

Effect of a Magnetic Field on Self-propagating High-temperature Synthesis of Nickel-Zinc

Nickel-Zinc ferrites is characterized by high electric resistivity, low core loss and low temperature coefficient of permeability. So it is used in electronic device suited for high-frequency application in the telecommunication field.

Self-propagating high temperature synthesis method is invented by Merzhanov, et al. (Institute of Structure Macrokinetics, Russia). Compared with conventional methods, self-propagating high-temperature synthesis in energy and timesaving, highly productive, ecologically clean, Which products are highly pure and have stable properties. SHS method is suitable for industrial production. In recent years SHS has attracted the attention on the preparation of ferrite, The SHS on preparation of ferrite is mature relatively, and the performance requirements have become more sophisticated.

$\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ soft ferrite has been prepared by SHS in this paper. It studied the content of iron changes impact on the product. The results indicate that when the mol percent of iron is 60%, the productions of powders and cycle samples have the best magnetic properties. $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ soft ferrite is also synthesized by SHS. It discuss the percent of ZnO impact on Ni-Zn ferrite performance. The research shows that with the increasing of the value of y the H_c of product first decrease and then increase, it is minimum when $x = 0.65$, the M_s of product first increased and then decreased gradually, it is maximum when $x = 0.65$.

$\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ is synthesized by SHS under the conditions of the external magnetic field, it found that it has little influence on the combustion process and the magnetic properties of product because of small magnetic field. $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ is synthesized by SHS with the conditions of increasing magnetic field, discovered increases the magnetic field has enhancement to combustion temperature and velocity of combustion, all increases along with the magnetic field increases. The magnetic property has also improvement, the values of coercive force increases along with the magnetic field reduces, the values of M_s increase with

the increasing of the magnetic field strength. $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ is synthesized by SHS with the conditions of increasing magnetic field, and research the magnetic field and reversing magnetic field influence on product magnetic function. The research indicated that, it can effective reduce H_c and increase M_s , but the magnetic field is being more advantageous to the magnetism property improvement.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis; magnetic material; nickel-zinc ferrite; magnetic field; magnetic property

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 梁丽芬 日期： 2007.5.23

关于学位论文使用权的说明

本人完全了解中北大学有关保管、使用学位论文的规定，其中包括：
①学校有权保管、并向有关部门送交学位论文的原件与复印件；②学校可以采用影印、缩印或其它复制手段复制并保存学位论文；③学校可允许学位论文被查阅或借阅；④学校可以学术交流为目的，复制赠送和交换学位论文；⑤学校可以公布学位论文的全部或部分内容（保密学位论文在解密后遵守此规定）。

签 名： 梁丽芬 日期： 2007.5.23
导师签名： 刘良存 日期： 2007.5.23

第一章 绪论

1.1 研究的目的与意义

当今世界，材料的重要性已被人们充分地认识，能源、信息和材料被公认为现代社会发展的三大支柱，科学技术的发展对材料不断提出新的要求^[1]。在磁性材料的发展史中金属系磁性材料是 20 世纪 20 年代前的主流，并最先达到实用化。但是，随着市场需求从电力到通讯的扩大，迫切需要适合于更高频率下工作的电阻率更高、涡流损耗更低的软磁材料。为适应这种要求，铁氧体应运而生，并逐渐达到实用化^[2-3]。

铁氧体是一类重要的非金属磁性材料，从二十世纪四十年代就开始了系统的研究和生产，取得了极其迅速的发展和广泛的应用。铁氧体以品种多、用途广、产量大、成本低、产品附加值较高在电子行业中处于举足轻重的重要地位，并直接关系到电子信息行业、家电行业、计算机与通信、环境保护及节能技术的发展。随着信息行业的飞速发展和全球范围内的经济复苏及快速增长，国内外对软磁铁氧体的生产工艺技术、相关设备、应用技术及其发展方向的研究不断深入扩展^[2]。铁氧体材料在通讯广播、自动控制、计算技术和仪器仪表等方面成为不可缺少的组成部分。在宇航航行、卫星通讯、信息显示和污染处理等方面，也开辟了新的广阔的应用前景。铁氧体材料与器件的发展往往和磁学、固体物理学、和无线电电子学等基础学科的发展有密切联系，它们互相促进，不断开辟出新的应用前景。

铁氧体磁性材料的新品种、新技术、新工艺和新器件的不断出现，对科学技术现代化发挥了重要的作用。铁氧体磁性材料分为软磁铁氧体、硬磁铁氧体、旋磁铁氧体、矩磁铁氧体和压磁铁氧体等五种，它们又各有单晶、多晶和薄膜等形式。铁氧体的制备方法一直是令人感兴趣的课题，目前，除用传统的氧化物干法进行大规模生产外，也可以用水热法、共同沉淀法^[4-7]、有机金属母盐热分解等湿化化学法合成铁氧体，但上述方法均有其各自的局限性，例如干法耗能、耗时，而湿法由于粒度过细造成成型困难，易裂开，而且成本高，或者存在严重的环境污染等缺点，不适合大规模生产。近年来，在材料及工业技术领域，开始了以自蔓延高温合成方法制备铁氧体的研究。

自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, 简称 SHS) 是近年来发展起来制备新材料的新方法, 很有发展前途, 其原理是利用反应物之间的化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料。反应物一经点燃, 燃烧反应即可自行维持, 一般不再需要补充能量^[3,8]。整个工艺极为简单, 与传统的铁氧体工艺相比, 具有能耗低、合成时间短、产量大、产品纯度高、粉体颗粒尺寸分布均匀、性能稳定、铁氧体化纯度高、无环境污染等优点^[9-13]。同时由于燃烧过程中高的温度梯度及快的冷却速度, 易于获得亚稳态相, 使产物具有较好的活性。具有广泛的应用前景, 有望进行工业推广。采用燃烧合成技术可以制备常规方法难以得到的结构陶瓷、梯度材料、超硬磨料、电子材料、涂层材料金属间化合物及复合材料等。

磁场激发燃烧合成也称磁场激发自蔓延高温合成或场助燃烧合成 (FACS), 它是自传播高温合成 (SHS) 技术为基础建立发展起来的。它不仅具有 SHS 突出的几项优点如: 工艺简单, 过程时间短; 合成物污染少、纯度高; 最大限度地利用材料人工合成中的化学能, 节约能源; 由于反应物和产物经历了快速的升温和冷却过程, 易于形成高浓度缺陷和非平衡结构, 可获得高活性的亚稳态产品; 能集材料合成和烧结于一体, 合成和制备使用传统工艺难以实现的新型材料。同时, 由于施加外部磁场对燃烧反应的混合物进行激发, 所有或部分组分的粒子沿着外部磁场的磁线取向, 而使反应混合物织构化。特别是在铁氧体磁性材料的生产中, 用作 SHS 反应内部燃料的铁粒子顺着外部磁场取向, 其燃烧活性将大大提高, 具体影响到它的燃烧速度和温度, 而导致产物中由于反应物没有彻底反应而形成的杂质的含量相对降低。

随着科学技术和经济建设的不断发展, 对常规磁性材料和特殊磁性材料的需求将日益增长, 特别是无线电器件、微波通讯及隐身技术的发展对特殊磁性材料提出了更为苛刻的要求, 如太阳能发电机组的磁性组件要求在 800°C-1000 °C 环境下工作, 使用常规磁铁由于在此温度下消磁严重而不能正常工作, 因此, 迫切需要开发研究节能、高效和特殊制备技术的工艺, 以满足其需求。铁氧体的 SHS 制备工艺相对比较成熟, 对其性能的要求也越来越高。软磁铁氧体广泛应用于民用和工业领域, 随着近几年来信息技术和新型绿色照明技术的发展^[14], 传统的普通的铁氧体材料已经不能满足性能要求了, 这就迫切的要求开发出高性能的铁氧体磁性材料, 促进铁氧体材料向高磁导率、高频率、低损耗发展^[15]。因而需要改变 SHS 的外界条件来改变铁氧体的性能, 以满足生产和工业需求,

而外加磁场便是比较有效的方法之一。磁性是物质的一种禀性,将物质放置在磁场中,都会有一定的响应,从而产生相互作用,而磁性材料与磁场的相互作用是最强的。在磁性材料的制备过程当中施加磁场会对磁性材料性能有很大的影响,在外加磁场作用下,物质的性能都有不同程度的提高;外加磁场的方向不同,对结果的影响也不同。本课题采用外加磁场作用下自蔓延合成Ni-Zn铁氧体,目的是更深入的研究燃烧合成过程,了解外加磁场对反应过程和反应产物的影响,确定最佳工艺参数。近年来SHS法制备铁氧体的方法倍受人们关注,此方法工艺较简单,反应时间短,生产效率较高,同时产物中易获得亚稳相,具有较好的烧结活性^[10]。利用自蔓延高温合成法制备Ni-Zn铁氧体预烧料可以有效降低Zn的挥发量,克服传统工艺中由于Zn的大量挥发造成配方不准确的缺点^[16]。

1.2 国内外研究概况

在19世纪,人们就发现了许多催化剂的自蔓延燃烧合成现象。到1895年,德国冶金学家Goldschmidt才第一次详细描述了自蔓延反应的现象和物理原理。自1967年以后,原苏联以Merzhanov^[17]为代表的众多科学家经过大量、系统和深入的研究,将燃烧合成与冶金、机械等加工技术结合起来,使其真正发展成为一种材料制造和加工的新技术,并成功地应用于实际生产中,为SHS学科的建立和实际应用做出了杰出贡献。到80年代初,前苏联的SHS引起了外界的注意,Crider, Franhouser等人对前苏联SHS的介绍促进了外界对SHS的了解。美国Mccauley, Munir 和Holt^[18-19]等人分别对SHS和反应烧结做了许多的研究工作,也得到了美国政府DARPA计划的支持。1988年在美国召开的“高温材料的燃烧合成和等离子合成”国际会议,促进了SHS的国际交流。在日本,从1980年开始,O. Odawara教授开始了离心SHS法制取陶瓷内衬复合钢管的研究;1984年以后,M. Koizumi和Y. Miyamoto教授进行高压SHS法生产致密体以及SHS焊接的研究^[20,21];P. B. Avakyan^[22-26]等利用金属氧化物和铁粉,合成了软磁(MnZn、NiZn)铁氧体,可被用作低频扼流器及磁头的耐磨磁芯,合成的铁氧体软磁材料具有良好的电磁特性。用SHS烧结的NiZn铁氧体,较一般的陶瓷合成的铁氧体粉末有更高的磁饱和强度。1990年,在日本召开了第一次日美燃烧合成讨论会,目前,日本研究的陶瓷内衬钢管和TiNi形状记忆合金已投入实际应用。

我国在70年代初期利用Mo-Si的放热反应制备了MoSi₂粉末^[20]。80年代中后期,西北有色金属研究院、北京科技大学、南京电光源研究所、武汉工业大学、北京钢铁研究院等单位相继展开了SHS研究^[27-31]。“八五”期间,国家863计划新材料领域设立SHS技术项目,支持SHS研究开发。1994年,在武汉召开了第一届全国燃烧合成学术会议。近年来,我国在SHS领域加强了与国外的合作与交流,发表的SHS 方面的文章数目仅次于俄、美,与日本相近,我国的SHS产业化成果也得到了国外同行的高度评价。我国台湾学者在SHS粉末和不规则燃烧方面也取得了引人注目的科研成果。

目前已有三十多个国家和地区进行深入的研究与之相关的理论和应用。从1991年开始,每两年召开一届国际SHS学术会议(Inter. Symp. SHS),1992年国际自蔓延高温合成杂志《Inter. J. SHS》创刊,进一步推动了SHS 在国际上的研究与发展。经过三十多年的研究开发,SHS有了很大的发展,在基础理论研究方面建立了包括燃烧学动力学在内的宏观动力学理论体系,对于大多数SHS有普遍的指导意义。研究对象也从当初高放热的铝、硼、碳、硅化合物发展到了弱反应的氢化物、磷和硫化物等,用SHS可制备许多新型材料,如功能倾斜材料、蜂窝状陶瓷材料、单晶体超导材料、各项异性材料、金属间化合物及金属陶瓷等复合材料。特别是近几年来它与传统工业技术相结合,在材料制备领域已形成了具有独特优势的自蔓延高温合成与复合技术系统。该系统包括SHS制粉技术、SHS 烧结技术、SHS 致密化技术、SHS 冶金技术、SHS 焊接技术和SHS 气相传质涂层技术等,并仍在不断深入发展之中。同时,世界范围内的自蔓延高温合成基础理论的研究正在向着科学化和多元化的方向发展,新的研究方向和新的理论体系不断出现。失重条件下的SHS 过程、场助SHS 研究、SHS 催化剂与载体及SHS 产物耗散结构研究等是目前世界范围内SHS研究的热点,也是目前俄美两国联合开发研究的主要内容。通过此研究以制备特殊的材料比如一些只有通过SHS的激发才能反应的材料体系合成;SHS产物包括纳米材料组成和形貌的改善;梯度功能材料;热障涂层和化学涂层界面反应的改善及陶瓷材料的进一步合成和致密化等^[32-35]。在场助SHS研究方面,美国科学家从原理、数学模型和试验上对电场激发SHS 进行了系统研究,表明电场对燃烧模式和速度等均产生直接影响,合成了很多传统SHS 很难制备的低放热体系(如SiC、4C、WC 等)。而磁场激发SHS反应早在九十年代中期,英国的科学家就注意到这一神奇的作用,并开始了早期的研究,几年来他们曾对反应物(包括固-固、固-液形态的反应物)施以激发

磁场进行SHS反应时发现改变了最终产物的微观结构,同时还可提高反应物的反应活性,目前在有关合成技术及应用方面作了大量的工作,但对外加磁场影响SHS的机制以及对铁氧体材料的微观结构控制的详细过程还未见报道。伦敦大学的MaximV. Kuzetsov^[36]等人用SHS技术在有外磁场条件下合成了Mg-Zn系列铁氧体材料,发现在有外磁场存在的情况下,产物的转化率和饱和磁导率较无磁场时有所提高。国内近年来在SHS合成方面也开展了大量的研究工作,在某些应用研究方面取得了可喜的成果,如哈工大的李奎、杜善义等人用自蔓延高温合成方法制备了NiZn铁氧体材料,并且研究归纳了工艺条件对所制备的铁氧体的磁性能的影响,具有一定的指导意义^[37]。但是目前还没有磁场激发对其机理和改善产物微观结构的研究报道。这也是本项目提出的背景。

1.3 应用前景

1909年S. Hilpert就制造出一系列的人造铁氧体,但直到电子学和电子技术进一步发展,铁氧体才有了实际意义^[38]。1936年软磁铁氧体进入工业化生产,并作为一种功能材料已经在国民经济的各个领域得到广泛应用;特别是随着信息技术产业的飞跃发展,软磁铁氧体材料的应用领域在不断扩大,几乎覆盖了已有各种频段的整机、分机或元器件,与人们的日常生活密切相关。用铁氧体磁性材料制成的各种电感器、变压器、扼流圈、电磁干扰抑制器、滤波器、电子镇流器、电波吸收材料、倍频器、调制器等,已经广泛应用于工业自动化设备及电子仪表、通讯设备、计算机及外设;另一方面,随着表面贴装技术(SMT)的发展,电子元器件朝着小型化、多功能化、高频化方向发展,对软磁材料本身也提出了更苛刻的要求,如要求具有高密度、高品质因素及低温烧结特性等。

(1)开关电源^[39]:开关电源是电子技术中应用最为活跃的领域,用开关电源取代传统的电源被称作当今世界电源技术的革命,它的大量普及与应用大大推动了软磁材料的发展,特别是电源铁氧体的发展。其所应用的器件包括有:开关电源变压器、平滑滤波器、尖峰信号抑制器、噪声滤波器、磁放大器等。

(2)电感器件^[40]:电感器是在通讯设备和其他无线电装置中使用最为广泛的器件,它既要求高的品质因数和稳定性,又要求体积小。在使用频率1MHz以下,普遍应用 μ i

≥ 5000 和 $\mu_i \geq 10000$ 的 MnZn 铁氧体材料；而在高频下则多采用欠铁加钴的 NiZn 铁氧体。

(3) 抗 EMI 器件^[41]：随着电子技术的飞速发展，武器装备及电子设备面临的电磁环境将变得越来越恶劣，电磁干扰也越来越严重，武器系统和电子设备的电磁兼容已经成为一个十分突出的问题。对此，西方国家均制定了强制实施的电磁兼容标准。我国近十年来也制定了相关的标准。使用软磁材料制作的滤波器、铁氧体抑制器是抑制电磁干扰最为有效、简单、经济的办法之一。

(4) 其他：软磁铁氧体在荧光灯的电子整流器、汽车和船舶的电子打火机、电磁传感器、温度传感器、磁性天线、高频焊接、高频热处理、超声探测器、磁记录及电磁波吸收等方面也有很广泛的应用。软磁铁氧体具有更高的电阻率，高的机械加工性能，易于压模成型，化学稳定性好和成本低等优点^[38-40]。

通过磁场激发 SHS 制备高可靠性、高性价比的特殊铁氧体磁性材料，广泛应用于软磁和硬磁中。如：M-型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 应用于永久磁铁，作为信用卡和借记卡的磁带，立方体的铁氧体 LiFe_5O_8 应用于微波和记忆铁磁芯中，高纯度的常规铁氧体 $\text{MgZnFe}_2\text{O}_4$ 应用于电视机聚集系统和高频移动电话。同时，使用施加外部磁场的 SHS 反应将生产出许多用传统工艺不能生产的新奇产品。如：用于计算机磁盘的锭子马达中的环形磁铁，在这些环形磁铁的圆周上以多个磁极快速交替磁化，传统的工艺是利用机械连接的方式是将八块分离的弧形磁铁联到一起。这些弧块的机械加工和连接将限制了小型环的制备，满足不了日益增长的更小型化磁盘驱动的需求。然而，借助于适当的不均匀磁场进行 SHS 反应可以制得整段环形磁铁，其内部磁性结构可模拟传统磁环，省去了传统工艺中所需大量的加工工序，而且具有向小型化发展的潜能。随着科学技术和经济建设的不断发展，对常规磁性材料和特殊磁性材料的需求将日益增长，特别是无线电器件、微波通讯及隐身技术的发展对特殊磁性材料提出了更为苛刻的要求，如太阳能发电机组的磁性组件要求在 800°C - 1000°C 环境下工作，使用常规磁铁由于在此温度下消磁严重而不能正常工作，采用磁场激发 SHS 工艺制备的磁性材料，由于其经历了瞬时活性高温（ 2500 - 3500°C ）合成及较高温度的热压成形过程，其制备的磁性材料的磁性不会改变，采用这一工艺技术有望解决这一问题。

1.4 研究内容

本课题采用外加磁场条件下高温自蔓延合成Ni-Zn铁氧体，目的是取代传统工艺中耗能耗时的预烧环节，极大地节约能源，并且更深入的研究燃烧合成过程，从理论上探索外加磁场对自蔓延高温合成Ni-Zn铁氧体反应的影响机理，通过实验了解外加磁场对反应过程和合成产物的影响，并与不加磁场条件时的合成过程和合成产物进行对比，确定最佳工艺参数，从而改进SHS 工艺和控制产品性能，为生产和实验做理论指导。

主要包括以下几个方面的研究工作：

- (1) Ni-Zn铁氧体的自蔓延高温合成；
- (2) Ni-Zn铁氧体在强磁场中的自蔓延高温合成；
- (3) 自蔓延高温合成Ni-Zn铁氧体机理的探索。

拟解决的关键问题：

- (1) 原料中金属单质含量的影响，原料中金属单质的含量直接影响燃烧温度和燃烧速度。
- (2) 研究不同配比下产物磁性能；
- (3) 反应物密度大小对燃烧速度及最终产物磁性的影响；
- (4) 激发磁场（包括控制磁场大小和方向）对燃烧波的速度及温度的影响；
- (5) 在外加磁场的条件下SHS不同反应区的反应物和产物结构的变化。

1.5 实验研究技术路线

实验方案如下：

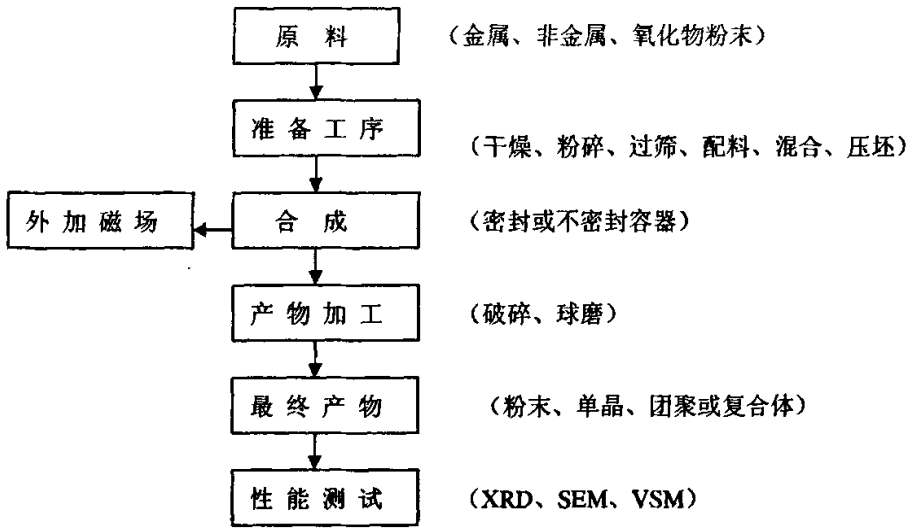


图 1.1 SHS 合成铁氧体的技术路线

- (1) 原材料的准备：采用分析纯的 Fe 粉，ZnO 和 NiO 粉末；并考虑原料混合物的配比问题；
- (2) 压制药柱：粒度相同直径不同，粒度相同密度不同，由于氧气通过粉末间的空隙渗入并参与反应，药柱的直径大小和密度直接关系到燃烧反应的速度；
- (3) 点火条件：钨丝线圈；引燃剂：铝热剂或 C+Ti (1: 1)；
- (4) 未加磁场的条件下点燃药柱测得反应速度、反应时间等各个原始数据，并检测反应产物的磁性能；
- (5) 外加磁场下点燃药柱，通过改变外加磁场的特性，包括磁场强度、磁场取向等对 SHS 过程的影响；
- (6) 与未加磁场时形成的产物进行性能比较，通过测定产物磁性的变化，分析外加磁场对产物的磁性和微观结构的影响。

