

浅谈MnZn铁氧体的发展现状

蔡文博, 熊家才

东莞铭普光磁股份有限公司

摘要: 本文对使用最广泛的MnZn铁氧体的应用、配方、添加剂、生产工艺、发展现状等方面综合介绍了国内外对MnZn铁氧体材料的发展现状。通过不同的配方、添加不同的添加剂和使用不同的制备工艺可以获得性能不同的MnZn铁氧体。为了满足电子元器件的发展需求, 今后MnZn铁氧体的发展趋势主要向着高频低功耗、高磁导率、高温高饱、磁通密度和小型化、片式的贴片磁性元器件方向发展。

关键词: MnZn铁氧体, 发展趋势, 电子元器件

Abstract: In this paper, the application, formulation, additive, production technology and development status of the most widely used MnZn ferrite materials are comprehensively introduced. MnZn ferrite with different properties can be obtained by different formulations, adding different additives and using different preparation techniques. In order to meet the development requirements of electronic components, MnZn ferrites will mainly develop towards high-frequency, low power consumption, high permeability, high temperature, high saturation, magnetic flux density and miniaturized, chip attached magnetic components in the future.

Keywords: MnZn ferrite, Development trend, Electronic components

引言

由于 MnZn 铁氧体具有丰富的磁性特性, 例如, 高饱和磁感应强度 (B_s)、高磁导率 (μ)、高电阻率 (ρ)、低损耗 (P_{cv}) 等, 从而被广泛应用于各种电子元器件中, 例如, 功率变压器、脉冲宽带变压器、扼流线圈、传感器和磁偏转装置等。同时, 由于通讯、计算机网络等电子信息产业的快速发展, 电子仪器、设备的体积趋于小型化, 对高密度化、轻量化、薄型化的高性能电子元器件的需求量大幅度增长, 使得高性能 MnZn 铁氧体材料的需求量与日俱增。对高性能 MnZn 铁氧体材料的开发仍然具有很大的前景。根据电子元器件的使用条件和性能的要求, 可以通过调整配方和使用不同的工艺制备相应的 MnZn 铁氧体材料。在今后一段时间, 国内外对 MnZn 铁氧体材料的开发主要集中在频率、低损耗、高磁导率、高饱和磁感应强度等方向。本文主要根据 MnZn 铁氧体的应用, 配方、制备工艺以及它的发展趋势做了一定的综合介绍。

1 MnZn 铁氧体的生产现状与应用

1.1 MnZn 铁氧体的生产现状

在全球生产软磁铁氧体材料的公司主要分布在日本

和中国, 其中, 日本一直以技术领先, 典型企业为 TDK、FDK; 而中国的产量最大, 从事软磁铁氧体生产的公司有 200 家左右, 在 2018 年中国生产的软磁铁氧体的产量占全球产量的 80%, 典型企业有东磁、天通、风华高科等。国内外典型企业生产软磁铁氧体的现状如表 1 所示。在软磁铁氧体中, MnZn 铁氧体属于尖晶石型软磁铁氧体, 它在软磁铁氧体中产量最大和应用最广泛, 图 1 为国内各种软磁铁氧体在软磁铁氧体中的比例, 从图中可以看出 MnZn 铁氧体的产量占软磁铁氧体产量的比例高达 70%。

表 1. 国内外典型企业生产软磁铁氧体的现状

| 国家/地区 | 企业 | 主营业务/产品 |
|-------|---------------------|---------------------------------|
| 日本 | TDK | 铁氧体和配件、EMC组件、磁铁等 |
| | FDK | 铁氧体、EMC组件、变压器/轮流线圈等 |
| 中国台湾 | 越峰电子 | 磁性材料、磁铁芯、相关的线圈骨架与扣环配件以及抑制电感干扰产品 |
| 欧美 | Vacuumschmelze GmbH | 高性能磁性材料及器件 |
| | Magnetics | 美国电子行业中提供元件和材料的供应商 |
| 中国大陆 | 横店东磁 | 磁性材料系列产品、太阳能光伏系列产品和新能源动力电池等 |
| | 天通股份 | 磁性材料、LED晶体材料和光伏电池组件 |

