

CaO-Bi₂O₃-MoO₃-XNb₂O₅ 复合掺杂对高磁导率 Mn-Zn 铁氧体的微观结构和电磁性能的影响

李冬云, 王凡, 孙玉坤, 徐扬, 葛洪良, 周玄

(中国计量大学, 浙江 杭州 310018)

摘要:采用高温固相反应制备了 CaO-Bi₂O₃-MoO₃-XNb₂O₅ ($X=0.000\% \sim 0.075\%$, 质量分数, 步长: 0.015%) 复合掺杂的高磁导率 Mn-Zn 铁氧体材料, 利用 XRD、SEM、四探针电阻测试仪、阻抗分析仪、和软磁测试仪等分析测试手段对材料结构和性能进行表征, 研究了复合掺杂剂中 Nb₂O₅ 掺杂量对高磁导率 Mn-Zn 铁氧体材料的结构和电磁性能的影响。结果表明: 当 Nb₂O₅ 少量掺杂时, Nb₂O₅ 可以改善材料的微观结构, 提高其密度、频率稳定性和品质因数, 提高其电阻率, 降低其体积功耗; 当 Nb₂O₅ 过量掺杂时, Nb₂O₅ 将恶化材料的微观结构, 导致材料的电磁性能变差。当 Nb₂O₅ 掺杂量为 0.030% 时材料的综合电磁性能最佳。

关键词: Nb₂O₅; Mn-Zn 铁氧体; 微观结构; 电磁性能

中图法分类号: TM277⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1921-05

Mn-Zn 铁氧体材料是一种磁性功能陶瓷, 由于具有高起始磁导率、高饱和磁化强度、高电阻率和低损耗的特点而被广泛用于制作电感器、变压器、偏转线圈、扼流圈、记录磁头和噪声滤波器等^[1-3]。早期高磁导率材料的发展只是片面地追求高磁导率和一定的居里温度。随着通信技术、网络技术的发展, 大量的需求要求高磁导率材料不仅要具有高的起始磁导率, 同时必须具有良好的温度特性、频率特性、低的损耗等^[4,5]。这就要求在提高磁导率的同时, 兼顾其他性能参数, 使材料性能达到一个很好的平衡。总之, 目前高磁导率 Mn-Zn 铁氧体材料的研究已经从单纯的追求高起始磁导率转移到提高材料综合性能方面^[6,7]。

Mn-Zn 铁氧体材料的性能除了受基础配方和烧结工艺的影响外, 添加剂是影响其性能的一个非常重要的因素。目前, 各国学者在添加剂掺杂改性铁氧体方面开展了较多的研究, 例如: 发现适量的 CaO 可以降低损耗^[8]; 适量的 Bi₂O₃ 可以促进晶粒的生长, 提高材料的初始磁导率^[9]; 适量 MoO₃ 可以抑制过大晶粒的出现, 降低气孔率, 促进晶粒分布均匀, 减小材料内应力^[10]; Nb₂O₅ 的微量掺杂具有细化晶粒的作用, 降低比损耗因子^[11]。而对于复合掺杂的研究相对较少。鉴于此, 本实验选用 CaO-Bi₂O₃-MoO₃-Nb₂O₅ 复合添加剂对高磁导率 Mn-Zn 铁氧体进行改性, 在保持

CaO、MoO₃ 和 Bi₂O₃ 掺杂量一定的情况下, 通过改变 Nb₂O₅ 的掺杂量 $X(0.000\% \sim 0.075\%)$, 研究 CaO-Bi₂O₃-MoO₃-Nb₂O₅ 复合添加剂对高磁导率 Mn-Zn 铁氧体的微观结构和电磁性能的影响, 探讨其微观结构和磁性能的内在联系, 以期为性能优异的高磁导率 Mn-Zn 铁氧体的开发提供理论依据。

1 实验

采用市售的氧化物原料 Fe₂O₃ (纯度 99.5%)、Mn₃O₄ (纯度 95%) 和 ZnO (纯度 99.7%) 为主原料, 按分子式 Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 来配料。采用高温固相反应制备高磁导率 Mn-Zn 铁氧体材料, 制备工艺流程如图 1 所示。