第二章 软磁铁氧体自蔓延高温合成的基础理论

2.1 软磁铁氧体的晶体结构

软磁铁氧体是指在较弱的磁场下，易磁化也易退磁的一种铁氧体材料。其典型代表是 $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ 。软磁铁氧体是铁氧体发展史的主干，也是发展最早、品种最多、产量最大、应用最广泛的一种铁氧体材料^[1]，它是 Fe_2O_3 与另外的金属氧化物的化合物，一般形式是 $\text{Me}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ，其自发磁化为亚铁磁性电阻率明显高于金属系软磁材料，故涡流损耗很低，多用于高频，其需求量逐年增加^[42]。

软磁铁氧体按晶体结构的类型可分为尖晶石型和磁铅石型两大类，而目前广泛应用的 MnZn 和 NiZn 铁氧体系列均属于尖晶石型。尖晶石型铁氧体的晶体结构属于立方晶系，其化学分子式可以用 MeFe_2O_4 表示。其中 Me 为金属离子，如 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Li^{2+} 等。

尖晶石型晶体结构的一个晶胞共有 56 个离子，相当于 $8\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ，其中有 24 个金属离子，32 个氧离子。图 2.1 表征部分金属离子在晶胞中的分布。每个晶胞实际上可以分为 8 个小立方体，这 8 个小立方体又可以分为两类，每种各有 4 个；每两个共边的小立方体是同类的，每两个共面的小立方体分属于不同类型的结构。在每个不同类型的小立方体内都有 4 个氧离子。在 8 个小立方体中体中，氧离子都位于体对角线中点至顶点的中心。由于氧离子比较大，金属离子比较小，而以氧离子作为密堆积结构，金属离子都填充在氧离子密堆积的空隙中。氧离子之间存在两种空隙：即八面体空隙和四面体空隙。八面体空隙被六个氧离子包围，由六个氧离子中心连线构成八个三角形平面，所以称八面体，其空隙较大，也称为 B 位；四面体空隙则是由四个氧离子包围而形成的，四个氧离子中心的连线构成四个三角形平面，其空隙较小，也称为 A 位。所以一个晶胞一共有 96 个空隙。但是每个晶胞的尖晶石型铁氧体共有 8 个 MeFe_2O_4 分子，由于化学价平衡的结果，只有 8 个金属离子 Me 占 A 位，16 个金属离子 Fe 占 B 位，而有 72 个空隙是缺位的，这种缺位由离子间化学价的平衡作用等因素所决定的，但却易于用其他金属离子填充和替代，为铁氧体的掺杂改性提供了有利条件，也是尖晶

石型铁氧体具有各种不同性能的结构基础。

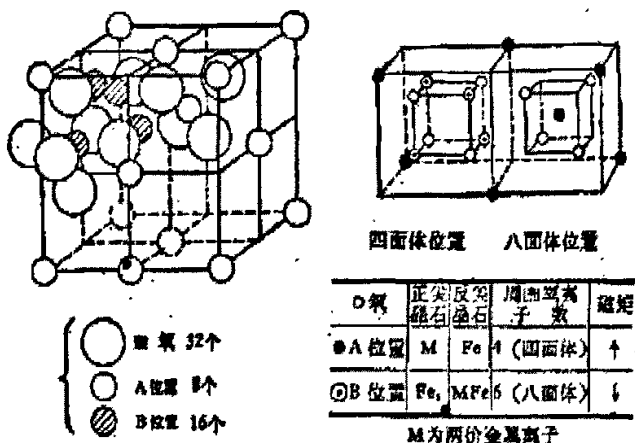


图 2.1 金属离子在晶胞中的分布图

二是石榴石结构，其结构复杂，属于立方结构，其分子式可写为： $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ，或 $2M_3Fe_5O_{12}$ ，其中 M 为三价的稀土金属离子，这种铁氧体的电阻率高，高频损失小，是一种良好的超高频微波铁氧体，在微波领域有着很广泛的用途；三是六角晶系磁铅石型铁氧体，结构与天然的磁铅石相似，分子式可写为： $MFe_{12}O_{19}$ ，其中 M 为二价金属（如 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} ）离子，其矫顽力较高，是一种硬磁铁氧体，用于永磁材料领域。

软磁铁氧体主要有锰锌（Mn-Zn）铁氧体和镍锌（Ni-Zn）铁氧体两大系列，它们呈尖晶石结构，属立方晶系。软磁铁氧体分子通式为 $MeFe_2O_4$ ，其中 Me 是指离子半径与二价铁离子 Fe^{2+} 相近的二价金属离子（如 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 等）或平均化学价为二价的多种金属离子组（如 $Li_{0.5}Fe_{0.5}^{3+}$ ）。Ni-Zn 铁氧体是由 $NiFe_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ 组成的具有尖晶石结构的单相固溶体；随着替代金属的不同，可以组成各种不同类型的铁氧体。如锰铁氧体 $MnFe_2O_4$ ，锌铁氧体 $ZnFe_2O_4$ 。 $MnFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 都是由一种金属离子替代而成的铁氧体，也称为单组分铁氧体。而锰锌铁氧体 $Mn-ZnFe_2O_4$ 和镍锌铁氧体 $Ni-ZnFe_2O_4$ ，是由两种金属离子代替而成的铁氧体，称为双组分铁氧体；锰镁锌铁氧体 $Mn-Mg-ZnFe_2O_4$ 则是多组分铁氧体^[1]。

2.2 自蔓延高温合成的基础理论

自蔓延高温合成 (SHS) 是利用化学反应自身放热制备材料的新技术, 是制备无机高温材料的一种新方法。它是在高真空或介质气氛中点燃原料引发化学反应, 反应放出的热量使得临近的物料的温度骤升而引起新的化学反应并以燃烧波的形式蔓延至整个反应物, 当燃烧波向前推进的时候使反应物逐步反应而变成了产物。

自蔓延高温合成的基本要素为^[43-45]:

1. 利用化学反应自身放热, 完全 (或部分) 不需要外热源;
2. 通过快速自动燃烧的自维持反应得到所需成分和结构的产物;
3. 通过改变热的释放和传输速度来控制过程的速度、温度、转化率和产物的成分及结构。

SHS 过程一般具有以下特点^[43-47]:

(1) 燃烧温度高: 一般为 2000~3000℃, 最高可达 4500℃左右, 所以化学转变完全, 而且对杂质有自净化作用, 能提高产品纯度;

(2) 燃烧波传播速度快: $\text{Cu}+\text{BaO}_2+\text{Y}_2\text{O}+\text{O}_2$ 等一般为 0.01~0.1cm/s, $\text{Ti}+\text{C}$, $\text{Ti}+2\text{B}$, $\text{Pd}+\text{Al}$ 等可达 1~20cm/s。可大大缩短合成时间, 生产率比较高;

(3) 体系内部在燃烧过程中有大量的热释放: 反应物一经点燃, 即不需要外界提供能量, 一般低热系统为 100~200kcal/kg, 高热系统为 1000~1200kcal/kg, 因此可以大大节约能源, 同时也不需要传统粉末冶金工业中的炉式设备;

(4) 一般只有凝聚态产物, 对环境无污染;

(5) 可以控制产物的冷却速率等, 从而达到控制产物结构的目的。

随着对自蔓延高温合成技术实验研究的不断深入和推广应用, 其理论日臻完善, 目前对自蔓延高温合成技术理论的研究主要体现在以下几方面: SHS 过程热力学、绝热燃烧温度、平衡成分的确定、点火理论及动力学等^[48]。

2.2.1 SHS 的点火理论

热点火理论只考虑热释放和热传播问题, 不考虑扩散因素, 通常被广泛用来讨论固相反应体系的点火问题。自蔓延高温合成法是利用自维持放热反应在燃烧过程中合成材料的新方法。从无化学反应向稳定的自维持强烈放热反应状态的过渡过程为着火过程。

着火的方法主要有三类：化学自燃、热自燃和点燃。自蔓延高温合成过程的着火方式绝大多数情况下均为点燃方式。

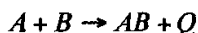
SHS 系统分为两类：无气燃烧（无气体反应物或产物）和有渗透燃烧（有气体反应物），SHS 过程又有稳定与不稳定两种状态。SHS 过程的基础是反应体系具有强烈的放热效应，在热传导机制下，反应物点燃后，相继引燃临近原料层的反应，从而使燃烧反应以波阵面的形式蔓延下去。大多数 SHS 过程，燃烧都是以燃烧波阵面匀速推进，但在不稳定状态下，燃烧波蔓延都是不均匀的，有振荡燃烧和螺旋燃烧两种形式^[49-53]。振荡燃烧的燃烧波以快速和慢速相间的形式蔓延；螺旋燃烧则是燃烧点（或面）以螺旋运动的形式，从压坯的一端开始到另一端结束。

点燃 SHS 反应的典型方法有燃烧波、辐射、激光、电火花、热爆、微波、化学、机械点火等方法。本实验采用的是燃烧波点火引燃，燃烧波点火是利用已燃烧的体系点燃另一体系，已燃烧的体系称为点火剂。点火剂的种类很多，如：铝热剂+镁粉+氧化铁，碳+钛等等，并且密度、重量、成分等都是可变的参数。点火剂本身是用别的点火方法点燃的，例如用钨丝、电阻丝、钨铬丝等通电点火点燃点火剂。

2.2.2 SHS技术的热力学

燃烧体系进行热力学分析是SHS研究过程的基础，绝热燃烧温度是描述SHS反应特征的最重要热力学参量。绝热温度是假设体系在没有质量损失并与环境绝热的情况下，化学反应放出的热量使体系达到的最高温度，用 T_{ad} (adiabatic temperature)表示。

Merzhanov在研究了多种化合物的SHS合成以后，得出了一个经验结果，当 $T_{ad} \geq 1800\text{K}$ 时，点燃后燃烧波就能自发蔓延，成为自蔓延合成反应；而当 $T_{ad} < 1800\text{K}$ 时，点燃后燃烧波不能自发蔓延，燃烧波就将熄灭。对无气相反应，如金属粉末A和B生成金属间化合物AB的反应：



当 $T_{ad} < T_m$ 时， $-\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(AB)dT$ ，产物基本无液相；

当 $T_{ad} \geq T_m$ 时， $-\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_m} C_p(AB)dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_p(AB_{lq})dT$ ，产物基本为液相；

当 $T_{ad} = T_m$ 时, $-\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_m} C_p(AB)dT + \gamma\Delta H_m$, 在产物中只有少部分液相存在。

其中 $C_p(AB_{liq})$ 为液态产物的热容; ΔH_m 为熔化热; γ 为熔化分数, $0 < \gamma < 1$ 。

2.2.3 SHS燃烧动力学

SHS动力学, 旨在研究SHS过程燃烧波附近高温化学转变的速率等规律。当前SHS动力学的研究尚不充分, 根据不同的模型将得到不同的表达式。SHS动力学参量反应速率、燃烧波速度、质量燃烧速率、能量释放速率等对描述SHS过程是非常重要的。在燃烧体系中, 假设燃烧产物的热物理性质不随温度而变化, 任何燃烧波面处的热量由下列几项确定: 燃烧波到达前传到该处的能量、化学反应产生的热量、对流和热辐射损失的热量, 即

$$\rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \cdot \rho \cdot k_0 (1-\eta)^n \cdot \exp(-E/RT)$$

假设燃烧波反应区宽度与热影响区相比较窄, 反应为均匀反应, 则燃烧波速度表达式为:

$$U_c^2 = f(n) \cdot \frac{C_p \cdot d \cdot R \cdot T_c^2}{QE} \cdot k_0 \exp(-E/RT)$$

其中: C_p —反应产物的热容; ρ —产物的密度; K —热传导率; η —反应转化率; Q —反应热; E —反应活化能; n —反应动力学系数; k_0 —常数; R —气体常数; T —绝热温度; x —燃烧波传播方向;

由上式可以看出, 影响燃烧波速的因素很多, 如材料本身的性质、化学配比、坯料的密度等, 还有如可以通过添加稀释材料来改变燃烧波速。

对于气—固体体系的自蔓延过程, 由于考虑复杂的多孔介质传质问题, 研究难度较大, 尚未建立完整的理论体系。气—固反应的进行程度与原料压坯的孔隙率和反应气体的压力有很大关系:

$$\eta = \frac{1}{S} \cdot \frac{V_{mol}}{RT} \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right) \cdot P$$

式中： S —气体与金属粉末完全反应的摩尔比； φ —压坯的孔隙率； V_{mol} —金属粉末的摩尔体积； P —反应气体压力。

但是实际上在气—固 SHS 反应区域内存在反应动力学和气体渗透的竞争，当有限气体传输时，外界与孔隙率压力的平衡过程和后烧区反应过程都需要很长时间，此时有必要延长后烧区反应时间来提高转化率。

对化学反应动力学的研究主要集中在液相或气相的均质反应体系中，这主要是因为均质体系的状态测量和控制相对比非均质的固相反应体系容易。而固相反应，特别是高温快速的固相反应，由于反应中间过程很难测量、控制，以前对它的研究较少，相关的文献报道也很少。

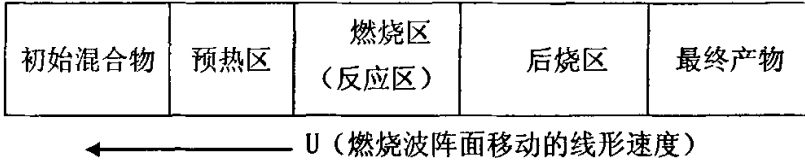
2.2.4 SHS 产物平衡成分的确定

目前有两种计算SHS 产物平衡成分的算法，一种是简化算法，另一种是精确算法，在此基础上通过简化推出其它算法。

首先设定SHS 产物的化学成分，其设定方法一般只考虑所关心的生成物，绝热燃烧温度也是以上述假定下的化学反应所放出的热量为基础进行的。这种算法对生成物较简单的SHS 体系，特别是生成物较单一的体系是比较有效的，但对于具有多元的SHS 体系，因其产物也较复杂，仅假定所关心的产物相是不够的。要实现燃烧产物组织结构的严格控制，就必须对整个燃烧合成体系进行详尽的热力学分析，从热力学平衡的角度出发确定产物相，这就需要精确算法。

2.2.5 SHS合成Ni-Zn铁氧体的反应机制

燃烧波是反应传播面通过反应混合物的形象描述。一般可以把任何体系的燃烧波结构作如下划分：



在燃烧波结构不同的区域里，可以发生不同的过程，如热质交换过程、热交换过程、渗透过程、化学反应及物理化学变化等。SHS 反应放出的热量将预热区初始温度为 T_0 的反应物预热至点燃温度，引发反应，使燃烧波得以蔓延^[54]。由于燃烧动力学比较复杂，燃烧区内反应并不完全，当燃烧波通过后，反应还在进行，仍有热量产生，绝热条件下温度会进一步升高，即产生后烧区，如图2.2 所示：

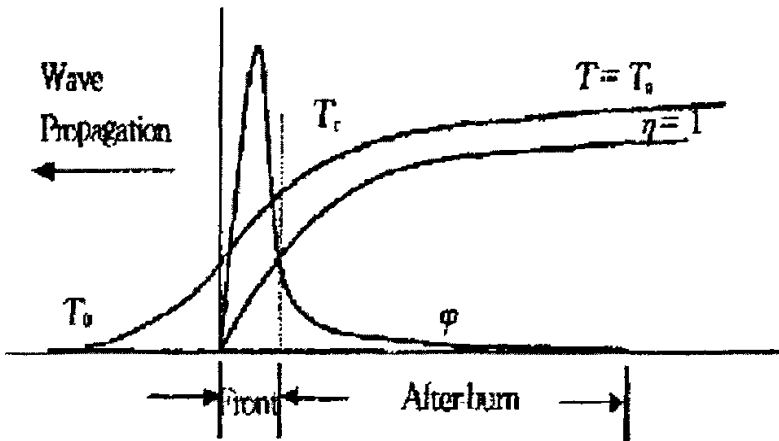
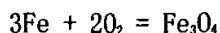


图2.2 有后烧现象的燃烧波中温度 T_c ，转化率 η 和热释放率 ϕ 示意图

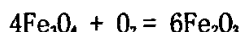
可从两种体系来讨论铁氧体的SHS 过程的燃烧机理^[55-56]。(1) 没有出现熔化现象的体系：在预热区，发生热质交换过程，即固体反应物的变热和氧气的渗透；在热释放区，发生反应扩散过程；在预热区和热释放区的界面上，发生化学反应。随着产物层厚度的增加，反应速度逐渐降低。实际上反应速度取决于产物层是否允许氧气的进入以及进入的速度。由于没有液相存在，反应取决于固体反应物的空隙率。(2) 有熔化现象的体系：在预热区，发生热质交换过程和物理化学变化，即固体反应物变热熔化以及液滴发生团聚，氧气渗透。当固体熔化后，液相堵塞了孔洞，从而导致氧气难以进入内部。另外，由于温度很高，产物也可能发生熔化，这就使得氧气进入内部更加困难，反应速度会非常慢，以至反应难以进行到底。所以在实际生产中，要采取适当措施，控制温度不要过高，防止出现大量的熔化相。如可以加入产物相作为稀释剂或者减少Fe 粉含量，以降

低燃烧温度。

根据上述分析结果可得:在预热区,部分Fe粉在高压氧气下被氧化成 Fe_3O_4 。

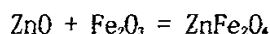
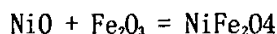


在燃烧区,Fe粉燃烧并放出大量的热,使自蔓延反应进行,同时, Fe_3O_4 又可被迅速氧化,生成 Fe_2O_3 。



在此阶段,Fe氧化消耗大量的氧气,使反应区内氧压力下降,此时,氧气只有从试样外部环境向试样内燃烧波前沿渗透,渗透的驱动力是燃烧波前沿因氧气消耗而与外部气体形成的压力差。在SHS过程中,当氧气向反应前沿渗透速度大于或等于反应消耗速度时,反应将充分进行。

在后烧区, Fe_2O_3 与ZnO, NiO接触,发生部分的溶解析出和全面的扩散,即,



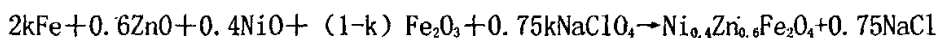
SHS反应中有气相和液相存在时,增加了扩散的途径,提高了反应速度,加大了反应面积,反应将不局限于物料直接接触的界面,可沿整个反应物颗粒的自由表面同时进行,大大促进了反应的进行。部分液相的 Fe_2O_3 与周围NiO, ZnO通过溶解析出机制,即液相的 Fe_2O_3 润湿和溶解固相的ZnO、NiO,当达到 Fe_2O_3 的饱和浓度时,沉淀析出形成铁。

此外, Nersesyanyan 等人提出了合成铁氧体等复杂氧化物化学机理^[55-58],并通过实验证明,外部的自由态氧远比只从化学计量比计算的内部氧的氧化作用重要,在合成的过程中,由于内部氧部分排到环境中,这部分损失要靠吸收外部氧来补偿,因此,燃烧区内的氧化作用的开始和完成都要消耗外部氧。

第三章 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 的自蔓延高温合成

$NiZn$ 铁氧体是由 $NiO-ZnO-Fe_2O_3$ 为原料组成的复合铁氧体^[1]，实践证明：只有 Fe_2O_3 的克分子百分含量占原料总量 50—80% 时，才能形成 $NiZn$ 铁氧体的单相固溶区。若 Fe_2O_3 含量太少，则 NiO 、 ZnO 将不能全部溶于单相的 $NiZn$ 铁氧体中，而同时出现非磁性相 NiO 、 ZnO 、 $Zn_{0.53}Ni_{0.47}Fe_2O_4$ 及 $Zn_{0.38}Ni_{0.62}Fe_2O_4$ ，使磁性大大降低；但如果 Fe_2O_3 含量过大，以致远远大于 70~80% 时，则在 $NiZn$ 铁氧体中固溶的 $r-Fe_2O_3$ 会脱溶而析出另相，转变为非磁性的赤铁矿 $\alpha-Fe_2O_3$ 也会使磁性能大大下降。一般 $NiZn$ 铁氧体根据所使用性能的不同（高起始磁导率、高频和高饱和磁感应），相应有不同的最优配方点，而其配方区的大致范围是 Fe_2O_3 ：50—70%， NiO ：5—40%， ZnO ：5—40%。

在这一节中，实验采用的配方区大致为 20 mol% NiO ，30 mol% ZnO ，50 mol% Fe_2O_3 ，其相应的化学分子式为 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 。实验所用原料质量配比为： Fe 粉 24.6g； ZnO 17.8g； NiO 10.99g； Fe_2O_3 23.5g； $NaClO_4$ 23.2g 混合。燃烧过程中强氧化剂 $NaClO_4$ 在高温下热分解放出高活性的 O 与还原铁粉反应放出热量维持反应； Na 、 Cl 离子在高温下挥发从而不影响反应结果。其反应方程式为：



3.1 SHS 反应中铁粉用量 (k 值) 范围的确定

SHS 反应中所能达到的最高温度是一个重要参数。由于是高放热反应，反应粉末一旦引燃，在非常短的时间内即可达到最高温度，热量不易立即散发到周围环境中。因此可以假设这是一个绝热过程，所能达到的最高温度为绝热温度 T_{ad} 。为了便于理论处理，假设反应产物已知，并且所有反应物全部转化为产物，此时就可以用热力学堆燃烧过程中可达到的理论最高温度 T_{ad} 进行计算。实验中由于不可避免的有热损失（特别是试样尺寸小时更明显），而且常常存在反应转化不完全，反应物或产物中的杂质发生分解或蒸发等原因，实测的燃烧温度 T_c 与计算的 T_{ad} 之间存在差距。但 T_{ad} 可作为燃烧温度的上限进行半定量估算，并可作为自蔓延反应能否进行的判断依据。Merzhanov 提出只有

$T_{ad} > 1800K$, 该系统的燃烧反应才能自行维持^[55]。

假设绝热温度 T_{ad} 低于产物熔点 T_m , 燃烧合成 Ni-ZnFe₂O₄ 的 T_{ad} 的计算列于表 1, 其中 k 为控制放热反应稀疏, k 值可以通过经验或经热力学计算得出。由表 1 可以看出, 随着 Fe 含量的增加, 绝热温度升高。当 $k > 0.4$ 时, 燃烧反应可以自行维持。

