



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114409392 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 29

(21) 申请号 202210072833.3

C04B 35/626 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.21

(71) 申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)  
西源大道2006号

(72) 发明人 孙科 李万万 兰中文 余忠

邬传健 蒋晓娜 王武

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心

51203

代理人 吴姗姗

(51) Int. Cl.

C04B 35/26 (2006.01)

H01F 1/03 (2006.01)

H01F 41/00 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

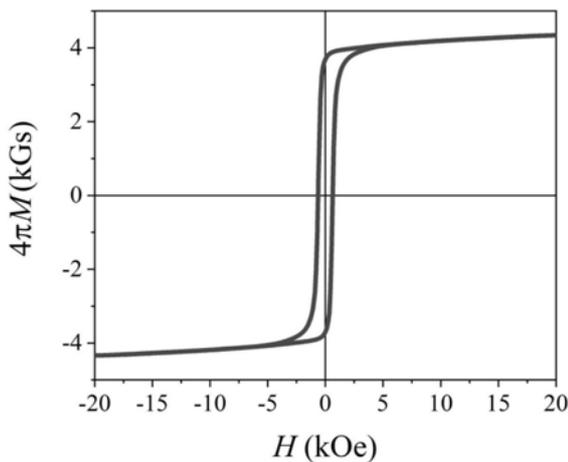
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料及其制备方法

(57) 摘要

一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料及其制备方法,属于铁氧体材料制备技术领域。所述六角铁氧体材料包括W型六角铁氧体主配方、M型BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>六角铁氧体和掺杂剂,W型六角铁氧体主配方包括:BaCO<sub>3</sub>、ZnO、CoO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,添加剂包括Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>。本发明采用陶瓷法合成具有交换耦合作用的W型和M型复合六角铁氧体,提高复合六角铁氧体的剩磁比和矫顽力,有利于实现微波器件的准平面特性;对添加剂配比及工艺优化,得到了兼具低铁磁共振线宽特征的W型和M型复合六角铁氧体,有利于降低准平面化器件的插入损耗,实现工程化应用。



1. 一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料,其特征在于,所述六角铁氧体材料包括W型六角铁氧体主配方、M型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体和掺杂剂,其中,W型六角铁氧体主配方包括:3.66~7.69mol% $\text{BaCO}_3$ 、8.6~10.53mol% $\text{ZnO}$ 、0.20~1.0mol% $\text{CoO}$ 、78.21~92.31mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

M型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体占W型六角铁氧体主配方重量百分比为:5~30.00wt% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ;

添加剂占W型六角铁氧体主配方重量百分比为:1.8~5.6wt% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、1.8~5.6wt% $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、0.2~1.6wt% $\text{SiO}_2$ 。

2. 一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、配料:

W型六角铁氧体以 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 作为原料,按照“3.66~7.69mol% $\text{BaCO}_3$ 、8.6~10.53mol% $\text{ZnO}$ 、0.20~1.0mol% $\text{CoO}$ 、78.21~92.31mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ”的比例称料,混料,配制得到W型六角铁氧体初始粉体;

步骤2、一次球磨:

将步骤1得到的W型六角铁氧体初始粉体在球磨机内混合均匀,球磨时间8~16h;

步骤3、预烧:

将步骤2得到的球磨料烘干,在1050~1350℃温度下进行预烧,预烧时间为2~10h,得到W型六角铁氧体预烧粉体;

步骤4、掺杂:

在步骤3得到的W型六角铁氧体预烧粉体中加入M型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体,M型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体占W型六角铁氧体主配方重量百分比为:5~30.00wt% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ;然后加入添加剂,添加剂占W型六角铁氧体重量百分比为:1.8~5.6wt% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、1.8~5.6wt% $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、0.2~1.6wt% $\text{SiO}_2$ ;

步骤5、二次球磨:

将步骤4得到的混合粉料在球磨机中球磨6~24h,粉料粒度控制在0.6~0.9 $\mu\text{m}$ 之间;

步骤6、脱水:

将步骤5得到的球磨浆料脱水,脱水后料浆含水量控制在15~35wt%之间;

步骤7、成型:

将步骤6得到的脱水浆料在磁场成型机下压制成型,成型磁场强度为1.2~1.4T,成型压力为80~120MPa;

步骤8、烧结:

将步骤7压制得到的坯件置于烧结炉内烧结,烧结温度为900~1200℃,时间为10min~60min,烧结完成后,自然冷却至室温,即可得到所述高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料。