具体的制备过程如下: 按配方称取原料, 在球磨机中球磨混合 2 h 后取出, 在烘箱中烘干。将混合粉料在箱式电阻炉中空气气氛下 900 °C 预烧 2 h。然后

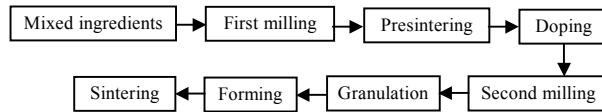


图 1 高温固相反应制备 Mn-Zn 铁氧体的工艺流程

Fig.1 Preparation process of Mn-Zn ferrites via the high temperature solid state reaction

收稿日期: 2017-06-23

基金项目: 浙江省自然基金 (LY14E020009); 浙江省公益科技计划 (2015C31041)

作者简介: 李冬云, 女, 1972 年生, 博士, 副教授, 中国计量大学材料学院, 浙江 杭州 310018, 电话: 0571-87676293 E-mail: lidongyun@cjlu.edu.cn

将预烧料中加入质量分数为 0.015%CaO、0.015%Bi₂O₃、0.015%MoO₃ 和(0.000%~0.075%)Nb₂O₅ 添加剂，二次球磨 10 h，烘干后加入一定量的 PVA 造粒，在 10 MPa 压力下压制成尺寸为 外 25 mm× 内 15 mm×7 mm 的环型坯件；然后在钟罩炉中 1350 °C 烧结 5 h，保温过程中调整氧分压。最后在氮气保护下冷却至室温，得到 Mn-Zn 铁氧体样环。

用阿基米德排水法测量样品的密度；采用德国布鲁克 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对试样进行物相分析，采用 Cu K α 射线，扫描范围为 10°~80°，步长 0.02°，扫描速度为 4°/min。利用 Hitachi TM3000 台式扫描电子显微镜观察样品内部微观结构；利用安捷伦 Agilent 4294A 型阻抗分析仪测量样品的电感 L 和品质因数 Q，再通过公式计算出对应的起始磁导率 μ_0 和频率稳定性参数 L_{200}/L_{10} (%) (样品在 200 kHz 下的电感量与在 10 kHz 下的电感量比值)；利用软磁交流测试仪检测材料在 $f=100$ kHz, $B_m=200$ mT 条件下的体积功耗 P_{CV} 。利用四探针电阻仪测试材料的电阻率。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相组成分析

图 2 为 Nb₂O₅ 不同掺杂量的 Mn-Zn 铁氧体样品的 XRD 图谱。从图 2 可以看出，所有试样均具有 Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 尖晶石结构衍射图谱，峰型明显且尖锐。这说明 Nb₂O₅ 掺杂后，材料的晶体结构没有发生变化，可能只发生离子的替换。放大尖晶相的主峰位(311)晶面的衍射峰(如图 2 中右图所示)，发现掺杂后衍射峰轻微左移，且偏移量随着掺杂量的增加而增大。分析认为：尖晶石结构的 Mn-Zn 铁氧体中存在着两种间隙：四面体间隙(A 位)和八面体间隙(B 位)，其中被金属阳离子占据的间隙仅为总数的 1/4，这一特点给材料的掺杂提供了较好的条件。由于 B 位空隙(0.055 nm)较 A 位空隙(0.03 nm)大，当掺杂高熔

点的 Nb₂O₅(熔点 1530 °C)时，离子半径较大的 Nb⁵⁺离子(0.069 nm)易进入尖晶石晶格中的 B 位空隙或取代 B 位的金属阳离子 Fe³⁺。由于 Nb⁵⁺半径比 Fe³⁺半径(0.064 nm)稍大，Nb⁵⁺离子掺杂替代，导致晶格畸变，晶格常数增大，衍射峰位左移。随着 Nb₂O₅ 掺杂量的增多，固溶于尖晶石晶格中 Nb⁵⁺增多，导致晶格畸变增强，造成衍射峰位左移偏移量增大。

2.2 样品的微观结构分析

图 3 为 Nb₂O₅ 不同掺杂量的 Mn-Zn 铁氧体样品的微观形貌。与未掺杂 Nb₂O₅ 样品(图 3a)相比，当 Nb₂O₅ 掺杂量为 0.030% 时样品(图 3b)的晶粒变得均匀细小，微观结构致密；当 Nb₂O₅ 掺杂量为 0.045% (图 3c) 和 0.075%(图 3d) 时，材料内部部分晶粒会异常长大，且随着添加量的增加，异常长大的现象会加剧，而且气孔明显增多。分析认为：当 Nb₂O₅ 掺杂量较少时，Nb⁵⁺离子以填充尖晶石晶格中的空位为主，随着掺杂量的增多，空位浓度逐渐减小，离子扩散速度变慢，晶粒长大受到抑制并趋于均匀。当 Nb₂O₅ 掺杂量较多时，Nb⁵⁺离子取代了尖晶石晶格中 B 位的 Fe³⁺，引起阳离子空位浓度增加和晶格畸变程度增强，离子扩散速率增大，导致晶粒尺寸异常长大^[12,13]。

