

Sn⁴⁺ 取代对 NiZn 功率铁氧体磁性能的影响

Influence of Sn⁴⁺ Substitution on Magnetic Properties of NiZn Power Ferrites

马玉启,刘先松,冯双久,黄鑫,黄风
(安徽大学 物理与材料科学学院 磁性材料安徽省
工程技术研究中心,合肥 230601)
MA Yu-qi,LIU Xian-song,FENG Shuang-jiu,
HUANG Xin,HUANG Feng
(Engineering Technology Research Center of Magnetic
Materials of Anhui Province,School of Physics & Materials
Science,Anhui University,Hefei 230601,China)

摘要: 采用固相反应法制备化学计量为 Ni_{0.65}Zn_{0.35}Sn_xFe_{2-x}O₄ ($x=0.00\sim0.08$) 的铁氧体软磁材料。采用 XRD、SEM、LCR 测试仪、B-H 分析仪对其结构、电磁性能进行研究。结果表明:随 Sn⁴⁺ 取代量 x 的增加,晶格常数 a 逐渐增大,晶粒尺寸变化不大,饱和磁通密度 B_s 逐渐下降,铁氧体的起始磁导率 μ_i 先上升后下降,功率损耗 P_{cv} 与 μ_i 的变化呈相反趋势。当 Sn⁴⁺ 的取代量 $x=0.04$ 时具有最低的功率损耗,且 P_{cv} 随着温度的升高而逐渐降低。

关键词: NiZn 功率铁氧体;Sn⁴⁺ 取代;起始磁导率;功率损耗

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.08.012

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)08-0072-05

Abstract: The stoichiometric Ni_{0.65}Zn_{0.35}Sn_xFe_{2-x}O₄ ($x=0.00-0.08$) power ferrites soft magnetic material was prepared by the solid-state reaction method. The structural characteristics and electromagnetic properties were investigated by X-ray diffraction(XRD),SEM,LCR tester,B-H analyzer, respectively. The results indicate that with increasing Sn⁴⁺ substitution amount, lattice constant a increases gradually, grain size varies not much, saturation magnetic flux density B_s continuously decreases, initial permeability μ_i of the ferrites increases initially and then decreases, and power loss P_{cv} has an opposite change with μ_i . The power loss P_{cv} has a minimum value when the Sn⁴⁺ substitution amount is 0.04 and P_{cv} decreases gradually when the temperature increases.

Key words: NiZn power ferrites;Sn⁴⁺ substitution;initial permeability;power loss

NiZn 软磁铁氧体因具有高的电阻率、高的截止频率、低的高频损耗以及宽的使用频带而被广泛应用在高频领域的各个方面。当应用频率在 1MHz 以下时,其性能不如 MnZn 铁氧体,但在 1MHz 以上时,由于具有多孔性和较高的电阻率,其性能明显优于 MnZn 铁氧体。因此,在高频的情况下,NiZn 铁氧体得到广泛使用。应用领域的不同,对 NiZn 铁氧体的性能要求也不尽相同,可以通过改变主配方中 Ni 与 Zn 的摩尔比^[1,2]、离子掺杂^[3-8]、烧结工艺^[9,10]等方法调节铁氧体材料的性能来满足要求。对于功率型 NiZn 铁氧体(又称电源铁氧体),主要用于各种开

关电源变压器和回扫变压器的电感器件等,该类型的铁氧体要求具有高的饱和磁通密度 B_s ,高频下较低的功率损耗 P_{cv} 。为了降低 NiZn 铁氧体材料的功率损耗,同时要求磁参数变化不大的情况下,本工作采用固相反应法制备了 Ni_{0.65}Zn_{0.35}Sn_xFe_{2-x}O₄ 铁氧体,通过 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)检测样品的物相和微观形貌,通过 LCR 测试仪和 B-H 分析仪并配合高低温实验箱测试样品的磁性能和功率损耗,讨论了不同 Sn⁴⁺ 取代量 x 对铁氧体磁性能和功率损耗的影响,实现了降低铁氧体功率损耗的目的。