## 一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于铁氧体材料制备技术领域,特别涉及一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着微波技术的快速发展,环行器正朝着小型轻量化、集成化和低损耗的方向发展。W型六角铁氧体因其具有高而可调的磁晶各向异性场( $H_a$ )、高剩磁比( $M_r/M_s$ )、高矫顽力( $H_c$ )以及高居里温度( $T_c$ )而成为极具前景的自偏置材料。利用上述W型六角铁氧体材料独有优势能够为环行器工作时提供自偏置场,完全摆脱外加磁钢束缚,使得环行器能够以准平面化状态工作,大大降低了器件的体积和质量。针对微波器件而言,材料的损耗会导致器件的插入损耗变大,恶化器件性能。因此,要求材料损耗越低越好。迭代有限元法分析表明,对于X波段环行器而言,5000e的线宽将导致1dB插入损耗。

[0003] 针对高剩磁比、低损耗W型六角铁氧体,约旦大学(Curr. Appl. Phys., 2018, 18: 590-598)公布了一种 $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$ 的W型六角铁氧体,其性能指标为:饱和磁化强度 $4\pi M_s = 4391Gs$ ,剩磁比 $M_r/M_s = 0.16$ ,矫顽力 $H_c = 900e$ ,铁磁共振线宽 $\Delta H$ 未公布。虽然材料的饱和磁化强度较高,但剩磁比和矫顽力太小,不利于自偏置特性的实现和小型化的发展。美国东北大学(J. Appl. Phys., 2013, 113: 17B305)公布了一种 $Co^{2+}$ 取代W型六角铁氧体,其性能指标为:饱和磁化强度 $4\pi M_s = 2648Gs$ ,剩磁比 $M_r/M_s = 0.79$ ,矫顽力 $H_c = 21330e$ ,铁磁共振线宽 $\Delta H$ 未公布。虽然材料拥有高的矫顽力,但饱和磁化强度和剩磁比有待进一步优化。电子科技大学(IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2020, 782:022038)公布了一种主配方为 $BaNi_2Fe_{16}O_{27}$ 的W型六角铁氧体,其性能指标为:饱和磁化强度 $\sigma_s = 68.26emu/g$ ,剩磁比 $M_r/M_s = 0.80$ ,矫顽力 $H_c = 23580e$ ,铁磁共振线宽 $\Delta H$ 未公布。虽然材料拥有高的矫顽力,但剩磁比有待进一步优化。电子科技大学(J. Alloys Compd., 2019, 772:1100-1104)公布了一种 $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$ 六角铁氧体,其性能指标为:饱和磁化强度 $4\pi M_s = 3115Gs$ ,剩磁比 $M_r/M_s = 0.80$ ,矫顽力 $H_c = 10110e$ ,铁磁共振线宽 $\Delta H = 9960e$ 。由于材料的铁磁共振线宽过大,不利于实现具有低插入损耗性能的自偏置微波器件。三峡大学(J. Eur. Ceram. Soc., 2021, 41:7717-7722)公布了一种 $Gd^{3+}$ 取代 $BaNi_2Fe_{16-x}Gd_xO_{27}$ 六角铁氧体,其性能指标为:饱和磁化强度 $4\pi M_s = 3476Gs$ ,剩磁比 $M_r/M_s = 0.85$ ,矫顽力 $H_c = 15270e$ ,铁磁共振线宽 $\Delta H = 6240e$ 。虽然材料的剩磁比、矫顽力和铁磁共振线宽都优于上述所公布的材料,但材料的饱和磁化强度、剩磁比和铁磁共振线宽都有待进一步优化,以期获得既具有自偏置特性又具有低插入损耗的自偏置微波器件。专利CN106495678A公布了一种 $Ba(Zn_{1-x}Co_x)_2Fe_{16}O_{27}$ 六角铁氧体,其性能指标为:饱和磁化强度 $4\pi M_s = 3523Gs$ ,剩磁比 $M_r/M_s = 0.49$ ,矫顽力 $H_c = 16930e$ ,铁磁共振线宽 $\Delta H$ 未公布。虽然材料拥有高的矫顽力,但饱和磁化强度和剩磁比有待进一步优化。专利CN111925201B公布了一种 $Sc^{3+}$ 取代 $BaZn_2Fe_{16-x}Sc_xO_{27}$ 六角铁氧体,其性能指标为:饱和磁化强度 $4\pi M_s = 3345Gs$ ,剩磁比 $M_r/M_s = 0.82$ ,矫顽力 $H_c = 13020e$ ,铁磁共振线宽 $\Delta H$ 未公布。虽然材料拥有高的矫顽力,但饱和磁化强度和剩磁比有待进一步优化。上述研究表明,W型六角铁氧体的剩

