

热处理温度对 Fe_3O_4 纳米微晶玻璃显微形貌和吸波性能的影响崔世宁¹, 阮 健^{1,2,3}, 胡巨臣¹, 田 晨^{2,4}, 韩建军^{2,3,4}, 刘 超^{2,3,4}

(1. 先进玻璃材料全国重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学硅酸盐材料工程研究中心, 武汉 430070;

3. 湖北省特种玻璃工程技术研究中心, 武汉 430070; 4. 硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用熔体-淬冷法和热处理制备了含有花状 Fe_3O_4 纳米晶的硅酸盐微晶玻璃, 并研究了热处理温度(620~740 °C)对显微结构、电磁参数和吸波性能的影响。结果表明: 随着温度升高, Fe_3O_4 晶粒逐渐增多, 而它们聚集形成的花状结构尺寸先增大, 后减小。饱和磁化强度 M_s 逐渐由 5.2 增至 9.5 emu/g, 但回波损耗先增强, 后降低。其中, 当热处理温度为 700 °C 时, Fe_3O_4 花状结构尺寸最大, 吸波性能较佳。当材料厚度为 7 mm 时, 回波损耗最低达 -18 dB, 有效带宽为 2 GHz (14~16 GHz)。根据经典 Debye 方程和 Cole-Cole 图像分析, 较大的花状纳米结构加强了电磁波在微晶玻璃中传输时的反射和散射, 引起介电损耗增加并形成更好的阻抗匹配, 从而使材料表现出更佳的吸波性能。

关键词: 微晶玻璃; 四氧化三铁纳米晶; 显微形貌; 回波损耗; 吸波材料

中图分类号: TQ17; TB32 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2820-10

网络出版时间: 2025-07-03



近年来, 为应对电磁辐射引发的电磁干扰、电磁污染和健康风险等问题^[1-3], 低成本、高性能新型吸波复合材料取得了显著的发展^[4-7]。其中, 尖晶石铁氧体微晶玻璃作为全无机复合材料, 能结合铁氧体晶体的磁学特性与玻璃耐高温、抗氧化、易成型、成本低和介电常数可调节等优点, 引起了广泛的关注^[8-10]。例如, Wang 等^[11]报道了具有玻璃相包覆的树枝状 Fe_3O_4 微晶玻璃, 通过界面极化提升了介电损耗, 从而获得了更佳的吸波性能。Feng 等^[12]利用基于 E 玻璃组成, 设计并制备了 $\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微晶玻璃, 特殊的树枝状结构形成了大量界面极化, 并建立了多重透射-吸收机制, 使材料仅需 2 mm 厚度时便可表现出最佳的吸波性能。因此, 界面结构的优化设计已成为当前的吸波微晶玻璃提升电磁波吸收能力的主要研究思路^[13-15]。

Fe_3O_4 具有较高的饱和磁强度、强的自旋极化、半金属特性和较低的成本, 是广泛应用的电磁波吸收剂^[16-19]。此外, Fe_3O_4 微晶玻璃还可利用铁尾矿等工业固废作为原料^[20-21], 实现资源的循环利用。基于上述背景, 本工作报道了一种基于 SiO_2 - Al_2O_3 -

K_2O - Na_2O - P_2O_5 - B_2O_3 - Fe_2O_3 体系的硅酸盐微晶玻璃, 研究了热处理温度(620~740 °C)对显微结构、电磁参数和吸波性能的影响。通过在适当温度的热处理, 使 Fe_3O_4 纳米晶的析出量显著增多, 并形成了特别的花状结构, 使微晶玻璃表现出更高的回波损耗, 并分析其回波损耗产生的机制, 明确了介电损耗和阻抗匹配对 Fe_3O_4 微晶玻璃吸波性能的关键影响。

1 实验

1.1 微晶玻璃的制备

采用分析纯的二氧化硅(SiO_2)、氢氧化铝 [$\text{Al}(\text{OH})_3$]、碳酸钾(K_2CO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、硼酸(H_3BO_3)和三氧化二铁(Fe_2O_3)作为玻璃原料。上述试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

按照摩尔比玻璃组分 58SiO_2 - $2\text{Al}_2\text{O}_3$ - $13\text{K}_2\text{O}$ - $2\text{Na}_2\text{O}$ - $2\text{P}_2\text{O}_5$ - $8\text{B}_2\text{O}_3$ - $15\text{Fe}_2\text{O}_3$, 将上述玻璃原料按 30 g 配合料分别称量, 其后移入玛瑙研钵中充分研磨, 使其混合均匀。将配合料放入刚玉坩埚, 并将其转移至高温炉, 在 1580 °C 熔融 2 h。然后, 将熔融玻

收稿日期: 2025-04-28。 修订日期: 2025-05-15。

基金项目: 湖北省重点研发计划项目(2021BAA062)。

第一作者: 崔世宁(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 阮 健(1982—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2025-04-28. Revised date: 2025-05-15.

First author: CUI Shining (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1598116323@qq.com

Correspondent author: RUAN Jian (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jian_ruan@whut.edu.cn

璃液取出倒入不锈钢模具中, 待其成型后移入马弗炉于 500 °C 退火处 1 h。随炉冷却后取出样品, 命名为 T-AP。将样品 T-AP 分别以 10 °C/min 的升温速率, 在马弗炉中加热至适当温度进行热处理, 并保温 2 h。随炉冷却至室温后, 得到不同温度下 (620~740 °C) 热处理后的样品, 分别记为 T-x (其中 x=620、660、700 和 740, 对应样品的热处理温度)。所得样品一部分研磨成 200 目(75 μm)的粉末, 用于后续物相分析、磁性能和电磁参数测试, 另一部分切磨抛成 2 mm×20 mm×5 mm 的小片, 用于显微形貌观察。

1.2 结构和性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE)对样品进行物相分析, 靶材 Cu-Kα, 速率 2(°)/min, 测试范围 10°~80°, 步长 0.02°; 通过计算 I_a/I_b 值来确定结晶度, 其中 I_a 为晶相强度, I_b 为样品的总强度。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, HITACHI SU8010)和高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM, FEI-TALOS-F200X)研究了样品截面的形貌和微观组织(HF 酸腐蚀 30 s 以暴露内部结构); 采用能量色散谱仪(EDS, Falion 60s)在来测定微区成分; 采用振动样品磁强计(VSM, Lake shore 8604)在室温测量了样品的矫顽力(H_c)、初始磁导率(μ_i)和饱和磁化强度(M_s)。最后, 将玻璃粉末与石蜡按 4:1 的比例加热充分混合, 放入模具中压制成外径 7 mm、内径 3.04 mm、厚度 2 mm 的环形样品, 并在 2.0~18.0 GHz 的频率范围内, 使用矢量网络分析仪(VNA, PNA-N5244A)测量电磁参数。并应用传输线理论得到了样品的回波损耗值, 计算公式如式(1)和式(2)所示^[22-23]:

$$RL(dB) = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} fd \right] \quad (2)$$

$$Z = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (3)$$

式中: Z 是阻抗匹配; Z_0 是空气阻抗; Z_{in} 是输入阻抗; c 是真空中光速; d 是吸波涂层的厚度; f 是电磁波频率; μ_r ($\mu_r = \mu' - j\mu''$) 是相对磁导率; ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 是相对介电常数。由式(3)可知, Z 越接近于 1, 表示材料的阻抗匹配越好。