表 3.1 燃烧合成 Ni-Zn 铁氧体的放热反应系数 k 、Fe 含量与 T_{ad} 的关系

k	$w(Fe)/\%$	T_{ad}/k
0	0	360
0.1	5	758
0.2	10	1102
0.30	15	1402
0.4	20	1666
0.5	26	1900
0.6	32	2109
0.7	38	2297
0.8	45	2466
0.9	52	2620
1.0	57	2760

在上式中 k 代表铁粉用量的一个参数, 也是混合物的放热系数, 它直接影响燃烧温度和燃烧波的传递速度。NaClO₄ 为氧化剂, 在高温下分解放出高活性的 O 与还原性 Fe 粉反应放出大量的热维持反应持续进行。本试验中, k 值分别取 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8。

3.2 实验原料

在制造软磁铁氧体时, 一般要求原料的纯度越高越好, 因为这样可以减少杂质对铁氧体性能的影响。但是, 纯度越高的原料往往来源少、价格高、活性也较低。所以对原料纯度的选择, 一般决定于对产品质量的要求。如用于制造微波铁氧体及高磁导率的软磁铁氧体原料, 可选用分析纯试剂。本实验用于制备铁氧体的原料均为分析纯, 如表 3.2 所示, 主要实验用品还有碳粉, 钛粉, 电热丝等。

表 3.2 实验原料

原料	生产厂家	含量
Fe	天津市科密欧科技有限公司	≥98%
ZnO	天津市科密欧化学试剂开发中心	≥99%
NiO	天津市津科精细化工研究所	≥99%
Fe ₂ O ₃	天津市化学试剂三厂	≥99.6%
NaClO ₄	天津市津科精细化工研究所	≥99.5%

在本实验中反应方程式为:

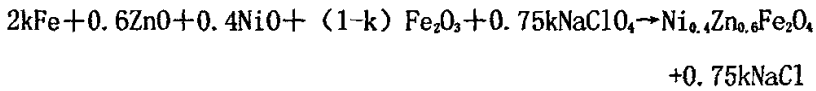


表 3.3 原料配料表

含量 K 值	Fe (g)	ZnO(g)	NiO(g)	Fe ₂ O ₃ (g)	NaClO ₄ · H ₂ O(g)
0.4	11.2	12.2	14.94	23.9	10.5
0.6	16.8	12.2	14.94	15.9	15.8
0.7	19.6	12.2	14.94	119	18.43
0.8	22.4	12.2	14.94	7.96	21.07

3.3 实验工艺过程

SHS 法制备 Ni-Zn 铁氧体粉体的工艺流程如图 3.1 所示:

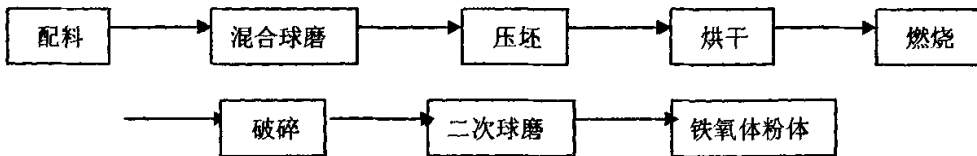


图 3.1 SHS 法制备铁氧体的工艺流程图

3.3.1 混合球磨

球磨方法有两种：一种是干法球磨；一种是湿法球磨。干法球磨容易导致粉末团聚，造成多项反应物混合不均匀，使压坯内各处的密度不一致，最终导致 SHS 产物的微观结构不均匀；而湿法球磨的固体颗粒均匀分布在液体中，可以提高反应物的均匀混合程度。原料混合的均匀度和粒度对产品的质量有很大的影响。通过球磨混料不仅可以均匀配方，还能起到细化颗粒的作用。在制备铁氧体的过程中，粒度是原材料的一个重要的质量指标；颗粒大小均匀，平均粒度较小的原料成型密度较高，而比面积的增大使原料的活性增大，也便于获得高质量的铁氧体。同时，在自蔓延高温合成的过程中，原料粒度的增大使反应所需的时间更长，会导致燃烧温度和速率的降低；特别对于金属粉末来说，颗粒越细，燃烧反应越剧烈，则燃烧温度和速度越高，易于反应完全^[59]。本实验中，为了避免金属铁粉在球磨过程中被提前氧化，我们采用高能球磨机丙酮介质湿法球磨的方法，在达到细化颗粒的目的的同时，尽量减少球磨时间，避免铁粉的氧化。具体工艺为：以铁粉、Fe₂O₃ 和 NiO、ZnO 为原料，根据产物的化学组成，算出各种原料的用量，再采用 φ5~10mm 钢球作为混料介质，本实验采用丙酮做溶剂湿法球磨 2h，球磨机转速为 600r/min 即可。

实验采用南京科析实验仪器研究所生产的变频行星式球磨机（简称 XQM），XQM 系列球磨机工作原理是在一个转盘上装有 4 个球磨罐，当转盘转动时，球磨罐在绕转盘轴公转的同时又绕自身轴作行星式自转运动，罐中磨球在高速运动中相互碰撞，粉碎试样、混合与分散样品。可进行单向连续运行、单向定时运行、交替（交替：即自动正反转）连续运行、交替定时运行间息时间设定等。

表 3.4 XQM-0.4L 技术参数

参 数 称 号 型 号	电 源	连 续 运 行 时 间 (min)	正 反 向 交 替 运 转 周 期 选 择 (min)	电 机	转 速 人 r/min			噪 声	尺 寸	重 量 Kg
					控 制 器	公 转	自 转			
XQM-0.4L	220V 50HZ	1~999	1~99	Y801~4 ~0.37	0.75 Kw	100- 50-400	800	60	480x 320x380	60

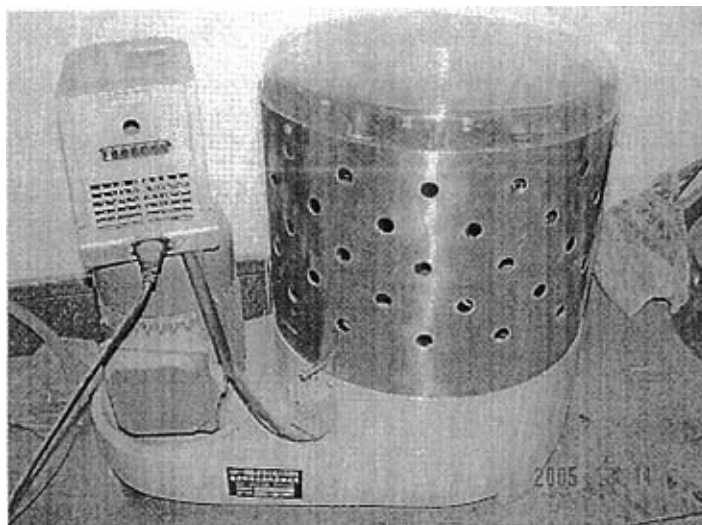


图 3.2 XQM-0.4L 行星式球磨机

3.3.2 压坯

将球磨后稍微潮湿的实验原料，各自称取质量为 20g 的混合原料粉末，放置于直径为 20mm 的模具中，压成高度为 30mm 的圆柱型预制块（如图 3.3 所示），然后在真空干燥箱内恒温 60℃ 烘干 24 小时；若温度过高，会引起原料内部晶格结构的改变，从而使原料的活性下降。因为混合原料是一次装入模具，一次加压成型，难以避免圆柱形预制块上半部比下半部疏松，上半部密度相对较小一些。

一般来说，铁氧体所用的各种固态原料，在常温下是相对稳定的，各种金属离子受到晶格的约束，只能在原来的结点作一些极其微小的热振动。但是随着温度的升高，金属离子在结点上的热振动的振幅越来越大，从而脱离了原来的结点而发生了位移，由一种原料的颗粒进入到另一种原料的颗粒，这就是一般所谓的离子扩散现象^[4]。因此，如果粉料过于疏松，可能导致离子扩散的距离越远，固相反应中离子扩散的空间位垒越大，扩散阻力越大，扩散所需的激活能增大，并且粒子间的接触不良，使燃烧波的传播受阻，反应速度减慢；但是压坯过于紧密，则可能会阻碍氧气的渗透，不利于金属铁粉的氧化反应，也会降低燃烧温度和燃烧波的传播速度，而使反应速率降低，甚至发生“淬息”。Rice 通过对一些体系的燃烧波速与压坯相对密度的关系的研究，总结出：对大多数体

系，随压坯密度的变化，燃烧波速存在一峰值，即存在有最佳密度值^[60]；同时考虑到压坯密度的提高可能对 Zn 元素的挥发有一定的影响。所以，研究原料压坯密度对自蔓延高温合成铁氧体的影响是十分必要的。

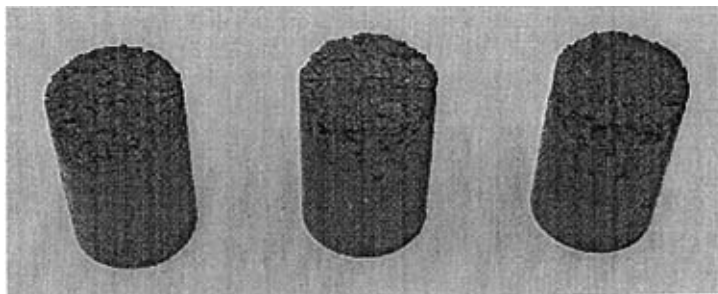


图 3.3 压制后的圆柱型预制块

3.3.3 烘干

在配料球磨后对混合物的压坯进行干燥。

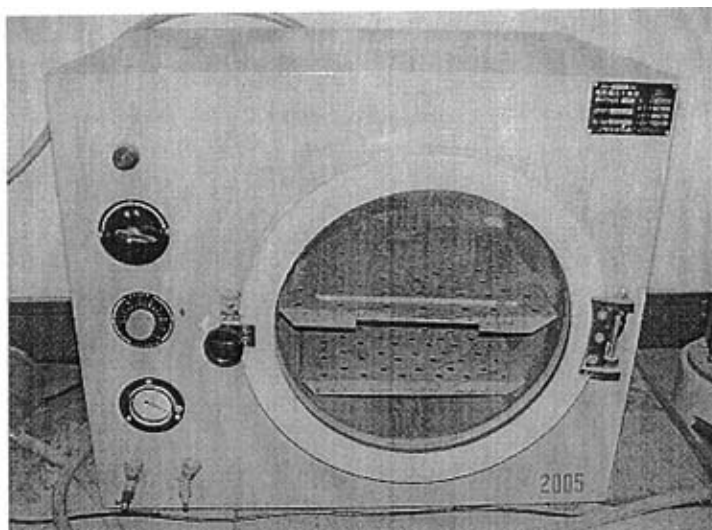


图 3.4 真空干燥机

3.3.4 燃烧

用 C 和 Ti 按 1:1 混合后的粉末做引燃剂，取出干燥后的圆柱型预制块固定好后使其中一头与其接触，将电阻丝埋于引燃剂混合粉末中通电点燃，混合粉末燃烧放出的大量热量引燃预制块。可看到药柱以波振面的方式逐层燃烧，燃烧过程中用红外测温仪记录温度。点火如下图 3.5:



图 3.5 药柱点燃时的燃烧图

3.4 实验最终产物

燃烧后的圆柱型预制块及断面如下图 3.6 示，可以看出药柱是逐层燃烧的。

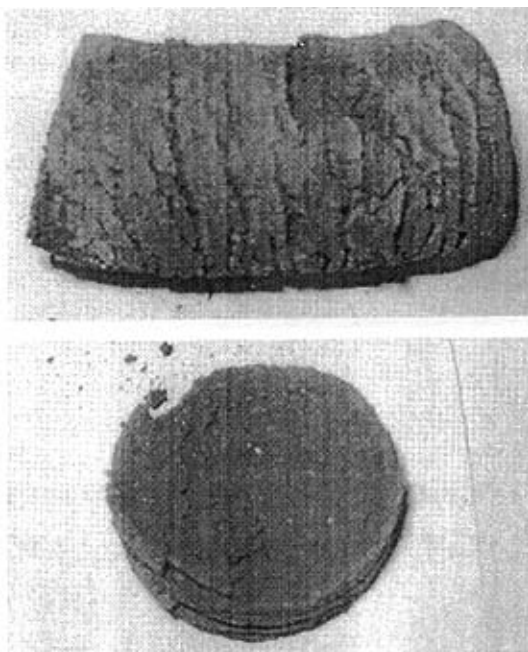
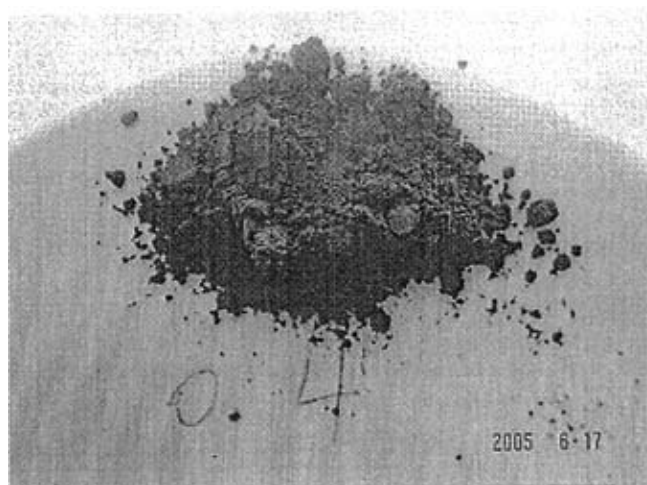


图 3.6 燃烧后的圆柱型预制块及断面

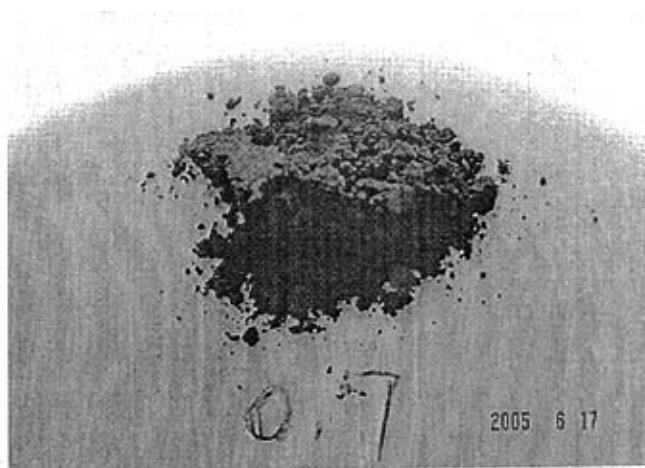
燃烧后的药柱经过粉碎后，放入行星式球磨机钢罐内球料比为 4: 1，干法球磨 4h 得到铁氧体粉体。如图 3.7 为本实验制得 k 分别为 0.4, 0.6, 0.7, 0.8 时铁氧体粉体。



(1)



(2)



(3)



(4)

图 3.7 球磨后的 Ni-Zn 铁氧体粉体

(1) $k=0.4$ 时的粉体 (2) $k=0.6$ 时的粉体

(3) $k=0.7$ 时的粉体 (4) $k=0.8$ 时的粉体

3.5 实验结果分析

3.5.1 铁粉含量对燃烧温度的影响

在上面的实验过程中，由红外测温仪所测的温度以及所测时间如下表 3.5:

表 3.5 放热系数与反应温度对应表

放热系数 k	反应温度 (°C)
0.4	853
0.6	1109
0.7	1324
0.8	1431

下图为燃烧温度 T、燃烧波速度与含铁量的关系曲线图 3.8:

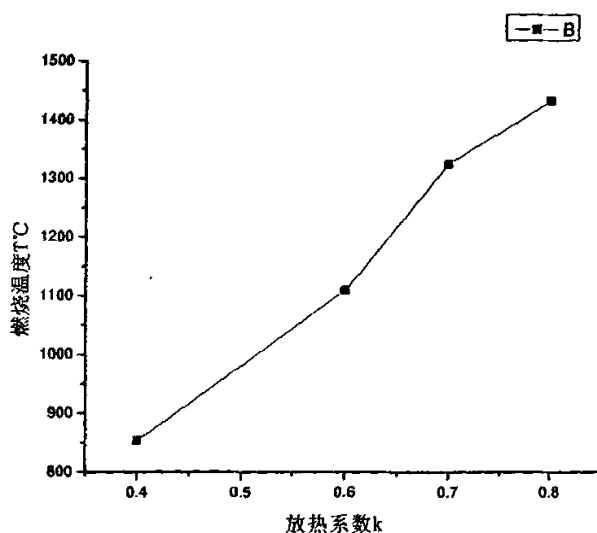


图 3.8 燃烧温度与 k 值的关系图

自蔓延反应的原理是还原铁粉在与高活性氧原子发生剧烈反应时放出大量的热维持反应的继续进行。从图中可以看出：随着含铁量的增加，燃烧速度也逐渐增加。这与单位体积的原料混合物释放热量的增加有关。当铁含量增加时，铁粉被氧化所释放的热量增加，原料混合物的热传导率增大，从而使燃烧温度和速度急剧增加^[61]。从而 k 值愈大，燃烧温度愈高。当 $k > 0.4$ 时反应温度急剧升高；但当 $k > 0.7$ 时反应温度缓慢升高，主要是由于高温会使产物熔化，使反应速度减慢。当 $k = 0.6$ 时，可以得到转化较为完全的铁氧体，是较为理想的产物。

3.5.2 产物的 XRD 分析

X 射线衍射分析是材料科学研究中用于研究材料结构的重要手段。它是利用 X 射线对晶体的衍射特性, 来确定材料的晶体结构, 进行定性定量相分析以及测定晶体的晶格常数、晶格畸变和内应力等^[62]。实验中, 采用日本理学电机 (Rigaku) D/man-rBX 射线衍射仪 (XRD) 确定粉体样品的物相组成, 利用 XRD 图分析了产物中的相结构及产物中杂相的相对含量大小。

如下图 3.9 所示为 $k=0.4, 0.6$ 两个体系的 XRD 图谱,

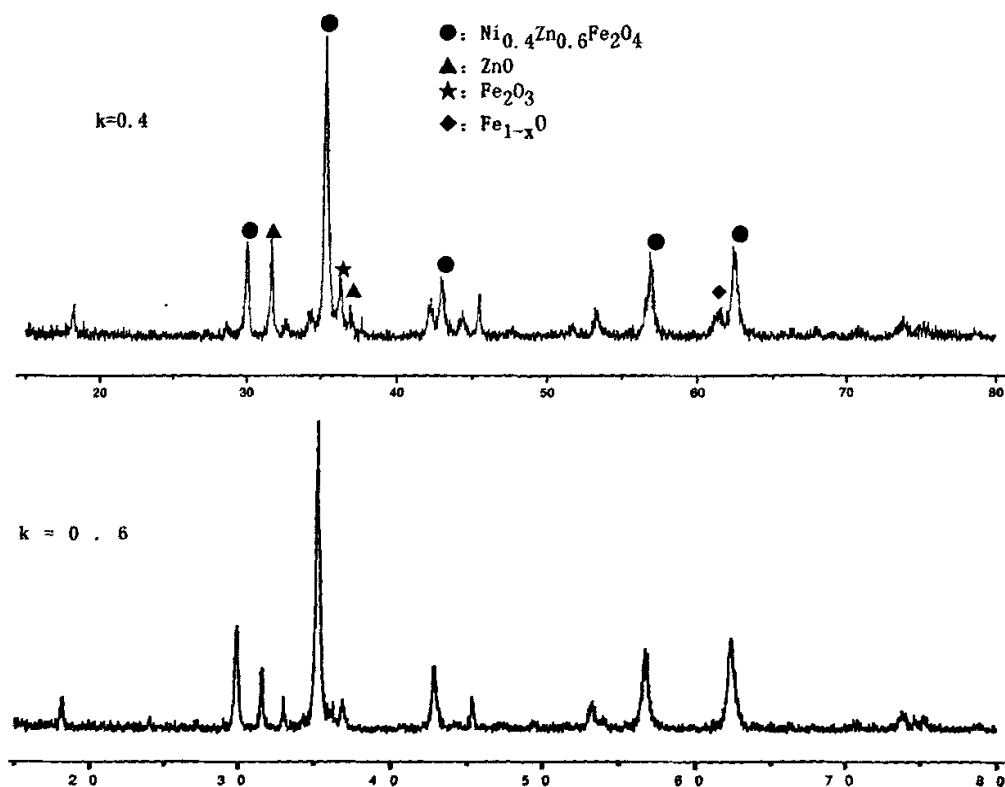
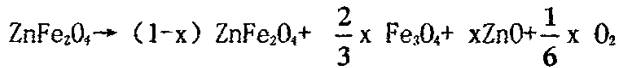


图 3.9 $k=0.4, 0.6$ 两个体系的 XRD 图谱

从 X 射线图谱上也可以看出: 衍射峰最高的即为 Ni-Zn 铁氧体, 除了 Ni-Zn 铁氧体的主要特征衍射峰外, 还有 ZnO, Fe_2O_3 、 $Fe_{1-x}O$ 等杂质峰出现, 但整体上看反应进行的很充分, 合成产物杂质较少。从图中可以看出, 当 $k=0.4$ 时, 杂质 ZnO 的含量较多, 当 $k=0.6$ 时, 杂质 ZnO 的含量有所减少。并且 Fe_2O_3 、 $Fe_{1-x}O$ 的衍射峰有所减弱。ZnO 的 XRD 衍射峰随 k 值的增大而减小, 这是因为 Zn 铁氧体在 1200°C 以上温度时, 会发生如下转变:



这里生成的 Fe_3O_4 属尖晶石结构，所以与 ZnFe_2O_4 形成固体熔体，而生成的 ZnO 是六方体结构，不能溶于 ZnFe_2O_4 种而成游离相。游离出的 ZnO 又发生反应而分解，即： $2\text{ZnO} = 2\text{Zn} + \text{O}_2$ ， ZnO 的熔点是 1800°C ，因此 ZnO 本身不会挥发，但 ZnO 分解而游离出的 Zn 的沸点是 907°C ，所以 Zn 会比较容易的挥发掉，并且系统温度越高、受热时间越长， Zn 的挥发量就越大，这就导致 XRD 图谱中 ZnO 的衍射峰随着 k 值的增大而减小^[16]。在燃烧区由于 Fe 燃烧过程中释放出大量的热能， Fe 、 Fe_2O_3 和形成的多种铁氧体均处于熔融状态， $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是在降温过程中逐渐结晶^[61-64]，随着 k 值的增大，铁含量增多，虽然燃烧温度很高，但是燃烧所持续的时间变短，生成的过多 Fe_2O_3 和形成的多种铁氧体来不及和 ZnO 固溶形成 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ，所以 Fe_2O_3 、 Fe_{1-x}O 会残留在产物中，同时由于 ZnO 的挥发，产物中也会有过多的 Fe_2O_3 、 Fe_{1-x}O 存在。因此，当 k 从 0.4 到 0.6 时， ZnO 的含量有所减少，并且 Fe_2O_3 、 Fe_{1-x}O 的含量有所减弱。