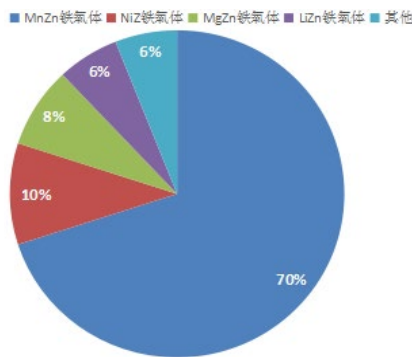


图1 各种软磁铁氧体材料的比例

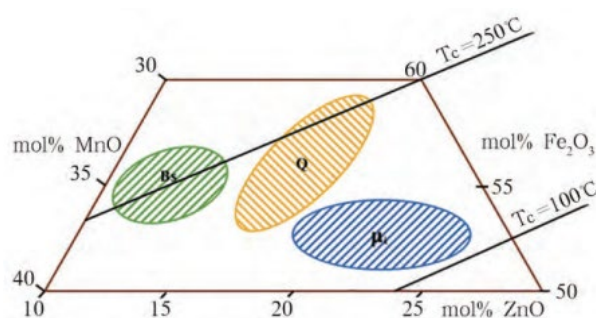


图2 Mn-Zn铁氧体各项参数最佳性能主配方配比

1.2 MnZn 铁氧体的应用

MnZn 铁氧体的应用很广泛, 目前已经制成各种电源, 变压器, 滤波器和天线磁芯等, 广泛的应用在各种通讯设备、计算机设备、电子设备和电子仪表; 雷达、导航及电子自控系统等军用领域; 各种电视机、光碟、洗衣机和各种电子游戏机等家用电器。

随着电子技术、计算机技术、通信技术的迅速发展, 对电子元器件的需求向小型化、片式化、高频化、高性能、低损耗等方向发展。软磁铁氧体作为电感、变压器等的主要组成部分, 相应的也需要提高和改善。目前, 在信息产业中, MnZn 铁氧体中的高磁导率铁氧体以及高频功率铁氧体的使用量最大, 它们占软磁铁氧体材料的比例高达60%。高磁导率铁氧体材料主要应用在计算机网卡、局域网隔变压器、输入滤波器、电流互感器、音频变压器、脉冲变压器以及各种微型抗EMI元件等。高频 MnZn 功率铁氧体主要应用在各种微型的开关电源中以及显示器中的回扫变压器。

2 MnZn 铁氧体材料的配方与添加剂

2.1 配方

实践和理论证明, 配方决定了 MnZn 铁氧体材料的性能, 成分微小的变化都会引起性能发生明显变化。MnZn 铁氧体材料的配方是根据元器件在不同应用环境下对电磁特性参数的要求来设计。Mn-Zn 铁氧体各项参数最佳性能主配方配比如图2所示。从图中可以发现, Mn-Zn 铁氧体的高饱和磁通密度、低损耗和高磁导率最佳区域不同, 从而可以根据元器件的使用条件设计相应的配方。

2.2 添加剂

添加剂对 MnZn 铁氧体的性能影响很大, 在确定的配方和工艺调节下, 添加剂可以显著影响材料的显微结构、晶界组成、离子价态, 从而达到人为地控制磁性能。添加剂的作用主要有矿化、助熔、阻止晶粒长大和改善电磁性能。根据添加剂的作用将其分为三类: 第一类添加剂容易在晶界发生偏聚, 从而影响晶界的电阻率, 如 CaO、SiO₂ 等; 第二类添加剂影响材料的微观结构从而降低材料的损耗和提高初始磁导率, 如 V₂O₅、P₂O₅、MoO₃、Bi₂O₃、K₂CO₃; 第三类添加剂不仅富集于晶界, 而且可以固溶于尖晶石结构中, 影响材料性能, TiO₂、ZrO₂、Co₂O₃、Nb₂O₅、SnO₂ 等。部分 MnZn 铁氧体的研究配方及添加剂如表2所示。

表2. 部分 MnZn 铁氧体的研究配方及添加剂

| 类型 | Fe ₂ O ₃ | MnO | ZnO | 掺入杂质 |
|------------|--------------------------------|-------------------------------------|------|---|
| 高磁导率 | 52.8 | 24.2 | 23 | |
| 高磁导率低功耗 | 53.8 | 33.2 | 13 | |
| 高频宽温低功耗 | 52.8 | 36.5 (MnCO ₃) | 10.7 | SiO ₂ , TiO ₂ , CaCO ₃ |
| 高温高Bs(低功耗) | 55 | 41(Mn ₃ O ₄) | 4 | SiO ₂ , TiO ₂ , CaCO ₃ |
| 高磁导率 | 52 | 26 | 22 | SnO ₂ |

