

# Sm<sup>3+</sup>掺杂 Co<sub>2</sub>Z 型铁氧体的组织结构和吸波性能

郭世海, 张羊换, 王煜, 安静, 赵栋梁

(钢铁研究总院 先进金属磁性材料及制备技术北京市工程实验室, 北京 100081)

**摘要:** 采用普通陶瓷工艺制备了 Sm<sup>3+</sup>掺杂的 Co<sub>2</sub>Z 型平面六角铁氧体, 研究了 Sm<sup>3+</sup>掺杂 Co<sub>2</sub>Z 型铁氧体材料的组织结构和吸波性能。结果表明, 掺杂一定量 Sm<sup>3+</sup>的铁氧体相结构仍以 Co<sub>2</sub>Z 型六角晶系相为主相, 但出现了呈颗粒状弥散分布的富 Sm 相。掺杂 Sm<sup>3+</sup>样品的吸波性能明显优于未掺杂 Sm<sup>3+</sup>样品, 在频率为 6.3 GHz 时, 其最大反射损耗可达到 -20 dB, 损耗大于 10 dB 的频带带宽为 5 GHz, 具有较宽的吸收频带。吸波涂层的附着强度均大于 10 MPa, 具有良好的力学性能。

**关键词:** Co<sub>2</sub>Z 型六角晶系铁氧体; 微波吸收; 稀土钐离子; 吸波材料

中图分类号: TM25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3223-04

随着现代电磁技术的发展, 电磁污染对军事安全和民用电子信息领域的影响日益严重, 解决或降低电磁污染和提高电子设备抗电磁干扰能力的有效办法是采用电磁兼容设计, 而高性能吸波与防护材料已经成为当前电磁材料领域的研究重点。

铁氧体类吸波材料由于既有亚铁磁性又有介电特性, 其介电常数较小, 磁导率较大, 因而兼具磁性和介电两种材料的损耗特点, 适合作为吸波体匹配层吸收材料, 而且频率特性良好。同时, 铁氧体类吸波材料具有相对较低的制备成本, 既可以直接用作吸波剂, 也可与其他磁损耗介质混合使用以调节电磁参数, 在拓宽频带方面具有良好的应用前景。其中, 平面六角 Co<sub>2</sub>Z 型铁氧体因具有吸收性能最佳的片状结构、高饱和磁化强度、较高的磁晶各向异性及良好的化学稳定性和耐蚀性等特点而受到关注<sup>[1-4]</sup>。

通过对 Co<sub>2</sub>Z 型铁氧体进行掺杂或离子取代, 可以调控铁氧体材料的晶体结构、饱和磁化强度及磁晶各向异性场, 调整其自然共振频率, 进而在一定范围内改善其微波吸收性能<sup>[5-14]</sup>。考虑到稀土元素 Sm<sup>3+</sup>离子具有不成对电子, 并且由于不成对的 4f 电子受到 5s 5p 壳层的屏蔽, Sm<sup>3+</sup>的磁矩受外界的电场、磁场和配位场等影响较小, 因此轨道动量矩较少猝灭, 轨道角动量不为 0, 存在比晶场作用更强的自旋、轨道作用, 故预计在 Co<sub>2</sub>Z 铁氧体中掺杂适量的钐元素会使其高频电磁性能有所改善。本实验采用适合于工业生产的传统固相烧结法制备了 Co<sub>2</sub>Z 型铁氧体, 研究了掺杂少量钐元素的 Co<sub>2</sub>Z 型铁氧体的组织结构和吸波性能。

