

自蔓延高温反应合成 NiCuZn 铁氧体粉料的研究

王振华¹, 姜久兴^{1,2}, 朱智涵¹, 马琳琳¹

(1. 哈尔滨理工大学 应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 哈尔滨工业大学 陶瓷复合材料研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 以碳粉作为 SHS 反应的燃料合成 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ 铁氧体粉料, 通过 XRD、SEM 和 VSM 等检测手段, 研究了 C 粉含量和氧气压力对 NiCuZn 铁氧体烧结样品的物相、形貌及磁性能的关系. 研究表明, 当氧气压力为 0.2 MPa 时, C 质量分数为 5% 时, 可获得铁氧化较完全的铁氧体料粉, 其饱和磁化强度为 $45.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$; 随着 C 含量增加, 产物中有 ZnO 相的出现, 饱和磁化强度降低. 当 C 质量分数为 15% 时, 随着氧气压力的增大, 铁氧体尖晶石相的衍射峰逐渐变锐, 晶形转变趋于完整.

关键词: 碳; 自蔓延高温合成; 镍铜锌铁氧体

中图分类号: TQ171 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2012)04-0101-05

Self-propagating High-temperature Synthesis of NiCuZn-ferrite Powder

WANG Zhen-hua¹, JIANG Jiu-xing^{1,2}, ZHU Zhi-han¹, MA Lin-lin¹

(1. School of Applied Sciences, Harbin University Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In the process of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ ferrite with carbon in oxygen atmosphere, the effect of carbon content and oxygen atmosphere on combustion reaction, the combustion phases and the form of the combustion products is investigated by XRD and SEM and VSM analysis. The results show that when the oxygen pressure is 0.2 MPa and the carbon content is 5wt%, the powder is highly ferrite, and the saturation magnetization is $45.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ and ZnO phases have appeared, and the saturation magnetization has reduced by the increasing carbon. The combustion reaction becomes acute, and the diffractive apex of ferrite becomes sharp when increasing the pressures of oxygen when adding 15wt% carbon.

Key words: carbon; self-propagating high-temperature synthesis; NiCuZn-ferrite

0 引 言

NiCuZn 铁氧体材料具有较高的电阻率, 并且在高频下具有良好的磁特性, 因而被广泛应用于制造片式电感器. 近年来, 随着片式元器件向高频化、高

速化和小型化发展的需求, 对片式电感器 (MLCI) 所用材料的性能也提出了更高的要求^[1-4]. 因此, 加强预烧结粉料制备工艺研究就显得格外重要. SHS 反应合成 NiCuZn 铁氧体材料通常是以 Fe 粉为燃料, 在氧气气氛中点燃原料引发化学反应, 原料一经点燃, 燃烧反应即可自我维持, 一般不再需要补充能

收稿日期: 2011-09-19

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (11511049); 哈尔滨理工大学 2012 年开放性实验.

作者简介: 王振华 (1978—), 男, 讲师, E-mail: vv_feng78@yahoo.com.cn;

通讯作者: 姜久兴 (1963—), 男, 博士, 教授.

量,当燃烧波推进前移的时候反应物变成产物^[5-9].但在实际制备过程中,通用 Fe 粉粒径较大($\leq 30\mu\text{m}$),经过球磨混料后,原料的不均匀性增大.在 Fe 粉含量相对较多的区域中,原料燃烧温度较高,产物出现过烧的现象,并且晶粒粗大.在 Fe 粉含量相对较少的区域中,原料燃烧温度较低,原料反应不完全.如果选用细 Fe 粉作为燃料时,铁粉粒度愈小,比表面积愈大,燃烧速度愈快,温度也愈高,但是 Fe 粉粒度愈小其价格愈高,为了降低生产成本,所以在铁氧体制备中没有使用.

如果采用其他材料作为燃料代替 Fe 粉来制备 NiCuZn 铁氧体粉体,就可以避免由于铁粉粒径较大使得原料混合不均匀和烧结温度不均匀情况的发生,但是,目前对 SHS 反应替代燃料研究公开报道的很少^[10-11].