3.5.3 产物扫描电镜分析

扫描电镜是材料科学研究中用于形貌和微观结构研究的重要手段，它是利用电子束在样品表面上逐点扫描，通过电子束和样品表面原子的相互作用，激发出与样品性质有关的各种信息，经收集放大处理后得到样品的图象。利用扫描电镜，可以在纳米尺度观察样品的形貌^[62]。本实验采用的是日立 S-570 扫描电镜观察样品的显微组织及试样断口形貌。

如下图所示为 $k=0.6$ 的 SEM 图，从 SEM 图可以看出颗粒粒径大小均匀，接近 $1\mu\text{m}$ ，近似呈球形，但有团聚现象，可以看到大颗粒表面粘附着很多小的颗粒，可能是由于反应比较剧烈，产物中有液相产生，液相表面粘附着部分颗粒，在冷却的过程中，液相形成大颗粒，而粘附着的小颗粒里没有来得及溶于液相中，而被粘附在大颗粒的表面。

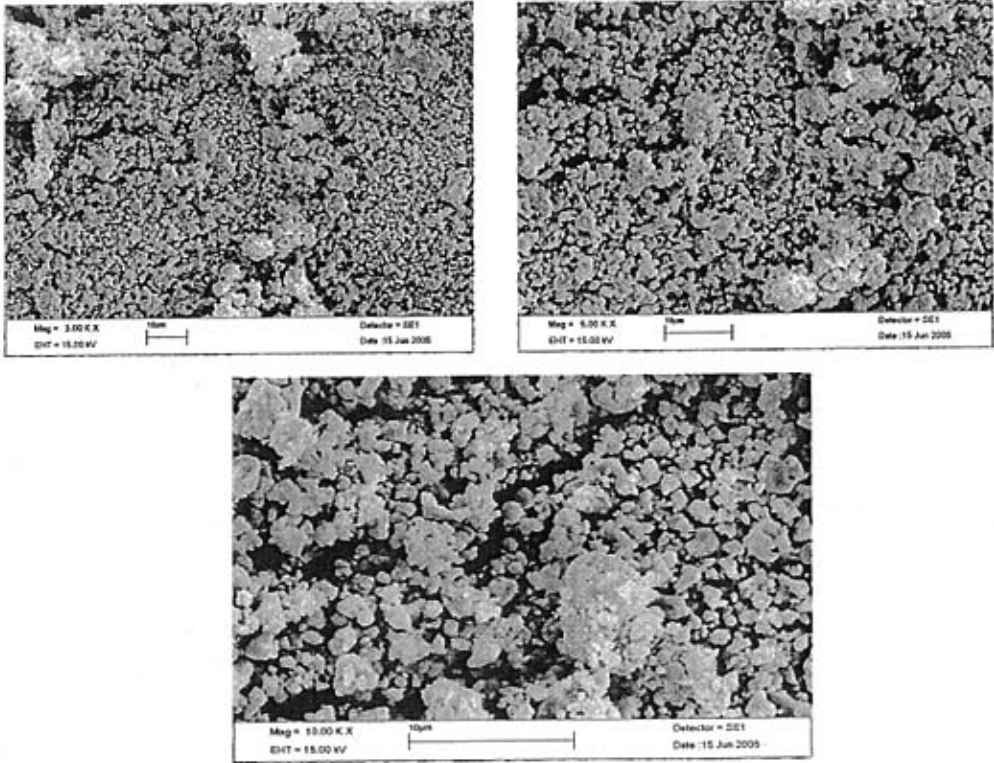
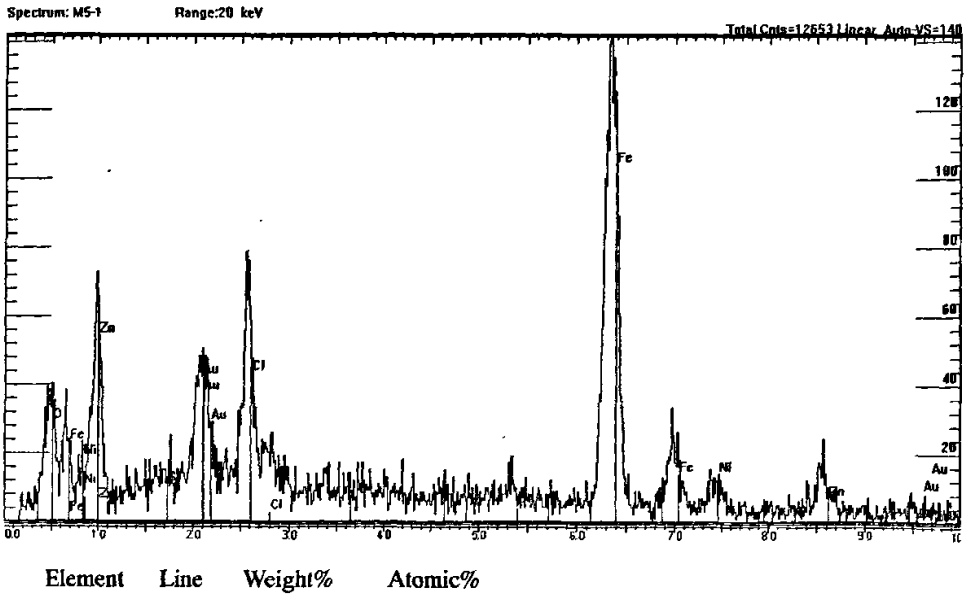


图 3.10 $k=0.6$ 时 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 的 SEM 图像

作扫描电镜后的能谱分析图。从能谱图及数据中我们可以看到有 Cr, Cl 元素存在, 分析原因 Cl 元素主要来源于 $NaClO_4$, 而 Cr 元素则是原料中杂质所致。



O	Ka	16.67	40.12
Cl	Ka	9.76	10.60
Cr	Ka	3.34	2.48
Fe	Ka	49.64	34.24
Ni	Ka	6.39	4.19
Zn	Ka	14.20	8.37
Total		100.00	

图 3.11 $B=0$, $\rho=2.00 \text{ g/cm}^3$ 时 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的能谱

从能谱图中可以看出,产物成分中并不含有 Na,说明 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应很充分,而且 NaCl 的熔点为 801°C ,因此可以断定反应温度超过 800°C ,但是产物成分中含有 Cl,根据反应产物的百分含量可以推断出,Cl 可能是以 FeCl_2 的形式存在。虽然 FeCl_2 的熔点为 672°C ,但有可能在产物燃烧后冷却的过程中形成。

综上所述,当 $k=0.6$ 时,产物结晶很完全,铁氧体化程度很高。

3.6 小结

(1) 自蔓延合成 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的燃烧温度和燃烧速度随着铁含量增加而增加。

(2) 在 XRD 图谱中, ZnO 的衍射峰随着 k 值的增大而减弱, Fe_2O_3 、 Fe_{1-x}O 的衍射峰随着 k 值的增加而减弱。当 $k=0.6$ 时,得到的产物的转化率最高,也即得到的铁氧体产物最高。

(3) 从 SEM 照片可以看出在 $k=0.6$ 时颗粒粒径均匀。

第四章 Ni-Zn 铁氧体自蔓延高温合成的影响因素

4.1 ZnO 含量对 Ni-Zn 铁氧体性能的影响

饱和磁矩是铁氧体磁性材料各种物理性能的基础。饱和磁矩是的大小铁氧体的结构特性^[1]。

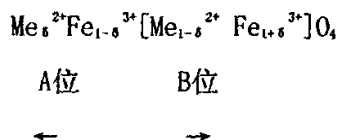
铁氧体的磁性来源于没有抵消的离子磁矩的反向排列。因此根据各种铁氧体重金属离子的分布和各种磁性粒子的磁矩数，就可以大致计算出各种铁氧体分子的饱和磁矩（即最大磁矩）。

尖晶石型铁氧体的磁性是由A、B为上离子磁矩的反向排列而来的，处于B位（即八面体间隙）离子数目两倍于A位（即四面体间隙）离子。

MeFe₂O₄可以用下列示意图表示：

次晶格	A位	B位	氧离子	实例
粒子分布图	Fe ³⁺	[Me ²⁺ Fe ³⁺]	O ₄	MeFe ₂ O ₄
	←	→→		NiFe ₂ O ₄
				CoFe ₂ O ₄
离子磁矩取向	-m _{Fe}	+m _x +m _{Fe}		
分子磁矩	$m = +m_{Fe} + m_x - m_{Fe} = m [\mu_B]$			

但一般条件下，Me²⁺并不是完全集中于B位，而按一定的比例分布在A、B。如粒子分布式为：



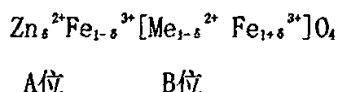
则分子饱和磁矩为：

$$m = (1 + \delta) m_{Fe} + (1 - \delta) m_x - (\delta) m_x - (1 - \delta) m_{Fe} = (1 - 2\delta) m_x + 2\delta m_{Fe}$$

单组份尖晶石型铁氧体的饱和磁矩是总的八面体金属离子（B）磁矩与总的八面体

金属离子 (A) 磁矩之差, B位 (八面体) 的磁矩一般具有较大值。

尖晶石型复合铁氧体的饱和磁矩仍可以按其金属离子分布式进行计算。 $M_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ 的离子分布式为:



其分子饱和磁矩应为:

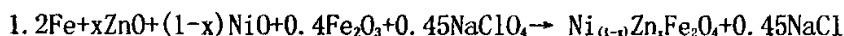
$$m = m_B - m_A = 10\delta + (1 - \delta) m_x [\mu_B]$$

当非磁性锌离子加入后, 由于 Zn^{2+} 强占A位, 有部分 Fe^{3+} 被赶到B位, 使得A位内磁矩下降, B位内磁矩增加, 结果使得铁氧体饱和磁矩大大增加, 当然, A位上磁性离子过分减少就会严重影响其超交换作用, 所以掺入过量的非磁性离子反而会使磁饱和磁矩 m 最大^[1]。

4.1.1 实验过程

实验工艺过程与上一章中 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 的制备过程相同, 在此就简单的叙述实验过程。

为了研究ZnO含量对SHS产物磁性能的影响, 我们选取 $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 体系作为研究对象。合成 $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ 方程式如下:



方程中 x 为产物中 $ZnFe_2O_4$ 的摩尔分数, 在本试验中, x 值分别取0.45, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7。

采用分析纯的还原铁粉、ZnO、NiO、 Fe_2O_3 以及 $NaClO_4 \cdot H_2O$ 为原料, 按照下表配料, 以玛瑙球作为混料介质, 球料比2: 1, 以600转/分的转速在球磨机里混合两个小时压成直径12mm, 高度20mm的预烧坯体, 用Ti、C、 $BaNO_3$ 三种原料混合作为引燃剂。在空气中点燃反应物。

表4.1 原料配料表

	Fe (g)	ZnO(g)	NiO(g)	Fe ₂ O ₃ (g)	NaClO ₄ · H ₂ O(g)
x= 0.45	6.72	3.64	4.11	6.4	6.32
x=0.5	6.72	4.05	3.74	6.4	6.32
x=0.6	6.72	4.86	2.99	6.4	6.32
x=0.65	6.72	5.27	2.61	6.4	6.32
x=0.7	6.72	5.67	2.24	6.4	6.32

4.1.2 实验结果分析

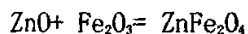
1. 对燃烧温度的影响

采用红外测温仪测试燃烧温度并记录燃烧过程所用时间，所测数据如下表4.2:

表4.2 数据记录表

	x= 0.45	x=0.5	x=0.6	x=0.65	x=0.7
时间 (s)	35	32	30	31	30
温度 (°C)	1392	1374	1382	1398	1345

由上表可以看出，ZnO 含量的变化对燃烧体系的温度和燃烧时间的变化并不明显，燃烧温度在 1340-1400°C 之间波动，时间在 30s 左右。分析其主要原因可能是由于 ZnO 以氧化物的形式存在于整个反应体系中，并不像铁单质那样和氧发生剧烈的反应并放出大量的热来促进反应的进行，它在燃烧体系中的反应是：



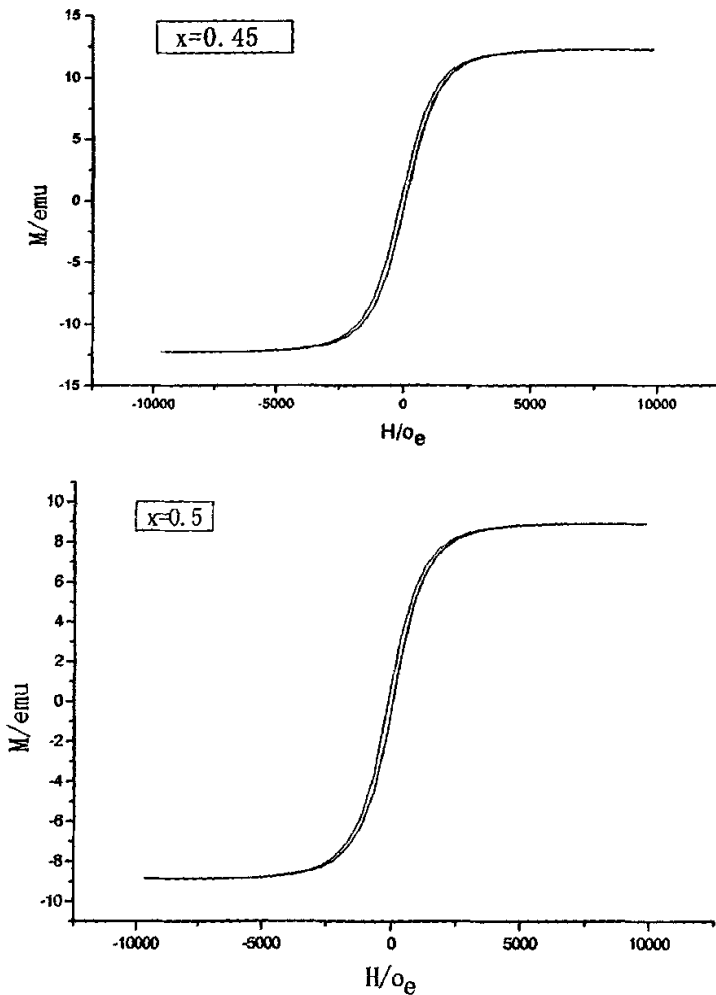
属于吸热反应，因此对整个体系的温度影响并不是很大。

2. 产物磁性能分析

利用美国 7407 型振动样品磁强仪 (VSM) 对样品的磁学性能用振动样品磁强仪测定。表征磁性特性的参量有磁场强度，矫顽力，磁导率，磁化强度，磁滞回线等。磁滞现象是磁感应强度 B 的变化落后于磁化场场强 H 的变化的现象。磁滞回线中包围的面积表示单位体积每周期的能量损耗，材料的磁滞损耗与回线所包围面积成正比。若要完全消除铁磁质内的剩磁（称作完全退磁），需要加上反向磁场。矫顽力 H_c 是使铁磁质完全退

磁所需的反向磁场强度的量值。软磁材料的矫顽力小，磁滞回线狭长。提高软磁材料的磁导率，就是提高其磁化对外磁场变化的响应速度，即提高动态磁化特性。磁化强度 M 用来描述磁介质的磁化程度， M_s 是饱和磁化强度， M_r 是剩余磁化强度。不论什么磁化过程，材料的磁导率 μ_i 都与 M_s 的平方成正比，因此提高 M_s 值是提高 μ_i 的有效途径之一。

对SHS产物磁性能分析，以下是ZnO的摩尔分数不同时的磁滞回线图4.1:



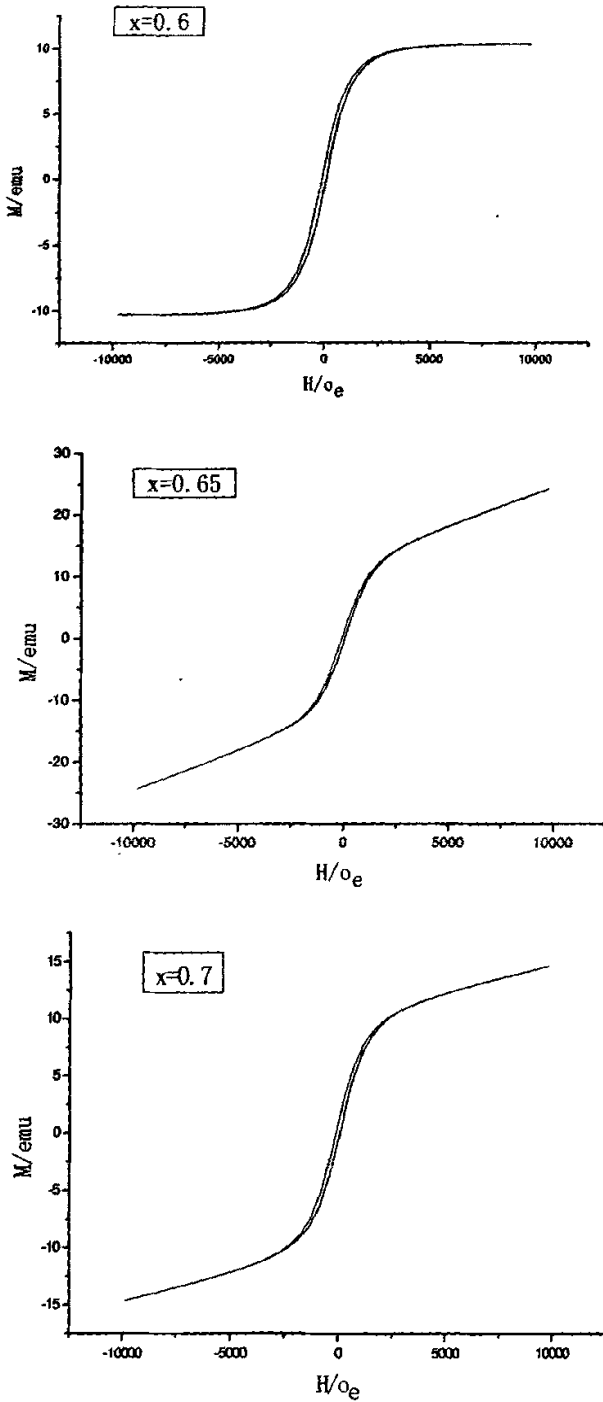


图 4.1 不同 x 值得 SHS 产物的磁滞回线

下表为不同 x 值下的 SHS 产物的磁性能数据:

表 4.3 不同 x 值得 SHS 产物的磁性能

	Hc G	Ms emu	Mr emu	Squareness
x=0.7	88.209	14.624	0.73385	50.180E-3
x=0.65	67.273	24.255	0.72328	29.819E-3
x=0.6	98.229	10.335	0.82145	79.485E-3
x=0.5	88.100	8.8860	0.63407	71.356E-3
x=0.45	92.685	12.266	0.84707	69.059E-3

根据上表作图如下 4.2:

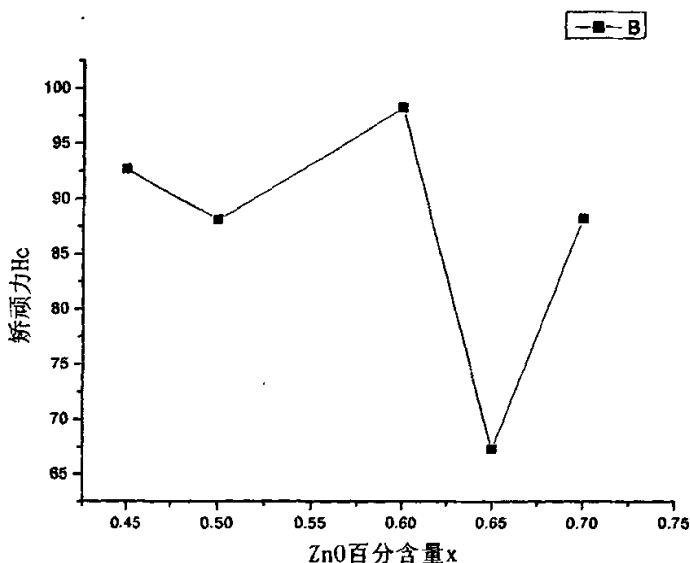


图 4.2 ZnO 百分含量与矫顽力的关系图

从图3-11可以看出, $x=0.45, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7$ 是典型的尖晶石型铁氧体的磁滞回线: 矫顽力 $H_c < 1000e$; 较小的剩磁比 ($M_r / M_s < 0.1$); 使其达到饱和的外加磁场比较高; 磁能积即磁滞回线所包围的面积小。当 $x=0.65$ 时, 产物具有最小的矫顽力 (67.273 Oe), 具有最大的磁饱和强度 (24.255)。从图3-11中可以看出, 当 x 从0.45到0.7的变化过程中, 矫顽力先减小后逐渐增大, 然后又减小, 在 $x=0.65$ 时矫顽力达到最小, 铁氧体的磁性能各个方面也随之变化, 但是 $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ 具有最小的矫顽力, 最高的磁饱和强度。是Ni-Zn铁氧体中, 具有代表性的产物之一。

3 产物微观结构分析

利用扫描电镜（SEM）对产物微观结构进行分析，SEM是材料科学研究中用于形貌和微观结构研究的重要手段，它是利用电子束在样品表面上逐点扫描，通过电子束和样品表面原子的相互作用，激发出与样品性质有关的各种信息，经收集放大处理后得到样品的图象。利用扫描电镜，可以在纳米尺度观察样品的形貌^[62]。本实验采用的是日立S-570扫描电镜观察样品的显微组织及试样断口形貌。

如下图所示为 $x=0.65$ 时的SEM图像4.3:

