

文章编号: 1000-324X(2003)03-0601-05

低温快速烧结软磁铁氧体材料

王依琳, 吴文骏, 毛文东, 赵梅瑜

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系复合添加剂对 Ni-Cu-Zn 铁氧体的烧结及其磁性能的影响. 研究表明, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系复合添加剂具有促进晶粒生长的作用, 随着添加量的增加, 样品断面形貌显示大晶粒增多. X 射线衍射分析表明, 过多的添加剂引起少量的杂相析出, 晶界变宽. 然而, 适当量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系复合添加剂能使普通 Ni-Cu-Zn 铁氧体的烧结温度降至 875°C 以下, 烧结时间缩短为 30min. 烧结样品的磁导率可达 195(10MHz).

关 键 词: 低温烧结; 软磁铁氧体; 烧结助剂

中图分类号: TM271 **文献标识码:** A

1 引言

随着信息产业的高速发展, 电子元器件的片式化率已达到了相当高的程度. 相对片式电容、片式电阻而言, 片式电感及其衍生元件由于工艺难度较大, 其发展较为缓慢. 制约电感元器件片式化的关键因素之一是低温烧结软磁铁氧体材料的烧结特性和磁性能^[1]. Ni-Cu-Zn 软磁铁氧体可在 1000°C 左右烧结, 是目前制作 MLCI 和 MLCB 较为理想的选择. 但若用银作为内电极, 则要进一步降低 Ni-Cu-Zn 铁氧体的烧结温度至 900°C 以下. 迄今为止人们已采用多种助烧剂如 PbO 、 V_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Li_2O 、 SnO 、 MoO 等, 且普遍认为添加 Bi_2O_3 对降低烧结温度的作用最佳^[2~4]. 本文报道了采用复合添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, 使 Ni-Cu-Zn 铁氧体烧结温度降至 870°C , 且保温时间缩短为 30min. 短时间保温对防止银在烧结过程中向铁氧体层迁移, 对提高内电极及铁氧体层的质量大有裨益.

2 实验

采用高纯度 Fe_2O_3 、 ZnO 、 CuO 及碱式碳酸镍为原料, 按分子式 $\text{Ni}_{0.26}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}_{1.97}\text{O}_4$ 计算配方. 参照常规的陶瓷制备工艺将原料按比例称量, 置于尼龙罐内, 加入适量去离子水, 用钢球球磨 24h. 球磨浆料烘干后过筛, 在空气中预烧, 预烧温度为 750°C , 保温 2h. 合成料中添加适量的烧结助剂, 再加去离子水球磨 24h, 浆料烘干后造粒, 压制成药片. 圆环状样品在 $850\sim 920^\circ\text{C}$ 下烧结, 保温时间为 0.5 或 2h.

烧结样品的相结构利用 X 射线衍射分析获得, 磁性能用 HP4191A 型阻抗分析仪通过测量环状样品的电感得出.

收稿日期: 2002-04-01, 收到修改稿日期: 2002-05-09

基金项目: MOTOROLA CTRL 资助

作者简介: 王依琳 (1958-), 女, 高级工程师. E-mail: cmy@mail.sic.ac.cn

3 实验结果与讨论

3.1 烧结助剂对 Ni-Cu-Zn 铁氧体致密化过程的影响

样品的配方见表 1. 其中 1# 样品需在 900°C 以上烧结, 且保温时间为 2h. 从图 1(a) 可以看出, 1# 样品 900°C 保温 2h 所达到的密度与 8# 样品 875°C 保温 0.5h 相当. 1# 样品在 860~920°C 的温度范围内随着烧结温度的升高, 密度呈直线上升的趋势. 8# 样品的密度则在 875~920°C 之间, 基本保持在 5.15g/cm³ 左右, 随着烧结温度的上升未有明显变化, 只是当烧结温度高于 885°C 时密度略有下降. 同样观察图 1(b), 8-1#、8-2# 样品的密度随烧结温度的变化趋势, 可以发现当烧结助剂添加量增加后, 样品密度达到最高点的烧结温度下降至 840°C 左右. 但当添加量为 1.5wt% 时, 样品的密度略有下降. 由此可见, Bi₂O₃-V₂O₅

