

锰锌铁氧致密化烧结原理及方法

尉晓东, 刘志坚, 侯海彬, 杨权平, 赖焜

麦格磁电科技(珠海)有限公司, 珠海 519045

摘要: 分析了致密化烧结的原理, 推导出了致密化阶段铁氧体的理论放氧量, 提出和分析了通常的致密化烧结工艺方法。

关键词: 锰锌铁氧体, 致密化烧结, 放氧

Principle and method of Mn-Zn Ferrite densification sintering

Xiaodong YU, Zhijian LIU, Haibin HOU, Quanping YANG, Kun Lai

EMICORE (Zhuhai) Co., Ltd.

Abstract: The principle of densification and sintering is analyzed, the theoretical oxygen release of ferrite in the densification stage is deduced, and the usual densification and sintering process methods are proposed and analyzed.

Keywords: MnZn ferrite, densification sintering, oxygen release

1 引言

锰锌铁氧体是用量最大的软磁铁氧体。高性能的锰锌铁氧体都追求显微结构中气孔尽量少, 烧结密度尽可能大, 这样可以提升材料 B_s , 降低磁滞损耗和剩余损耗。同时, 良好的显微结构还可以提升磁导率, 优化磁导率的频率特性及温度特性。因此, 实际的锰锌铁氧体烧结过程中, 尤其是对 B_s 及功率损耗有较高要求的功率锰锌铁氧体, 一般会采取致密化烧结工艺。

所谓致密化烧结工艺, 是指在从室温至最高保温温度的升温期间, $700\sim 1250^\circ\text{C}$ 以内, 将烧结炉内的氧分压设定为低于空气氧分压 20.6%, 一般会达到 1% 以下。采用致密化工艺烧结的铁氧体, 其晶粒大小均匀, 闭气孔少, B_s 和损耗性能都会得到明显优化。

2 原理

正分锰锌铁氧体的配方写成分子式为 $\text{Mn}_a\text{Zn}_{1-a}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。当配方的 Fe_2O_3 含量为 50mol%, 预烧过程没有损耗且完

全铁氧化物化, 则烧结过程中没有氧气放出。实际生产中, 此条件不能满足, 主要原因有:

1) 为了提升材料性能, 需要提升 Fe_2O_3 含量, 采用富铁配方 (如图 1^[1])。所谓富铁铁氧体是指 Fe_2O_3 的摩尔含量超过 50mol%, 多出的 Fe_2O_3 部分以 Fe^{2+} 的形式存在于铁氧体中, 此时铁氧体配方的分子式为:

$$\text{Mn}_a^{2+}\text{Zn}_b^{2+}\text{Fe}_c^{2+}\text{Fe}_d^{3+}\text{O}_4^{2-}, \text{其中}, a+b+c=1 \quad (1)$$

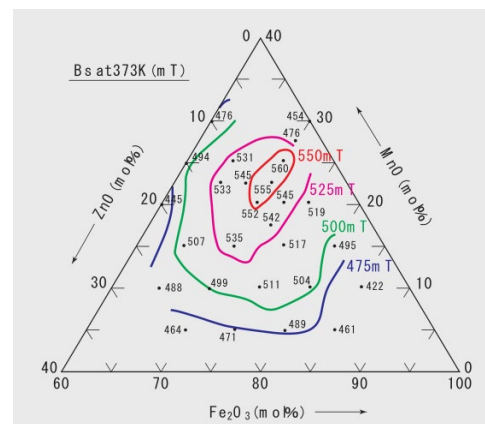
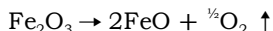


图 1 100°C 时富铁配方锰锌铁氧体的 B_s 变化相图

2) 通常锰锌铁氧体粉体制备多采用 Mn_3O_4 , 其在预烧过程中会有复杂的变价。理想情况下, 预烧完毕全部生成 $Fe_2O_3 \cdot Mn_aZn_{1-a}Fe_2O_4$ 。预烧降温阶段, Mn^{2+} 会被氧化生成 Mn^{3+} , Mn^{3+} 的生成比例取决于降温的速度、预烧料的颗粒状态、预烧降温段的气氛等。

