

# 烧结温度对 Mn-Zn 铁氧体吸波性能的影响

甘永学 易沛 陈昌麒

(北京航空航天大学材料科学和工程, 北京, 100083)

## EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON MICROWAVE ABSORBING BEHAVIOUR OF Mn-Zn FERRITE

Gan Yong-xue, Yi Pei, Chen Chang-qi

(Department of Materials Science and Engineering

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083)

**摘要** 研究 Mn-Zn 铁氧体的烧结温度对其微波吸收性能的影响, 选用了 5 种烧结温度制备铁氧体, 并对其作了 X-射线衍射相组成分析。实验表明采用 1500℃ 高烧结的铁氧体较其他温度下烧结的吸波性好。

**关键词** Mn-Zn 铁氧体, 烧结温度, 微波吸收特性, 相组成

**Abstract** Microwave reflectivity of epoxy matrix composite containing Mn-Zn ferrite sintered at different temperatures such as 1100℃, 1200℃, 1300℃, 1400℃ and 1500℃ is measured in the frequency range of 11.0GHz to 18.0 GHz. The phase constitution of the Mn-Zn ferrite is analyzed by X-ray diffraction. It is found that Mn-Zn ferrites sintered at different temperatures have the same main phases, while the relative content of the same kind is different. The higher the sintering temperature is, the more content Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> has, and the less content  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have. The results also show that the ferrite prepared at 1500℃ has better microwave absorbing property than those prepared at other temperatures. It may be concluded that the variation of Sintering temperature results in the change of hysteresis loss and dielectric loss of Mn-Zn ferrite. The electron exchange effect between Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> becomes stronger and, the turbulent loss is more remarkable due to the formation of excessive Fe<sup>2+</sup> in deoxidizing of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at higher sintering temperature.

**Key words** Mn-Zn ferrite, sintering temperature, microwave absorbing behaviour, phase constitution

Mn-Zn 系铁氧体与其他系列的铁氧体相比, 对频率高于 10GHz 的电磁波有较强的衰减<sup>[1]</sup>, 可望作为 k 波段的吸波剂。用粉末冶金法制备铁氧体的性能依赖于烧结温度<sup>[2]</sup>, 因此, 本文对不同烧结温度下 Mn-Zn 铁氧体的吸波性能进行了研究。

### 1 实验方法

把 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (分析纯)、MnO<sub>2</sub> (化学纯)、ZnO (化学纯) 粉料过 300 目标准筛后按 72:15:13 (mol) 配料, 球磨混合, 150MP<sub>a</sub> 压力下成型, 在 1100℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃ 温度下分别烧结 4h。将烧坏粉碎, 取 -200~+300 目的粉末与环氧粘接

1990 年 8 月 29 日收到, 1990 年 12 月 19 日收到修改稿

国家自然科学基金资助课题

剂混合, 树脂: 铁氧体 = 30:70 (体积比), 加压固化, 制成吸波试样, 在 HP8410C 微波网络分析仪上作扫频测试; 取-300 目的 Mn-Zn 铁氧体粉末在 BD-78 X-射线衍射仪上作相分析。

## 2 实验结果

图 1 是在 11GHz~18GHz 频率范围内的微波反射率。1100℃~1400℃ 烧结的铁氧体吸波性能差别不大, 而 1500℃ 烧成的铁氧体的吸波性能明显地优于前 4 种。

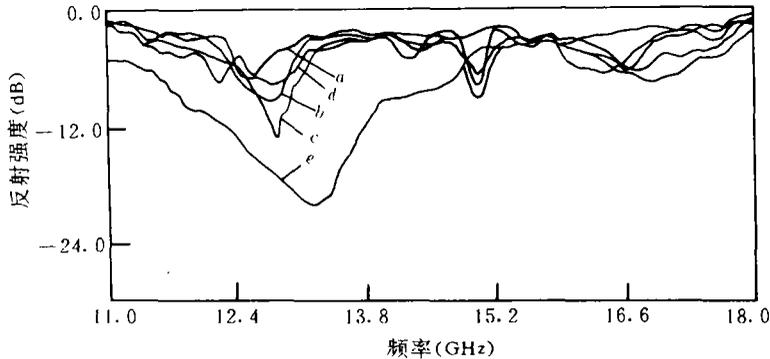


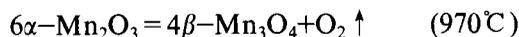
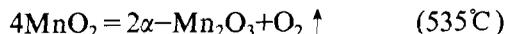
图 1 不同烧结温度下, 铁氧体的吸波性能

