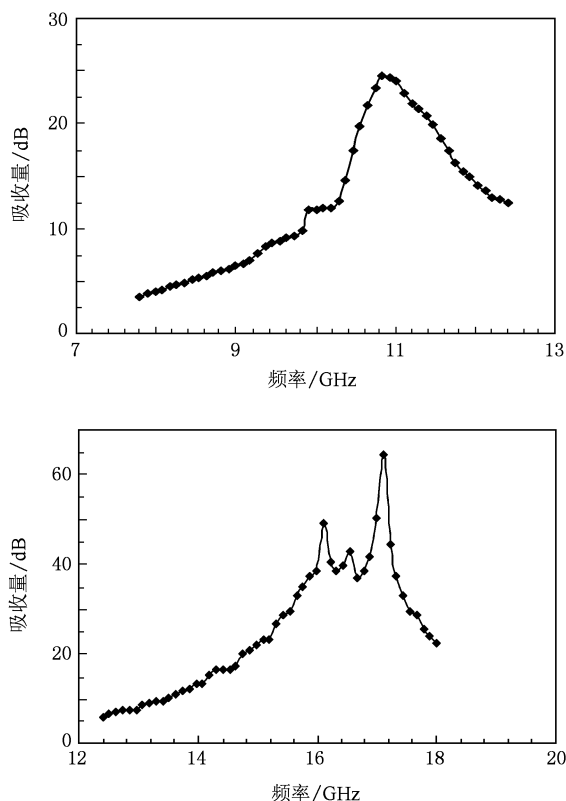


图5 纳米晶铁氧体在 X 波段和 Ku 波段吸收量与频率的关系 (a) X 波段, (b) Ku 波段

和 Ku 波段(12—18 GHz)吸收量与频率的关系. 由图 5(a)可以看出,在 10—12 GHz 的频率范围内,纳米晶铁氧体有一个较大的吸收峰,大于 10 dB 的吸收带宽约为 2 GHz. 在 10.8 GHz 附近,最大吸收量达到 24.5 dB.

由图 5(b)可以看出:在 Ku 波段(12—18 GHz)有 3 个尖锐的吸收峰,分别位于 16.0,16.5 和 17.0 GHz 附近. 在 17.0 GHz 附近,吸收量最高达到 64 dB. 在整个 Ku 波段,大于 10 dB 的吸收带宽约为 4.5 GHz.

4. 结 论

本文采用柠檬酸盐溶胶凝胶法制备出不同 Co 掺杂的 Ba 纳米晶铁氧体吸收剂,克服了传统溶胶凝胶法制备纳米材料的不足. 分析了不同烧结温度对纳米晶吸收剂物相的影响,确定了最佳制备工艺条件. 制备的 Co 掺杂的 Ba 纳米晶铁氧体吸收剂具有较高的磁化强度,并分析了粒径对其吸波性能的影响. 对纳米晶吸收剂的雷达波吸收性能的实际测试结果表明,其在 Ku 波段具有很好的吸波性能,是一种性能优良的雷达波吸收剂.

- [1] Zhang J, Zhu Z H, Zhang M 1994 *J. Chengdu Sci. Techn. Univ.* **2** 52 (in Chinese) [张杰、朱正和、张明 1994 成都科技大学学报 **2** 52]
- [2] Siddharth J, Jain R C 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3890
- [3] Eric M, Jean M S, Ranjithan S 1993 *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **41** 1024
- [4] Fu C W, Zhang S Q, Chen M Q 2008 *Chin. Phys.* **17** 1107
- [5] Chen X S, Ding J N, He Z J, Li F, Lu W, Yuan N Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2649 (in Chinese) [陈效双、丁建宁、何泽军、李锋、陆卫、袁宁一 2009 物理学报 **58** 2649]
- [6] Wang X Y, Qian J, Wu R X, Zhu H F, Lu H X, Jiang Z S, Zhou N S, Shi Y B 2000 *Stealth Techn.* **2** 16 (in Chinese) [王

相元、钱鉴、伍瑞新、朱航飞、陆怀先、蒋正生、周宁生、史莹冰 2000 隐身技术 **2** 16]

- [7] Chen S, Yang Y, Shi Y B 2001 *Electron. Confront. Aerospace Techn.* **6** 46 (in Chinese) [陈曙、杨焱、史莹冰 2001 航天电子对抗 **6** 46]
- [8] Cheng X W, Gao Y L, Li X, Liu Y, Long X, Yu Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2018 (in Chinese) [程兴旺、高院玲、李祥、刘颖、龙雪、于宙 2009 物理学报 **58** 2018]
- [9] Cao M S, Cheng X W, Li X, Liu Y, Long X, Wang F C, Wang J Y, Yu Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4539 (in Chinese) [曹茂盛、程兴旺、李祥、刘颖、龙雪、王富耻、王晶云、于宙 2008 物理学报 **57** 4539]

Experimental study of the effect of fabrication condition on absorbing property of nano-absorbent^{*}

Zhang Shuan-Qin¹⁾²⁾ Shi Yun-Long^{1)†}

1) (*Institute of Solid State Physics, Datong University, Datong 037009, China*)

2) (*First Engineers Scientific Research Institute of General Armanents Department, Wuxi 214035, China*)

(Received 15 October 2009; revised manuscript received 16 December 2009)

Abstract

Co-doped nano-absorbent is prepared by the sol-gel method. The effect of the fabrication condition on physical property and absorbing property are analyzed. The optimum fabrication condition is found. The influence of particle size on absorbing property is compared with that of the conventional absorbent. Radar absorbing measurement shows that nano-absorbent has a good absorbing property.

Keywords: nano-absorbent, sintered temperature, sol-gel

PACC: 7280, 8140

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2007011015).

[†] Corresponding author. E-mail: fcwzsq@163.com