3) 预烧要适当的氧化, 防止磁芯开裂^{[2][3]}。这是因为烧结升温至 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 发生反应 $MnFe_2O_4 + O_2 \rightarrow Mn_2O_3 + Fe_2O_3$ 。如果预烧降温过快、预烧温度过高或者预烧时间过长等, $MnFe_2O_4$ 含量太多, 此反应导致烧结升温过程中生坯体积剧烈变化产生裂纹。

如果 Fe_2O_3 的含量超过 $50\text{mol}\%$, 则需要多余的 Fe 以 Fe^{2+} 的形式存在, 则烧结过程会发生下式的反应, 放出氧气。



将预烧料中的 Mn 写为 $xMnO \cdot yMn_3O_4$ ($x+3y=a$) 其中的 Mn_3O_4 在烧结过程中会发生下式的反应, 放出氧气。



在空气中 Fe^{3+} 变为 Fe^{2+} 的温度较高, 接近 1400°C , 在此温度下, Fe^{3+} 的还原过程放出的氧气会因为固相反应的反应接触面增大、液相的存在等被封闭在坯件内形成闭气孔。如果降低周围氧分压, Fe^{3+} 的还原温度可以降低至 1000°C 左右, 故在此温度下控制烧结氧分压至 1% 甚至更低, 可以降低 Fe^{3+} 的还原反应温度, 降低闭气孔产生几率, 提升烧结密度。

如图 2, 低温时, 铁氧体颗粒间的反应区域比较小, 颗粒间留有供氧气排出的三维网络通道, 但是随着温度升高, 反应区域增加, 这些通道就开始缩小甚至消失, 导致氧气排出困难, 形成闭气孔。

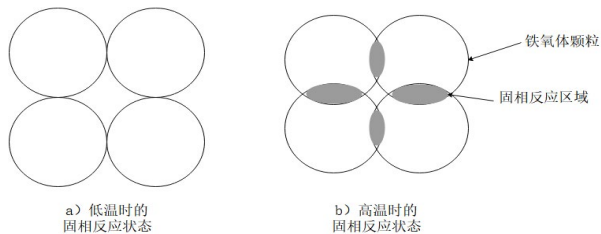


图 2 不同温度固相反应区域示意图

Mn^{3+} 变为 Mn^{2+} 的温度在空气中大约为 $850 \sim 1000^\circ\text{C}$ 。基于同样原理, 在此温度区间降低烧结氧分压有利于氧气排除, 提升烧结密度。

3 致密化的有益效果

1) 致密化对 Bs 的影响

日本 TDK 公司在 PC90 的技术报告^[4]中给出如下关系式:

$$Bs(T) = Bs(0)(\rho/\rho_l)(1 - T/T_c)^a$$

其中, a 为常数; $Bs(0)$ 为 0K 时的饱和磁通密度; ρ 、 ρ_l 分别为烧结体实际密度和理论密度; T_c 为居里温度。由此可见, 烧结体的实际密度与材料 Bs 成正比, 而降低气孔率能够提升烧结体密度, 进而提升材料 Bs 。

2) 致密化对损耗的影响

铁氧体总的功率损耗 $P = P_e + P_h + P_c$, 其中 P_e 为涡流损耗, P_h 为磁滞损耗, P_c 为剩余损耗。

磁滞损耗的大小是由铁氧体的化学组成和微观结构决定的。良好的微观结构包括均匀的晶粒尺寸分布、尽可能少的气孔体积和孔率等。通过致密化烧结, 降低排氧温度, 提升排氧效率, 可以降低气孔率。同时致密化烧结可以降低烧结温度, 减少高温烧结造成的晶粒异常生长的几率, 可以提升晶粒均匀性。因此, 致密化可以明显改善磁滞损耗。

