

## 摘 要

本文采用氧化物混合工艺制备镍锌铁氧体。以 NiO, ZnO, CuO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 经过球磨, 预烧, 造粒, 成型和烧结, 最后得到环形镍锌铁氧体试样。重点研究了 CuO 添加剂、烧结温度等因素对镍锌铁氧体显微结构和性能的影响。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和光学显微镜技术观察铁氧体微观组织, 评估了上述各因素对铁氧体磁性能的影响。研究表明:

CuO 的添加改变 NiZn 铁氧体相的形成机理, 降低尖晶石相的形成温度。适量添加 CuO 促进烧结致密化过程和晶粒的长大, 提高样品的收缩率和密度。随着 CuO 添加量的增加, 镍锌铁氧体的初始磁导率先增加后减少, 比损耗系数先减小后增大, 居里温度下降, 饱和磁通密度  $B_s$  也下降。当 CuO 含量为 10mol% 时, 铁氧体的显微结构最为致密, 晶粒尺寸分布也最为均匀, 并且能够获得最高的初始磁导率和最低的比损耗系数、比温度系数。

**关键词:** 镍锌铁氧体, 初始磁导率, 添加剂, 显微结构, 磁性能

## ABSTRACT

In this paper, NiZn ferrites have been prepared using solid-state mixing method. Toroidal samples were obtained after ball-milling, calcining, granulateing, forming and sintering of NiO, ZnO, CuO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> raw powders. The effects of additives, calcining temperature etc on the microstructure and magnetic properties of NiZn ferrites were investigated, using XRD, SEM and optical microscopy. The results showed that the increase of CuO additive changed the formation mechanism of the NiZn ferrite and reduced the formation temperature of the spinel. Appropriate amount of CuO promoted the grain growth of the ferrite increased firstly and then decreased. The compare spoilage coefficient firstly reduced and then increased. The courier temperature and saturated magnetometive density decreased. When 10 mol% CuO is added , the finest microstructure of the ferrite and the most homogeneous particles are obtained; and hence the ferrite achieved the best initial permeability, the lowest compare spoilage coefficient and compare temperature coefficient.

**Key words:** NiZn ferrite, initial permeability, additive, micro structure, magnetic property

# 第一章 绪 论

镍锌铁氧体材料具有窄而长的磁滞回线,较高的磁导率,较高的电阻率和在高频损耗低等特点,广泛应用于高频电感磁芯、滤波电感磁芯、脉冲变压器磁芯、质子同步加速器的空腔谐振器、发射机终端极间耦合变压器、跟踪接收机高功率变压器、大功率通信设备调谐磁芯中。NiZn系铁氧体高频特性良好,具有电阻率高、损耗角正切 $\text{tg}\delta$ 低等优点,还能在电路中有效地抑制高频信号干扰。与此同时,在制作片式电感元件方面也是其他磁材所不能及的<sup>[1][2][3]</sup>。

## 1.1 国内外镍锌铁氧体的研究历程

NiZn系软磁铁氧体是一类产量大、应用广泛的高频软磁材料,主要使用在数百千赫以上到数百兆赫以下的所谓无线电周波数带域内。在这一周波数带域内,对磁性材料的第一要求就是低损耗。随着周波数的增加,涡流损耗特别是残留损耗增加很快。残留损耗主要包括弛豫型损耗和共振型损耗两种类型,前者是由于磁化的旋转及畴壁的移动迟于交流磁场的变化,从而产生位相差;后者是由于在交流磁场中由铁氧体内的各向异性磁场等引起(称为自然共振),为高磁导率材料中的低频共振。而NiZn铁氧体在1-300MHz的范围内,电阻率高,居里温度高,涡流损耗小,适用于作高频软磁材料<sup>[4]</sup>。

NiZn系铁氧体由于高频特性好而多用于叠层片式电感。在这类元件的工艺中,作为磁介质的NiZn系铁氧体将与银内导线共烧,为此,要求铁氧体材料能够在较低的温度下烧结形成陶瓷体。因此,高性能低温烧结镍锌系铁氧体材料一直是国内外软磁材料的研究重点之一。

软磁铁氧体研究的进展大致如下:20世纪40-50年代,确定了软磁铁氧体的基本配方;60-70年代,对气氛、添加物、显微结构等与软磁铁氧体性能的关系进行了研究;80-90年代,对镍锌铁氧体三元组成与性能的关系,添加物的影响进行了较系统的研究。经过数十年的不懈努力,使软磁铁氧体的制备工艺日益完善<sup>[5]</sup>。

20世纪30年代中以荷兰菲利普实验室斯诺克(Snock)为首的研究小组开展了尖晶石铁氧体的研究工作。1936年软磁铁氧体进入工业化生产阶段。1959年Swit与Wijin发表了以尖晶石铁氧体为主要内容的专著,系统地总结了铁氧体的基本性能与材料制备。1960年开始对镍锌铁氧体的添加剂、显微结构作了深入研究,使铁氧体的质量有了很大的提高。而后,对NiO—ZnO—Fe 氏三元相图组成与磁晶各向异性常数 $K$ ,和磁致伸缩系数 $\lambda$ 关系的研究,为镍锌铁氧体制备创造了条件。早在1966年,德国人Roes等研制成功了初始磁导率 $\mu_i$ 为40000的高磁导率铁氧体材料,但是它仅在5°C的温度范围内才实现,因而没有实用价值。60年代的基础研究成果在70年代生产中发挥了重要作用。70年代软磁铁氧体生产水平已达到新的高度。1971年,日本住友公司研制成功 $\mu_i$ 为20000的铁氧体材料。总的来说,80年代高磁导率材料的研究有了新的突破,居里温度 $T_c$ 从40°C提高到130°C以上,但温度稳定性仍较差。有人预言,在原材料、工艺和生产设备进一步采取措施,磁导率还可以提高。80年代迅速发展溶胶—凝胶的湿法制粉工艺,其特点是原料性能均匀(显微结构和化学成份均一),粒度分布窄,团聚性小,从而明显减小涡流损耗和磁滞损耗。采用传统的陶瓷工艺制粉,均匀性差;烧结时,气孔率高,从而阻碍畴壁运动,降低初始磁导率,增大磁滞损耗。近年来的研究表明,使用微细磁粉可以降低烧结温度,减少气孔,获得高性能的软磁铁氧体。由于实际工业生产与实验室的工作条件存在较大差距,工业生产中 $\mu$ 很难超过20000,绝大多数生产的材料值还是在10000左右。实用的高磁导率材料,除了高的起始磁导率以外,还应具有高的居里温度、高的温度稳定性、低的磁导率减落系数、低的比损耗系数和在宽频内磁导率高等特性。近年来,由于纳米技术的迅速发展,人们对铁氧体的研究重点逐渐转向了纳米陶瓷技术,即从控制陶瓷的微观结构向控制陶瓷的超微结构转变<sup>[6]</sup>。

我国镍锌铁氧体材料的研究开发相对来说起步较晚。我国50年代建立了软磁铁氧体专业生产工厂;70年代由于收音机,黑白电视机的普及,产量急增;80年代以来,我国从国外引进先进的工艺设备和工艺技术,使生产规模和产品质量有显著的提高;80年代末,国内已能生产一些关键性设备。1980年全国软磁铁氧体材料的产量只有3500吨,到1985年产量增加到7500吨。随着中国的家用电器发展,到1990年,产量发展到15000吨。由于90年代东南亚经济的快

速发展，中国的磁性材料出口增加，同时由于国际磁性材料工业的转移，TDK、FDK、NIPPONCERAMIC、荷兰 PHILIPS、韩国大宇以及中国台湾地区纷纷在中国大陆组建独资和合资企业，我国软磁铁氧体的产量增加到 30000 吨。21 世纪初，中国的软磁铁氧体产量预计将达到 60000 吨，为世界第一。中国生产软磁铁氧体的企业近百家，现有设备和技术，例如喷雾干燥造粒、砂磨机、自动推进式氮气隧道窑、通过式平板磨床、回转预烧炉和自动压机等设备和相关技术，基本上能满足生产高性能软磁铁氧体的需求，从而显著缩小我国与国外软磁铁氧体生产水平的差距<sup>[7]</sup>。

## 1.2 镍锌铁氧体的物理学基础

### 1.2.1 镍锌铁氧体的晶体结构

镍锌铁氧体的晶体结构属于尖晶石 (spinel) 型(如图 1.1 所示)，与天然矿物尖晶石的  $MgAl_2O_4$  结构相同。每个晶胞可分为 8 个  $(NiZn)Fe_2O_4$  分子，其中氧离子的空间密堆积形成两类次晶格，一类为由六个氧离子形成的八面体次晶格 (B 位)；另一类为由四个氧离子形成的四面体次晶格 (A 位) (如图 1.2 所示)。相对而言，B 位的空隙要比 A 位的大些，24 个金属离子只能占据 24 个次晶格 (A 或 B 位)<sup>[7]</sup>，大量未被占据的次晶格是阳离子空位扩散及掺杂改性的结构基础。按结构可表示为  $AB_2O_4$  (或  $MeFe_2O_4$ )，B 为金属离子。尖晶石铁氧体的亚磁性是 A、B 位置上磁性离子磁矩反向排列而相互不能抵消所引起的，哪种金属离子占 A 位或 B 位，与磁性能的关系密切。

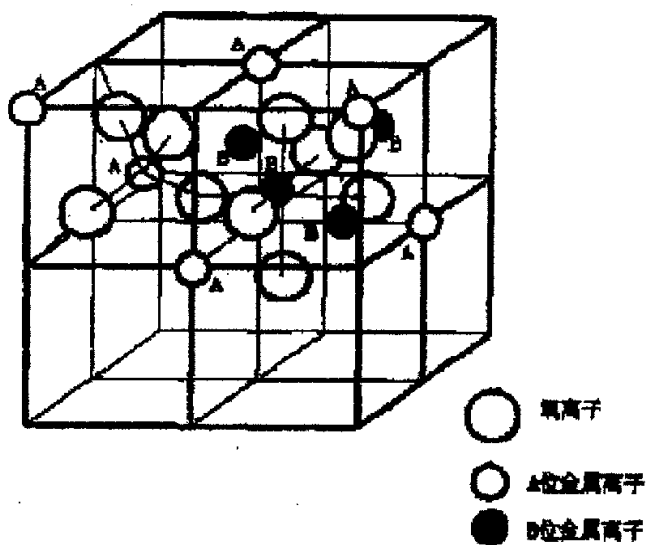


图1.1 尖晶石晶胞结构图<sup>[7]</sup>

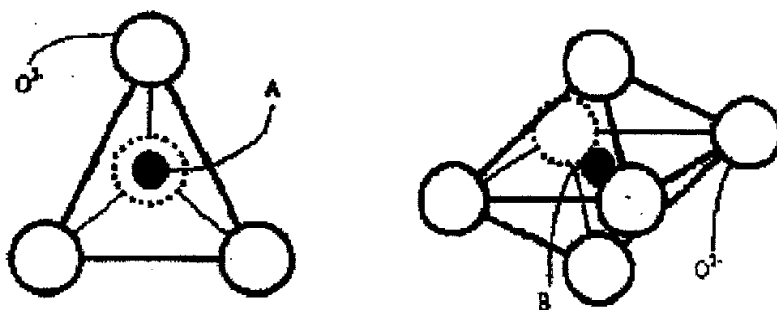


图1.2 氧离子密堆积的A、B位<sup>[7]</sup>

设尖晶石铁氧体的化学分子式为 $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ，其中Me为二价金属离子。因此，尖晶石型铁氧体中金属离子分布可表示如下：



上式中，（）内的离子表示占据A位置，【】内的离子表示占据B位置。

当  $x=1$  时为  $(\text{Me}^{2+}) [\text{Me}_2^{3+}] \text{O}_4$ ，称正尖晶石铁氧体。

当  $x=0$  时为  $(\text{Fe}^{3+}) [\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$ ，称反尖晶石铁氧体。

当  $0 \leq x \leq 1$  时为  $(\text{Me}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}) [\text{Me}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}] \text{O}_4$ ，称混合型尖晶石铁氧体。

镍锌铁氧体实际很难获得正分结构，通常都为混合型尖晶石铁氧体结构，金属离子的分布可用下式表示： $(\text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}) [\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}] \text{O}_4$

不同金属离子在 A、B 位分布有不同的倾向性：

1、金属离子占 A、B 位的趋势有一定的倾向性，其顺序为：

$\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{5+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{3+},$   
 $\text{Ti}^{4+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$

愈在前面的离子占 A 位的倾向性愈强，如  $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$  极易占据 A 位；愈在后面的离子占 B 位的倾向性愈强，如  $\text{Ni}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  极易占据 B 位。中间的离子对 A、B 位倾向性不明显。

2、易占 A 位或 B 位的金属离子进行离子置换，可改变金属离子的分布。

当 ZnO 含量增加到  $X=0.5$  以上时，非磁性离子  $\text{Zn}^{2+}$  的加入，必将 A 位上的磁性离子  $\text{Fe}^{3+}$  挤到 B 位，那么将会出现这样一些 B 位，由原来与此 B 位离子产生超交换力的 A 位为  $\text{Zn}^{2+}$  所占据，因而处于这一 B 位的磁性离子将失去超交换力的对象。即 A-B 间的超交换作用消失，由于这一 B 位的磁性离子受到周围 B 位的磁性离子 B-B 交换作用，使得这一 B 位离子的磁矩与其它多数 B 位离子的磁矩反平行，相当于 B 位的磁矩数下降，所以过多地加入  $\text{Zn}^{2+}$  会使饱和磁感应强度  $B_s$  下降。

随着 ZnO 含量的增加，A-B 间的超交换作用减弱，居里点下降<sup>[8]</sup>。一般说来，软磁铁氧体材料不仅要求有较高的居里点，而且也要求好的温度稳定性。

### 1.2.2 镍锌铁氧体的初始磁导率

初始磁导率  $\mu_i$  是软磁铁氧体的重要参数，从使用要求主要是看起始磁导率  $\mu_i$ 。它是材料在弱磁场磁化过程中的一个宏观特征表示量，其物理机制是可

逆的磁化矢量转动过程和可逆畴壁位移过程引起的磁化。初始磁导率是这两个磁化过程的叠加：

$$\mu_i = \mu_{i\text{转}} + \mu_{i\text{位}} \quad (1)$$

一般情况下烧结铁氧体样品内部若气孔多，密度低，则畴壁移出气孔需要消耗较大能量，故在弱磁场下磁化机制以可逆畴转为主；若样品内晶粒大，密度高，气孔少，畴壁移动非常容易，磁化就以可逆壁移为主。通常二者均存在，它们各自所占的比例随材料的微观结构而异。

材料磁化的难易程度决定于磁化动力（正比于 $M_s H$ ）与阻滞之比。磁化易，则 $\mu_i$ 高。畴壁可逆位移的阻滞，主要来源于气孔、不均匀应力和异相掺杂，还包括晶界退磁场以及壁面积扩大引起的畴壁能量增加等。磁化矢量可逆转动过程的阻滞主要来源于磁晶各向异性、内应力，还包括由气孔、另相等在晶界处引起的退磁场（此退磁场使等效各向异性常数 $K$ 增大）。这两种磁化过程产生的初始磁导率分别为：

$$\mu_{i\text{位}} \propto \frac{\mu_0 M_s^2}{\left[ K_1 + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \right] \beta^{\frac{2}{3}} \frac{\delta}{d}} \quad (2)$$

$$\mu_{i\text{转}} \propto \frac{\mu_0 M_s^2}{a K_1} + \frac{2 \mu_0 M_s^2}{\frac{3}{2} b \lambda_s \sigma} \quad (3)$$

其中： $\beta$ —含杂质的体积浓度； $\delta$ —畴壁厚度； $d$ —杂质直径； $a$ ， $b$ 分别为大于或等于1的比例常数。

镍锌铁氧体材料的特性要求：高的初始磁导率( $\mu_i$ )，高的品质因素( $Q$ )，高的时间、温度稳定性( $DF$ 、 $\alpha_\mu$ )和高的截止频率( $f_c$ )。但是这些要求又相互矛盾，例如，提高铁氧体材料的 $\mu_i$ 会降低材料的 $f_c$ ，这是因为 $\mu_i \propto 1/f_c$ ，如表 1.1 所示。高初始磁导率铁氧体材料出现畴壁共振和自然共振的截止频率较低，所以在高频应用时，材料会出现很大的共振损耗，导致 $tg\delta$ 较大，稳定性也变差。



表 1.1 尖晶石铁氧体材料的  $\mu_i$  与  $f_r$  关系

磁化机制	$\mu_i$ 与 $f_r$ 关系
畴畴转动	$(\mu_i - 1)f_r = \frac{1}{3\pi} \gamma M_s$
畴壁位移	$(\mu_i - 1)^{1/2} f_r = \frac{\gamma M_s}{2\pi} \left( \frac{2\delta}{\pi\mu_0 D} \right)^{1/2}$

### 1.2.3 提高铁氧体材料初始磁导率的方法

#### 提高饱和磁化强度 $M_s$

镍锌铁氧体材料在弱磁场下,其磁化过程主要为壁移为主的磁化过程,由掺杂和内应力理论求得壁移过程的初始磁导率<sup>[9][10]</sup>:

$$\mu_{i0} \propto \frac{\mu_0 M_s^2}{\left[ K_1 + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \right] \beta^{\frac{2}{3}} \frac{\delta}{d}} \quad (4)$$