通过对 SHS 反应烧结工艺的研究,决定采用 C 粉替换 Fe 粉作为 SHS 反应燃料的方法合成 NiCuZn 铁氧体粉体,主要从以下三方面考虑:①通常 C 粉颗粒粒径较小($< 5\mu\text{m}$),球磨后可以提高原料混合的均匀性,同时燃烧温度也相对均匀;②C 粉在氧气气氛下燃烧,生成产物为 CO 和 CO_2 气体,因此产物中不会引入新的杂质.如果产物有部分未反应的 C 粉存在,那么在后续的烧结中也会完全除去;③C 粉原料获取简单、价格低廉,大大节约生产成本.通过改变 C 粉含量对 NiCuZn 铁氧体材料烧结和显微结构的影响进行研究,并确定出利用该材料制备 NiCuZn 铁氧体粉体的合理工艺条件.

1 实 验

1.1 SHS 工艺流程

图1为SHS反应制备NiCuZn铁氧体粉体的工艺流程,实验样品配料按照NiO、ZnO、CuO和 Fe_2O_3 摩尔百分比为:10.2%、30.6%、10.2%和49%,先用去离子水作溶剂在行星球磨机上湿法球磨90min,所用球为 $\phi=6\text{mm}$ 的钢球,混合料、去离子水和钢球质量比为1:1.5:6,将混合料放在70℃下真空烘干24h,从而使浆料中水分快速挥发,然后把烘干好的料在球磨机上干法球磨5min,得到均匀、分散度较好的混合料,最后把C粉质量分数为5%、10%、15%和20%的混合料放入反应釜中分别在0.05MPa、0.1MPa和0.2MPa的氧气压力下进行燃烧合成^[12].

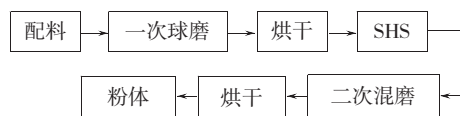


图1 SHS 工艺流程图

表1为实验所用原料的性能指标.从表1中可以看出,各原料的纯度及粒径大小.另外,本实验中采用精细 Fe 粉,尺寸相对较小,混合均匀性较高,已经达到 Fe 燃料的极限性能.

表1 原材料特性

原材料	质量分数/%	平均粒径/ μm
Fe_2O_3	≥ 98.5	≤ 5
ZnO	≥ 99.5	≤ 1
NiO	≥ 99.0	≤ 1
CuO	≥ 99.0	≤ 1
C	≥ 99.0	≤ 1
Fe	≥ 99.0	≤ 30

1.2 粉体的表征

利用日本理学电机(Rigaku)D/max- τ BX 射线衍射仪(XRD)和日立S-570扫描电镜(SEM)对样品进行表征与分析.

2 结果与讨论

2.1 C 粉含量对产物物相的影响

图2是氧气压力为0.2MPa时,分别将加入质量分数分别为5%、10%、15%和20% C 粉的原料,经过SHS反应燃烧合成产物的XRD谱.由图可见,当C质量分数为5%时,产物的衍射峰基本为铁氧体相,没有其他相的存在.当C质量分数为10%、15%和20%时,产物中铁氧体相的衍射峰逐渐减小,并且ZnO相衍射峰的强度随之增大而增大.这种现象产生的原因是:随着C量的增加,C粉体积占反应物总体积的百分比也在增加,因为C粉的质量较轻,所以体积比的变化速度要快于质量比的速度,当C粉体积过大时,ZnO、CuO、NiO和 Fe_2O_3 颗粒间距增大,虽然C含量增加使得SHS反应放出更多热量,但是,反应物颗粒间距过大接触面积过小,不利于颗粒间离子扩散生成尖晶石相,另外,燃烧时产生大量的CO和 CO_2 气体,阻碍氧气向内扩散,烧结温度下降,不利于尖晶石相的形成.