剩余损耗是指在铁氧体材料的总磁损耗中, 除磁滞损耗、涡流损耗以外的所有其他损耗。剩余损耗主要来自磁后效^[5], 即磁化过程(包括畴壁位移及磁化转动过程)的时间效应。在低频弱场下, 剩余损耗主要是磁后效损耗。磁后效根据其机理可分为扩散磁后效和热起伏磁后效。其中的扩散磁后效损耗是由电子、空穴和离子扩散造成的, 从防止扩散考虑, 必须控制 Fe^{2+} 的含量, 破坏提供它扩散的重要条件——空位参与作用即控制空位数。气孔是空位源, 减少空位可以降低磁后效损耗; 避免过高温烧结以减少离子逸出和空位浓度, 亦可以减小磁后效。致密化烧结利于气孔的减少和烧结温度的降低, 也可以改善剩余损耗。

3) 致密化对其他磁特性的影响^[3]

起始磁导率 μ_i 的大小, 取决于材料磁化的难易程度。磁化易, 则 μ_i 就高。对于可逆畴壁位移的阻滞主要来源于气孔、不均匀内应力等; 可逆磁化矢量转动的阻滞主要来源于磁晶各向异性、内应力, 由气孔、另相在晶界处引起的退磁场等。可见, 气孔率、晶粒均匀性等对 μ_i 也有至关重要的影响。同时, 晶粒均匀一致, 气孔少而分散的结构, μ_i 的温度稳定性好。

4 放氧量计算

富铁铁氧体配方的分子式如式 1, 设铁氧体配方比例为 $\text{Fe}_2\text{O}_3=d\text{mol}\%$; $\text{ZnO}=e\text{mol}\%$; $\text{MnO}=f\text{mol}\%$ 。 $d+e+f=1$, 则有:

$$\frac{a}{a+b+c+2} = \frac{f}{2d+e+f};$$

$$\frac{b}{a+b+c+2} = \frac{e}{2d+e+f};$$

$$\frac{c+2}{a+b+c+2} = \frac{2d}{2d+e+f};$$

$$\frac{a}{3} = \frac{f}{d+1}; \quad (2)$$

$$\frac{b}{3} = \frac{e}{d+1}; \quad (3)$$

$$\frac{c+2}{3} = \frac{2d}{d+1}; \quad (4)$$

根据上式, 容易计算出某个配方的实际分子式。根据铁氧体分子式, 1mol 铁氧体有氧元素对应配方 Fe 的放氧元素为 $\frac{1}{2}$ cmol, Mn 的放氧元素为 $\frac{1}{2}$ amol (假设 Mn 全部以 Mn^{3+} 存在, 因为预烧生成的 MnO 在烧结前期被

氧化)。故, 1mol 材料的实际放氧总量为 $\frac{1}{2}(a+c)$ mol。以 O_2 计为:

$$\frac{1}{4}(a+c) \text{ mol/1mol} \quad (5)$$

根据式 5 即可计算除锰锌铁氧体的总氧气放出量。

5 致密化烧结方法

为了降低烧结升温阶段的氧含量, 通常采用的方法有真空烧结法、气体置换法、抽气充气法以及还原法等。

真空烧结法是指在需要致密化烧结的温度段, 对炉体内持续抽真空, 维持炉体内持续低氧分压, 达到致密化烧结的目的。气体置换法是指向炉内充入惰性气体如氮气等冲淡炉内氧气浓度, 并从另外的接口将炉体内气体排出, 持续维持窑炉压力稳定为微正压或者常压, 随着废气的持续置换和排出, 炉体内氧含量会持续下降。抽气充气法是指先对烧结炉进行单向抽气操作, 待真空度达到一定程度后停止抽气并充入惰性气体使炉压维持正压, 经过若干次上述操作循环达到降低氧含量的目的。还原法是指在锰锌铁氧体粉料中加入还原性物质或者在烧结升温段充入还原性气体如氢气等中和炉内产生的氧气。上述方法的对比如下表 1。

目前, 锰锌铁氧体烧结一般采用钟罩炉或者气氛推板炉烧结等进行烧结。通常这些设备多采用气体置换法进行致密化烧结。这种方法的致密化效果对产品的装载量、堆叠方式等都较为敏感, 尤其是大型钟罩炉同一时刻不同部位的放氧量都呈现极大的复杂性, 同时由于 Fe^{2+} 的生成速率和温度取决于当时炉内的氧分压, 最终使得产品的致密化工艺对产品的性能影响目前的结论多倾向于经验性。做工艺条件制定时, 一般需要确定窑炉、确定大概的产品类