式中,  $M_s$  为饱和磁化强度,  $K_1$  为磁晶各向异性常数,  $\lambda_s$  为磁致伸缩系数,  $\sigma$  为内应力,  $\beta$  为杂质的体积浓度。由(4)式可知:  $\mu_i \propto M_s^2$ , 提高材料的  $M_s$  将使  $\mu_i$  按平方率上升。由于铁氧体属亚铁磁性,各种单元铁氧体的  $M_s$  并不高,所以通常采用复合铁氧体。复合铁氧体的  $M_s$  决定于金属阳离子在 A, B 位的分布,若 A, B 位的磁矩差增大,则材料的  $M_s$  提高。

#### 降低磁晶各向异性常数 $K_1$ 和磁致伸缩系数 $\lambda_s$

提高铁氧体材料的  $M_s$  不是最有效的方法,因为铁氧体  $M_s$  变化范围不是很大。提高铁氧体初始磁导率的重要途径是选择一个适当的化学成分并严格控制工艺,使生产出来的磁芯的  $K_1$  和  $\lambda_s$  趋近于零。结构均匀,晶粒完整无变形,使内应力  $\sigma$  减小;原料纯、无掺杂、无气孔、无另相,使  $\beta$  减小,并避免在它们周围引起退磁场;晶粒尺寸  $D$  大,使晶界阻滞减小。

表 1.1 尖晶石铁氧体材料的  $\mu_i$  与  $f_r$  关系

磁化机制	$\mu_i$ 与 $f_r$ 关系
磁畴转动	$(\mu_i - 1)f_r = \frac{1}{3\pi} \gamma M_s$
畴壁位移	$(\mu_i - 1)^{1/2} f_r = \frac{\gamma M_s}{2\pi} \left( \frac{2\delta}{\pi\mu_0 D} \right)^{1/2}$

### 1.2.3 提高铁氧体材料初始磁导率的方法

#### 提高饱和磁化强度 $M_s$

镍锌铁氧体材料在弱磁场下, 其磁化过程主要为壁移为主的磁化过程, 由掺杂和内应力理论求得壁移过程的初始磁导率<sup>[9][10]</sup>:

$$\mu_{i \infty} \propto \frac{\mu_0 M_s^2}{\left[ K_1 + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \right] \beta^{\frac{2}{3}} \frac{\delta}{d}} \quad (4)$$

式中,  $M_s$  为饱和磁化强度,  $K_1$  为磁晶各向异性常数,  $\lambda_s$  为磁致伸缩系数,  $\sigma$  为内应力,  $\beta$  为杂质的体积浓度。由 (4) 式可知:  $\mu_i \propto M_s^2$ , 提高材料的  $M_s$  将使  $\mu_i$  按平方率上升。由于铁氧体属亚铁磁性, 各种单元铁氧体的  $M_s$  并不高, 所以通常采用复合铁氧体。复合铁氧体的  $M_s$  决定于金属阳离子在 A, B 位的分布, 若 A, B 位的磁矩差增大, 则材料的  $M_s$  提高。

#### 降低磁晶各向异性常数 $K_1$ 和磁致伸缩系数 $\lambda_s$

提高铁氧体材料的  $M_s$  不是最有效的方法, 因为铁氧体  $M_s$  变化范围不是很大。提高铁氧体初始磁导率的重要途径是选择一个适当的化学成分并严格控制工艺, 使生产出来的磁芯的  $K_1$  和  $\lambda_s$  趋近于零。结构均匀, 晶粒完整无变形, 使内应力  $\sigma$  减小; 原料纯、无掺杂、无气孔、无另相, 使  $\beta$  减小, 并避免在它们周围引起退磁场; 晶粒尺寸  $D$  大, 使晶界阻滞减小。引起退磁场; 晶粒尺寸  $D$  大, 使晶界阻滞减小。

## 显微结构对 $\mu_i$ 的影响

材料的显微结构是指结晶状态（晶粒大小、完整性、均匀性）、晶粒状态、气孔（大小与分布）、另相（多少与分布）等。磁畴结构与畴壁厚度取决于各能量（磁晶各向异性能、应力能、退磁能等）平衡时的最小值。很明显，显微结构影响着磁化中的动态平衡，从而影响  $\mu_i$ 。对烧结多晶铁氧体，气孔、晶粒和晶界是研究显微结构的主要内容，尤其是以壁移为主的高  $\mu_i$  材料，结构灵敏性更为突出。

对于镍锌材料， $\mu_i$ -D 为直线关系，而且成分不同， $\mu_i$ -D 关系也不同(仍为线性，但斜率发生变化)<sup>[11]</sup>，如图 1.3 所示。

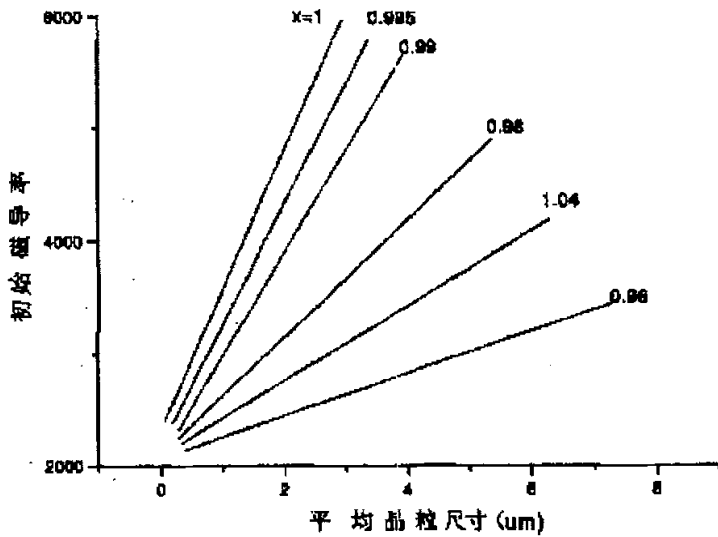


图 1.3  $(\text{NiO})_{0.3}(\text{ZnO})_{0.7}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$  的初始磁导率和平均晶粒尺寸关系<sup>[11]</sup>

制造高密度大晶粒镍锌铁氧体材料要选用高纯度、活性好的原料，在工艺上也要严加控制。另一种有效的办法是添加微量助熔剂，它在高温下处于晶界处，通过液相促进晶粒生长。

低温烧结镍锌铁氧体由于具有良好的烧结活性，如何控制其烧结体的微结

构显得尤为重要。通常叠层片式电感的制作时通过交替印刷铁氧体浆料与导电体浆料，经等静压后，切成小块，再经脱胶、烧结，涂上电极而成。不难看出，影响叠层片式电感微结构的因素主要有：铁氧体及浆料本征性能、经等静压后铁氧体颗粒聚集状态以及烧结工艺等。

#### 1.2.4 软磁铁氧体的损耗

在交变磁场中，软磁材料会由于磁滞、涡流以及磁后效等效应导致磁感应强度 $B$ 落后于磁场 $H$ 而产生损耗，即材料从交变磁场中吸收能量，并以热量的形式耗散，此时磁导率为复数，即 $\tilde{\mu}=\mu'-j\mu''$ ，其中 $\mu''$ 相应于能量损耗，而 $\mu'$ 相应于能量储存。在弱交变磁场中，磁感应强度 $\tilde{B}$ 的变化可认为与交变场 $\tilde{H}$ 仅落后一相位角 $\delta$ ，即：

$$\tilde{H}=H_m e^{j\omega t}, \quad \tilde{B}=B_m e^{j(\omega t-\delta)} \quad (5)$$

则磁导率为：

$$\tilde{\mu}=\frac{\tilde{B}}{\mu_0 \tilde{H}}=\frac{B_m}{\mu_0 H_m} \cos\delta-j\frac{B_m}{\mu_0 H_m} \sin\delta=\mu'-j\mu'' \quad (6)$$

而

$$\tan\delta=\frac{\mu''}{\mu'}=\frac{1}{Q} \quad (7)$$

一般将 $\tan\delta$ 称为损耗角正切，用它来表征材料的损耗特性，而其倒数称为品质因数 $Q$ 。在生产中往往用 $\frac{\tan\delta}{\mu'}=\frac{1}{\mu'Q}$ 来表示比损耗系数，用 $\mu'Q$ 来表征材料的交流磁特性。

通常，铁氧体材料的单位体积的总损耗 $W$ 是由涡流损耗 $W_e$ 、磁滞损耗 $W_h$ 和剩余损耗 $W_c$ 三部分组成，即：

$$W \approx W_e + W_h + W_c \quad (8)$$

在 $B$ 较高或频率较高时，各种损耗互相影响，难于分开。所以，在涉及损耗大小时应注明工作频率 $f$ 以及对应的 $B_m$ 值。但在低频弱场（ $B_m < 0.1 \text{ B}_s$ ）情况下可把铁氧体材料内部的总磁损耗用上述三种损耗角正切的代数和表示：

$$\tan \delta = \tan \delta_e + \tan \delta_h + \tan \delta_c \quad (9)$$

上式中  $\tan \delta_e$ 、 $\tan \delta_h$ 、 $\tan \delta_c$  分别称为涡流损耗角正切、磁滞损耗角正切和剩余损耗角正切。由此可得比损耗系数  $\tan \delta / \mu_i$  为:

$$\frac{R_m}{\mu_i f L} = \frac{2\pi \tan \delta}{\mu_i} = e f + a B_m + c \quad (10)$$

上式称为列格公式, 其中  $R_m$  相应于磁损耗的电阻;  $L$  为磁芯电感量;  $B_m$  为磁芯工作时的最大磁感应强度。右边第一项为涡流损耗,  $e$  为涡流损耗系数; 第二项为磁滞损耗,  $a$  为磁滞损耗系数; 第三项为剩余损耗,  $c$  亦称为剩余损耗系数。

下面对三种损耗进行简单的分析:

### 1、涡流损耗

软磁铁氧体的涡流损耗是由交变磁场的电磁感应所引起的涡流造成的, 由于此涡流在材料内部闭合, 不能由导线向外输出, 故只能被材料吸收而发热。这种由涡流引起的功率损耗称为涡流损耗。材料的涡流损耗与样品的厚度平方  $d^2$  (或半径平方  $R^2$ ) 和频率  $f$  成正比, 而与电阻率  $\rho$  成反比:

$$\frac{2\pi \tan \delta_e}{\mu_i} \propto f \mu_i \frac{d^2}{\rho} = e f \quad (11)$$

所以一般采用提高电阻率  $\rho$  的方法降低涡流损耗。

### 2、磁滞损耗

磁滞损耗是指由于软磁材料在交变场中存在不可逆磁化, 形成磁滞回线, 从而吸收功率所引起的损耗, 它与磁滞回线所包围的面积成正比。一般情况下,  $B \sim H$  之间是复杂的非线性函数关系, 但在弱场 ( $B < 0.1 B_s$ ) 下, 即瑞利区, 磁滞回线为抛物线, 此时磁滞损耗为:

$$\frac{2\pi \tan \delta_h}{\mu_i} = \frac{8b}{3\mu_0 \mu_i^3} \cdot B_m = a B_m \quad (12)$$

所以磁滞损耗系数为:

$$a = \frac{8b}{3\mu_0 \mu_i^3} \quad (13)$$

其中  $b = \frac{d\mu_i}{dH}$  为瑞利常数, 它与不可逆壁移相关。

由上式可以看出,磁滞损耗与 $B_m$ 成正比,在 $B_m$ 相同的条件下,如 $b$ 值不变,磁滞损耗与起始磁导率 $\mu_i$ 的立方成反比。若采取工艺措施使起始磁导率 $\mu_i$ 的值提高时,往往 $b$ 值相应上升,但虽然如此仍可使 $\tan\delta_h$ 下降。把 $B_m$ 、 $\mu_i$ 与磁滞回线的面积联系起来看,在 $B_m$ 相同的条件下,狭窄的磁滞回线 $\mu_i$ 高,面积小;肥胖的磁滞回线 $\mu_i$ 低,面积大,所以降低磁滞损耗即在于缩小磁滞回线的面积。如果 $\mu_i$ 不变,使 $b$ 值下降,即减小不可逆壁移所占的成分,也可使 $\tan\delta_h$ 下降。例如减小晶粒并使 $K_1 \rightarrow 0$ ,使磁化以可逆畴转和可逆壁移为主,或采用巨明伐效应“冻结”畴壁,从而使不可逆壁移难于发生。在强磁场下,减少磁滞损耗,主要通过提高 $\mu_i$ ,降低 $H_c$ 来实现。

### 3、剩余损耗

剩余损耗是软磁材料扣除涡流损耗和磁滞损耗以外的一切其它损耗,是由于磁后效或频散所引起的损耗。在低频弱磁场剩余损耗主要是磁后效损耗。磁后效损耗主要是由电子、空位和离子扩散造成的。可以通过减少二价铁离子、空穴等减小磁后效损耗。在较高频率下,由于畴壁共振和自然共振的影响可以延伸到较低频率处,从而使剩余损耗上升。此时可以通过细化晶粒使其成为单畴颗粒而消除壁移的运动形式,提高使用频率,但同时磁导率有所减少。

#### 1.2.5 温度稳定性

在高频情况下工作的软磁材料,由于涡流损耗等导致发热,引起磁性能的变化。为保证器件工作的稳定性,要求材料的性能有较好的温度稳定性。软磁材料的温度稳定性用比温度系数 $\alpha$ 表示,指由于温度的改变而引起的被测量的相对变化与温度变化之比。例如,磁导率的比温度系数为:

$$\alpha_{\mu_r} = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T} \quad (14)$$

在实际应用中,一般是在一定温度间隔内( $T_2 - T_1$ )测量磁导率的变化( $\mu_{T_2} - \mu_{T_1}$ ),从而确定在该温度区间的平均温度系数:

$$\bar{\alpha}_{\mu_r} = \frac{\mu_{T_2} - \mu_{T_1}}{\mu_{T_1}(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta \mu}{\mu \Delta T} \quad (15)$$

除  $\alpha_{\mu r}$  以外，还有用磁导率的相对温度系数  $\beta$  表征材料的温度稳定性。 $\beta$  定义为相对于单位磁导率的温度系数：

$$\beta = \frac{\alpha}{\mu} = \frac{1}{\mu^2} \frac{d\mu}{dT} = \frac{1}{\mu^2} \frac{\Delta\mu}{\Delta T} \quad (15)$$

利用  $\beta$  可以方便地比较具有不同的磁导率值的材料的温度特性，国内常以符号“TK $_{\mu}$ ”代替  $\beta$ 。

磁导率对温度的依赖性决定于材料的组成与热处理。一般利用正负磁晶各向异性常数  $K_1$  相互抵消在  $\mu_i - T$  曲线上产生第二峰，控制峰位使之在工作温度范围内具有较低的温度系数，或通过热处理等手段改变材料显微结构以改变温度稳定性。

### 1.2.6 磁谱曲线分析

磁谱曲线是指铁氧体物质在交变磁场中的复数磁导率  $\mu'$  和  $\mu''$  随频率变化的关系曲线，磁谱曲线能很好的表征材料在宽频范围内的磁特性。本文所研究的 NiZn 材料要求具有宽的工作频带，因此对铁氧体的磁谱曲线进行分析，研究铁氧体的截止频率  $f_c$  以及损耗在很宽的频带范围内的变化，对下面进行材料配方和工艺的优化设计很有帮助。铁氧体材料磁谱曲线的一般形状及 NiZn 铁氧体材料的磁谱曲线图 1.4(a)、(b) 所示：

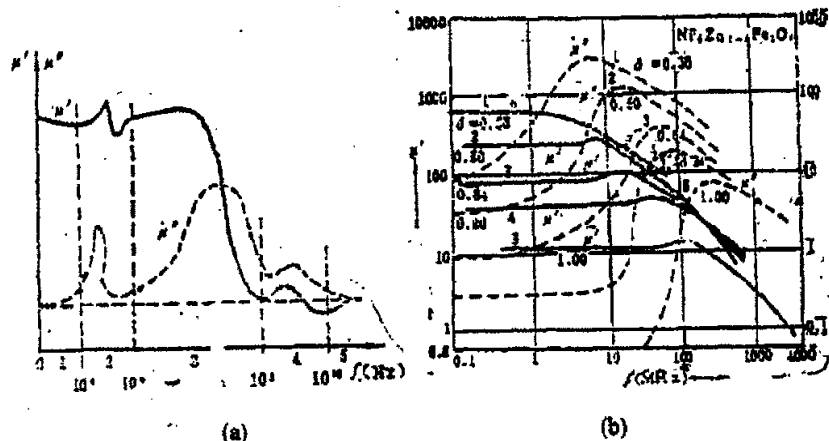


图 1.4 铁氧体材料磁谱曲线

(a)一般形状 (b)NiZn铁氧体材料的磁谱曲线

根据铁氧体的磁谱曲线形状和在不同频率范围内具有的不同的特征和起主要作用的磁谱机理，可以把磁谱曲线分为五个区域（图1.4(a））：

1.低频区域 ( $f < 10^4 \text{Hz}$ )      低频区域磁谱的特点是： $\mu'$  较高， $\mu''$  较低，而且  $\mu'$  和  $\mu''$  随频率变化较小。引起损耗的机理主要是磁滞和磁后效引起的剩余损耗。对于不同材料，这两种损耗所占的比重不同。

2.中频区域 ( $f$  为  $10^4 \sim 10^6 \text{Hz}$ )      中频磁谱与低频磁谱一般较为相似， $\mu'$  和  $\mu''$  的变化仍很小。但有时会出现由尺寸共振、磁力共振引起的  $\mu''$  的峰值。尺寸共振和磁力共振与样品几何尺寸以及力学振动特性有关。

