

居里温度对高磁导率MnZn铁氧体材料磁性能的影响

Influence of the Curie temperature on the magnetic properties of MnZn ferrite material with high initial permeability

李银传, 王鑫, 李小龙

天通控股股份有限公司 磁性材料研究所, 浙江海宁 314412

摘要: 本文介绍了利用居里温度和二峰经验公式计算摩尔配方的方法, 利用氧化物法制备样品, 研究了居里温度对高磁导率锰锌MnZn材料磁性能的影响。重点分析了居里温度对磁导率-温度 μ_i-T 、磁导率-频率 μ_i-f 、相对损耗因数 $\tan\delta/\mu_i$ 、磁滞常数 η_B 等的影响。研究发现, 材料的居里温度对磁导率的温度和频率特性影响很大, 在现有工艺条件下, 合适的居里温度, 可提高起始磁导率、提高材料磁导率的温度稳定性、降低材料的损耗, 从而优化制成产品的THD特性。

关键词: 居里温度, 二峰, 高磁导率MnZn铁氧体, 磁性能

1 引言

随着科技的进步, 宽带变压器、脉冲变压器、滤波器、电感器等器件对锰锌高磁导率软磁铁氧体材料提出了更高的要求, 首先要求材料的磁导率高, 其次, 由于器件有高频阻抗特性要求, 要求材料的磁导率频率特性优良(200 kHz时的磁导率是10 kHz的90%以上), 再次, 要求器件的性能随温度的变化要小, 故材料的磁导率-温度稳定性要好, 另外有的器件还希望材料制作成器件的THD特性优良。而所有以上要求无不与锰锌高磁导率软磁铁氧体材料配方紧密相关。为了深入对锰锌高磁导率软磁铁氧体材料性能的研究, 本文作者借用居里温度、二峰经验公式逆运算的方法设计主配方, 研究了居里温度对锰锌高磁导率软磁铁氧体材料磁性能的影响。

2 实验原理与过程

2.1 实验设计原理

居里温度经验公式如式1所示, 天通公司吸收相关经验修正后的二峰经验公式如式2所示。

$$\theta_f = a(X - \frac{2}{3}Z) - b \quad (1)$$

式1中 θ_f 代表居里温度, $a=12.8\text{ }^\circ\text{C/mol}\%$, $b=354\text{ }^\circ\text{C}$, X 代表 Fe_2O_3 的摩尔百分数, Z 代表 ZnO 的摩尔百分数^[1]。

$$\theta_c = c[(X - 50) + \frac{1}{5}(Z - 25)] + 98 \quad (2)$$

式2中 θ_c 代表二峰位置, $c=-45.5\text{ }^\circ\text{C/mol}\%$, X 代表 Fe_2O_3 的摩尔百分数, Z 代表 ZnO 的摩尔百分数。

通过对式1和式2分析知, θ_f 和 θ_c 都是 Fe_2O_3 的摩尔百分数和 ZnO 的摩尔百分数的函数, 知道 Fe_2O_3 的摩尔百分数和 ZnO 的摩尔百分数就能算出居里温度和二峰, 反之, 输入固定的居里温度和二峰, 同样可以换算出 Fe_2O_3 的摩尔百分数和 ZnO 的摩尔百分数, 虽然二峰在实际的生产过程中会受到烧结温度和气氛的影响, 但利用excel编辑成式3和式4后, 只要输入设计居里温度和二峰后就可以容易地得到相应的摩尔配方, 可以结合实际需要进行锰锌铁氧体材料批量化配方设计实验, 通过相应的实验和数据分析, 就可以得到一定工艺条件下的合理配方。

$$Z = 15/13 \times [-(\theta_c - 98)/45.5 - (\theta_f + 354)/12.8 + 55] \quad (3)$$

$$X = (\theta_f + 354)/12.8 + 2Z/3 \quad (4)$$

2.2 实验样品制备

实验样品制备采用普通氧化物法, 其工艺流程如图1所示。



图1 工艺流程

具体的主配方设计如表 1 所示, 为了研究居里温度对磁性能的影响, 设计二峰保持不变, 设计居里温度逐渐增加, 通过表 1 中的数据知, 设计居里温度升高实际是随着 Fe_2O_3 含量增加和 ZnO 含量减小来实现的。所有的实验都在预烧料粉碎前添加 0.03wt% 的 CaCO_3 和 0.01wt% 的 Nb_2O_5 。

