

熔融沉积成形锰锌铁氧体/聚乳酸复合材料的力学和吸波性能

叶喜葱 高琦 何恩义 杨超 欧阳宾 杨鹏 吴海华

Mechanical and microwave absorbing properties of Mn-Zn ferrite/polylactic acid composites formed by fused deposition modeling

YE Xicong, GAO Qi, HE Enyi, YANG Chao, OUYANG Bin, YANG Peng, WU Haihua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220727.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

空心粉煤灰对铁氧体-炭黑/水泥基复合材料吸波性能的影响

Effects of hollow fly ash on microwave absorbing properties of ferrite-carbon black/cement based composites

复合材料学报. 2017, 34(6): 1381-1387 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170121.002>

铁氧体及其复合吸波材料的研究进展

Research progress of ferrite and its composite absorbing materials

复合材料学报. 2020, 37(11): 2684-2699 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.002>

纤维增强聚合物基复合材料熔融堆积成型技术的研究进展及产品的力学性能

3D printed fibre-reinforced polymer composites—Review of the fused deposition modeling process and mechanical performance of products

复合材料学报. 2021, 38(4): 979-996 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210118.003>

激光选区熔化成形原位自生TiB₂/Al-Si复合材料的微观组织和力学性能

Microstructures and mechanical properties of in-situ TiB₂/Al-Si composite fabricated by selective laser melting

复合材料学报. 2018, 35(11): 3114-3121 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180123.001>

石墨烯/酞菁铁复合材料的制备与吸波性能

Preparation and wave absorption properties of graphene/iron phthalocyanine composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 39-50 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180524.002>

高分子基功能复合材料的熔融沉积成型研究进展

Research progress in manufacturing multifunctional polymer composite materials based on fused deposition modeling technology

复合材料学报. 2021, 38(5): 1371-1386 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201216.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

熔融沉积成形锰锌铁氧体/聚乳酸复合材料的力学和吸波性能



分享本文

叶喜蕊^{1,2}, 高琦², 何恩义^{*1,2}, 杨超², 欧阳宾², 杨鹏², 吴海华^{1,2}

(1. 三峡大学 石墨增材制造技术与装备湖北省工程研究中心, 宜昌 443002; 2. 三峡大学 机械与动力学院, 宜昌 443002)

摘要: 3D 打印技术在快速制造复杂形状零件方面获得了越来越多的关注。将锰锌铁氧体 (MZF) 作为增强体填充到聚乳酸 (PLA) 中, 通过球磨混合和熔融挤出法制备出 MZF/PLA 复合线材, 利用熔融沉积成形 (FDM) 制备出 MZF/PLA 复合材料。采用 XRD、SEM 和矢量网络分析仪对不同复合比例的 MZF/PLA 复合材料的微观形貌、力学性能和电磁性能进行表征, 并计算不同厚度的反射损耗, 研究 MZF 的含量对复合材料吸波性能的影响。结果表明: 当 MZF 含量为 10wt% 时, MZF/PLA 复合材料的拉伸强度相比纯 PLA 提升了 17.6%, 随着 MZF 含量的提升, 复合材料的吸波性能随之增强。当 MZF 的含量达到 50wt%, 在 12.7 GHz 处, 厚度为 7.4 mm 时反射率达到最小值 -55.3 dB, 在厚度为 7.9 mm 时, 有效吸波频带宽为 4.5 GHz。因此, 基于 FDM 制备的 3D 打印 MZF/PLA 复合材料具有良好的吸波性能和承载能力, 是一种非常有前途的 3D 打印微波吸收材料。

关键词: 复合材料; 锰锌铁氧体; 吸波性能; 力学性能; 熔融沉积成形 (FDM)

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)05-2759-13

Mechanical and microwave absorbing properties of Mn-Zn ferrite/polylactic acid composites formed by fused deposition modeling

YE Xicong^{1,2}, GAO Qi², HE Enyi^{*1,2}, YANG Chao², OUYANG Bin², YANG Peng², WU Haihua^{1,2}

(1. Hubei Engineering Research Center for Graphite Additive Manufacturing Technology and Equipment, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. College of Mechanical & Power Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: 3D printing technology has received more and more attention in the rapid manufacturing of complex shape parts. Mn-Zn ferrite (MZF) was filled into polylactic acid (PLA) as reinforcement, the MZF/PLA composite wire was prepared by ball milling mixing and melt extrusion, and the MZF/PLA composites was prepared by fused deposition modeling (FDM). The micro morphology, mechanical properties and electromagnetic properties of MZF/PLA composites with different composite ratios were characterized by XRD, SEM and vector network analyzer, and the reflection loss of different thickness was calculated to study the effect of MZF content on the microwave absorption properties of the composites. The results show that when the MZF content is 10wt%, the tensile strength of MZF/PLA composite is 17.6% higher than that of pure PLA. With the increase of MZF content, the microwave absorption performance of the composite enhanced. When the content of MZF reaches 50wt% at 12.7 GHz, when the thickness is 7.4 mm, the reflectivity reaches the minimum value of -55.3 dB, and when the thickness is 7.9 mm, the effective microwave absorption band width is 4.5 GHz. Therefore, the 3D printed MZF/PLA composite prepared based on FDM has good microwave absorbing properties and bearing capacity, and it is a very promising

收稿日期: 2022-05-24; 修回日期: 2022-06-24; 录用日期: 2022-07-13; 网络首发时间: 2022-07-27 17:28:40

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220727.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (51575313); 三峡大学石墨增材制造技术与装备湖北省工程研究中心 (HRCGAM202101)

National Natural Science Foundation of China (51575313); Hubei Engineering Research Center of Graphite Additive Manufacturing Technology and Equipment of China Three Gorges University (HRCGAM202101)

通信作者: 何恩义, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为吸波材料与器件 E-mail: heenyi@ctgu.edu.cn

引用格式: 叶喜蕊, 高琦, 何恩义, 等. 熔融沉积成形锰锌铁氧体/聚乳酸复合材料的力学和吸波性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2759-2771.

YE Xicong, GAO Qi, HE Enyi, et al. Mechanical and microwave absorbing properties of Mn-Zn ferrite/polylactic acid composites formed by fused deposition modeling[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2759-2771(in Chinese).

microwave absorbing material for 3D printing.

Keywords: composites; Mn-Zn ferrite; microwave absorption performance; mechanical properties; fused deposition molding (FDM)

绿色生活已经成为当下时代的核心话题。随着通信和电子设备的迅速发展,电磁波在为人们造福的同时,也随之带来的是电磁污染的加重。电磁污染不仅影响电子设备的运行,而且对人类的身体健康有害,甚至威胁国家信息安全^[1-5]。吸波材料可以有效的吸收电磁波,将电磁能量转化为热能或者其他形式的能量^[6-7]。如今,有许多的材料具有电磁吸收能力。典型的吸波材料有磁性合金^[8]、铁氧体^[9]、石墨烯^[10]等,都表现出优异的微波吸收性能。现代高性能吸波材料应当具有吸收能力强、吸收频带宽、匹配厚度薄和质量轻等特点^[11-13]。

由于3D打印技术可实现三维复杂材料结构的快速制造,因此3D打印技术为结构型吸波件的制作提供了许多便利^[14-15]。熔融沉积成形(FDM)是目前最常见、最典型、使用最广泛的3D打印技术之一^[16-17]。FDM所用的材料主要是热塑性材料,聚乳酸(PLA)作为一种具有高强度的绿色可生物降解的热塑性聚合物^[18],非常适合作为基体与其他材料进行复合,得到具备吸波性能的复合材料。铁氧体材料是目前研究比较多而且发展的比较成熟的一种吸波材料。这是由于铁氧体材料具有高磁导率、高电阻率,并且电磁波很容易进入到铁氧体吸波材料中并快速衰减,使铁氧体材料广泛的应用于吸波材料领域中^[19-20]。而且铁氧体吸波材料的微波吸收性能优良,具有吸收频带宽、吸收电磁能力强等优点^[21]。以锰锌铁氧体(MZF)为代表的尖晶石型铁氧体材料是一种双复介质材料,不仅具有良好的亚磁性,而且还具备一定的介电性能和较好的阻抗匹配性能,是一种优异的吸波材料^[22-23]。Wang等^[24]将MZF分散在环氧树脂(EP)中制备的铁氧体/聚合物吸收材料,研究发现复合材料在10 MHz~1 GHz范围内,铁氧体与EP的质量比为3:20时,具有较强的吸波能力和较轻的密度。Song等^[25]采用常规固相法制备了Dy³⁺掺杂的MZF(Mn_{0.3}Zn_{0.7}Fe_{2-x}Dy_xO₄),得到铁氧体体积分数为70vol%的铁氧体石蜡组合物,当x=0.03时,在匹配厚度为2.7 mm时,其最小反射损耗为-20.5 dB。但利用3D打印制备复合材料的方法相比较于传统的以树脂和石蜡为基体填充其他材料的方法有许多优势。例如通过这种3D