磁比 $M_r/M_s$ 相对较低,很难突破0.85。铁磁共振线宽 $\Delta H$ 相对较高,很难低于6000e。

[0004] 基于上述,目前W型六角铁氧体材料仍无法实现高剩磁比低损耗的特性,因此本发明提供一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料及其制备方法。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于,针对背景技术存在的缺陷,提出了一种兼具高剩磁比、低损耗的复合六角铁氧体材料及其制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料,其特征在于,所述六角铁氧体材料包括W型六角铁氧体主配方、M型 $BaFe_{12}O_{19}$ 六角铁氧体和掺杂剂,其中,W型六角铁氧体主配方包括:3.66~7.69mol% $BaCO_3$ 、8.6~10.53mol% $ZnO$ 、0.20~1.0mol% $CoO$ 、78.21~92.31mol% $Fe_2O_3$ ;

[0008] M型 $BaFe_{12}O_{19}$ 六角铁氧体占W型六角铁氧体主配方重量百分比为:5~30.00wt% $BaFe_{12}O_{19}$ ;

[0009] 添加剂占W型六角铁氧体主配方重量百分比为:1.8~5.6wt% $Bi_2O_3$ 、1.8~5.6wt% $H_3BO_3$ 、0.2~1.6wt% $SiO_2$ 。

[0010] 一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0011] 步骤1、配料:

[0012] W型六角铁氧体以 $BaCO_3$ 、 $ZnO$ 、 $CoO$ 、 $Fe_2O_3$ 作为原料,按照“3.66~7.69mol% $BaCO_3$ 、8.6~10.53mol% $ZnO$ 、0.20~1.0mol% $CoO$ 、78.21~92.31mol% $Fe_2O_3$ ”的比例称料,混料,配制得到W型六角铁氧体初始粉体;

[0013] 步骤2、一次球磨:

[0014] 将步骤1得到的W型六角铁氧体初始粉体在球磨机内混合均匀,球磨时间8~16h;

[0015] 步骤3、预烧:

[0016] 将步骤2得到的球磨料烘干,在1050~1350℃温度下进行预烧,预烧时间为2~10h,得到W型六角铁氧体预烧粉体;

[0017] 步骤4、掺杂:

[0018] 在步骤3得到的W型六角铁氧体预烧粉体中加入M型 $BaFe_{12}O_{19}$ 六角铁氧体,M型 $BaFe_{12}O_{19}$ 六角铁氧体占W型六角铁氧体主配方重量百分比为:5~30.00wt% $BaFe_{12}O_{19}$ ;然后加入添加剂,添加剂占W型六角铁氧体重量百分比为:1.8~5.6wt% $Bi_2O_3$ 、1.8~5.6wt% $H_3BO_3$ 、0.2~1.6wt% $SiO_2$ ;

[0019] 步骤5、二次球磨:

[0020] 将步骤4得到的混合粉料在球磨机中球磨6~24h,粉料粒度控制在0.6~0.9 $\mu m$ 之间;

[0021] 步骤6、脱水:

[0022] 将步骤5得到的球磨浆料脱水,脱水后料浆含水量控制在15~35wt%之间;

[0023] 步骤7、成型:

[0024] 将步骤6得到的脱水浆料在磁场成型机下压制成型,成型磁场强度为1.2~1.4T,

成型压力为80~120MPa;

[0025] 步骤8、烧结:

[0026] 将步骤7压制得到的坯件置于烧结炉内烧结,烧结温度为900~1200℃,时间为10min~60min,烧结完成后,自然冷却至室温,即可得到所述高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料。

[0027] 对步骤8得到的复合六角铁氧体材料进行磁性能测试:材料的饱和磁化强度  $4\pi M_s$ 、剩磁比  $M_r/M_s$ 、矫顽力  $H_c$  采用美国LakeShore 8604 型VSM测试,铁磁共振线宽 ( $\Delta H$ ) 采用美国Agilent N5227A矢量网络分析仪测试。

[0028] 本发明制备的高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料最终的技术指标如下:

[0029] 饱和磁化强度  $4\pi M_s: \geq 4.34\text{kGs}$ ;