3.高频区域 ( $f$  为  $10^6 \sim 10^8 \text{Hz}$ )      高频磁谱的显著特点是： $\mu'$  急剧下降，而  $\mu''$  迅速增加，这主要是由于畴壁共振或弛豫共振引起的。

4.超高频区域 ( $f$  为  $10^8 \sim 10^{10} \text{Hz}$ )      超高频磁谱的特点是： $\mu'$  继续下降， $\mu'' - 1$  可能出现负值，而且  $\mu''$  出现共振峰值。这主要是由于自然共振引起的。

5.极高频区域 ( $f > 10^{10} \text{Hz}$ )      此区域为自然交换共振区域，因与软磁无关，实验观察也不多，故不予讨论。

再分析NiZn铁氧体的磁谱曲线（图1.4(b））。其不同与一般磁谱曲线的特点在于：从低频到极高频的范围内，只有一个共振区域，只出现了一个共振峰。这是由于：在烧结多晶铁氧体样品过程中，一般都应有壁移和畴转两个技术磁化过程，但因为材料中含有ZnO成份，使得材料的居里温度和磁晶各向异性都降低，因而  $\mu_i$  增加、 $f_c$  降低，这样便使壁移和畴转两个共振峰混合为一个共振峰，形成单共振现象。

### 1.3 镍锌铁氧体的制备工艺

镍锌铁氧体材料的生产分为两种：一是将氧化物原料直接球磨混合，经成型和高温烧结制成铁氧体，即所谓的干法。这种方法工艺简单，配方准确，应用较为普遍。但采用氧化物作原料，烧结活性和混合的均匀性受到限制，制约了产品性能的进一步提高。另一种以化学共沉淀法为主的湿法工艺，此工艺制备的铁氧



体粉烧结活性和均匀性好，但是湿法的工艺路线长、条件敏感、稳定性较差。

### 1.3.1 镍锌软磁铁氧体粉制备

制粉是软磁铁氧体生产的第一道工序，也是一个相当重要的工序，它控制着产品的内禀特性，隐含着多种对产品性能具有不可预测的影响因素<sup>[13]</sup>。铁氧体原始颗粒的物理和化学性能对产品最终性能具有直接的决定性影响。因此，镍锌铁氧体粉料的制备方法一直是令人感兴趣的课题。

#### 氧化物法（干法）

我国目前工业生产镍锌、锰锌铁氧体主要采用此方法，即选用高纯度的氧化铁、碳酸锰(或氧化锰)、氧化锌等作原料，按一定配比混合后烧结成型制成。粉料制作的一般工艺流程如图 1.5 所示<sup>[13]</sup>：

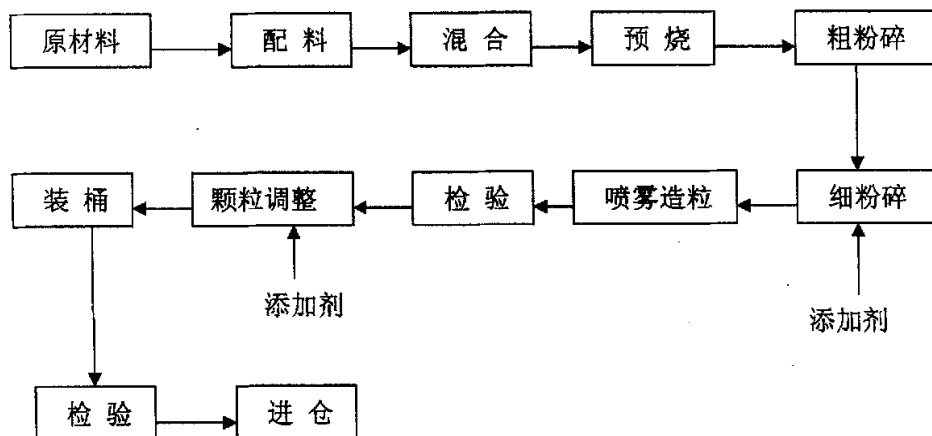


图 1.5 氧化物法制备镍锌、锰锌铁氧体粉料的一般工艺流程<sup>[13]</sup>

据文献<sup>[13]</sup>，上海宝钢磁业以宝钢的高纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、长沙矿冶的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  以及上海京华等的  $\text{ZnO}$  为主配方原料，大量生产出诸如 BRL2K3D、BRL-2K5D、BRL-10K、BRL-7K、BRL-5K 等颗粒料，统称 BRL 颗粒料，从而为国内众多的锰锌铁氧体生产厂提供优质的锰锌铁氧体颗粒料，使其免却制粉工艺的困难，而集中精力解决烧结问题，即可生产出优质锰锌铁氧体磁芯。其性能相当于日本 TDK 公司的 PC30、PC40， $\mu_i=5000\sim 10000$  的水平。

氧化物法优点是工艺简单,配方准确,易于大规模工业生产。但是,高纯度的氧化铁、碳酸锰(或氧化锰)、氧化锌的价格很昂贵,使得产品成本非常高。同时,由于采用固相物作先驱体原料,各组分氧化物的反应活性都不高,混合也不可能做到微观均匀,因而在高温合成时,合成温度须非常高(上千度),但仍不能避免各组分高温扩散反应速度不一的缺点,造成成分偏析,微观组织不均匀。另外,用氧化物配料球磨时,ZnO最先发生团聚,影响均匀性。球磨时间过长,还会引入杂质和过量铁<sup>[14]</sup>。这是导致传统氧化物法合成镍铜锌、锰锌铁氧体过程中产品质量不稳定,产品性能制备可重复性差的关键原因。

随着开关电源、彩电、计算机、程控交换机、各种家电及办公用品自动化设备的发展,对铁氧体材料提出了更高要求。传统的氧化物法(干法)已不适应提高材料性能的要求,多年来科技工作者在制粉技术方面,特别是湿化学方法制备铁氧体微粉,超微粉方面进行了许多有益的工作。采用湿化学方法所制备的微粒具有纯度高,粒度分布均匀,活性好等特点,使之近年来得到了广泛的研究及应用<sup>[15]</sup>。

### 共沉淀法<sup>[16][17][18][19]</sup>

化学共沉淀法制备铁氧体微粉是选择一种合适的可溶于水的金属盐类,按所制备材料组成计量,将金属盐溶解,并以离子状态混合均匀,再选择一种合适的沉淀剂,将金属离子均匀沉淀或结晶出来,再将沉淀物脱水或热分解而制得铁氧体微粉。共沉淀法按其沉淀剂的不同可分为碳酸盐、草酸盐和氢氧化物等若干种方法<sup>[20]</sup>。

与氧化物法相比,化学共沉淀法具有颗粒细小,均匀,纯度高,化学活性好等优点,因此国内外很重视共沉淀法的研究与开发。该法的缺点是粉体的团聚难以克服,为此,不少研究者采用了纳米晶(粉)表面改性的方法,以减弱并消除团聚。如在沉淀体系中加入SDBS—十二烷基磺酸钠、聚乙二醇等表面活性剂作稳定剂,或采用改进的共沉淀法,或引入冷冻干燥、超临界干燥等手段,但这些方法都难以从根本上消除团聚。其原因主要是此法制备的超细粉晶形不完整或呈非晶态,超微粉从无限边界转为有限边界,其所固有的周期势场被破坏,宏观固体的连续能带消失,界面和内部结构差异较大,界面的不饱和性太强,表现为极高的表面能。团聚将造成颗粒大小不一致,对后面烧结工序有严重影响。另外,

化学共沉淀法成本较高,污染严重,生产规模难以上去,加上氧化物法采取高性能原材料,二次磨细,湿混等工艺,改善均匀性,制得了与共沉淀相近性能的粉料,所以共沉淀法在大生产中应用不多。尽管如此,在中国的乡镇企业中,用共沉淀法生产锰锌铁氧体粉料,特别是高磁导率粉料的情况却异常活跃。共沉淀法 R12K 粉料在有的单位已通过鉴定,据说已经能作到 R15K,但其频率特性较差<sup>[21]</sup>。

### 水热法<sup>[22]</sup>

水热法是指在压力容器中,以水作为溶剂制备材料的一种方法。用水热法制备纳米级超微晶是近十几年才发展起来的。水热反应必须在水或矿化剂的参与下进行,矿化剂可以是酸、碱或络合剂。在水热反应中,粉体的形成经历了一个溶解—结晶的过程,所制得的纳米晶发育较为完整,粒径小,粒度分布窄、团聚程度轻,不需高温煅烧预处理,避免了此过程中晶粒长大、缺陷形成和杂质引入,且具有较高的烧结活性。有研究表明,水热反应温度、时间等对产物纯度、颗粒、磁性有较大影响,所制备的超微晶粒一般只有几十纳米<sup>[23]</sup>。

水热法最早用来制造高性能氧化铁磁记录介质。1988年,美国 R. Roy 等首次用水热法合成铁氧体粉工艺制出了细晶粒。二十世纪 90 年代,牧野等通过对采用水热法合成的微晶锰锌铁氧体的磁电性能和机械特性的研究,证明这些材料性能普遍好于粗晶粒商用铁氧体。美国 Pamaparnyi 等在适度的水热条件下制备出平均粒子尺寸为 10.5nm 的超微细锰锌铁氧体粉<sup>[23]</sup>。

1998年美国宾州州立大学 Komarneni 等人用微波水热法在 164℃ 合成了纳米铁氧体粉<sup>[24]</sup>。国内有关用水热法制备铁氧体粉的研究也已有报道,中南大学化学化工学院有人通过加入添加剂,制备了无杂相、团聚程度低、结晶度完好、粒度分布窄、粒径为 10-20 nm 的单相以及具有较好磁性能的锰锌铁氧体纳米<sup>[25][26]</sup>。此外,对产物进行了热稳定性研究,结果表明其具有良好的烧结活性,烧结温度在空气中为 870℃,在氩气中为 1150℃。均匀的共沉淀前驱体是通过水热法制备单相锰锌铁氧体的前提。这种方法的特点是:可直接得到结晶良好的粉体,无需高温灼烧和球磨(可避免粉体的团聚,杂质和结构缺陷等),同时粉体具有很高的烧结活性;工艺简单,低能耗,低污染,低投入。因此被认为是一种具有良好应用前景的方法。

## 超临界法<sup>[26]</sup>

超临界法是指以有机溶剂等代替水作溶剂, 在热反应器中, 于超临界条件下制备纳米陶瓷的一种方法。反应过程中, 液相消失, 更有利于体系中微粒的均匀成长和晶化, 比水热法更为优越, 是一个值得进一步研究的方法。

姚志强<sup>[23]</sup>等用超临界法制备了 10~20nm 的锰锌铁氧体纳米晶, 并与水热法和共沉淀法进行了比较, 发现超临界法所制备的微粉粒度更小, 且比表面也是最小。这一结果表明超临界法所制备的纳米晶大小均匀, 晶化相当完全。因此比表面能较小, 团聚程度很轻。

## 微乳液法<sup>[27]</sup>

微乳液法是近几年发展起来的制备超微粒子的一种有效方法。所谓微乳液是指热力学上稳定分散的二种互不相溶的液体组成的宏观上均一而微观上不均匀的混合物, 通常需要加入表面活性剂、助表面活性剂等促使水包油或油包水型微乳液的形成, 每个小液滴就是一个纳米级微反应器。反应物在液滴相互碰撞过程中在液滴内部反应生成产物。对整个体系来说, 此时仍是热力学稳定的。此法所得的产物除粒径小、分布均匀等优点外, 还易实现高纯化, 比较成功的例子是环己烷作油相, NP5+NP9(1+1)混合物作表面活性剂, 制备出平均粒径为 3.7 的纳米微粉。

## 溶胶凝胶法<sup>[28][29][30]</sup>

溶胶-凝胶法是 20 世纪 80 年代迅速, 发展起来的新的湿化学合成方法, 被广泛应用于各种无机功能材料的合成当中, 此法将金属有机化合物如醇盐等溶解于有机溶剂中, 通过加入蒸馏水等使其水解、聚合, 形成溶胶, 再采取适当的方法使之形成凝胶, 并在真空状态下低温干燥, 得疏松的干凝胶。再作高温煅烧处理, 即可制得纳米级氧化物粉末。凝胶的结构和性质在很大程度上取决于其后的干燥致密过程, 并最终决定材料的性能。溶胶-凝胶法一般工艺流程如图 1.6 所示。

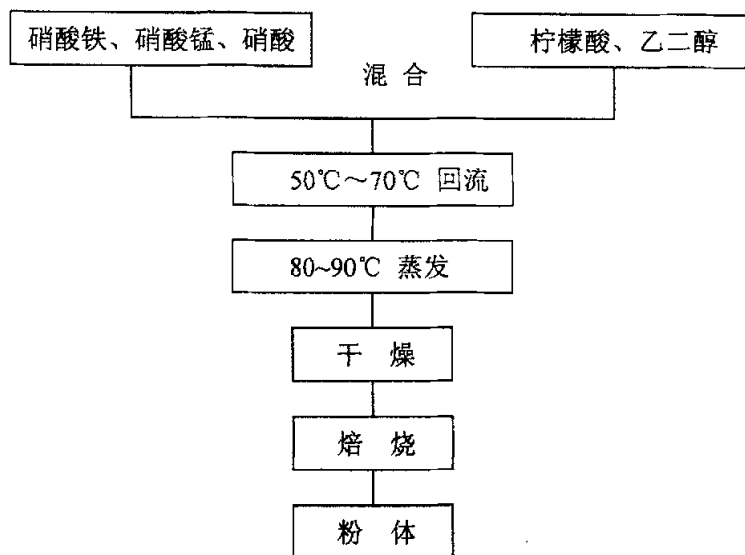


图 1.6 溶胶凝胶法制备镍锌铁氧体粉体工艺流程<sup>[31]</sup>

各种化学添加剂往往被引入到溶胶—凝胶反应过程中，用以改变水解、缩聚反应速度。该法所制得的原料具有纯度高、均匀性好、化学组成准确、合成温度低、活性好等优点。此法是一种较好的制备超微粉的方法，正受到人们的广泛关注和重视。

用溶胶—凝胶法合成锰锌或镍锌铁：氧体粉体是将反应物铁、锰、锌的盐类按化学计量进行混合反应，通过添加粘合剂使其络合形成固定组份的前驱体，然后在一定的条件下使其发生水解、缩聚、蒸发浓缩、干燥和热分解，制成具有一定粒度的微粉。

未实现溶胶—凝胶转变得到的“凝胶”在微观局部区域内成分偏离预定组成，这种偏离会在后续的焙烧产物与烧结产物中“遗传”和“放大”，导致最终产品性能变差。所以溶胶—凝胶法制备的锰锌铁氧体原始粉末的成分均匀性取决于溶胶—凝胶转变能否完全实现。制备时酸度对溶胶的形成、凝胶的转化和凝胶性质都有很大的影响。pH 值过低或过高都难以实现溶胶—凝胶的完全转变并形成均匀的非晶态凝胶。

有报道用聚乙烯醇盐，硬脂酸盐，聚乙二醇盐等制备了 10~20nm 的铁氧体

纳米晶(粉),晶粒大小随温度和时间的增加而增大,完全晶化温度约为  $750^{\circ}\text{C}$ 。与共沉淀法相比,该法合成的纳米粉体仅在烧结时才出现团聚,且在不高的温度( $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ )晶化完全,相态单一;与传统的氧化物法相比,凝胶法制备的锰锌铁氧体的涡流损耗系数仅为传统法的三分之一,而磁滞损耗系数仅为传统法的五分之一<sup>[32]</sup>。

### 喷雾焙烧法<sup>[33]</sup>

焙烧法原先被广泛用来生产氧化铁原料,后由日本 TDK 公司用来制备铁氧体粉料。1986 年日本宣告用此法制得了新的锰锌功率铁氧体 H7C4 材料。1988 年又透露用这种方法制得了新的锰锌高频功率铁氧体 H7F。TDK 认为此工艺有如下优点:(1)均匀性好;(2)无需预烧;(3)晶粒尺寸均匀。1995 年,日本 TDK 公司用此方法制成了起始磁导率为 20000 的材料,制备的方法是采用工业原料  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{MnCl}_2$  按比例混合成氯化物溶液,然后置于焙烧炉中,在  $800^{\circ}\text{C}$  进行喷雾焙烧形成 Fe 和 Mn 的氧化物,为了获得确定的锰锌铁氧体成分,还要加入经  $850^{\circ}\text{C}$ , 3 小时预烧后的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 一起放在研磨机中湿式混合,适量添加杂质,这样就制成了锰锌铁氧体粉末<sup>[34]</sup>。用这种方法制出的粉料,晶粒尺寸小( $0.4\sim 1.0\mu\text{m}$ )。粒径分布窄,均匀性好,纯度高,同时不需预烧和粉碎加工,因此工艺比共沉淀简单。

### 自蔓延高温合成 (SHS)<sup>[35][36]</sup>

自蔓延高温合成 (SHS) 法,也称燃烧合成法,是近 30 年来发展起来的制备材料的新方法。其最大特点是利用反应物内部的化学能来合成材料。一经点燃,燃烧反应即可自我维持,一般不再需要补充能量,生产率高,且产品纯度高。同时,由于燃烧过程中的温度梯度及快的冷却速率,易于获得亚稳物相。

以锰锌铁氧体为例,原料混合物包括铁粉,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末,  $\text{ZnO}$  粉末,  $\text{MnO}_3$  粉末。其 SHS 的工艺流程如图 1.7 所示。

