



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114436636 A

(43) 申请公布日 2022.05.06

(21) 申请号 202210370968.8

(22) 申请日 2022.04.11

(71) 申请人 天通控股股份有限公司

地址 314412 浙江省嘉兴市海宁市盐官镇
建设路1号

(72) 发明人 王鑫 段金柱 聂建文 龚佑辉
马占华 邢冰冰 魏凌霄

(51) Int. Cl.

C04B 35/38 (2006.01)

H01F 1/34 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/638 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

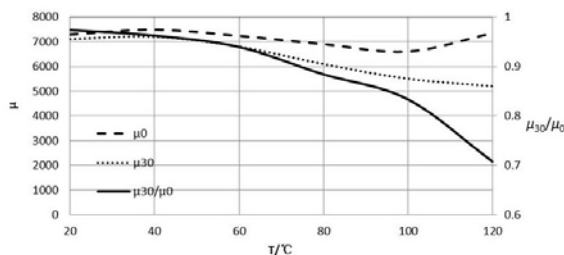
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料及其制备方法,该材料主成分为 Fe_2O_3 , ZnO , MnO ,辅助成分为 NiO ,及 $CaCO_3$ 、 Co_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 中的三种或三种以上。主要工艺为配料混合、预烧、粉碎、造粒、成型和烧结,在烧结过程中,保温段纯氧烧结,降温段采用平衡氧分压下控制氧含量,最终达到提高磁导率及饱和磁通密度的效果:初始磁导率 $\mu_i > 7000$ (25℃);饱和磁通密度 $B_s \geq 420mT$ (100℃,1200A/m);在100℃,300kHz,30A/m叠加条件下,保磁率 $\mu_{30}/\mu_0 \geq 80\%$ 。(μ_{30} 为30A/m叠加下磁导率, μ_0 为未加叠加下磁导率)。



1. 一种差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料的制备方法,包括如下工序:配料混合、预烧、粉碎、造粒、成型和烧结,其特征在于:

(1) 配料混合:将 Fe_2O_3 , ZnO , MnO 主成分进行配比称量并混合,混合时间为10min-30min, Fe_2O_3 含量为53.0 mol%~56mol%, ZnO 含量为8mol%~12mol%,其余为 MnO ;

(2) 预烧:将步骤(1)所得粉料进行预烧,预烧保温温度 900°C ~ 1100°C ;

(3) 粉碎:在步骤(2)所得预烧料中添加辅助成分,并进行球磨粉碎,辅助成分为 CaCO_3 、 Co_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 中的三种或三种以上,重量之和为主成分总重量的0.15wt%~0.5wt%,另还有辅助成分 NiO ,含量为主成分总重量的0.1wt%~5wt%;

(4) 造粒:将步骤(3)所得的料浆进行烘干,并加入PVA溶液,进行造粒;

(5) 成型:用步骤(4)所得的粉料进行压制成型为T25*15*8标准样品生坯,压制密度为 $3.0\text{--}3.2\text{g}/\text{cm}^3$;

(6) 烧结:将步骤(5)压制成型的样品生坯进行烧结:①排胶升温段:从 20°C 升温至 1250°C ,升温速率 $1.5\text{--}3^\circ\text{C}/\text{min}$,空气氛烧结;②气氛调节段:从 1250°C 升温至保温温度,升温速率 $1.5\text{--}3^\circ\text{C}/\text{min}$,通入纯氧气,将窑炉内氧含量提升到99.5%以上;③保温段:在 1300°C ~ 1370°C 间进行保温,保温时间4-8h,前3-7h通入纯氧,后1h通入空气、氮气混合气体,比例根据设定氧含量确定,氧含量根据平衡氧分压公式计算;④降温段:从保温温度降温至 25°C ,采用平衡氧气氛进行降温,按平衡氧分压公式 $\text{Log}P\text{O}_2=-A/T+B$, T 为绝对温度, $P\text{O}_2$ 为氧含量,确定各温度点氧含量: A 取值10000~18000, B 取值5~12。

2. 如权利要求1所述的差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中预烧的升温速率为 $2\text{--}4^\circ\text{C}/\text{min}$,保温1-4h,自然降温冷却。