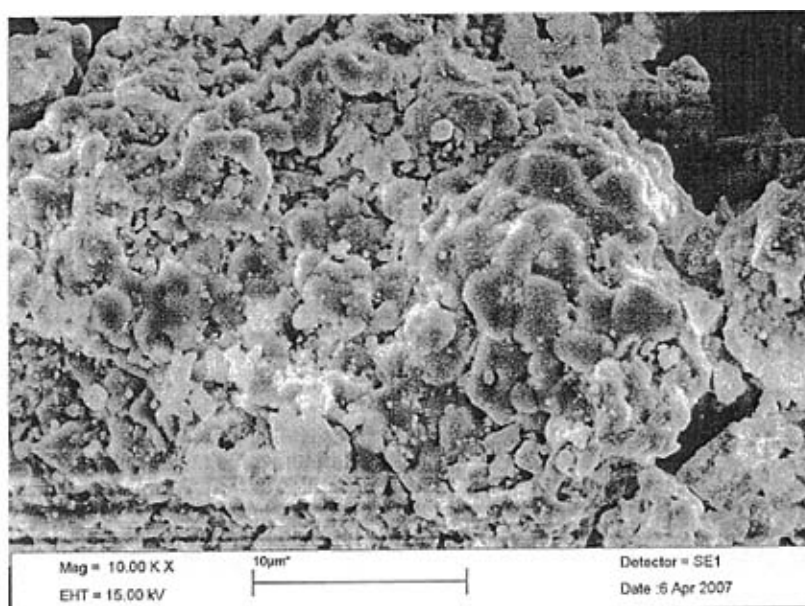
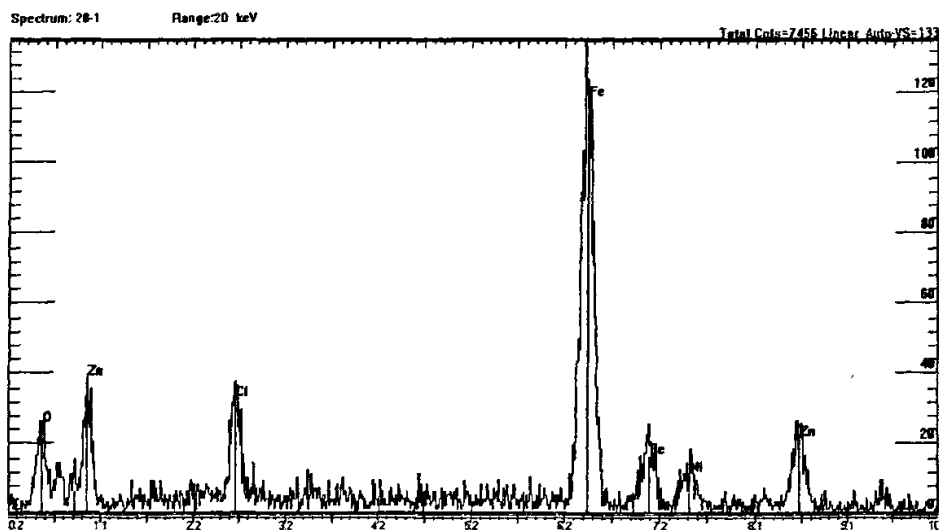


图4.3 $x=0.65$ 时的SEM图像



Element Line Weight% Atomic%

Element	Line	Weight%	Atomic%
O	Ka	18.07	43.44
Cl	Ka	6.18	6.71
Fe	Ka	48.12	33.14
Ni	Ka	6.79	4.45
Zn	Ka	20.83	12.26

Total 100.00

图 4.4 x=0.65 时的能谱分析图

从图中可以看出当 $x=0.65$ 时，颗粒大小均匀，近似呈球状。说明反应较完全，得到的粉末颗粒较为理想。但图中有一些细小的颗粒附着在大的颗粒的表面，在能谱图中还含有少量的Cl，因此这些细小的颗粒可能是没有完全挥发掉的NaCl，这是因为在原料燃烧过程中，放出大量的热，熔点为 801°C 的NaCl很容易挥发掉，但是原料燃烧后就逐渐冷却，有一小部分还没有来得及挥发的NaCl又冷却下来，并附着在大的产物颗粒表面。所以在能谱图中，就看见有小颗粒的存在。

4.2 原料粉体压坯密度的影响

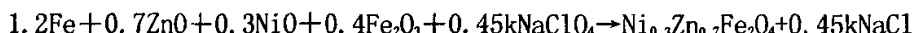
一般来说，铁氧体所用的各种固态原料，在常温下是相对稳定的，各种金属离子受到晶格的约束，只能在原来的结点作一些极其微小的热振动。但是随着温度的升高，金

属离子在结点上的热振动的振幅越来越大,从而脱离了原来的结点而发生了位移,由一种原料的颗粒进入到另一种原料的颗粒,这就是一般所谓的离子扩散现象^[1]。因此,如果粉料过于疏松,可能导致离子扩散的距离越远,固相反应中离子扩散的空间位垒越大,扩散阻力越大,扩散所需的激活能增大,并且粒子间的接触不良,使燃烧波的传播受阻,反应速度减慢;但是压坯过于紧密,则可能会阻碍氧气的渗透,不利于金属铁粉的氧化反应,也会降低燃烧温度和燃烧波的传播速度,而使反应速率降低,甚至发生“淬息”。Rice 通过对一些体系的燃烧波速与压坯相对密度的关系的研究,总结出:对大多数体系,随压坯密度的变化,燃烧波速存在一峰值,即存在有最佳密度值^[60];同时考虑到压坯密度的提高可能对 Zn 元素的挥发有一定的影响。所以,研究原料压坯密度对自蔓延高温合成铁氧体的影响是十分必要的。

原料混合物相对密度的降低可使燃烧温度都有所增大。这主要是由于较低的相对密度有利于 NaClO_4 分解放出高活性的 O 同 Fe 粉反应放出热量使得燃烧进行下去。而相对密度增大时,由于坯体的气孔率减少,阻碍了反应进一步,从而使反应温度降低。

4.2.1 实验过程

实验中,选取 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 为研究对象,在 $K=0.6$ 时配料,反应方程式如下:



本实验所用原料质量配比为: Fe 粉 44.2g; ZnO 37.3g; NiO 14.7g; Fe_2O_3 42.1g; NaClO_4 41.6g 混合,将配好的料混合放入球磨机中用丙酮做溶剂湿法球磨 2h,球磨机转速为 600r/min。然后将原料烘干并压制成高度为 2.679cm,直径为 12mm 的药柱,但是药柱得质量各有所不同,分别为 11g, 10g, 9g, 8.5g, 6.7g 以及剩余的散粉。将这些药柱及散粉在磁场外燃烧,燃烧时纪录燃烧温度,燃烧后的药柱除去与引燃剂接触的一端杂质,再经过粉碎,放入行星式球磨机钢罐内球料比为 4:1,干法球磨 2h 得到铁氧体粉体。最后将其产物进行磁性能测试,

4.2.2 实验结果分析

燃烧时纪录燃烧温度，最后将其产物进行磁性能测试，各项数据如下表 4.4:

表 4.4 不同密度的 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 的测试数据表

质量(g)	密度 (g/cm^3)	最高燃烧温度(T/°C)	Hc (Oe)	Ms (emu)
11	3.6	1056	143.44	3.5568
10	3.3	1181	135.21	4.9428
9	2.97	1254	143.71	3.2231
8.5	2.8	1304	153.74	3.7737
6.7	2.19	1315	93.442	12.177
散粉	1.8	1257	108.37	6.1241

为了更为直观的看出密度与温度、矫顽力的关系，分别作如下图：4.4，4.5，4.6

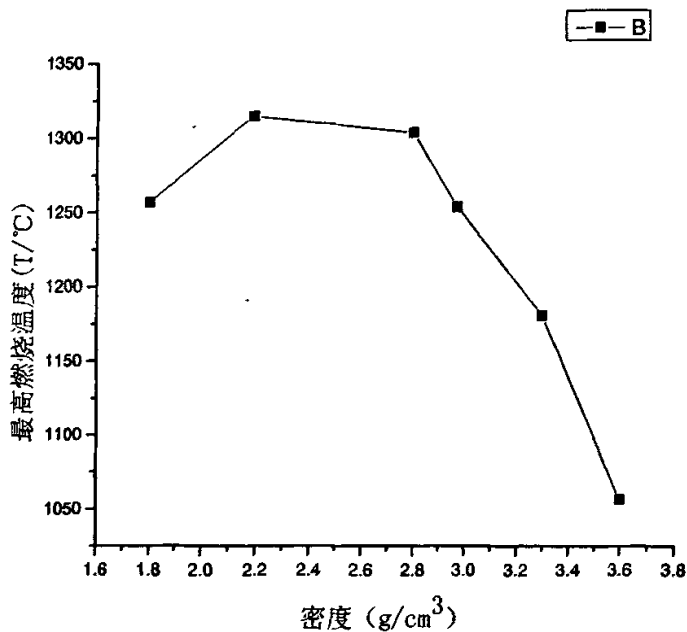


图 4.5 密度与最高燃烧温度的关系图

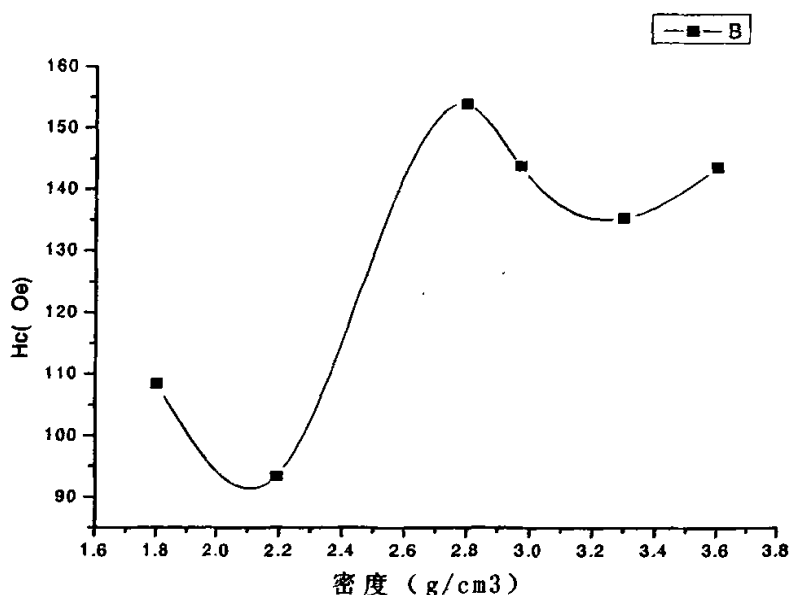


图 4.6 密度与矫顽力的关系图

从图中可以看出，最高燃烧温度首先是逐渐增大，在密度为 2.19g/cm^3 处达到最大，温度为 1315°C ，随着密度的逐渐增大，燃烧温度又逐渐的减小。而测试的矫顽力变化的趋势是先逐渐减小，后逐渐增大，在密度为 2.19g/cm^3 处达到最低。说明在这组实验中，压坯密度为 2.19g/cm^3 为最佳密度值，此时产物磁性能质最好。从散粉到密度为 2.19g/cm^3 时温度的增大可能是由于散粉过于疏松导致离子扩散的距离越远，固相反应中离子扩散的空间位垒越大，扩散阻力越大，扩散所需的激活能增大，并且粒子间的接触不良，致使反应温度降低，反应温度的降低。而温度的降低会使反应不完全，反应体系内的杂质增多，杂质是影响矫顽力一个很重要的因素，杂质越多矫顽力越高。从密度 2.19g/cm^3 逐渐增大到 3.6g/cm^3 时，温度的减小、矫顽力的增大以及磁饱和强度的降低可能是由于压坯过于紧密，则可能会阻碍氧气的渗透，不利于金属铁粉的氧化反应，也会降低燃烧温度和燃烧速度，此时体系内不完全反应的产物增多，直接导致矫顽力的增大和磁饱和强度的减小。因此，压坯密度也是影响产物磁性能一个很重要的方面。

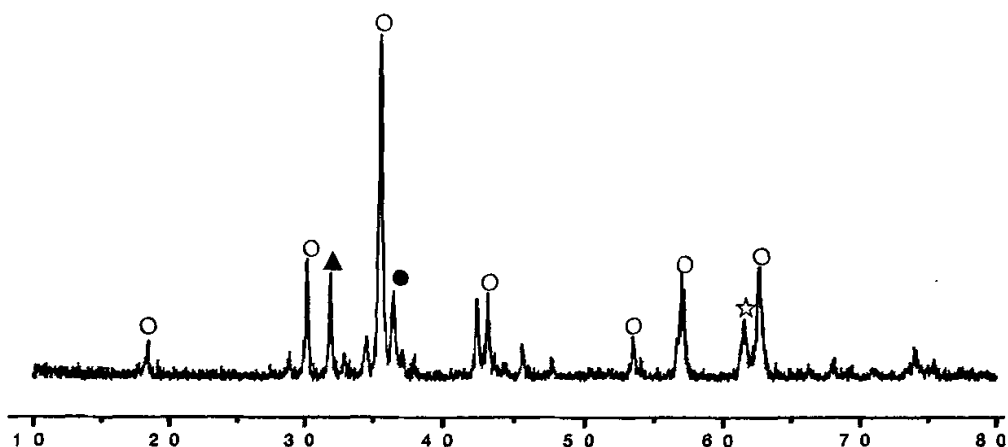


图 4.7 密度为 $2.19\text{g}/\text{cm}^3$ 时的 XRD 图

○- $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ▲- ZnO ●- Fe_2O_3 ☆- Fe_{1-x}O

从 XRD 图中可以看出, 主项峰都是 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 除了 Ni-Zn 铁氧体的主要特征衍射峰外, 还有 ZnO , Fe_2O_3 、 Fe_{1-x}O 等杂质峰出现, 但整体上看反应进行的很充分, 合成产物杂质较少。说明在密度为 $2.19\text{g}/\text{cm}^3$ 时反映很完全, 此时反应温度达到 1315°C , 反应很剧烈, 使得反应过程中一部分杂质的挥发, 因此铁氧化物化程度较高。

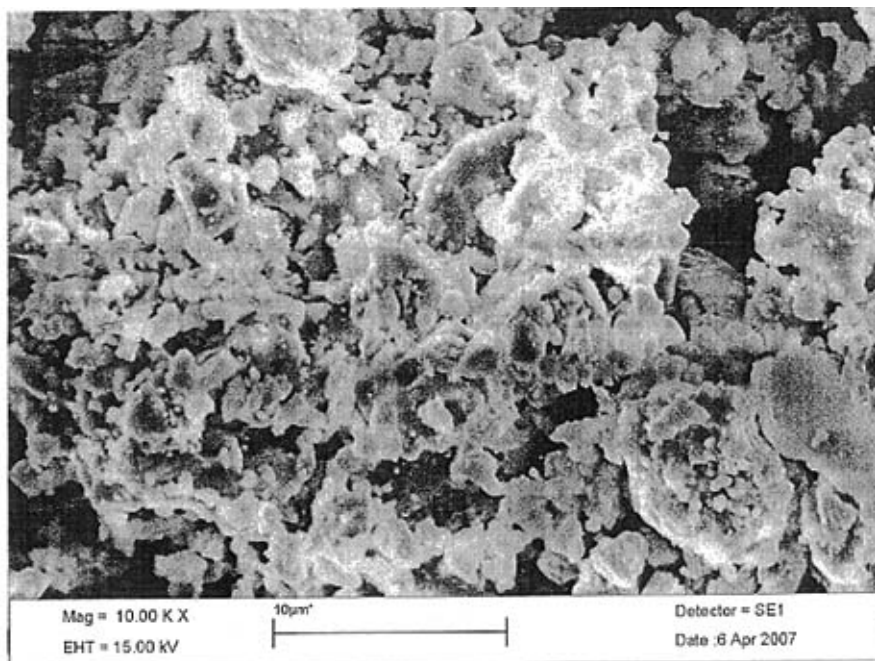


图 4.8 密度为 $2.19\text{g}/\text{cm}^3$ 时的 SEM 图

上图为密度是 $2.19\text{g}/\text{cm}^3$ 时的 SEM 图，SEM 图是在颗粒放大 10000 倍时的颗粒形貌，从图中可以看出，颗粒大小较为均匀，颗粒粒径大约在 $1\mu\text{m}$ ，大的颗粒表面还是有一些细小的颗粒附着在表面。

从上面的对不同密度的性能分析可以看出，压坯密度对产物此行能有较大的影响，在这个实验中，最佳密度值在 $2.19\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

4.3 其它因素对 SHS 的影响

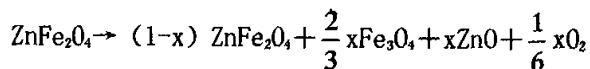
4.3.1 原料粒度对燃烧温度的影响

SHS 反应是通过点燃粉末压坯来实现的，原料粉体的颗粒大小、粒度分布、颗粒形状能构影响压坯密度、压坯孔隙尺寸、反应物和产物的热导率，进而影响燃烧反应的全过程和最终燃烧产物的致密度以及性能。

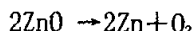
原料粉体粒度对产物的性能有很大影响，颗粒大小均匀、平均粒度较小的原料的比表面积较大、原料的活性较大。原料中 Fe 粉和 Fe_2O_3 的粒度的增大会导致燃烧温度的降低，这主要是由于燃烧反应的发生依赖于反应物的接触。粒度增大，反应物之间的接触面减小，质点扩散迁移的距离增大，反应产物层厚度增大，因此反应速度下降，燃烧温度也随之降低。

4.3.2 SHS 法制备 Ni-Zn 铁氧体时 Zn 的挥发

Ni-Zn 铁氧体粉体的制备过程中，Zn 的挥发是一个重要问题。Zn 铁氧体在 1200°C 以上温度时，会发生如下转变：



而游离出来的 ZnO 又发生反应分解即：



ZnO 的熔点是 1800°C ，因此 ZnO 本身不会挥发，但 ZnO 分解而游离出来的 Zn 的沸点是 907°C ，而 Zn 会比较容易挥发掉。在 1200°C 以上其挥发量很大。当 ZnO 处于游离

状态, 或者 ZnO 含量较多时, 挥发也比较严重。

影响 Zn 挥发的因素主要有 3 点: (1) 当原料组成中 ZnO 的含量减少时, 相对来说 Fe_2O_3 的含量增多时, Zn 的挥发就难以进行, 开始挥发的温度也就升高; (2) 对于固定组成的原料, 其 Zn 的挥发量随着加热温度的升高或加热时间的延长而增大, 由于 SHS 反应时间短, 这在一定程度上可以减少 ZnO 的挥发量; (3) 无论是 ZnO 从 ZnFe_2O_4 中游离出来, 还是 ZnO 分解出 Zn 都是放氧反应。

4.4 小结

(1) ZnO 含量的变化对燃烧温度和燃烧速度的影响并不明显, 但是对产的矫顽力及最大磁饱和强度有较大的影响, 在 $x=0.65$ 时具有最小矫顽力和最大磁饱和强度, 最佳的 Ni、Zn 百分含量比是 0.35: 0.65, 即 $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是较为理想的铁氧体材料。

(2) 原料粒度对燃烧温度有一定影响, 同时在 SHS 法制备 Ni-Zn 铁氧体时 Zn 的挥发对产物也有影响。

(3) 原料粉体压坯密度对燃烧速度有影响, 对大多数体系, 随压坯密度的变化, 燃烧波速存在一峰值, 即存在有最佳密度值。

第五章 Ni-Zn 铁氧体在磁场中 SHS 研究

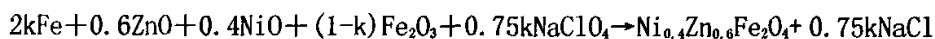
5.1 Ni-Zn 铁氧体在弱磁场中的自蔓延高温合成

5.1.1 实验过程

实验采用自制磁场装置,主要由螺线管、调压器组成。其中螺线管直径12cm,高20cm,漆包铜线直径1.04 mm,接入30V, 1A直流电,产生磁场,根据实验需要控制调压器来获得磁场强度,磁场强度由HT102型交直流数字特斯拉计测定。

采用磁场条件下SHS方法合成Ni-Zn软磁铁氧体,以分析纯的还原铁粉(平均粒度 $20\mu\text{m}$), ZnO(平均粒度 $0.8\mu\text{m}$), NiO(平均粒度 $1\mu\text{m}$), Fe_2O_3 (平均粒度 $1\mu\text{m}$)为原料,加入一定量的 NaClO_4 ,取 $k=0.6$,原料按产物为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的一定配比混合,用行星球磨机充分球磨后按一定密度压成 $20\sim 30\text{mm}$ 厚,直径为 $10\sim 20\text{mm}$ 的圆柱型预制块,用真空干燥机干燥;然后放入螺线管内,用电阻丝通电点火点燃引燃剂,依靠其燃烧产生的足够热量引燃反应物粉体。用手持式红外测温仪测定实验过程中的燃烧温度;经自蔓延反应得到质地较为疏松的大尺寸毛坯块,毛坯块经粉碎、烘干、研磨后即可得到Ni-Zn铁氧体粉体。然后确定产物相组成;观察样品晶粒的大小及形貌;测定样品的磁学性能。

与在磁场外SHS方法合成Ni-Zn铁氧体粉体的制备相比较,在磁场内的制备即是在给定一个磁场,然后在磁场内燃烧压制的药柱,研究其燃烧温度和燃烧速度的变化。本实验采用的配方区大致为 $20\text{ mol}\%\text{NiO}$, $30\text{ mol}\%\text{ZnO}$, $50\text{ mol}\%\text{Fe}_2\text{O}_3$,其相应的化学分子式为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。本实验不改变 k 值大小,取 $k=0.6$,只改变磁场大小进行实验。则合成反应过程的方程式为:



本实验所用原料质量配比为: Fe粉 24.6g; ZnO 17.8g; NiO 10.99g; Fe_2O_3 23.5g; NaClO_4 23.2g 混合。

在实验中采用特斯拉计接螺线管通电产生磁场。在磁场中,用C和Ti按1:1混合后的粉末做引燃剂,取出干燥后的圆柱型预制块固定好后使其中一头与其接触,将电阻丝埋于引燃剂混合粉末中通电点燃,混合粉末燃烧放出的大量热量引燃预制块后,可看