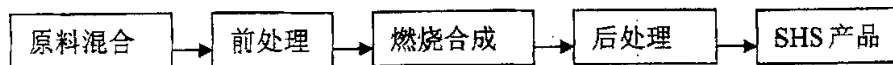


图 1.7 SHS 法制取锰锌铁氧体工艺流程<sup>[35]</sup>

原料中铁粉的含量和粉末粒度会直接影响燃烧的温度和速度。铁含量的增加导致燃烧温度和速度的提高，铁粉粉末粒度的增大会导致燃烧温度和速度的降低。前处理包括干燥、破碎、分级、混配、挤压；燃烧合成装置包括电热装置、气体加压设备和热真空室；后处理包括破、研磨、分级。目前，已用 SHS 法合成了性能优良的锰锌、镍锌、镁锰及锂软磁铁氧体粉末<sup>[37]</sup>。

SHS 方法减少了传统铁氧体工艺中的铁氧化物化（焙烧）步骤，这就降低了能耗，缩短了合成时间，提高了生产效率，因此工艺适合工业生产，具有广泛的应用前景。表 1.2 是 SHS 方法与传统工艺合成铁氧体的对比。

表 1.2 SHS 方法与传统工艺合成铁氧体对比<sup>[38]</sup>

参数	SHS 方法	传统工艺
合成温度 (°C)	1500~1700	1000~1400
产量 (相对单位)	20~800	1
能耗 (KW/kg)	0.1	20~50
生产周期 (h)	0.05~1	6~20
原料成本 (相对值)	1~1.2	1
占地面积 (相对值)	1	10~30
生产成本 (相对值)	1	1.5~3

除了以上介绍的制粉方法外，文献还有其他如有机金属母盐热分解<sup>[39]</sup>、热分解肼羧酸酯<sup>[40]</sup>等方法制备超微细铁氧体粉的报道，但都有一定的局限性，比较少见。

### 1.3.2 镍锌铁氧体烧结工艺

烧结就是把铁氧体坯块加热并完成铁氧体化的过程。它是决定成品所需几何尺寸、机械强度和电磁性能的重要工序。坯块中添加的粘结剂在加热过程中被分解，并以挥发或者燃烧的形式消失，为了防止龟裂，必须缓慢加热。加热时间长，能使铁氧体烧结的工件组织致密化和晶粒成长越充分，有利于提高磁性能。但加热条件取决于所要求的特性和经济性。

将铁氧体坯件加压成型，使其组成的粒子彼此很好接触，然后使坯件加热，

则其组成的粒子彼此相互结合并进行固化,通常把这种现象叫做烧结。铁氧体的烧结过程可分为两个阶段:即上述粒子彼此结合和存在于粒子间的空隙消失的阶段以及粒子与临近粒子的合并使结晶成长的阶段。前一阶段因粒子的结合和空隙消失是主要的,所以几乎没有出现体积的收缩。但到结晶成长的阶段,一方面通过晶粒边界空位的扩散变得活跃,另一方面就明显的产生收缩而达到高密度化。

在高温时, NiO 是最稳定的氧化物。生成  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  铁氧体后,  $\text{Ni}^{2+}$  不易受氧化而变价,故适宜在空气或者氧气中烧结并缓慢冷却,使工艺简化,同时也起到防止  $\text{Fe}^{2+}$  出现的作用,从而提高电阻率,减少高频下的涡流损耗<sup>[41]</sup>。

## 1.4 本文选题意义及研究内容

### 1.4.1 选题意义

铁氧体的电磁性能与化学组成(配方)和生产工艺密切相关。目前,在铁氧体的商业化中,粉末冶金工艺然是最主要的生产工艺。粉末冶金工艺制备铁氧体至今已有 70 余年的历史,该工艺最主要的优点就是工艺稳定性好、成本较低<sup>[14]</sup>;缺点则是成分分布不均匀、污染大、能耗高等<sup>[17]</sup>。尤其在制备高磁导率 NiZn 铁氧体方面,为了获得高磁导率特性,其烧结温度比制备其它 NiZn 铁氧体更高,通常至少在 1200℃ 以上,消耗大,这与我国当前大力建设节约型社会的国家发展战略极不相符。所以,降低粉末冶金工艺在制备高磁导率 NiZn 铁氧体材料中的烧结温度,减小生产能耗,对于推动整个 NiZn 铁氧体行业的继续发展及产业提升具有显著的意义。

### 1.4.2 研究内容

对于粉末冶金工艺来说,降低 NiZn 铁氧体烧结温度主要有二个途径:

1. 在主配方中添加 CuO<sup>[5][28]</sup>;
2. 添加烧结助熔剂<sup>[4][5]</sup>;

除了这二个因素之外,烧结温度等都会对铁氧体的烧结过程和最后的烧结样品的磁性能产生较大的影响。

本文系统讨论 CuO 含量、烧结温度对高磁导率 NiZn 铁氧体的烧结过程和烧结后的磁性能的影响。并期望通过联合调整参数,最终能够在某一较低的烧结温



度条件下获得性能优良的高磁导率 NiZn 铁氧体材料。

## 第二章 实验过程与方法

### 2.1 制备镍锌铁氧体软磁材料的工艺流程

本实验采用粉末冶金生产工艺，即将氧化物原料直接球磨、混合、压制成型和高温烧结制成软磁铁氧体材料。

主要的工艺流程如图 2.1 所示：

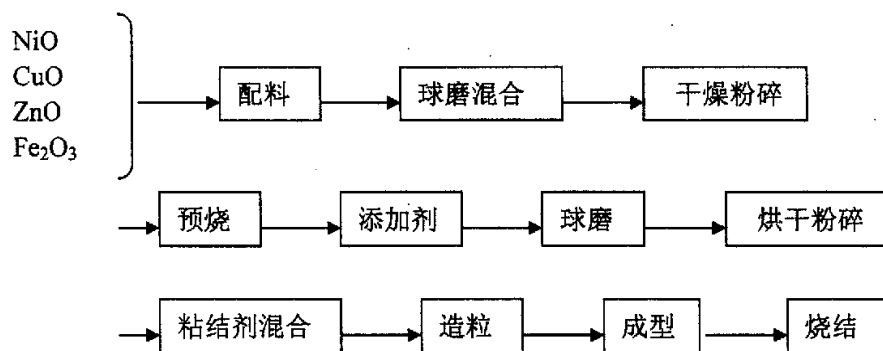


图 2.1 镍锌铁氧体软磁材料制备工艺流程<sup>[5]</sup>

本实验中，制备镍锌铁氧体软磁材料工艺过程中所用到的设备全部为国产设备。下面对镍锌铁氧体软磁材料工艺流程中的一些主要工艺作简单的介绍。

#### 2.1.1 原料及预处理

制备镍锌铁氧体材料必须使用高纯度、高活性、粒度细、比表面积大的共沉粉或高纯氧化物为基本原料，粒度在  $0.1\sim 0.25\mu\text{m}$  内。铁氧体原料有金属的氧化物、碳酸盐和氢氧化物等。本实验制备铁氧体的原料是金属氧化物： $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{NiO}$ ， $\text{CuO}$ ， $\text{ZnO}$ 。由于原料本身或制造工艺中可能有杂质混入，影响铁氧体的磁性能，如氧化铁中混入  $\text{Mn}$ ， $\text{Al}$ ， $\text{Si}$  等；氧化锌混入  $\text{Pb}$ 。因此选用原料时需注意各原料中杂质的含量。

本实验使用的原料纯度分别为：

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$$

$$\text{CuO} \geq 98.0\%$$

$$\text{NiO} \geq 99.0\%$$

$$\text{ZnO} \geq 99.0\%$$

在配料前将各原料烘干。

### 2.1.2 配料

在NiZn铁氧体体系里面， $\text{Cu}^{2+}$ 添加后主要取代的是 $\text{Ni}^{2+}$ 。图2.2中所显示的当烧结温度为 $1380^\circ\text{C}$ 时，NiZn铁氧体的磁导率-成分关系图。可以看到，磁导率超过1000的成分范围非常小： $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为48~54 mol%；NiO为14~20 mol%；ZnO为30~38%。因此在本实验中选用 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为49.5 mol%；NiO为18.5 mol%；ZnO为32 mol%这个常用的高磁导率NiZn铁氧体成分作为主配方，进行CuO的添加试验。表2.1为实验设计的成分配方。

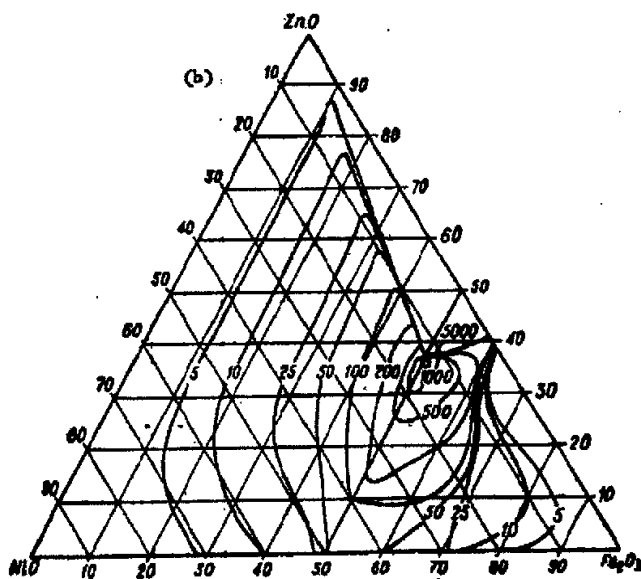


图2.2 烧结温度为 $1380^\circ\text{C}$ 时的NiZn铁氧体的磁导率-成分关系图<sup>[4]</sup>

表2.1 实验设计的成分配方

样品编号	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	ZnO (mol %)	NiO (mol %)	CuO (mol %)
No.1	49.5	32	18.5	0
No.2	49.5	32	13.5	5
No.3	49.5	32	8.5	10
No.4	49.5	32	3.5	15

其中氧化锌极易吸潮，所以每次配料称量前都必须将粉料烘干，以保证成分的精确。按照一定的配方算出各种原料的用量。

### 2.1.3 球磨

按照 2.1.2 的配方称出所需的氧化铁，氧化锌，氧化铜，氧化亚镍，并进行充分搅拌。搅拌的目的是为了使原料的各组分充分接触，从而促进由金属离子的扩散引起的固相反应。将配料以及适当大小和数目的硬质合金球一同放入钢筒中，再加入一定比例的去离子水，装入高能 QM-IF 行星球磨机中进行湿磨。由于经传统的干磨的粉料往往不均匀，且反应温度高，产品易结块，所以本实验选用去离子水进行湿磨。本实验设计了料：水：球（质量）比为 1：1.2：6，球磨时间为 0.5 小时，转速为 280 rpm。

### 2.1.4 预烧

实现低温高磁导特性的烧结工艺大多采用二次烧结法。预烧通常是指低于烧结温度下将一次球磨后的粉料均匀加热数小时，使之发生充分反应，使晶体生长均匀，性能提高。预烧的目的是使原料之间发生适度的反应并获得高密度细晶粒的多晶结构。首先将湿磨后的浆料放入炉中烘烤，粉碎后过筛，然后放入炉中预烧，促进粉料发生固态反应，形成复合氧化物。实验：取出部分添加的 10 mol% 的 CuO 的 No.3 样品在 700℃ 和 720℃ 下预烧 2 小时，其余粉末样品均在 750℃ 下分别预烧 2 小时。在不同的预烧温度，粉末的预烧程度也不尽相同，通过 XRD 可分析预烧料反应生成尖晶石结构的情况。预烧完成后，基本上已得到具有所设计的化学成分的铁氧体，但反应程度还不够均匀，以及存在少量未反应的配料。

经预烧的铁氧体粉末由于进行在预烧过程中发生固相反应而团结成块，所以需要  
进行粉碎。粉碎的目的是为了得到粒度适中的粉末，以改善其在压制成形时在模  
具中的填充性，同时粉碎物表面积增大，从而提高粉末的烧结活性。预烧后添加  
0.2 mol%  $V_2O_5$  助熔剂，进行第二次球磨，料：水：球比为 1：0.8：6，球磨时间  
3.5 小时。

### 2.1.5 成型

为了减少粉末粒子间的摩擦，提高粉末在模具中的填充性，并使坯块有一定的  
机械强度，成型完整而不产生裂纹，在粉末中加入 3%~10% 的浓度一般约为  
10% 的聚乙烯醇 (PVA) 作粘结剂增加坯块的机械强度，然后混合造粒。通过造  
粒使料粒的流动性好，进入模腔时填充比较均匀，空隙分布均匀，以获得密度均  
匀的成形体。本实验环形试样是在钢压模中压制成型的，外径 23.14 mm，内径  
为 10.5 mm。

### 2.1.6 烧结

烧结是将成型坯件在高温常压或加压条件下，内部颗粒间相互结合，将气  
孔排除，提高材料强度、性质密度，形成烧结体的过程。配方确定后，烧结过程  
对铁氧体的性能具有决定性意义。烧结过程影响到固相反应的程度及最后的相组  
成、密度、晶粒大小的等等，而这些均影响产品的电磁性能。烧结过程包括升温、  
保温、降温三个阶段。

- 1、在升温过程中，要控制一定的升温速度，以防止因水分及粘结剂集中挥发而  
导致坯件热开裂与变形。通常粘结剂挥发温区为  $250^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。在该温区升  
温宜缓慢，以便挥发物通过排气口被及时排除；粘结剂挥发完后，升温速度  
可快些。
- 2、在保温过程中，主要的问题是保温温度和保温时间。烧结温度的提高及保温  
时间的延长，一般会促使固相反应完全，密度增加，饱和磁化强度增加，晶  
粒增大，矫顽力下降。但烧结温度过高，保温时间过长，会导致铁氧体的分  
解，产生空泡或另相，反而使性能下降。
- 3、降温冷却过程中将会引起产品的氧化或还原，产生脱溶物等，控制冷却过程  
的速度很重要；合适的冷却速度有利于提高产品合格率。若冷却速度过快，  
出炉温度过高，因热胀冷缩导致产品冷开裂，或产生大的内应力，恶化产品

性能。

本实验将所有压好的环放入箱式炉内烧结，烧结温度设为 910℃、930℃、950℃、970℃和 1000℃，保温 3 小时，最后获得所需的烧结 NiZn 铁氧体样品。

## 2.2 物相及微观组织检测

### 2.2.1 显微组织分析

采用 SEM 扫描电镜对样品进行形貌分析。

### 2.2.2 差热分析 (DSC)

先将需测试样品研磨成粉末，通过日本理学差热分析仪得到试样的差热分析曲线。

### 2.2.3 XRD 检测

根据需要把测试样品进行 X 射线衍射物相分析，以鉴别其中的相组成。先将铁氧体测试样品破碎，然后在玛瑙研钵中研磨，得到一定粒度的样品粉末。实验在 SIMENS D500X 射线衍射仪和日本理学衍射仪上进行，采用铜靶。

### 2.2.4 磁学性能的测试

实验样品主要为磁环，将烧结后的样品绕上 3 匝线圈，用 H4284A 阻抗分析仪测试样品在 10K、100K 频率下的电感 L，通过公式  $\mu_i = \frac{L \times 10^7}{N^2 h \ln \frac{D}{d}} (\mu H)$  计算初始磁导率  $\mu_i$ 。再配以电脑控制的恒温器测材料的  $\mu_i - T$  曲线和居里温度  $T_c$ ，计算样品的温度系数  $\alpha_{\mu r}$ 。其中 d、D 和 h (以 mm 为单位) 分别为样品的内径、外径和高度。用 AV-3691 型射频阻抗分析仪测环形样品的磁谱曲线；将环形样品绕 20 匝磁化线圈和 20 匝感应线圈，用 TYU-2000 型磁性材料自动测量装置测量样品的饱和磁感应强度  $B_s$ 。

### 2.2.5 宏观物理性能的测试

#### 密度测试

采用称重法测试样品密度。称重法用于测试未烧结的压制成型试样和烧结

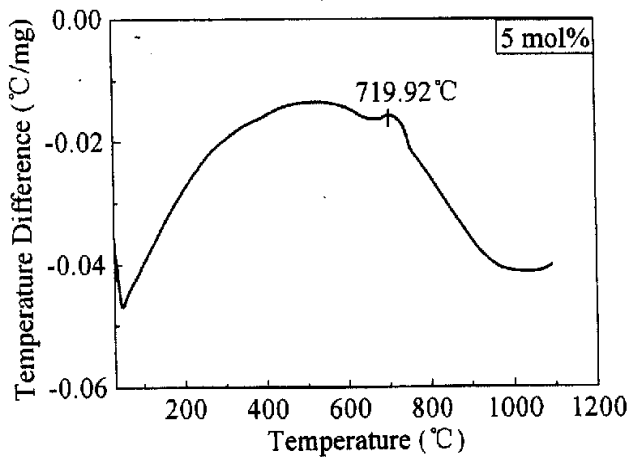
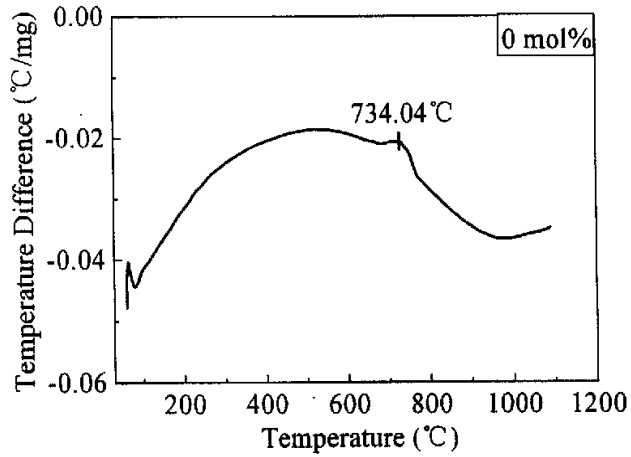
后的成型试样。用螺旋测微器测定其厚度，光电天平上测定其质量。为检测精确，每个样品取三片测定，取平均值作。