2 结果与讨论

2.1 相结构

图 1a 是不同温度热处理后样品的 XRD 谱。在所有样品中均只析出了 Fe₃O₄, 为磁铁矿相(JCPDS: 88-0866)。这说明玻璃熔制过程中, 部分 Fe³⁺ 被自发还原成 Fe²⁺。该现象可归因于含 B₂O₃ 的硅酸盐玻璃在高温条件下发生的还原效应^[24-25]。在以 Fe₂O₃ 为铁原料的 SiO₂-B₂O₃-Fe₂O₃-Al₂O₃-Na₂O 硅酸盐玻璃中, 也观察到自发析出 Fe₃O₄ 微晶的现象^[26]。在 18.312°、30.121°、35.479°、37.113°、43.119°、53.495°、57.026°、62.622°、71.404°、74.086°、75.089° 和 79.059° 处有明显的衍射峰, 分别对应于 Fe₃O₄ 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620)、(533)、(622) 和 (444) 晶面。图 1a 插图中给出了 (311) 晶面衍射峰的放大图, 随着热处理温度的升高, 衍射峰的强度有轻微增加。为进一步确认样品析晶程度的变化, 采用 Jade 软件中的“析晶度”(晶相的衍射峰积分强度与总谱积分强度之比)作为半定量指标进行评价。如图 1b 所示, 该结果表明, 随着热处理温度的升高, 样品中的析晶程度逐渐增加。当热处理温度低于 660 °C 时, 结晶程度迅速增加; 当热处理温度超过 700 °C 时, 析晶程度增幅变缓。

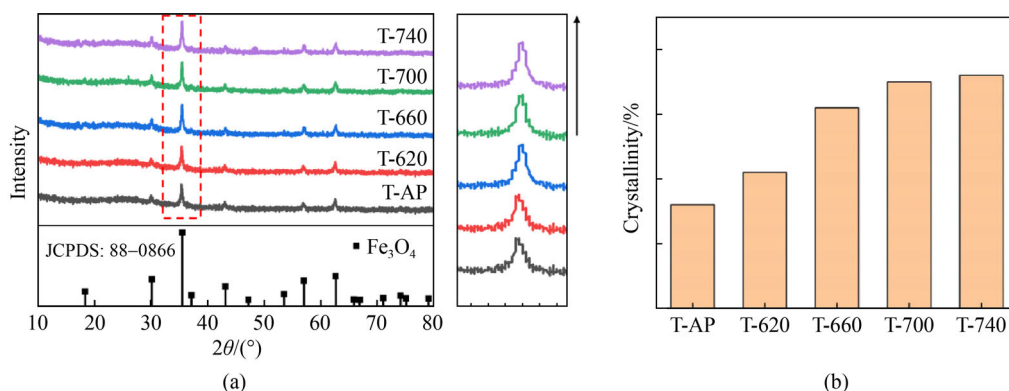


图 1 不同温度热处理后样品的(a) XRD 谱和(b)结晶度

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) crystallinity of samples heat treated at different temperatures

2.2 显微形貌

图 2 为样品的 FESEM 照片, 其中, 白色部分为 Fe_3O_4 晶体。可以发现, 随着热处理温度的升高, 样品中的 Fe_3O_4 晶体显著增加, 晶粒尺寸在 100 nm 左右。经热处理后, Fe_3O_4 晶粒出现明显的聚集, 并

形成花状结构。与 T-620 相比, T-660 中的花状结构尺寸相近, 均为 100~150 nm。在 T-700 中, 花状结构是所有样品中尺寸最大的, 为 100~200 nm; 在 T-740 中, 花状结构则是数量最多的, 但尺寸为 50~100 nm, 明显小于 T-700。

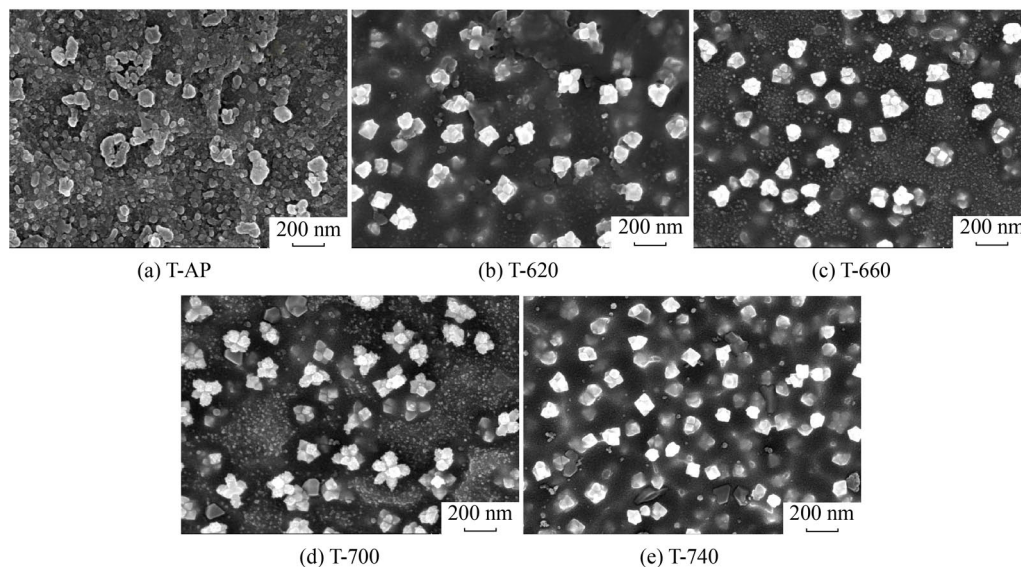


图 2 不同热处理温度样品的 FESEM 照片
Fig. 2 FESEM images of samples with different heat treatment temperatures

通过 TEM 表征样品, 可更清晰地观察 Fe_3O_4 花状结构。图 3 分别给出了样品 T-AP、T-700 和 T-740 的 TEM 照片和 HR-TEM 照片。如图 3a、图 3c 和图 3e 所示, 样品中的花状结构均为 100 nm 左右, 但形貌略有差别。在 HR-TEM 照片中, 均可观察到明显晶格条纹。如图 3b、图 3d 和图 3f 所示, 经 Digital Micrograph 软件计算得到的晶格条纹间距分别为 0.308、0.243、0.197、0.162 nm 和 0.202 nm。它们均能够与 Fe_3O_4 的 PDF 卡片(JCPDS: 88-0866)中记录的晶体结构信息相对应。其中, T-AP 中的暴露晶面为(511) ($d=3.08 \text{ \AA}$), T-700 中的暴露晶面为(400) ($d=2.43 \text{ \AA}$)和(331) ($d=1.97 \text{ \AA}$), 而 T-740 中的暴露晶面为(220) ($d=1.62 \text{ \AA}$)和(222) ($d=2.02 \text{ \AA}$)。不同的暴露晶面表明不同样品热处理时, 晶体生长的择优取向不同。这可能是导致 Fe_3O_4 纳米晶的聚集结构形貌和尺寸不同的主要原因。