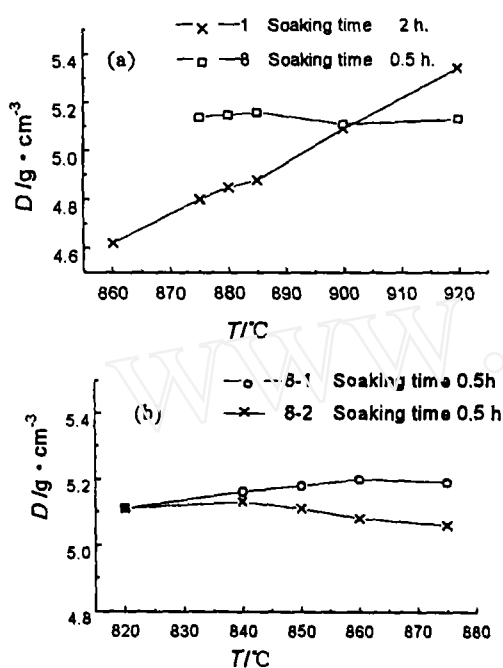


图 1 烧结温度与样品密度的关系

Fig. 1 Density versus sintering temperature for the samples

复合添加剂对降低 Ni-Cu-Zn 铁氧体的烧结温度是非常有效的, 且能在较低的烧结温度下使离子扩散速率加快, 促进晶粒生长, 缩短烧结时间. 图 2 是样品断口的扫描电镜照片, 其中 1# 样品的烧结温度为 920°C 保温 2h, 8#、8-1# 和 8-2# 样品的烧结温度均为 875°C 保温 0.5h. 从中可以发现, 1# 样品晶粒较小, 但比较均匀, 添加了 Bi₂O₃-V₂O₅ 复合添加剂后, 晶粒迅速长大, 晶粒尺寸不均匀, 随着添加量的增加, 大晶粒增多, 小晶粒减少. 由于铁氧体的磁导率与晶粒尺寸有关, 只有当晶粒生长发育较为完整时, 磁导率才能达到较高值. 为了降低烧结温度缩短烧结时间, 应选择能促进晶粒生长的烧结助剂, Bi₂O₃-V₂O₅ 复合添加剂显然具有这方面的功能. 然而, 采用 Bi₂O₃-V₂O₅ 复合添加剂也有它的弊端, 从图 1 的曲线可以发现, Bi₂O₃-V₂O₅ 复合添加剂的加入, 导致部分晶粒在较低温度下以较快的速度生长, 材料内的气孔没有能够充分排除. 导致烧结样品的密度即使提高温度也难以达到最大值. 同样, 从显微结构来看, 晶粒尺寸不均匀, 大小晶粒

表 1 配方及添加剂

Table 1 Compositions and sintering aids

No.	Compositions of the ferrite	Sintering aids and its content
1	Ni _{0.26} Cu _{0.25} Zn _{0.52} Fe _{1.97} O ₄	
8	Ni _{0.26} Cu _{0.25} Zn _{0.52} Fe _{1.97} O ₄	Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ 1wt%
8-1	Ni _{0.26} Cu _{0.25} Zn _{0.52} Fe _{1.97} O ₄	Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ 1.2wt%
8-2	Ni _{0.26} Cu _{0.25} Zn _{0.52} Fe _{1.97} O ₄	Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ 1.5wt%

分布也不均匀. 这就给我们提出了一个问题, 要缩短烧结时间必然要选择能使晶粒快速生长的烧结助剂, 由于烧结时间短, 这类烧结助剂在促进晶粒生长的同时, 难免出现晶粒尺寸不均匀的现象.



图 2 样品断面的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photos for fractured surface of samples

1# Sintered at 920°C for 2h; 8# Sintered at 875°C for 0.5h; 8-1# Sintered at 875°C for 0.5h; 8-2# Sintered at 875°C for 0.5h

3.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 复合掺杂对 Ni-Cu-Zn 铁氧体相结构的影响

图 3 为添加不同量 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 助烧剂, Ni-Cu-Zn 铁氧体烧结后的 X 射线衍射图, 可见它们都能形成较为完整的尖晶石相结构. 与纯 Ni-Cu-Zn 铁氧体相比, 添加助烧剂后, 有若干强度较弱的异相峰出现, 且背景抬高. 表明低温下烧结的 Ni-Cu-Zn 铁氧体由于液相的出现使晶界增宽, 并有少量异相析出.