1 实验

1.1 $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 的制备

采用固相反应法,选用化学纯的 Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , ZnO , SnO_2 为基本原料,以 $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 为主配方准确称量各组分,分别置于行星式球磨机中一次球磨 12h,烘干后于 950°C 预烧 2h,自然冷却。预烧后再次球磨 12h,烘干,加入适量的聚乙烯醇溶液做黏结剂,造粒,在 25MPa 的压力下压制成 $\phi 20\text{mm} \times \phi 10\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的环形样品,置于马弗炉中以 1270°C 烧结 3h,随炉冷却至室温,得到烧结样品。

1.2 样品表征

采用 MPX18AHF X 射线衍射仪 (CuK_α , $\lambda = 0.15406\text{nm}$) 测试样品的物相与结构;采用 S-4800 (SEM) 观察样品的微观形貌;采用 4285 型 LCR 测试仪测量样品在 100kHz 的电感量,然后计算起始磁导率 $\mu_i = \frac{10^7 L}{2N^2 h \ln(r_2/r_1)}$, 其中, L 为电感, N 为线圈匝数, r_1 为样品内径, r_2 为样品外径, h 为样品厚度。采用高低温实验箱 (LP/GDW-225 型) 测量样品电感随温度的变化,并计算起始磁导率,确定 μ_i - T 曲线;采用 B-H 分析仪 (SY-8258 型) 测量样品的饱和磁通密度及功耗随温度的变化;用排水法精确测量样品的体密度;使用 JADE 软件计算 NiZn 铁氧体材料的晶格常数 a 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为不同 Sn^{4+} 取代量 x 下 $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD 图谱。可以看出,所有样品的衍射峰对应的均为尖晶石相,没有出现其他杂相的衍射峰,且随着 Sn^{4+} 取代量的增加,衍射峰移向低角度。这表明, Sn^{4+} 进入尖晶石晶格中,依然保持着尖晶石的物相。

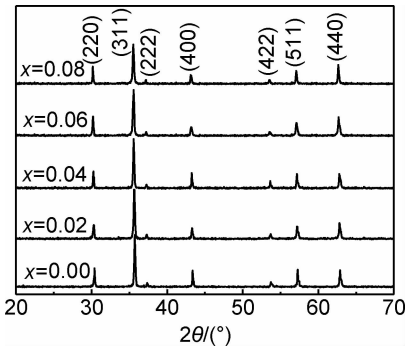


图 1 $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

表 1 为不同 Sn^{4+} 取代量下 $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 的晶格常数 a 和密度 d 变化。可以看出,随 Sn^{4+} 取代量的增加,晶格常数逐渐变大,这可能是由于 Sn^{4+} 的离子半径 (0.71nm) 比 Fe^{3+} 的离子半径 (0.67nm) 稍大,当 Sn^{4+} 进入尖晶石晶格中取代八面体位 (B 位) 的 Fe^{3+} 后,导致晶格膨胀,使得晶格常数增大,这也与 Sn^{4+} 取代后衍射峰移向低角度相符。密度对 NiZn 铁氧体的影响至关重要。随 Sn^{4+} 取代 Fe^{3+} 的增多,密度逐渐增大。究其原因,一方面可能是由于最初离子和取代离子的原子质量不同 (Fe^{3+} (55.85) < Sn^{4+} (118.7)); 另一方面,可能是由于 SnO_2 在烧结的过程中形成液相,由于固相熔融可促进液相传质和烧结,加速烧结致密化和晶粒生长,从而提高了样品的密度。

表 1 $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 的晶格常数和密度

Table 1 Lattice parameter and density for

$\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

x	a/nm	$d/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
0.00	0.8386	4.99
0.02	0.8387	5.03
0.04	0.8390	5.05
0.06	0.8393	5.07
0.08	0.8395	5.08

2.2 微观形貌分析

图 2 为不同 Sn^{4+} 取代量 x 下 NiZn 功率铁氧体的微观形貌。可以看出,随 Sn^{4+} 取代量的增加,样品的晶粒尺寸稍有增加,但取代量过多时 ($x > 0.04$),晶体的均匀性变差。这可能是由于 SnO_2 在高温烧结过程中具有助熔的作用,其熔点为 1127°C ,低于实验中的烧结温度 1270°C ,从而使晶粒生长,取代过多时,部分晶粒生长过快,导致了晶体微观结构均匀性变差。