样品 T-700 中的元素分布通过能谱仪(STEM-EDS)获得。T-700 的高角环形暗场(HAADF)像如图 4a 所示, 图中高衬度区域为有微晶分布区域。由纳米晶聚集形成的花状结构在图中清晰可见, 其尺寸略小于 100 nm。图 4b~图 4i 分别给出了 Fe、O、Al、Si、Na、B、P 和 K 的元素 mapping 图。元素在样品中富集程度通过颜色的深浅表示, 明度越高, 则相应元素

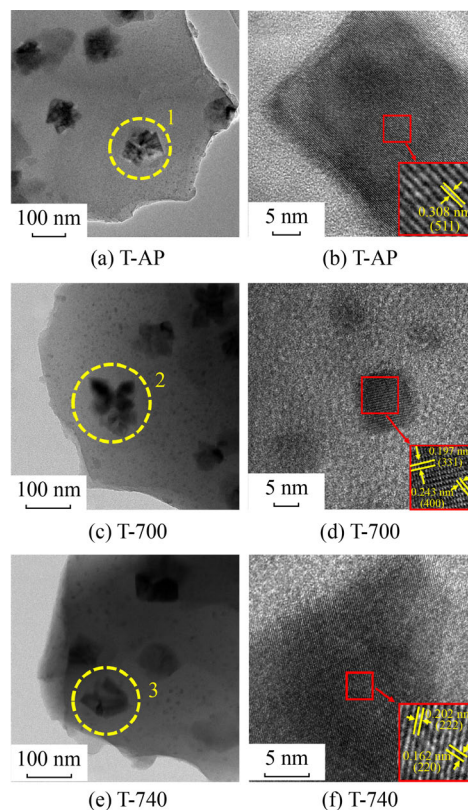


图 3 不同热处理温度样品的 TEM 照片[(a) (c) (e)]和 HR-TEM 照片[(b) (d) (f)]

Fig. 3 TEM images of samples [(a) (c) (e)] and HR-TEM images [(b) (d) (f)]

的含量越高。在图 4b 中可清楚看到, Fe 元素主要富集于析晶区域。而其他元素则较均匀的分布在玻璃基体中。玻璃结构中存在有稳定连续的玻璃态基体, 主要由二氧化硅组成, 其可以作为良好的透波相, 有利于电磁波吸收^[27]。而含有 Fe_3O_4 晶体的不连续相富含 P 和 B。花状结构主要由 Fe 和 O 元素组成,

结构包含许多褶皱和异质结表面。在外加电磁场的作用下, 可以产生更多的空间电荷和偶极子极化, 增强 T-700 的磁各向异性, 有助于突破 Snoek 极限^[28]。

2.3 磁性

利用振动样品磁强计测试了样品在室温下的磁性(磁场强度: $-2\sim 2$ T)。如图 5 所示, 样品在约

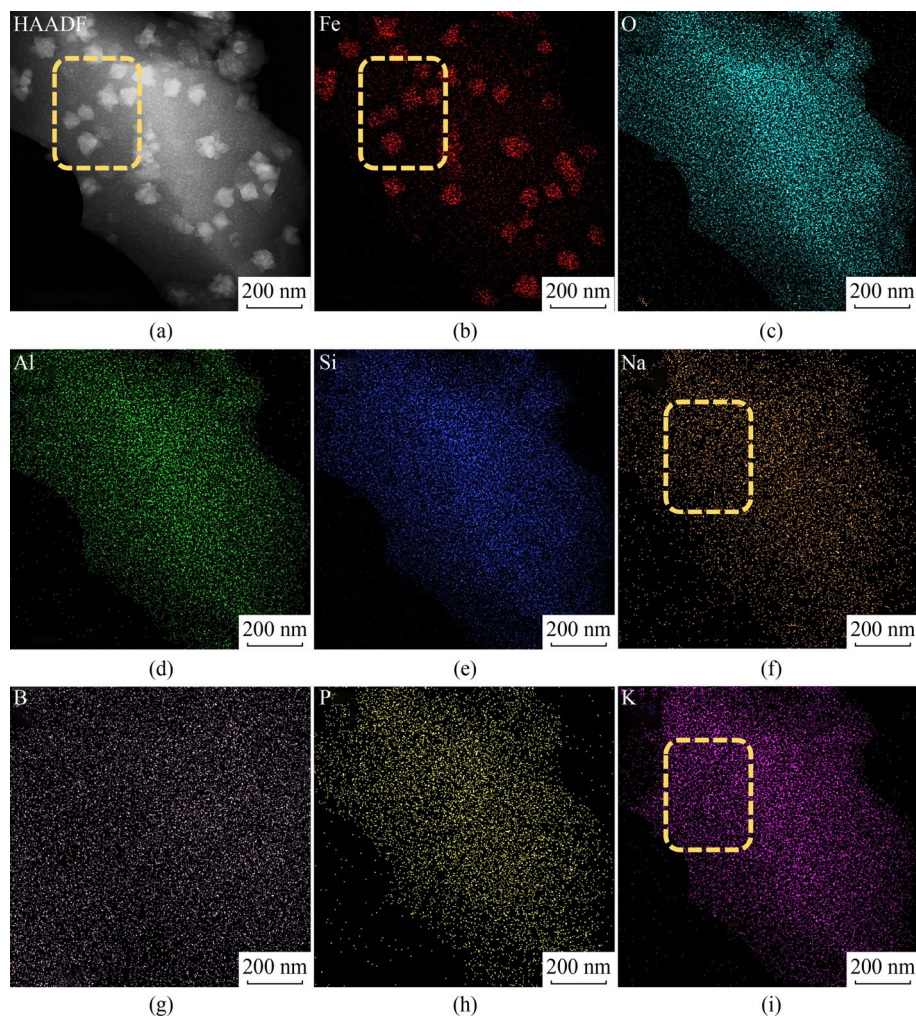


图 4 样品 T-700 的 HAADF 照片和各元素的分布图

Fig. 4 HAADF images and elemental mapping of the T-700 sample

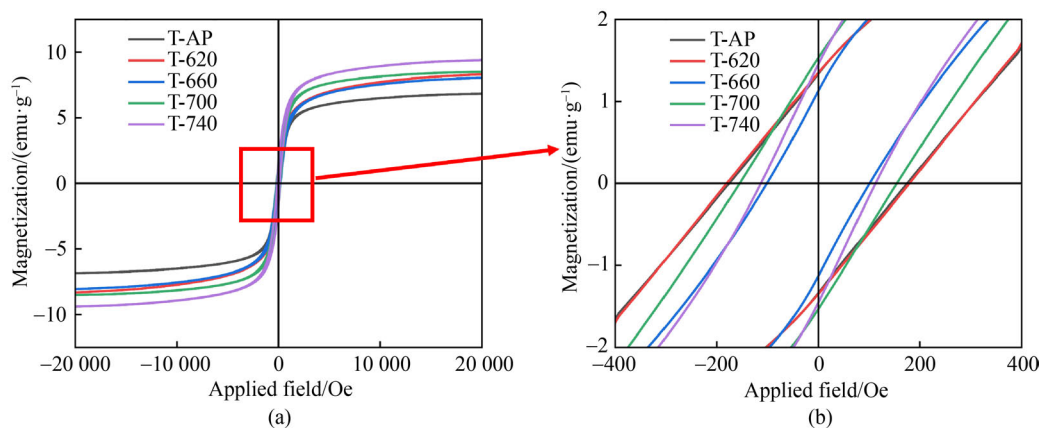


图 5 不同热处理温度样品的(a)磁滞回线和(b)局部放大图

Fig. 5 (a) Hysteresis loops and (b) partial enlarged views of samples with different heat treatment temperature