2.3 样品的电磁性能分析

2.3.1 样品的密度和起始磁导率

图 4 为 Mn-Zn 铁氧体样品的密度和起始磁导率随 Nb₂O₅ 掺杂量的变化关系。从图 4 可以看出，Mn-Zn 铁氧体样品的密度随 Nb₂O₅ 掺杂量增加呈现先升高后降低的趋势。当掺杂量为 0.030% 时材料的密度达到最大。这与图 3 材料的微观结构是吻合的，与未掺杂样品相比，当掺杂量为 0.030% 时材料微观结构致密，晶粒细小均匀，材料的密度最大，达到 4.986 g/cm³；当掺杂量大于 0.030% 时，材料内部晶粒部分异常长大，气孔增多，材料密度降低。

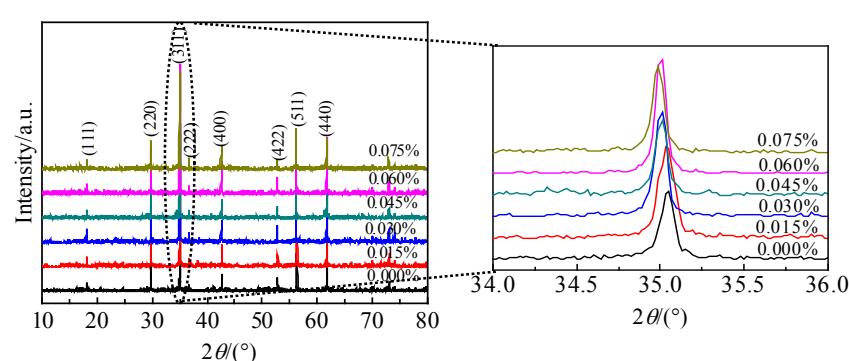
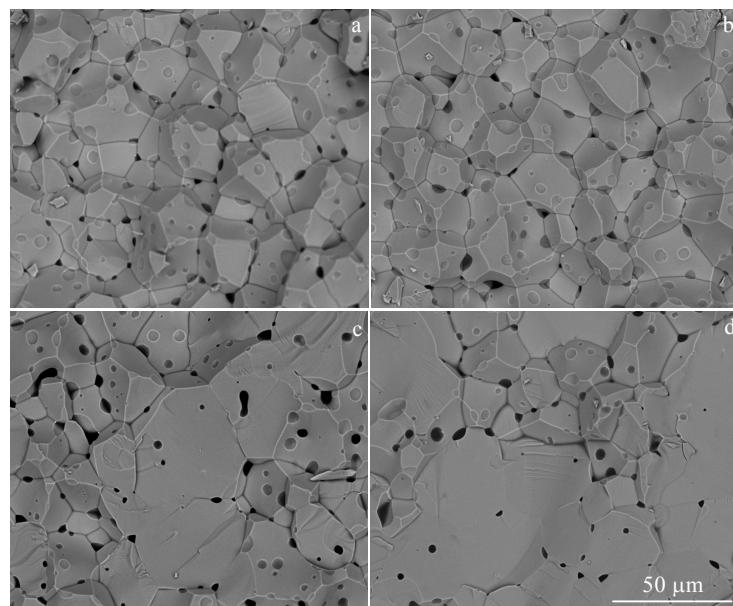
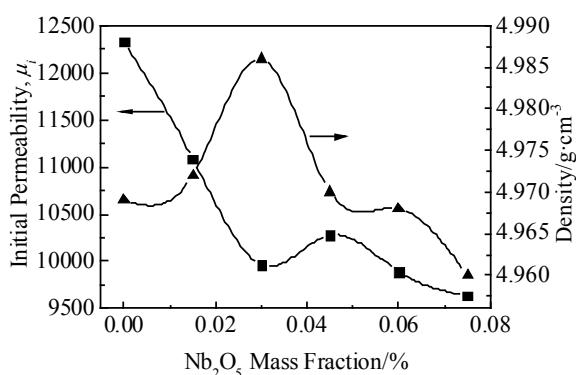


