微波烧结 Mn-Zn 铁氧体的微观结构演变特征

张家敏,易健宏,甘国友

(昆明理工大学 材料科学与工程学院,昆明 650093)

摘 要:以传统氧化物法合成的 Mn-Zn 铁氧体前驱体和外购前驱体为实验原料,经压制成形后用频率为 2.45 GHz 的微波在 1 200~1 400 ℃烧结制备 Mn-Zn 铁氧体软磁材料.对烧结过程样品的微观结构和形貌进行了研究,并探究了烧结过程致密化特性及微波加热温度对 Mn-Zn 铁氧体密度的影响.研究表明:微波烧结的 Mn-Zn 铁氧体具有典型的尖晶石结构,样品主体相为 Mn_{0.4}Zn_{0.6} Fe₂O₄;用 SEM 观察样品形貌,发现在 1 350~1 400 ℃烧结的样品结晶状况良好,晶界平直,烧结组织均匀;微波烧结温度对密度有较大影响,在 1 200~1 400 ℃,随着烧结温度升高样品密度增高,密度为 4.80~5.28 g/cm³,在 1 400 ℃烧结样品比较致密.微波烧结可以实现样品的快速致密.

关键词:微波烧结;Mn-Zn 铁氧体;微观结构;温度;密度

中图分类号: TM27 文献标志码: A 文章编号: 1005-0299(2014)02-0017-07

Microstructure characteristics of microwave sintered Mn-Zn ferrite soft magnetic materials

ZHANG Jiamin , YI Jianhong, GAN Guoyou

(College of Material Science and Engineering , The Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The Mn-Zn ferrite were prepared by microwave with frequency of 2.45 GHz sintering at 1 200 ~ 1 400 °C. Two precursor powders, one was synthesized by conventional mixed oxide method and another was provided by market, were compacted and sintered. Microstructure evolution of the sintered ferrite samples was carried out using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM). The sample densification properties during sintering and the effect of microwave heating temperature on the sample density were studied, and the results showed that the sample with density range of $4.80 \sim 5.28$ g/cm³, has a typical spinel structure, and the main phase is $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$. The microwave sintering temperature has greater impact on the density, and with the sintering temperature increasing, the density increases. A good crystallizing and homogeneous with straight grain boundaries in samples, can be observed by SEM at 1 350 ~ 1 400 °C. Microwave sintering can achieve rapid densification of samples.

Keywords: microwave sintering; Mn-Zn ferrite; microstructure evolution; temperature; densification.

锰锌铁氧体是现代电子工业及信息产业的重 要材料.随着通讯技术、计算机技术的飞速发展, 促使电子产品向小型化、高频化、轻量化和高性能

作者简介: 张家敏(1966-),女,博士生,高级工程师; 易健宏(1965-),男,教授,博士生导师.

通信作者:易健宏,E-mail:yijianhong2004@yahoo.com.cn.

方向发展,Mn-Zn 铁氧体材料的发展也由追求单 一性能向综合性能指标同时提高的高性能方向发 展.高性能 Mn-Zn 铁氧体的基本要求是,材料的 致密度高、气孔少,晶粒发育良好、晶界平直、完 整,材料的组织均匀等特点^[1].Mn-Zn 铁氧体材 料的成分和微观结构从根本上决定了材料的磁学 性能,而对某一成分的铁氧体,制备技术特别是烧 结技术对材料的组织结构有着重要的影响^[2-3]. Mn-Zn 铁氧体的常规烧结过程复杂而难于控制, 一方面因为在烧结中不但要完成材料的结晶和致

收稿日期: 2013-06-10.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51274107);云南省高端 人才项目(2010C1106);昆明理工大学分析测试基金 资助项目(2011007);昆明理工大学金川预研基金资 助项目(6488-20120023).