打印技术可以制备结构型吸波件,在此方面具有一定的优势。涂层吸波材料的力学强度需要借助于本体结构,而通过3D打印技术制备的结构型吸波件将具备一定的力学强度要求。Qian等^[26]利用FDM制备出锂锌铁氧体颗粒填充PLA的复合材料,并研究了复合材料的力学性能和电磁性能,研究结果发现10wt%锂锌铁氧体/PLA复合材料的拉伸强度和杨氏模量比原PLA显著提升,并且兼具微波吸收性能。根据上述结果可知,制备的复合材料不仅要考虑吸波性能,复合材料的力学性能也是非常重要的。

本文采用MZF作为增强体填充到PLA中,通过球磨混合和熔融挤出制备出了复合线材,利用FDM制备出MZF/PLA复合材料。研究MZF含量对复合材料的力学性能和吸波性能的影响。该方法制备工艺简单,而且制备过程环保,因此3D打印技术在微波吸收领域具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 原材料

聚乳酸(PLA)粉末,4032 D,美国Nature Works公司,粒径分布为23.76~189.40 μm,平均粒径为61.85 μm^[27]。锰锌铁氧体(Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄)粉末,上海健磁电子有限公司,粉末形貌如图1所示,粒径分布为3.79~160.10 μm,平均粒径为8.27 μm(图2(a));MZF粉末非常容易团聚,因此粒径分析上出现双峰。粉末饱和磁化强度(M_s)为41.7 emu/g,矫顽力(H_c)为41.18 Oe,剩余磁化强度(M_r)为1.14 emu/g(图2(b))。

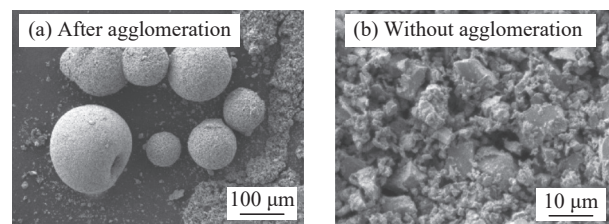


图1 锰锌铁氧体(MZF)粉末的形貌

Fig. 1 Morphology of Mn-Zn ferrite (MZF) powders

1.2 MZF/PLA复合粉末制备

将PLA粉末在烘箱中60℃下干燥8 h,采用QM-WX4型卧式行星球磨机(南京南大仪器有限公司)将MZF粉末和PLA粉末与球磨珠按质量比

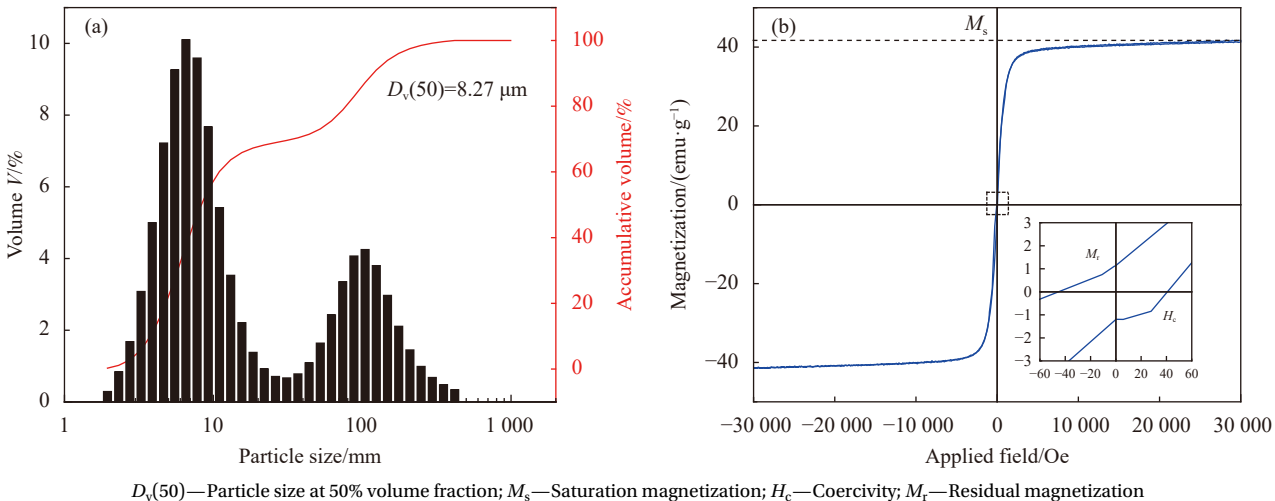


图2 MZF 粉末的粒径分布 (a) 和磁滞回线 (b)

Fig. 2 Particle size distribution (a) and hysteresis loop (b) of MZF powders

1 : 1 混合球磨 3.5 h，最终得到不同比例的 MZF/PLA 复合粉末，原材料配比如表 1 所示。

表 1 MZF/聚乳酸 (PLA) 复合材料的组分
Table 1 Component of MZF/polylactic acid (PLA) composites

Sample number	Mass fraction/wt%	
	PLA	MZF
Pure PLA	100	0
10%MZF/PLA	90	10
20%MZF/PLA	80	20
30%MZF/PLA	70	30
40%MZF/PLA	60	40
50%MZF/PLA	50	50

1.3 MZF/PLA 复合线材制备

表 2 为 MZF/PLA 复合粉末的 DSC 曲线数据。可以看出，MZF/PLA 复合粉末的玻璃转化温度 T_g 、熔融温度 T_m 、结晶温度 T_c 与纯 PLA 相差不大。图 3 为 MZF/PLA 复合粉末的 DSC 曲线图。可以看出，在 30~200℃ 的实验温度范围内，MZF/PLA 复合粉末的升温曲线与纯 PLA 的升温曲线类似，复合粉末的熔融挤出温度与纯 PLA 差不多，由此可以确定了 SHSJ-25 单螺杆熔融挤出机 (东莞市松湖机械股份有限公司) 的加工温度应该在 115℃ 以上。将球磨后的 MZF/PLA 复合粉末利用单螺杆挤出机制作直径约为 1.75 mm 的 FDM 3D 打印线材。将挤出机的机筒一区、机筒二区和模口温度分别设置为 150℃、160℃、180℃。冷却水槽的温度为 20℃，螺杆转速 18 r/min，牵引速度为 6 r/min，制作 MZF/PLA 复合线材，如图 4(a) 所示。

表 2 MZF/PLA 复合粉末 DSC 曲线对应的数据
Table 2 DSC data of MZF/PLA composite powders

Sample number	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$
Pure PLA	114.07	97.71	80.81
10%MZF/PLA	110.85	97.71	81.17
20%MZF/PLA	112.17	97.98	81.89
30%MZF/PLA	110.86	97.88	81.62
40%MZF/PLA	111.12	97.71	81.35
50%MZF/PLA	111.11	98.52	81.89

Notes: T_m —Melting temperature; T_c —Crystallization temperature; T_g —Glass transition temperature.

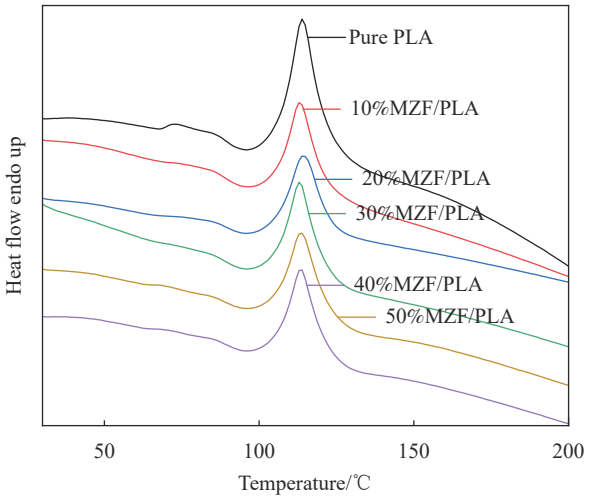


图3 MZF/PLA 复合粉末的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC thermograms of MZF/PLA composite powders

1.4 MZF/PLA 复合线材打印

采用 Allcct Tank 型 3D 打印机 (武汉奥尔科特有限公司)，打印外径 7 mm、内径 3 mm、厚度 2.5 mm 的同轴环 (图 4(b)) 和 (1 BA 型) 拉伸试样 (图 4(c))。其中 FDM 工艺参数设置为打印层厚度