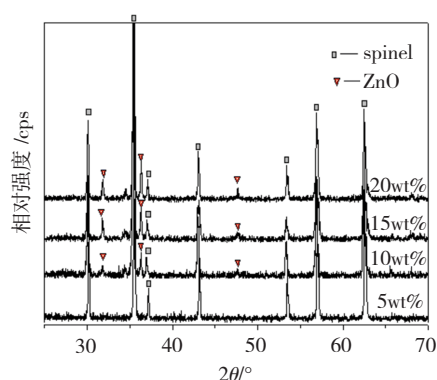


图2 不同含C量合成粉体的XRD

为了进一步讨论C粉含量与铁氧体转化率变化关系,我们利用jade5.0软件,分析了SHS粉体中铁氧体相和ZnO相衍射峰的面积比(S_i/S_z)。图3为铁氧体相和ZnO相最强峰面积的相对比值与C含量的关系图,由图可知,随着C含量的增加,铁氧体相与ZnO相衍射最强峰面积的相对比值逐渐变小,说明产物中生成铁氧体相逐渐减少,ZnO相逐渐增加,SHS粉体中铁氧体转化率降低。产生这种现象的原因是,随着C含量的增加,反应物颗粒间距增大,并且CO和CO₂气体释放量增大,使得氧气渗透量下降,使得SHS反应时晶核形成较为困难,反应不完全,这一点在图2中得到证明。综上所述,在氧气压力为0.2 MPa时,C质量分数为5%时,产物中不含有ZnO和其他杂相,铁氧体转化率最高。

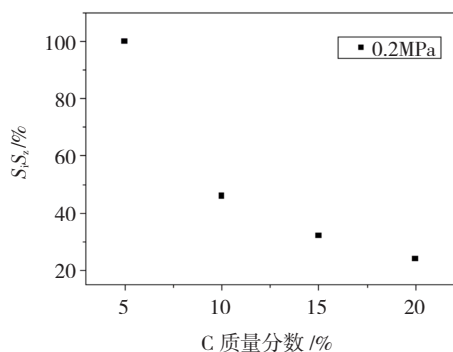


图3 产物XRD峰面积相对比值与C质量分数的关系图

图4为不同C含量合成粉体的粒径分布。如图所示,随着C粉量的增加,产物颗粒尺寸增加,C质量分数为5%时样品颗粒最小,最均匀,颗粒尺寸为1 μm左右,10%、15%和20%时样品颗粒较大,颗粒尺寸为1.6 μm左右,并且颗粒尺寸相差较小。

图5为氧气压力为0.2 MPa时,不同C含量下SHS制备磁粉的磁滞回线。由图4可知,当C质量分数为5%时,SHS制备样品的矫顽力达到最小值, $H_c = 13.1 \text{ A/m}$,同时饱和磁化强度和剩余磁化强度

均达到最大值, $M_s = 45.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, $M_r = 12.1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着反应物中C含量的增加,磁粉样品的饱和磁化强度随之降低。这是因为,饱和磁化强度是结构敏感性参数,与材料的成分组成有关。结合图2可知,在SHS反应中,当C质量分数为5%时,XRD结果表明SHS粉体中不含有非磁性相ZnO,铁氧体转化较完整,因此,饱和磁化强度最高;当C质量分数为10%、15%和20%时,SHS粉体中均含有的非磁性相ZnO,并且C含量的增加而增多,从而导致了样品的饱和磁化强度数值的降低。