3 软磁铁氧体的制备工艺

软磁铁氧体材料的制备目前主要有氧化物法、化学共沉淀法、盐类热分解法、溶剂蒸法、金属纯盐水解法、溶胶-凝胶法以及溶盐合成法等, 目前国内外工业生产中主要以氧化物法制备 MnZn 铁氧体为主。氧化物法是用适当组分的金属氧化物粉(或相应的金属碳酸盐等)机械混合, 通过预烧、粉碎后获得铁氧体粉料, 是从陶瓷制造工艺中引进过来的。

氧化物法制备 MnZn 铁氧体主要以 Fe_2O_3 、 Mn_3O_4 (或 $MnCO_3$) 和 ZnO 为原料, 经过机械混合、低温预烧制得活性较高的铁氧体粉料, 掺入微量添加剂后, 再经高温加热使其发生固相反应, 离子或者原子经热扩散参与反应生成新的固溶体, 从而最终制备出 MnZn 铁氧体, 制备工艺如图 3 所示。

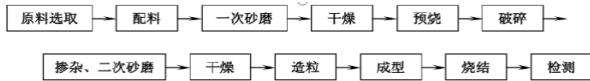


图 3 氧化物法制备 MnZn 铁氧体的制备工艺

溶胶 - 凝胶法是最近发展起来的在低温烧结下合成致密微球体磁性材料的一种方法。溶胶 - 凝胶法制备工艺简单容易控制, 预烧温度 ($750^{\circ}C$) 比临界预烧温度 ($1020^{\circ}C$) 低得多, 得到的产品化学均匀性相对高, 使用溶胶 - 凝胶法制备 MnZn 铁氧体的工艺过程如图 4 所示。使用溶胶 - 凝胶法得到 MnZn 铁氧体磁芯的性能很接近日本 TDK 公司生产的 PC50 的性能指标。

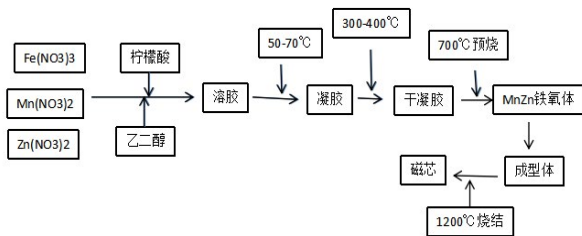


图 4 溶胶 - 凝胶法得到 MnZn 铁氧体磁芯的制备工艺

4 MnZn 铁氧体的发展现状

随着科学技术的不断发展, MnZn 铁氧体的磁性已经得到了很大程度的提高与改善。最初 MnZn 铁氧体材料主要应用在 1MHz 以下的低频率范围内, 现在已经研发出了部分新材料可以应用在 0.5-3MHz 频率范围内。目前, 国外在实验室中制备的 MnZn 铁氧体材料的磁导率 (μ_i) 高达 40000, 工业中生产的高磁导率材料的 μ_i 值已经达到 15000-18000。国内生产的功率铁氧体的性能只相当于日本 TDK 公司产品的 PC30 和 PC40 牌号; 高磁导率铁氧体的 μ_i 值约为 7000 ~ 10000; 只有极少数的公司可以批量生产 PC44 牌号的功率铁氧体和 μ_i 值在 10000 以

上的高磁导率铁氧体。国内外对 MnZn 铁氧体材料的研究将会朝着高磁导率、高频、低损耗、高居里温度、高磁通密度、低矫顽力等方向发展。下面主要介绍高频率低损耗、高磁导率以及高温高饱和磁通密度三个方向的发展现状。

(1) 向高频率低损耗方向发展:

随着电子技术的不断发展, 对磁芯变压器的工作频率范围不断提出了更高的要求, 使其向着高频低损耗方向发展, 从而满足对电子器件小型化、片式化的需求。1989 年日本 TDK 公司率先推出了 PC50 高频 MnZn 功率铁氧体材料, 它的使用频率可以达到 1MHz, 在 $80 \sim 100^{\circ}C$ 、 $f = 500kHz$ 、 $B_m = 50mT$ 的条件下, 磁芯损耗已经达到 $80 \sim 100kW/m^3$ 的水平, 满足了开关电源进一步对轻、小、薄的需求, 从而成为今后功率铁氧体材料发展的方向。随后, 世界各国相继推出了自己的高频低损耗 MnZn 功率铁氧体材料, 例如, 德国 Epcos 公司在 2002 年推出了新 N49 材料, 在 $f = 500kHz$ 、 $B_m = 50mT$ 条件下的功率损耗已经达到了 $40 \sim 60kW/m^3$ 比 PC50 还低; 荷兰 Ferroxcube 公司继推出了使用频率可以达到 3MHz 的 3F4 材料和使用频率可以达到 4MHz 的 3F5 材料。在国内, 电子科技大学在 2000 年首先得到了性能与 TDK 公司生产的 PC50 相近的铁氧体。在 2006-2009 期间, 制备出可以应用在 1 ~ 3MHz 下的宽温低损耗锰锌铁氧体材料。然而, 国内的高频 MnZn 铁氧体的生产还处于日本 TDK 公司 PC40 材料阶段, 应用频率小于 500kHz, 只有少数企业能够批量生产应用频率为 500kHz ~ 1MHz 的功率铁氧体材料。表 3 为国内外几种典型的高频低功耗铁氧体材料的性能参数。