0.1 mm，填充密度 100%，沉积角度 45°，打印速度 30 mm/s，喷头温度 190℃，热床温度 50℃。

1.5 材料的测试及表征

实验采用 S3500 型激光粒度分析仪 (美国 Microtrac 公司) 对 MZF 粉末进行粒径分析。采用 SQUID-VSM 型振动样品磁强计 (美国量子设计公司) 表征 MZF 粉末在 27℃ 时的软磁特性。采用 STA449 F5 型同步热分析仪 (德国耐驰公司) 以 10℃/min 的加热速率，在氮气的气氛下，测定 MZF/PLA 复合材料从 30℃ 到 600℃ 范围的熔融结晶特性和材料热稳定性。采用 Ultima IVXRD 型 X

射线衍射仪 (日本理学公司)，以 10°/min 的扫描速度测试 MZF/PLA 复合材料在 2 θ 范围为 10°~80° 的 X 射线衍射图谱。采用 JSM-7500 F 型扫描电镜 (日本电子公司) 对打印的拉伸试样断面和原材料进行 SEM 测试。采用 WDW-100 E 型微机控制电子万能试验机 (济南川测试验设备有限公司)，按照拉伸强度测试标准 GB/T 1040—2006^[28]，拉伸速率为 2 mm/min 对 3D 打印拉伸试样进行拉伸测试，每组样条至少测试 5 个数据，结果取其平均值。采用 R&SZNA 型矢量网络分析仪 (罗德与施瓦茨公司) 测试同轴环在 2~18 GHz 的电磁参数。

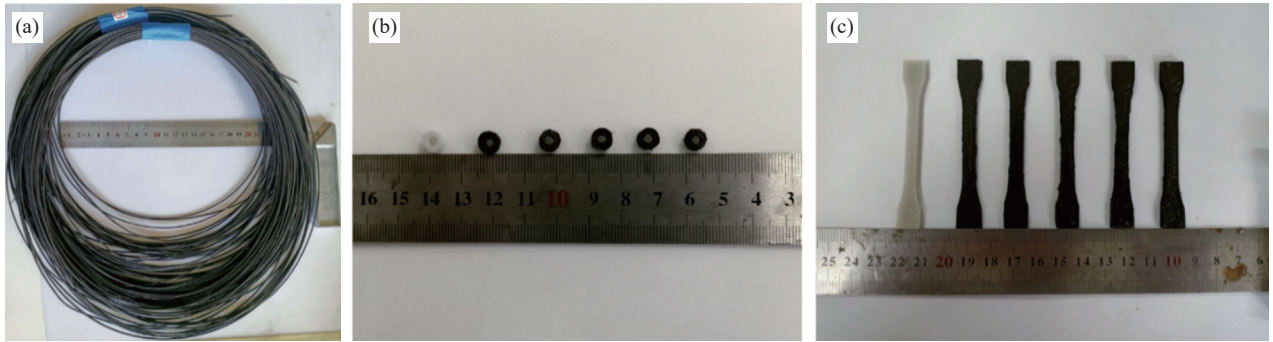


图 4 (a) MZF/PLA 复合线材; (b) 同轴环; (c) 拉伸试样
Fig. 4 (a) MZF/PLA composite filaments; (b) Coaxial rings; (c) Tensile specimen

2 结果分析与讨论

2.1 MZF/PLA 复合材料的物相结构

图 5 为不同比例的 MZF/PLA 复合材料的 X 射线衍射图谱。PLA 的衍射峰出现在 19.42°、22.54°、25.84°、28.72°和 33.6°，对应 PLA 的 (203)、(210)、(112)、(310) 和 (113) 晶面。MZF 的衍射峰出现在 18.11°、29.73°、35.01°、36.56°、42.46°、52.76°、56.16°和 61.66°，对应 MZF 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面。随着 MZF 含量的增加，所有 MZF 的相关特征峰的信号增强，PLA 的特征峰减弱。不同混合比例复合材料的 XRD 图谱既有 MZF 的典型衍射峰，也有 PLA 的峰，可知混合后材料的组分并没有改变。

2.2 MZF/PLA 复合材料的热稳定性

为了分析 MZF/PLA 复合材料的热稳定性，采用同步热分析仪以 10℃/min 的速率，在氮气的气氛下，加热到 600℃ 来进行 TG 分析，如图 6 所示。从室温到 250℃，曲线显示出几乎相同的趋势，几乎没有质量损失发生，表明试样在此阶段具有良好的热稳定性。PLA 主要在 280~420℃ 内分解，残留率为 0.12wt%，PLA 几乎全部分解。MZF/PLA

复合材料减重温度与 PLA 一致，在加入 10wt%~50wt% MZF 后复合材料的残留率分别是 11.78wt%、20.77wt%、31.12wt%、41.88wt% 和 50.71wt%。因此，与纯 PLA 相比，MZF/PLA 复合材料的高温热稳定性提升了。

2.3 MZF/PLA 复合材料的力学性能

表 3 为不同 MZF 含量的 MZF/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂延伸率。可以看出，3D 打印的纯 PLA 拉伸试样的拉伸强度和断裂延伸率分别为 34.40 MPa 和 26.12%，与纯 PLA 相比，当 MZF 的含量为 10wt% 时，由于 MZF 颗粒在 PLA 基体之中分散比较好，复合材料的拉伸强度达到 40.40 MPa，较 PLA 提升了 17.6%，复合材料的强度有所提升，而断裂延伸率较纯 PLA 下降了 16.8%。随着 MZF 含量由 10wt% 增加到 50wt%，拉伸强度和断裂延伸率开始不断下降 (图 7)，这是由于 MZF 的含量较多时，使 PLA 的内部片段完整性遭到了破坏，从而使断裂延伸率不断下降。而当 MZF 的含量达到 50wt% 时，复合材料的拉伸强度和断裂延伸率剧烈下降，拉伸强度较纯 PLA 下降了 56.8%，断裂延伸率下降 74.4%。图 8 为不

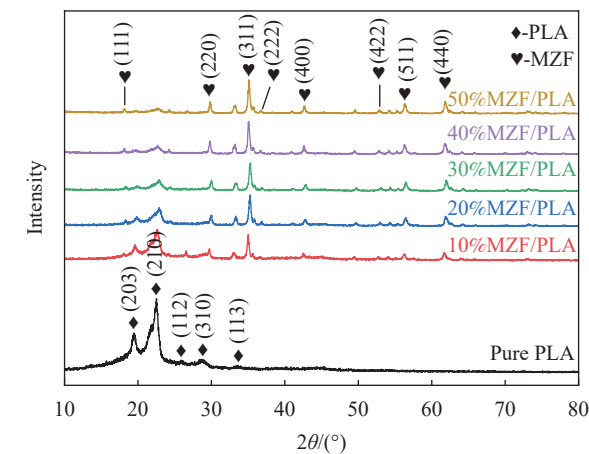


图5 不同 MZF 含量的 MZF/PLA 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of MZF/PLA composite materials with different MZF contents

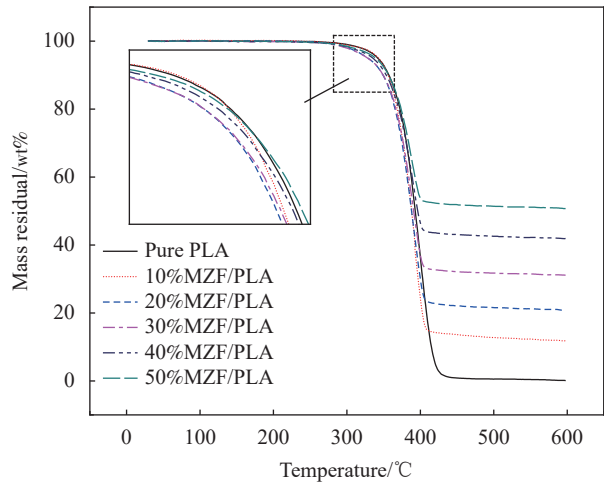


图6 MZF/PLA 复合材料的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of MZF/PLA composites

表 3 不同 MZF 含量的 MZF/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂延伸率

Table 3 Tensile strength and elongation at break of MZF/PLA composites with different MZF contents		
Sample number	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
Pure PLA	34.40	26.12
10%MZF/PLA	40.40	21.76
20%MZF/PLA	35.60	20.56
30%MZF/PLA	25.42	15.28
40%MZF/PLA	16.07	8.93
50%MZF/PLA	14.22	6.68

同 MZF 含量的 MZF/PLA 复合材料的拉伸断裂面的 SEM 图像。从图 8(a) 可知, 纯 PLA 的断裂面呈河流状^[29], 表面比较光滑。当 MZF 的含量为 10wt% 时, 复合材料的断面比较光滑, 与纯 PLA 相似。

随着 MZF 含量的增加, 复合材料断面上观察到的不规则形状的 MZF 颗粒更加明显。当 MZF 的添加量达到 40wt% 以上时, 复合材料的断面出现许多凹坑和孔洞, 并且对应拉伸强度和断裂延伸率也剧烈下降, 这是由于 MZF 的形状不规则而导致在 MZF 颗粒边缘出现应力集中, 使拉伸强度不断下降。