到药柱以波阵面的方式逐层自蔓延燃烧；燃烧过程中用红外测温仪记录温度，测得点火温度在 850℃左右，燃烧温度在 700℃-1000℃之间波动。从点火到燃烧，再到自蔓延燃烧过程如图 5.1 示：

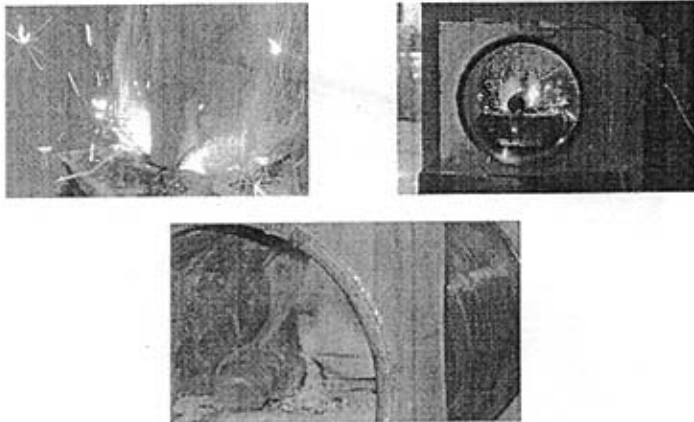


图 5.1 点火引燃圆柱型预制块及自蔓延燃烧过程

燃烧后的圆柱型预制块及断面如下图 5.2 示，可以看到药柱是逐层燃烧的。

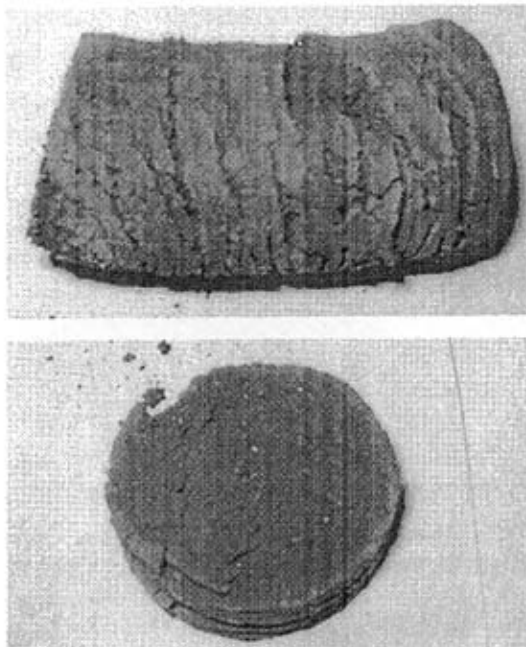
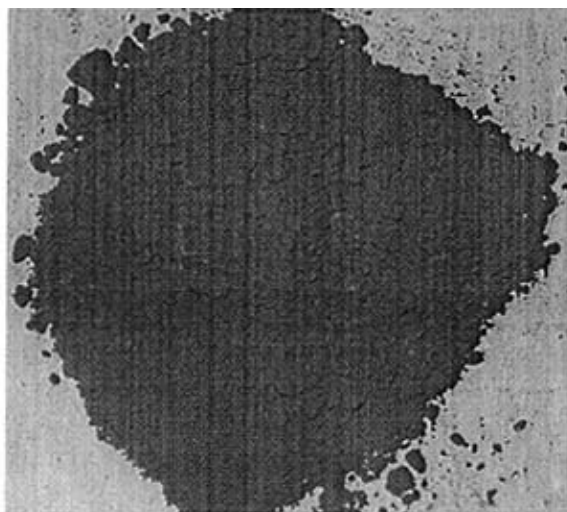


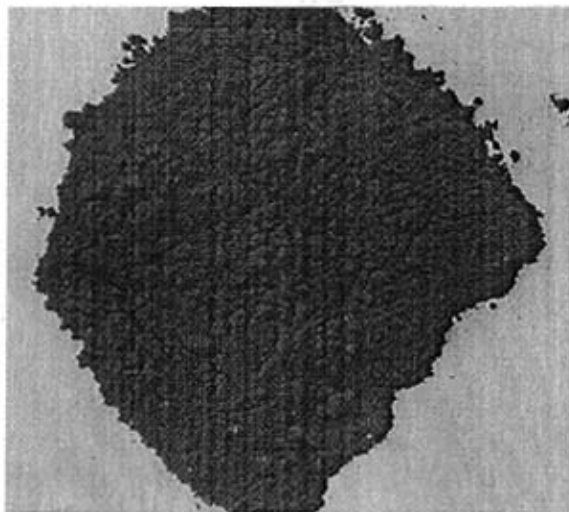
图 5.2 燃烧后的圆柱型预制块及断面

5.1.2 实验结果

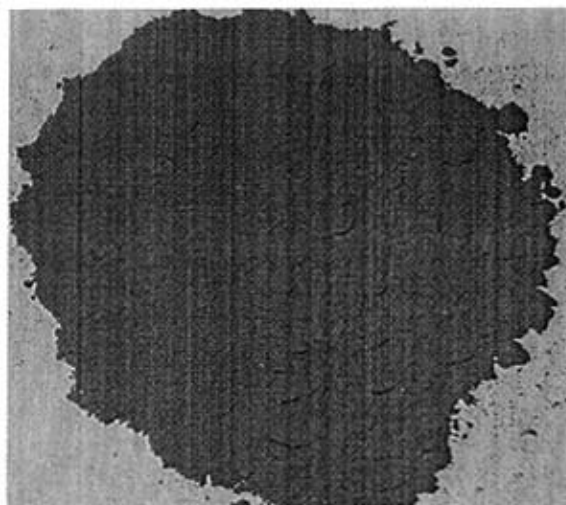
燃烧后的药柱除去与引燃剂接触的一端杂质，再经过粉碎，放入行星式球磨机钢罐内球料比为 4: 1，干法球磨 2h 得到铁氧体粉体。如图 5.3 为本实验制得磁场和密度不同： $B=0$ ， $\rho=2.00\text{ g/cm}^3$ ； $B=7\text{mT}$ ， $\rho=2.01\text{g/cm}^3$ ； $B=0.4\text{mT}$ ， $\rho=2.14\text{g/cm}^3$ 的 Ni-Zn 铁氧体粉体。



(1)



(2)



(3)

图 5.3 球磨后不同磁场条件下产生的 Ni-Zn 铁氧体粉体

(1) $B=0$, $\rho = 2.00 \text{ g/cm}^3$ 的粉体 (2) $B=0.4\text{mT}$, $\rho = 2.14\text{g/cm}^3$ 的粉体

(3) $B=7\text{mT}$, $\rho = 2.01\text{g/cm}^3$ 的粉体

从球磨后的铁氧体粉体颜色可以看出，粉体粒度比较均匀；由于压制密度不同得到的铁氧体粉体的颜色也有所不同，密度大的铁氧体粉体颜色较密度小的深些。

5.1.3 实验结果分析

1 采用 XRD 对粉体进行物相鉴定

在燃烧区由于 Fe 燃烧过程中释放出大量的热能，Fe、 Fe_2O_3 和形成的多种铁氧化物均处于熔融状态， $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是在降温过程中逐渐结晶，由 NiFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4 固溶形成的，虽然燃烧温度很高，但是持续的时间过短，生成的过多 Fe_2O_3 和形成的多种铁氧化物来不及和 ZnO 固溶形成 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ，所以产物可能会有一定的杂质存在。图 5.4 为 $B=0$, $\rho = 2.55\text{g/cm}^3$ 燃烧产物 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图谱，图 5.5 为不同磁场条件下燃烧产物 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图谱。

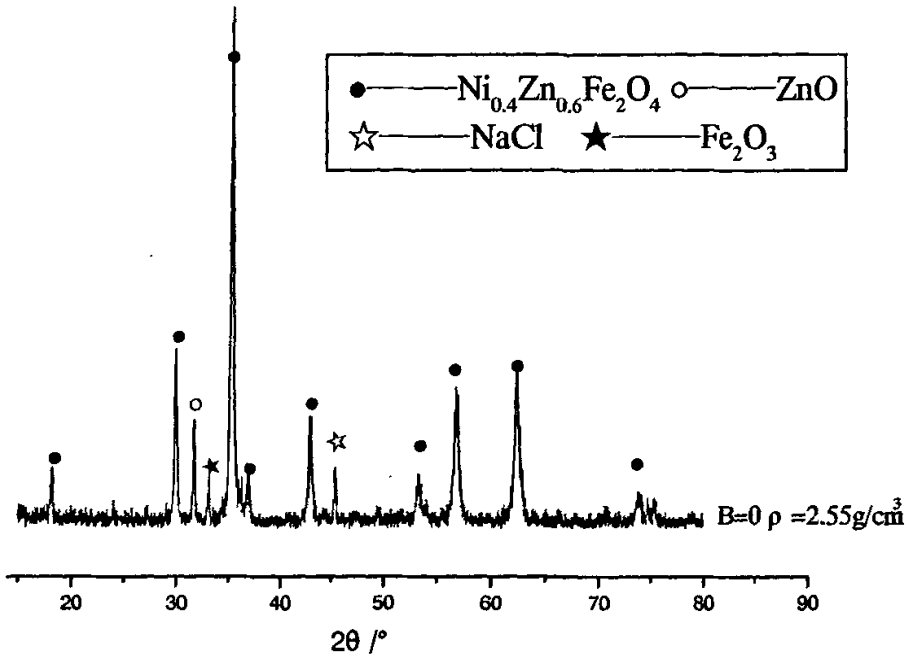


图 5.4 $B=0, \rho=2.55\text{g/cm}^3$ 燃烧产物 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图像

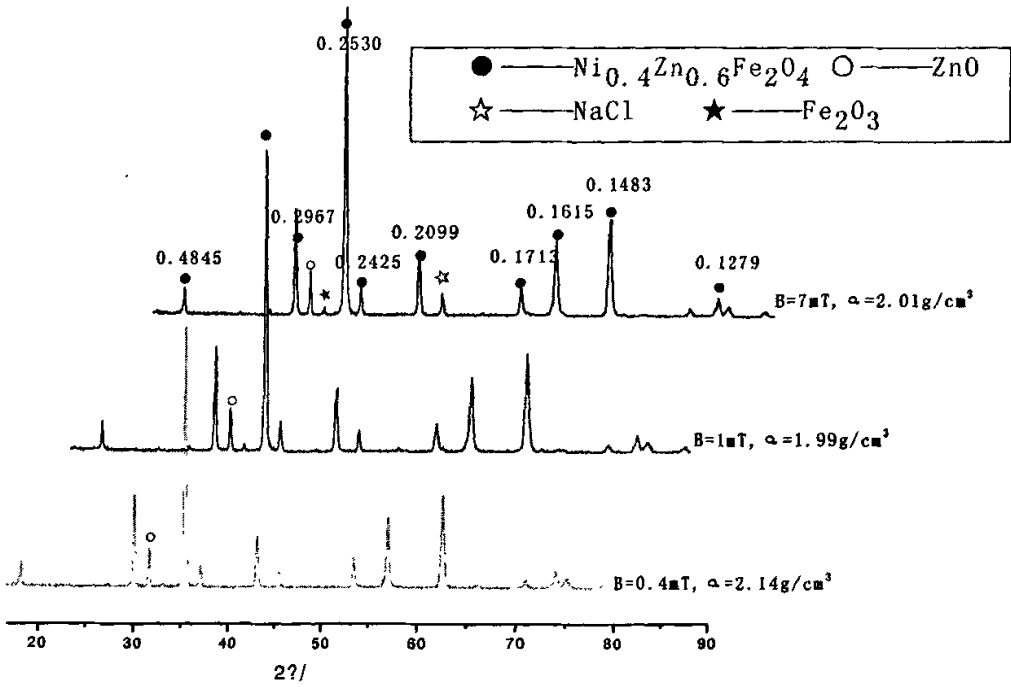


图 5.5 不同磁场条件下燃烧产物 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图像

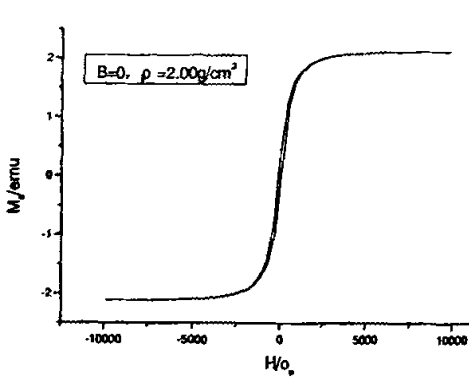
将此图谱与Ni-Zn铁氧体的JCPDS卡片(No: 08-0234)的峰位置及d值比较后可以看见,在XRD图中,以空心圆标记 $2\theta = 31.68^\circ$ 处发现了一定量的杂质存在,可能是存在ZnO,这是由于合成反应不完全造成的;也可能是存在NaCl,这是由于 NaClO_4 分解导致的,由于实验原料和制备工艺条件的差别,以及实验后期未能对球磨后的铁氧体粉体进行工艺处理,使得NaCl滞留在产物中。以黑五角星标记 $2\theta = 33.16^\circ$ 处,可能存在微量 Fe_2O_3 杂质; $2\theta = 45.42^\circ$ 处存在NaCl杂质。图谱中除了在 $2\theta = 31.68^\circ$ 、 $2\theta = 33.16^\circ$ 、 $2\theta = 45.42^\circ$ 处分别存在原料氧化物与 NaClO_4 分解后产物的衍射峰外,其余各峰均与Ni-Zn铁氧体的衍射峰对应,本实验所得样品的铁氧体转化程度较高。

通过对不同微磁场条件下产物的XRD结构进行分析得出,外加弱磁场和不加弱磁场所得样品的XRD图谱没有明显区别,即没有出现新物质相。说明在本实验采用的弱磁场条件下,对Ni-Zn铁氧体的结构没有影响。

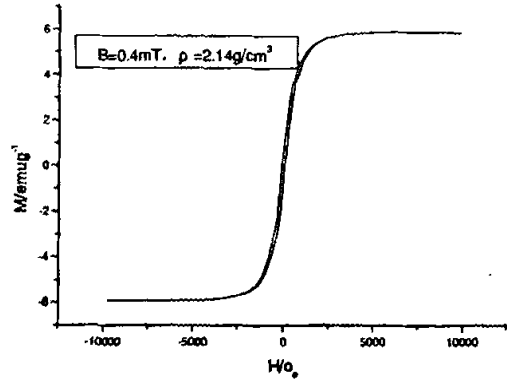
2 采用VSM测样品磁性能

表征磁性特性的参量有磁场强度,矫顽力,磁导率,磁化强度,磁滞回线等。磁滞现象是磁感应强度B的变化落后于磁化场场强H的变化的现象。磁滞回线中包围的面积表示单位体积每周期的能量损耗,材料的磁滞损耗与回线所包围面积成正比。若要完全消除铁磁质内的剩磁(称作完全退磁),需要加上反向磁场。矫顽力 H_c 是使铁磁质完全退磁所需的反向磁场强度 H_c 的量值。软磁材料的矫顽力小,磁滞回线狭长。提高软磁材料的磁导率,就是提高其磁化对外磁场变化的响应速度,即提高动态磁化特性。磁化强度M用来描述磁介质的磁化程度, M_s 是饱和磁化强度, M_r 是剩余磁化强度。不论什么磁化过程,材料的磁导率 μ_r 都与 M_s 的平方成正比,因此提高 M_s 值是提高 μ_r 的有效途径之一。

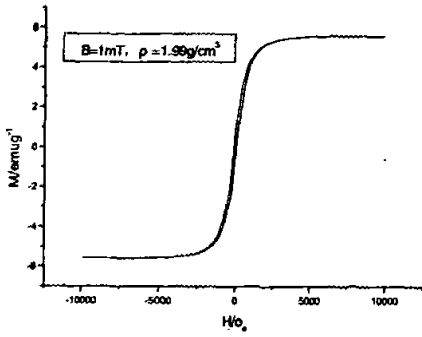
图5.6分别是磁场强度不同、密度不同SHS法合成 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在外场为100000e时的磁滞回线。



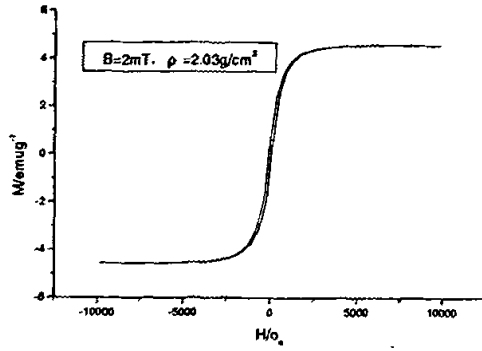
(1)



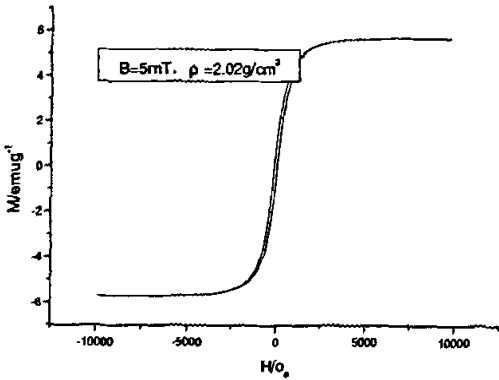
(2)



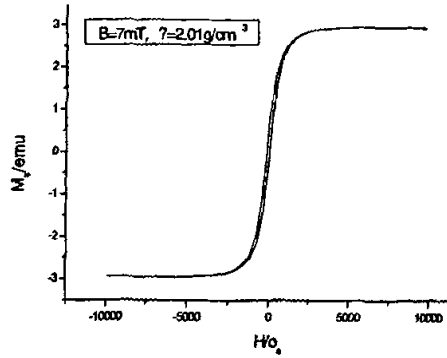
(3)



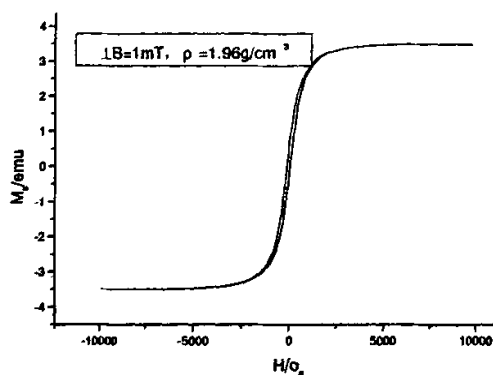
(4)



(5)



(6)



(7)

图 5.6 磁场不同、密度不同的铁氧体磁滞回线

- (1) $B=0$, $\rho=2.00\text{g/cm}^3$ (6) $B=0.4\text{mT}$, $\rho=2.14\text{g/cm}^3$ (3) $B=1\text{mT}$, $\rho=1.99\text{g/cm}^3$ (4) $B=2\text{mT}$, $\rho=2.03\text{g/cm}^3$
 (5) $B=5\text{mT}$, $\rho=2.02\text{g/cm}^3$ (6) $B=7\text{mT}$, $\rho=2.01\text{g/cm}^3$ (7) $\perp B=1\text{mT}$, $\rho=1.96\text{g/cm}^3$

从磁滞回线图可以看出，不加磁场和外加弱磁场得到的产物均具有典型软磁铁氧体的磁滞回线，且可以得到表征磁性能的参量矫顽力，饱和磁化强度，剩余磁化强度等。

如表 5.1 所示为不同磁场大小的铁氧体粉体的磁性能测试结果。

表5.1 不同磁场条件下 $\text{Ni}_0.4\text{Zn}_0.6\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的磁性能

B/mT	$H_c/\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	$M_s/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$	$M_r/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$	$S=M_r/M_s$
0	81.009	32.81	3.982	0.12137
0.4	77.058	33.51	3.7304	0.11131
1	83.753	32.66	3.5988	0.11019
2	76.648	27.11	3.0977	0.11428
5	85.709	29.91	3.3622	0.1124
7	84.195	26.94	3.2737	0.12152
$\perp 1$	84.177	24.97	3.0363	0.12159

由表中数据可知，本实验合成的铁氧体具有低的矫顽力，较小的饱和磁化强度与较小的剩余磁化强度，另外，随着磁场强度的变化，矫顽力 H_c 与饱和磁化强度 M_s 的变化趋势是没有规律可循，因为磁导率与饱和磁化强度的平方成正比，所以也看不出磁导率的变化；而我们期望得到的是低矫顽力、高磁导率的产物。本实验所加磁场条件对磁性

能的影响不是很大。

3 磁场对燃烧过程的影响

不同磁场大小对燃烧温度的影响如表 5.2 所示:虽然测温系统可能会有一定的误差,但是由表可以看到,随着磁场大小的改变,燃烧温度也在变化;即随磁场增加,燃烧温度也有不同程度的提高。由于预制块坯体不够长,也就是说燃烧反应持续的时间很短,所以当磁场方向垂直与燃烧传播的方向时,燃烧温度的变化也不是很明显。

表5.2 不同磁场大小对燃烧温度的影响

B/mT	0	0.4	1	2	5	7	11
起始温度/°C	696	726	761	770	766	803	782
最高温度/°C	793	823	812	845	867	906	834

磁场使过程中燃烧温度和转化程度提高,但对燃烧速度影响不大,磁场对初始粉末没有影响,产物磁性能并没有得到很大的改善,可能是磁场强度较小,不足以对铁氧体得内部排列结构产生影响,根据理论可知施加外部磁场对燃烧反应的混合物进行激发,所有或部分组分的粒子沿着外部磁场的磁线取向,使反应混合物织构化。特别是在铁氧体磁性材料的生产中,用作 SHS 反应内部燃料的铁粒子顺着外部磁场取向,其燃烧活性将大大提高,具体影响到它的燃烧速度和温度,而导致产物中由于反应物没有彻底反应而形成的杂质的含量相对降低。因此应增大磁场强度,在较大的磁场强度下观察对燃烧过程以及产物磁性能的影响。

5.2 Ni-Zn 铁氧体在强磁场中的自蔓延高温合成

5.2.1 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 在强磁场中 SHS 的研究

在上一节中,由于所加磁场强度比较小,外加强磁场和不加强磁场所得样品的 XRD 图谱没有明显区别,因此在这一节中将加大磁场强度,磁场强度最大达到 1.2T,利用变化的磁场来观察其对自蔓延合成过程的影响,如对燃烧速度和燃烧温度的影响,对燃烧产物磁性能的影响。