图 2 Nb₂O₅ 不同掺杂量的 Mn-Zn 铁氧体的 XRD 图谱及其(311)晶面衍射峰放大图

Fig.2 XRD patterns and enlarged (311) peak of the Mn-Zn ferrites with different doping amounts of Nb₂O₅

图 3 Nb₂O₅ 不同掺杂量的 Mn-Zn 铁氧体的微观形貌Fig.3 SEM images of the Mn-Zn ferrites with different doping amounts of Nb₂O₅: (a) 0.000%, (b) 0.030%, (c) 0.045%, and (d) 0.075%图 4 Nb₂O₅ 掺杂量对材料起始磁导率和密度的影响Fig.4 Effects of Nb₂O₅ doping amount on the initial permeability and density

从图 4 还可以看出, 样品的起始磁导率 μ_i 随着 Nb₂O₅ 含量的增加基本呈减小的趋势。起始磁导率较高是高 μ_i 材料的主要特性, 从磁学理论^[14]得知, 高 μ_i 材料的磁化过程主要是畴壁移动过程, 可以表示为:

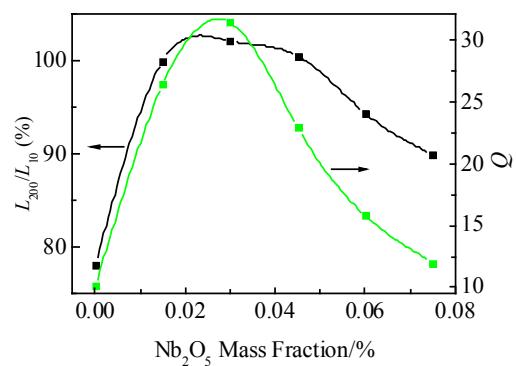
$$\mu_i \propto \frac{M_s^2}{K_1 + 1.5\lambda_s \sigma} \quad (1)$$

式中, M_s 为饱和磁化强度, K_1 为磁晶各向异性常数, λ_s 为饱和磁致伸缩系数, σ 为材料内应力。从式(1)中可以看出, μ_i 与 σ 成反比。掺杂剂 Nb₂O₅ 的添加, 离子半径较大的高价离子 Nb⁵⁺ 进入了晶格内部 B 位, 导致材料的内应力增加, 从而导致材料的起始磁导率

随着 Nb₂O₅ 含量的增加基本呈减小的趋势。

2.3.2 样品的频率稳定性和品质因数

图 5 为 Mn-Zn 铁氧体样品的频率稳定性和品质因数与 Nb₂O₅ 掺杂量的关系。在工业生产中, Mn-Zn 铁氧体材料的频率稳定性参数定义为样品 200 kHz 下的电感量与 10 kHz 下的电感量比值, 即 L_{200}/L_{10} (%)。从图 5 可以看出, 随着 Nb₂O₅ 掺杂量的增加, 材料的频率稳定性呈先升高后降低的趋势。当 Nb₂O₅ 掺杂量为 0.030% 时, 材料的频率稳定性最好。分析认为: 当 Nb₂O₅ 含量小于 0.030% 时, Nb₂O₅ 起到细化晶粒的作用, 可以避免畴壁共振引起的损耗并提高了材料的使用频率, 材料共振频率提高, 改善了材料的频率特性;

图 5 Nb₂O₅ 掺杂量对材料的频率稳定性和品质因数的影响Fig.5 Effect of the Nb₂O₅ doping amount on the frequency stability and quality factor

但当 Nb_2O_5 的添加量超过 0.030% 时，材料内部晶粒异常长大，晶格发生畸变，导致材料频率稳定性下降^[11]。

随着 Nb_2O_5 的添加量的增加，材料的品质因数 Q 呈先增大后减小的趋势。当 Nb_2O_5 添加量为 0.030% 时，样品的品质因数最大。这与材料的密度和频率稳定性变化规律一致。分析认为：当 Nb_2O_5 添加量小于 0.030% 时，随着 Nb_2O_5 添加量增加材料的密度增加，晶粒细化，样品受剩余损耗的影响减小，降低损耗因子，即 Q 值增大；当 Nb_2O_5 添加量超过 0.030% 时，晶粒粗化，晶格畸变加剧，材料的磁化发生困难，引起 Q 的减小^[15]。