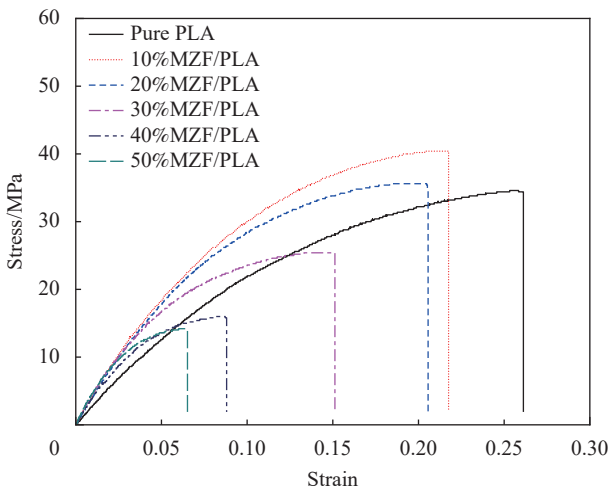


图7 MZF/PLA 复合材料的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of MZF/PLA composites

2.4 MZF/PLA 复合材料的电磁参数和电磁损耗机制

电磁波吸收剂的复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r = \mu' - j\mu''$) 是表征电磁属性的重要参数, 它的作用是能够调整和优化吸波材料的电磁性能^[30]。复介电常数和复磁导率的实部 (ϵ' 、 μ') 代表电能和磁能的存储, 虚部 (ϵ'' 、 μ'') 代表电能和磁能的损耗。图9(a)、图9(b) 显示了不同MZF 含量的MZF/PLA 复合材料复介电常数实部和虚部, 在 MZF 的含量较低时, 复合材料的 ϵ' 值在 2~18 GHz 内都比较稳定。只有在 MZF 含量达到 50wt% 时, 复合材料的复介电常数实部明显升高。复合材料 ϵ'' 的值随着频率的增加而增大, 而且介电常数虚部于介电损耗角正切的曲线变化一致, 说明介电常数虚部可以反映介电损耗。如图 9(b) 所示, 复合材料的介电损耗在较高的频率下更强。 ϵ' 和 ϵ'' 在 13 GHz 左右分别出现了谷值和峰值, 表明在该处发生了比较强的介电损耗。一方面是由于 MZF 材料是一种金属氧化物, 含有磁性离子, 其排列方式使磁化能自发产生, 并能保持良好的介电性能。由于材料内部变价离子的存在, 使其内部存在电偶极子, 在交变磁场中发生了电偶极子极化损耗而导致的^[31]; 另一方面原因是分散在 PLA 基体中的 MZF 颗粒在

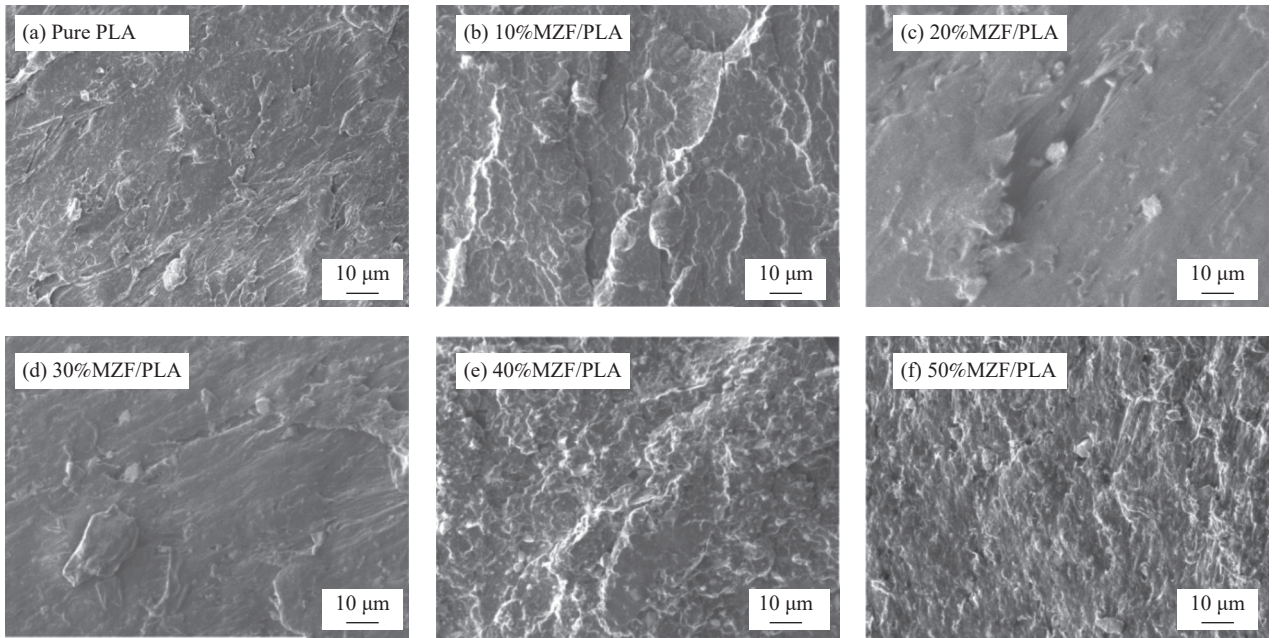


图 8 不同 MZF 含量的 MZF/PLA 复合材料的 SEM 图像
Fig. 8 SEM images of MZF/PLA composites with different MZF contents

微观尺度上形成两相，由于界面极化效应使复合材料的微波衰减能力增强。 μ' 和 μ'' 的值如图 9(c)、图 9(d) 所示，可以看出除纯 PLA 外所有样品 μ' 和 μ'' 的值具有相同的变化趋势。在 MZF 填充量较低时， μ' 的值先减小，然后基本保持不变，具有一定的波动。而 μ'' 的值在 2~18 GHz 内随频率的增加而减小，并且在高频 μ'' 出现负值。负值出现的原因是材料受到高频电磁波辐射时，复合材料的磁场能量没有降低，反而增加。根据能量守恒原理，磁场能量的增加应该是由电场能量的减少引起的。为了证明该现象，通过对比图 9(e)、图 9(f) 介电损耗和磁损耗角正切，可以发现高频区域，介电损耗不断增加，而磁损耗不断减小。这也就对应电场能量不断减少，磁场能量不断增加。因此复合材料在高频段电磁波辐射下发生了能量转换^[32-33]。同时，测量装置和噪声也会使 μ'' 产生负值^[34]。而低频段没有出现负值是由于低频段交变磁场没有高频段剧烈，发生能量转换较少。在 MZF 填充量达到 40wt% 以上时， μ' 和 μ'' 的值在 10~16 GHz 内有明显的共振峰，表明该处发生了较强的磁损耗。铁氧体材料的磁损耗主要来源于磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗^[35-36]。

涡流损耗的原因是外加磁场作用于磁性材料时，材料内部产生的感应电流会导致能量损耗。涡流损耗 C_0 可以用如下公式来表达^[37]：

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} = 2\pi\mu_0\sigma d^2/3 \tag{1}$$

其中： d 是吸收体的厚度； f 是微波的频率； μ_0 是真空中磁导率； σ 是吸收体的电导率。当 C_0 随频率变化是一个常数时，表明复合材料的磁损耗机制主要是涡流损耗。图 10 为 MZF/PLA 复合材料的涡流值 C_0 ，可以看出复合材料的涡流值在高频段趋于稳定，则可知高频段内存在涡流损耗^[38]。

MZF 是软磁铁氧体的一种，其磁滞损耗相对较小，而且磁滞损耗发生在 MHz 频段，因此可以得知 MZF 磁损耗主要来源于剩余损耗。铁氧体的剩余损耗主要来源于畴壁共振、交换共振和自然共振，由于畴壁共振主要发生在低频段 (< 2 GHz)，不符合本实验研究的频段。而对于尖晶石铁氧体，交换共振对磁损耗的影响可以忽略不计，因此 MZF 的磁损耗主要来源于涡流损耗与自然共振损耗^[39-40]。

MZF/PLA 复合材料的电磁损耗能力可以通过介电损耗角正切和磁损耗角正切来评估耗散，材料的介电损耗角正切 ($\tan\delta_\epsilon=\epsilon''/\epsilon'$) 和磁损耗角正切 ($\tan\delta_\mu=\mu''/\mu'$) 的值越大，说明材料对电磁波的吸收也就越多，吸波性能也越好^[41-42]。从图 9(e)、图 9(f) 中可以看出复合材料 $\tan\delta_\epsilon$ 的值随频率增加而增大，而 $\tan\delta_\mu$ 的值随频率的增加而减小。通过添加不同含量的 MZF，可以调节 MZF/PLA 复合材料的电磁性能。复合材料的 $\tan\delta_\epsilon$ 值 (0.1~0.4) 和