2.3 磁导率随 Sn^{4+} 取代的变化

图 3 为不同 Sn^{4+} 取代量 x 下 NiZn 铁氧体的起始磁导率随温度的变化。可以看出,材料的起始磁导率随取代量呈现出先上升后下降的趋势,且在取代量为 $x=0.04$ 时达到最大值。比较样品的斜率还可以看出,在 $x=0.04$ 时,样品的温度系数最低,这更有利于磁芯应用于高温的环境中。

起始磁导率可表示为

$$\mu_i \propto M_s^2 / K_1 \tag{1}$$

式中: M_s 为饱和磁化强度; K_1 为磁晶各向异性常数。

当 $x \leq 0.04$ 时,磁导率的增加,一方面是由于 Sn^{4+} 具有强烈占据 B 位的倾向^[13],与 B 位的 Fe^{3+} 发生取代,由于价态平衡的要求: $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ 使得 Fe^{2+} 的含量增加,由于 Fe^{2+} 对 K_1 的贡献为正,而

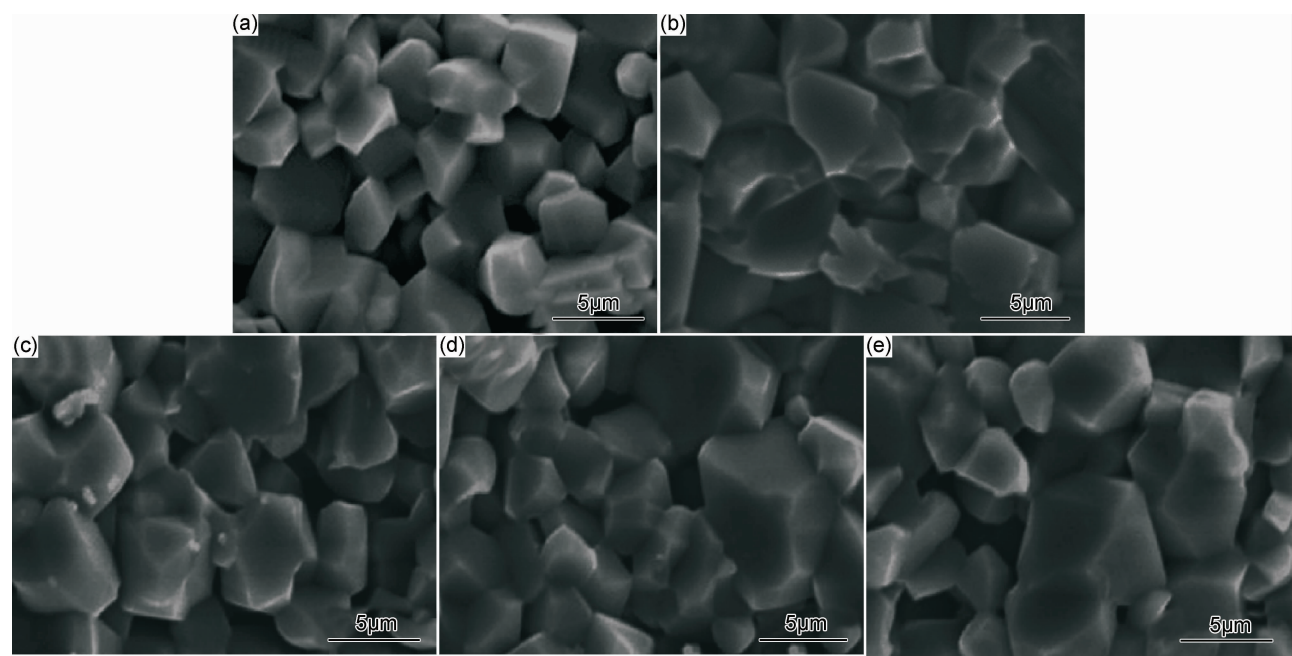


图 2 不同 Sn⁴⁺ 取代量下样品的微观形貌 (a) $x=0.00$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.04$; (d) $x=0.06$; (e) $x=0.08$