表 1 居里温度实验主配方设计

设计 $\theta_f/^\circ\text{C}$	设计 $\theta_f/^\circ\text{C}$	配方 /mol%		
		Fe_2O_3	MnO	ZnO
25	110	51.91	24.61	23.49
25	115	52.00	24.97	23.04
25	120	52.09	25.33	22.58
25	125	52.18	25.69	22.13
25	130	52.27	26.05	21.68
25	135	52.36	26.41	21.23

按照设计的摩尔配方结合各原料的纯度转换计算成质量后准确称量配料, 混合 0.5 h, 于 100°C 烘干后在箱式炉内 900°C 预烧 2 h。一定量的预烧料添加杂质后用行星式球磨机粉碎直到料浆体平均粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 。将粉碎浆料在 120°C 烘干后, 添加聚乙烯醇胶水造粒, 压制成 $\text{T}25 \times 15 \times 7.5$ 毛坯样环和 EP7.35 型, 放入钟罩炉内 1380°C 烧结 5 h, 对 EP7.35 型产品的配合面进行镜面磨加工, 随机抽取镜面加工好的 EP7.35 型产品用氢氟酸进行适度腐蚀制作金相分析需求的样品。

2.3 实验样品测试

在匝数 $N=20\text{T}$ s 条件下, 用美国 HP-4284A 型 LCR 测试仪, 配以广州爱斯佩克环境有限公司的 MC-711 小型超低温试验箱, 在 $B_m \leq 0.25\ \text{mT}$ 时分别测试磁导率-温度曲线 μ_i-T 和 25°C 时的 Q 值, 在 $B_1 = 1.5\ \text{mT}$ 、 $B_2 = 3\ \text{mT}$ 时分别测试 10kHz、20kHz 时的 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 , 用美国的 ATS-1 音频测试分析仪, 在 20kHz、3V 的条件下测试 EP7.35 型镜面平头产品的 THD , 用基恩士 VHX-600 三维数码显微镜在 1000 倍下观察不同样品的表面并制作金相显微照片。

3 实验结果与讨论

图 2 是居里温度对材料磁导率-温度性能的影响, 图 3 是居里温度对材料磁导率-频率特性的影响。

通过图 2 可知, 在现有工艺条件下, 随着居里温度的增加; 磁导率-温度曲线由无明显二峰到出现明显的二峰, 且二峰逐渐向低温方向移动; $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 的磁导率整体呈下降趋势, 该温度段的磁导率-温度曲线由正的相对温度

因数变为负的; 居里温度合适时 (当 $\theta_f=115^\circ\text{C}$), 磁导率随温度的变化最小, 磁导率-温度曲线可达到最平坦。通过图 3 可知, 随着居里温度的增加: 10~300 kHz 频段的磁导率先呈上升趋势, 到达某一最大值 (当 $\theta_f=120^\circ\text{C}$) 后又呈下降的趋势, 但居里温度增大对高频率 (500 kHz 以上) 的磁导率有一定的优化作用。

