

# 预烧工艺对锰锌铁氧体粉料磁化度的影响

## Effect of pre-sintering process of Mn-Zn ferrite powder magnetization intensity

朱佳莹

<sup>1</sup> 上海交通大学 材料科学与工程学院 上海 200240

<sup>2</sup> 上海宝钢磁业有限公司 上海 201900

**摘要** :探讨了锰锌铁氧体粉料磁化度的产生原因及影响因素,并从预烧温度、空气进气量、冷却速度等方面进行分析,提出了控制磁化度的预烧工艺要点。

**关键词** :磁化度, 锰锌铁氧体, 预烧工艺

**Abstract**: Discusses the Mn-Zn ferrite powder magnetization intensity of influence factors, and the pre-sintering temperature, air intake quantity analysis, proposed control of magnetization of pre-sintering process points.

**Keywords**: magnetization intensity, Mn-Zn ferrite, pre-sintering process

中图分类号: TM27 文献标识码: B 文章编号: 1606-7517(2016)06-5-134

### 1 引言

软磁铁氧体材料作为一种功能材料已在国民经济的各个领域得到了广泛的应用。目前,工业生产中的软磁铁氧体材料从成分上主要分为 MnZn、NiZn、MnMgZn 等尖晶石型和平面型六角晶系两大类。其中, MnZn 铁氧体主要是具有尖晶石结构的  $m\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot n\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  与少量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  组成的固溶体,用它制成的电感磁芯及磁性器件,应用频率范围从数百赫兹到几兆赫兹,是最重要的一种软磁铁氧体材料,其产量占全部软磁铁氧体材料的 80% 以上<sup>[1]</sup>。氧化物法是锰锌铁氧体粉料普遍采用的生产工艺,工艺流程主要为:配料—混合—造粒—预烧—粗粉碎—细粉碎—喷雾造粒。其中,预烧是最为重要的一道工序,锰锌铁氧体粉料在预烧过程中发生一系列物理、化学变化,对最终磁芯产品的性能产生决定性的影响。磁化度是锰锌铁氧体预烧过程中的重要工艺控制参数,通过磁化度可以反映预烧的质量,控制好磁化度指标可以避免磁芯生产中发生诸如烧结开裂、粘连等质量问题。

本文是从锰锌铁氧体预烧料磁化度参数作为出发点,

对预烧过程中发生的物理、化学变化进行讨论,分析其产生的原因和机理,以及如何影响磁芯产品质量,并研究讨论控制方法。

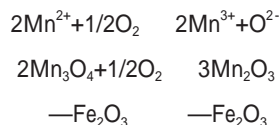
### 2 磁化度的含义及预烧中的化学变化

#### 2.1 磁化度的含义

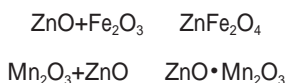
预烧可以理解为初步烧结的一个过程,可以使粉料部分铁氧体化,其本质就是发生一系列氧化和还原、固溶体的生成和分解的过程。其中以氧化和还原过程中的化学变化最为重要,对铁氧体物理性能影响也最大。具体到锰锌铁氧体来说,其原料  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  都是不具有磁性的金属氧化物,只有经过预烧,在高温条件下进行固相反应后生成锰铁氧体 ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )、锰锌铁氧体 ( $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) 等物质,从而具有了磁性。而在预烧的降温段,由于空气中氧分压较高,锰铁氧体 ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )、锰锌铁氧体 ( $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) 中的  $\text{Mn}^{2+}$  会被氧化为更高价态的  $\text{Mn}^{3+}$  或  $\text{Mn}^{4+}$  以另相析出,影响预烧料磁性。磁化度就是一种可以表征锰锌铁氧体磁性物质生成量的参数。

## 2.2 预烧过程中 MnZn 铁氧体的生成

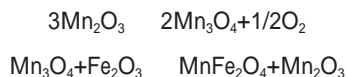
Mn 离子和 Fe 离子都是容易变价的离子，因此 Mn 铁氧体在预烧中反应过程十分复杂。在空气中预烧， $Mn^{3+}$  会由  $Mn^{2+}$  氧化生成，反应温度约为 500 ~600 。而部分  $Fe_2O_3$  在 400 ~700 会由体心立方结构的  $\gamma-Fe_2O_3$  转变为面心立方结构的  $\alpha-Fe_2O_3$  [2]。