Fig. 2 Micrographs of the samples with different Sn⁴⁺ content (a) $x=0.00$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.04$; (d) $x=0.06$; (e) $x=0.08$

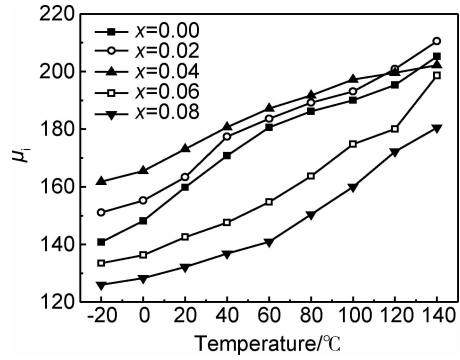


图 3 不同 Sn⁴⁺ 取代量下起始磁导率的温度特性
Fig. 3 Temperature dependence of initial permeability with different Sn⁴⁺ content

NiZn 铁氧体的 K_1 为负, 因此, 随着 Fe^{2+} 的增加, K_1 趋向于 0, 材料的起始磁导率上升; 另一方面, 是由于 SnO_2 可以促进 NiZn 铁氧体的晶粒生长及致密化, 畴壁位移及畴转动的阻力降低, 从而材料的起始磁导率 μ_i 增加。

然而, 当 $x>0.04$ 时, NiZn 铁氧体中总的分子磁矩 $(Zn_{0.35}^{2+}Fe_{0.65}^{3+})[Ni_{0.65}^{2+}Sn_x^{4+}Fe_{1.35-x}^{3+}]O_4$ 可表示为

$$M = |M_B - M_A| \tag{2}$$

式中: M 为总磁矩; M_B 为 B 位的磁矩; M_A 为 A 位的磁矩。其中, Zn^{2+} 为正尖晶石结构, 优先占据 A 位, Ni^{2+} 为反尖晶石结构, 优先占据 B 位, 而 Fe^{3+} 在 A, B 位都有^[14]。 Sn^{4+} 占据 B 位, 取代该位置的 Fe^{3+} , 而 Sn^{4+} 是非磁性粒子, 取代后导致 B 位的磁矩减小, 即 M_b 下降, 所以, M 减小, 从而 M_s 也减小。同时, 由于

Fe^{2+} 的进一步增多使 K_1 值变正逐渐增大, 根据式(1)可知, 材料的起始磁导率下降。

2.4 饱和磁通密度随 Sn⁴⁺ 取代的变化

图 4 为不同 Sn⁴⁺ 取代量 x 下 NiZn 铁氧体的饱和磁通密度 B_s 的变化。可以看出, 饱和磁通密度随 Sn⁴⁺ 取代量的增加减小。根据 $B_s = \mu_0(H + M_s)$, M_s 随 Sn⁴⁺ 的增加而减小, 因此, B_s 也在不断地减小。

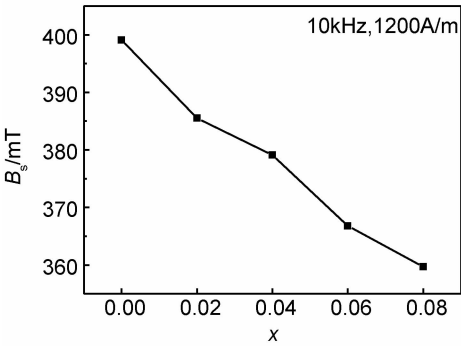


图 4 B_s 随 Sn⁴⁺ 取代量的变化

Fig. 4 B_s variation with different Sn⁴⁺ content

2.5 功率损耗随 Sn⁴⁺ 取代的变化

图 5 为不同 Sn⁴⁺ 取代量 x 下功率损耗与温度的变化关系曲线。可以看出, 所有的样品随温度的升高, 其功率损耗都在降低。功率损耗随着取代量的增加呈现出先降低后上升的趋势, 在 Sn⁴⁺ 取代量 $x=0.04$ 时, NiZn 铁氧体具有最低的功率损耗。

