

# CaSi 氧化物对 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 六角铁氧体晶粒形貌及磁性能影响研究

陈中艳<sup>1</sup>, 冯则坤<sup>1</sup>, 詹振华<sup>2</sup>, 吴捷<sup>2</sup>

(1. 华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074; 2. 广东江粉磁材股份有限公司, 江门 529000)

**摘 要:** 基于传统陶瓷工艺制备  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  样品, 重点研究 CaSi 氧化物对  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  预烧料晶粒形貌及磁性能的影响。采用 XRD、SEM 和 VSM 分析样品的结构特征、微观形貌及磁特性。微观形貌分析的结果表明 CaSi 氧化物可以有效调控预烧料的晶粒形貌, 通过优化 CaSi 氧化物的含量, 能够得到理想的微观形貌及高的  $M_r/M_s$ 。当掺杂量  $x=0.2$  时, 加入 0.15wt%  $\text{CaCO}_3$  和 0.2wt%  $\text{SiO}_2$  的添加剂, 饱和磁化强度( $\sigma_s$ )和矫顽力( $H_{cj}$ )比未加入 CaSi 氧化物时分别提高 4.76% 和 6.2%, 样品的  $M_r/M_s$  在掺杂范围内均有所提高。

**关 键 词:** CaSi 氧化物; 六角铁氧体; 微观形貌; 磁性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Influence of CaSi Oxide on Microstructure and Magnetic Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ Hexaferrite

CHEN Zhong-Yan<sup>1</sup>, FENG Ze-Kun<sup>1</sup>, ZHAN Zhen-Hua<sup>2</sup>, WU Jie<sup>2</sup>

(1. School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;  
2. JPMF Guangdong Co., Ltd., Jiangmen 529000, China)

**Abstract:** Based on the standard ceramic preparation process, the effects of CaSi oxide on the microstructure and magnetic properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  were studied. The microstructural, morphology and magnetic properties of the samples were characterized by XRD, SEM and VSM. The SEM results show that the morphology of calcined samples are effectively controlled by CaSi oxide. So the ideal microstructure and enhanced  $M_r/M_s$  can be obtained by optimizing the amount of CaSi oxide. With  $x=0.2$ , 0.15wt%  $\text{CaCO}_3$  and 0.2wt%  $\text{SiO}_2$  were added to the  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  and the measured  $\sigma_s$  and  $H_{cj}$  were enhanced by 4.76% and 6.2%, respectively, when compared with non-doped sample. Meanwhile, the  $M_r/M_s$  was improved as well in the above mentioned doping range.

**Key words:** CaSi oxide; hexaferrite; microstructure; magnetic properties

随着汽车向安全、舒适、自动化、轻量化方向发展, 汽车用动力控制产品越来越多, 永磁电机用量大幅度增加, M 型六角铁氧体是一种性价比高, 广泛应用于电机的永磁材料, 为了满足电机小型化的需求, 对永磁铁氧体提出了更高的性能要求。Grössinger 等<sup>[1-3]</sup>的研究表明, La、La-Co、Ca-La-Co 等稀土元素的掺杂取代在不降低饱和磁化强度的情

况下能大幅度提高六角铁氧体的磁晶各向异性, 因而能获得综合磁性能高的永磁铁氧体。但实验证明, 随着 LaCo 掺杂量的增加, 预烧样品的矩形比  $M_r/M_s$  会降低,  $M_r/M_s$  是反映材料综合指标的重要参数, 具有较低  $M_r/M_s$  的样品无法应用到退磁场强的环境, 大大限制了产品的应用范围。

为了探究掺杂取代带来  $M_r/M_s$  下降的原因, 部

收稿日期: 2013-03-07; 收到修改稿日期: 2013-05-15

基金项目: 广东省教育部产学研合作项目(20110905) Guangdong Province and Ministry of Education Cooperation Projects(20110905)