## 1 实验

本实验采用固相烧结法, 制备了成分为 2CoO·3(Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)O·10.8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 2CoO·3(Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)O·0.25Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10.8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Co<sub>2</sub>Z 型平面六角铁氧体。材料采用以 Sr 代 Ba 和缺 Fe 配方作为基本成分, 并掺杂一定含量的 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。将分析纯的原料 BaO、SrCO<sub>3</sub>、CoO、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合湿磨 4 h 后烘干, 在 1280 °C 预烧 3 h, 再将预烧料球磨 6 h 后烘干。在 240 MPa 的压力下将粉料压制成块, 在 1250 °C 空气气氛下进行烧结, 保温时间为 3.5 h。将烧结后的铁氧体放入球磨罐中进行干磨磨粉, 然后过孔径约 74 μm 筛。球磨后的粉体在 250 °C 热处理 2 h, 消除内应力。

吸波涂层的胶粘剂选择普通环氧树脂 E51, 其作为基体材料具有高电阻率、低介电常数的优点。将获得的铁氧体吸波粉体与环氧树脂按质量比 4:1 混合均匀, 并加入适量的固化剂, 均匀涂刷于 180 mm×180 mm 测试铝板上固化, 制备成 2 mm 厚度的吸波涂层, 采用弓形法测试吸波涂层的反射损耗。同时在 Φ20 mm 的普通铝合金试样柱上涂刷厚度为 2 mm 吸波涂层, 进行吸波涂层附着强度性能测试。

采用 Philips' X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 射线源为 CuKα。采用 JSM-6400 型扫描电镜 (SEM) 对样品进行形貌观察及显微组织分析。采用美国 Lakeshore7400 型振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的比饱和磁化强度。采用 Agilent N5230C 矢量网络分析仪测量样品的吸波性能, 测试频率范围为 1~18 GHz。采用国标 GB/T5210-2006 拉

收稿日期: 2015-12-19

作者简介: 郭世海, 男, 1975 年生, 博士, 高级工程师, 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081, 电话: 010-62187570, E-mail: guoshihai21@163.com

开法测试吸波涂层附着强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的相结构

图 1 给出了 1250 °C 烧结样品的 X 射线衍射图谱。对比标准 XRD 图谱可知，未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  的样品的相结构以  $\text{Co}_2\text{Z}$  型六角晶系相为主相，并含有少量的 Y 型、W 型相。对于掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  的样品，也是以 Z 型相为主相，除了有少量 Y 型、W 型等杂相，还有明显的富 Sm 相存在(这从图 2 中的 SEM 照片也可证实)。说明掺杂的  $\text{Sm}^{3+}$  离子较多，没有能够全部进入到  $\text{Co}_2\text{Z}$  型平面六角结构铁氧体的晶格中进行离子置换。

图 2 给出了 1250 °C 烧结的未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  和掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品的 SEM 形貌照片。从图 2a, 2c 二次电子像中可以看到，掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  和未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品中均形成了大量的较均匀的长条板状结构，呈各向同性排列，其平均长宽比约为 5:1。在同样烧结温度下，掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  前后

的样品晶粒尺寸也没有发生明显变化，但是掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品中均出现了明显的新相，呈颗粒状弥散分布，特别是在图 2b, 2d 背散射电子像中具有明显的对比，呈现亮白色，通过能谱分析，确定为富 Sm 相。

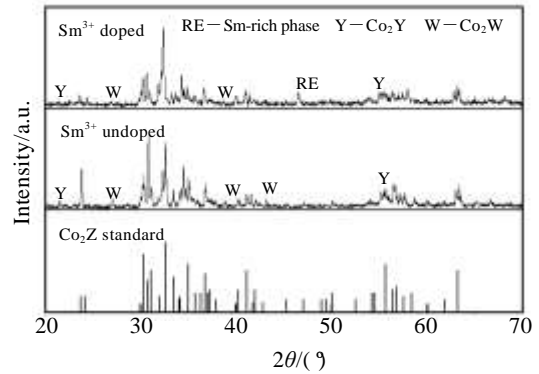


图 1 1250 °C 烧结样品的 X 射线衍射图谱  
Fig.1 X-ray diffraction patterns of the samples sintered at 1250 °C