2.3.3 样品的电阻率和体积功耗

图 6a 为室温下（25 °C）材料的体积电阻率 ρ 与 Nb_2O_5 掺杂量的关系。从图中可以看出，随 Nb_2O_5 掺杂量的增加，材料的体积电阻率呈现先升高后降低的趋势。当 Nb_2O_5 掺杂量为 0.03% 时，材料的电阻率达到最大，其值为 $70.77 \Omega \cdot \text{cm}$ 。锰锌铁氧体为尖晶石结构，其导电性主要依赖于八面体间隙存在的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ，在热激活下， Fe^{2+} 的外层电子很容易迁移到 Fe^{3+} ，使 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 互相变换，如式（2）所示：



当少量掺杂 Nb_2O_5 时， Nb^{5+} 离子以填充尖晶石晶格中

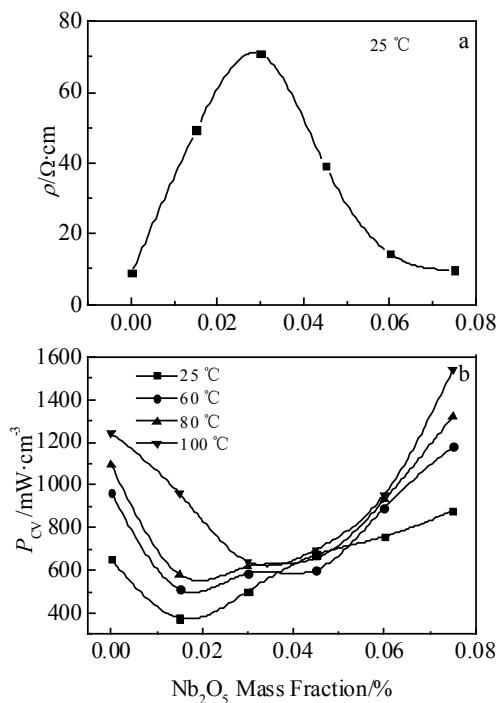


图 6 室温（25 °C）下材料的电阻率 ρ 和不同温度下体积功耗 P_{cv} 与 Nb_2O_5 掺杂量的关系

Fig.6 Plots of ρ vs Nb_2O_5 doping amount (a) and P_{cv} vs Nb_2O_5 doping amount (b) for Mn-Zn specimens at different temperatures

的空位为主，导致空位浓度相对减少，稀释 Fe^{2+} 的浓度，抑制了式（2）的导电，提高了材料的电阻率；当 Nb_2O_5 掺杂量较多时，一方面， Nb^{5+} 离子掺杂引起晶格畸变，可为载流子的迁移提供易扩散的通道，在一定程度上降低其迁移能；另一方面， Nb^{5+} 取代了八面体 B 位的 Fe^{3+} ，为了平衡电荷，B 位 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 发生转变，导致 Fe^{2+} 浓度提高，从而使其电阻率降低。

图 6b 为不同温度下样品在 $f=100 \text{ kHz}$, $B_m=200 \text{ mT}$ 条件下的体积功耗 P_{cv} 与 Nb_2O_5 掺杂量的关系。从图 6b 可以看出，在不同的温度下，样品随着 Nb_2O_5 掺杂量的增加，材料的体积功耗均呈现先降低后升高的趋势。当 Nb_2O_5 掺杂量一定时，随着温度的升高，材料的体积功耗均有所增加。当 Nb_2O_5 添加量为 0.030% 时，材料表现出较佳的体积功耗和温度稳定性（当温度小于 100 °C 时， P_{cv} 小于 641 mW/cm^3 ，体积功耗的变化率小于 27.6%）。在 100~500 kHz 条件下，材料的功耗 P_{cv} 主要由涡流损耗 P_e 和磁滞损耗 P_h 组成。根据经典理论^[14]， P_e 和 P_h 可以表示为：

$$P_e = CB^2 f^2 / \rho \quad (3)$$

$$P_h \propto 1/\rho^3 \quad (4)$$

式中， C 为与材料尺寸有关比例常数， f 为频率， B 为磁感应强度， ρ 为电阻率， i_0 为材料的初始磁导率。从式（3）、（4）可以看出，材料涡流损耗与材料的电阻率成反比，材料的磁滞损耗与初始磁导率的 3 次方成反比。图 6 的实验结果刚好印证了式（3）、（4）的理论。