8000 Oe 的外磁场下达到饱和磁化。随着热处理温度的升高, 样品饱和磁化强度 M_s 逐渐增大。如表 1 所示, M_s 值由 T-AP 中的 5.2 emu/g 逐渐增至 T-740 中的 9.5 emu/g。该变化趋势与计算获得的析晶度结果一致, 说明样品的 M_s 受 Fe_3O_4 晶体析出量的明显影响^[29]。样品的矫顽力 H_c 则在 100~180 Oe 间变化。矫顽力通常与晶体尺寸密切相关。在单相磁性材料中, 矫顽力会受临界粒径的限制^[17]。在临界值范围内, 矫顽力通常随着晶体尺寸的增大而增强, 但一旦超过临界值(Fe_3O_4 的尺寸临界值为 128 nm), 矫顽力则会下降^[30]。此外, 由于 Fe_3O_4 是亚铁磁体材料, 它的矫顽力也会显著受磁畴数量的影响。通常磁畴数量越多, 则表现出的 H_c 值越低^[31]。根据 SEM 图像可知, 花状 Fe_3O_4 纳米结构的尺寸虽大于 100 nm, 但均由数个较小的 Fe_3O_4 纳米颗粒聚集而成。单个晶粒的尺寸并未超过在 Fe_3O_4 的尺寸临界值。因而, H_c 值随着热处理温度的变化应主要归因为样品中 Fe_3O_4 纳米颗粒析出数量的不同。

2.4 吸波性能

样品的回波损耗值根据式(1)、式(2)计算获得, 结果如表 2 所示。图 6 给出了样品的三维回波损耗图, 可清晰地反映样品厚度、频率与回波损耗之间的关系。样品 T-700 和 T-740 的吸波性能明显优于其他样品, 且均在 7 mm 厚度时最强。样品 T-AP

表 1 样品的饱和磁化强度及矫顽力

Table 1 Saturation magnetization and coercivity of samples

Sample	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	H_c / Oe
T-AP	5.2	180
T-620	6.0	180
T-660	6.2	100
T-700	8.0	150
T-740	9.5	120

表 2 7 mm 厚度处的最小反射值和最大有效吸收频宽

Table 2 Minimum reflection loss and maximum effective absorption bandwidth of samples at thickness of 7 mm

Sample	Min RL/dB	EAB/GHz
T-AP	-2	
T-620	-3	
T-660	-6	
T-700	-18	2.0
T-740	-12	1.8

的最小回波损耗为-2 dB。随着热处理温度的升高, T-620 和 T-660 在 7 mm 厚度处, 最小回波损耗分别达到了-3 dB 和-6 dB, 且反射频宽逐渐增大, 对应着样品结晶度的提高、晶体尺寸的增大。随着热处理温度进一步升高, T-700 最小回波损耗增加至-18 dB, 最大有效吸收频宽约为 2.0 GHz。但 T-740 中最小回波损耗减少, 其在 7 mm 处为-12 dB, 且最大有效吸收频宽也较 T-700 略微变窄, 为 1.8 GHz 左右。究其原因, 可能是由于花状结构的尺寸减小, 减少了异相界面的数量, 导致界面极化率下降。

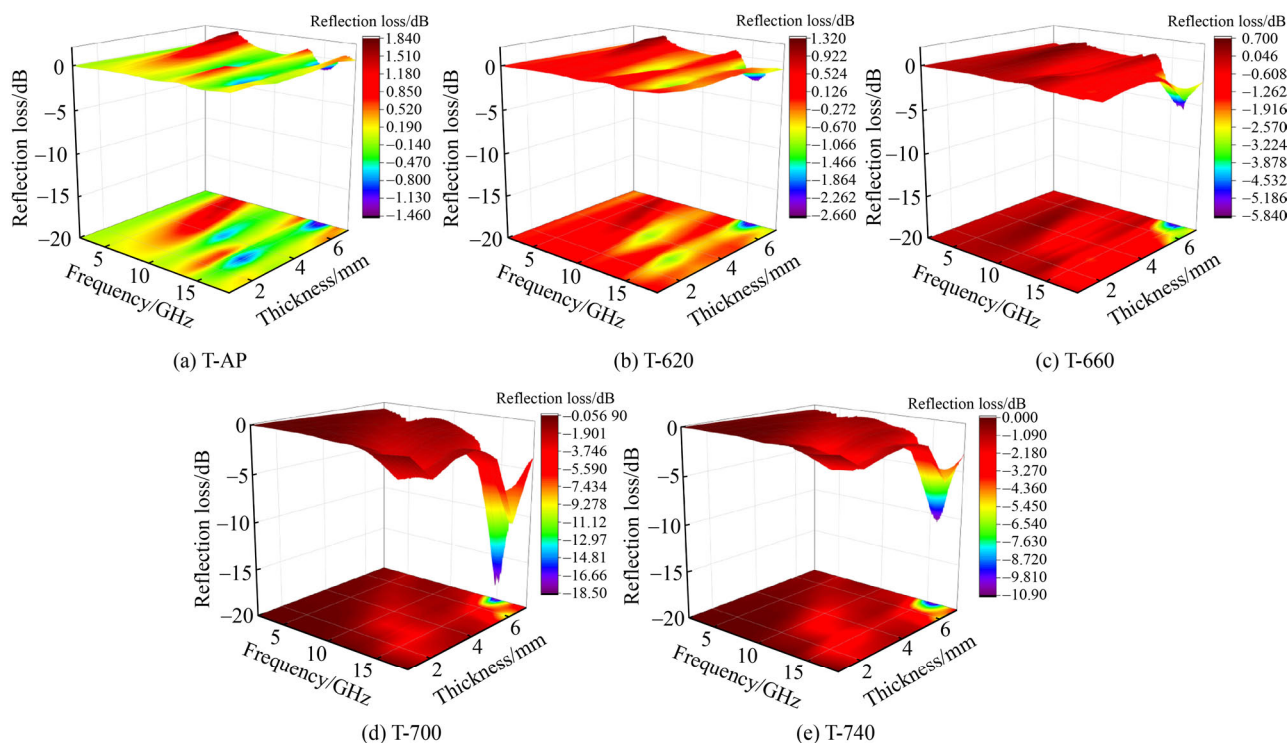


图 6 不同热处理温度样品的三维回波损耗图

Fig. 6 3D reflection loss profiles of samples with different heat treatment temperature