表 3. 国内外几种典型的高频低功耗铁氧体材料的性能参数

| 材料名称 | PC 50 | 3F4 | 7H10 | DMR50B | FBT | |
|----------------------|--------------------------|---------|------|--------|------|-----|
| 所属公司 | TDK | Philips | FDK | 东磁 | 精研 | |
| 起始磁导率 ± 20% | 1400 | 900 | 1500 | 1300 | 1500 | |
| P_{ev} kW/m^3 | 500kHz 50mT | 25°C | 130 | | | |
| | | 60°C | 80 | | 100 | |
| | | 80°C | | | 80 | |
| | | 100°C | 80 | | 100 | 150 |
| | 1MHz, 30mT (100°C) | | | 200 | 180 | 250 |
| B s/mT | 25°C | 470 | 350 | 480 | 510 | |
| 居里温度 T_c (°C) | 230 | 220 | 200 | 240 | 280 | |

(2) 向高磁导率方向发展 :

随着信息产业的快速发展,普通软磁铁氧体已经不能满足新兴的信息网络技术的需求,高磁导率材料成为许多新兴的IT技术不可缺少的组成部分。另外,由于电子技术的广泛应用,特别是数字电路和开关电源应用的普及,电磁干扰问题日趋严重。高磁导率软磁铁氧体磁芯能有效地吸收电磁干扰信号,从而达到抗电磁场干扰的目的。目前,国外在实验室中制备的MnZn铁氧体材料的磁导率(μ_i)高达40000,工业中生产的高磁导率材料的 μ_i 值已经达到15000-18000。国内生产的高磁导率铁氧体的 μ_i 值约为7000~10000;只有极少数的公司可以批量生产 μ_i 值在10000以上的高磁导率铁氧体。表4为国内东磁公司推出的高磁导率MnZn铁氧体材料的牌号与性能。

(3) 向高饱和和磁通密度方向发展 :

随着电动汽车的快速发展,要求有大量的高温高Bs

铁氧体材料。2003年,日本FDK公司推出的4H系列Mn-Zn铁氧体在高温条件下具有高饱和和磁通密度。例如,4H45和4H47材料在100℃条件下具有很大的饱和和磁通密度,它们的值分别为450mT和470mT。2004年日本TDK公司推出的PC90材料的饱和磁化强度与4H45和4H47相当,在100℃条件下的值为450mT。除了日本外,其他国家在高温高饱和和磁通密度铁氧体材料的开发中也做出巨大的贡献,例如,德国Epcos公司推出的N45材料,在100℃条件下的饱和磁通密度值为435mT,在室温下的饱和磁通密度值高达550mT。日本和其他国家推出的高温高饱和和磁通密度铁氧体材料如表所示。我国在高温高饱和和磁通密度MnZn铁氧体材料的开发还比较欠缺,目前只有天通、东磁、中国台湾的ACME等一些大型企业才能生产高温高饱和和磁通密度MnZn铁氧体材料。表5-7为国内外主要公司所推出的高温高饱和和磁通密度软磁铁氧体材料。

表4. 东磁公司推出的高磁导率MnZn铁氧体材料的牌号与性能

| 材料牌号 | | R5K | R7K | R10K | R10KZ | R12K | R15K |
|------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|-----------|--|-----------|-----------|
| 初始磁导率 μ_i | 10kHz $B < 0.25\text{mT}$ 25℃ | 5000±25% | 7000±25% | 10000±30% | 10000±30% (10kHz)/ >9000 (200kHz) | 12000±30% | 15000±30% |
| 饱和磁通密度 $B_s(\text{mT})$ | 50Hz 1194A/m 25℃ | 430 | 420 | 400 | 380 | 380 | 360 |
| 剩磁 $B_r(\text{mT})$ | | 140 | 110 | 100 | 60 | 100 | 100 |
| 矫顽力 H_c (A/m) | | 8 | 7 | 6.5 | 5 | 6 | 5 |
| 居里温度 $T_c(^\circ\text{C})$ | | ≥140 | ≥125 | ≥120 | ≥120 | ≥110 | ≥120 |
| 密度 $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ | | 4.85 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 |