3. 如权利要求1所述的差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,球磨粉碎时间为60min-180min,所得料浆粒度, D_{90} 达到 $1.0\text{--}2.5\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1所述的差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(6)中,保温温度为 1330°C - 1360°C ,保温时间6h-8h,前5h-7h小时通入纯氧,后1小时通入空气、氮气混合气体。

5. 根据权利要求1所述制备方法得到的差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料,其特征在于:材料主成分含量:53.0 mol%~54.5mol%的 Fe_2O_3 ,8mol%~10mol%的 ZnO ,其余为 MnO ,基于所述主成分总重量,辅助成分含量为: NiO :0.3wt%~3wt%,其余辅助成分为 CaCO_3 、 Co_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 中的三种或三种以上,总重量为主成分总重量的0.13wt%~0.38wt%。

6. 根据权利要求5所述的差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料,其特征在于:所述辅助成分含量范围为 CaCO_3 :0.05wt%~0.1wt%, Co_2O_3 :0.03wt%~0.3wt%, Bi_2O_3 :0.03wt%~0.05wt%, SiO_2 :0.01wt%~0.1wt%, CuO :0.01wt%~0.1wt%。

7. 根据权利要求6所述的差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料,其特征在于:所述辅助成分含量范围为 CaCO_3 :0.05wt%~0.08wt%, Co_2O_3 :0.03wt%~0.15wt%, Bi_2O_3 :0.03wt%~0.05wt%, SiO_2 :0.01wt%~0.05wt%, CuO :0.01wt%~0.05wt%。

8. 根据权利要求5-7任一所述的差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料,其特征在于:所述材料在 25°C 条件下的初始磁导率为 $\mu_i > 7000$,在 100°C ,1200A/m条件下的饱和磁通密度 $B_s \geq 420\text{mT}$ 。

9. 根据权利要求5-7任一所述的差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料,其特征在於:采用所述材料制作的闭合磁路磁芯,在100℃,300kHz,30A/m叠加条件下,保磁率 $\mu_{30}/\mu_0 \geq 80\%$,其中 μ_{30} 为30A/m叠加下磁导率, μ_0 为未加叠加下磁导率。

一种差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锰锌软磁铁氧体材料及其制备方法,特别涉及一种差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料及其制备方法,属于软磁铁氧体材料技术领域。

背景技术

[0002] 高磁导率MnZn铁氧体材料,一般被用来制作共模电感,起到滤除共模干扰杂波的作用,但无法滤除同时存在的差模干扰杂波,所以需要搭配具有高饱和磁通密度的差模电感(铁粉芯)共同作用才能满足EMC要求。因此,十分有必要探究一种差共模电感用的铁氧体材料,实现同时滤除共模和差模干扰杂波的作用,并进一步达到减小体积和降低成本的效果。差共模电感对高磁导率MnZn铁氧体提出了新的要求:(1)高磁导率,磁导率越高越有利于小型化;(2)高温高饱和磁通密度,抗直流叠加特性,饱和磁通密度越高,磁芯抗饱和能力和抗直流叠加特性越强,差模滤波效果越好,适用的磁场强度越高。

[0003] 公告号为CN105174932B的专利公开了一种高直流叠加特性MnZn铁氧体材料及其制备方法,100℃饱和磁通密度达到465mT,磁导率2400。公告号为CN108275994B的专利公开了一种宽温低功耗高直流叠加特性锰锌铁氧体及其制备方法,100℃,饱和磁通密度达到440mT,磁导率3100,且由于低功率材料磁导率低,达到相同的阻抗及滤波效果,需要更大的磁芯尺寸及绕线,无法达到小型化和降低成本的目的。差共模电感一般采用高磁导率MnZn铁氧体,但是,对高磁导率MnZn铁氧体材料饱和磁通密度和叠加特性研究比较少,目前公开号为CN101183581的专利公开了一种宽温抗直流叠加材料,在-40℃~85℃范围内有很好的叠加特性,但整体磁导率偏低,只有4000左右,难以满足小型化的要求。虽然近年来国内外磁业工作者,对提升高磁导率MnZn铁氧体材料的饱和磁通密度进行了许多研究,但在进行差共模电感应用时,还是存在磁导率与饱和磁通密度不能兼容,器件使用范围窄的难题。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术设计的锰锌铁氧体所存在的高磁导率、高饱和磁通密度、高直流叠加三个关键特性难以兼顾的技术难题,提供了一种具有高饱和磁通密度高磁导率锰锌铁氧体材料及其制备方法,适用于差共模电感。