密化,而且还要完成大量固相反应;另一方面,常 规烧结的降温过程因为锰、铁元素易氧化变价,常 使 Mn-Zn 铁氧体部分分解而影响材料性能.因 此,为了保证 Mn-Zn 铁氧体的性能,其烧结通常 是在氮气氛或真空中,在较高温度下保温较长时 间来保证 Mn-Zn 铁氧体烧结过程完成,同时在降 温过程要求保持一个动态的平衡氧分压以避免 MnZnFe₂O₄ 的分解,或是烧结保温结束后采用急 冷和烧结后续热处理调控材料的组织结构.

微波烧结技术是近年发展起来的一种比传统加热技术具有很多优势的新型、清洁技术^[4-7].微 波加热依靠电磁场辐射透入材料内部,发生介质 损耗而使材料整体升温,加热速度快,各部分温差 小,材料显微结构得到改善,使材料性能更加优 异^[8-9].微波烧结能耗低、效率高,比传统烧结节能 80%左右,且清洁、安全、无污染^[10],被誉为绿色、 清洁的烧结技术.微波加热具有独特的优点,其在 现代材料制备行业中将拥有广阔的应用空间.研 究者对微波在各种材料领域的应用做了许多探索 工作并取得了一定成果^[11-15],但将微波烧结技术 用于 Mn-Zn 铁氧体的加热与烧结的研究还处于 起步阶段,国内外相关的研究报道较少.据资料显 示, Praveena K 等用微波水热法合成了颗粒尺寸 为 20~25 nm 的 Mn-Zn 铁氧体粉末,并将这种粉 末用微波烧结,结果表明,这种粉末在微波场具有 较好的致密化特性^[16].Tsakaloudi V 的探索研究 认为,微波烧结技术用于制备高导磁率锰锌铁氧 体可能具有优势^[17].国内的李俊等也对微波烧结 Mn-Zn 铁氧体软磁材料进行了初步的探索,认为 微波烧结 Mn-Zn 铁氧体可缩短烧结周期,高效、 省时、节能^[18].

本文采用微波烧结制备了 Mn-Zn 铁氧体,研 究了微波烧结 Mn-Zn 铁氧体样品的组织结构演 变特征,并讨论了烧结温度对材料致密化的影响, 该研究可为探求微波烧结 Mn-Zn 铁氧体材料的 相关规律及微波技术在该材料领域的应用提供 借鉴.

1 实 验

微波烧结实验采用的两种压坯分别为自制粉 末和外购粉末压制.自制压坯以 Fe₂O₃、ZnO、 MnCO₃为基本原料,通过氧化物法制备.氧化物原 料的技术指标见表 1.通过计算, Fe₂O₃、ZnO、 MnCO₃的 3 种原料按质量分数分别为 63.32%, 13.97%,22.71% (Mn_{0.51}Zn_{0.44} Fe_{2.05}O₄)配料.首先 用精度为 0.000 1 g 的德国产天平精确称量原料 粉末并置于玛瑙球磨罐中,在行星式球磨机上球 磨(南京大学仪器厂,QM-1SP-2L).

名称	纯度(质量分数) /%	标准
三氧化二铁(Fe ₂ O ₃)(以Fe计)	69.8~70.1	分析纯, Q/12HB 4097—2009 标准
氧化锌(ZnO)	≥99.0	分析纯, HG/T2890—1997标准
碳酸锰(MnCO ₃)(以Mn计)	44.0~48.0	化学纯, HG/T2890—1997标准
无水乙醇(CH ₃ CH ₂ OH)	≥99.7	分析纯, GB/T678-2008 标准

表1 实验原料技术指标

实验所用球、料、液质量比为2:1:2,即球: 60g;料:30g;液:60g.球磨介质为无水乙醇与去 离子水的混合物,质量比为1:3.球磨时间选用 10h.球磨后物料放入上海申光仪器仪表有限公司 生产的型号为202-6的电热恒温干燥箱中,在 80℃的恒温下干燥24h,而后取出物料,用玛瑙 研钵研碎.研碎的物料放入刚玉坩埚并置于型号 为6X2-5-12的马弗炉,在900℃于空气中预烧 2h,预烧物料随炉冷却.取出预烧粉料于玛瑙研钵 中研碎过筛,其BET 粒径测定为1.8 μm.将自制前 驱体粉末模压成外径15.1 mm、厚度3.3~3.4 mm 的圆片压坯备用;外购前驱体粉末压制成尺寸为 外径25 mm、内径15 mm、厚度5 mm 的圆环压坯 和外径 15.1 mm、厚度 3.3~3.4 mm 的圆片压坯两 种.外购粉末的含量(质量分数)为 51.39 % Fe, 11.64%Zn,11.75%Mn.