表5. 日本主要公司推出的高温高饱和和磁通密度铁氧体材料

| 生产厂家 | | TDK | FDK | | | | | JFE | TOKIN | | |
|--|------|------|------|-------|------|-------|------|-----|-------|------|------|
| 材料牌号 | | PC90 | 4H45 | 4H45S | 4H47 | 4H47S | 6H45 | MSS | MB1H | BH3 | BH7 |
| 初始磁导率 μ_i (10 KHz, $B < 0.25\text{mT}$) | 25℃ | 2200 | 2000 | 2300 | 1200 | 1400 | 2400 | | 1600 | 1800 | 1600 |
| 饱和磁通密度 B_s/mT ($H=1194 \text{ A/m}$) | 25℃ | 540 | 520 | 545 | 530 | 530 | 530 | 580 | 540 | 540 | 600 |
| | 100℃ | 450 | 450 | 450 | 470 | 465 | 430 | 490 | 460 | 440 | 490 |
| 剩磁 B_r/mT ($H=1194 \text{ A/m}$) | 25℃ | 170 | 130 | 150 | | 250 | | | 300 | | 185 |
| | 100℃ | 60 | | | | | 105 | | 80 | | 220 |
| 矫顽力 $H_c/(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$ ($H=1194 \text{ A/m}$) | 25℃ | 13 | 13 | 13 | | 15 | 9 | | 16.1 | | 17 |
| | 100℃ | 6.5 | | | | | | | | | |
| 功率损耗 $P_{cv}/(\text{KW} \cdot \text{m}^{-3})$ (100Kz, 200 mT) | 25℃ | 680 | | 730 | | 850 | 580 | | 980 | | 1250 |
| | 100℃ | 320 | 450 | 320 | 470 | 400 | 270 | 850 | 380 | 370 | 1350 |
| 电阻率 $\rho/(\Omega \cdot \text{m})$ | 25℃ | 4 | 2 | 2 | | 2 | 5 | | 6 | | |
| 居里温度 $T_c/^\circ\text{C}$ | | >250 | >230 | >250 | | >250 | >200 | | >300 | | >350 |
| 密度 $d/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | | 4.9 | 4.9 | 4.9 | | 4.9 | 4.9 | | | | 4.9 |

表 6. 其他国家主要公司推出的高温高饱和磁通密度铁氧体材料

| 生产厂家 | 材料牌号 | FERROXCUBE | | | | | | EPCOS | | TODA-ISU | |
|---|-------|------------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|----------|------|
| | | 3C92 | 3C92A | 3C95F | 3C95A | 3C97 | 3C98 | N92 | N45 | BN14 | BM20 |
| 初始磁导率 μ_i (10 KHz, B<0.25mT) | 25°C | 1500 | 1800 | 3000 | 3300 | 3000 | 2500 | 1500 | 3800 | 1600 | 2000 |
| 饱和磁通密度 B_s /mT (H=1194 A/m) | 25°C | 540 | 570 | 550 | 550 | 500 | 530 | 500 | 550 | 530 | 560 |
| | 100°C | 450 | 480 | 430 | 430 | 440 | 440 | 440 | 435 | 440 | 470 |
| 剩磁 B_r /mT (H=1194 A/m) | 25°C | | | | | | | | | 100 | 120 |
| | 100°C | | | | | | | | | | |
| 矫顽力 H_c /(A·m ⁻¹) (H=1194 A/m) | 25°C | | | | | | | 24 | 15 | 14 | 16 |
| | 100°C | | | | | | | 13 | 21 | 6 | 10 |
| 功率损耗 P_{cv} /(KW·m ⁻³) (100Kz, 200 mT) | 25°C | | | 220 | 300 | | | | | | |
| | 100°C | 350 | 300 | 250 | 290 | 300 | 250 | 410 | | 400 | 380 |
| 电阻率 ρ / ($\Omega \cdot m$) | 25°C | | | 10 | 10 | 8 | 5 | 8 | 11 | 6 | 7 |
| 居里温度 T_c /°C | | | ≥280 | 210 | ≥220 | >230 | >240 | >280 | >255 | >290 | >310 |
| 密度 d /(g·cm ⁻³) | | | 4.9 | 4.85 | 4.85 | 4.5 | 4.8 | 4.85 | 4.9 | 4.9 | 4.9 |