2.5 电磁参数

为阐明电磁波的吸收机制, 测量了样品在室温下 2~18 GHz 频谱范围内的相对介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和相对磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)。如图 7a~图 7e 所示, 分别展示了未热处理样品以及经过 620、660、700、740 °C 热处理后的样品的介电常数实部(ϵ')和虚部(ϵ'')、磁导率实部(μ')和虚部(μ'')的变化规律。其中, 介电常数实部和磁导率实部反映了存储能量的能力, 而介电常数虚部和磁导率虚部则表示了损耗电磁波的能力。从图 7a 可看到, 随着热处理温度的升高, 玻璃中析出的晶体增多, 相界面数量增加, ϵ' 也随之增加, 并在 14 GHz 附近出现较大的波动, 这可能是由于 Fe_3O_4 在该频率下存在更多的界面极化所导致的^[32]。T-740 样品的介电常数在 4.45~4.80 之间, 花状结构

的 Fe_3O_4 比普通 Fe_3O_4 的介电常数略高, 这在一定程度上弥补了其介电损耗低的固有缺陷^[17]。从图 7b 发现, ϵ'' 也随着热处理温度的升高而增大。根据自由电子理论: $\epsilon'' = 1/(2\pi\rho f\epsilon_0)$, 其中 ρ 为样品电阻率; f 为电磁波频率; ϵ_0 为真空介电常数^[33]。样品 ϵ'' 的上升可归因于样品电阻率的下降。随着热处理温度的升高, 样品中析出的 Fe_3O_4 晶体逐渐增多, 并且在 620 °C 时开始形成花状结构。大尺寸的花状晶体具有更大的表面积, 晶相与玻璃相的界面更容易形成导电通道, 从而导致样品电阻率下降, 进而使 ϵ'' 升高。从图 7c 可看到, 样品 T-700 的复介电常数略大于其他样品。这是由于样品 T-700 析出了更多的花状 Fe_3O_4 , 且颗粒尺寸较大且完整, 有助于形成完整的 3D 花状结构。较大的比表面积使得介电损耗也相应增大。

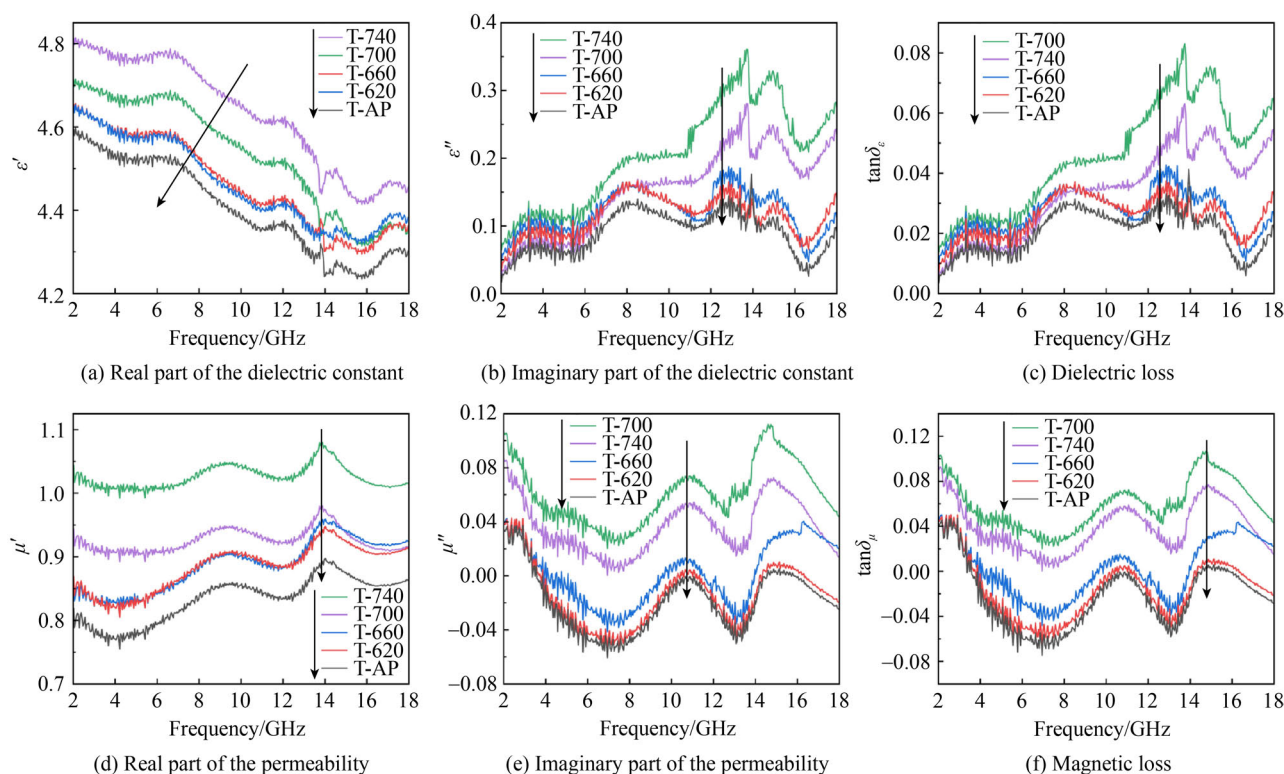


图 7 不同热处理温度样品的电磁参数

Fig. 7 Electromagnetic parameters of samples with different heat treatment temperature

在 4 种常见的极化类型中, 偶极子极化和界面极化是最容易出现在 2~18 GHz 范围内的, 而离子极化和电子极化仅出现在 103~106 GHz 的高频段内^[34]。在样品中, 晶体缺陷可能是充当了偶极子进行极化, 三维花状结构引入了界面极化和相关的弛豫现象^[35]。由 Debye 方程可以得到相对介电常数实部和虚部的关系^[36]:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (4)$$

其中: ϵ_s 表示静态介电常数; ϵ_∞ 表示无穷大频率下的介电常数。因此, ϵ'' 与 ϵ' 之间呈现半圆形关系, 通常称为 Cole-Cole 半圆。样品的 ϵ'' - ϵ' 曲线如图 8a~图 8e 所示, 每个半圆代表一个德拜弛豫过程, 即界面上的极化。曲线末端的拖尾与传导损耗有关。图中所有 5 个图形均观察到带有尾巴的半圆, 表明样品 T-x 在经历传导损耗的同时, 还伴随有 4 个界面极化过程^[37]。图 7d 和图 7e 展示了样品的 μ' 和 μ'' 的变化。除样品 T-700 外, 其他样品的 μ' 和 μ'' 在 2~18 GHz

范围内变化不大。此外, μ' 在 4~16 GHz 范围内出现 2 个明显波动, μ'' 在 2~7 GHz 范围内呈现明显下降趋势, 并在 7~18 GHz 范围内出现 2 个显著波动。