## 第三章 CuO 对样品的微结构的影响

### 3.1 实验结果

#### 3.1.1 差热曲线分析

对表 2.1 中所列的具有不同 CuO 添加量的四个样品的一次球磨后的混合料进行差热分析, 其结果示于图 3.1 中:





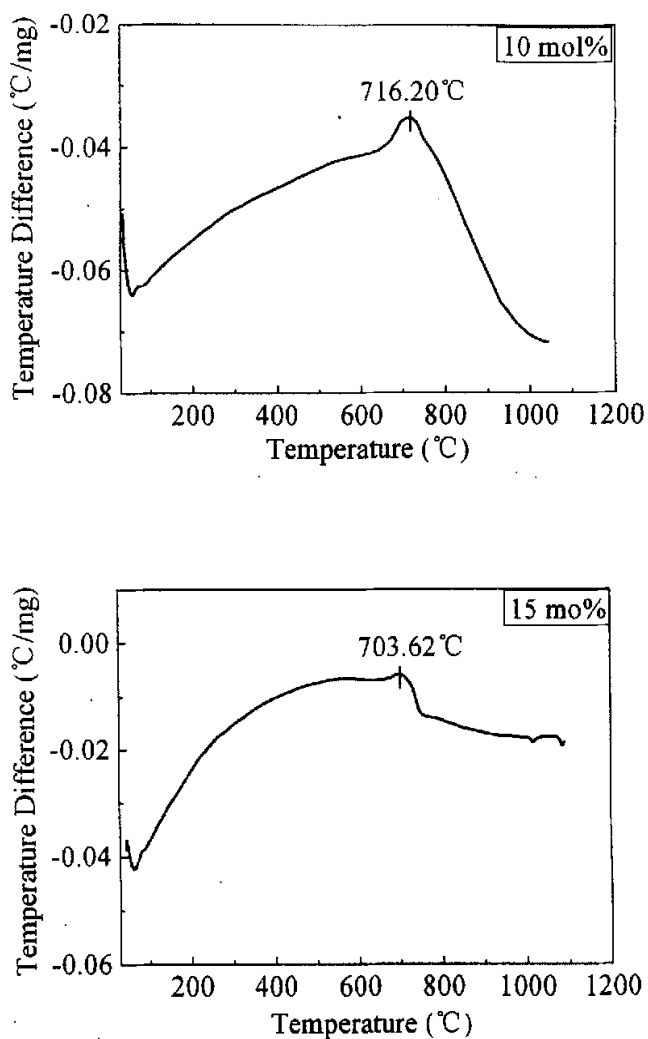


图 3.1 未经预烧的含有不同 CuO 添加量的原材料混合物的 DSC 曲线

图中 50°C~100°C 范围内的吸热峰是由原材料中的剩余的水吸热挥发所产生, 而 700°C~750°C 范围内出现的放热峰则对应于原材料反应形成铁氧体时的晶化放热。CuO 添加 15mol% 的样品在 1000°C 以上出现的吸热峰则可能是  $\text{Cu}_2\text{O}$  等杂相从尖晶石结构中析出所产生的。对比四条曲线可以发现, 随着 CuO 添加量的增多, 铁氧体的晶化放热峰向低温方向移动。

### 3.1.2 XRD 分析

为了确认差热分析中, 700°C~750°C 范围内出现的放热峰对应的是铁氧体尖晶石相形成时的晶化放热, 在实验中对 No.3 样品在 700°C 和 720°C 下预烧 2 小时后的粉末进行了 XRD 分析, 其分析结果示于图 3.2 所示:

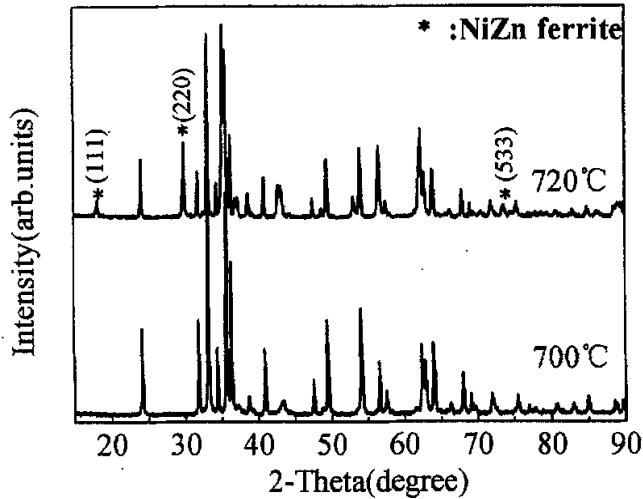
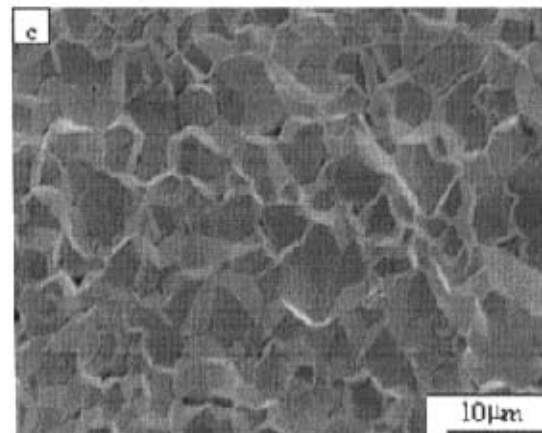
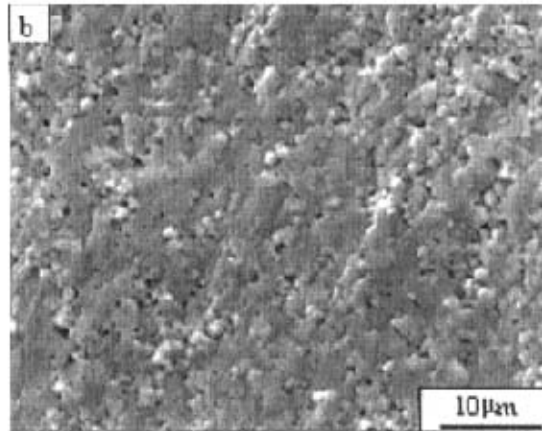
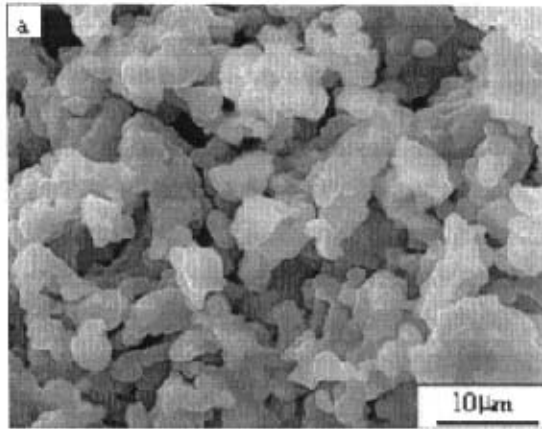


图 3.2 No.3 样品粉末在 700°C 和 720°C 下预烧后的 XRD 图谱

从图中可以看到, 在 700°C 预烧后, 粉末中没有出现任何 NiZn 铁氧体相, 但当预烧温度提高到 720°C 后, NiZn 铁氧体相形成。

### 3.1.3 CuO 添加量对样品的微结构的影响

图 3.3 显示了在 930°C 烧结后, 具有不同 CuO 添加量的四个样品的显微结构示意图。从图中可以看到, 随着 CuO 含量的增加, 晶粒逐渐变大。对于没有添加和只添加了 5 mol% CuO 的 No.1 和 No.2 样品, 在其晶界上可以观察到大量气孔的存在, 显微结构不够致密。而对于添加了 10 mol% CuO 的 No.3 样品, 在四个烧结样品中, 其显微结构最为紧密, 晶粒尺寸分布也最为均匀。然而, 当 CuO 含量增加到 15 mol% 时, 烧结样品中将会出现晶粒的异常长大, 并且在晶粒内部可以观察到气孔的出现。



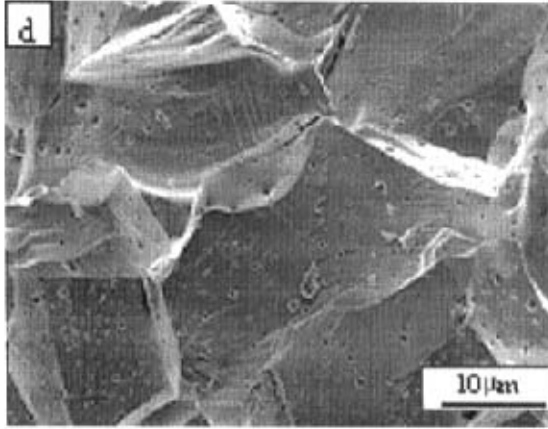
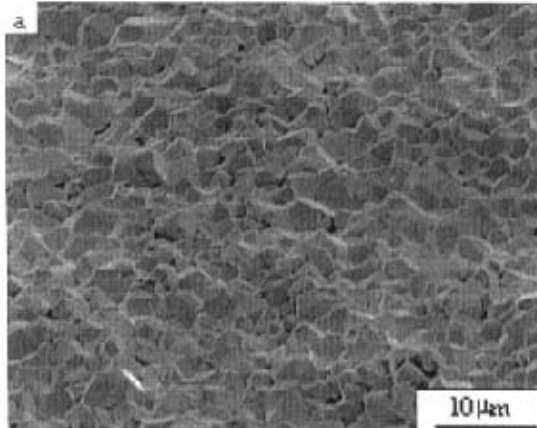


图 3.3 具有不同 CuO 含量的样品在 930°C 烧结后的显微结构图

a: 0 mol% b: 5 mol% c: 10 mol% d: 15 mol%

### 3.1.4 烧结温度对样品微结构的影响

图 3.4 是添加 10 mol% CuO 的 No.3 样品在 910°C、930°C、950°C 和 970°C 烧结后的扫描电镜照片。从图中可以看到，在 910°C 时铁氧体样品的致密化程度已经比较高了。随着烧结温度的升高，晶粒会逐渐长大，当烧结温度超过 950°C 后，晶粒内部开始出现气孔，且气孔率随着烧结温度的升高而进一步增加。



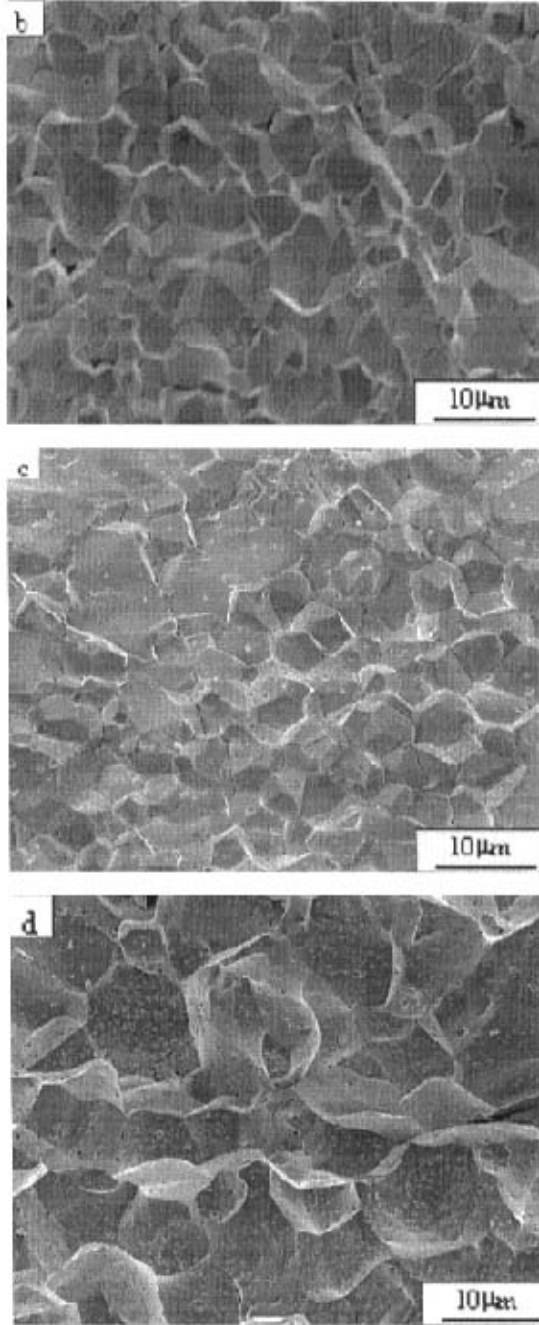
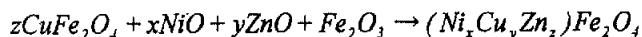


图 3.4 添加 10 mol% CuO 的样品在不同温度下烧结后的扫描电镜照片  
a: 910°C; b: 930°C; c: 950°C; d: 970°C

## 3.2 分析与讨论

从图 3.1 中的差热分析结果可以看到, CuO 的添加使得氧化物混合粉末的反应放热峰向低温方向移动。而图 3.2 的 XRD 图谱则进一步证实, 在 700℃~750℃ 范围内出现的放热峰正是由生成尖晶石型 NiZn 铁氧体相时的晶化放热所产生。因此可以看出, CuO 的添加能够有效的降低 NiZn 铁氧体相的形成温度, 使得 NiZn 铁氧体相可在较低的温度下获得。其原因在于 CuO 的添加改变了 NiZn 铁氧体相的形成机理<sup>[65][66]</sup>: 在没有添加 CuO 时, NiZn 铁氧体相按照  $xNiO + yZnO + Fe_2O_3 \rightarrow (Ni_xZn_y)Fe_2O_4$  反应方程式形成; 而在添加了 CuO 以后, NiZn 铁氧体相的形成分成了两段, 首先 CuO 和  $Fe_2O_3$  发生反应生成  $CuFe_2O_4$  相:  $CuO + Fe_2O_3 \rightarrow CuFe_2O_4$ ; 然后,  $CuFe_2O_4$  再与 NiO 和 ZnO 等按照:



反应方程式生成 NiZn 铁氧体相, 这降低了生成 NiZn 铁氧体相时的反应活性能, 减小了其形成所需的反应温度。

此外, 从图 3.3 中所显示的具有不同 CuO 添加量的烧结样品的扫描电镜照片中可以看到, CuO 的添加还能够有效的促进烧结过程中的致密化和晶粒长大。这是因为 CuO 的添加能够使得铁氧体的烧结过程以液相烧结方式进行<sup>[13][14]</sup>。众所周知<sup>[15][16]</sup>, 烧结是由致密化和晶粒长大两个过程组成, 而这两个过程实质上都是离子扩散过程。与在固态中相比, 离子在液态中的扩散激活能要低很多, 扩散系数明显更大。因此, 在烧结过程中如果有液相存在, 将会非常有效的促进离子扩散, 从而加速致密化和晶粒长大过程。所以, 随着 CuO 含量的增加, 烧结样品的致密化程度将更高, 晶粒也更大。然而, 当 CuO 添加量达到 15 mol% 时, 与 CuO 添加量为 10 mol% 的样品相比, 虽然晶粒尺寸依然更大, 但在晶粒内部却出现了大量的气孔, 致密化程度反而下降。这是由于烧结过程中的液相含量随着 CuO 添加量的增加而增多, 当 CuO 添加量超过一定值后, 过多的液相将促使晶粒过快生长, 其速度将大于致密化速度, 使得大量气孔来不及排出体外, 而被迅速移动的晶界所吞噬, 残留在晶粒内部, 形成大量气孔。

图 3.4 中的显微结构照片表明, 在烧结温度为 910℃ 时, 添加了 10 mol% CuO 的铁氧体样品就能够获得较高的致密化程度, 而随着烧结温度的进一步升高, 致

密化程度并没有发生明显提高，但晶粒却不断增大，而且随着烧结温度达到 950℃ 以后，晶粒内部出现了大量气孔，使得致密化程度反而下降。其原因在于：烧结过程中的晶粒长大和致密化的速度均随烧结温度的上升而变快，但通常晶粒长大速度随烧结温度上升而增加得更快，当烧结温度超过某一临界温度时，晶粒长大速度将大于致密化速度，导致大量气孔来不及排出而停留在晶粒内部，在晶粒内部形成大量气孔，降低了烧结样品的密度<sup>[15][17]</sup>。