NiZn 铁氧体的功率损耗 P_{cv} 可分为磁滞损耗 P_h ,

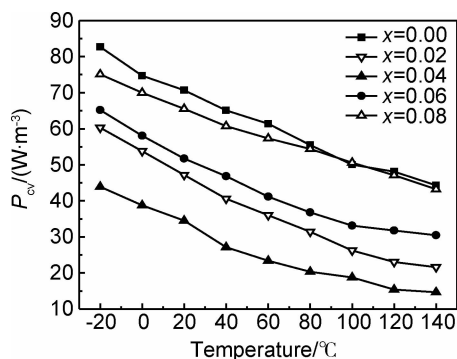
图 5 不同 Sn⁴⁺ 取代量下功率损耗与温度的关系

Fig. 5 The relationship between power loss and temperature with different Sn⁴⁺ content

涡流损耗 P_e 以及剩余损耗 P_r :

$$P_{cv} = P_h + P_e + P_r \quad (3)$$

由于测试的频率不高,因此剩余损耗可以忽略^[15]。Sn⁴⁺ 进入了 NiZn 铁氧体晶格中,这使得影响 K_1 的 Fe²⁺ 含量发生变化,由于电荷补偿, $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$, Sn⁴⁺ 和 Fe²⁺ 结合在一起,即使 Fe²⁺ 量增加,而高价的 Sn⁴⁺ 束缚了电子在 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 之间的电子跳跃,从而提高材料电阻率,减小了涡流损耗,而当 Sn⁴⁺ 取代量 $x > 0.04$ 时,总损耗增加,原因可能是磁滞损耗增加,导致材料的总损耗上升。

图 6 为不同 Sn⁴⁺ 取代量 x 下相对损耗因子与磁通密度关系曲线。可知,所有曲线的 $\tan\delta/\mu'$ 与 B_m 近似线性关系,由于该曲线的斜率表示的是铁氧体的磁滞损耗系数^[16],可以看出,当 $x = 0.04$ 时磁滞损耗最小,且在 $x > 0.04$ 时,磁滞损耗增加,导致总损耗增加。

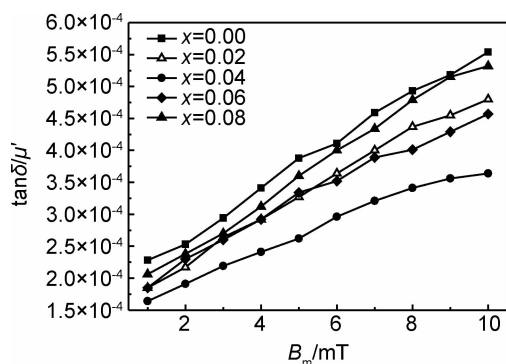


图 6 不同 Sn⁴⁺ 取代量下相对损耗因子与磁通密度的关系

Fig. 6 Magnetic flux density dependence of relative loss factor with different Sn⁴⁺ content

3 结论

(1) 用固相反应法制备了 $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

铁氧体软磁材料。随着 Sn⁴⁺ 取代量的增加,晶粒尺寸变化不大,X 射线衍射角移向低角度,晶格常数增大,表明 Sn⁴⁺ 进入了尖晶石晶格中,其结构均为尖晶石相结构。

(2) 随 Sn⁴⁺ 取代量 x 的增加,饱和磁通密度逐渐下降,起始磁导率先上升后下降,而功率损耗与起始磁导率的变化呈相反趋势。

(3) 当 Sn⁴⁺ 取代量 $x = 0.04$ 时, NiZn 功率铁氧体具有较高的起始磁导率、较低的功率损耗和温度系数,且功率损耗随温度的上升而降低。这表明在较高的温度下, NiZn 材料可作为电源变压器功率磁芯使用。