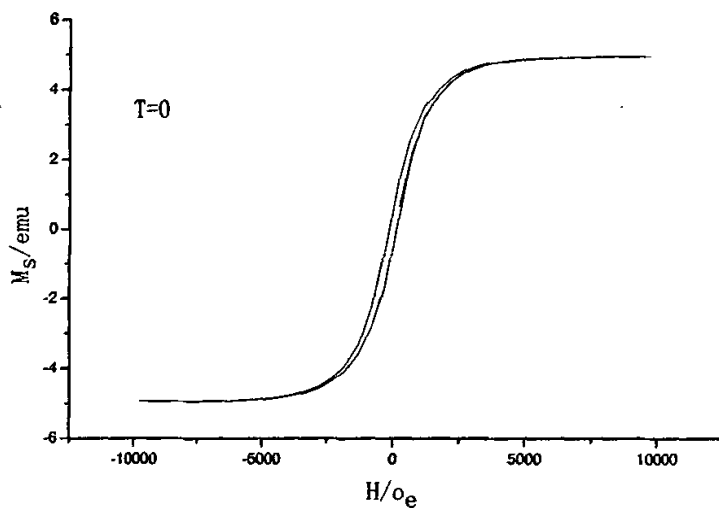
以 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 为研究对象,经配料后在球磨机中混合,然后烘干粉末压成质量为 10g,直径为 1.2cm,高度为 2.679cm 的小圆柱。这样每个药柱的密度大致相同,在原材

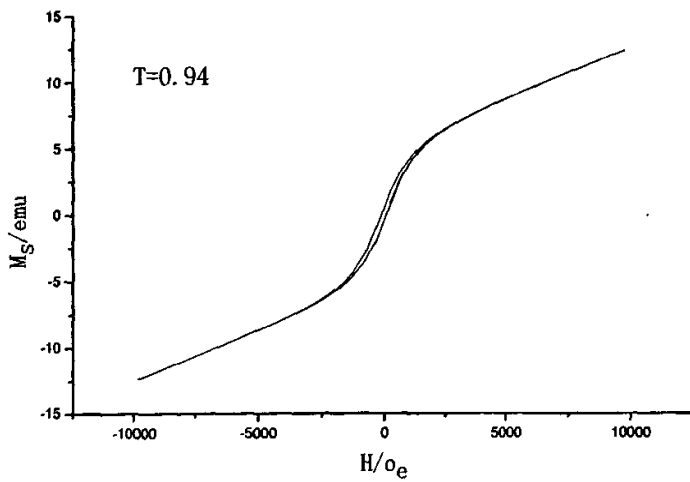
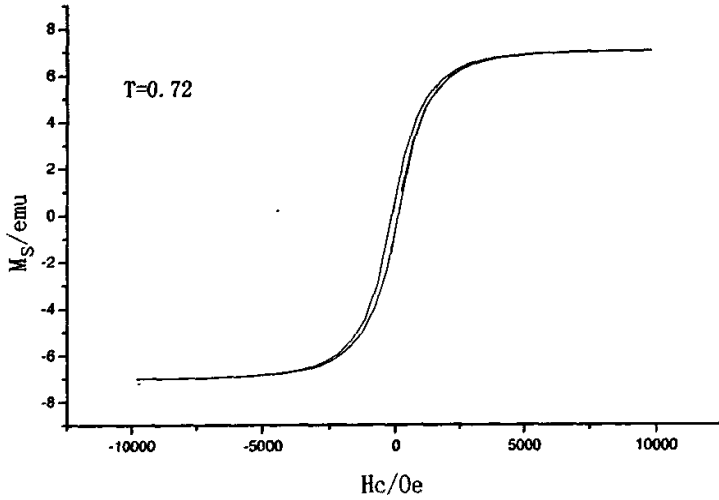
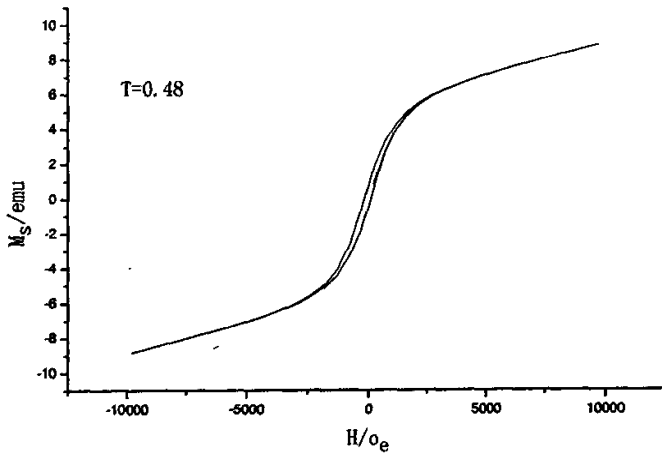
料相同的条件下，分别在不同的磁场强度下引燃药柱，同时用红外测温仪测量每个药柱的燃烧温度。最后利用美国 7407 型振动样品磁强仪 (VSM) 对样品的磁学性能用振动样品磁强仪测定。所得的数据如下表 5.3:

表 5.3 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的测试数据表

	磁场强度 (T)	最高燃烧 温度(°C)	Hc (Oe)	Ms (emu)	Mr (emu)	Mr/ Ms
1	0	1074	135.21	4.9428	0.52266	0.1057
2	0.48	1120	124.70	8.8093	0.57878	0.0657
3	0.72	1156	116.03	7.0047	0.64373	0.0919
4	0.94	1247	104.61	12.357	0.51070	0.0413
5	1.2	1396	107.11	10.518	0.86298	0.0821

以下几个图 (图 5.7) 是在不同的磁场强度下所测得的磁滞回线, 在外加磁场条件下得到的产物具有典型的软磁铁氧体的磁滞回线, 具有较小的饱和磁化强度及较小的剩磁。





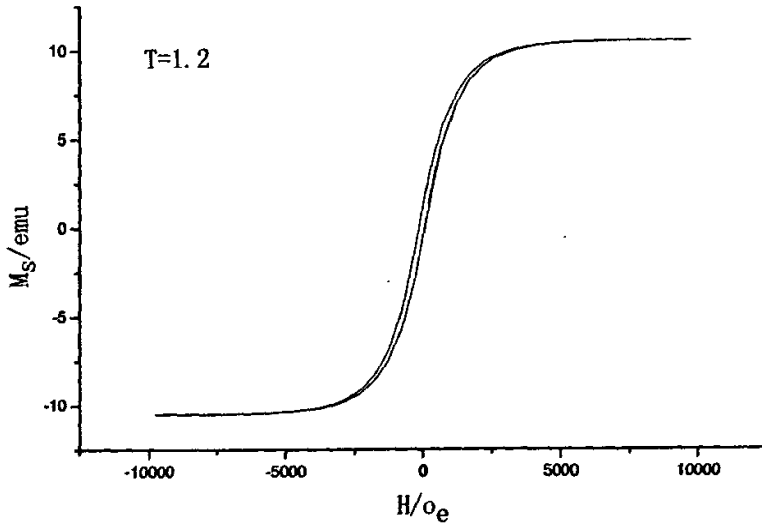


图 5.7 不同磁场强度下产物的磁滞回线图

从测试数据表中可以看出，磁场的变化对于燃烧温度以及产物的磁性能都有着很大的影响。为了更直观地看出磁场的变化对各个方面的影响，下面给出燃烧温度随磁场强度变化的曲线图 5.8:

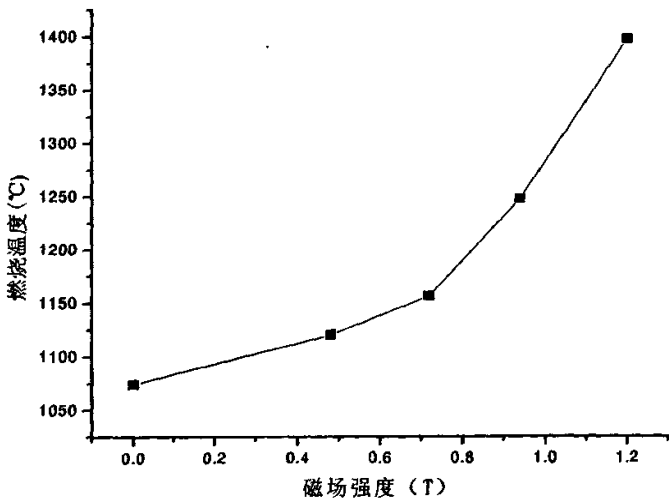


图 5.8 磁场强度与燃烧温度的变化关系图

从上面的曲线，可以看出，自蔓延高温合成 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的燃烧温度随着磁场强度的升高也随之升高，这是因为在自蔓延高温合成中，铁离子的含量是影响燃烧温度的最主要的原因。在铁离子的含量不变的情况下改变其反应条件，使其外加磁场逐渐变化。

由于施加外部磁场对燃烧反应的混合物进行激发，所有或部分组分的粒子沿着外部磁场的磁线取向，使反应混合物结构化。而且磁场强度越大，这种作用越明显，用作 SHS 反应内部燃料的铁粒子顺着外部磁场取向，其燃烧活性将大大提高，具体影响到它的燃烧温度，使其燃烧温度升高。并且所加的磁场强度越大反应的燃烧温度也就越大。

下图是磁场强度与产物矫顽力的关系图 5.9:

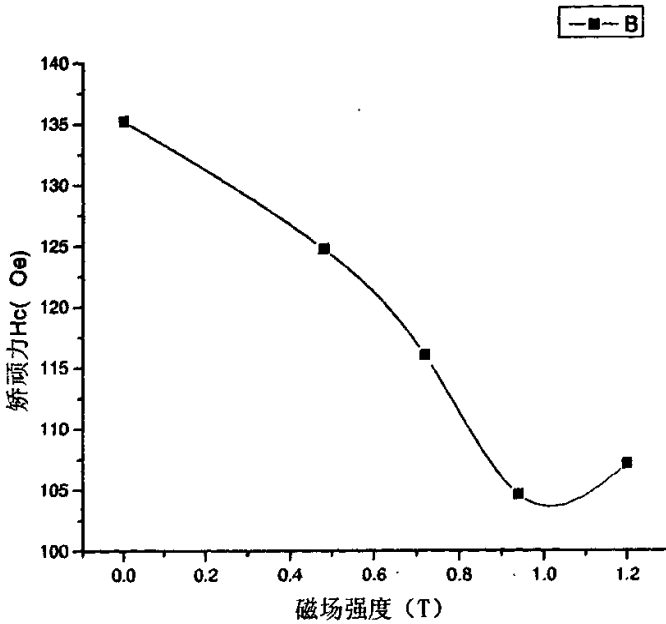


图 5.9 磁场强度与产物矫顽力的关系图

如下图所示，矫顽力在没有磁场的情况下是最高的，达到 135.21 Oe，随着磁场的不断增大，矫顽力逐渐的减小。矫顽力 Hc 是表示材料磁化难易程度的量，对于软磁铁氧体材料来说，矫顽力越小，表明材料越容易被磁化，这样在外加磁场很小的情况下，材料就可以被磁化。铁磁材料在磁化过程中由磁滞现象引起的能量损耗。磁滞现象是指铁磁材料的磁性状态变化时，磁化强度的变化滞后于磁场强度的变化，它的磁通密度 B 与磁场强度 H 之间呈现磁滞回线关系。经一次循环，每单位体积铁心中的磁滞损耗等于磁滞回线的面积。这部分能量转化为热能，使设备升温，效率降低，这在交流电机一类设备中是不希望的。软磁材料的磁滞回线狭窄，其磁滞损耗相对较小。降低磁滞损耗的方法是降低矫顽力 Hc；因此矫顽力越小，磁性材料在磁化时的磁滞损耗也就越小。以上的分析说明，在其他条件都不变的情况下，通过改变反应条件及外加磁场来降低产物的

矫顽力是可行的。

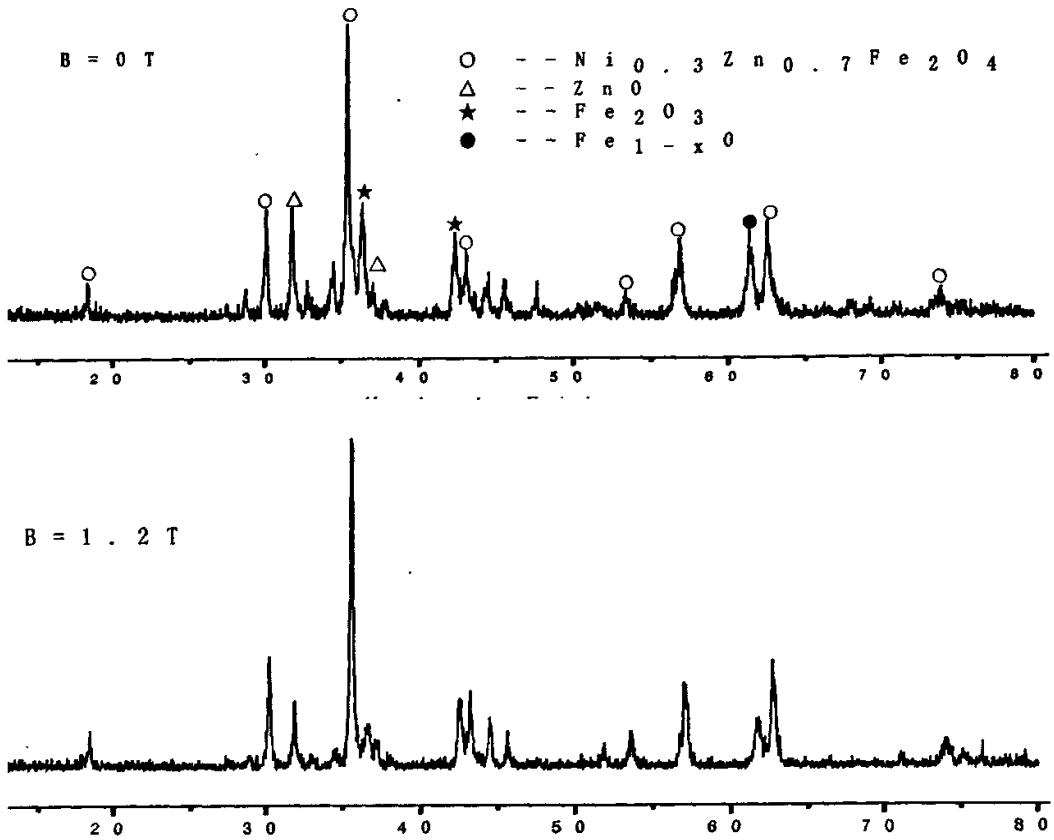
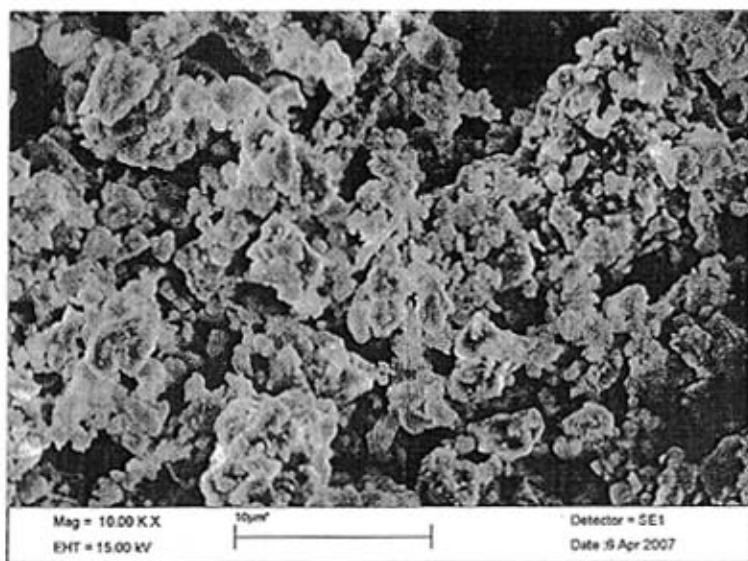
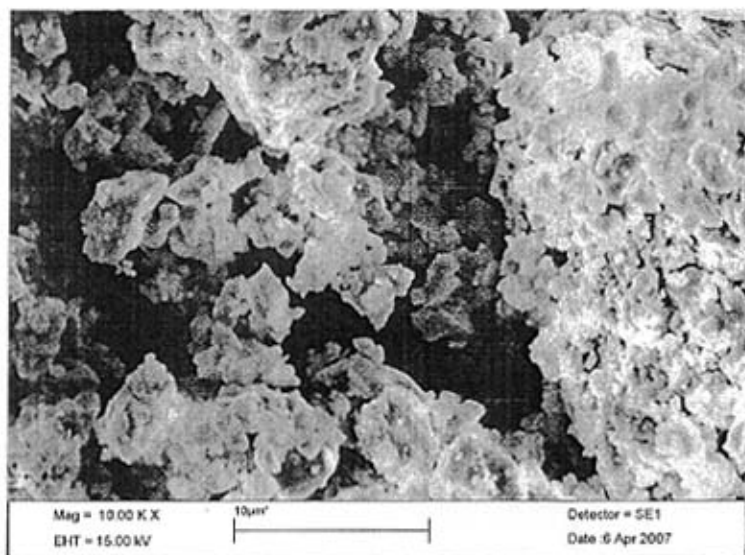


图 5.10 磁场强度不同时的 XRD 图

如上图所示为磁场强度不同时的 XRD 图谱。从 X 射线图谱上可以看出，几个最高的主要特征衍射峰都是 Ni-Zn 铁氧体，说明反应较完全，铁氧体化程度较高。但是图谱中还有 ZnO, Fe₂O₃, Fe_{1-x}O 等杂质峰的出现。在磁场强度为 0 时（即没有磁场的情况下），杂质峰较多，但是在加了磁场强度（B=1.2T）后，杂质峰明显减弱，ZnO 杂质峰减弱了很多，Fe₂O₃, Fe_{1-x}O 的杂质峰也有很大程度的减小。而且主项 Ni-Zn 铁氧体的峰要比没有磁场的情况下要高。说明加磁场更能促进产物转化率的提高。这是因为在外加磁场的的作用下，原料中 Fe 离子的活性大大提高，使得燃烧时反应温度增高，反应更为完全，产物转化率相应提高，而杂质量减少。



(B=0)



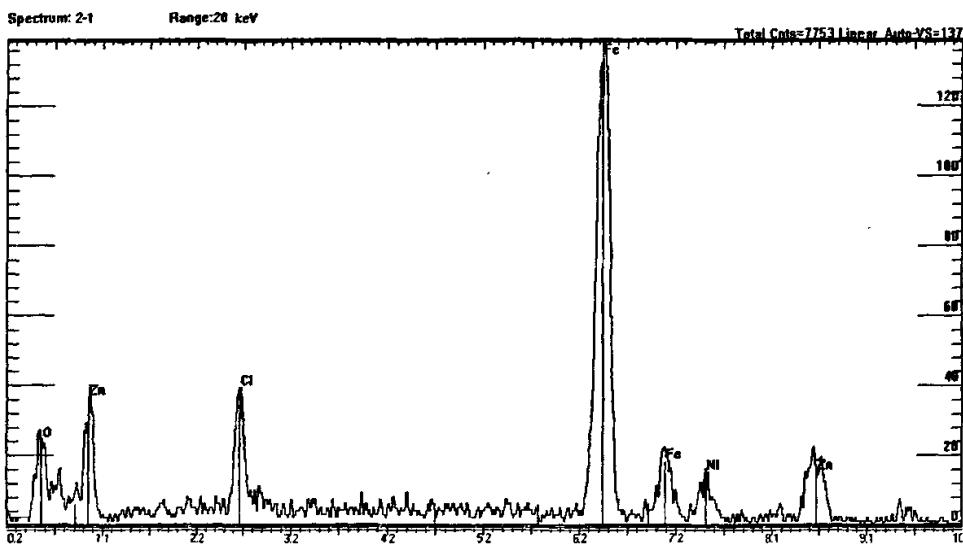
(B=1.2T)

图 5.11 磁场强度不同时的 SEM 图

上图为磁场强度不同时的产物在放大 10000 倍时的 SEM 图，从 SEM 图 可以看出，在磁场强度 $B=1.2T$ 时，产物颗粒明显要比没有磁场强度时的颗粒要大，而且产物颗粒大小均匀。在磁场强度为 0 时，产物颗粒较小，有很多细小的颗粒附着在大颗粒上，可能是由于反应温度较低，反映不完全，杂质量较多。在磁场强度为 1.2T 时，产物的矫

顽力较小，这说明颗粒越小矫顽力越大。

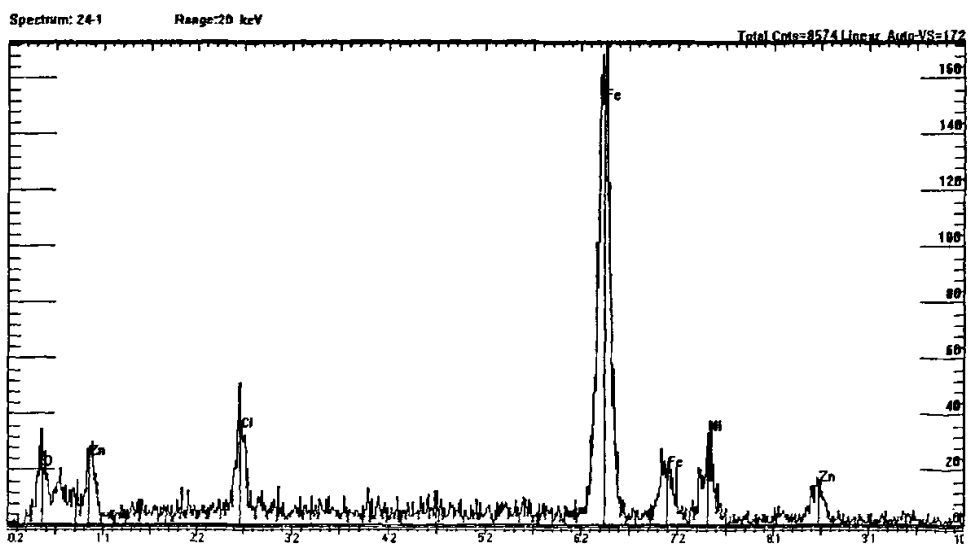
下图分别是在磁场强度为 0 时和磁场强度为 1.2T 时的能谱分析图 5.11:



Element Line Weight% Atomic% (B=0)

Element	Line	Weight%	Atomic%
O	Ka	16.37	40.52
Cl	Ka	5.93	6.62
Fe	Ka	51.51	36.53
Ni	Ka	6.78	4.57
Zn	Ka	19.41	11.76