当温度继续升高至约 750 时，ZnO 开始发生反应生成 Zn 铁氧体，同时在 750 ~850 温度段，一部分  $Mn_2O_3$  与 ZnO 不断进行着固溶 - 分解过程。



继续升温至 850 时，开始发生如下反应：



在生成  $MnFe_2O_4$  同时产生的  $Mn_2O_3$  继续转变为新的  $Mn_3O_4$ ，因而不断产生新的  $MnFe_2O_4$ 。



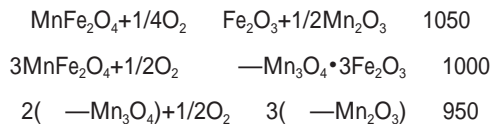
$ZnFe_2O_4$  在 950 左右开始与  $MnFe_2O_4$  生成少量的  $MnZnFe_2O_4$ ，随着温度继续升高，参与上述反应的物料逐步增多，为了避免预烧时生成过多的 MnZn 铁氧体，预烧温度一般不超过 1100 。

## 2.3 Mn 铁氧体冷却过程中的氧化

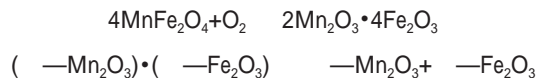
铁氧体在降温冷却过程中的氧化还原速度与材料的化学成分、周围介质的温度和氧分压大小有一定关系。

锰锌铁氧体烧结过程中，若在充足的空气中缓慢降温

条件下，由于氧分压较高，Mn 铁氧体会逐渐氧化转变为  $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$  等相析出。对于预烧料来说，进入降温段后开始会发生如下反应：



在 1050 ~950 这一阶段，由于温度还处在较高状态，所以氧化反应进行的速度很快，若空气量 ( $O_2$  含量) 增加会进一步促使反应向右侧进行。温度继续下降至 950 ~600 时， $MnFe_2O_4$  进一步被氧化，同时  $\gamma-Fe_2O_3$  脱溶析出另相  $\gamma-Fe_2O_3$  [2]：



温度继续下降至 600 ~500 ，充足的空气 ( $O_2$ ) 把  $MnFe_2O_4$  几乎全被氧化成  $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ ，剩余的  $Mn^{2+}$  继续与  $O_2$  反应，生成  $Mn^{3+}$ ：



至此  $MnFe_2O_4$  中的  $Mn^{2+}$  基本都被氧化，转变为其他相 物料也因此失去了绝大部分磁性。在一般的生产过程中， $O_2$  并不像理论中或实验室中那样充分的与物料接触，不会彻底将  $MnFe_2O_4$  完全氧化，而且预烧的目的之一就是希望物料部分铁氧体化，具有一定的磁化度，因此会从工艺技术方面避免过于充分的氧化反应。

## 3 磁化度的测量方法

锰锌铁氧体预烧料最主要的质量要求是铁氧体生成率，但是在批量生产中，要测定其铁氧体生成率既不经济更不现实，因此采用更简便易行的其他办法，比如测定拍击密度、测定磁化度等。其中测定磁化度是评估预烧料中