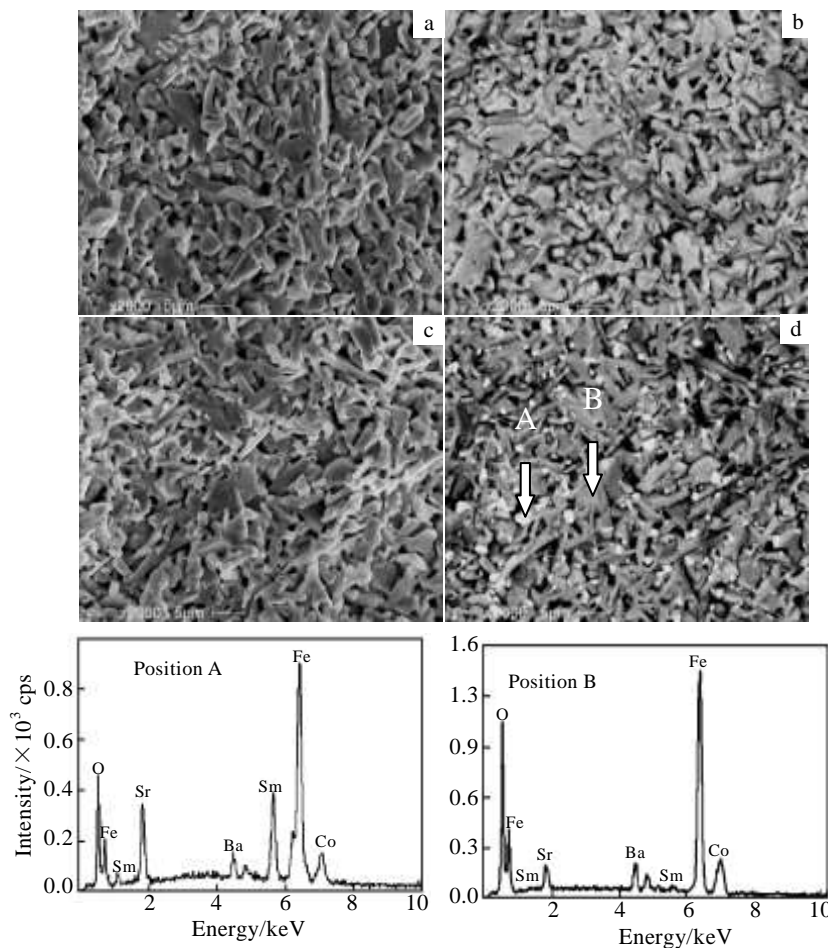


图 2 1250 °C 烧结未掺杂及掺杂样品的 SEM 形貌及在图 2d 中 A、B 区域的 EDS 能谱分析

Fig.2 SEM images of the samples sintered at 1250 °C together with typical EDS spectra of positions A and B in Fig.2d: (a) secondary electron image and (b) backscattered electron image of  $\text{Sm}^{3+}$  undoped sample; (c) secondary electron image and (d) backscattered electron image of  $\text{Sm}^{3+}$  doped sample

### 2.2 材料的磁性能

图 3 为 1250 °C 烧结样品的磁滞回线。掺杂和未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品的磁滞回线都较为光滑, 但是掺杂比未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品的比饱和磁化强度有明显升高, 分别为 54.1 和 40.4  $\text{A m}^2/\text{kg}$ 。通过比较可以看出, 掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品的矫顽力比未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品的矫顽力大, 表明掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品更难于磁化达到饱和, 具有更高的磁晶各向异性。这是由于掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品中富 Sm 相的出现, 使得样品在磁场作用下畴壁移动的阻力增大。铁氧体的起始磁导率来源于磁畴壁移、畴转或壁移畴转的联合磁化。当铁氧体富 Sm 相出现时, 畴壁位移和畴转的阻力将增大, 材料的起始磁导率降低。根据 Snoek's 极限, 材料的截止频率将增大。另外, 由于掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  使样品的饱和磁化强度升高, 也有助于材料截止频率的增大。