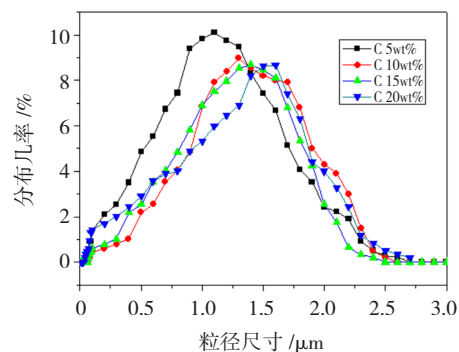


图4 不同C含量合成粉体的粒径分布

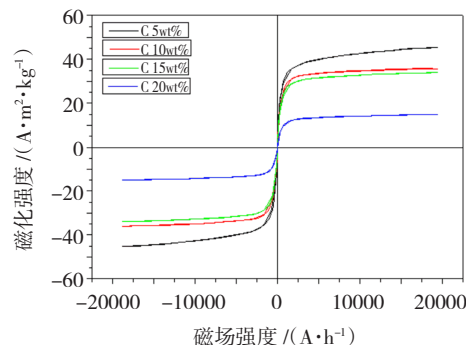


图5 不同C含量下SHS制备磁粉的磁滞回线

2.2 氧气压力对产物物相和形貌的影响

图6是C的质量分数为15%时,在氧气压力分别为0.05 MPa、0.1 MPa、0.2 MPa和0.3 MPa时,SHS合成粉体的XRD谱。从图6中可见,随氧压力的增加,铁氧体尖晶石相的衍射峰逐渐增强,但是,SHS反应产物中全都含有ZnO相,这说明SHS反应不完全。产生这种现象的原因是,当C质量分数为15%时,随着氧气压力的增大,氧气向内扩散的强度增大,烧结温度上升,晶核随之生长,铁氧体尖晶石相的衍射峰逐渐增强;然而,C粉体积占反应物总体积的百分比较大,反应物颗粒间距增大,使得颗粒间离子扩散困难,反应物不能完全生成尖晶石相。

图7为铁氧体相最强峰半峰宽(FWHM)与氧

气压力的关系图. 如图7所示, 铁氧体相最强峰衍射峰的半峰宽, 随着氧气压力的增大而变窄. 这是因为, 氧气压力增加, 渗入反应物粉料中参与反应的量也随之增多, 烧结温度升高, 有利于晶核的生长, 晶形转变趋于完整; 当氧气压力大于 0.1 MPa 时, 半峰宽变化较小, 基本趋于稳定. 这是因为, 氧气使粉体燃烧加剧, 同时反应中释放的 CO_2 随之增加, 这些气体会阻碍氧气的渗透, 当 CO_2 向外渗出与氧气向内扩散达到动态平衡时, 使燃烧过程变缓, 燃烧区处温度相对稳定, 因此, 氧气压力对 SHS 产物相结构的影响较小.

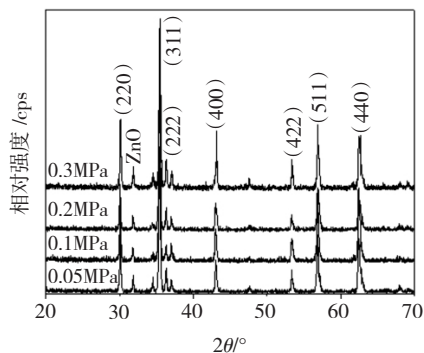


图6 不同氧气压力下 SHS 合成粉体的 XRD 谱

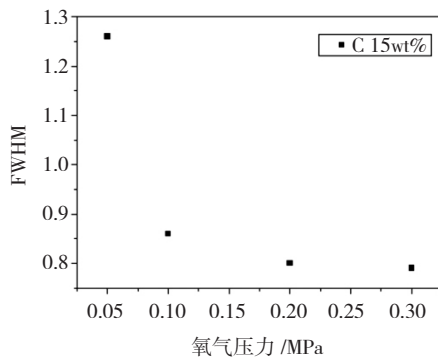


图7 半峰宽与氧气压力的关系图

图8为C质量分数为15%在不同氧压力下SHS合成粉体的SEM照片. 由图8可以看出, 产物粉体的粒度随着氧气压力的上升而增大, 当氧气压力大于 0.1 MPa 时, 随着氧气压力的升高晶粒尺寸变化不明显. 这说明燃烧合成反应过程中在氧压力较低的情况下, 燃烧放出的热量较少, 颗粒尺寸较小. 当氧气压力逐渐增加时, 燃烧放出的热量较多, 颗粒尺寸较大, 但不会一直增大, 原因是氧气使反应中释放的 CO_2 随之增加, CO_2 阻碍氧气的渗透并带走反应热量, 使燃烧过程变缓, 燃烧区处温度相对稳定, 晶粒尺寸变化不明显.