(a)1100℃; (b)1200℃; (c)1300℃; (d)1400℃; (e)1500℃

图 2 给出了 1100℃、1500℃ 两种典型的烧结温度下 Mn-Zn 铁氧体的相组成, 所示的主晶相组成相同, 但  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相的衍射峰强度有变化, 相应地:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  及  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的衍射强度也产生了变化, 随烧结温度的升高,  $\text{Fe}_2\text{O}_4(311)$  峰的强度增加, 而  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 (110)、(104) 峰则随烧结温度的上升而明显下降,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 (012)、(113)、(300) 及  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 、(214) 峰也呈下降趋势。

## 3 分析及讨论

实验结果表明: 烧结温度越高, 铁氧体的脱氧现象越明显, 产生了  $\text{Fe}^{2+}$  的过剩, 图 2 所示  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相对含量随烧结温度提高而上升,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的相对含量减少。纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在平衡氧分压为 21.278kPa 时, 完全还原为  $\text{Fe}^{2+}$  的温度为 1450℃<sup>[3]</sup>, 但因 ZnO 及  $\text{MnO}_2$  的加入, 使其热离解特性发生了变化, 在 ZnO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  二元体系中, 当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量在 50mol% 以上时, 在远低于平衡温度的烧结温度下就能生成  $\text{Fe}^{2+}$ , 如在 1100℃ 时, 热离解度 (即  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中  $[\text{O}/\text{Fe}]$  比值) 已低于 1.48, 高于 1400℃ 烧结时,  $[\text{Fe}^{2+}]$  急剧上升, 热离解度已低于 1.40。而  $\text{MnO}_2$  的加入, 在低于 1000℃ 时, 锰离子产生以下还原反应<sup>[4]</sup>



析氧过程对  $\text{Fe}^{2+}$  的生成有一定的抑制作用<sup>[5]</sup>, 但在高于 1100℃ 时,  $\text{Mn}^{2+}$  发生氧化<sup>[4]</sup>, 所产生的吸氧反应有助于  $\text{Fe}^{2+}$  生成。反映在吸波性能上, 一方面在提高烧结温度时, Mn-Zn 铁氧体晶粒尺寸增大, 矫顽力  $H_c$  下降, 尽管剩磁  $B_r$  有所增加, 但综合结果是最大磁能积  $(BrH_c)_{\max}$  下降, 在外界电磁场作用下的磁滞损耗减小<sup>[3]</sup>, 不利于提高吸

波性能；另一方面，因高温下脱氧，使  $\text{Fe}^{2+}$  出现过剩，而且温度越高，低自旋的  $\text{Fe}^{2+}$  的相对含量越多（这种过铁现象反映在相组成上是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  增加）， $\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$  间的电子迁移使电阻率降低，根据宏观电动力学的结果，涡流损耗增大，由介电损耗所产生的微波衰减增强。因此，在  $1100^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  温度范围内，随烧结温度上升，铁氧体磁滞损耗的下降与介电损耗的上升共同作用，使某一方面的优势不易显现出来，微波反映率随烧结温度的变化不明显；当烧结温度达到  $1500^\circ\text{C}$  时，介电损耗的增加起到了主导作用，使微波衰减水平上升，吸波性能明显优于其他烧结温度下制备的铁氧体，在更高的温度下烧结时，呈液态，且  $\text{ZnO}$  挥发损失，难以获得所设计的 Mn-Zn 比，因此，Mn-Zn 铁氧体的烧结温度不宜高于  $1500^\circ\text{C}$ 。