## 第四章 CuO 对样品的性能的影响

### 4.1 实验结果

#### 4.1.1 CuO 添加量、烧结温度对收缩率、烧结密度的影响

图 4.1 为具有不同 CuO 添加量的四个样品的收缩率随烧结温度的变化

关系。烧结铁氧体的收缩率定义为： $\eta = \frac{D_1 - D_2}{D_1} \times 100\%$ ，其中  $\eta$  为收缩率，

$D_1$  为烧结前圆环的直径， $D_2$  为烧结后圆环的直径。

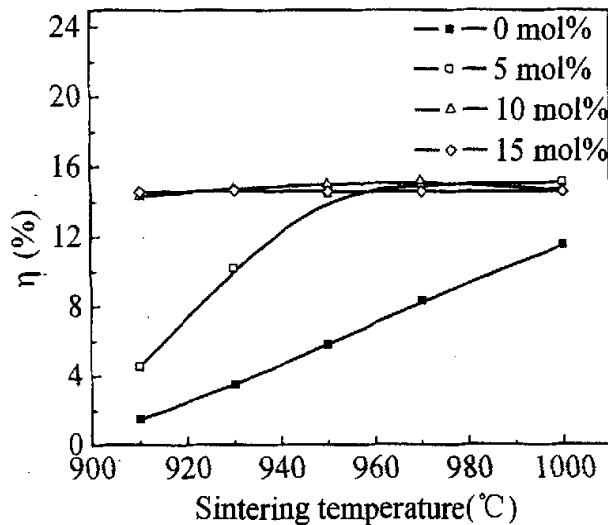


图 4.1 具有不同 CuO 添加量样品的收缩率与烧结温度的关系

从图中可以看到，没有添加和添加了 5 mol% CuO 的两个样品的收缩率随烧结温度升高而明显增大，但当烧结温度超过 970°C 时，添加了 5 mol% 的样品的烧结密度就几乎没有变化，而没有添加 CuO 的样品则继续增加，但在整个烧结温度段内，其密度都比较低。对于添加了 10 mol% 和 15 mol% CuO 的样品，其



收缩率在烧结温度超过 910℃后,基本上就不随着烧结温度的变化而变化。而且从图中还可看到,当烧结温度超过 970℃以后,添加了 CuO 的三个样品的收缩率基本相同。

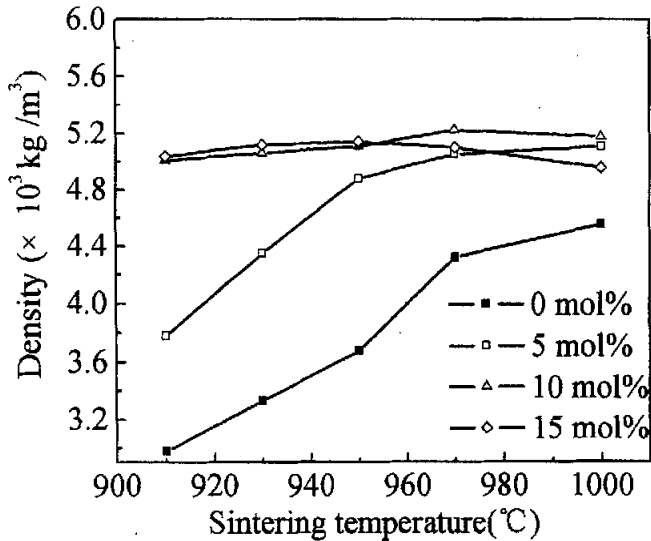


图 4.2 具有不同 CuO 添加量样品的烧结密度与烧结温度的关系

图 4.2 显示了具有不同 CuO 添加量的四个样品的烧结密度随烧结温度的变化曲线。从图中可以看到,没有添加和添加了 5 mol% CuO 的两类样品的密度随烧结温度升高而显著增大,但没有添加 CuO 的样品的密度比添加了 CuO 的样品的密度明显更低。对于添加了 10 mol%和 15 mol% CuO 的两类样品,其密度随着烧结温度的升高先略微增大,当烧结温度超过某一温度时,密度反而下降。对于添加 10 mol% CuO 的样品,密度下降开始于 970℃,而对于添加 15 mol% CuO 的样品,则开始于 930℃。

## 4.1.2 CuO 添加量、烧结温度对样品初始磁导率的影响

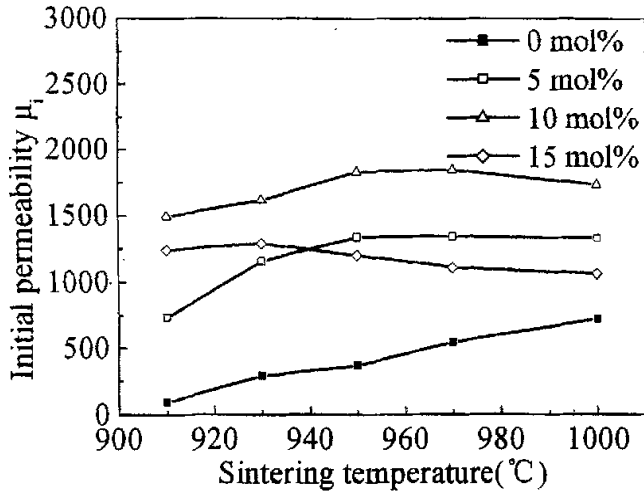


图 4.3 具有不同 CuO 添加量的烧结样品的  
初始磁导率(100 kHz)随烧结温度的变化

图 4.3 显示了具有不同 CuO 添加量的四个样品的初始磁导率随烧结温度的变化趋势, 测量磁场的频率为 100 kHz。从图中可以看到, 对于没有添加 CuO 的样品, 初始磁导率随着烧结温度的升高而不断增大, 但总体来说, 其值都非常低, 当烧结温度达到 1000°C 时也不超过 700。而对于添加了 CuO 的样品, 其初始磁导率先是随着烧结温度的升高而增大, 当烧结温度超过一定值后, 初始磁导率反而开始下降。与相同烧结温度下所制备的其他三个样品相比, 添加了 10 mol% CuO 的样品的初始磁导率值是最高的, 其最大值可达到 1839, 对应的烧结温度为 970°C。

## 4.1.3 CuO 添加量、烧结温度对样品的比损耗系数的影响

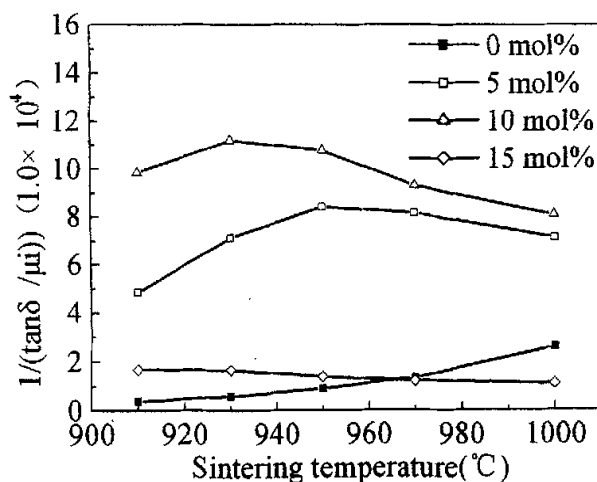


图 4.4 具有不同 CuO 添加量的烧结样品的比损耗系数的倒数

 $1/(\tan\delta/\mu_i)$  (100 kHz)随烧结温度的变化

图 4.4 为具有不同 CuO 添加量的四个样品的比损耗系数的倒数  $1/(\tan\delta/\mu_i)$  随烧结温度的变化关系，测量磁场的频率为 100 kHz。图中表明，对于没有添加 CuO 的样品， $1/(\tan\delta/\mu_i)$  随着烧结温度的升高不断增大，但其值非常低，当烧结温度达到 1000°C 时，最大值也不超过  $3 \times 10^4$ 。而添加了 5 mol% 和 10 mol% CuO 的两个样品， $1/(\tan\delta/\mu_i)$  先是随着烧结温度的升高而增大，当烧结温度超过某一温度时开始下降。添加了 15 mol% 的样品的  $1/(\tan\delta/\mu_i)$  则是随着烧结温度的升高单调下降，其值也普遍较低，最大值不到  $2 \times 10^4$ 。在四个样品中，添加了 10 mol% CuO 样品的  $1/(\tan\delta/\mu_i)$  在整个烧结温度范围内都明显高于其他相应的三个样品的  $1/(\tan\delta/\mu_i)$ ，其最高值为  $8.6 \times 10^6$ ，对应的烧结温度是 930°C。在铁氧体生产当中，一般将比损耗系数  $\tan\delta/\mu_i$  的最低值（也就是  $1/(\tan\delta/\mu_i)$  的最大值）所对应的烧结温度作为铁氧体的最佳烧结温度。从图中可以看到，铁氧体样品的最佳烧结温度随着 CuO 含量的增加向低温方向移动：对于添加了 5 mol% CuO 的样品，最佳烧结温度为 950°C；对于添加 10 mol% CuO 的样品，930°C 是最佳烧结温度；而

对于没有添加 CuO 的样品, 最佳烧结温度应该在 1000°C 以上; 添加了 15 mol% CuO 的样品, 则最佳烧结温度应该低于 910°C。

#### 4.1.4 CuO 添加量、烧结温度对样品的比温度系数的影响

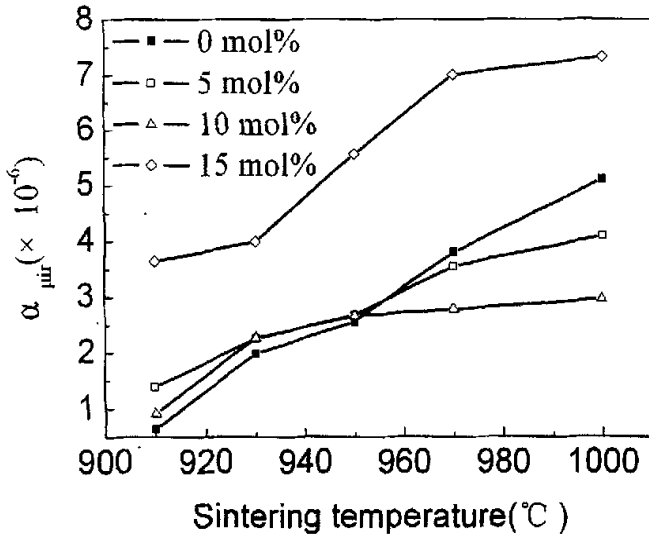


图 4.5 具有不同 CuO 添加量的烧结样品的比温度系数  $\alpha_{mir}$  (-40°C~60°C) 随烧结温度的变化

图 4.5 是具有不同 CuO 添加量的四个样品的比温度系数  $\alpha_{mir}$  随烧结温度的变化关系, 比温度系数的温度测量范围是 -40°C~60°C。图中表明, 随着烧结温度的升高, 四类样品的比温度系数都单调增大。在四类样品中, 添加了 15 mol% CuO 的样品的比温度系数是最高的, 而添加了 10 mol% CuO 的样品的比温度系数随烧结温度的变化是最为平缓的, 在烧结温度超过 95°C 后其值在四类样品中最低, 对应于最佳烧结温度 930°C 时所对应的比温度系数仅为  $2.27 \times 10^{-6}$ 。

#### 4.1.5 CuO 添加量对居里温度的影响

图 4.6 是铁氧体材料的居里温度随 CuO 含量的变化情况, 用于居里温度测量所选用的是四个不同添加量的样品在 930°C 烧结后的烧结样环。从图中可以看到, 随着 CuO 含量的增加, 铁氧体的居里温度单调下降。

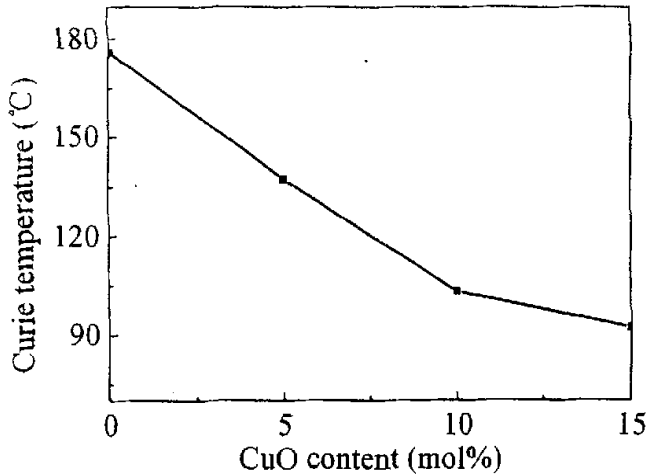


图 4.6 居里温度与 CuO 添加量的关系

#### 4.1.6 CuO 添加量、烧结温度对饱和磁通密度 $B_s$ 的影响

图 4.7 是具有不同 CuO 添加量的四类样品的饱和磁通密度  $B_s$  随烧结温度的变化曲线。从图中可以看到，没有添加的样品的  $B_s$  随着烧结温度的升高显著单调增大；添加了 5 mol% CuO 的样品的  $B_s$  随烧结温度升高也单调增大，但增大幅度明显小于没有添加的样品；而添加了 10 mol% CuO 的样品的  $B_s$  随着烧结温度的升高先增大，当烧结温度超过 970°C 时，反而下降；添加了 15 mol% CuO 的样品的  $B_s$  则在 970°C 以前基本不随烧结温度而变化，当烧结温度超过 970°C 时， $B_s$  开始略微下降。

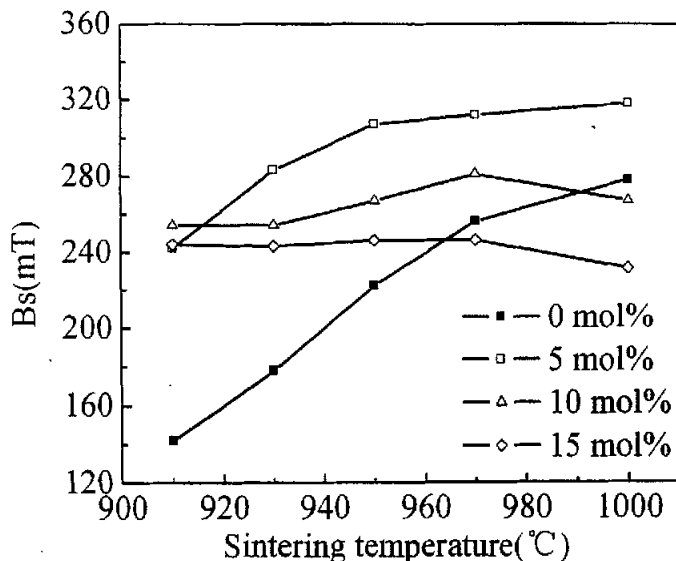
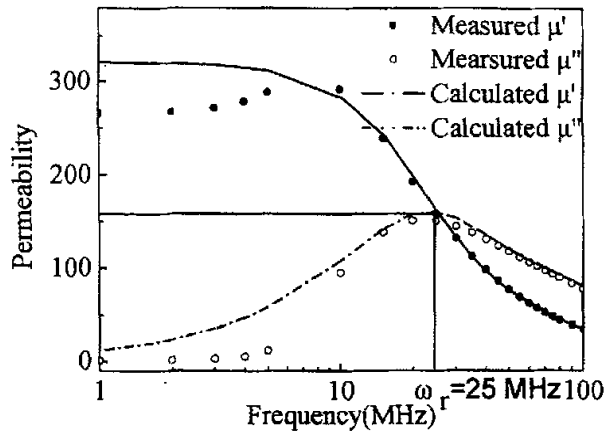


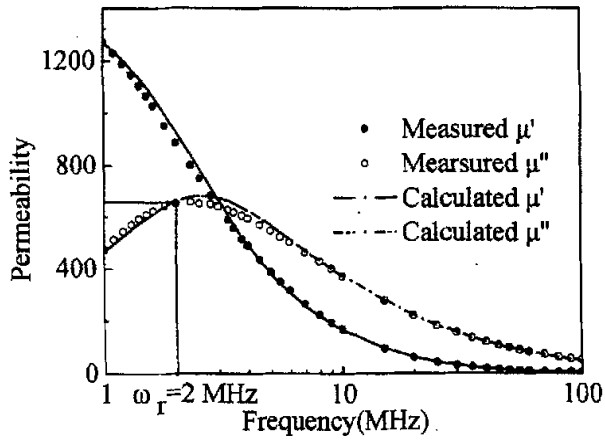
图 4.7 具有不同 CuO 添加量的烧结样品的饱和磁通密度  $B_s$  随烧结温度的变化

#### 4.1.7 磁谱分析

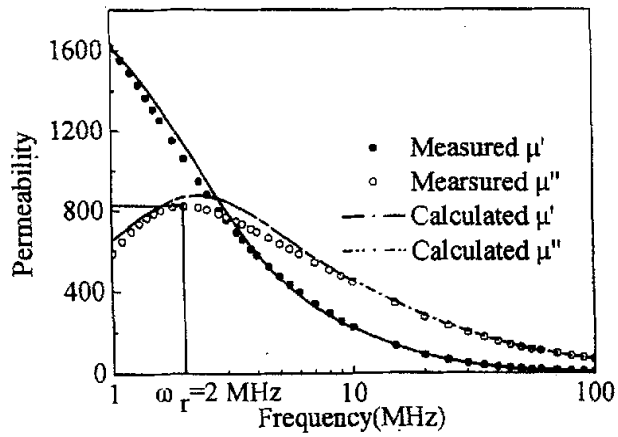
图 4.8 是在  $930^{\circ}\text{C}$  烧结后, 具有不同 CuO 添加量的四个样品的复数磁导率的频率特性。从图中可以看到, 在 1 MHz 频率时, 铁氧体的复数磁导率的实部  $\mu'$  随着 CuO 添加量的增加而增大, 但当 CuO 含量达到 15 mol% 时,  $\mu'$  却反而下降。此外, 图中的  $\omega_r$  表示的是铁氧体材料的共振频率, 也就是复数磁导率的虚部  $\mu''$  达到最大值所对应的频率。图中可以看到, 随着 CuO 含量的增加, 共振频率  $\omega_r$  显著下降, 而当 CuO 含量超过 10 mol% 后,  $\omega_r$  几乎不变化。而且四个样品的磁谱是典型的弛豫型磁谱。所谓弛豫型磁谱是指随着频率升高, 复数磁导率的实部  $\mu'$  不断下降, 且在共振频率  $\omega_r$  时, 复数磁导率的实部  $\mu'$  并不为零的磁谱曲线; 而另一种磁谱就是共振型磁谱, 其特点是在共振频率  $\omega_r$  时, 复数磁导率的实部  $\mu'$  为零, 且在  $\omega_r$  两边分别出现实部的极大值和极小值。弛豫型磁谱表明样品在磁化过程中, 畴壁移动和畴转所受到的阻碍程度较大<sup>[16][17]</sup>。