磁损耗的主要因素包括涡流效应、磁滞共振、畴壁共振和自然共振^[38]。弱磁场中的不可逆磁化会产生磁滞损耗, 而畴壁共振通常在多畴材料系统中观察到, 并且发生在 1~100 MHz 超低频率范围内。因此, 2~18 GHz 的微波区并不会发生磁滞损耗和畴壁共振。目前一般认为涡流效应、自然共振可能是主要的磁损耗原因^[39-40]。涡流效应可以通过式(5)来验证:

$$C_0 = \frac{\mu''}{\mu'^2 f} \quad (5)$$

样品的 C_0 值如图 8f 所示, 如果磁损耗主要由涡流损耗引起的, 则 C_0 值应保持不随频率变化而变化^[41]。在 2~10 GHz 范围内, C_0 出现了大幅度的波动, 表明该范围内存在共振损耗。由于自然共振通常发生在较低频段, 因此 2~10 GHz 范围内的波动主要归因于自然共振。与此同时, 10~18 GHz 范围内的波动明显减小, 表明样品 T-x 在该频段的涡流效应影响增大。图 7c 和图 7f 分别表示的介电损耗角($\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗角的正切曲线($\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$), 它们的大小决定了介电损耗和磁损耗的程度, 并且影响着阻抗匹配。可以看出, 样品 T-700 的介电损

耗(0.02~0.08)和磁损耗(0.04~0.10)均高于其他几个样品, 且在 16~18 GHz 的 $\tan\delta_\epsilon$ 与 $\tan\delta_\mu$ 相接近。根据式(3)可知, 这导致了这一频段的阻抗匹配较好, 所以获得了较好的回波损耗值, 这也印证了前边所述的吸波特性结果。

综上所述, 本工作中的微晶玻璃吸波机理如下。在外界电磁场的作用下, 磁损耗因析出的 Fe_3O_4 晶体的自然共振而产生; 同时, 微晶玻璃中复相结构的界面会产生极化和弛豫, 造成介电损耗, 良好的阻抗匹配可以增强玻璃的回波损耗。随着热处理温度的升高, 玻璃中 Fe_3O_4 晶体的均匀成核速率和析晶速率先后达到最大值。在 T-AP 中, 已有少量晶体析出。当热处理温度不太高时, 玻璃中晶体的均匀成核速率很低。因而 T-620 主要表现为在已析出晶体界面的非均匀成核和晶体生长, 形成的花状结构较小。随着热处理温度进一步升高, 均匀成核速率显著增大, 故在 T-660 中观察到的纳米 Fe_3O_4 数量明显增多。相比于前两个样品, 形成的花状结构尺寸略微增加。当热处理温度达到 700 °C 时, 玻璃中均匀成核速率与析晶速率相近, 导致纳米 Fe_3O_4 成核后迅速长大, 更容易形成大尺寸的花状结构。当热处理温度进一步升高到 740 °C 时, 玻璃中均匀成核速率下降, 使得花状结构 Fe_3O_4 略微减小。其中, 样品 T-700 的析出的晶体较多, 花状结构最大,

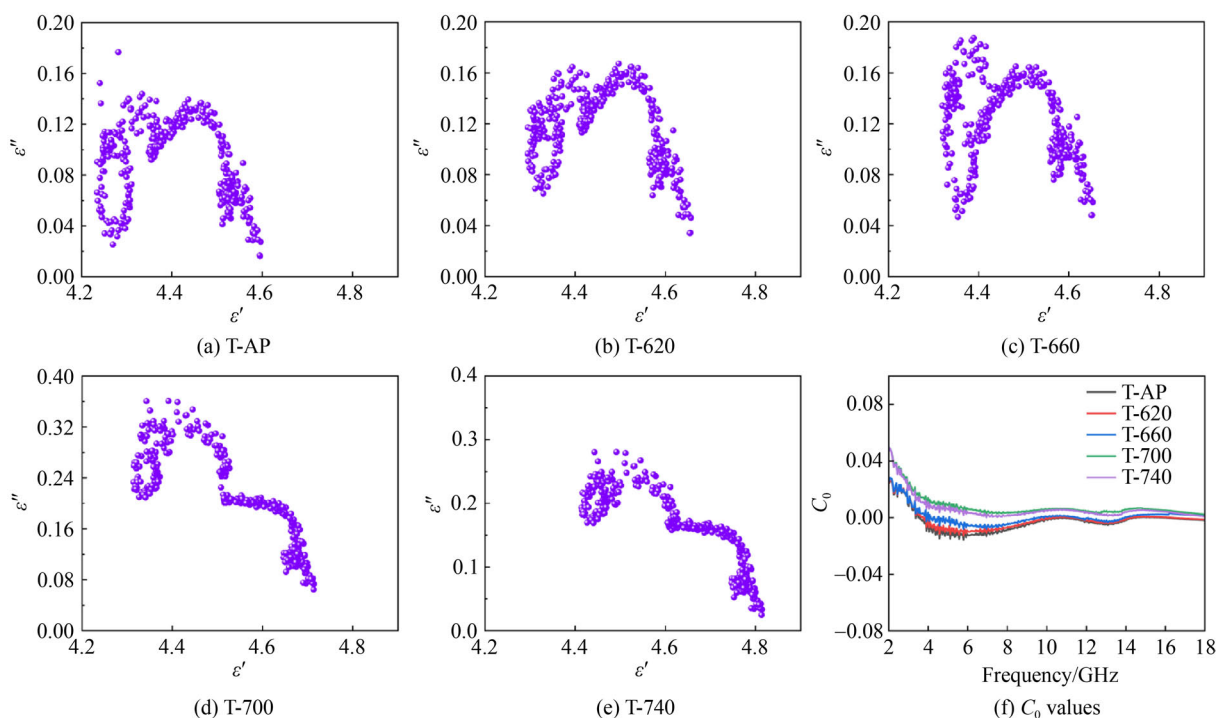


图 8 不同温度热处理样品的 ϵ'' - ϵ' 图和 C_0 值

Fig. 8 ϵ'' - ϵ' plots and C_0 values of samples with different heat treatment temperature

褶皱数量也很大。在电磁场的作用下界面发生多次极化,从而增大了介电损耗^[42]。在八面体位点上, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间的电子相互移动造成了电导率的损失,同时电子的跳跃也会引发共振,增强介电损耗^[17]。此外, Fe_3O_4 的花状结构提供了更多的空间几何效应,使得电磁波在内部传播时经历多次反射和散射^[42]。最后,玻璃相作为关键因素调节介电常数,从而使阻抗匹配得到优化。上述这些机制共同构成了传导-反射-吸收的吸波机制。