作者简介: 陈中艳(1983-), 女, 博士研究生. E-mail: chenzhongyan88@163.com

通讯作者: 冯则坤, 教授. E-mail: fengzekun@mail.hust.edu.cn

分学者进行了相关研究。根据 Kools 等<sup>[1]</sup>的报道, 随着 LaCo 掺杂量的增加, 烧结样品会出现杂相和晶粒粒度分布加宽的双峰现象, 引起磁性能的降低。针对烧结样品的粒度分布加宽现象, Kools<sup>[4]</sup>用 RIGGI(Reaction-induced grain growth impediment)作用机理来解释。该机理指出, 掺杂元素在进入晶粒的过程中会抑制晶粒的生长, 溶入过程结束晶粒重新开始生长, 当存在不同程度的掺杂取代时, 晶粒的尺寸存在差异, 除了各向异性场, 晶粒的尺寸及分布对  $H_{cJ}$  也有重要影响<sup>[5-7]</sup>, 不同尺寸的晶粒具有不同的  $H_{cJ}$ , 因而抗退磁能力不同, 最终导致  $M_r/M_s$  和综合磁性能下降。

镧钴掺杂通过提高磁晶各向异性场来提高磁性能, 但同时掺杂元素进入晶粒的过程也影响了晶粒均匀性, 因而得到均匀细小的晶粒是进一步提高磁性能的关键。Töpfer 等<sup>[8-9]</sup>学者对二次添加时 CaO/SiO<sub>2</sub> 的最佳比例、烧结工艺的优化进行了研究, 二次工艺的调整能在一定程度上提高磁性能, 但无法消除一次预烧过程中由于 LaCo 元素不同程度的掺杂取代而导致的晶粒度尺寸分布加宽的现象。本研究在一次配方中加入 CaSi 氧化物, 通过 CaSi 氧化物对掺杂的促进作用实现预烧料晶粒形貌的调控, 从而得到理想的微观形貌和高的磁性能。

## 1 实验

采用传统陶瓷工艺制备  $Sr_{1-x}La_xFe_{11.6-x}Co_xO_{19}$  ( $x=0\sim0.3$  mol)样品。将原料  $Fe_2O_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $La_2O_3$  在行星球磨机中均匀混合 2 h, 115℃ 下烘干处理后在马弗炉中预烧, 预烧温度为 1220℃, 保温 1.5 h, 得到的预烧料留样做相组成分析和磁特性测试。为了进一步分析预烧料形貌对  $B_r$  和  $H_{cJ}$  的影响, 将得到的预烧料进行初破碎(平均粒度约为 5  $\mu m$ ), 然后进一步细磨得到平均粒度为 0.6  $\mu m$  左右的浆料, 湿压成型得到  $\phi 25$  mm 的圆饼, 以 3  $^{\circ}C/min$  的升温速率升温到 1160  $^{\circ}C$  烧结, 保温时间 1.5 h, 样品随炉冷却, 打磨处理后测试  $B_r$  和  $H_{cJ}$  等指标。作为对比, 另一组实验采用相同的配方及工艺, 在一次配料中加入 0.15wt%  $CaCO_3$  和 0.2wt%  $SiO_2$  作为添加剂。用荷兰 Panalytical B.V.公司的  $\chi'$  Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)分析预烧料的相结构, 用 VEGA 3 SBU 型扫描电镜(SEM)分析预烧料的微观形貌, 用美国 Lake Shore 7407 振动样品磁强计(VSM)测试预烧料的磁特性, 测试所加最大外加磁场为 15 kOe ( $1Oe=(1000/4\pi)A/m$ )。用 TYU-2000H 系列永磁铁氧体  $B-H$  测量仪测量烧结样品的磁特性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CaSi 氧化物对 $Sr_{1-x}La_xFe_{11.6-x}Co_xO_{19}$ 预烧料微结构的影响

图 1 是主配方为  $Sr_{1-x}La_xFe_{11.6-x}Co_xO_{19}$  ( $x=0\sim0.3$  mol)样品的 XRD 图谱。由图 1 可知,  $x=0\sim0.2$  均可得到单一的 M 相,  $x=0.3$  时出现少量  $CoFe_2O_4$  和  $\alpha-Fe_2O_3$  杂相, 这是由于掺杂量较大时, LaCo 的等量掺杂导致 Co 元素出现富余, 从而形成杂相<sup>[10-11]</sup>。