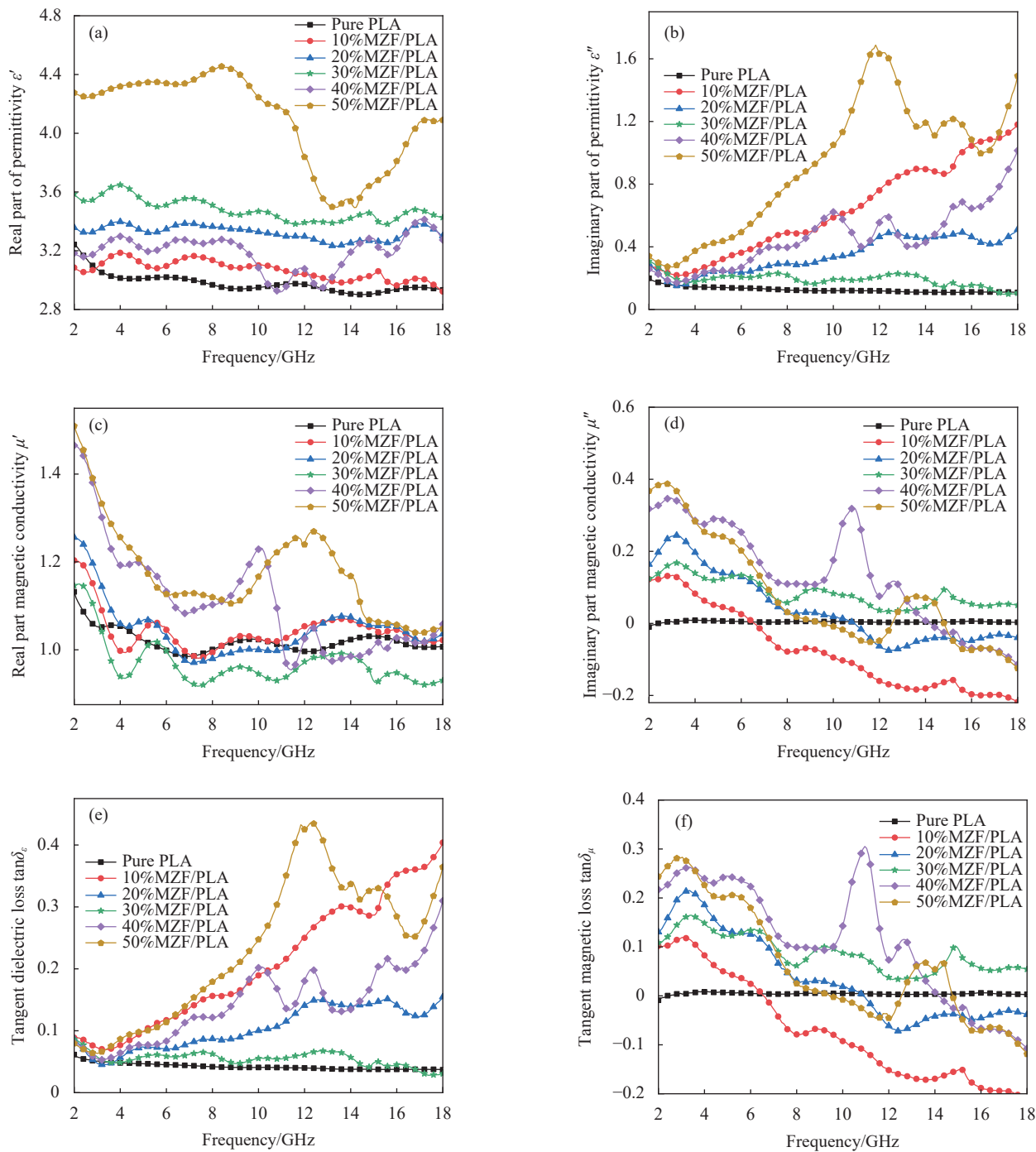


图9 不同MZF含量同轴环的电磁参数: 在2~18 GHz频率范围内复介电常数的实部(a)和虚部(b); 复磁导率的实部(c)和虚部(d); 介电损耗角正切(e)和磁损耗角正切(f)

Fig. 9 Electromagnetic parameters of coaxial rings with different MZF contents: Real (a) and imaginary (b) part of the complex permittivity; Real (c) and imaginary (d) part of the complex permeability; Tangent dielectric loss (e) and tangent magnetic loss (f) in the frequency range of 2-18 GHz

$\tan\delta_\mu$ 值(-0.2~0.3)相当,可知制备的复合材料磁损耗和介电损耗都具备,在低频主要是由自然共振引起的磁损耗机制,高频主要是由电偶极子极化和界面极化而引起的介电损耗机制。

2.5 MZF/PLA 复合材料的电磁吸波性能

通过传输线理论^[43]来计算吸收材料的反射损

耗(R_L):

$$R_L = 20lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \tag{2}$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \tag{3}$$

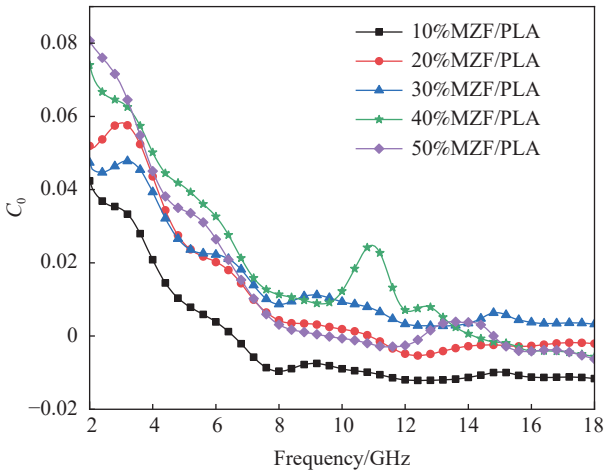
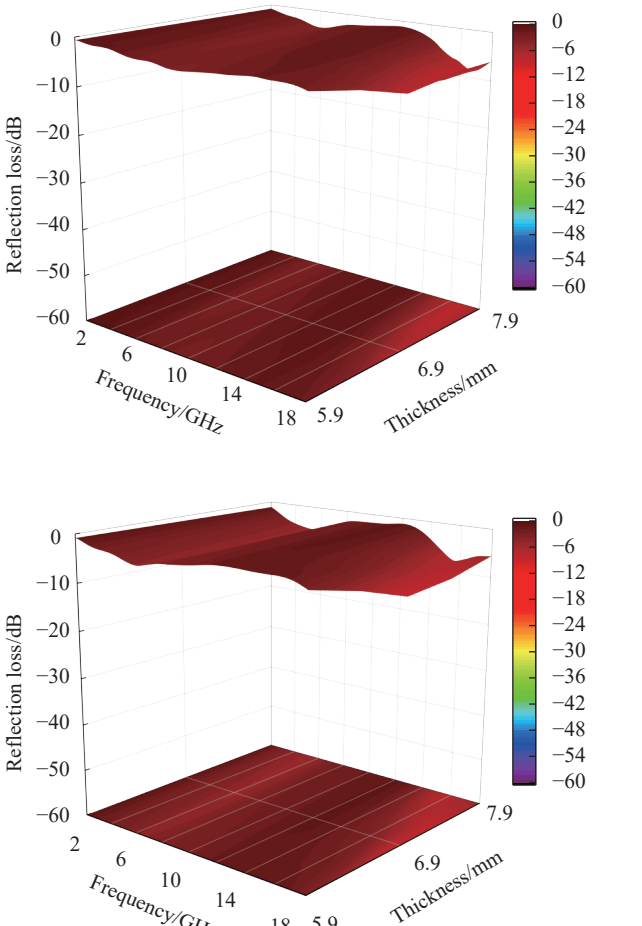
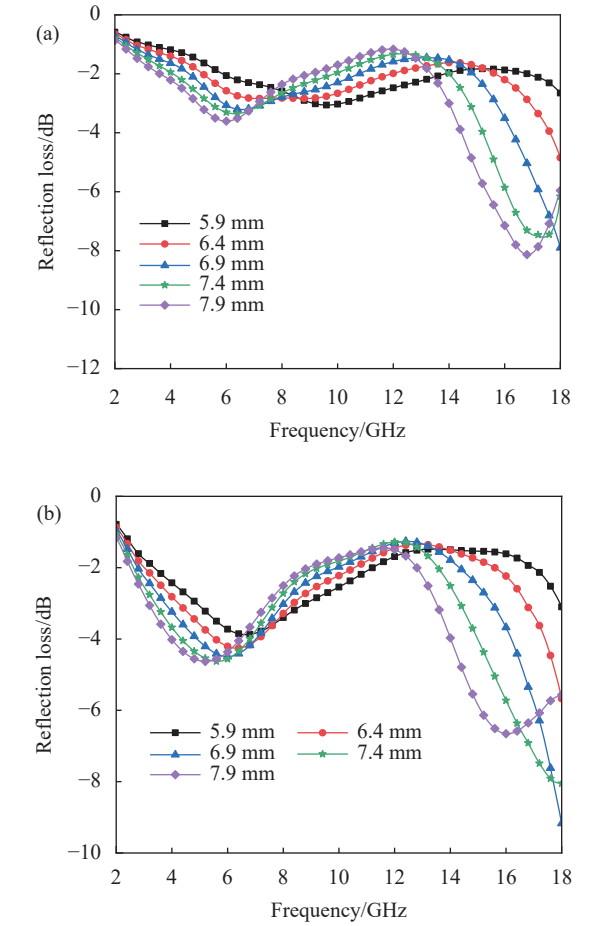