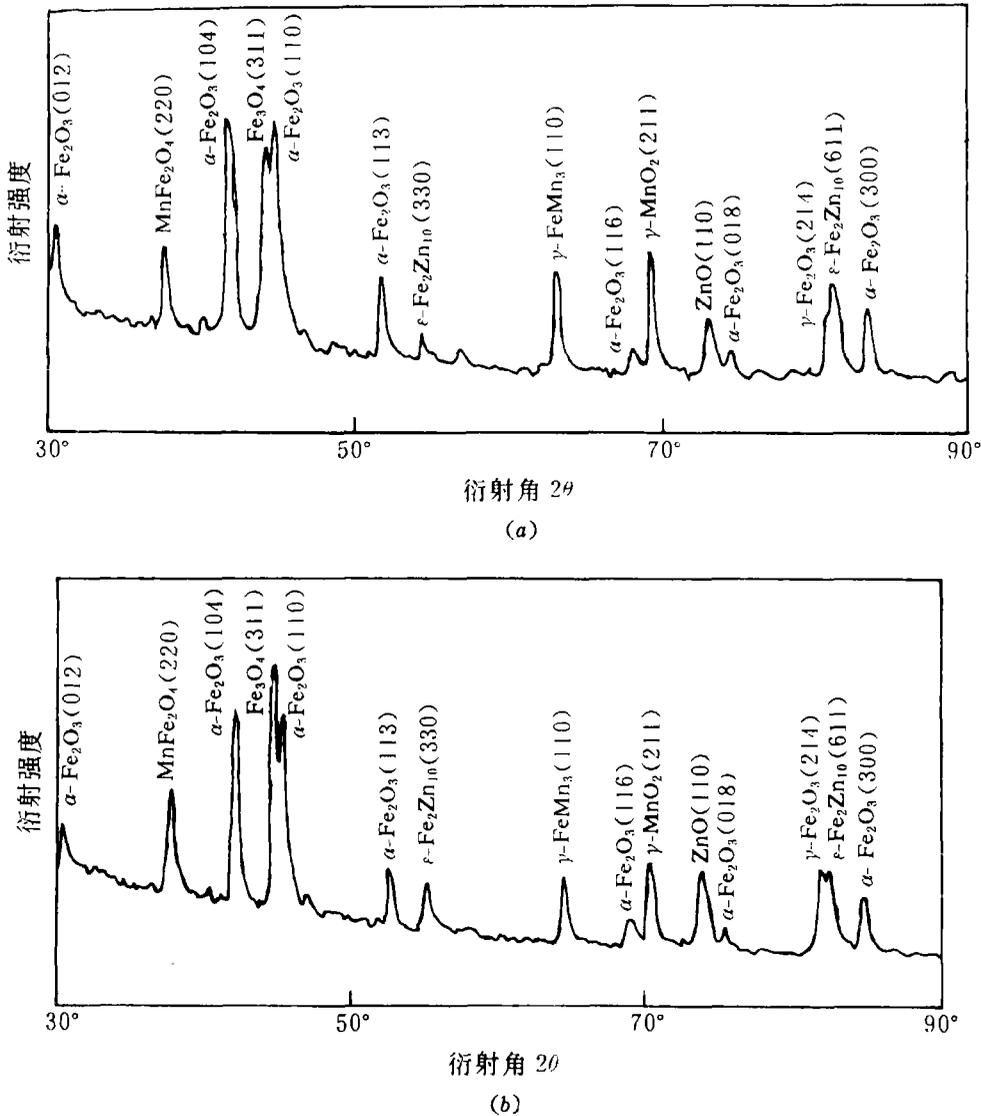


图 2 不同烧结温度下，铁氧体各相的衍射强度对比

(a)  $1100^\circ\text{C}$ ; (b)  $1500^\circ\text{C}$

#### 4 结论

(1) 在 1100℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃ 5 种烧结温度下制备的铁氧体的主晶相组成相同, 但各相的相对含量不同, 随烧结温度上升,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的相对含量增加、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的相对含量减少。

(2) 1500℃ 烧结的铁氧体在 11~18GHz 频率范围内的吸波性能优于其他几种温度下制备的 Mn-Zn 铁氧体。

(3) 烧结温度的改变引起 Mn-Zn 铁氧体磁滞损耗和介电损耗特性的变化, 提高烧结温度使  $\text{Fe}^{2+}$  含量上升、 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  之间电子交换所产生的涡流损耗增大, 介电损耗增加。

### 参 考 文 献

- 1 Hiroshi Y. Radio-Wave Absorptive Gasket United States Patent No.4731286 March 15, 1988
- 2 王会宗. 磁性材料及其应用. 国防工业出版社, 1989.7; 北京, 227~230
- 3 周志刚. 铁氧体磁性材料. 科学出版社, 1981.2; 北京, 365~375
- 4 林其壬. 铁氧体工艺原理. 上海科学技术出版社, 1987; 上海, 159~164
- 5 金格瑞 W. D. 等著, 清华大学无机非金属材料教研组译, 庄炳群校. 陶瓷导论. 中国建筑工业出版社, 1982; 12北京, 985