将压坯放置在氧化铝承烧板上(见图1),圆 环样品(外购)中间套放圆片样品,压坯周围适当 放置少量碳化硅片作为辅热材料.将其置于型号 为 MW-L0616V、额定功率为6 kW、频率为 2.45 GHz、功率可调的微波加热炉内加热;当样品 被加热到设置的最高温度即停止加热,之后样品 随炉冷却到室温,取出样品.采用红外测温仪测量 微波加热时样品温度,用排水法测量样品密度,用 XRD 和 SEM 对前驱体粉末和微波烧结样品微观 结构、形貌进行分析与研究.



1一红外测温仪;2一红外光束;3一圆片压坯;4一 环状压坯;5一碳化硅辅热材料;6、7一承烧材料

图1 微波加热样品放置示意图

2 结果与讨论

2.1 前驱体粉末的 SEM 及 XRD 结果分析

图 2 所示为实验原料及前驱体粉末的 SEM 分析结果.图 2(a)、(b)为自制前驱体所用原料经 过 10 h 球磨混合后粉末的 SEM 照片.由图 2 可以 看出,混合粉末的粒度细微,SEM 粒径约 1~2 μm 或更细,可以看出,SEM观察结果与BET方法分



(a) 原料混合粉末(5000倍)



(d) 自制的前驱体粉末(2000倍)

Acc.Y. Magn. Det WD

(b) 原料混合粉末(5000倍)





(c) 自制的前驱体粉末(200倍)



(f) 外购前驱体粉末(10 000倍)



结果,可以看出,外购前驱体和自制前驱体有相同的相组成,由ZnFe₂O₄、Fe₂O₃、Mn₃O₄组成,只是从衍射强度上发现各相的含量略有不同.预烧过程粉末在一定程度发生了化学反应,预烧得到的前驱体压制后经过烧结便于烧结体尺寸和收缩率的控制,但同时又因预烧过程化学反应没有完全进行,粉末继续保持活性,有利于在烧结过程继续反应合成MnZnFe₂O₄,有利于烧结过程的进行.

析测试的粒径基本吻合.粉末混合后,在900℃于 空气中预烧2h,SEM观察预烧后的粉末发现其聚 集成大颗粒,如图2(c)所示,高倍下观察这些大 颗粒又是由许多小颗粒聚集而成,如图2(d)所示. 图2(e)为外购前驱体粉末的SEM形貌,可以看 出,粉末为比较规则的球形颗粒,颗粒尺寸约为 150μm,将球形颗粒放大,同样发现其是由颗粒尺 寸为几百纳米的小颗粒聚集而成,见图2(f).

前驱体是预烧结粉末,预烧结的主要目的是 让各种氧化物粉末初步发生化学反应,以减小烧 结时的收缩与形变.预烧温度的选择对烧结收缩 率及形变的控制都有较大影响,有研究显示,该体 系和成分的粉末采用 900 ℃预烧较合适^[6].因为 在 900 ℃预烧,将使 Fe₂O₃、ZnO、MnCO₃ 球磨混合 粉末在一定程度上发生化学反应,并在一定程度 结晶(如图 2 所示),粉末经过预烧结后由比较细 微、松散的图 2 所示的(a)、(b)状态变为聚集的 (c)、(d)状态.XRD 分析结果表明,预烧结过程发 生的化学反应主要是 ZnO 和 Fe₂O₃ 反应合成 ZnFe₂O₄以及 MnCO₃ 分解生成 Mn₃O₄.