图 10 MZF/PLA 复合材料的涡流值 C_0

Fig. 10 Eddy current data C_0 of MZF/PLA composites

其中： Z_{in} 为微波吸收材料的输入阻抗； Z_0 为自由空间的波阻抗； μ_t 表示复介电常数； ϵ_r 为复磁导率； c 为电磁波在自由空间中的传播速度； d 为吸收层厚度； j 为虚数单位。图 11 展示了具有不同厚度值的 5 组 MZF/PLA 复合材料在 2~18 GHz 频

率范围内的反射损耗曲线。通常， $R_L < -10$ dB 意味着会有超过 90% 的微波被吸波材料吸收，这被认为是评估微波吸收器是否可以在实践中应用的标准^[44]。良好的吸波性能不仅表现在特定厚度时具有较强的吸收峰，而且还要具有较宽的有效吸收带宽。当 MZF 的含量低于 30wt% 时，复合材料的微波吸收性能较差，没有达到有效吸收标准。随着 MZF 含量的增加，复合材料的微波吸收性能在最大 R_L 值和吸收带宽方面都有所改善。从图 11 中可以很明显看出，随着吸波层厚度的增加，反射损耗的峰值不断向低频移动。在 MZF 含量达到 50wt% 时，吸波性能大大提升，在 12.7 GHz 厚度为 7.4 mm 反射损耗达到了最小值，为 -55.3 dB，在厚度为 7.9 mm 时，有效吸波频带宽最宽，为 4.5 GHz (11.5~16 GHz)。值得注意的是，5 组复合材料的反射损耗曲线在低频和高频下都各有一个吸收峰，有助于实现制备出更加宽频的吸波材料。虽然达到较好吸波性能的匹配厚度较大，但是该复合材料可以直接用来制成所需的结构型吸波件，



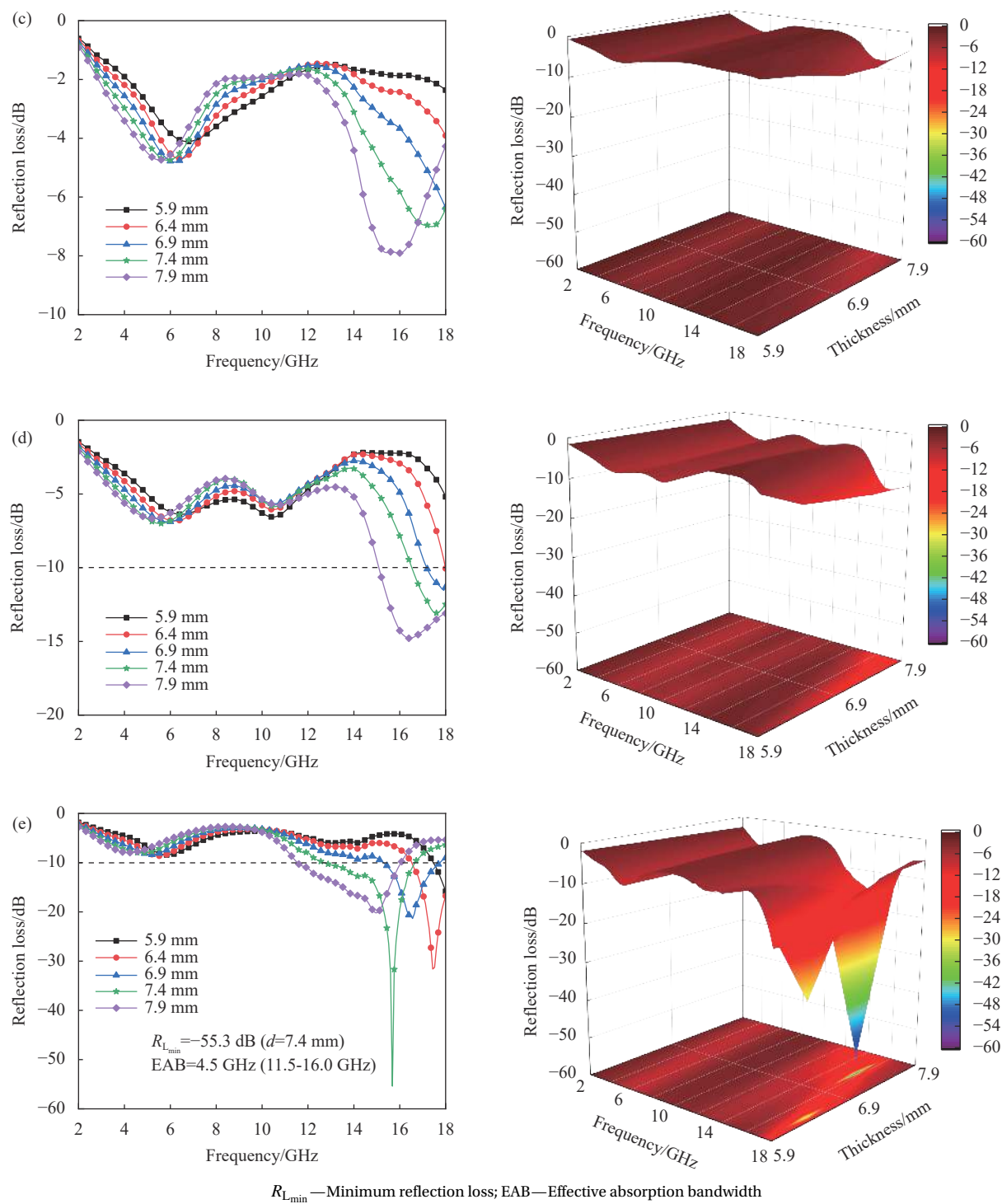


图 11 10%MZF/PLA (a)、20%MZF/PLA (b)、30%MZF/PLA (c)、40%MZF/PLA (d) 和 50%MZF/PLA (e) 的反射损耗三维图和吸波曲线
Fig. 11 3D maps of reflection loss and microwave absorption curves of 10%MZF/PLA (a), 20%MZF/PLA (b), 30%MZF/PLA (c), 40%MZF/PLA (d) and 50%MZF/PLA (e)

而不是仅仅将其用作涂层材料。因此匹配厚度较大能够更好满足结构型吸波件的强度要求。

通常良好的吸波性能离不开吸波材料的电磁衰减系数和阻抗匹配。电磁衰减能力通常用衰减系数(α)来表征，如下所示^[45]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\epsilon''\mu'' + \epsilon'\mu')^2}} \quad (4)$$

图 12(a) 展示了复合材料衰减系数随频率变化

的关系，可以知道随着 MZF 含量的增加而不断增强。良好的阻抗匹配对吸波材料十分重要，材料复合后的特征阻抗越一致，产生协同效应越接近自由空间特征阻抗，就会有更多的电磁波透入吸波材料，吸波性能就会越好^[46]。输入 M_z 阻抗的匹配系数如下式所示^[47]：

$$M_z = \frac{2Z'_{in}}{|Z_{in}|^2 + 1}$$

(5)

其中， Z'_{in} 为输入阻抗的实部。

从理论上来说， M_z 的值越接近于 1，说明阻抗匹配性能越好。如图 12(b) 所示，在 MZF 的含量为 30wt% 及以下时，复合材料的 M_z 值波动较大，而且数值偏离 1，阻抗匹配不佳，而且吸波性能也很差。而当 MZF 的含量达到 50wt% 时，13~17 GHz 频率内 M_z 的值最接近于 1，阻抗匹配最好。考虑到衰减常数和阻抗匹配比之间的兼容