由图 2 可知, 当一次预烧前没有添加 CaSi 氧化物时, 随着掺杂量的增加, 晶粒生长受到抑制, 特别是图(d1)的抑制现象非常明显, 说明 LaCo 掺杂使晶粒的生长受到抑制, 根据 Kools<sup>[7]</sup>的 RIGGI 作用机理, LaCo 掺杂时, 掺杂元素溶入晶格内部导致自由能的降低, 且比晶粒生长降低的自由能大, 从而抑制晶粒的生长。这说明镧钴掺杂不仅改变材料的内禀属性, 也影响晶粒的生长。加入 0.15wt%  $CaCO_3$  和 0.2wt%  $SiO_2$  的氧化物后, 在  $x=0$  时, CaSi 氧化物加入后对晶粒生长抑制非常明显(图 2(a1), (a2)), 主要原因是硅钙组合可以形成液相, 液相均匀分布在晶粒的表面阻碍了晶粒的生长。这说明在抑制晶粒生长方面, 加入 0.15wt%  $CaCO_3$  和 0.2wt%  $SiO_2$  的氧化物与  $x=0.3$  的 LaCo 掺杂都非常明显。

但 LaCo 和 CaSi 同时存在时, 晶粒生长被抑制

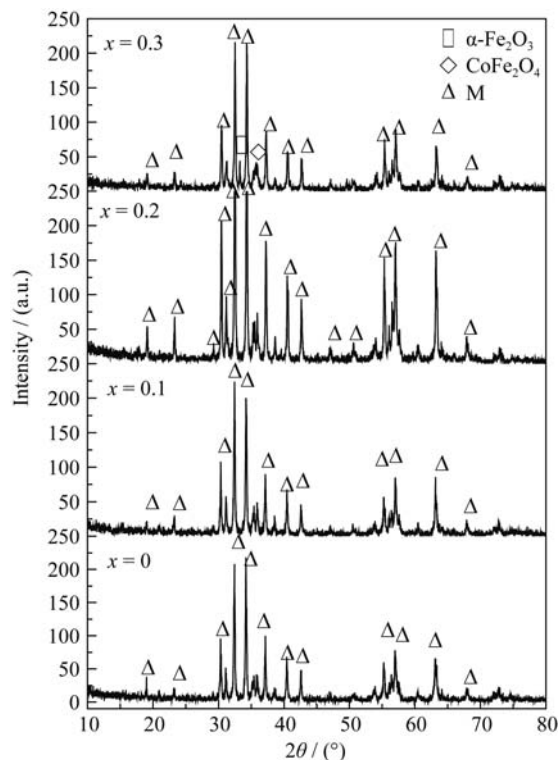


图 1  $Sr_{1-x}La_xFe_{11.6-x}Co_xO_{19}$  ( $x=0\sim0.3$  mol)预烧料的 XRD 图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $Sr_{1-x}La_xFe_{11.6-x}Co_xO_{19}$  samples ( $x=0\sim0.3$  mol)

的情况发生改变。图 2(b2, c2, d2)与图 2(a2)和图 2(d1)相比, 晶粒的平均粒度变大, 存在晶粒生长被抑制的现象减弱。根据 RIGGI 理论, 晶粒生长的情况与自由能有关系<sup>[7]</sup>, 图 2(b2, c2, d2)中, 当掺杂元素 LaCo 和 CaSi 同时存在时, 杂质在晶格中的溶入过程、液相形成过程同时存在。在两个过程共同作用下, 总的自由能决定了晶粒的生长情况。且镧钴含量不同, 晶粒生长被抑制的现象在硅钙加入后受到减弱的程度亦不同,  $x=0.1$  时抑制效果减弱的现象最明显, 晶粒的尺寸最大。