表 1 致密化烧结方法对比

	真空烧结法	气体置换法	抽气充气法	还原法
置换效率	高	高	低	高
成本	低	高	低	低
设备复杂程度	需要炉体耐压设计, 设备复杂	常规炉体设计即可, 设备设计简单	需要炉体耐压设计, 设备复杂	设备安全性设计复杂
安全性	中	高	中	低
优点	效率高、成本低	效率高, 设备设计简单	氮气用量少, 成本低	化学反应效率高, 成本低
缺点	设备复杂, 推板炉难以实施	氮气消耗量大, 气体加热导致能耗高, 成本高	设备复杂, 效率低	还原性气体存在安全风险, 设备复杂程度高

型和装载量以及堆叠方式,才能保证工艺的可重复性。同时,采用推板炉致密化烧结工艺,在同一时刻、同一烧结区域的温度和气氛情况都相对更均匀,但由于致密化需要极低的氧含量(一般为1%以下,尽可能低),但是致密化前气氛一般为空气,而致密化后的氧分压一般为3~10%之间,采用严格的致密化烧结工艺就要求窑炉在同一时刻不同烧结区域的氧含量差别要很大,事实上这样的窑炉设计较为复杂和困难。因此,目前推板炉的致密化烧结效果不理想,工艺还处于探索阶段。

6 结论

1) 致密化烧结可以提升铁氧体烧结体密度,减少气孔率,降低烧结温度,使得烧结体晶粒尺寸更均匀。良好的致密化烧结工艺可以提升烧结体Bs,降低功率损耗,提升磁导率,明显改善材料性能。

2) 对分子式Mn2+Zn2+Fe2+Fe3+O4-为的锰锌铁氧体,其烧结放氧总量为1/4(a+c) mol/mol。通过对烧结放氧量的计算,结合气体置换效率的数值计算,可以预测烧结

过程所需的氮气总量的最小值,为铁氧体窑炉设计和烧结曲线设计提供参考。

3) 致密化烧结方法中,氮气置换法最为常见,但实际工艺制定较为复杂和依赖于经验总结。

参考文献

- [1] 野口伸,高野秀一,小汤原德和. 高温で高い磁束密度を有するMn-Znフェライトの開発[J]. Hitachi metals technical review, 2005, 21.
[2] 朱佳盛,徐辉宇. 预烧工艺对锰锌铁氧体粉料磁化度的影响[J]. 磁性材料及器件, 2017, 48(04):38-42.
[3] 许英华,李玉泉,阮海琼,等. 锰锌铁氧体裂纹的研究[C]//第三届全国高性能软磁材料及其应用研讨会. 2007.
[4] Kenya Takagawa. Effects of Ferrite Material PC90 and Application Products[EB/OL].
[5] 黄爱萍. 锰锌铁氧体损耗、磁导率和阻抗特性及制备技术研究[D]. 华中科技大学, 2006.

上接154页

Table 1: Material parameters for ferrite cores. Columns include core type (e.g., 63, 71), material type (e.g., MnZn, NiZn), and various magnetic parameters (Bs, Hc, etc.) across different operating conditions.

Technical notes and specifications regarding the material parameters, including core loss density, operating temperature ranges, and measurement conditions.

对于专业设计磁性元件,不仅需要电气专业知识和材料特性应用。同时还需借鉴有益的新产品和新工艺,多参加一些同行技术研讨会和材料技术学习会。只有在实践不断积累和总结,在理论更加丰富结合起来,一定能设计满足安规要求性价比较高磁性元器件产品出来。

上接159页

[5] Chen W, Huang X, Zheng J. Improved winding loss theoretical calculation of magnetic component with air-gap[C]// International Power Electronics & Motion Control Conference. IEEE, 2012.

[6] Hu J, Sullivan C R. Optimization of shapes for round-wire high-frequency gapped-inductor windings[C]// Industry Applications Conference, 1998. Thirty-Third IAS Annual Meeting. The 1998 IEEE. IEEE, 1998.