性，因此 50%MZF/PLA 应当具有最佳微波吸收性能。

MZF/PLA 复合材料的微波吸收机制示意图如图 13 所示。当微波入射到吸收体表面时，入射微波可分为两部分：一部分微波被反射到空气中；另一部分进入吸收体。如果材料具有良好的阻抗匹配特性，则能够确保大多数微波进入到吸收体中，只有少数微波会被反射到空气中。进入吸收体的微波也分为两部分，一部分微波被吸收体消耗，另一部分从吸收体透射到空气中^[48]。本文主要分析了复合材料的介电损耗和磁损耗两个方面。从图 8 复合材料的 SEM 图像可以看出，复合材料断面上有许多孔洞，容易发生多重反射和散射，并且 MZF 颗粒在微观尺度上与 PLA 形成两相和材料内部变价离子的存在而引起的多重散射、界面极化和偶极极化效应，大大提升了复合材料的介电损耗能力^[49-50]。复合材料内部磁损耗主要是由

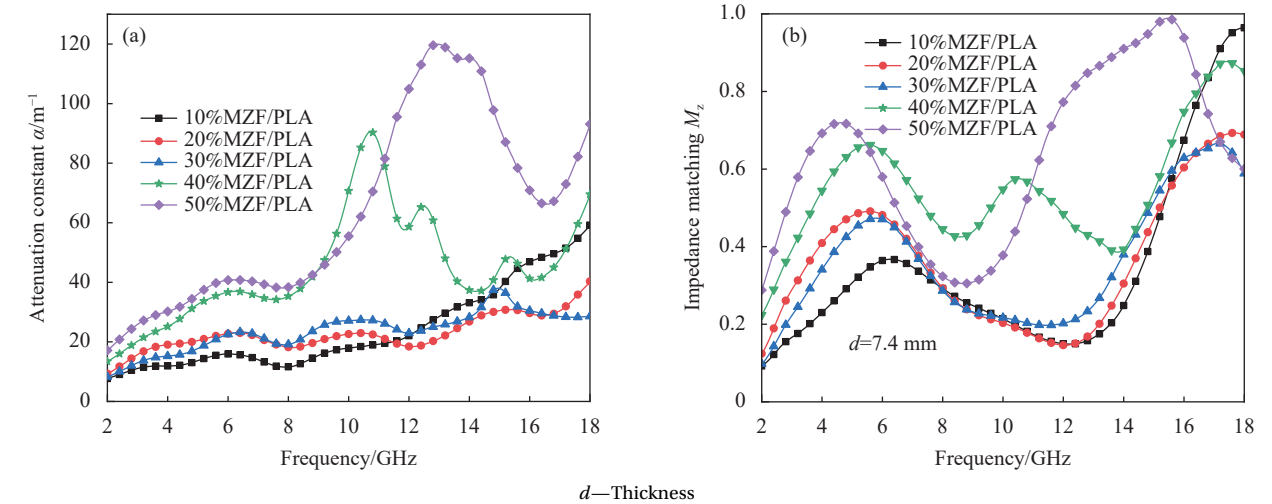


图 12 (a) MZF/PLA 复合材料的衰减系数; (b) 复合材料厚度为 7.4 mm 时的阻抗匹配特性

Fig. 12 (a) Attenuation constants of MZF/PLA composites; (b) Impedance matching characteristics for the composites with the thickness of 7.4 mm

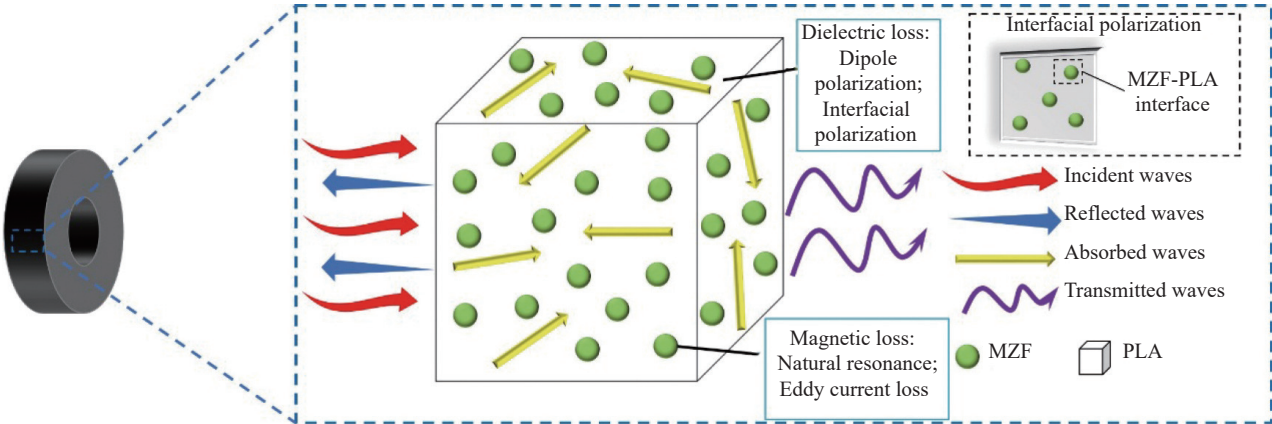


图 13 微波吸收机制示意图

Fig. 13 Schematic diagram of microwave absorption mechanism

MZF 颗粒引起的自然共振和涡流损耗。此外,复合材料在高频电磁波辐射时发生了电场能量向磁场能量的转换^[5]。

本文主要研究了 MZF 填充量对复合材料的力学性能和吸波性能的影响。根据实验结果可知,随着 MZF 填充量的增加,吸波性能变好,而力学性能不断变差。虽然 50%MZF/PLA 复合材料力学性能相比纯 PLA 较差,但是仍然能够在力学强度较低的场合满足吸波性能的要求(例如微波暗室)。

3 结论

(1)通过球磨混合和熔融挤出两步法制备出不同锰锌铁氧体(MZF)含量的 MZF/聚乳酸(PLA)复合线材,再配合熔融沉积(FDM)成型,能够快速制备 MZF/PLA 复合材料。利用 3D 打印方法制备的复合材料具有良好的吸波性能和力学性能。

(2)通过对不同比例 MZF/PLA 复合材料的电磁参数进行分析,复合材料的电磁吸收机制主要有磁损耗和介电损耗,磁损耗机制主要是自然共振为主,介电损耗主要以电偶极子极化和界面极化为主。随着 MZF 含量的增加,复合材料的吸波性能越强。当 MZF 的含量达到 50wt% 时,复合材料的最小反射损耗在 12.7 GHz,厚度为 7.4 mm 时达到-55.3 dB,在厚度为 7.9 mm 时,有效吸收频带宽达到最大,为 4.5 GHz (11.5~16 GHz)。

(3)通过对复合材料拉伸性能进行分析,当 MZF 含量为 10wt% 时,MZF 颗粒在 PLA 基体之中分散比较好,MZF/PLA 复合材料的拉伸强度为 40.40 MPa,相比纯 PLA 提升了 17.6%。随着 MZF 含量的增加,PLA 基体内部完整性遭到破坏,使复合材料的拉伸强度不断下降。

参考文献:

[1] CHENG Y, ZHU W D, LU X F, et al. Recent progress of electrospun nanofibrous materials for electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100823.

[2] ZONG M, HUANG Y, ZHAO Y S, et al. Facile preparation, high microwave absorption and microwave absorbing mechanism of RGO-Fe₃O₄ composites[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(45): 23638-23648.

[3] JOP C T, JOS A A M V D. Impact of high electromagnetic field levels on childhood leukemia incidence[J]. *International Journal of Cancer*, 2012, 131(4): 769-778.

[4] YAO L H, CAO W Q, ZHAO J G, et al. Regulating bifunctional flower-like NiFe₂O₄/graphene for green EMI shielding

and lithium ion storage[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 127: 48-60.

[5] LIU T T, CAO M Q, FANG Y S, et al. Green building materials lit up by electromagnetic absorption function: A review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 112: 329-344.

[6] ZHU J L, WANG X G, WANG X J, et al. Carbonyl iron powder/ethyl cellulose hybrid wall microcapsules encapsulating epoxy resin for wave absorption and self-healing[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 214: 108960.

[7] ZHANG N, HAN M Y, WANG G H, et al. Achieving broad absorption bandwidth of the Co/carbon absorbers through the high-frequency structure simulator electromagnetic simulation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 883: 160918.

[8] HE N, HE Z D, LIU L, et al. Ni²⁺ guided phase/structure evolution and ultra-wide bandwidth microwave absorption of Co_xNi_{1-x} alloy hollow microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122743.

[9] GHASEMI A, HOSSIENPOUR A, MORISAKO A, et al. Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 302(2): 429-435.

[10] QUAN L, QIN F X, ESTEVEZ D, et al. Magnetic graphene for microwave absorbing application: Towards the lightest graphene-based absorber[J]. *Carbon*, 2017, 125: 630-639.

[11] ZHANG D Q, WANG H H, CHENG J Y. Conductive WS₂-NS/CNTs hybrids based 3D ultra-thin mesh electromagnetic wave absorbers with excellent absorption performance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 147052.