因此, 可以通过分别加入 CaSi 氧化物、LaCo

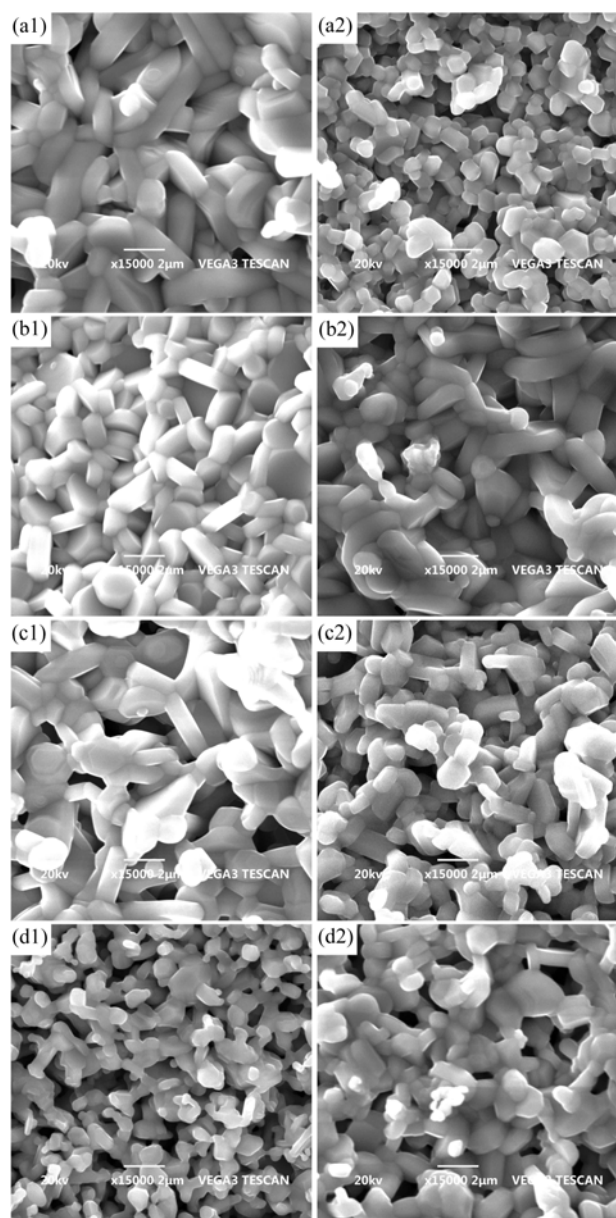


图 2  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  预烧样品的形貌

Fig. 2 Morphology of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  calcined samples

(a1)  $x=0$ ; (a2)  $x=0$ , 0.15wt%  $\text{CaCO}_3$  + 0.2wt%  $\text{SiO}_2$ ;

(b1)  $x=0.1$ ; (b2)  $x=0.1$ , 0.15wt%  $\text{CaCO}_3$  + 0.2wt%  $\text{SiO}_2$ ;

(c1)  $x=0.2$ ; (c2)  $x=0.2$ , 0.15wt%  $\text{CaCO}_3$  + 0.2wt%  $\text{SiO}_2$ ;

(d1)  $x=0.3$ ; (d2)  $x=0.3$ , 0.15wt%  $\text{CaCO}_3$  + 0.2wt%  $\text{SiO}_2$ ;

掺杂以及两者的组合去调控晶粒的生长, 得到理想的微观形貌。预烧晶粒的均匀细化对降低第二次球磨时间和减小粉料的粒度分布是有利的, 同时会减少球磨过程中杂质的掺入量。

## 2.2 CaSi 氧化物对 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 样品磁特性的影响

为了分析这种明显的晶粒形貌变化对磁特性的影响, 图 3 给出了  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  预烧料样品的 VSM 测试结果。掺杂量  $x < 0.2$ , 相同预烧温度下, 样品的  $\sigma_s$  上升, 但当  $x=0.3$  时  $\sigma_s$  下降, 由 XRD 图谱的分析结果可知, 主要是由于  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  杂相的出现。与未加 CaSi 氧化物的样品相比, 在  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  配方中加入 CaSi 氧化物能得到高的  $\sigma_s$ 。对于  $H_{CJ}$  而言, 在  $x=0\sim0.3$  的掺杂范围内, 随着掺杂量  $x$  的增加, 各向异性场会增加<sup>[1]</sup>, 根据 Haneda 等<sup>[11]</sup>所提出的公式  $H_{CJ}=0.48(2K_1/J_s-H_d)-H_{in}$  ( $J_s$  表示饱和磁极化强度、 $K_1$  表示各向异性常数、 $H_d$  表示退磁场、 $H_{in}$  表示晶粒之间的相互作用场),  $H_{CJ}$  应该呈上升趋势。如图 3 所示, 当未加 CaSi 氧化物时,  $H_{CJ}$  随着  $x$  的变化满足公式  $H_{CJ}=0.48(2K_1/J_s-H_d)-H_{in}$ 。但当加入 CaSi 氧化物后,  $H_{CJ}$  表现为非线性变化, 在  $x=0.1$  和  $0.3$  时  $H_{CJ}$  出现明显下降, 认为引起该现象的原因主要是 CaSi 氧化物对预烧料晶粒形貌的调控作用导致的, 由样品的微观形貌分析可知, 图 2(a2)均匀细小的晶粒是高  $H_{CJ}$  的主要原因, 尽管此时没有掺杂镧钴。随着 LaCo 掺杂量的增加, 当  $x \leq 0.2$  时, 有 CaSi 氧化物同时存在的情况下,  $\sigma_s$  和  $H_{CJ}$  均有所提高, 在  $x=0.2$  处达到最大,  $H_{CJ}$  和  $\sigma_s$  比未加入 CaSi 氧化物分别提高 4.76% 和 6.2%。这说明一次预烧前加入 CaSi 氧化物能在 LaCo 掺杂的基础上进一步提高样品的磁性能。