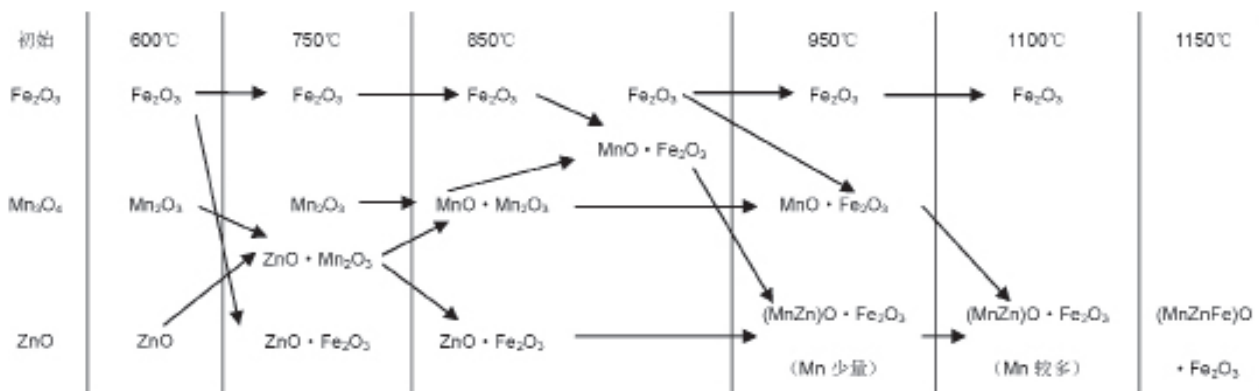


图1 预烧升温过程中化学变化示意图

铁氧体的生成率的方法之一。常用有两种测量方法：电感比值测量法以及磁称测量法，具体测量方法如下：

**电感比值测量方法：**在一个特定体积的圆柱形非金属容器上绕线一定匝数，用电感测试仪器测量空心线圈的电感量  $L_0$ ，将锰锌铁氧体粉料装满容器后，再测量线圈的电感量  $L_1$ ，磁化度按照下式计算： $X=(L_1-L_0)/L_0$ 。

**磁称测量方法：**在一个特定体积的圆柱形塑料容器内装满锰锌铁氧体粉料，用电子秤称重量  $W_0$ ，然后在电子秤上方特定高度放置一块磁铁，此时重量读数为  $W_1$ ，磁化度按照下式计算： $X=(W_0-W_1)/W_0$ 。

相比两种测量方法，电感虽然能体现出铁氧体相的生成量，但是电感值会受到配方的影响，不能完全反映预烧工序的质量，至少在不同配方的情况下不具有可比性。作者认为磁称测量方法更能直观的分析磁芯生产中遇到的开裂、粘连等质量问题，因此本文磁化度测量采用的是磁称测量方法。

#### 4 磁化度对磁芯产品质量影响分析

与磁化度有关的磁芯质量问题主要有两种：烧结开裂和烧结粘连。引起这两种质量问题的其他原因如：排胶速度过快、Cl<sup>-</sup>离子含量过高等，本文不做讨论，作者的分析基于其他影响因素均在磁芯生产允许范围之内。

##### 4.1 磁芯烧结开裂

当温度降到 500 ~600 时，粉料中的  $MnFe_2O_4$ （预烧中形成的）在该温度段会与空气中的氧发生氧化反应，使磁芯重量明显增加，也使磁芯产品尺寸发生强烈收缩，若粉料中  $MnFe_2O_4$  越多则会造成本反应越剧烈，含量过多反应过快的情况下就会产生裂纹。



##### 4.2 磁芯烧结粘连

在烧结工序的升温段时，粉料中 Cl<sup>-</sup> 会逐渐渗透到坯件表面，与表面的氧化物起反应，生成低熔点的氯化物，从 650 开始表面就呈熔融状态；同理基于上述反应，当粉料  $MnFe_2O_4$  含量过少磁化度过低时磁芯产品尺寸的收缩量就会较少，由于磁芯坯件间间隙小，收缩量不足会使相邻的磁芯产品碰触在一块，熔融后导致坯件之间表面粘在一起影响质量。

可见磁芯烧结开裂和粘连问题中，对于磁化度的需求

是相互矛盾的，因此如何将磁化度控制在一定的合理范围内是解决问题的关键。

#### 5 预烧工序磁化度控制方法分析

升高（降低）预烧温度可使  $MnFe_2O_4$  生成率增加（减少），从而升高（降低）磁化度。但是预烧温度过低可能会导致固相反应不充分，导致磁芯烧结时产品收缩率偏大；而当预烧温度过高时可能会导致物料反应过于充分，产生过烧现象，会对造成坯件烧结后电磁性能恶化，因此不能简单的采用无限制升高（降低）预烧温度的方式来提高（降低）磁化度，需在一定温度范围内进行调节，生产中一般控制在 900 ~1000 。