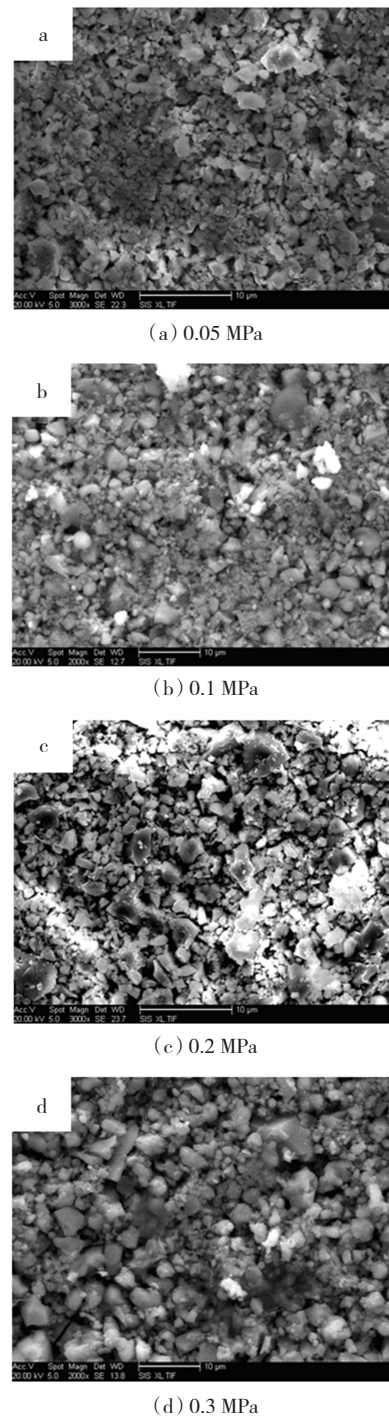


图8 不同氧气压力下 SHS 合成粉体的 SEM

2.3 C粉和Fe粉为燃料对物相和形貌的影响

在氧气压力为 0.2 MPa 时, 分别用 Fe 质量分数为 26.5% 和 C 质量分数为 5% 的燃料, SHS 合成铁氧体粉体, 并对产物的 XRD 和 SEM 进行比较, 分析不同燃料对产物物相和形貌的影响. 由图9可知, 分别以 Fe 粉和 C 粉作为燃料合成铁氧体, 比对两产物得到的衍射峰, 发现得到的产物的衍射峰位置完全相同, 并且以 C 粉作为燃料的产物中不含有其他

相,说明新燃料的引入不会带来其他杂质.

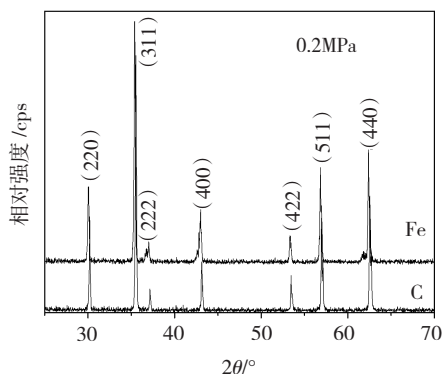
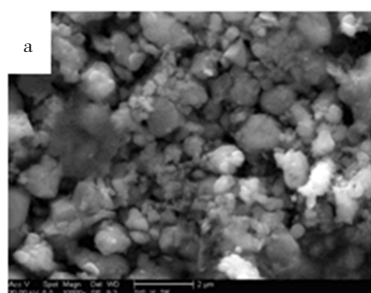
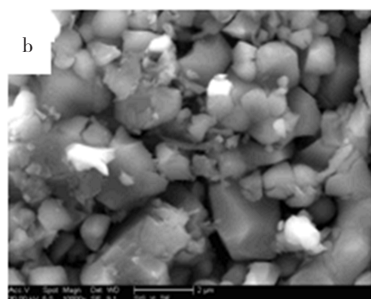