参考文献

- [1] 王金香, 高岩, 杨洋, 等. Zn²⁺ 含量对纳米 Ni-Zn 铁氧体结构和磁性能的影响[J]. 材料工程, 2012, (10): 22-24.
WANG Jin-xiang, GAO Yan, YANG Yang, et al. Effect of Zn²⁺ content on microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn ferrite[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (10): 22-24.
- [2] VERMA A, GOEL T C, MENDIRATTA R G, et al. Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 208(1): 13-19.
- [3] 王潇雅, 黄英, 赵阳, 等. Zn²⁺ 取代 W 型钡钴铁氧体的制备及其电磁性能研究[J]. 航空材料学报, 2013, 33(2): 51-57.
WANG X Y, HUANG Y, ZHAO Y, et al. Preparation and electromagnetic properties of Zn²⁺ substituted W-type Ba-Co ferrites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(2): 51-57.
- [4] WANG K Q, SUN Y, LI Y B, et al. Effects of SiO₂ addition on microstructure and magnetic properties of NiZn ferrites prepared by SHS[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 494(1): 236-238.
- [5] ELTABEY M M, ABOULFOTOH N, GHARBIA S A. Influence of Cr³⁺-ions substitution on the magnetic properties and electrical resistivity of Ni-Cu-Zn ferrites[J]. Journal of American Science, 2012, 8(9): 376-380.
- [6] 徐兴文, 赵海涛, 张罡, 等. Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺纳米复合材料原位合成与性能研究[J]. 材料工程, 2011, (11): 5-8.
XU Xing-wen, ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, et al. Study of in-situ synthesis and properties of Ni-Zn-La ferrite/polyaniline nanocomposite[J]. Journal of Materials Engineering, 2011, (11): 5-8.
- [7] 云月厚, 刘永林, 张伟. 化学共沉淀法制备的纳米 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Ce_xFe_{2-x}O₄ 铁氧体微波吸收特性研究[J]. 材料工程, 2008, (3): 58-62.
YUN Yue-hou, LIU Yong-lin, ZHANG Wei. Study on microwave absorption properties of nanometer Ni_{0.5}Zn_{0.5}Ce_xFe_{2-x}O₄ ferrite by chemistry co-precipitation method[J]. Journal of Materials Engineering, 2008, (3): 58-62.
- [8] GABAL M A, BAYOUMY W A. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Mg_x-

- Fe_2O_4 ferrite[J]. Polyhedron, 2010, 29(13): 2569—2573.
- [9] BARBA A, CLAUSELL C, FELÍU C, et al. Sintering of $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.50})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(4): 571—577.
- [10] SORESCU M, DIAMANDESCU L, PEELAMEDU R, et al. Structural and magnetic properties of NiZn ferrites prepared by microwave sintering[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 279(2): 195—201.
- [11] SUN K, LAN Z W, YU Z, et al. Effects of SnO_2 addition on the microstructure and magnetic properties of NiZn ferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(24): 3352—3355.
- [12] YAN S Q, DONG L, CHEN Z Y, et al. The effect of the microstructure on the DC-bias superposition characteristic of NiCuZn ferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 353: 47—50.
- [13] KHAN D C, SRIVASTAVA R C, DAS A R. Mössbauer and magnetic studies of Sn^{4+} -substituted Ni-Zn ferrites[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992, 4: 1379—1385.
- [14] WAJE S B, HASHIM M, ISMAIL I. Effects of sintering temperature on grain growth and the complex permeability of $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ material prepared using mechanically alloyed nanoparticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 323(11): 1433—1439.
- [15] KONDO K, CHIBA T, YAMADA S. Effect of microstructure on magnetic properties of Ni-Zn ferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 254—255: 541—543.
- [16] 都有为. 铁氧体[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996. 316—318.
- DU You-wei. Ferrites[M]. Nanjing: Phoenix Science Press, 1996. 316—318.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51072002, 51272003); 安徽省教育厅重点科研项目资助(KJ2010A008, KJ2012A027); 2013年度安徽省自然科学基金项目资助(KJ2013B293); 高等学校博士学科点专项科研基金资助(20123401110008)
- 收稿日期:**2014-04-11; **修订日期:**2015-01-05
- 通讯作者:**刘先松(1962—), 男, 教授, 博士, 主要从事磁性材料及器件的制备与性能研究工作, 联系地址: 安徽省合肥市九龙路111号安徽大学物理与材料科学学院(230601), E-mail: xiansongliu@ahu.edu.cn
-