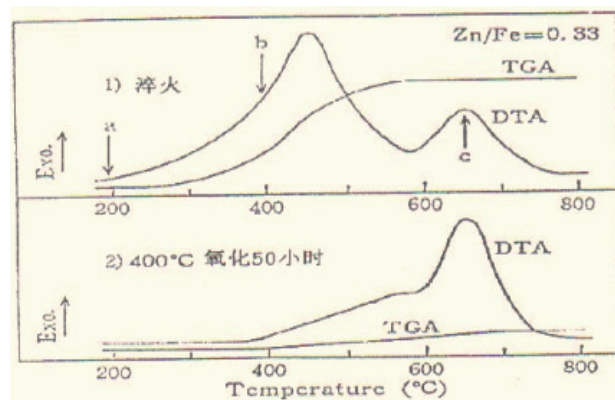


图2 淬火与氧化的同种预烧料的差热 - 热重曲线<sup>[3]</sup>

另外一种方法，在预烧保温段充分固相反应之后，在降温段设法调节  $MnFe_2O_4$  的含量。图2所示为铁氧体预烧料的差热 - 热重曲线。图中显示出淬火与氧化两种极端情况下差热 - 热重曲线的差异，其差异的根本原因就是氧化程度不同。从 200 开始，淬火的预烧料差热分析曲线 DTA 显示出放热量逐步增加，在 400 ~500 温度段出现一个高峰，而且 TGA 曲线表明这一阶段样品增重明显，直至 600 才稳定；而氧化后的预烧料在整个 200 ~600 的放热和增重都要小得多。一般来说绝大多数氧化反应都属于放热反应，而且物料吸氧也会使样品重量增加，因此可判断在上述温度段内，淬火后的物料发生了大量氧化反应，说明其含有较多未被氧化的  $Mn^{2+}(MnFe_2O_4)$ 。这个结论印证了在预烧时可通过淬火减少氧化度，增加预烧料中  $MnFe_2O_4$  的含量，反之亦可通过氧化减少预烧料中  $MnFe_2O_4$  含量。具体措施是在 200 ~600 的降温段调节  $O_2$  含量，或者控制物料通过这一温度段的速度，可控制预烧料中  $MnFe_2O_4$  的剩余量。

## 6 调整磁化度预烧工艺控制方法

### 6.1 控制预烧温度

预烧温度的高低直接影响物料的反应，是磁化度重要影响因素。图3为不同预烧温度下磁化度变化曲线。试验通过调整预烧温度（900 ~1000 ），发现磁化度随预烧温度升高而升高，但不是线性升高，温度 >980 之后磁化度增加幅度变大。这种现象侧面印证了在预烧工序中，随着温度升高，进行更多固相反应生成  $MnFe_2O_4$ 。

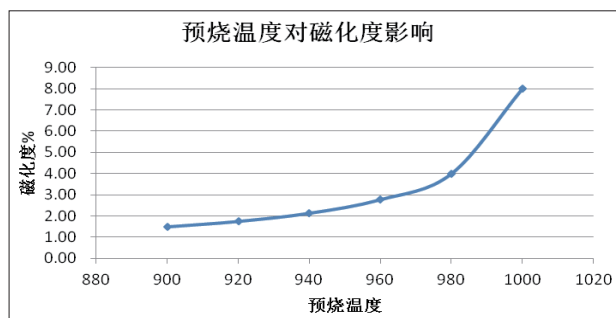


图3 不同预烧温度、窑尾温度下磁化度变化示意图

### 6.2 控制回转窑的进、排气量

图4表示了预烧系统中一些气流主要控制点和设备，其中蓝色箭头表示气流方向。生产中可通过调整进气阀门、排气阀门、风机风量等，控制热炉管内空气量。窑尾温度和出料温度作为参考指标用于数据分析，其中窑尾处于热炉管降温段，没有保温层，其温度一般低于设定温度；出料温度为物料从热炉管排出，进入冷炉管时的瞬时温度。

表1、图5是调节回转窑总排风量，由100m<sup>3</sup>/h调至30m<sup>3</sup>/h时物料磁化度、窑尾温度、出料温度相应变化的数据。表2、图6是通过调整窑尾通风阀门的开合度（0%为