图9 SHS合成粉体的XRD谱

图10为氧气压力为0.2 MPa下两种燃料所得产物的SEM照片,其他氧气压力下产物的SEM图与之类似.由图10可见,以C粉合成的产物晶粒尺寸相对比较均匀,晶粒没有异常增大的现象,这是由于C粉颗粒(1 μm左右)相对Fe粉颗粒(2.6 μm)粒径小,因此在原料混合的均匀性和燃烧温度均匀性方面都高于Fe粉.



(a) C为燃料



(b) Fe为燃料

图10 C粉和Fe粉SHS合成粉体的SEM

3 结 论

1) 氧气压力为0.2 MPa时,随着C含量增加,

产物中含有ZnO相逐渐增加.当C的质量分数为5%时,产物的衍射峰基本为铁氧体相,没有其他相的存在,饱和磁化强度达到最大值, $M_s = 45.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \text{kg}^{-1}$.

2) C的质量分数为15%时,随着氧气压力的增加,燃烧温度升高,颗粒尺寸随之增大,但是,当氧气压力大于0.1 MPa时,随着氧气压力的升高晶粒尺寸变化不明显.

3) 分别用C粉与Fe粉作为燃料合成铁氧体,产物中衍射峰的位置是完全相同的,C粉作为燃料不会带来其他杂质,并且C粉合成产物的晶粒尺寸在1 μm左右,并相对较均匀.

参 考 文 献:

- [1] 李国栋. 2004~2005年磁性功能材料研究新进展 [J]. 功能材料, 2006, 37(9): 1355-1357.
- [2] 都有为. 磁性材料新近进展 [J]. 物理, 2006, 35(9): 730-738.
- [3] 郑志刚, 曾德长, 张亚辉, 等. MnZn铁氧体制备工艺研究进展 [J]. 材料导报, 2007(21): 17-26.
- [4] 陈国华. 21世纪软磁铁氧体材料和元件发展趋势 [J]. 磁性材料及器件, 2001, 32(4): 34-39.
- [5] 李垚, 赵九蓬, 韩杰才, 等. 自蔓延高温合成 $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(5): 427-431.
- [6] 齐西伟, 周济, 岳振星, 等. 溶胶凝胶自燃烧法合成 $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ 纳米晶铁氧体及其磁性研究 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(2): 138-142.
- [7] 岳振星, 周济, 张洪国, 等. 柠檬酸盐凝胶的自燃烧与铁氧体纳米粉合成 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 466-470.
- [8] 姜久兴, 李垚, 赫晓东, 等. MnFe_2O_4 粉体的燃烧合成 [J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(5): 264-269.
- [9] PIAO Xianqing, MACHIDA Ken-ichi, HORIKAWA Takashi, et al. Preparation of $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$ Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties [J]. Chem Mater, 2007, 19(18): 4592-4599.
- [10] LIU Yan, CAO Jiangwei, YANG Zheng, et al. The Structure and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites Thin Films Fabricated by Alternately Sputtering [J]. Mater Sci Eng B, 2006, 127(3): 108-111.
- [11] 黄刚. 高性能功率铁氧体材料的配方与烧结工艺 [J]. 电子元件与材料, 2006, 25(6): 6-9.
- [12] WANG Keqiang. Influences of NiCO_3 Content on the Microstructure and Magnetic Properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Powders Prepared by SHS [J]. Rare Metals, 2009, 28(2): 5-8.

(编辑: 温泽宇)