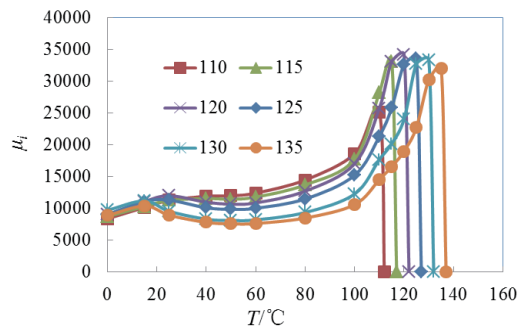


图 2 居里温度 θ_f 对磁导率-温度性能的影响

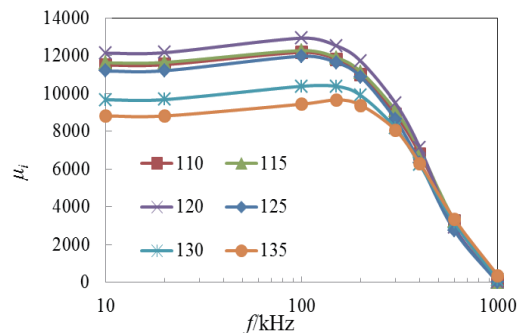
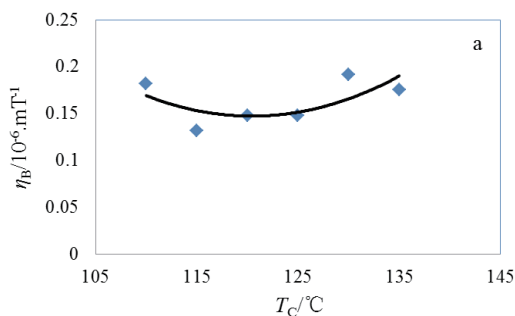


图 3 居里温度 θ_f 对磁导率-频率特性的影响

通过图 4a、图 4b 可知, 在现有工艺条件下, 随着居里温度的增加: 10 kHz、20 kHz 时 25°C 的 η_B 都是先下降到某一最小值 (当 $\theta_f=120^\circ\text{C}$) 后又呈现上升的趋势, 可见合适的居里温度可降低材料 10 kHz、20 kHz 时的磁滞损耗特性。



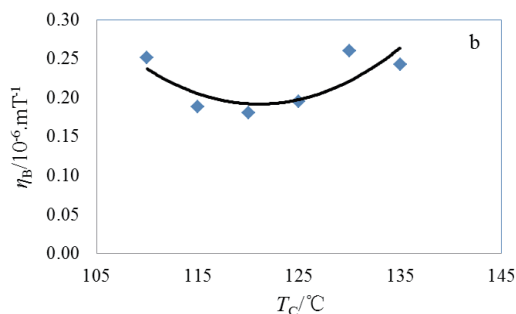


图4 居里温度 θ_f 对常温 η_B 特性的影响:(a) 10kHz (b) 20kHz

图5是居里温度对 $\tan\delta/\mu_i$ 特性的影响规律,通过图5可知,在现有工艺条件下,随着居里温度的增加:10 kHz下的 $\tan\delta/\mu_i$ 呈先下降到某极小值(当 $\theta_f=120^\circ\text{C}$)后又上升的趋势;100 kHz下的 $\tan\delta/\mu_i$ 呈下降趋势,可见的相对高的居里温度有减小材料100 kHz时的损耗特性的作用。