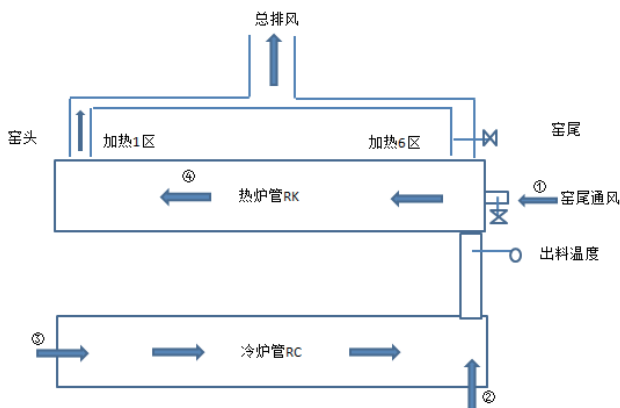


图4 回转窑进排气示意图

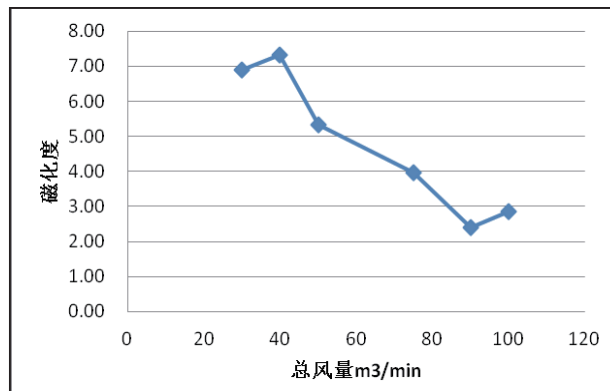


图5 回转窑总进风量对磁化度的影响

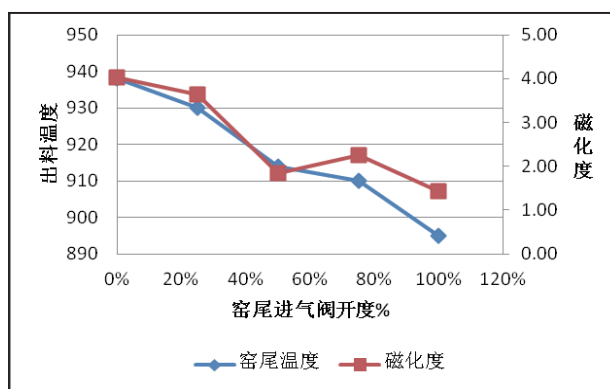


图6 回转窑尾进风量对窑尾温度、磁化度的影响

全闭，100%为全开），在不同开合度下物料磁化度、窑尾温度、出料温度变化数据。

表1 回转窑总风量调整后磁化度、窑尾温度数据

序号	总风量 m <sup>3</sup> /h	预烧温度	窑尾通风阀开度	窑尾温度	出料温度	磁化度
1	100	940	100%	909	428	2.87
2	90	940	100%	899	452	2.39
3	75	940	100%	915	453	3.96
4	50	940	100%	901	449	5.33
5	40	940	100%	927	461	7.32
6	30	940	100%	923	440	6.91

表2 窑尾进风量调整试验数据

序号	总风量 m <sup>3</sup> /h	预烧温度	窑尾通风阀开度	窑尾温度	出料温度	磁化度
7	100	940	100%	895	405	1.43
8	100	940	75%	910	415	2.25
9	100	940	50%	914	437	1.84
10	100	940	25%	930	450	3.64
11	100	940	0%	938	480	4.02



第一组数据可见由于风量减低，即进出热炉管内的空气量减少，使热炉管内被带走的热量有所减少，窑尾温度略有升高，因此物料实际温度会相对有所提高；另一方面热炉管内空气量减少，物料与 O<sub>2</sub> 接触反应的几率也势必有所降低，以上两方面因素都会导致磁化度升高，因此在生产过程中表现为随着总风量减少，物料磁化度有所提高。