表 7. 国内主要公司推出的高温高饱和磁通密度铁氧体材料

| 生产厂家 | 材料牌号 | 天通 TDG | | | | 东磁 DMEGC | | | 贵州 正业 | 国石 GUOAIH |
|---|-------|-----------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|----------|--------------|
| | | TP4E | TPB12 | TPB16 | TPB22 | DMR24 | DMR28 | DMR90 | ZY90 | GP90 |
| 初始磁导率 μ_i (10 KHz, B<0.25mT) | 25°C | | | | | 2000 | 2000 | 2200 | 2200 | 2200 |
| 饱和磁通密度 B_s /mT (H=1194 A/m) | 25°C | 510 | 560 | 590 | 540 | 540 | 600 | 540 | 540 | 540 |
| | 100°C | 440 | 475 | 480 | 450 | 460 | 490 | 450 | 450 | 450 |
| 剩磁 B_r /mT (H=1194 A/m) | 25°C | 210 | 250 | 150 | 180 | 180 | 150 | 220 | | 170 |
| | 100°C | 70 | 100 | 250 | 70 | 65 | 250 | 110 | | 60 |
| 矫顽力 H_c /(A·m ⁻¹) (H=1194 A/m) | 25°C | 24 | 20 | 35 | 14 | 13 | 19 | 21 | | 13 |
| | 100°C | 13 | 10 | 30 | 7 | 11 | 18 | 13 | | 6.5 |
| 功率损耗 P_{cv} /(KW·m ⁻³) (100Kz, 200 mT) | 25°C | 1000 | 1100 | 280 | 700 | 750 | 200 | 750 | | 700 |
| | 100°C | 480 | 500 | 470 | 320 | 445 | 330 | 370 | 340 | 340 |
| 电阻率 ρ / ($\Omega \cdot m$) | 25°C | 3 | 6 | 5 | 4 | 8 | | 6 | | 4 |
| 居里温度 T_c /°C | | >280 | >280 | >280 | ≥255 | >280 | >300 | >280 | | >250 |
| 密度 d /(g·cm ⁻³) | | 4.8 | 4.9 | 4.8 | 4.8 | 4.9 | 4.9 | 4.85 | 4.9 | 4.9 |

5 总结

MnZn 铁氧体在经过几十年的发展,虽然在制造理论和工艺方面都已经很成熟,但是,随着科学技术的不断发展,电子器件对 MnZn 铁氧体材料的性能也提出了更高的标准和要求,如元器件的小型化、片式化、高频化、高性能、低损耗等,从而推动 MnZn 铁氧体材料的进一步研究。通过使用不同的制备工艺,添加不同的添加剂等方法来制备可以满足市场需求的 MnZn 铁氧体材料。在今后一段时期内,国内外对 MnZn 铁氧体材料的发展重点是高频低功耗、高磁导率材料、高温高饱和磁通密度和小型化、片式化的表面贴装元件。

参考文献

[1] 关小蓉, 张剑光, 朱春城, 等. 锰锌, 镍锌铁氧体的研究现状

状及最新进展 [J]. 材料导报, 2006, 020(012):109-112.

- [2] 程戎, 雷国莉, 王凌峰, 等. 高温高饱和磁通密度软磁铁氧体研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2018, 054(012):1-6.
- [3] 彭龙, 张怀武. 我国软磁铁氧体产业发展与未来 [J]. 新材料产业 (1):38-41.
- [4] 翁兴园. 我国软磁铁氧体材料与器件产业现状与发展趋势 [J]. 新材料产业, 2017(8):23-28.
- [5] 李栓强. 软磁铁氧体材料的发展及应用 [J]. 陶瓷, 2013, 000(007):14-15.
- [6] 李乐中, 兰中文, 余忠, 等. MnZn 功率铁氧体的研究进展及发展趋势 [J]. 材料导报, 2008, 22(002):93-96.
- [7] 东磁 MnZn 铁氧体材料主要应用
- [8] 王自敏. 软磁铁氧体生产工艺与控制技术 [M]. 化学工业出版社, 2013.
- [9] 《中国磁性材料行业市场前瞻与投资战略规划分析报告》