3 结论

制得了含有花状结构 Fe_3O_4 的硅酸盐微晶玻璃。花状结构的尺寸可通过热处理温度调节。当热处理温度为 700 °C 时,花状结构尺寸最大,并在 7 mm 厚度下得到的反射率为 -18 dB,且反射率小于 -10 dB 时的有效吸收带宽约为 2.0 GHz。根据 Debye 方程和 Cole-Cole 图像分析,较大的花状纳米结构加强了电磁波在微晶玻璃中传输时的反射和散射,引起介电损耗增加并形成更好的阻抗匹配,揭示了多重传导-反射-电磁波吸收机制。本工作采用了简便且低成本的工艺,为高性能、高带宽电磁波吸收微晶玻璃的研究提供了有价值的参考依据。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] LIANG X H, LIU W, CHENG Y, et al. Review: Recent process in the design of carbon-based nanostructures with optimized electromagnetic properties[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 749: 887–899.
- [2] ZHAO H Q, CHENG Y, LIU W, et al. The flaky porous Fe_3O_4 with tunable dimensions for enhanced microwave absorption performance in X and C bands[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(29): 295603.
- [3] 王中义, 任玉美, 杨帅, 等. 尖晶石/岩盐型($\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$) Co_xO_y 高熵陶瓷的制备与吸波性能[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(3): 647–657.
WANG Zhongyi, REN Yumei, YANG Shuai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(3): 647–657.
- [4] BISWAS S, ARIEF I, PANJA S S, et al. Absorption-dominated electromagnetic wave suppressor derived from ferrite-doped cross-linked graphene framework and conducting carbon[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(3): 3030–3039.
- [5] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T F, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(12): 2049–2053.
- [6] LIU J, CAO M S, LUO Q, et al. Electromagnetic property and tunable microwave absorption of 3D nets from nickel chains at elevated temperature[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(34): 22615–22622.
- [7] 张秀芝, 孙伟. 铁氧体复合吸波剂对水泥基复合材料吸波性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(4): 590–596.
ZHANG Xiuzhi, SUN Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(4): 590–596.
- [8] XU Z H, HUANG J G, XIONG K W, et al. Tailoring electromagnetic wave absorption using *in situ* precipitation of BaTiO_3 - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ glass ceramic[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(2): 3119–3128.
- [9] XIONG K W, HUANG J G, XU Z H, et al. Metal-oxide doping enhances electromagnetic wave absorption performance of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ glass-ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(19): 31276–31286.
- [10] LEENAKUL W, KANTHA P, PISITPIPATHSIN N, et al. Structural and magnetic properties of SiO_2 - CaO - Na_2O - P_2O_5 containing BaO - Fe_2O_3 glass-ceramics[J]. *J Magn Magn Mater*, 2013, 325: 102–106.
- [11] WANG X Y, HUANG J G, FENG H, et al. Constructing dendrite-flower-shaped Fe_3O_4 crystals in glass-ceramic materials as novel broadband high-efficient electromagnetic wave absorbers[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 901: 163541.
- [12] FENG H, HUANG J G, WANG X Y, et al. Microstructure and enhanced electromagnetic wave absorbing performance of $\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite glass-ceramic[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(7): 9090–9098.
- [13] EBRAHIMI-TAZANGI F, HEKMATARA S H, SEYED-YAZDI J. Remarkable microwave absorption of $\text{GO-SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ via an effective design and optimized composition[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 854: 157213.
- [14] DU Y C, LIU W W, QIANG R, et al. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(15): 12997–13006.
- [15] KEMETHMÜLLER S, ROOSEN A, GOETZ-NEUNHOEFFER F, et al. Quantitative analysis of crystalline and amorphous phases in glass-ceramic composites like LTCC by the rietveld method[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(8): 2632–2637.
- [16] SUN G B, DONG B X, CAO M H, et al. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe with high performance of microwave absorption[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(6): 1587–1593.
- [17] LI X A, QU X Y, XU Z, et al. Fabrication of three-dimensional flower-like heterogeneous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ particles with tunable chemical composition and microwave absorption performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(21): 19267–19276.
- [18] LI X A, ZHANG B, JU C H, et al. Morphology-controlled synthesis and electromagnetic properties of porous Fe_3O_4 nanostructures from iron alkoxide precursors[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(25): 12350–12357.
- [19] GONG Y X, ZHEN L, JIANG J T, et al. Synthesis of Fe-ferrite composite nanotubes with excellent microwave absorption performance[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(22): 6839.
- [20] 张振国, 王月, 陈军典, 等. 铁尾矿资源化利用现状与发展策略[J]. *科技导报*, 2024, 42(2): 90–103.
ZHANG Zhenguo, WANG Yue, CHEN Jundian, et al. *Sci Technol Rev*, 2024, 42(2): 90–103.
- [21] 宁旭文, 杨浪, 饶峰, 等. 铁尾矿在电磁吸波建筑材料中的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(3): 925–938.
NING Xuwen, YANG Lang, RAO Feng, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(3): 925–938.
- [22] SINGH K, OHLAN A, PHAM V H, et al. Nanostructured graphene/ Fe_3O_4 incorporated polyaniline as a high performance shield against electromagnetic pollution[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(6): 2411–2420.
- [23] LIU P J, LI L, YAO Z J, et al. Synthesis and excellent microwave

- absorption property of polyaniline nanorods coated $\text{Li}_{0.435}\text{Zn}_{0.195}\text{Fe}_{2.37}\text{O}_4$ nanocomposites[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2016, 27(8): 7776–7787.
- [24] GAN L, LI R X, ZHONG W M, et al. Self-reducing induced $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ dual-emitting glasses for anti-counterfeiting and optical thermometry[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 1009: 177043.
- [25] LV T S, XU X H, ZHOU D C, et al. Efficient multi-wavelength-driven spectral conversion from ultraviolet to visible in transparent borosilicate glasses[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(8): 12367–12373.
- [26] DENG L B, YAO B, WANG S, et al. Effect of Cr_2O_3 on structural and magnetic properties of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glass-ceramics[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 273: 125104.
- [27] MA G J, DUAN Y P, LIU Y, et al. Effect of surface modified SiO_2 powders on microwave absorbing properties of flaky FeSiAl coatings[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2018, 29(20): 17405–17415.
- [28] LIU P J, NG V M H, YAO Z J, et al. Facile synthesis and hierarchical assembly of flowerlike NiO structures with enhanced dielectric and microwave absorption properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(19): 16404–16416.
- [29] LIU Y, FU Y W, LIU L, et al. Low-cost carbothermal reduction preparation of monodisperse $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ core-shell nanosheets for improved microwave absorption[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(19): 16511–16520.
- [30] LU A H, SALABAS E L, SCHÜTH F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(8): 1222–1244.
- [31] CO N D, PHAT B D, VAN KHAI P, et al. Synthesis and microwave absorption properties of novel $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{1/2}\text{TiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite[J]. *Mater Trans*, 2023, 64(10): 2450–2456.
- [32] WANG Y, FU Y Q, WU X M, et al. Synthesis of hierarchical core-shell $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2$ composite microspheres decorated graphene nanosheet for enhanced microwave absorption performance[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(14): 11367–11375.
- [33] LIU Z F, XING H L, LIU Y, et al. Hydrothermally synthesized Zn ferrite/multi-walled carbon nanotubes composite with enhanced electromagnetic-wave absorption performance[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 731: 745–752.
- [34] QIAO J, ZHANG X, XU D M, et al. Design and synthesis of TiO_2/Co /carbon nanofibers with tunable and efficient electromagnetic absorption[J]. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122591.
- [35] YAO R, LIAO S Y, CHEN X Y, et al. Structure, crystallization and dielectric resonances in 2–13 GHz of waste-derived glass-ceramic[J]. *Solid State Sci*, 2016, 62: 56–70.
- [36] AGARWAL P R, KUMAR R, KUMARI S, et al. Three-dimensional and highly ordered porous carbon- MnO_2 composite foam for excellent electromagnetic interference shielding efficiency[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(103): 100713–100722.
- [37] STEHLIK S, ZIMA V, WAGNER T, et al. Conductivity and permittivity study on silver and silver halide doped $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glassy system[J]. *Solid State Ion*, 2008, 179(33–34): 1867–1875.
- [38] QIANG R, DU Y C, ZHAO H T, et al. Metal organic framework-derived Fe/C nanocubes toward efficient microwave absorption[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(25): 13426–13434.
- [39] LI H, BAO S S, LI Y M, et al. Optimizing the electromagnetic wave absorption performances of designed $\text{Co}_3\text{Fe}_7@\text{C}$ yolk-shell structures[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(34): 28839–28849.
- [40] LI H, CAO Z M, LIN J Y, et al. Synthesis of u-channelled spherical $\text{Fe}_x(\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y})_{100-x}$ Janus colloidal particles with excellent electromagnetic wave absorption performance[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(4): 1930–1938.
- [41] LV H L, ZHANG H Q, JI G B, et al. Interface strategy to achieve tunable high frequency attenuation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(10): 6529–6538.
- [42] WANG X Y, HUANG J G, FENG H, et al. Facile preparation of the dendritic Fe_3O_4 with a core-shell microstructure in $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramic system for enhanced microwave absorbing performance[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 877: 160147.