[0030] 剩磁比  $M_r/M_s: \geq 3.85\text{kOe}$ ;

[0031] 剩磁比  $M_r/M_s: \geq 0.88$ ;

[0032] 矫顽力  $H_c: \geq 5190\text{e}$ ;

[0033] 线宽  $\Delta H: \leq 5730\text{e}$ 。

[0034] 本发明的原理如下:

[0035] 本发明提供一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料,在W型六角铁氧体中加入M型六角铁氧体,通过二次球磨改善两种铁氧体分布,经烧结后形成 W型和M型复合六角铁氧体;在W型和M型六角铁氧体之间的交换耦合作用下,磁矩易于向易轴平行排列,各向异性增强,有利于提高六角铁氧体的剩磁比  $M_r/M_s$  和矫顽力  $H_c$ ;同时,采用  $\text{SiO}_2$  细化颗粒,调控晶粒/晶界特性,采用低熔点的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 形成致密化片状晶粒,提高密度。

[0036] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0037] 本发明提供一种高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料及其制备方法,采用陶瓷法合成具有交换耦合作用的W型和M型复合六角铁氧体,提高复合六角铁氧体的剩磁比和矫顽力,有利于实现微波器件的准平面特性;对添加剂配比及工艺优化,得到了兼具低铁磁共振线宽特征的W型和M型复合六角铁氧体,有利于降低准平面化器件的插入损耗,实现工程化应用。因此,本发明W型和M型复合六角铁氧体材料兼具高而可调的磁晶各向异性场、高的剩磁比、高的矫顽力以及较低的铁磁共振线宽特性。

## 附图说明

[0038] 图1为实施例4得到的复合六角铁氧体材料的磁滞回线;

[0039] 图2为实施例4得到的复合六角铁氧体材料的铁磁共振。

## 具体实施方式

[0040] 下面结合附图和实施例,详述本发明的技术方案。

[0041] 实施例

[0042] 一种高剩磁比、低损耗复合六角铁氧体材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0043] 步骤1、配料:

[0044] W型六角铁氧体以  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为原料,按照“5.26mol%  $\text{BaCO}_3$ 、10.00mol%  $\text{ZnO}$ 、0.53mol%  $\text{CoO}$ 、84.21mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ”的比例称料,混料,配制得到W型六角铁氧

体初始粉体；

[0045] 步骤2、一次球磨：

[0046] 将步骤1得到的W型六角铁氧体初始粉体在球磨机内混合均匀，球磨时间 12h；

[0047] 步骤3、预烧：

[0048] 将步骤2得到的球磨料烘干，在1195℃温度下进行预烧，预烧时间为10h，得到W型六角铁氧体预烧粉体；

[0049] 步骤4、掺杂：

[0050] 在步骤3得到的W型六角铁氧体预烧粉体中加入M型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体，M型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体占W型六角铁氧体主配方重量百分比为：5~30.00wt% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ，加入的质量见下表；然后加入添加剂，添加剂占W型六角铁氧体重量百分比为：4wt% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、4wt% $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、0.6wt% $\text{SiO}_2$ ；

[0051] 实施例1~6添加M型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的质量见下表；

[0052]	实施例	1	2	3	4	5	6
	wt%	5	10	15	20	25	30

[0053] 步骤5、二次球磨：

[0054] 将步骤4得到的W型和M型六角铁氧体混合粉料在球磨机中球磨18h，粉料粒度控制在0.6~0.9 $\mu\text{m}$ 之间；

[0055] 步骤6、脱水：

[0056] 将步骤5得到的球磨浆料脱水，脱水后料浆含水量控制在15~35wt%之间；

[0057] 步骤7、成型：

[0058] 将步骤6得到的脱水浆料在磁场成型机下压制成型，成型磁场强度为1.2~1.4T，成型压力为80~120MPa；

[0059] 步骤8、烧结：

[0060] 将步骤7压制得到的坯件置于烧结炉内烧结，烧结温度为980℃，时间为30 min，烧结完成后，自然冷却至室温，即可得到所述高剩磁比低损耗复合六角铁氧体材料。

[0061] 对实施例步骤8得到的复合六角铁氧体材料进行磁性能测试：材料的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 、剩磁化强度 $4\pi M_r$ 、剩磁比 $M_r/M_s$ 、矫顽力 $H_c$ 采用美国LakeShore 8604型VSM测试，铁磁共振线宽( $\Delta H$ )采用美国Agilent N5227A矢量网络分析仪测试。