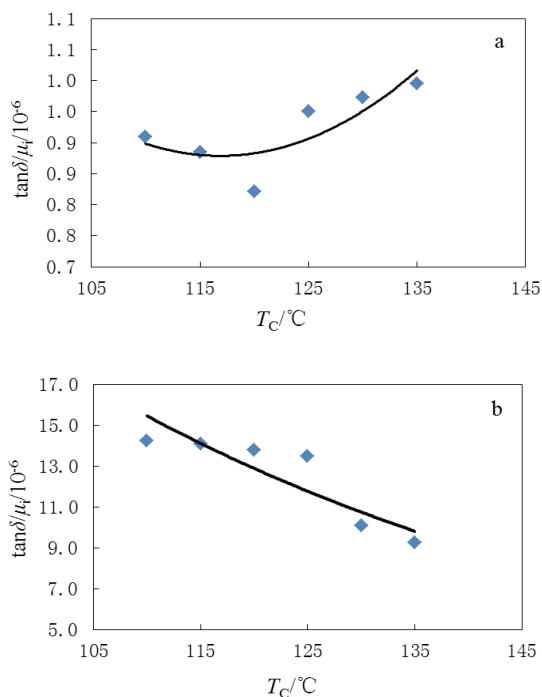


图5 居里温度 θ_f 对 $\tan\delta/\mu_i$ 特性的影响:(a) 10kHz (b) 100kHz

图6是不同设计居里温度EP7.35型产品配合面镜面处理后的金相分析对比情况,通过对所有的金相图分析后知,a、各样品晶粒内部的气孔较多;b、每种样品的粒径大小不够均匀,都有超过 $50\mu\text{m}$ 的巨晶出现;c、随着居里温度的变化,金相显微结构没有明显的变化规律。可见在现有的工艺条件下,显微结构对磁性能的影响不起主导作用。

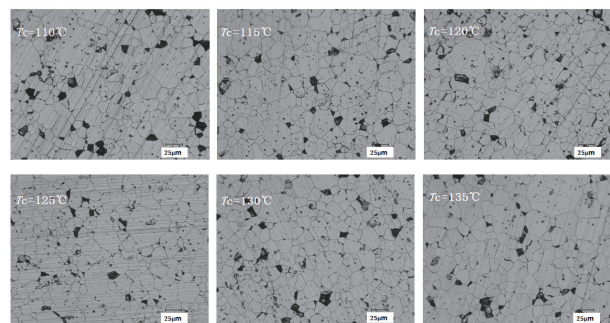


图6 不同设计居里温度EP7.35型产品镜面金相分析对比

出现如图2、图3(10~300 kHz)、图4、图5(a)所示的现象,其原因应该还是由于成份的变化所为。对于居里温度要求一定的材料,其温度系数的大小对二峰的位置有很大的依赖性,而二峰的位置又对应 $K_1=0$ 的温度点。 Fe^{2+} 在 MnZn 铁氧体中对 K_1 值的贡献为正, Fe^{2+} 可以起到补偿 K_1 的作用,由于 Fe^{2+} 的 K_1-T 曲线比一般尖晶石的 K_1-T 曲线变化缓慢。所以总 K_1 值在补偿点 θ_c 以上为正, θ_c 以下为负, Fe^{2+} 的补偿对材料 K_1 的影响如图7所示^[2]。室温附近 $K_1=0$, 可使材料的常温时各磁性参数最优,居里温度的变化是由于 Fe_2O_3 含量和 ZnO 含量变化产生,一定的工艺条件下,合适的居里温度下存在适量的 Fe^{2+} , 促使材料的 K_1-T 曲线变平坦,同时使室温时的各磁性参数最佳,但随着居里温度的继续提高, Fe_2O_3 含量增加导致 Fe^{2+} 进一步增多使 $K_1=0$ 的点向低温方向移动,室温附近的 K_1 离开0点后,材料常温的起始磁导率和其他相关磁性能一同趋于恶化。

出现图3(500 kHz以上)、图5(b)的原因应该为:随着居里温度的升高, Fe_2O_3 含量增加和 ZnO 含量减少,使 Zn^{2+} 含量减少,从而提高了磁导率的截止频率。因为减少配方成份中的 Zn^{2+} 含量,从而保证 K_1 值在要求的范围内,是提高截止频率的办法之一^[3]。截止频率提高提高了大于500 kHz 频率时的磁导率,也使材料的 μ'' 最大点向高频方向移动,降低了100 kHz 下的 $\tan\delta/\mu_i$ 。