3 结 论

1) Nb_2O_5 的适量掺杂能够细化晶粒，改善材料的微观结构，提高材料的密度。

2) 随着 Nb_2O_5 掺杂量的增加，材料的起始磁导率呈单调减小的趋势；材料的频率稳定性和品质因数均呈现先升后降的趋势。

3) 材料的电阻率随 Nb_2O_5 添加量的增加呈现先升高后降低的趋势，而材料的体积功耗呈先降低后升高的趋势。

4) 当 Nb_2O_5 添加量为 0.030% 时，材料具有优良的综合性能。

参考文献 References

- [1] Angadi V J, Anupama A V, Kumar R et al. *J Alloy Compd*[J], 2016, 682: 263
- [2] Angadi V J, Rudraswamy B, Sadhana K et al. *J Alloy Compd* [J], 2016, 656: 5
- [3] Ghodake U R, Chaudhari N D, Kambale R C et al. *J Magn Magn*

- Mater[J], 2016, 407: 60
- [4] Anwar H, Maqsood A, Gul I H. J Alloy Compd[J], 2015, 626: 410
- [5] Zhou Lin, Peng Xiaoling, Wang Xingqing et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2015, 44(5): 1062
- [6] Wang S F, Hu Y F, Liu Y X et al. J Magn Magn Mater[J], 2015, 394: 470
- [7] Xing Qingkai(邢庆凯), Peng Zhijian(彭志坚), Wang Chengbiao(王成彪). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 349
- [8] Wang S F, Hu Y F, Chen C H. J Electroceram[J], 2014, 33: 172
- [9] Zhu H K, Shen W, Zhu H et al. Ceram Int[J], 2014, 40(7): 10 985
- [10] Shokrollahi H, Janghorban K. Mater Sci Eng B[J], 2007, 141(3): 91
- [11] Huang Aiping(黄爱萍), He Huahui(何华辉), Feng Zekun(冯泽坤) et al. Journal of Huazhong University of Science and Technology(华中科技大学学报)[J], 2006, 34(2): 39
- [12] Mishra S, Karak N, Kundu T K et al. Mater Lett[J], 2006, 60: 1111
- [13] Rao B P, Caltun O, Dumitru I et al. J Magn Magn Mater[J], 2006, 304(2): 749
- [14] Xia Degui(夏德贵), Lu Baisong(陆柏松), Wang Hongkui(王洪奎). Manufacturing Principle and Technology of Soft Ferrite(软磁铁氧体制造原理与技术)[M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 2010: 291
- [15] Zaspalis V T, Antoniadis E, Papazoglou E et al. J Magn Magn Mater[J], 2002, 250: 98

Effects of Composite Doping of CaO-Bi₂O₃-MoO₃-Nb₂O₅ on Microstructure and Electromagnetic Properties of High Permeability Mn-Zn Ferrites

Li Dongyun, Wang Fan, Sun Yukun, Xu Yang, Ge Hongliang, Zhou Xuan

(China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The high permeability Mn-Zn ferrites doped with CaO-Bi₂O₃-MoO₃-Nb₂O₅ ($X=0.000\text{wt\%}\sim0.075\text{wt\%}$, step: 0.015%) were prepared by high temperature solid state reactions. The phase composition, microstructure and electromagnetic properties were characterized by XRD, SEM, FPP, impedance analyzer and soft magnetic AC testing system. The effects of Nb₂O₅ doping amount on the microstructure and electromagnetic properties of Mn-Zn ferrites were investigated. The results show that when a small amount of Nb₂O₅ is doped, Nb₂O₅ can refine the microstructure, improve the density, frequency stability and quality factor, electrical resistivity, and reduce the specific loss. When a large amount of Nb₂O₅ is doped, Nb₂O₅ will cause deterioration of microstructure and the electromagnetic properties of the Mn-Zn ferrites. When the Nb₂O₅ doping amount is 0.030wt%, the best comprehensive performance of the Mn-Zn ferrites is obtained.

Key words: Nb₂O₅; Mn-Zn ferrite; microstructure; electromagnetic properties

Corresponding author: Li Dongyun, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China, Tel: 0086-571-87676293, E-mail: lidongyang@cjlu.edu.cn