[0062] 实施例制备得到的复合六角铁氧体材料，其性能指标如下：

[0063] 实施例1~6测试结果如下：

实施例	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$4\pi M_r$ (kGs)	$4\pi M_s$ (kGs)	$M_r/M_s$	$H_c$ (Oe)	$H_a$ (kOe)	$\Delta H$ (Oe)
1	5.04	3.89	4.43	0.88	519	17.52	573
2	5.02	3.91	4.44	0.88	531	17.56	317
[0064]	5.02	4.05	4.55	0.89	539	17.76	373
4	5.04	3.85	4.34	0.89	621	18.14	393
5	5.04	4.04	4.51	0.89	606	17.39	352
6	5.04	4.09	4.55	0.90	620	18.13	344

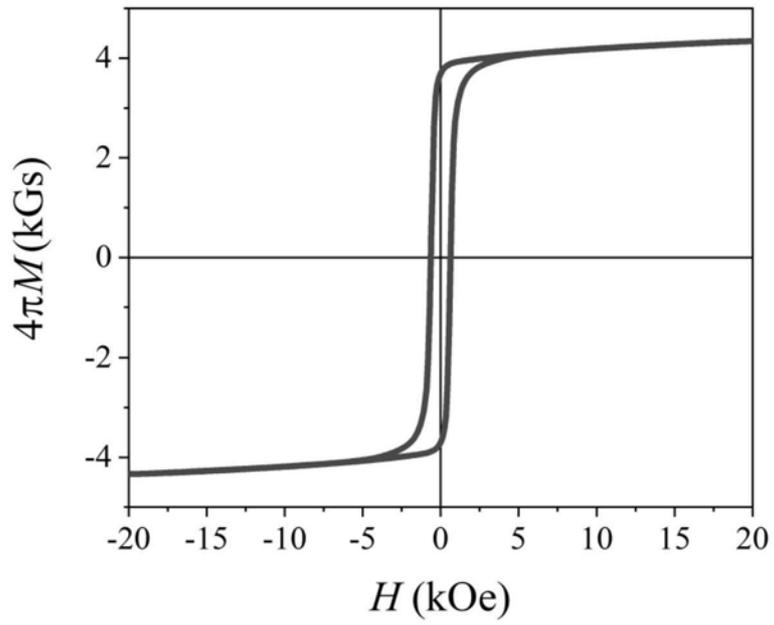


图1

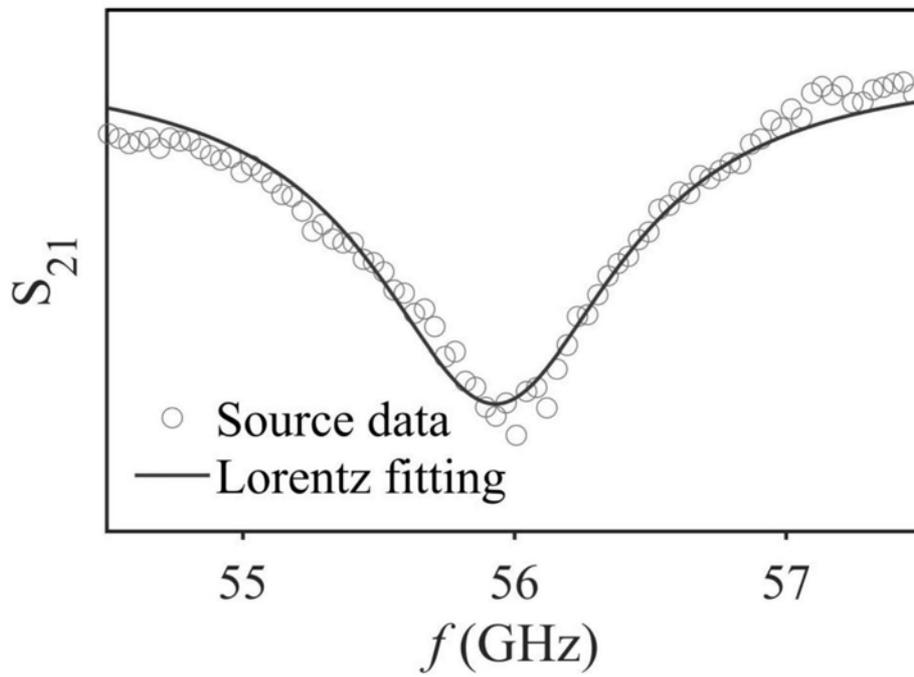


图2