(e) 外购前驱体粉末(100倍)图 2 粉末 SEM 形貌



图 3 前驱体粉末样品在不同温度微波烧结的 XRD 结果

2.2 微波烧结 Mn-Zn 铁氧体样品的 SEM 及 XRD 结果分析

实验中,用 SEM 和 XRD 对 1 200~1 400 ℃微 波烧结样品的微观结构进行了分析与研究,结果 如图 4、图 5、图 6 所示.图 4 中的(a)、(b)、(c)为 自制前驱体在 1 200 ℃ 微波烧结样品的 SEM 形 貌,图 5 中的(a)、(b)、(c)为自制前驱在 1 300 ℃微波烧结样品的 SEM 形貌,图 6 中的 (a)、(b)、(c)为自制前驱体1 400 ℃微波烧结样 品的 SEM 形貌,(d)、(e)、(f)为外购前驱体在 1 400 ℃微波烧结样品的 SEM 形貌.



a)200倍

图 4

自制前驱体 1 200 ℃烧结样品 SEM 形貌



(a) 200倍

(b) 1 222 倍

(c)1000倍

图 5 自制前驱体 1 300 ℃烧结样品 SEM 形貌

从图 4 可以看出,对于自制前驱体,当样品在 1 200 ℃左右烧结时,样品中逐渐形成分散的、局 部聚集的小区域,如图 4(a)、(b)所示,将这些区 域放大可以看出其是具有一定取向的小区域,在 每个小区域内部取向一致,但在整个样品范围这 些小区域具有不同取向,如图 4(c)所示;当温度 升高到1 300 ℃左右,这种局部聚集且具有一定 取向的小区域布满整个样品,如图 5(a)所示,将 小区域放大可观察到两种形貌,如图 5(b)、(c); 当烧结温度继续升高到1 400 ℃,在样品中观察 到了较好的结晶状态,可以清晰地看到晶粒,晶粒 间的结合界面平直,见图 6(a)、(b)、(c).将自制 和外购两种前驱体微波烧结的样品进行比较,发 现外购前驱体烧结得到的样品同样在 1 400 ℃左 右呈现出比较好的烧结组织,见图 6(d)、(e)、 (f).分析以上组织演变的原因,认为最初在 1 200 ℃观察到的具有不同取向但微区内取向相 同的聚集小区域,实际上发育成了在 1 400 ℃观 察到的晶粒.也就是说,当烧结温度从 1 200 ℃升 高到1 400 ℃,样品组织由最初局部聚集的小区 域逐步转变为整个面均匀分布的小区域,最后小 区域成长为晶粒,这个过程实际是颗粒聚集和再 结晶的过程.通过分析与比较还发现,1 200 ℃烧 结样品中形成的局部聚集区域结构的尺寸,与 1 300 ℃的整个分布的小区域及1 400 ℃烧结得 到的晶粒,在尺寸上比较接近,即最初的聚集区域 的尺寸可能决定了最后晶粒的尺寸,样品在这个 温度范围烧结组织微观尺寸变化不明显.进一步 研究表明,在1200、1300 ℃下的烧结样品的结晶 不完整,但在1400 ℃左右结晶状况良好,也就是 说在1400 ℃左右烧结的材料才具有良好的组 织.烧结实验中还观察到,当烧结温度高于 1400 ℃、约在1450 ℃,样品温度急剧升高,大约 在 10 s 内从 1 450 ℃上升到了1 500 ℃,发生了 "热失控".用 SEM 观察"热失控"样品,看到粗大 且不均匀的组织,如图 7 所示.若要避免因"热失 控"导致的粗大而不均匀组织的出现,应该将烧 结最高温度控制在 1 400~1 450 ℃.