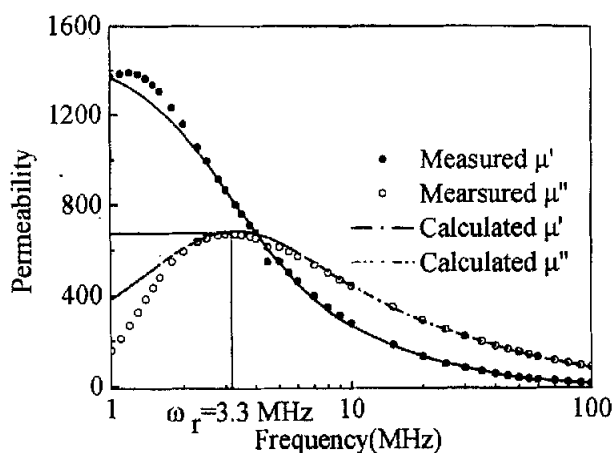
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4.8 具有不同 CuO 含量的样品在 930°C 烧结后  
复数磁导率随频率的变化关系:

(a): 0 mol%; (b): 5 mol%; (c): 10 mol%; (d): 15 mol%

其中实心圆点和空心圆点分别代表实验测定的复数磁导率的实部  $\mu'$  和虚部  $\mu''$  值; 实线和点划线分别代表计算出的复数磁导率实部  $\mu'$  和虚部  $\mu''$  随频率的变化关系。

## 4.2 分析与讨论

从第三章分析可以看到, CuO 的添加能够降低 NiZn 铁氧体尖晶石相的形成温度, 并有效促进烧结致密化和晶粒长大, 使得添加 10 mol% 和 15 mol% CuO 的两类样品在 910°C 时, 烧结致密化过程就基本完成, 这正是图 4.1 和 4.2 中所显示的这两类样品的收缩率和烧结密度随烧结温度的升高, 变化并不显著的原因。由于烧结温度的进一步升高会导致大量气孔残留在晶粒内部, 所以当烧结温度超过某一值时, 这两类样品的密度反而下降。但没有添加和只添加了 5 mol% CuO 的两类样品由于 CuO 添加量较少, 使得烧结过程中的液相含量较低, 导致样品的烧结致密化过程在 910°C 时无法完成, 因此当烧结温度升高时, 两类样品的收缩率和烧结密度会出现显著增大的趋势。图 4.5 中显示的随着 CuO 含量的增加, 最佳烧结温度向低温方向移动也是 CuO 对烧结过程的促进作用的结果。

众所周知, NiZn 铁氧体的磁化是通过磁畴的畴壁移动和磁畴转动两个途径



实现的<sup>[25][26]</sup>。因此，铁氧体的磁导率也可以用畴壁移动和磁畴转动两者对磁化贡献的叠加来表示如方程式（1）所示<sup>[27]</sup>：

$$\mu = 1 + \chi_{spin} + \chi_{dw} \quad (1)$$

式中  $\mu$  表示铁氧体的磁导率， $\chi_{spin}$  和  $\chi_{dw}$  则分别表示由磁畴转动和畴壁移动所产生的磁化率。

从图 4.8 所展示出的 NiZn 铁氧体的弛豫型磁谱可以看到，在磁化过程中，四个样品的磁畴转动和畴壁移动受到了较大的阻碍，因此  $\chi_{spin}$  和  $\chi_{dw}$  则可分别用方程（2）和（3）来表示<sup>[28][29]</sup>：

$$\chi_{spin} = \frac{k_{spin}}{1 + i \frac{\omega}{\omega_{spin}^{res}}} \quad (2)$$

$$\chi_{dw} = \frac{k_{dw} \omega_{dw}^{res2}}{\omega_{dw}^{res2} - \omega^2 + i\beta\omega} \quad (3)$$

式中的  $\omega$ ,  $k_{spin}$ ,  $\omega_{spin}^{res}$ ,  $k_{dw}$ ,  $\omega_{dw}^{res}$  和  $\beta$  分别表示测量频率、畴转磁化的静态磁化率、畴转的共振频率、畴壁移动磁化的静态磁化率、壁移的共振频率和畴壁移动过程中所受的阻尼系数。

将图 4.8 中所记录的四个样品在不同频率下测得的复数磁导率分别代入方程（1）～（3）中，可获得这四个不同样品的这五个磁谱参数，其结果列入表 4.1 所示。

表 4.1 在 930℃ 烧结后四个添加了不同 CuO 含量的样品的磁谱参数

CuO 含量 (mol%)	畴转成分		畴壁移动成分		
	$K_{spin}$	$\omega_{spin}^{res}$ (MHz)	$K_{dw}$	$\omega_{dw}^{res}$ (MHz)	$\beta$ (MHz)
0	168.6015	59.2161	152.5396	29.2976	51.0046
5	342.1203	24.0932	1145.7396	8.7511	27.1214
10	492.0472	13.6473	1414.6996	5.4512	15.8051
15	384.0855	13.3693	1069.2817	5.7487	15.7992

已知  $\mu = \mu' - i\mu''$ ，并由方程 (1) ~ (3) 可获得烧结样品的复数磁导率实部  $\mu'$  和虚部  $\mu''$  随频率的变化关系式：

$$\mu' = 1 + \frac{k_{spin} \cdot \omega_{spin}^{res}}{\omega_{spin}^{res2} + \omega^2} + \frac{k_{dw} \cdot \omega_{dw}^{res2} (\omega_{dw}^{res2} - \omega^2)}{(\omega_{dw}^{res2} - \omega^2)^2 + \beta^2 \cdot \omega^2} \quad (4)$$

$$\mu'' = 1 + \frac{k_{spin} \cdot \omega}{\omega_{spin}^{res2} + \omega^2} + \frac{k_{dw} \cdot \omega_{dw}^{res2} \cdot \beta \cdot \omega}{(\omega_{dw}^{res2} - \omega^2)^2 + \beta^2 \cdot \omega^2} \quad (5)$$

将表 3.1 中的五个频谱参数重新代入方程 (4)、(5)，可分别计算出四个样品的复数磁导率实部  $\mu'$  和虚部  $\mu''$  随频率的变化关系，并将计算出的频谱也示于图 4.8 中。从图 4.8 中可以看到，计算出的磁谱与实际测量的磁谱能够较好的吻合，尤其在 10 MHz 频率以上，两者几乎完全重合。因此，可以推断出表 4.1 中所列的频谱参数是可信的。

对比四个样品的磁谱参数可以发现，随着 CuO 含量的增加，样品的  $k_{s, pm}$  和  $k_{dw}$  增加，而  $\omega_{spin}^{res}$ 、 $\omega_{dw}^{res}$  和  $\beta$  则相应降低，但当 CuO 添加量超过 10 mol% 时，样品的  $k_{s, pm}$  和  $k_{dw}$  反而减小，而  $\omega_{spin}^{res}$ 、 $\omega_{dw}^{res}$  和  $\beta$  则增大。这是因为：铁氧体的  $k_{s, pm}$  和  $k_{dw}$  可分别表达为： $k_{spin} = \frac{2\pi M_s^2}{k_u}$  和  $k_{dm} = \frac{3\pi M_s^2 D}{4\gamma}$ ，其中  $M_s$  为饱和磁化强度、

$k_u$  为总的各向异性常数、 $D$  为晶粒尺寸、 $\gamma$  为畴壁能<sup>[1]</sup>。由于磁各向异性场  $H_A$  可表达为  $H_A = 2k_u / M_s$ ，因此  $k_{s, pm}$  可表达为  $k_{spin} = \frac{4\pi M_s}{H_A}$ 。对于多晶铁氧体，气

孔和各种缺陷是无法避免的，这些气孔和缺陷的存在必然产生退磁  $H_d$ <sup>[5]</sup>，因此多晶铁氧体的总有效各向异性场应由磁各向异性场和退磁场组成，这使得多晶铁氧体的  $k_{s, pm}$  应表达为： $k_{spin} = \frac{4\pi M_s}{H_A + H_d}$ 。由于 CuO 的添加促进了铁氧体的烧结致

密化和晶粒的长大，而烧结密度的升高和气孔的减小将使得  $M_s$  增加而  $H_d$  降低，所以样品的  $k_{s, pm}$  和  $k_{dw}$  随着 CuO 添加量的增加而增大。由 Snoek 公式可知， $k_{s, pm}$  和  $k_{dw}$  与  $\omega_{spin}^{res}$  和  $\omega_{dw}^{res}$  分别成反比关系，因而样品的  $\omega_{spin}^{res}$  和  $\omega_{dw}^{res}$  减小。由于更致密的显微结构和更大的晶粒有助于畴壁移动，减小畴壁在移动过程中所受到的

阻碍,这使得样品的  $\beta$  也随着 CuO 添加量的增加而减小。但当 CuO 含量达到 15 mol% 时,由于大量气孔残留在晶粒内部,反而不利于畴壁移动,并降低了样品的致密性,使得  $M_s$  降低而  $H_d$  增大。因此相比于添加了 10mol% CuO 的样品,其  $k_{s\text{pm}}$  和  $k_{dw}$  下降,而  $\omega_{spm}^{\text{res}}$ 、 $\omega_{dw}^{\text{res}}$  和  $\beta$  增加。

将表 4.1 中所列的磁谱参数代入方程 (1)、(2) 和 (3) 中,可计算出在 100 kHz 频率下,四个样品的畴壁移动磁化和畴转磁化分别对磁导率的贡献值,其结果示于表 4.2 所示:

表 4.2 在 930°C 烧结后具有不同 CuO 添加量的四个样品在 100 kHz 时畴转磁化和畴壁移动磁化对磁导率的贡献值

CuO 含量 (mol%)	磁导率	畴转成分	畴壁移动成分
0	322	169	152
5	1488	342	1145
10	1838	468	1369
15	1452	384	1067

从表 4.2 中可以看到,在 100KHz 频率下,除了没有添加 CuO 样品外,其他三个样品中的磁化都是以畴壁移动为主导,而且如要获得高的磁导率,磁化过程也必须以畴壁移动为主。

由于 CuO 的添加促进了烧结致密化和晶粒长大,降低了畴壁移动过程中所受到的阻碍,有利于畴壁移动,因此在 100KHz 频率下,随着 CuO 添加量的增加,样品的初始磁导率显著提高而比损耗系数  $\tan\delta/\mu_i$  明显下降,但当 CuO 含量达到 15 mol% 时,由于晶粒内部出现了大量的气孔,反而不利于畴壁移动,所以其初始磁导率下降,  $\tan\delta/\mu_i$  增大。

同样道理,对于没有添加和添加了 5 mol% CuO 的两类样品,其烧结密度和晶粒随着烧结温度升高而增大,这促进了畴壁移动,导致了两类样品初始磁导率增大和  $\tan\delta/\mu_i$  的降低。但当烧结温度超过 950°C 后,添加了 5 mol% CuO 的样品收缩率已经达到饱和,烧结密度变化不大(见图 4.1 和 4.2),这说明在 950°C 后,烧结温度升高并没有进一步促进样品的致密化,而只是使其晶粒不断增大,从而

导致晶粒内部残留了气孔,反而不利于畴壁移动。一般  $\tan\delta/\mu_i$  相对于初始磁导率来说显微结构更为敏感,因此通常情况是:随着烧结温度升高,  $\tan\delta/\mu_i$  先开始恶化<sup>[21][37]</sup>。所以,添加了 5 mol% CuO 的样品在 950℃ 后,  $\tan\delta/\mu_i$  升高而初始磁导率并没有发生太明显变化。添加了 10 mol% 和 15 mol% CuO 的样品与之情况类似,但对于添加 10 mol% CuO 的样品,  $\tan\delta/\mu_i$  开始恶化的烧结温度下降到了 930℃,而添加 15 mol% CuO 的样品,这一烧结温度更是低于 910℃,这个结果是由 CuO 促进烧结固相反应的结果。

以前关于铁氧体温度特性的研究,主要集中在过铁配方的铁氧体中(主配方中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量超过 50 mol%),尤其是 MnZn 铁氧体,而对缺铁配方的铁氧体(主配方中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量小于 50 mol%)的温度系数的关注却比较少。对铁氧体磁导率的温度特性的分析一般是通过讨论  $\text{Fe}^{2+}$  含量对磁晶各向异性常数  $K_1(\mu_i \propto \frac{M_s^2}{\lambda_s \sigma + k_1})$  的温度特性的影响来进行,而关于铁氧体显微结构对温度系数的影响,这方面的研究工作开展得非常少<sup>[14][15][16]</sup>。但实际上,初始磁导率对铁氧体的微观结构非常敏感,因此磁导率的比温度系数  $\alpha_{\mu_r}$  不但依赖于铁氧体的主成分,还应该与烧结后材料的显微结构具有密切关联<sup>[24][100]</sup>。

众所周知<sup>[15]</sup>,  $\mu_i \sim M_s^2 / K_{eff}$ , 其中  $M_s$  为饱和磁化强度、 $K_{eff}$  为总有效各向异性常数。相比于  $M_s$ ,  $K_{eff}$  随温度的变化要更明显,因此通常认为  $K_{eff}$  是影响铁氧体样品温度特性的最主要因素。对于多晶铁氧体来说,  $K_{eff}$  包括由铁氧体内部的气孔、应力等缺陷引起的诱导各向异性常数  $K_d$  和磁晶各向异性常数  $K_u$  两部分。其中,磁晶各向异性常数  $K_u$  对温度的变化最为敏感,而  $K_d$  对温度变化则不大敏感<sup>[71]</sup>。也就是说,当  $K_d$  越小,  $K_u$  在  $K_{eff}$  中所占比例越高,  $K_{eff}$  对温度的变化越敏感。从烧结样品的显微结构中可以看到,随着烧结温度的升高,铁氧体的显微组织结构变得更为致密,内部缺陷逐渐减小,这导致  $K_d$  不断减小,磁晶各向异性常数  $K_u$  在总的有效磁各向异性常数内所占的比例不断增大,从而增大了烧结样品的  $K_{eff}$  的温度敏感性。所以,随着烧结温度的升高,铁氧体烧结样品的比温度系数都单调增大。

在没有添加、添加了 5 mol% 和 10 mol% CuO 的三个样品中,当烧结温度超过 950℃ 后,添加了 10 mol% CuO 的烧结样品的比温度系数要低于其他两个样品

的比温度系数，这也可从烧结样品的显微结构对温度特性的影响来解释：

由于铁氧体的初始磁导率可分为畴壁移动和畴转两个成分 ( $\mu = 1 + \chi_{spin} + \chi_{dw}$ )，而  $\chi_{spin}$  和  $\chi_{dw}$  又可分别表示为<sup>[71]</sup>：

$$\chi_{spin} = \frac{4\pi M_s}{H_{eff}} \quad (6)$$

$$\chi_{dw} = \frac{3\pi M_s^2 D}{4\gamma} \quad (7)$$

式中的  $M_s$  为饱和磁化强度、 $H_{eff}$  为有效各向异性场、 $D$  为晶粒尺寸、 $\gamma$  为畴壁能。

对于立方晶体的  $180^\circ$  畴壁，畴壁能  $\gamma = 2\sqrt{Ak_{eff}}$ ，其中  $A$  为交换积分常数、 $K_{eff}$  为总有效各向异性常数<sup>[2]</sup>。因此， $\chi_{dw}$  可表示为： $\chi_{dw} = \frac{3\pi M_s D}{4\sqrt{2AH_{eff}}}$ 。如  $K_{eff}$

一样， $H_{eff}$  也包含退磁场  $H_d$  和磁晶各向异性场  $H_A$ ，是影响铁氧体样品温度特性的最主要因素。对比  $\chi_{spin}$  和  $\chi_{dw}$  的表达式可以看到， $\chi_{spin}$  是正比于  $H_{eff}$ ，而  $\chi_{dw}$  则正比于  $\sqrt{H_{eff}}$ ，因此与  $\chi_{dw}$  相比， $\chi_{spin}$  对温度变化更为敏感，也就是说畴壁移动磁化对总磁导率的贡献越大，铁氧体磁导率的比温度系数就越小。与其他两个样品相比，添加了 10 mol% CuO 的样品由于具有更为致密的显微结构，更粗大、更均匀的晶粒，因此其畴壁移动更为容易，畴壁移动磁化在总磁化中所占的比例也更高，从而使得在高于  $950^\circ\text{C}$  的烧结温度条件下，其比温度系数为所有烧结样品中最低的。而在  $950^\circ\text{C}$  之前，与添加了 10 mol% CuO 的样品相比，虽然没有添加和添加了 5 mol% CuO 的两个样品由于显微结构不够致密，不利于畴壁移动，但在  $H_{eff}$  中，对温度变化并不敏感的  $H_d$  所占的比例却增高了，这导致了  $H_{eff}$  的温度敏感性的下降，反而降低了样品的比温度系数，从而使得三个样品在  $950^\circ\text{C}$  之前的比温度系数相差不大。

在四个样品中，添加了 15 mol% CuO 的烧结样品的比温度系数最大，其原因除了显微结构的影响之外，另一个重要原因则在于过多的 CuO 的添加削弱了铁氧体 A-B 位的超交换耦合强度。由于铁氧体的磁性来源于 A-B 位的超交换耦合，而比温度系数的大小在本质上表示的是铁氧体材料的磁有序排列对热的抗干