Total 100.00



Element Line Weight% Atomic% (B=1.2)

O	Ka	10.98	29.88
Cl	Ka	5.88	7.22
Fe	Ka	57.35	44.71
Ni	Ka	13.28	9.85
Zn	Ka	12.51	8.33

Total 100.00

图 5.12 能谱分析图

对比两个能谱分析图，可以看出在磁场为 1.2T 时的能谱图中，Zn 和 O 的质量百分含量明显要低于没有磁场时的两者的百分含量，这就验证了在 X 衍射分析是所推断的：加了磁场之后燃烧温度增高，使得产物中杂质 ZnO 含量明显减少。产物的转化率提高。

综上所述，在外加磁场的作用下，能有效的改善产物的磁性能，使产物转化的更为完全。

5.2.2 磁场方向对铁氧体性能的影响

在实验中，改变磁场的方向，研究磁场方向的变化对铁氧体产物性能的影响。正向磁场是指所给的磁场方向与铁氧体药柱的燃烧方向是一致的，反向磁场即磁场方向与燃烧方向相反。实验以 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 为研究对象，前面的混合、配料、烘干、压制过程相同。经配料后在球磨机中混合，然后烘干粉末压成质量为 10g，直径为 1.2cm，高度为 2.679cm，密度为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的小圆柱。这样每个药柱的密度大致相同，在原材料相同的条件下，分别在不同的磁场强度下引燃药柱，同时用红外测温仪测量每个药柱的燃烧温度。最后利用美国 7407 型振动样品磁强仪 (VSM) 对样品的磁学性能用振动样品磁强仪测定。所得的数据如下表 5.4:

表 5.4 正反向磁场对磁性能的影响

磁场强度 (T)	矫顽力 (Hc)	磁饱和强度 Ms	矫顽力 (Hc)	磁饱和强度 Ms
	(N-S)	(N-S)	(S-N)	(S-N)
0	167.44	6.7066	167.44	6.7066
0.52	-	-	153.30	6.4791
0.78	127.69	10.084	145.93	8.844
1.02	98.543	17.045	141.82	8.0024
1.22	-	-	108.71	19.487
1.4	96.468	17.759	-	-

由表中数据可知，本实验合成的铁氧体具有低的矫顽力，较小的饱和磁化强度与较小的剩余磁化强度。磁饱和强度 M_s 的大小取决于材料的成分，它所对应的物理状态是材料内部的磁化矢量整齐排列。矫顽力 H_c 是表示材料磁化难易程度的量，取决于材料的成分及缺陷（杂质、应力等）。我们所期望的材料是具有低的矫顽力，高磁导率，而材料的磁导率 μ 与 M_s 的平方成正比，因此提高 M_s 值是提高 μ 的有效途径之一^[42]。而在外磁场的作用下，能促使材料内部的磁化适矢量排列整齐，在燃烧过程中的高温也可以使材料内部的杂质减少，同时在高温的作用下，材料内部的内应力会减小，因此产物的矫顽力降低，磁饱和强度提高。

下面给出磁场变化对矫顽力影响图 5.13:

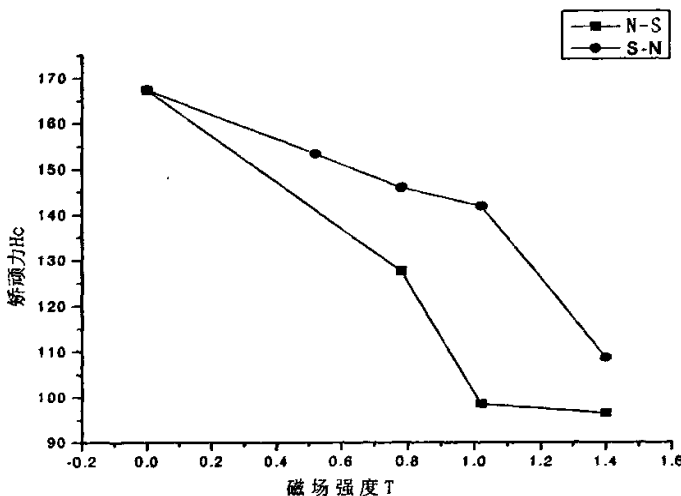


图 5.13 磁场强度与矫顽力关系图

从图 5.13 可以看出,上面一条线是逆着磁场方向时所测得的产物的矫顽力曲线图,下面一条线是顺着磁场方向时所测的产物的矫顽力曲线图。无论是在顺着磁场方向还是逆着磁场方向,产物的矫顽力都有着不同程度的降低,但是在顺着磁场方向时矫顽力降低的更快,逆着磁场方向时产物的矫顽力下降的比顺着磁场时要慢一些,这说明顺着磁场方向有利于降低铁氧体的矫顽力。

综上所述,外加磁场有利于产物矫顽力和磁饱和强度的改善,矫顽力随着磁场强度的增大而减小,磁饱和强度随着磁场强度的增大而增大。并且顺着磁场方向时得到产物的磁性能更为理想。

5.3 小结

(1) 外加磁场条件下自蔓延高温合成软磁 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是可行的。

(2) 通过对 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在不同的磁场强度下的温度测试表明,磁场强度对燃烧温度有影响,燃烧温度随着磁场强度的增大而增大。

(3) 对 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 产物性能测试数据可以得出,随着磁场的不断增大,矫顽力逐渐的减小。产物具有较小的饱和磁化强度及较小的剩磁。说明在其他条件都不变的情况下,通过改变反应条件即外加磁场来降低产物的矫顽力是可行的。

(4) 外加磁场有利于产物矫顽力和磁饱和强度的改善,矫顽力随着磁场强度的增大而减小,磁饱和强度随着磁场强度的增大而增大。并且顺着磁场方向时得到产物的磁性能更为理想。

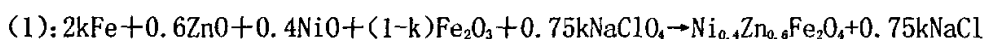
第六章 主要结论和进一步研究工作建议

6.1 主要结论

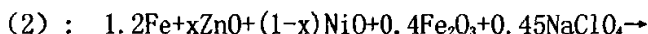
文章主要采用自蔓延高温合成方法合成 Ni-Zn 铁氧体, 讨论了铁粉含量独自蔓延反应过程以及最终产物性质的影响, 分析了 Ni-Zn 铁氧体的形成机制; 并研究了 ZnO 含量对 Ni-Zn 铁氧体产物性能的影响, 也即确定 Ni、Zn 的最佳百分含量的配比。另外还讨论了影响自蔓延高温合成的其他方面的影响因素, 如材料密度对于产物性能的影响。

实验最大的一个创新点就是在有外加磁场的条件下合成 Ni-Zn 铁氧体, 分别在反应过程中外加弱磁场、强磁场等不同的变化磁场来研究磁场对整个自蔓延高温合成的影响。

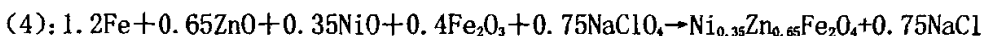
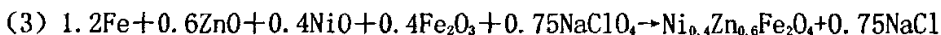
实验中选取了以下的几个体系作为研究对象:



k 为放热系数 $k=0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$ 。



x 为产物中 ZnFe_2O_4 的摩尔分数, $x=0.45, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7$ 。



所得的主要结论如下:

(1) 自蔓延合成 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的燃烧温度和燃烧速度随着铁含量增加而增加。

(2) 在 XRD 图谱中, ZnO 的衍射峰随着 k 值的增大而减弱, Fe_2O_3 、 Fe_{1-x}O 的衍射峰随着 k 值的增加而增加。当 $k=0.6$ 时, 得到的产物的转化率最高, 也即得到的铁氧体产物最高。

(3) ZnO 含量的变化对燃烧温度和燃烧速度的影响并不明显, 但是对产物的矫顽力及最大磁饱和强度有较大的影响, 在 $x=0.65$ 时具有最小矫顽力和最大磁饱和强度, 最

佳的 Ni、Zn 百分含量比是 0.35: 0.65, 即 $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是较为理想的铁氧体材料。

(4) 原料粉体压坯密度对燃烧速度有影响, 对大多数体系, 随压坯密度的变化, 燃烧波速存在一峰值, 即存在有最佳密度值。

(5) 外加磁场条件下自蔓延高温合成软磁 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是可行的。

(6) 通过对 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在不同的磁场强度下的温度测试表明, 磁场强度对燃烧温度有影响, 燃烧温度随着磁场强度的增大而增大。

(7) 对 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 产物性能测试数据可以得出, 随着磁场的不断增大, 矫顽力逐渐的减小。产物具有较小的饱和磁化强度及较小的剩磁。说明在其他条件都不变的情况下, 通过改变反应条件即外加磁场来降低产物的矫顽力是可行的。

(8) 外加磁场有利于产物矫顽力和磁饱和强度的改善, 矫顽力随着磁场强度的增大而减小, 磁饱和强度随着磁场强度的增大而增大。并且顺着磁场方向时得到产物的磁性能更为理想。

6.2 进一步研究工作的建议

(1) 原材料采用分析纯的药品, 颗粒粒度要更小, 纯度更高。因为随着颗粒的增大, 燃烧温度和燃烧速度都不断下降, 而且介质颗粒的增大, 使得燃烧反应的活化能增加, 这时体系维持稳定燃烧所要求的燃烧温度更高^[65]。而且细粉粒度的原材料具有很高的表面化学能, 同时由于比表面积大, 颗粒之间的接触面积大, 因此燃烧时的活化能也就更高, 能促进燃烧反应更为完全。T. Nakamura 曾研究原料粒度对 NiZn 铁氧体的磁性能的影响, 其实验结果是: 在以较低的预烧和烧结温度下, 随着原材料粒度的细化, 烧结样品的初始磁导率和损耗特性都能有一定程度的改善。T. Nakamura 分析其原因认为: 原材料的粒度越小, 经过预烧后形成的铁氧体颗粒的尺寸也越小。由于预烧料中铁氧体的表面能是后续的烧结过程中固相反应的主要驱动力之一, 而铁氧体颗粒越细, 其比表面积就越大, 反应活性就更强。

(2) 通过 SHS 法虽然可以得到纯度较高的 Ni-Zn 铁氧体和主项为尖晶石铁氧体的 $\text{Ni-ZnFe}_2\text{O}_4$ 预烧料, 但是产物的磁性能, 尤其是产物的矫顽力并不十分理想, 建议以后对燃烧后的初产物进行烧结处理, 烧结过程一般是指在低于材料熔融温度的状态下, 经

过烧缩（致密）和结晶最后生成铁氧体的过程。经过自蔓延高温合成的预烧料，有的已经是纯度较高的铁氧体，而有的还只是生成了部分的铁氧体，要增强密度、强度、提高材料的性能则需要通过烧结来实现。

（3）添加 CuO 、 V_2O_5 等烧结助燃剂，研究表明，在主配方中添加这些物质可以降低铁氧体的烧结温度，增大材料的烧结密度，增加材料的饱和磁化强度。

参考文献

- [1] 周志刚. 铁氧体磁性材料[M]. 北京:科学出版社, 1981: 196-408
- [2] 徐强, 张兴红, 赫晓东等. TiB₂-Cu 复合材料 SHS 工艺的人工神经网络优化[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(10):1199-1201.
- [3] 陈志君, 傅正义, 王皓, 张金咏. 铁氧体材料研究进展. 陶瓷科学与艺术, 2003, 37(3):31-35
- [4] 韩杰才等. 自蔓延高温合成技术的理论与研究方法. 材料科学与工程, 1997, 15(2):20
- [5] R. S. 特贝尔, D. J. 克雷克. 材料科学, 科学出版社, 1997, p1
- [6] Mather Rashi, Nanostruct Mater, 1999, 11(5):677-686
- [7] Wang Hongzhi, Journal of Inorganic Materials 2001, 16(4): 630-634
- [8] 赵九蓬, 赫晓东等. Ni—Zn 铁氧体粉体的自蔓延高温合成技术. [J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(5):290-292
- [9] Taylor. J. A. T, Recack. S. T, Rosen. A. Soft Ferrite Processing. [J]. Am Ceram SocBull, 1995, 74(4):91-94
- [10] 李珪, 韩杰才, 杜善义. 铁氧体的自蔓延高温合成法. [J]. 功能材料, 1999, 30(6):598-600
- [11] Bowen. C. R, Derby. B. Self-propagating high temperature synthesis of ceramic materials. [J]. British Ceramic Transactions, 1997, 96(1):25-28
- [12] Louise Affleck, Marco. D, et al. Combustion Synthesis of BaFe₁₂O₁₉ in an External Magnetic Field :Time-Resolved X-ray Diffraction (TRXRD) Studies. [J]. Adv. Mater, 2000, 12(18):1359-1362
- [13] Merzhanov. A. G. Worldwide evolution and present status of SHS as a branch

- of modern R&D (to the 30th Anniversary of SHS). [J]. Int. J. of SHS, 1997, 6(2):119-163
- [14] 汤炳瑞. 软磁铁氧体技术和应用动向 [J]. 有线通信技术, 1995, 3:38~43
- [15] 韩杰才等. 自蔓延高温合成技术的理论与研究方法. 材料科学与工程, 1997, 15 (2):20
- [16] 李垚, 赵九蓬等. 自蔓延高温合成Ni-Zn铁氧体中Zn挥发的研究 [J]. 功能材料, 2002, 33(4):379~380
- [17] 傅正义, SHS技术研究进展——纪念SHS技术诞生三十周年 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(1): 01-06
- [18] Munir Z A. Synthesis of high - temperature materials by self- propagating, combustion methods. Ceramic Bulletin, 1998, 667 (2) : 342~349
- [19] Holt J B. The fabrication of SiC, Si₃N₄ and AlN by combustion synthesis . Ceramic Components for Engines , 1983 , (2) : 721~728
- [20] 殷声主编, 燃烧合成[M] 北京:冶金工业出版社, 1999. 6:63-65
- [21] Miyamoto Y. Book of Abstracts , V Inter. Symp. SHS , 1999 :121.
- [22] Avakyan P. B, Nersisyan E L, Nersisyan M D, et al. Self-propagating High-temperature Synthesis of manganese-zinc ferrite[J]. Inter J. Sel-propagaHigh-temp Synth, 1995. 4(1), 79-83
- [23] Avakyan P. B, Nersisyan E L, Nersisyan M D, et al. Influence of powder particle size on formation of microstructure and properties of manganese-zinc ferrites[J]. Int J. Sel-propagaHigh-temp Synth, 1995. 4(3):287-292
- [24] Avakyan P. B, Nersisyan E L, Nersisyan M D, et al. Self-propagating High-temperature Synthesis of Magnetic soft Ferrites[A]. Third Intersium on Self-propagating High-temperature Synthesis[C]. Wuhan University of technology, 1995. 74-75
- [25] Avakyan P. B, Nersisyan E L, Nersisyan M D, et al. Properties of manganese-zinc ferrite under the condition of thermal treatment. Int J.

- Self-propagHigh-temp synth, 1996. 5(3):241-247
- [26] Avakyan P. B. Efficient continuous SHS-technology for production of ferrites materials[J]. Int J. Self-propagHigh-temp Synth, 2000. 9(1):75-84
- [27] 唐华生, 精密陶瓷自燃烧结法的研究与应用 [J]. 兵器材料科学与工程
1990, 8(2):8~13
- [28] 许伯潘, 静态自蔓延合成陶瓷涂层实验研究 [J]. 武汉冶金工业大学学报,
1998, 21(2):166~169
- [29] 傅正义, 自蔓延高温合成(SHS)过程的点火模型与分析. [J]. 硅酸盐学报,
1994, 22(5):447~452
- [30] 张树格, 材料合成与粉末冶金. [J]. 粉末冶金技术, 1992, 10(4):301
- [31] 赵忠民, 重力分离SHS法制备陶瓷涂层内衬复合钢管的组织与性能. [J]. 机械工程
材料, 1998, 22(2):34~37
- [32] Kuwabara M. Book of Abstracts ,V Inter. Symp. SHS ,1999 :126.
- [33] Merzhanov A G. SHS Research and Development Handbook ,1999.
- [34] Bowen C R , Derby B. Self-propagating high temperature synthesis of ceramic
materials. British Ceramic Transations , 1997 ,96(1) :25~28
- [35] Merzhanov A G. Self - propagating High - temperature Synthesis : Twenty
Years of Search and Findings [A] . In : Munir Z A , Holt J B. Combustion
and Plasma Synthesis of High - Temperature Materials [C] . New York : VCH
publisher ,1990. 1 - 53.
- [36] 袁润章主编. 第一届全国燃烧合成讨论会论文集:自蔓延高温合成技术研究进
展. [M]. 武汉工业大学出版社, 1994:20-24
- [37] 李焱, 韩杰才, 杜善义. 铁氧体的自蔓延高温合成方法 . [J]. 功能材料, 1999,
30(6):598-600
- [38] 刘玉红. 软磁铁氧体材料的现状及其发展趋势. [J]. 材料导报, 2000, 14(7):30-31
- [39] 聂才关. MnZn 功率软磁铁氧体磁芯在开关电源中的应用. [J]. 电子元器件应用,
2004, (4): 52-53
- [40] 陈国华. 21 世纪软磁铁氧体材料和元件发展趋势. [J]. 磁性材料及器件, 2001, 32

- (4): 34-36
- [41] 吴雪予. 抗 EMI 滤波器设计与应用原理. [J]. 磁性材料及器件, 1999, 30(5):23-28
- [42] 田民波. 磁性材料. [M]. 北京: 清华大学出版社, 2001:100-120
- [43] 殷声主编. 燃烧合成. [M]. 北京:冶金工业出版社, 1999:131-135
- [44] Merzhanov, A. G. In:Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature materials. [J]. Ed by Munir. Z. A. Holt. J. B. VCH, New York, 1990:204-205
- [45] 殷声主编. 自蔓延高温合成技术和材料. [M]. 北京:冶金工业出版社, 1995:55-60
- [46] 袁润章主编. 第一届全国燃烧合成讨论会论文集:自蔓延高温合成技术研究进展. [M]. 武汉工业大学出版社, 1994:20-24
- [47] 王志伟, 施雨湘, 杨圣品. 自蔓延高温合成技术新进展. [J]. 材料保护, 2005, 35(5): 1-3
- [48] 许兴利, 韩杰才, 杜善义. 自蔓延合成理论研究进展(1) [J] 功能材料, 1996, 27(6):223~227
- [49] 王克智, 张曙光, 张国强, 李俊. 自蔓延高温合成法的发展及应用 [J]功能材料, 1994. 25(6)
- [50] Y. S. Naiborodenko and V. I. Itin, Comb. Explos. and Shock Wave, 11(1975) 293
- [51] K. G. Shksdinsky, B. I. Khaikin and A. G. Merzhanov, Comb. Explos. and Shock Wave, 7(1973) 15
- [52] J. Subrahmanyam et al., J. Mater. Sci., 27(1992) 6249
- [53] Y. Choi et al. Metall. Trans. A, 23A(1992) 2387
- [54] 赵九蓬, 李焱, 郝晓东, 韩杰才, 杜善义. 自蔓延高温合成 Ni-Zn 铁氧体的反应机制的研究. [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30 (1) : 10-13
- [55] 李焱, 赵九蓬. 自蔓延高温合成 $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的研究. [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(5):427-431
- [56] 岳丽华, 李焱, 韩杰才, 郝晓东, 姜久兴. 自蔓延高温合成镍铜锌铁氧体粉体研究. [J]. 材料科学与工艺, 2004, 12(2):121-124
- [57] 殷声. 现代陶瓷技术及其应用. [M]. 北京:北京科学技术出版社, 1990:20-28

- [58] Merzhanov. A. G, Borovinskaya. I. P, Nersesian. M. D, Peresada. A. G. US Patent No. 5064808
- [59] 周丹丹. SHS 法制备铁氧体材料的探索性研究[D]. 四川大学. 2005. 5: 16
- [60] 殷声主编, 燃烧合成[M] 北京:冶金工业出版社, 1999. 6:131-135
- [61] 姜久兴, 郝晓东, 曲伟. $ZnFe_2O_4$ 分体的燃烧合成[J]. 硅酸盐学报, 2003. 31 (3) : 235-240
- [62] 吴刚主编. 材料结构表征及应用[M]. 化学工业出版社, 2002:162-168
- [63] Avakyan. P. B, S. O. Mkrtchyan, G. L. Toroyan. Nickel—Zinc Ferrites produced by Self-propagating High-temperature Synthesis[J]. International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis, 1994. 3(4):333-336.
- [64] Y. Choi et al., Metall. Trans. A, 23A(1992)2387
- [65] 张金咏. 自蔓延燃烧合成的非平衡动力学及其对材料结构的影响[D]. 武汉理工大学. 2006. 6. 36

附录 攻读硕士学位期间所发表的论文

1. 梁丽萍, 刘玉存, 王建华. 自蔓延高温合成的发展前景, 应用化工. 2006. 27(2):31-33
2. 梁丽萍, 刘玉存, 王建华. 铁氧体磁性材料的发展与应用, 山西化工. 2007. 35(9):716-718

致 谢

本论文是在导师刘玉存教授的亲切关怀和悉心指导下完成的，从论文的选题、方案论证、工作实施直至最后的论文撰写的整个过程中，导师都倾注了大量的心血。导师渊博的学术知识，严谨的治学态度，平易近人的待人态度，都永远铭记在学生心中，使我终身受益，激励着我不断进步。在论文完成之际，特向导师表示衷心的感谢和崇高的敬意！

论文自始至终中都得到了王建华老师的大力帮助和支持，在我的试验和论文完成的过程中都给予了大量的宝贵意见，在此表示由衷地感谢！

感谢刘登程老师在学习上的关怀与指导，在生活上的关心和照顾，您的恩情将终身难忘！感谢张包民老师在实验中的无私帮助；感谢于雁武老师、郭峰波老师在整个学业中的指导与建议，在此向你们表示最诚挚的谢意和最美好的祝福！

感谢王国栋、彭英键、陈翠翠等师弟师妹，感谢你们在这三年来和我一起学习和生活中给我的关心和帮助！

再次对在学习和生活上提供帮助的各位老师和同学表示感谢！

最后感谢山西省自然基金的大力支持！