[12] ZONG M, HUANG Y, ZHANG N. Influence of RGO/ferrite ratios and graphene reduction degree on microwave absorption properties of graphene composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 644: 491-501.

[13] DI X C, WANG Y, LU Z, et al. Heterostructure design of Ni/C/porous carbon nanosheet composite for enhancing the electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2021, 179: 566-578.

[14] 田小永, 尚振涛, 尹丽仙, 等. 石墨烯超材料吸波结构 3D 打印[J]. *航空制造技术*, 2019, 62(5): 14-22.

TIAN Xiaoyong, SHANG Zhentao, YIN Lixian, et al. 3D printing of graphene metamaterial absorbing structure[J]. *Aviation Manufacturing Technology*, 2019, 62(5): 14-22(in Chinese).

[15] TIAN X Y, YIN M, LI D C, et al. 3D printing: A useful tool for the fabrication of artificial electromagnetic (EM) medium[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2016, 22(2): 251-

- 257.
- [16] 冯东, 王博, 刘琦, 等. 高分子基功能复合材料的熔融沉积成形研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1371-1386.
FENG Dong, WANG Bo, LIU Qi, et al. Research progress in manufacturing multifunctional polymer composite materials based on fused deposition modeling technology[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2021, 38(5): 1371-1386(in Chinese).
- [17] HU C, LI Z Y, WANG Y L, et al. Comparative assessment of the strain-sensing behaviors of polylactic acid nanocomposites: Reduced graphene oxide or carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(9): 2318-2328.
- [18] HADI N. Interlayer fracture energy of 3D-printed PLA material[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, 101(5-8): 1959-1965.
- [19] KIM S S, JO S B, GUEON K I, et al. Complex permeability and permittivity and microwave absorption of ferrite-rubber composite at X-band frequencies[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1991, 27(2): 5462-5464.
- [20] THAKUR P T, DEEPIKA S C. Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 530: 167925.
- [21] 陈国红, 周芳灵, 赵丽平, 等. 铁氧体磁性材料的吸波机理及改善吸波性能的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(11): 3965-3969.
CHEN Guohong, ZHOU Fangling, ZHAO Liping, et al. Research progress on absorbing mechanism and improving absorbing properties of ferrite magnetic materials[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2015, 34(11): 3965-3969(in Chinese).
- [22] 王国栋. 铁氧体吸波材料研究进展[J]. 科技风, 2019(29): 166-167.
WANG Guodong. Research progress of ferrite microwave absorbing materials[J]. *Science and Technology Wind*, 2019(29): 166-167(in Chinese).
- [23] FIORILLO F B, ORIANO C B. Eddy-current losses in Mn-Zn ferrites[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, 50(1): 1-9.
- [24] WANG W J, ZANG C G, JIAO Q J. Fabrication and performance optimization of Mn-Zn ferrite/EP composites as microwave absorbing materials[J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(12): 482-486.
- [25] SONG J, WANG L X, XU N C, et al. Microwave electromagnetic and absorbing properties of Dy^{3+} doped MnZn ferrites[J]. *Journal of Rare Earth (English Edition)*, 2010, 28(3): 451-455.
- [26] QIAN Y, YAO Z J, LIN H Y, et al. Mechanical and microwave absorption properties of 3D-printed $\text{Li}_{0.44}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.36}\text{O}_4$ /polylactic acid composites using fused deposition modeling[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(22): 19296-19307.
- [27] 吴海华, 胡正浪, 李雨恬, 等. 铁镍合金/聚乳酸复合材料的熔融沉积成形制备及其电磁吸收性能和力学性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(1): 172-182.
WU Haihua, HU Zhenglang, LI Yutian, et al. Electromagnetic absorption properties and mechanical properties of Fe-Ni alloy/polylactic acid composites fabricated by fused deposition modeling[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 172-182(in Chinese).
- [28] 中国国家标准化管理委员会. 塑料拉伸性能的测定: GB/T 1040—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics: Determination of tensile properties: GB/T 1040—2006*[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [29] 周尧, 赵雄燕, 孙占英, 等. 聚乳酸/羟基磷灰石复合材料研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(10): 2014-2018.
ZHOU Yao, ZHAO Xiongyan, SUN Zhanying, et al. Research progress of polylactic acid/hydroxyapatite composites[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(10): 2014-2018(in Chinese).
- [30] 刘顺华. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
LIU Shunhua. *Electromagnetic wave shielding and absorbing material*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007(in Chinese).
- [31] 朱洪立, 张玉军, 于名讯, 等. 溶胶-凝胶/燃烧法制备锰锌铁氧体及其吸波性能研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(6): 1465-1470.
ZHU Hongli, ZHANG Yujun, YU Mingxun, et al. Preparation of Mn-Zn-ferrite by sol-gel/combustion method and its microwave absorbing properties[J]. *Journal of Intraocular Lens*, 2014, 43(6): 1465-1470(in Chinese).
- [32] SUN Q L, SUN L, CAI Y Y, et al. Fe_3O_4 -intercalated reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced microwave absorption properties[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 18298-18305.
- [33] CHEN Y J, ZHANG F, ZHAO G G, et al. Synthesis, multi-nonlinear dielectric resonance, and excellent electromagnetic absorption characteristics of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ core/shell nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2010, 114(20): 9239-9244.
- [34] LIU G Z, JIANG W, SUN D P, et al. One-pot synthesis of urchinlike Ni nanoparticles/RGO composites with extraordinary electromagnetic absorption properties[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314: 523-529.
- [35] CAO M S, CAI Y Z, HE P, et al. 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1265-1302.

- [36] ZHANG H X, SHI C, JIA Z R, et al. FeNi nanoparticles embedded reduced graphene/nitrogen-doped carbon composites towards the ultra-wideband electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 382-394.
- [37] XU D W, YANG S, CHEN P, et al. 3D nitrogen-doped porous magnetic graphene foam-supported Ni nanocomposites with superior microwave absorption properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 782: 600-610.
- [38] WANG Y L, WANG G S, ZHANG X J, et al. Porous carbon polyhedrons coupled with bimetallic CoNi alloys for frequency selective wave absorption at ultralow filler loading[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 103(8): 34-41.
- [39] SHEN J Y, ZHANG D F, HAN C G, et al. Three-dimensional flower-like FeCoNi/reduced graphene oxide nanosheets with enhanced impedance matching for high-performance electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 883: 160877.
- [40] YOU C Y, FAN X D, TIAN N, et al. Improved electromagnetic microwave absorption of the annealed pre-sintered precursor of Mn-Zn ferrite[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 381: 377-381.
- [41] SUN Y, WANG Y J, MA H J, et al. Fe₃C nanocrystals encapsulated in N-doped carbon nanofibers as high-efficient microwave absorbers with superior oxidation/corrosion resistance[J]. *Carbon*, 2021, 178: 515-527.
- [42] 叶喜葱, 欧阳宾, 杨超, 等. 石墨烯-碳基铁粉线材的制备及其吸波性能分析[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3292-3302.
- YE XiCong, OUYANG Bin, YANG Chao, et al. Preparation of graphene-carbonyl iron powder wire and analysis of its wave absorption performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3292-3302(in Chinese).
- [43] LI Z J, HOU Z L, SONG W L, et al. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped BiFeO₃ nanostructures for broadened microwave absorption[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(19): 10415-10424.
- [44] LI Z X, LI X H, ZONG Y. Solvothermal synthesis of nitrogen-doped graphene decorated by superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their applications as enhanced synergistic microwave absorbers[J]. *Carbon*, 2017, 115: 493-502.
- [45] XU X Q, RAN F T, FAN Z M, et al. Acidified bimetallic MOFs constructed Co/N co-doped low dimensional hybrid carbon networks for high-efficiency microwave absorption[J]. *Carbon*, 2021, 171: 211-220.
- [46] XUE W, YANG G, BI S, et al. Construction of caterpillar-like hierarchically structured Co/MnO/CNTs derived from MnO₂/ZIF-8@ZIF-67 for electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2021, 173: 521-527.
- [47] CAO F H, XU J, LIU M J, et al. Regulation of impedance matching feature and electronic structure of nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 108(13): 1-9.
- [48] FENG J, ZONG Y, SUN Y. Optimization of porous FeNi₃/N-GN composites with superior microwave absorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 441-451.
- [49] WANG H Y, SUN X B, YANG S H, et al. 3D ultralight hollow NiCo compound@MXene composites for tunable and high-efficient microwave absorption[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(12): 330-344.
- [50] ZHANG X J, WANG G S, CAO W Q, et al. Enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide (RGO)-MnFe₂O₄ nanocomposites and polyvinylidene fluoride[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7471-7478.
- [51] SHU J C, CAO M S. Graphene-based electromagnetic functional materials[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 29-40.