### 2.3 材料的吸波性能

图 4 为掺杂和未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品制备成 2 mm 厚涂层的反射损耗曲线。从图中可以看出, 掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品反射损耗明显大于未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品。在频率为 6.3 GHz 时, 其最大反射损耗可达到 -20 dB, 耗损大于 10 dB 的频带带宽为 5 GHz, 具有较宽的吸收频带。众所周知, 在高频段, 铁氧体对电磁波的耗损主要体现在磁损耗方面, 平面六角 Z 型铁氧体产生磁损耗的机制主要是畴壁共振和自然共振, 自然共振频率的高低决定于晶体的磁晶各向异性场, 掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品具有更高的磁晶各向异性, 改变了材料的电磁参数, 从而提高了铁氧体的电磁波吸收性能。

从图 4 中也可看出, 随着频率的增加, 掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品的吸收性能明显下降, 较难单独作为宽薄的吸波材料, 因此, 还需要进一步研究该材料与其他类型的吸波材料的复合, 拓宽应用频段, 使其具有更优异的微波吸收特性。

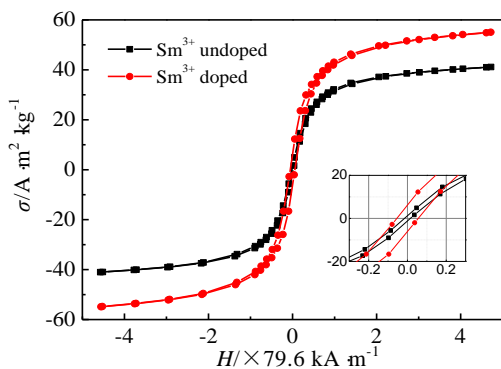


图 3 1250 °C 烧结样品的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops for the samples sintered at 1250 °C

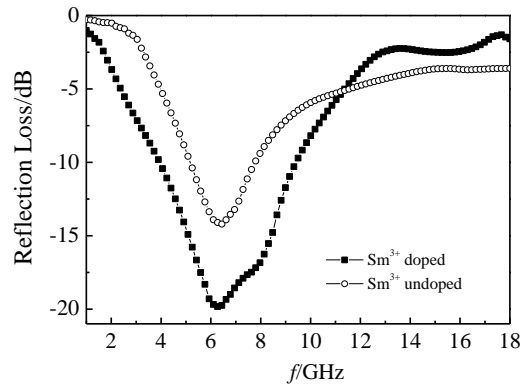


图 4 厚度 2 mm 涂层样品的反射损耗曲线

Fig.4 Reflection loss curves of the coating samples with 2 mm thickness

### 2.4 吸波涂层的力学性能

吸波涂层因其制备简单、施工方便、不受工件外形条件限制等优势而成为各种设备隐身的首选方式, 在军事上的应用尤其广泛, 几乎所有隐身武器都用到了吸波涂层技术。吸波涂层在使用过程中易出现大量局部小面积或大面积脱落现象, 导致装备隐身性能降低或丧失, 因此有必要对涂层和基体间的结合强度进行测试。

采用拉开法测试了掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品吸波涂层的附着强度, 测试分为 2 组, 每组 6 个试样, 测试结果见表 1。可以看到, 吸波涂层的附着强度均大于 10 MPa, 涂层和基体间的结合强度较大。说明涂层可以很好地浸润铝合金基体材料, 并与基材存在良好的结合强度, 具有工程实用价值。

表 1 吸波涂层的附着强度测试结果

Table 1 Measurement results of adhesion of the absorbing coatings

Group	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	Average value
Adhesion/MPa	14.63	13.36	11.67	10.44	11.8	13.12	12.5
Group	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	Average value
Adhesion/MPa	12.29	12.55	10.62	12.42	10.25	10.88	11.5