(d) 外购前驱体烧结样品(2000倍)

(e) 外购前驱体烧结样品(1000倍)

(f)外购前驱体烧结样品(500倍)





(b) 50倍样品

图 7 烧结"热失控"样品 SEM 形貌

对微波烧结 Mn-Zn 铁氧体样品的相进行了 分析,其 XRD 结果见图 8,其中,图 8(a)、(b)、 (c)为自制前驱体微波烧结样品的 XRD 分析结

图 6 1 400 ℃烧结样品 SEM 形貌

果,结果显示,在1200、1300、1400℃样品的主体相均为具有尖晶石结构的 MnZnFe₂O₄,同时伴随一定数量的 ZnFe₂O₄ 及极少量(1%~2%,衍射峰太弱,图中未标出)的 Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄,主体相 MnZnFe₂O₄ 的量随烧结温度升高逐渐增加, ZnFe₂O₄ 的量随烧结温度升高逐渐增加, ZnFe₂O₄相逐渐减少且 ZnFe₂O₄ 相在1400℃消 失.对比分析1400℃外购前驱体烧结样品的 XRD 结果,发现在1400℃样品中仍然含有少量 的ZnFe₂O₄,结果如图8(d)所示.与2.1中前驱体 的分析结果对比,900℃预烧结自制的前驱体和 外购前驱体中都没有 MnFe₂O₄ 相生成,说明 MnFe₂O₄和预烧结过程反应合成的ZnFe₂O₄ 固溶 生成了 MnZnFe₂O₄,反应在1400℃左右完成,与 常规烧结相变过程基本吻合^[16].

2.3 微波烧结 Mn-Zn 铁氧体的致密化分析

对 Mn-Zn 铁氧体材料而言,无论从机械性能 出发还是从磁性能考虑,都希望获得高的密度.当 材料的成分确定后,烧结对材料性能起着决定性 影响,其中,烧结温度的选择尤为重要,合适的烧 结温度能保证得到致密的材料.温度过低,不能保 证化学反应的完成,过高则造成铁氧体的分解及 某些离子(如锌离子)的挥发,而这两种情况都不利于烧结过程"空泡"的消除,从而很难得到致密样品.图9所示为外购前驱体微波烧结 Mn-Zn 铁氧体烧结温度对烧结样品密度的影响.烧结样品的压坯密度均在 2.9 g/cm³ 左右.



图 9 烧结温度对密度的影响

由图9可以看出,烧结温度对样品密度有较大 影响,在实验温度范围,样品密度随烧结温度升高 而增大,其中外购前驱体烧结样品密度从1 200 ℃ 的 4.2 g/cm³ 变化为 1 400 ℃的 4.93 g/cm³,自制 前驱体烧结样品密度从 1 200 ℃的 4.63 g/cm³ 变 化为 1 400 ℃的 5.28 g/cm³,此结果与 SEM 分析 观察到烧结形成的致密、均匀、结晶状况良好的组 织也高度吻合.另外,在以上所用烧结实验中,样 品的烧结保温时间均为零,说明 Mn-Zn 铁氧体压 坯在微波场烧结可以快速致密.

3 结 论

1) 微波烧结 Mn-Zn 铁氧体时,最初的聚集区 域结构在微波场作用下随温度升高逐步布满整个 区域,最后这些小区域发育成晶粒,而最初的聚集 区域结构的尺寸在很大程度上决定了最后晶粒的 尺寸.1 350~1 400 ℃烧结的样品结晶状况良好, 晶界平直,烧结组织均匀.

2) 微波烧结的 Mn-Zn 铁氧体具有典型的尖 晶石结构,在微波烧结实验 1 200~1 400 ℃范围, 主体相为 Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄, 微波烧结 Mn-Zn 铁氧 体相和相变过程基本和常规烧结相同.

3) 微波烧结温度对样品的密度有较大影响, 在1 200~1 400 ℃,随着烧结温度升高样品密度 增高,在1 400 ℃烧结样品比较致密,密度为 4.20 ~5.28 g/cm³.

4)温度对样品的微观结构、密度等都有较大 影响,微波烧结 Mn-Zn 铁氧体可以实现快速烧结 致密.