图 4 是烧结样的  $M_r/M_s$  的对比,  $M_r/M_s$  是反映样品微观形貌是否理想的重要参数,  $M_r/M_s$  越高, 说明样品抗退磁的能力越强, 越能得到较高的磁能积。如图 4 所示, 随着  $x$  的增加,  $x \leq 0.2$  时,  $M_r/M_s$  是降低的, 这是由于掺杂后粒度分布加宽, 不容易得到均匀一致的晶粒所致<sup>[1]</sup>。加入硅钙氧化物后,  $x=0$  时,  $M_r/M_s$  提高, 但由于此时并没有 LaCo 元素,  $M_r/M_s$  的提高不显著, 在掺杂 LaCo 后,  $M_r/M_s$  得到明显提高, 当  $x=0.2$  时,  $M_r/M_s$  达到最大。当  $x=0.3$  时, 由于出现杂相,  $M_r/M_s$  下降。说明在相同的预烧温度下, 可以通过同时添加一定量的 LaCo 和 CaSi 氧化物以调控预烧料的晶粒生长, 使反应得到加强, 预烧料能够得到高的  $\sigma_s$ 、 $H_{CJ}$  和  $M_r/M_s$ , 实现综合磁性能的提高。

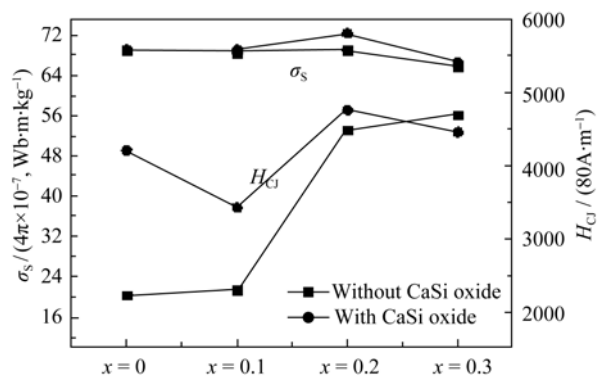


图 3  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  在有/无硅钙氧化物时的磁特性对比  
Fig. 3 Comparison of magnetic properties for  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  samples prepared with or without additive

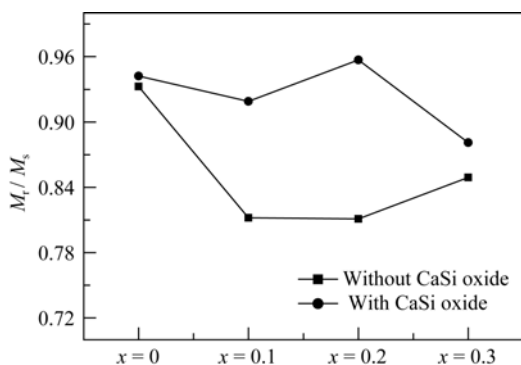


图 4  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  在有/无硅钙氧化物时的  $M_r/M_s$  对比  
Fig. 4 Comparison of  $M_r/M_s$  for  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  samples prepared with or without additive

图 5 给出了在有/无 CaSi 氧化物时烧结样品  $B_r$  和  $H_{cj}$  的指标对比。未添加硅钙氧化物时, 随着掺杂量的增加,  $B_r$  和  $H_{cj}$  总体上升, 这主要是由于掺杂 LaCo 的作用。在  $x=0$  时, 加入 CaSi 氧化物后能得到高的  $H_{cj}$ , 主要由于晶粒生长被抑制, 但  $B_r$  较低。随着  $x$  含量的增加, 加入硅钙氧化物后  $B_r$  上升趋势更明显, 但只有  $x=0.2$  时,  $B_r$  和  $H_{cj}$  均达到最大值。说明当氧化物的量为 0.15wt%  $\text{CaCO}_3$  和 0.2wt%  $\text{SiO}_2$  时, 能够得到最佳性能。