Effect of Heat Treatment Temperature on the Microstructure and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Glass–Ceramics Containing Fe_3O_4 Nanocrystallines

CUI Shining¹, RUAN Jian^{1,2,3}, HU Juchen¹, TIAN Chen^{2,4}, HAN Jianjun^{2,3,4}, LIU Chao^{2,3,4}

(1. State Key Laboratory of Advanced Glass Materials, Wuhan 430070, China; 2. Research Center of Silicate Materials Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Specialty Glass Engineering Technology Research Center of Hubei Province, Wuhan 430070, China; 4. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, microwave-absorbing composites that are both cost-effective and high-performance are developed to address the electromagnetic radiation issues like interference, pollution, and health risks. Spinel ferrite glass-ceramics as all-inorganic composites have attracted wide attention. They combine the magnetic properties of ferrite crystals with the advantages of glass, *i.e.*, high temperature resistance, oxidation resistance, ease of formability, cost-effectiveness, and adjustable dielectric constant. Fe_3O_4 is widely used as an electromagnetic wave absorber due to its high saturation magnetization, strong spin-polarization, half-metallic properties, and low cost. Fe_3O_4 can also utilize industrial solid wastes like iron tailings as raw materials to achieve resource recycling. In this paper, silicate glass-ceramics containing flower-like Fe_3O_4 nanocrystals were prepared based on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system via appropriate heat treatment. The special structure could enable the glass-ceramics to exhibit a higher reflection loss. A thorough examination of the mechanism of reflection loss was conducted, elucidating the key factors affecting dielectric loss and impedance matching on the microwave-absorbing performance of Fe_3O_4 glass-ceramics.

Methods Raw materials (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. China) were weighed in a nominal composition of the glasses with

approximately 30 g of each. Then, they were thoroughly mixed to ensure uniformity, and melted in a corundum crucible in an electric furnace at 1 580 °C for 2 h. Afterwards, the melt was poured into a mold for shaping. The as-quenched glasses were annealed at 500 °C for 1 h. Finally, the glasses were heat-treated at 620–740 °C with a heating rate of 10 °C/min for 2 h. The samples were ground into powders or cut and polished into small pieces for subsequent characterizations.

The crystalline phases of the samples were determined by X-ray diffraction (XRD). The crystallinity was determined via calculating the I_a/I_b value, where I_a is the crystalline phase intensity and I_b is the total intensity of the sample. The microstructures of the glass-ceramics were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS). The coercive field (H_c), initial magnetic permeability (μ_i), and magnetic saturation (M_s) of the samples at room temperature were determined by vibrating sample magnetometry (VSM). The glass powder was heated and thoroughly mixed with paraffin at a ratio of 4:1, then pressed into a ring-shape with an outer diameter of 7 mm, an inner diameter of 3.04 mm, and a thickness of 2 mm in a mold. In the frequency range of 2–18 GHz, the electromagnetic parameters were measured by a vector network analyzer (VNA), and the reflection loss values of the samples were obtained based on the transmission line theory.

Results and discussion The results of scanning electron microscopy (SEM), vibrating sample magnetometry (VSM), and vector network analysis (VNA) reveal that an increase in temperature results in a gradual increase in the number of Fe₃O₄ grains, while the size of the flower-like structures formed by their aggregation initially increases and subsequently decreases. Also, the saturation magnetization (M_s) increases from 5.2 to 9.5 emu·g⁻¹ although the reflection loss exhibits an initial increase and a subsequent decline. When heat-treated at 700 °C, the samples exhibit the most significant enhancement in Fe₃O₄ flower-like structures and the most optimal microwave absorption performance. The interfaces of the polyphase structure in the glass-ceramics generate polarization and relaxation, which enhance the dielectric loss. The mutual migration of electrons between Fe²⁺ and Fe³⁺ ions at octahedral sites induces a loss of conductivity. Meanwhile, electron hopping triggers a resonance, leading to an enhanced dielectric loss. The enhancement of crystallinity in the glass matrix promotes the magnetism, thereby leading to an improvement in magnetic loss. As the value of dielectric loss is close to that of the magnetic loss, the glass attains an effective impedance matching, thereby enhancing its reflection loss. This allows for enhanced penetration of electromagnetic waves into the material, leading to optimal reflection loss and effective absorption bandwidth at a thickness of 7 mm.

Conclusions Silicate glass-ceramics containing flower-like Fe₃O₄ were prepared. The size of the flower-like structure was adjusted via heat-treatment temperature. At 700 °C, the size of the flower-like structure was the largest. For a thickness of 7 mm, the reflectivity reached -18 dB, and the effective absorption bandwidth was approximately 2 GHz. Based on the analysis of the Debye equation and Cole–Cole plots, the larger flower-like nanostructures enhanced the reflection and scattering of electromagnetic waves during their transmission in the glass-ceramics. This led to an increase in dielectric loss and the formation of better impedance matching, revealing a multiple conduction-reflection-electromagnetic wave absorption mechanism.

Keywords glass-ceramics; ferroferric oxide nanocrystalline; microscopic morphology; reflection loss; electromagnetic wave absorbing materials