[0005] 本发明解决技术问题所采用的技术方案是:一种差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料,其主成分配比为53.0 mol%~56mol%的 Fe_2O_3 ,8mol%~12mol%的 ZnO ,其余为 MnO 。辅助成分为 CaCO_3 、 Co_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 中的三种或三种以上,总重量为主成分总重量的0.15wt%~0.5wt%,辅助成分还包括 NiO ,其总重量为主成分总重量的0.1wt%~5wt%。

[0006] 基于主成分总重量,辅助成分添加量范围为 CaCO_3 :0.05wt%~0.1wt%, Co_2O_3 :0.03wt%~0.3wt%, Bi_2O_3 :0.03wt%~0.05wt%, SiO_2 :0.01wt%~0.1wt%, CuO :0.01wt%~0.1wt%。

[0007] 优选的,主成分含量:53.0 mol%~54.5mol%的 Fe_2O_3 ,8mol%~10mol%的 ZnO ,其余为 MnO 。辅助成分含量为: NiO :0.3wt%~3wt%。其余辅助成分为 CaCO_3 、 Co_2O_3 、 Bi_2O_3 、

SiO₂、CuO中的三种或三种以上,总重量为主成分总重量的0.13wt%~0.38wt%,CaCO₃:0.05wt%~0.08wt%,Co₂O₃:0.03wt%~0.15wt%,Bi₂O₃:0.03wt%~0.05wt%,SiO₂:0.01wt%~0.05wt%,CuO:0.01wt%~0.05wt%。

[0008] 一种差共模电感用高磁导率锰锌铁氧体材料的制备方法,包括如下工序:配料混合、预烧、粉碎、造粒、成型和烧结,其特征在于:

(1) 配料混合:按主成分配比进行称量,然后置于球磨机中进行干混,干混时间为10-30min;

(2) 预烧:将步骤(1)所得粉料转入烧钵,放入电阻炉内,进行初步预烧,升温速率2~4°C/min,预烧保温温度900°C~1100°C,保温1-4h,自然降温冷却;

(3) 粉碎:将步骤(2)所得预烧料置于球磨机中,并添加NiO、CaCO₃、Co₂O₃、Bi₂O₃、SiO₂、CuO等辅助成分;加入所述主成分重量80wt%~120wt%的去离子水后进行充分球磨:转速:450r/min,球磨时间为60-180min,确保得到球磨后的料浆粒度D90在1.0~2.5um;

(4) 造粒:将步骤(3)所得的料浆进行烘干,烘干温度120°C-150°C,并PVA溶液,进行造粒;

(5) 成型:用步骤(4)所得的粉料进行压制成型为T25*15*8标准样品生坯,压制密度为3.0-3.2g/cm³;

(6) 烧结:将步骤(5)压制成型的样品生坯放入钟罩炉内,进行烧结,烧结过程如下:①排胶升温段(20°C~1250°C):空气气氛烧结,升温速率1.5~3°C/min;②气氛调节段(1250°C~保温温度):升温速率1.5~3°C/min,通入纯氧气,将窑炉内氧含量提升到100%(达到99.5%以上);③保温段:保温温度1300°C~1370°C,保温时间4h-8h,前3-7小时通入纯氧,后1小时通入空气、氮气混合气体,比例根据设定氧含量确定,氧含量根据平衡氧分压公式计算;④降温段(保温温度~25°C):采用平衡氧气氛进行降温,按平衡氧分压公式 $\text{Log}P_{O_2} = -A/T + B$ (T为绝对温度)确定各温度点氧含量:A取值10000~18000,B取值5~12。