图8是EP7.35型产品20 kHz的 $THD_{\text{绝对值}}$ 与相同频率时磁滞常数 η_B 的关系,通过图6可知,在现有的试验条件下,材料 η_B 越小,EP7.35型产品 $THD_{\text{绝对值}}$ 越大,失真度越低,所以要提高产品的某频率下的 $THD_{\text{绝对值}}$,就必需降低材料相同频率下的 η_B ,而合适的居里温度又是使材料 η_B 优化的前提,所以合适的居里温度即合理的配方是提高产品 $THD_{\text{绝对值}}$ 的基础。

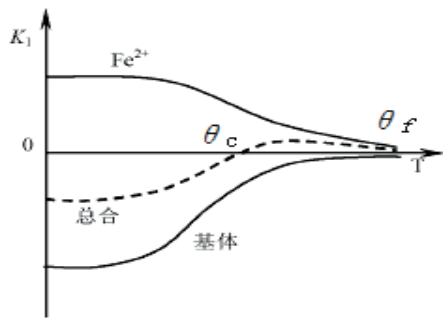


图7 Fe²⁺ 的补偿 K_1 的 K_1-T 曲线示意图

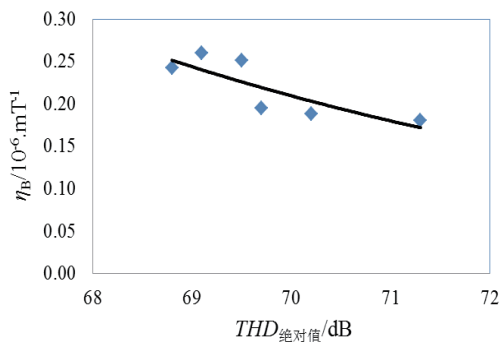


图8 EP7.35 型产品 THD 绝对值与材料 η_B 的关系

4 结论

1) 利用居里温度和二峰的经验公式进行逆运算, 可以结合实际需要进行锰锌铁氧体材料批量化配方设计实验, 为有目的性的配方实验提供便利。

2) 在现有的工艺条件下: 合适的居里温度使得 K_1-T 曲线平坦, 可得到磁导率-温度曲线平坦的材料, 还可以得到较高起始磁导率和较低损耗 (10 kHz 时) 材料; 高的居里温度可提高材料磁导率的截止频率, 降低材料高频 (100 kHz 时) 的损耗特性; 合适的居里温度即合理的配方是优化产品 THD 特性的基础。

参考文献

- [1] 王会宗, 张正义, 周文运, 李炎午, 黄征. 磁性材料制备工艺. 中国电子学会应用磁学分会. 2004. 219
- [2] 王自敏. 软磁铁氧体生产工艺与控制技术. 化学工业出版社. 2013. 61
- [3] 张有纲, 黄永杰, 罗迪民. 磁性材料. 成都: 成都电讯工程学院出版社. 1987. 110

作者简介:

李银传 (1973-) 山东省莱芜市人, 高级工程师, 现在天通控股股份有限公司磁性材料研究所工作, 主要从事高性能 MnZn 软磁铁氧体、旋磁铁氧体材料设计开发和后道生产工艺技术研究。

上接158页

7 结论

通过实验验证可以看出, 使用基于电磁仿真推导出的公式, 可以有效计算开磁路电感感值, 且可以保证其误差在 10% 以内, 可以满足工程应用需求, 帮助研发人员缩短开发周期。

参考文献

- [1] 飞磁产品技术手册, 2009: 53.

作者简介:

郑庆杰, 男, 1979 年生, 博士研究生, 研究方向为磁性元件高频磁技术, EMI 电磁兼容技术, 工程电磁场的仿真与应用, 无线电能传输和电流传感器。目前任伊顿中国研究院项目经理, 已申请国内和国际相关专利 7 项。

陈为, 男, 1958 年生, 博士, 教授, 博士生导师。研究方向为电力电子功率变换技术, 高频磁元件技术, 电磁兼容分析与诊断, 电器技术, 电气检测以及工程电磁场的分析与应用。