

钴掺杂对应力敏感性的影响

黄浪, 邢冰冰, 王鸿健

天通凯立科技有限公司, 海宁 314412

摘要: 采用传统氧化物制备软磁MnZn铁氧体材料, 并研究钴掺杂对其电磁性能、应力敏感性的影响。结果表明, 适量的钴掺杂可以提高起始磁导率, 并且能够得到晶粒大小均匀、气孔少、应力敏感性低的显微结构。

关键词: MnZn铁氧体材料, 显微结构, 应力敏感性, 钴掺杂

Effect of Cobalt Doping on Stress Sensitivity

HUANG Lang, XING Bingbing, WANG Hongjian

Tiantong Kaili Technology Co., Ltd. Haining 314412

Abstract: Soft magnetic MnZn ferrite materials were prepared by traditional oxides, and the effects of cobalt doping on its electromagnetic properties and stress sensitivity were investigated. The results show that an appropriate amount of cobalt doping can improve the initial permeability, and can obtain a microstructure with uniform grain size, fewer pores, and low stress sensitivity.

Keywords: MnZn ferrite material, microstructure, stress sensitivity, cobalt doping

1 引言

信息产业的高速发展促进了功率电子器件朝着小型化、高频化的方向发展, 以网络服务的数据中心为例, 为实现通讯设备小型化、高效化必先将电源中的功率半导体开关、变压器、电感器等实现小型化、高频化^[1], 因此对功率电子器件的核心材料—软磁铁氧体性能提出了更高的要求。软磁铁氧体烧结时产生的残余应力以及在实际应用中磁致伸缩现象带来的应力, 都会对铁氧体的起始磁导率 μ_i 、功率损耗 P_c 和饱和磁感应强度 B_s 等参数产生影响。随着工作频率的提高, 应力敏感导致的磁性能恶化会变的更加严重。

由于材料的磁致伸缩效应, 软磁铁氧体在工作时会随励磁和退磁产生周期性的形变, 这种形变会与封装部件之间产生相互挤压, 从而产生应力。降低磁致伸缩系数 λ 是从根源上降低应力敏感性的有效方法。从材料的角度, 可以从优化主配方、添加剂以及烧结工艺等几个方面减小磁芯的磁致伸缩系数, 来改善软磁铁氧体的应力敏感性。(1) 优化主配方: 席国喜等^[2]研究了非正分的CoZn铁氧体

的制备及磁性能和磁致伸缩性能。在主相中由于非磁性的 Zn^{2+} 对磁性离子 Co^{2+} 的取代, 导致了主相中具有强磁晶各向异性常数 K_1 的 Co^{2+} 离子数目减少, 因此体系 K_1 降低。随着 Zn^{2+} 含量的增加, 饱和磁致伸缩系数 λ_s 减小。(2) 调节掺杂含量: 除了通过调节主配方来降低磁致伸缩系数 λ , 部分添加剂也会影响软磁铁氧体的应力敏感性。通过调整主配方中的ZnO含量以及 Co_3O_4 , SiO_2 , Nb_2O_5 等各种添加剂的含量可以降低软磁铁氧体的饱和磁致伸缩系数 λ_s , 从而降低其应力敏感性。(3) 改善制备工艺: 软磁铁氧体的微观结构, 例如晶粒尺寸、晶界的形貌和化学性质、空隙等, 对其应力敏感性也有很大的影响, 因此可以通过优化烧结条件等制备工艺调控材料的微观结构, 以改善其应力敏感性^[3]。

本实验通过加入钴掺杂, 研究外加压力下, 不同钴掺杂含量对应力敏感性的影响。

2 实验设计

本次实验保证只有钴掺杂含量不同作为唯一变量, 主

成分包括 Fe_2O_3 : 50.5mol%, ZnO : 18mol%, 其余为 Mn_3O_4 , 其余掺杂也保持一致。采用高纯度 Fe_2O_3 , ZnO 和 Mn_3O_4 粉末作为原材料, 按照设计的配比准确称量配料后进行湿法球磨混合, 将混合后的料浆于 150°C 烘干, 并在 900°C 温度下预烧 2h。然后在粉料中加入辅助掺杂及不同含量的钴掺杂, 湿法球磨混合粉碎直到粉末粒径达到 $1.5\mu\text{m}$ 左右。将粉碎浆料在 150°C 烘干后, 添加胶水造粒, 并压制成样环, 在烧结炉中于 1300°C 烧结, 保温 6h 后, 冷却得到试样。

3 结果与讨论

3.1 磁导率的结果与分析

实验样品成分设计及起始磁导率测试结果如下:

表 1: 成分设计及起始磁导率测试结果

样品编号	钴掺杂 (ppm)	起始磁导率
a	0	2769
b	1000	3024
c	2000	2567
d	3000	2527

起始磁导率分析:

由 (1) 式可知: 磁性材料的 u_i 与 M_s 的平方成正比, M_s 的大小取决于材料的基本配方, 另外与 K_1 的大小也有一定的关系。提高 u_i 的首要途径是从配方和工艺上力求 K_1 和 λ_s 趋于零^[4]。从表 1 可以看出, 当未加入钴掺杂时 a 试样起始磁导率较低; 当钴掺杂加入 100ppm 时, 在基本配方中形成 CoFe_2O_4 铁氧体, CoFe_2O_4 铁氧体具有较大的正 K_1 值, 它与 MnZn 铁氧体中的其它单元对 K_1 值起到相互补偿的作用。所以适量掺入钴可以实现 K_1 趋于零, 从而使 u_i 得到提升, 因此 b 试样起始磁导率高于未加入钴掺杂的 a 试样; 但是随着钴掺杂含量的增加, 也会导致 λ_s 增大, 使其不再趋近与零, 因此 c、d 试样在钴掺杂含量增加后, 起始磁导率出现了降低的情况。

$$u_i \propto \frac{M_s^2}{K_1 + 1.5\lambda_s\sigma} \quad (1)$$

式中: M_s 为饱和磁化强度; K_1 为磁晶各向异性常数; λ_s 为饱和磁滞伸缩系数; σ 为内应力。

本次试样微观结构图如下:

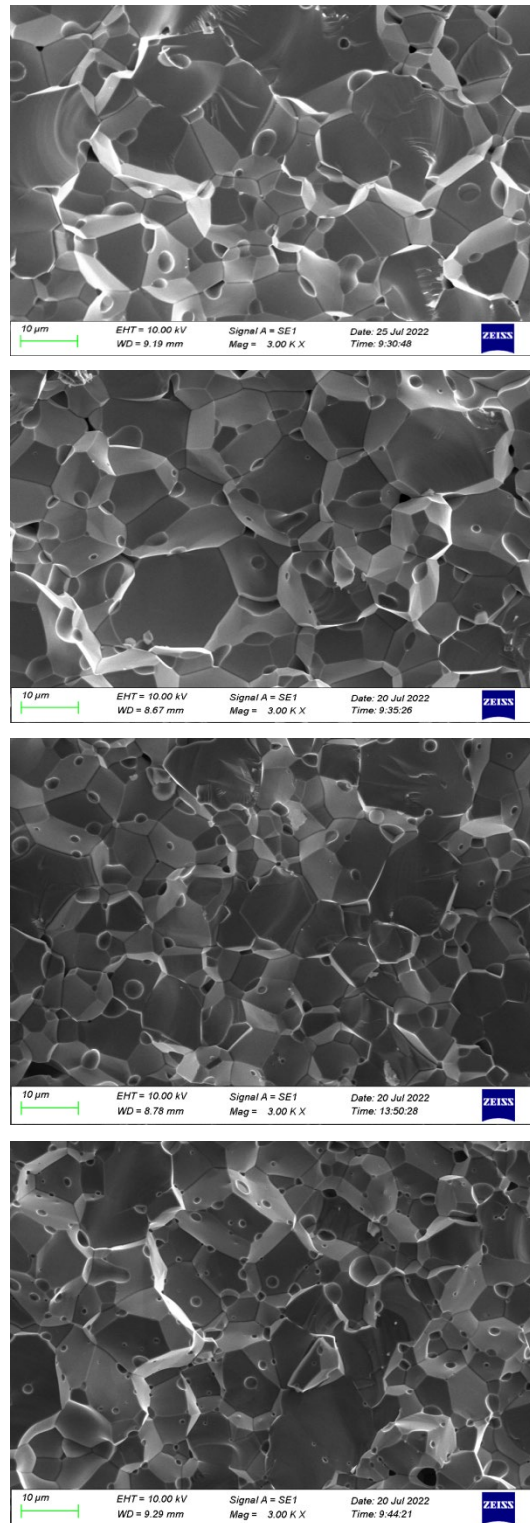


图 1: 实验样品微观结构 (a、b、c、d 微观结构图分别对应钴掺杂 0ppm、1000ppm、2000ppm、3000ppm)

从微观结构上看 a、b 试样平均晶粒尺寸较大且晶粒分布均匀、气孔较少因此磁导率较高, c, d 试样平均晶粒尺寸较小、细小晶粒增加晶粒分布不均匀、并且气孔较多, 因此起始磁导率较低。