[0009] 优选的,步骤(6)的保温段中,保温温度1330°C-1360°C,保温时间6h-8h,前5h-7h小时通入纯氧,后1小时通入空气、氮气混合气体。

[0010] 本发明中,需要解决的问题是:提高饱和磁通密度并且同时提升磁导率。锰锌铁氧体是一种亚铁磁性材料,其磁性来源于两种没抵消的离子磁矩的反向排列;锰锌铁氧体晶体结构为尖晶石型多晶结构,加入NiO,Ni²⁺替代部分Mn²⁺和Zn²⁺,Ni²⁺易占据B位,可以有效的提高铁氧体分子饱和磁矩,进而提升材料的饱和磁通密度Bs和抗直流叠加特性;但同时,Ni²⁺离子很难被磁化,Ni²⁺的存在,会显著降低材料的磁导率;为提高磁导率,需要降低材料的磁晶各向异性常数K₁和磁致伸缩系数λ_s,本发明从配方上采用正负K₁和正负λ_s补偿,并加入非磁性金属离子的方法降低磁性离子间的耦合作用,降低材料基体的磁性各项异性常数K₁和磁滞伸缩系数λ_s,达到了高磁导率的效果。纯氧烧结技术:本发明中,ZnO含量在8mol%~12mol%,在产品烧结过程中,加热到900°C以上时,存在ZnO挥发并分解为Zn和O₂的反应,导致晶格缺陷和内应力产生,降低磁导率,使用纯氧烧结技术,高温段采用99.5%以上的氧含量,使ZnO挥发和分解的平衡反向移动,最大限度的阻止ZnO从基体挥发,减少缺陷,优化晶格结构,降低磁晶各向异性常数K₁和磁致伸缩系数λ_s,有益提高产品磁导率,达到高磁导率的效果。

[0011] 本发明的有益效果是:采用本发明方法制作的材料初始磁导率μ_i>7000(25°C);

饱和磁通密度 $B_s \geq 420\text{mT}$ (100°C , 1200A/m); 在 100°C , 300kHz , 30A/m 叠加条件下, 保磁率 $\mu_{30}/\mu_0 \geq 80\%$ 。 (μ_{30} 为 30A/m 叠加下磁导率, μ_0 为未加叠加下磁导率)。

附图说明

[0012] 图1为实施例1材料的 μ -T曲线。

具体实施方式

[0013] 以下为本发明的具体实施方式, 对本发明的技术特征做进一步的说明, 但是本发明并不限于这些实施例。

[0014] 一种差共模电感用高磁导率MnZn铁氧体材料, 所用主成分为 Fe_2O_3 (纯度 $>99.2\%$)、 Mn_3O_4 (锰的纯度 $>71.0\%$)、 ZnO (纯度 $>99.5\%$), 辅助成分为工业级纯度的 NiO , 分析纯级的 CaCO_3 、 Co_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 。

[0015] 实施例1 一种差共模电感用高磁导率MnZn铁氧体材料的制备方法:

(1) 配料混合: 按主成分配比进行称量: $\text{Fe}_2\text{O}_3:53.5\text{mol}\%$, $\text{ZnO}:11.5\text{mol}\%$; 然后置于球磨机中进行干混, 时间 15min ;

(2) 预烧: 将步骤(1)所得粉料转入烧钵, 放入电阻炉内, 进行初步预烧, 升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 预烧保温温度 950°C , 保温 3h , 自然降温冷却;

(3) 粉碎: 将步骤(2)所得预烧料置于球磨机中, 按表1添加 NiO , 并另外添加辅助成分: $\text{CaCO}_3:0.1\text{ wt}\%$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3:0.15\text{ wt}\%$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3:0.02\text{ wt}\%$ 、 $\text{SiO}_2:0.05\text{ wt}\%$ 、 $\text{CuO}:0.08\text{ wt}\%$; 加入所述主成分重量 $120\text{wt}\%$ 的去离子水后进行充分球磨 90min , 得到球磨后的料浆, 测试确认要求料浆粒度 D_{90} 在 $2.2\mu\text{m}$;

(4) 造粒: 将步骤(3)所得的料浆在烘箱中进行烘干, 烘干温度 150°C , 烘干后, 加入 8% 的PVA溶液, 进行造粒;

(5) 成型: 用步骤(4)所得的粉料进行压制成型为 $T25*15*8$ 标准样品生坯, 压制密度为 $3.05\text{g}/\text{cm}^3$;