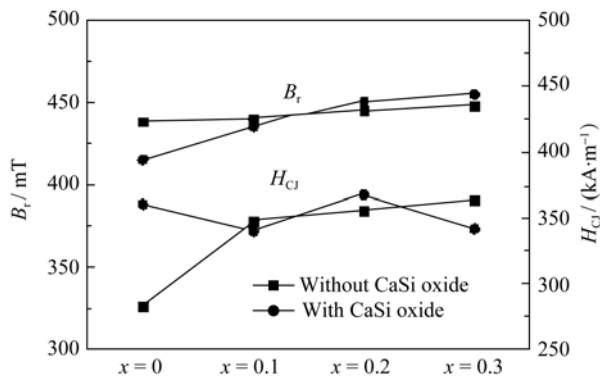


图 5  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  在有/无硅钙氧化物时  $B_r$  和  $H_{cj}$  对比  
Fig. 5 Comparison of  $B_r$  and  $H_{cj}$  for  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  samples prepared with or without additive

### 3 结论

1) 配方  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  中加入 0.15wt%  $\text{CaCO}_3$  和 0.2wt%  $\text{SiO}_2$  的添加剂能有效调控预烧料的晶粒形貌, 并有利于反应过程的完成, 能够得到比不加 CaSi 氧化物时更高的  $\sigma_s$  和  $H_{cj}$ , 在  $x=0.2$  时分别提高 4.76% 和 6.2%。

2) LaCo 掺杂样品的  $M_r/M_s$  通常会下降, 在配方中加入 CaSi 氧化物能有效抑制  $M_r/M_s$  的下降, 说明由掺杂 LaCo 引起的晶粒不均匀生长或者不完全反应的现象可被改善或者消除, 这对所研制的铁氧体的实际应用有利。

### 参考文献:

- [1] Kools F, Morel A, Grössinger R. LaCo-substituted ferrite magnets, a new class of high-grade ceramic magnets; intrinsic and microstructural aspects. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, **242-245(2)**: 1270-1276.
- [2] Tenaud P, Morel A, Kools F. Recent improvement of hard ferrite permanent magnets based on La-Co substitution. *J. Alloys Compd.*, 2004, **370(1/2)**: 331-334.
- [3] Grössinger R, Tellez Blanco C, Kupferling M, et al. Magnetic properties of a new family of rare-earth substituted ferrites. *Phys. B*, 2003, **327(2/3/4)**: 202-207.
- [4] Kools R. Reaction-induced grain growth impediment during sintering of strontium hexaferrite with silica addition. *Solid State Ionics*, 1985, **16(6)**: 251-259.
- [5] Nishio H, Yamamoto H. Effect of important factors on temperature variation of coercivity in Sr-La-Co high-performance sintered ferrite magnets. *IEEE Trans. Magn.*, 2011, **47(10)**: 3641-3644.
- [6] Nishio H, Minachi Y, Yamamoto H. Effect of factors on coercivity in Sr-La-Co sintered ferrite magnets. *IEEE Trans. Magn.*, 2009, **45(12)**: 5281-5287.
- [7] Lee J W, Cho Y S, Amarakoon V R W. Improved magnetic properties and growth anisotropy of chemically modified Sr ferrites. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85(8)**: 5697-5698.
- [8] Töpfer J, Schwarzer S. Influence of  $\text{SiO}_2$  and CaO additions on the microstructure and magnetic properties of sintered Sr-hexaferrite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25(9)**: 1681-1688.
- [9] Hussain S, Maqsood A. Influence of sintering time on structural, magnetic and electrical properties of Si-Ca added Sr-hexa ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **316(1)**: 73-80.
- [10] Kools F, Morel A, Tenaud P. La-Co Substituted Sr and Ba M-type Ferrites Magnet Properties vs Intrinsic and Microstructural Factors. Proceeding of The Eighth International Conference on Ferrites(ICF 8), Kyoto and Tokyo, Japan, 2000: 437-439.
- [11] Haneda K, Kojima H. Intrinsic coercivity of substituted  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1973, **12(3)**: 355-360.