3.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 复合掺杂对 Ni-Cu-Zn 铁氧体磁性能的影响

不同烧结条件下烧结的样品在 1MHz 和 10MHz 时的磁导率 μ' 如图 3 所示. 可以发现, 添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 助烧剂使材料的磁导率有所下降. 在频率为 10MHz 时, 纯 Ni-Cu-Zn 铁氧体 1# 样品磁导率在 920°C 保温 2h 烧结时为 358, 900°C 保温 2h 烧结时为 290, 而 8# 样品 900°C 保温 30min 为 195, 875°C 保温 30min 为 180. 添加烧结助剂后材料的磁导率随添加量的增大呈下降趋势, 但磁导率随烧结温度的升高而上升的趋势明显低于 1# 样品.

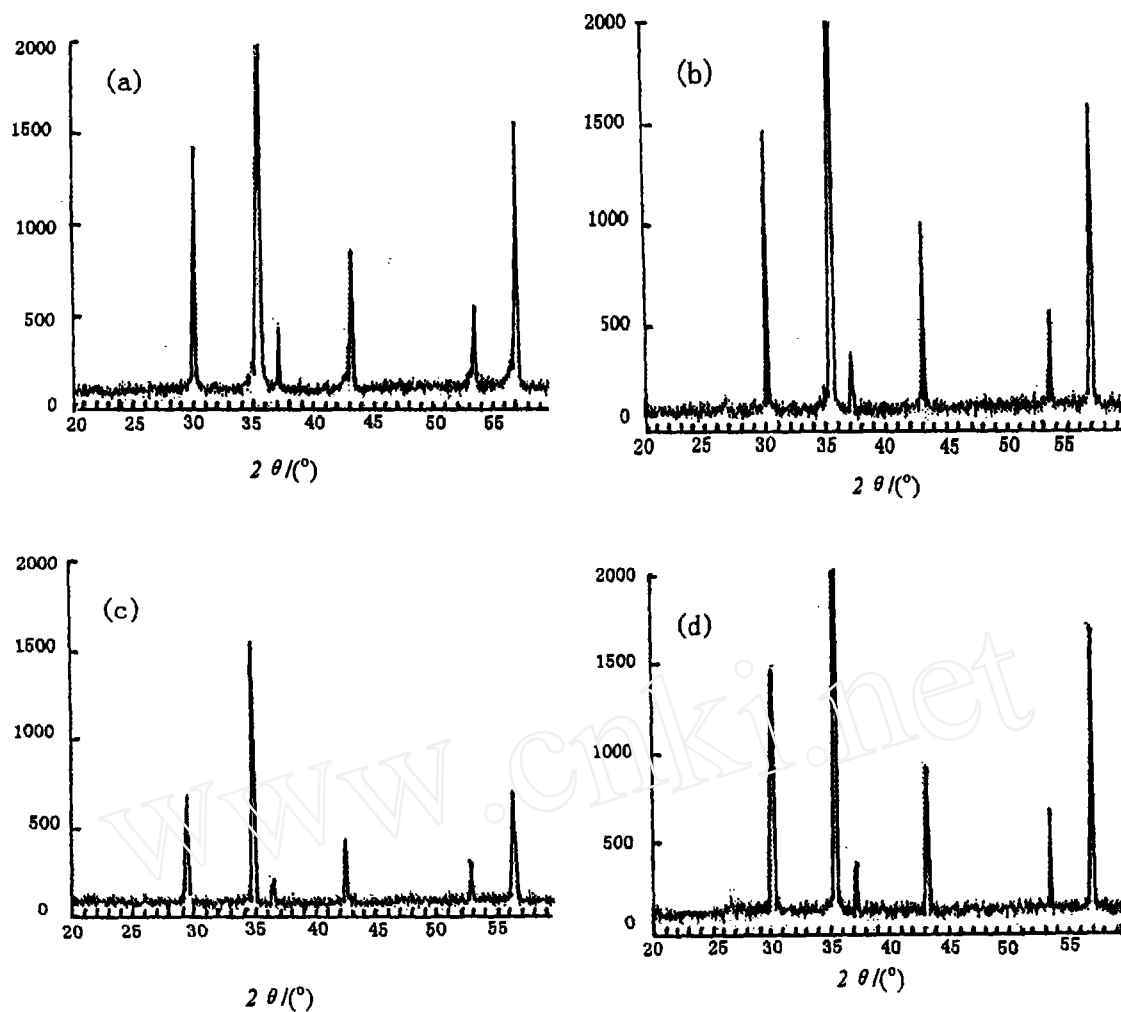


图 3 样品的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns for samples

(a) 1#, 920°C/2h; (b) 8#, 875°C/0.5h; (c) 8-1#, 875°C/0.5h; (d) 8-2#, 840°C/0.5h

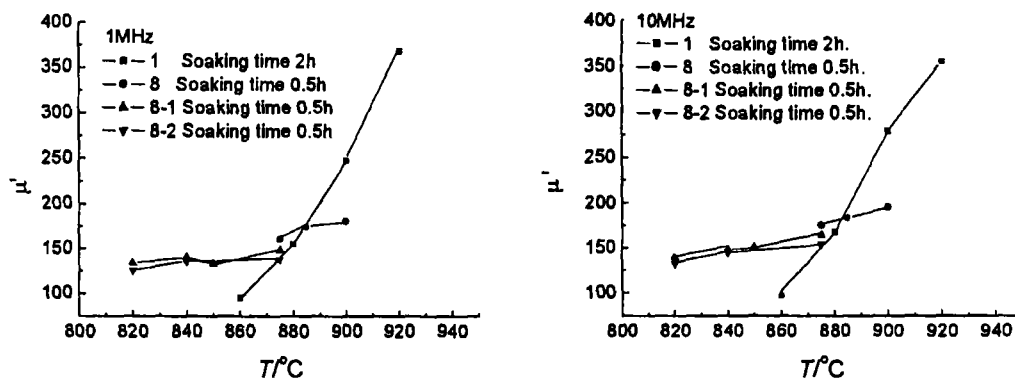


图 4 不同烧结条件下所得样品在 1MHz 和 10MHz 频率下的磁导率

Fig. 4 Permeability of the samples sintered at different temperature at 1MHz and 10MHz

Ni-Cu-Zn 铁氧体是一种磁导率较高的软磁铁氧体, 它的磁化机制以畴壁的位移为主, 材料的气孔、晶粒尺寸及晶界状况对畴壁的移动影响极大, 进而影响材料的磁导率. 8#、8-1#、8-2# 样品密度较低、气孔率较高. 同时, 添加剂的存在也使晶界状况发生了一些变化, 最终使材料的磁导率有所下降. 但是, 875°C 保温 0.5h 烧结的样品在 10MHz 下具有 >180 的磁导率, 这种材料对片式电感和相关元器件的制造具有一定的实用价值.

4 结论

1. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 复合掺杂能降低 Ni-Cu-Zn 铁氧体的烧结温度, 并缩短烧结时间.
2. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 复合添加能使晶粒在较短烧结时间内达到一定尺寸, 从而得到较高的磁导率.

参考文献

- [1] 张药西. 电元件与材料, 2001, 1: 25-29.
- [2] 周 济, 等. 功能材料, 1997, 28 (1): 22-25.
- [3] Jean Jau-Ho, Cheng Horng Lee. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82 (2): 345-350.
- [4] Zhao Meiyu. Wang Yilin. Wu Wenjun, *et al.* MOTOROLA Annual Report, 2000.

Fast Sintering Soft Ferrite Materials at Low Temperature

WANG Yi-Lin, WU Wen-Jun, MAO Wen-Dong, ZHAO Mei-Yu

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The effects of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ on sinterability and magnetic properties were investigated. The results show that, the addition of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ can accelerate the grains growing. The morphology of the sample's section shows large grains increasing in direct ratio with amount of the addition. XRD patterns confirm that a small amount of unknown phases appear and the grain boundary becomes more thick with an increase of the amount of the additive. But, this addition of sintering aids can lower the sintering temperature to less than 875°C, and shorten soaking time to 30min for Ni-Cu-Zn ferrite. The permeability of the ferrite added 1wt% the sintering aids can reach to 195 at 10MHz.

Key words low firing; soft ferrite; sintering aids