(6) 烧结: 将步骤(5)压制成型的样品生坯放入钟罩炉内, 按如下工艺设置烧结曲线, 进行烧结: ①排胶升温段 ($20^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$): 空气氛烧结, 升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$; ②气氛调节段 ($1250^\circ\text{C} \sim$ 保温温度): 升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 通入纯氧气; ③保温段: 保温温度 1340°C , 保温时间 7h , 保温段氧含量根据表1设定; ④降温段 (保温温度 $\sim 25^\circ\text{C}$): 采用平衡氧气氛进行降温, 按平衡氧分压公式 $\text{Log}P_{\text{O}_2} = -A/T + B$ (T 为绝对温度) 确定各温度点氧含量: A 取值 13000 , B 取值 7 。

[0016] 对比例1*

与实施例1的区别在于, 步骤(1)中, 主成分 $\text{Fe}_2\text{O}_3:52.5\text{mol}\%$, $\text{ZnO}:11.5\text{mol}\%$, 其余为 MnO 。

[0017] 对比例2*

与实施例1的区别在于, 步骤(3)中未加入 NiO 。

[0018] 对比例3*

与实施例1的区别在于, 步骤(6)中未采用纯氧烧结, 保温段气体及氧含量不同, 具体见表1。

[0019] 表1 实施例1、对比例1*、对比例2*、对比例3*的材料性能数据对比

样品 编号	Fe ₂ O ₃ 含量	ZnO 含量	NiO 含量	保温段气体 及氧含量		初始磁导 率 μ_i	饱和磁通密 度	μ_{30}/μ_0 (300kHz)
				前 6h	后 1h			
	mol%	mol%	wt%	Vol%		≥ 7000	$\geq 420mT$	$\geq 80\%$
1	53.5	11.5	0.5	100	8.7	7400	440	84%
1*	52.5	11.5	0.5	100	8.7	7900	405	72%
2*	53.5	11.5	0	100	8.7	8300	395	67%
3*	53.5	11.5	0.5	8.7	8.7	6200	425	75%

注:编号带*号的方案为比较例。

[0020] 样品1按照发明方法,制成的铁氧体材料,经测试确认:如图1和表1所示,初始磁导率 μ_i :7400(25℃);饱和磁通密度 B_s :440mT(100℃,1200A/m);在100℃,300kHz,30A/m叠加条件下,保磁率 $\mu_{30}/\mu_0=84\%$ 。(μ_{30} 为30A/m叠加下磁导率, μ_0 为未加叠加下磁导率)。样品1*, Fe₂O₃减少,MnO含量增加,分子饱和磁矩减小,导致饱和磁通密度显著降低,抗直流叠加特性恶化;样品2*,没有加入NiO,饱和磁通密度显著降低,抗直流叠加特性恶化;样品3*,未采用纯氧烧结,磁导率降低明显。

[0021] 虽然此处已经详细描述了本发明的具体实施例,但是,应该理解这些优选的实施例并非用于限定本发明的保护范围。相反,在本发明的主旨和原则之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在由所附权利要求限定的本发明的保护范围之内。

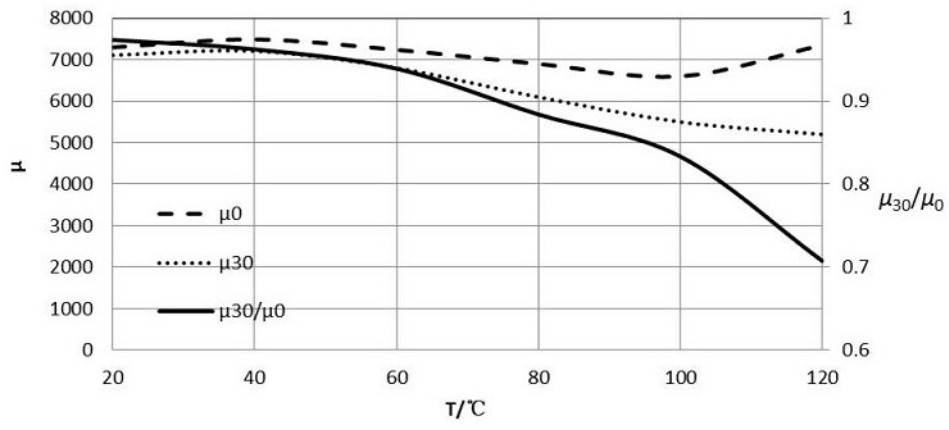


图1