参考文献:

- [1] 周志刚.铁氧体磁性材料[M].北京:科学出版社, 1981: 392-396,418-419.
- [2] PRAVEENA K , SADHANA K, MURTHY S R. Elastic behavior of microwave hydrothermally synthesized Nano-crystalline Mn_{1-x}-Zn_x ferrites [J]. Materials Research Bulletin, 2012 (47) :1096-1103.
- [3] 都有为.铁氧体[M].江苏科学技术出版社,1996: 57,307.
- [4] GHASEMI A, HOSSIENPOUR A, MORISAKO A, et al. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites [J]. Materials and Design, 2008 (29) :112-117.
- [5] 易健宏,唐新文,罗述东,等.微波烧结技术的进展及展望[J].粉末冶金技术,2003(21):351-354.
 YI Jianhong, TANG Xinwen,LUO Shudong, et al. Microwave sintering technology progress and prospects
 [J]. Powder Metallurgy Technology, 2003 (21):351-354.
- [6] MUSIC B , DROFENIK M VENTURINI P, et al. Electromagnetic wave absorption by an organic resin

solution based on ferrite particles with a spinel crystal structure [J]. Ceramics International, 2012 (38): 2693-2699.

- [7] ADRIANA M GAMA, MIRABEL C R, et al. Dependence of microwave absorption properties on ferrite volume fraction in Mn-Zn ferrite/rubber radar absorbing materials [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011 (323): 2782-2785.
- [8] PENCHALREDDY M, MADHURI W, VENKATARA-MANA M, et al. Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn and Mg-Cu-Zn ferrites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010 (322):2819-2823.
- [9] TSAKALOUDI V, PAPAZOGLOU E, ZASPALIS V T. Microwave firing of Mn – Zn – ferrites [J]. Materials Science and Engineering B, 2004 (106): 289–294.
- [10] TAKAYAMA S, SAITO Y, SATO M, et al. Sintering behavior of metal powder involving microwaveenhanced chemical reaction [J]. Japanese Journal of Applied Physics 3A,2006(45):1816-1822.
- [11] BAO R, YI J H, ZHANG H Z, et al. A research on WC-8Co preparation by microwave sintering [J]. Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, RMHM-03364:16-20
- [12] LUO SH D, YI J H, GUO Y L, et al . Microwave sintering W-Cu composites: Analyses of densification and microstructural homogenization [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009(473):L5-L9

- [13] ZHOU C S , YI J H, LUO S D. Effect of heating rate on the microwave sintered W-Ni-Fe heavy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009(473)1:13-15
- [14] GUO Y L, YI J H, LUO S D, et al. Fabrication of W-Cu composites by microwave infiltration [J]. Journal of Alloys and Compounds ,2010 (492): L75-L78.
- [15] 蒋涵涵,王占勇,金鸣林,等.利用微波烧结方法制备锶铁氧体永磁材料的研究[J].电子器件,2011,34(2):129-131.
 JIANG H H, WANG Z Y, JIN M L, et al. Prepared by microwave sintering of strontium ferrite permanent magnet materials [J]. Electronic Devices, 2011,34(2):129-131.
- [16] PRAVEENA K , SADHANA K, MURTHY S R. Elastic behavior of microwave hydrothermally synthesized nano-crystalline Mn_{1-x}-Zn _x ferrites[J]. Materials Research Bulletin , 2012 (47):1096-1103.
- [17] TSAKALOUDI V, PAPAZOGLOU E, ZASPALIS V T.
 Microwave firing of Mn Zn ferrites [J]. Materials Science and Engineering B, 2004(106):289-294.
- [18] 李俊,文俊翔,冷观武,等. 微波烧结高磁导率 Mn-Zn 铁氧体材料的研究[J]. 磁性材料及器件,2004,35 (2):35-38.
 - LI J, WEN J X, LENG G W, et al.Study of microwave sintered high-permeability Mn – Zn ferrite materials [J]. Journal of Magnetic Materials and Devices , 2004, 35 (2): 30-31.

(编辑 吕雪梅)