扰能力。因而当 A-B 位的超交换耦合作用减弱时, 铁氧体的比温度系数  $\alpha_{\mu ir}$  将增大而居里温度将减小。在本实验中,  $\text{Cu}^{2+}$  替代了 B 位上的  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  的波尔磁矩为  $2\mu_B$ , 而  $\text{Cu}^{2+}$  则仅为  $1\mu_B$  [5], 因此随着 CuO 添加量的增大, NiZn 铁氧体中的 A-B 位的超交换耦合作用将减弱 [17][18], 居里温度也将不断下降, 导致添加了 15 mol% CuO 的样品具有最大的  $\alpha_{\mu ir}$  值。

饱和磁通密度  $B_s$  正比于饱和磁化强度  $M_s$  [14], 而  $M_s$  随着烧结密度的增大而变大, 因此, 没有添加和添加了 5 mol% CuO 的样品的  $B_s$ , 随着烧结温度的升高, 显著增大。但 CuO 的过多添加是不利于  $B_s$  的, 这是因为  $\text{Cu}^{2+}$  替代了 B 位上的  $\text{Ni}^{2+}$ , 降低了 B 位上的总磁矩, 导致了尖晶石晶体的分子磁矩的减小, 使得材料的  $M_s$  和  $B_s$  下降。如在 970°C, 样品基本实现烧结致密化的情况下, 随着 CuO 含量的增加, 铁氧体材料的  $B_s$  逐渐下降 (没有添加 CuO 的样品的  $B_s$  更小是由于烧结密度太低)。

## 第五章 结 论

- 1、CuO 的添加能够改变 NiZn 铁氧体相的形成机理，降低尖晶石相的形成温度，使得 NiZn 铁氧体能够在更低的温度下形成。
- 2、CuO 的添加使得烧结过程能够以液相烧结方式进行，从而加速了离子扩散，促进了烧结致密化过程和晶粒的长大。因此，随着 CuO 含量的增加，样品的烧结收缩率和密度显著增大，晶粒也不断增大。但当 CuO 含量超过 10 mol% 时，由于液相的含量过高，导致了晶粒生长速度过快并超过致密化速度，从而使得大量气孔来不及排出而残留在晶粒内部，反而降低了样品的致密性。
- 3、随着 CuO 含量的增加，样品的  $k_{s, pin}$  和  $k_{dw}$  增加，而  $\omega_{spin}^{res}$ 、 $\omega_{dw}^{res}$  和  $\beta$  则相应降低，但当 CuO 添加量超过 10 mol% 时，样品的  $k_{s, pin}$  和  $k_{dw}$  反而减小，而  $\omega_{spin}^{res}$ 、 $\omega_{dw}^{res}$  和  $\beta$  则增大。
- 4、在 100 kHz 频率下，添加了 CuO 的 NiZn 铁氧体样品在磁化过程中，主要以磁畴壁的移动磁化为主。
- 5、在 910℃~1000℃ 的烧结温度范围内，随着 CuO 含量的增加，NiZn 铁氧体的初始磁导率不断增大，比损耗系数  $\tan\delta/\mu_i$  逐渐减小，但当 CuO 含量超过 10 mol% 时，初始磁导率反而开始下降，而  $\tan\delta/\mu_i$  开始急剧增加。
- 6、随着 CuO 含量的增加，铁氧体的居里温度单调下降。在烧结温度超过 950℃ 后，铁氧体的比温度系数  $\alpha_{\mu ir}$  随着 CuO 的添加有一定程度的改善，但当 CuO 含量超过 10 mol% 时， $\alpha_{\mu ir}$  却反而急剧恶化。
- 7、在烧结密度基本相同的条件下，随着 CuO 含量的增加，铁氧体材料的  $B_s$  逐渐下降。
- 8、CuO 含量为 10 mol% 时，930℃ 的低烧结温度条件下，铁氧体的显微结构最为致密，晶粒尺寸分布也最为均匀，能够获得具有初始磁导率为 1614、比损耗系数  $\tan\delta/\mu_i$  为  $8.9 \times 10^{-6}$  (100 kHz)、比温度系数  $\alpha_{\mu ir}$  为  $2.27 \times 10^{-6}$  (-40℃~60℃)、居里温度 103℃、饱和磁通密度  $B_s$  为 254 mT 的优良磁性能 NiZn 铁氧体材料。

## 参 考 文 献

- 1 张峭松, 磁性材料及器件, 1996, 23 (3):49
- 2 徐锦华, 《高性能软磁铁氧体大生产及应用技术研讨会资料汇编》, 1998
- 3 艾树涛, 安徽大学学报(自然科学版), 1999, 23 (1):31
- 4 田民波, 《磁性材料》, 清华大学出版社, 2000
- 5 都有为, 铁氧体, 江苏科技出版社, 1995
- 6 郭景坤, 材料研究学报, 1995, 9(5):412
- 7 李荫远, 李国栋, 《铁氧体物理学》, 科学出版社, 1978
- 8 黄永杰, 《磁性材料》, 电子工业出版社, 1994
- 9 胡国光, 朱涛, 尹萍, 功能材料, 1995, 26(1):66
- 10 艾树涛, 胡国光, 安徽大学学报(自然科学版), 1999, 23(1):31
- 11 黄永杰, 《磁性材料》, 电子工业出版社, 1994
- 12 李伯光, 稀有金属, 1999, 23(6):421-424
- 13 姚礼华, 磁性材料及器件, 1999, 30(2):39
- 14 张有纲, 《磁性材料》, 电讯工程学院出版社, 1988
- 15 古映莹, 磁性材料及器件, 1999, 30 (4):51-55
- 16 李东风, 孟哲, 应用科技学报, 2003, 30(4):54-56
- 17 禹长清, 张武, 中国锰业, 2000, 18(3):37-38
- 18 杨新科, 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2001, 21 (2):125-127
- 19 苏醒, 高性能软磁铁氧体大生产及应用技术研讨会资料汇编, 1998,10:68-73
- 20 J. H. Nam , W. G. Hu , J. H. Hu , The effect of Mn Substitution on the properties of NiCuZn ferrites, J. Appl. Phys, 1997(81):4794
- 21 H. G. Zhang, Z. W. Ma, J. Zhou, Preparation and investigation of  $(\text{Ni}_{0.15}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.60})\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$ , J. Magn. Mater., 1998, 81(11):3041-3043
- 22 桑商斌, 中南工业大学学报, 2000, 31 (4):327-329
- 23 姚志强等, 磁性材料及器件, 1998, 29 (1):6-9
- 24 丁上子等, 硅酸盐学报, 1993, 21 (5):443-450



- 25 田明原, 无机材料学报, 1998, 13 (2):130-137
- 26 D. R. Uhlman, J. Sol-Gel Sci. Tech., 1998, 13:153-162
- 27 余忠, 功能材料, 2000(31):34-35
- 28 马昌贵, 磁性材料及器件, 1994, 25 (4):46-50
- 29 张有纲, 黄永杰等, 《磁性材料》, 成都电讯工程学院出版社, 1988
- 30 O.F.Caltun, L.Spinu, Al.Stancu, J. Magn. Magn. Mate., 242-245(2002):160-162
- 31 D.Stopples, J. Magn. Magn. Mater., 160(1996):323-328
- 32 K. S. Amarendra, T.C.Goel, J. Appl. Phys, 2002, 92(7):3872-3876
- 33 J. Zhou, X. h. Wang, Soft chemistry route to preparation of low-temperature sintered ferrites for high-performance multilayer chip inductors, Chinese Journal of Materials Research. 15(1), 23(2001)
- 34 D.Stoppels. Developments in soft magnetic power ferrites, J. Magn. Magn. Mater. 160, 323(1996)
- 35 Y. R. Wang, S. F. Wang, International J. Inor. Mater., 3(2001):1189-1192
- 36 姚学标, 方以坤, 磁性材料及学报, 2003
- 37 A.Gonchar, S.Gorelik, S.Katynkina, L.Letyuk, J. Magn. Magn. Mater., 2000(215-216):221-223
- 38 J. Hu, M. Yan, Physica. B, 2005 (368):251-260
- 39 何新华, 熊茂仁, 李剑华, 中国陶瓷, 2000, 36(3):1-4
- 40 苏桦, 张怀武, 磁性材料及器件, 2004, 35(3):13-15
- 41 陈国华, 电工合金, 1998(4):15-17
- 42 刘亚丕, 何时金, 磁性材料及器件, 2004, 34(3):26-30
- 43 周济, 王晓慧, 岳振星, 马振伟, 桂治轮, 李龙土, 材料研究学报., 2001, 15(1): 23
- 44 J. E. Burke, W. D. Kingery, Ceram. Fabr. Proc., New York, 1958:123
- 45 C. S. Kim, W. C. Kim, S. Y. An, S. W. Lee, J. Magn. Magn. Mater., 2000:213-215
- 46 T. Tsutaoka, M. Ueshima, Y. Tokunaga, T. Nakamura, K. Hatakeyama, J. Appl. Phys., 1995(78):3983
- 47 S. Yamada, E. Ossuki, J. Appl. Phys., 1997(81):4791
- 48 D. Stoppels., J. Magn. Magn. Mater., 1996(160):323

- 49 A. Gonchar, V. Andreev, L. Letyuk, J. Magn. Magn. Mater, 2003:254-255
- 50 C. J. Hsu, J. H. Jean. ,Mater. Chem. Phys, 2002(78): 323-329
- 51 王依琳, 赵梅瑜, 吴文骏,无机材料学报, 2004,19 (4): 926-930
- 52 周志刚,《铁氧体磁性材料》, 科学出版社, 北京, 1981
- 53 马振伟, 张洪国, 功能材料, 2000, 31(4):396-397
- 54 O. F. Caltun, L. Spinu, IEEE Trans Magn. ,2001,37 (4):2353-2355
- 55 A.C.F.M. Costa, E. Tortella, M.R. Morelli, J. Magn. Magn. Mater, 2003, 256: 174
- 56 Y. Fang, D. K. Agrawal, D. M. Roy, Mater. Lett, 1995, 23: 147
- 57 J. Majling, P. Znasik, J. Cheng, J. Mater. Res, 1995, 10: 2411
- 58 V. Tsakaloudi, E. Papazoglou, V.T. Zaspalis., Mater Sci Eng B-solid, 2004, 106: 289-294.
- 59 M. Sorescu, L. Diamandescua, R. Peelamedu, J. Magn. Magn. Mater. 2004, 279: 195-201
- 60 P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawa, Mater Sci Eng B-solid, 2003, 98: 269-278
- 61 M. K. Krage. ,Ceramic Bulletin, 1981, 60:1232
- 62 C.Y. Tsay, K.S. Liu, T.F. Lin, J. Magn. Magn. Mater, 2000, 209:189-192
- 63 T. Tsutaoka, M. Ueshima, Y. Tokunaga, J. Appl. Phys, 1995, 78:3983-3991
- 64 O. F. Caltuna, L. Spinu, A. Stancu, International J. Appl. Elec. Mech., 2001/2002, 13:241-244
- 65 赵九蓬, 李焱, 硅酸盐学报,2002, 30 (1):9-13
- 66 T. Mochizuki. , Proceedings of The Sixth International Conference on ferrites, J. Appl. Phys, 1992:53-58
- 67 T. Nakamura, T. Dutaoka, H. Hatakeyama, J. Magn. Magn. Mater, 1994, 138:319
- 68 Y. Naito., Proceedings of the International Conference on ferrites, J. Magn. Magn. Mater, 1970:558
- 69 T. Tsutaoka, J. Appl. Phys, 2003(93):2786
- 70 P. I. Slick, Ferr. Mater., 1980:196-197
- 71 王依琳, 吴文骏, 无机材料学报, 2003,18 (3): 601-605
- 72 J. H. Nam, W. G. Hu, J. H. Oh, J. Appl. Phys. , 1997(81):4794

- 73 H.G. Zhang, Z. W. Ma, J. Zhou, Z.X. Yue, L.T. Li, J. Magn. Magn. Mater. , 2000 , 213(1): 304-307
- 74 周济, 王晓慧, 岳振星, 马振伟, 材料研究学报, 2001,15(1):23
- 75 J. E. Burke, W. D. Kingery, Cera. Fabr. Proc., Wiley, New York,1958:123
- 76 C.S. Kim, W. C. Kim, S. Y. An, S. W. Lee, Structure and Mossbauer studies of Cu-doped Ni-Zn ferrite, J. Magn. Magn. Mater. ,2000:213-215
- 77 T. Abbas, Y. Khan, M. Ahmad, S. Anwar, X-ray diffraction study of the cation distribution in the Mn-Zn-ferrites ,Soli. Stat. Comm. ,1992,82(9):701-703
- 78 T. Normura, micro- and nano-structure-property relationships in soft ferrites, J. Magn. Magn. Mater. , 1992:65-68
- 79 T. Tsutaoka, M. Ueshima, Y. Tokunaga, T. Nakamura, K. Hatakeyama , Frequency dispersion and temperature variation of complex permeability of Ni-Zn ferrite composite materials, J. Appl. Phys. ,1995(78):3983
- 80 S. Yamada, E. Ossuki. , Analysis of eddy current loss in Mn-Zn ferrite for power supplies, J. Appl. Phys. ,1997(81):4791
- 81 D. Stoppels., J. Magn. Magn. Mater. ,1996(160):323-327
- 82 S. F. Wang, Y. R. Wang, J. Magn. Magn. Mater., 2000(217):35-43
- 83 H. Su, H. W. Zhang, J. Magn. Magn. Mater., 2004(283):157-163
- 84 A. Verma, T. C. Goel, J. Magn. Magn. Mater., 2000(210):274-278
- 85 M. Sorescu, L. Diamandescu, J. Magn. Magn. Mater., 2004(279):195-201
- 86 李东风, 电子元件与材料, 2003, 22(6):38-41
- 87 徐生辉, 中国医学物理学杂志, 1996, 13(2):83-85
- 88 X. H. Wang, W. G. Qu, Cera. Int. , 2004(30):1615-1618
- 89 J. H. Nam, W. G. Hur, J. Appl. Phys., 1997, 81(8):4794-4797
- 90 Z. X. Yue, J. Zhou, J. Magn. Magn. Mater., 2003(264):258-263
- 91 Z. X. Yue, J. Zhou, J. Magn. Magn. Mater., 2001(233):224-229
- 92 H. Zhong, H.W. Zhang, J. Magn. Magn. Mater , 2004, 283:247-250
- 93 S. A. Patil, B. V. Bhise, Mater. Chem. Phys., 2000, 65:38-45
- 94 张峭松, 磁性材料及器件, 1996, 23(3):49

- 95 黄培云,《粉末冶金原理》,冶金工业出版社,1997:267-268
- 96 A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, *J. Magn. Magn. Mater.*,2000, 208:13-19
- 97 H. G. Zhang, Z. W. Ma, Ji Zhou, *J. Magn. Magn. Mater.* ,2000, 213(1):304
- 98 A. R. Das, *J. Appl. Phys.*, 1985, 57:4189
- 99 Z.X. Yue, J. Zhou, L.T. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*,2000, 208:55~60
- 100 Z. X Yue., W. Y. Guo, J. Zhou, Z. L. Gui, L. T. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, 270:216~22
- 101D. Stoppels, *J. Magn. Magn. Mater*, 1996, 160:323-328
- 102S. Yamada, E. Ossuki., *J. Appl. Phys.* 1997, 81:4791
- 103 T. Tsutaoka, M. Ueshima, T. Tokunaga., *J. Appl. Phys.* 1995, 78 (6):3983
- 104 T. Tsutaoka., *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(5):2789-2796
- 105 T. Nakamura, T. Dutaoka, H. Hatakeyama., *J. Magn. Magn. Mater.*, 1994, 138:319-328

## 附录 攻读硕士学位期间所发表的论文

- 1、严密，赵娣，胡军，煅烧工艺对溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备的  $(\text{Ni}_{0.21}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.23})\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  铁氧体磁性能的影响，功能材料，36, 12 (2005): 1852-1858

## 致 谢

本文的研究工作是在导师严密教授的悉心指导和亲切关怀下完成的。从论文的选题方向、研究的规划进程直至论文的文字细节，严教授都倾注了大量心血。严老师渊博的知识、丰富的经验、深厚的学术功底、敏锐的科学洞察力和严谨的治学态度使我获益终身，并必将对我以后的学习、工作和生活产生深远的影响，让我终身难忘。在此向严老师致以深深的谢意！

感谢文玉华、张文勇和吴进明三位老师在课题的实验过程以及论文的准备过程中所给予我的帮助和指导，同时还要感谢罗伟老师、黄玉珍师傅、应眺老师等在学习和实验过程中给予了我无私帮助。我在学习和工作中的每一个进步与他们的教诲和指导是分不开的。

还要特别感谢胡军师兄两年多来给予我毫无保留的传授和无私的帮助。感谢王晨、姚金雷、应华根、于濂清、刘志庄、彭晓领、蔡加召等同学在我实验过程中所给予的帮助；感谢和我朝夕相处、一起走过研究生生活的师姐妹们，以及本课题组的所有成员，是你们使得我的求学生活变得更加充实而精彩！

本文的部分实验工作是在杭州电子科技大学和东磁研究所完成的，在此一并表示感谢！

最后，特别感谢我的父母给予我的信任和鼓励。他们的支持和鼓励是我精神上强大的后盾，助我克服困难，顺利完成学业！

谨向所有支持和帮助我的朋友表示感谢！

赵 娣

2006年2月于求是园