## 3 结 论

1) 掺杂一定量的  $\text{Sm}^{3+}$  后,  $\text{Co}_2\text{Z}$  型铁氧体样品的相结构仍以 Z 型六角晶系相为主相, 但出现了呈颗粒状弥散分布的富 Sm 相。掺杂比未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品的比饱和磁化强度有明显升高。

2) 掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品的吸波性能明显优于未掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  样品。在频率为 6.3 GHz 时, 其最大反射损耗可达到 -20 dB, 耗损大于 10 dB 的频带带宽为 5 GHz, 具有较宽的吸收频带。吸波涂层的附着强度均大于 10 MPa, 涂层和基板间存在良好的结合作用, 具有工程实用价值。

#### 参考文献 References

- [1] Kong L B, Li Z W, Liu L *et al.* *Int Mater Rev*[J], 2013, 58(4): 203
- [2] Li Z W, Lin G Q, Wu Y P *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2009, 321(7): 734
- [3] Osamu K, Kazuo S, Hiroshi M *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2006, 26(13): 2845
- [4] Wu T, Su H, Ding Q *et al.* *Phys B: Condens Matter*[J], 2013, 429(11): 85
- [5] Takeshi T, Takashi N, Yukio T *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2004, 284: 369
- [6] Hsiang Hsing-I, His Chi-shiang, Lee Tin-chin *et al.* *J. Magn Magn Mater* [J], 2004, 268(1-2): 186
- [7] Xu J J, Yang C M, Zou H F *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2009, 321(19): 3231
- [8] Bai Y, Xu F, Qiao L *et al.* *Mater Res Bull*[J], 2009, 44(4): 898
- [9] Wang X, Li L, Su S *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2004, 280(1): 10
- [10] Wang C, Li L, Zhou J *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2003, 257(1): 100
- [11] Jia L, Luo J, Zhnag H *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2009, 321(2): 77
- [12] Wang T, Pan C, Wang Y *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2014, 354: 12
- [13] Zhang Y, Xu F, Tan G *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2014, 615(11): 749
- [14] Li Z W, Yang Z H, Kong L B *et al.* *Procedia Engineering*[J], 2014, 75: 19

## Microstructures and Microwave Absorbing Properties of $\text{Sm}^{3+}$ Doped $\text{Co}_2\text{Z}$ -type Hexagonal Ferrite

Guo Shihai, Zhang Yanghuan, Wang Yu, An Jing, Zhao Dongliang

(Beijing Engineering Laboratory of Advanced Metallic Magnetic Materials and Preparation Techniques,  
Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{Co}_2\text{Z}$ -type hexagonal ferrite materials were prepared by a conventional ceramic method and the influence of  $\text{Sm}^{3+}$  addition on structures and microwave absorbing properties of the materials were investigated. The results show that  $\text{Co}_2\text{Z}$ -type hexaferrite is still the main phase in the  $\text{Co}_2\text{Z}$  ferrite materials doped with  $\text{Sm}^{3+}$ ; however, the Sm-rich phase with granular morphology is dispersed in the main phase. The  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{Co}_2\text{Z}$  ferrite exhibits much better microwave absorbing properties than the  $\text{Sm}^{3+}$  undoped one. The maximum reflection loss of  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{Co}_2\text{Z}$  ferrite reaches -20 dB at 6.3 GHz, and the frequency bandwidth of reflection loss more than 10 dB is 5 GHz. The wave absorbing coating has good mechanical properties and the adhesions of the coatings are higher than 10 MPa.

**Key words:**  $\text{Co}_2\text{Z}$ -type hexagonal ferrite; microwave absorption; rare earth samarium ion; microwave absorbing materials

Corresponding author: Guo Shihai, Ph. D., Senior Engineer, Functional Materials Research Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62187570, E-mail: guoshihai21@163.com