3.2 应力敏感性理论及测试结果分析

磁性材料在磁场中磁化时, 会沿着磁化方向发生微量伸长或缩短, 这一现象称为线性磁致伸缩。软磁铁氧体的磁致伸缩被认为是其应力敏感性的一个重要原因。

铁氧体材料的线性磁致伸缩系数: $\lambda = \Delta l / l$ (其中 λ 有正负号), 如磁致伸缩效应为各向同性, 则 $\lambda_{[100]} = \lambda_{[111]} = \lambda_s$ 。由于多晶铁氧体材料的晶粒随机取向, 其磁致伸缩系数应该取各晶粒平均值:

$$\bar{\lambda}_0 = \frac{2}{5}\lambda_{[100]} + \frac{3}{5}\lambda_{[111]} \quad (2)$$

式中, $\lambda_{[100]}$ 、 $\lambda_{[111]}$ 分别为 [100] 和 [111] 晶面方向的磁致伸缩系数。

对于 MnZn 铁氧体而言, 非磁性 Zn^{2+} 离子的引入可以降低 λ_s 值。在 MnZn 铁氧体中, 不管 Fe_2O_3 含量如何变化, $\lambda_{[100]} < 0$, $\lambda_{[111]} > 0$ 。 Fe_2O_3 过量时可以获得较小的 $\lambda_{[100]}$ 值, 而 Fe_2O_3 含量过少时, 铁氧体的 $\lambda_{[111]}$ 值较小^[5]。

一般而言, 饱和磁致伸缩系数 λ_s 越小, MnZn 铁氧体的应力敏感性也会越低, 因此磁致伸缩系数 λ 的表征对 MnZn 铁氧体的开发非常重要。

为了更加直观显示样品的应力敏感性, 选取 1000N 压力下的磁导率跌落百分比进行比较。

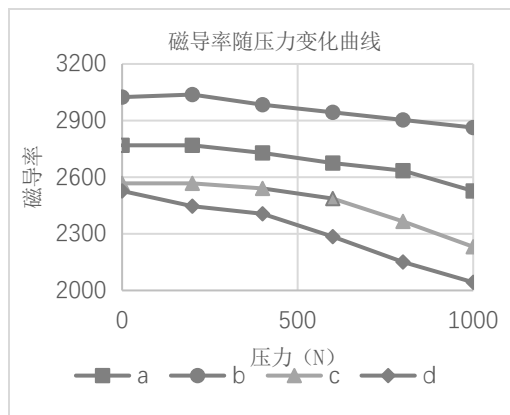


图 2 磁导率随着压力变化曲线

表 2: 磁导率随压力的变化情况

样品编号	跌落百分比
a	-8.74%
b	-5.53%
c	-13.09%
d	-19.15%

从施加压力后磁导率的变化规律来看, a 试样未加入钴掺杂, b 试样加入了 1000ppm 的钴掺杂, 适量的钴掺杂加入对磁滞伸缩系数 λ 具有补偿作用, 使得 λ 趋近于 0, 因此 b 试样相对于 a 试样在施加压力后磁导率跌落较小, 应力敏感性较低。而 c 与 d 试样钴含量过高, 导致 λ 增大, 不再趋近于零, 应力敏感性较大, 因此试样在施加压力后磁导率跌落较大。

4 结论

(1) 钴掺杂的加入形成了 $CoFe_2O_4$ 铁氧体, $CoFe_2O_4$ 铁氧体具有较大的正值 K_1 , 它对 MnZn 铁氧体中的 K_1 值的起到补偿的作用。所以适量掺入钴可以实现 K_1 趋于零, 从而使 u_i 得到提升。但是随着钴掺杂的过量, 也会导致 λ_s 增大, 会导致 u_i 的下降。

(2) 适量的钴掺杂加入对磁滞伸缩系数 λ 具有补偿作用, 使得 λ 趋近于 0, 使得应力敏感性降低, 施加压力后磁导率跌落较小。当钴含量过高时, 会导致 λ 增大, 不再趋近于零, 应力敏感性增加, 施加压力后磁导率跌落较大。

参考文献

- [1] 冯则坤, 聂彦, 王鲜, 等. 应用于下一代数据中心高压直流配电网系统中的高频软磁铁氧体器件 [J]. 磁性材料及器件, 2020, 51(5): 58-64.
- [2] 席国喜, 张焯, 赵婷婷. $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 的制备及磁性能和磁致伸缩性能的研究 [J]. 化学研究与应用, 2018, 10(30): 1713-1720.
- [3] 胡鑫, 余忠, 孙科, 等. 烧结氧分压对高频 MnZn 功率铁氧体磁性能的影响 [J]. 磁性材料及器件, 2019, 50(3): 39-42. 47.