第二组数据中回转窑总排风量没有改变，仅对窑尾空气量由高至低进行调整，因此预烧系统中热炉管内空气量没有变化，冷炉管内的空气流量逐渐增加，热炉管保温段末端至出料口空气量逐渐减少。由窑尾温度和出料温度数据可见，此处空气量减少后温度明显升高，而且出料升温幅度大于窑尾升温幅度，窑尾进入的空气比从冷炉管进入的空气对这一温度段（950~450）影响要大，而 Mn 铁氧体的氧化主要发生在 950~500，窑尾空气量减少使氧化反应减少，进而使磁化度上升。

两组试验中，都表现出物料在回转窑保温段~降温段区域时，空气量（O<sub>2</sub>量）对磁化度有显著的影响：降温时空气量的多少直接影响 Mn 铁氧体生成量的多少，反映为磁化度的变化。这种现象印证了理论依据，因此通过管控这个区域内的空气量（O<sub>2</sub>量）可以实现对磁化度的管控。

### 6.3 冷却窑内物料冷却速度的控制

表 3、图 7 是物料行进至冷却窑内，在约 450 至常温冷却过程中，通过调节冷却水流量（即调节物料冷却速度）得到的磁化度变化数据。其结果表明即使在这个温度段冷却过程中，磁化度依然会发生变化，趋势表现为随冷却速度加快而逐渐升高。

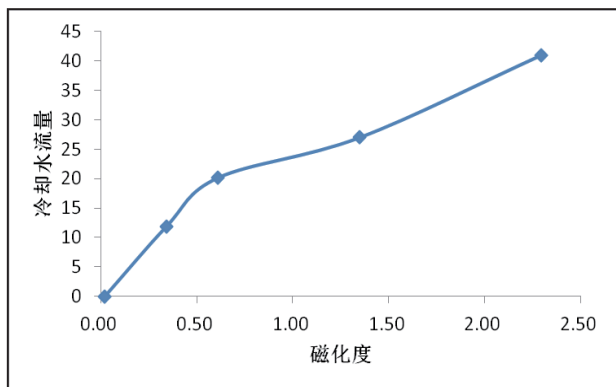


图 7 冷却水流量对磁化度影响

表 3 冷却水量调整试验数据

冷却水流量 m <sup>3</sup> /h	循环水回水温度	磁化度
0	-	0.02
11.9	46.5	0.34
20.2	42.5	0.61
27.0	41.5	1.35
41.0	39	2.30

在前文提到的生产设备条件下，预烧料从热炉管保温段末端至进入冷炉管这一距离很短，物料从约 950 降温至 400 左右的降温速度非常快，整个过程不超过 5 分钟，即降温速度 >100 /min，相当于预烧料在这一阶段淬火处理后，才进入到冷炉管内进行水冷 + 风冷降温处理。由图 5-1 分析，经过淬火的预烧料在 200 至 400 会发生氧化反应吸氧、增重，如果在冷炉管内缓慢降温，就会给预烧料相对充分的时间吸氧来降低磁化度，反之加大冷却速度，物料吸氧不充分可提高磁化度。

## 7 结论

通过一系列试验研究我们发现，磁化度可以从预烧温度、回转窑抽气量、物料冷却速度等手段进行调节控制。其中预烧温度在 900~1000 时，磁化度随预烧温度升高而升高，但不是线性升高，温度 >980 之后磁化度增加幅度变大。进入窑内空气量的多少直接影响磁化度的高低，可通过减小总排风和窑尾进气量提高磁化度。物料在冷炉管内磁化度依然会发生变化，可增加冷却速度使磁化度升高。经过试验以及生产实践，已摸索出控制磁化度的工艺方法，对于其他的磁化度影响因素，需要进一步探索研究。

### 参考文献

- [1] 刘亚丕，何时金，包大新，等．软磁铁氧材料的发展趋势及产业化研究和开发中的几个误区．磁性材料及器件，2002，33(5)：30-35
- [2] 周志刚，等．铁氧体磁性材料．北京：科学出版社，1981．363-383.
- [3] 阳开新．软磁铁氧体制作技术 [M]．中国电子科技集团公司九所信息中心，2009．74-75.