DOI: 10.3901/JME.2013.20.165

Mn-Zn 铁氧体粉末压坯微波烧结致密性研究*

易健宏 张家敏

(昆明理工大学材料科学与工程学院 昆明 650093)

摘要: 采用频率为 2.45 GHz 的微波对 Mn-Zn 铁氧体粉末压坯进行烧结, 研究微波加热过程样品的吸波性能和致密化特性, 并探讨压坯在微波场中的加热机理, 用扫描电镜对烧结样品的形貌进行观察。结果表明, Mn-Zn 铁氧体粉末压坯在微波加热的初期(温度低于 500 °C)吸波性能较好, 样品温度上升比较快, 平均为 15 °C/min.; 当温度高于 500 °C, 加热速度逐渐下降, 温度到 800 °C 左右必须加大微波功率, 样品温度才会继续上升; 温度高于 1 400 °C, 样品发生“热失控”; 烧结温度对烧结密度的影响比较显著, 密度随烧结温度的升高而增大, 从 1 250 °C 的 4.20 g/cm³ 增大到 1 400 °C 的 4.93 g/cm³; Mn-Zn 铁氧体可在微波场中快速烧结致密, 在 1 400 °C 微波烧结(保温时间为零)Mn-Zn 铁氧体粉末样品组织致密、均匀。

关键词: Mn-Zn 铁氧体 微波烧结 机理 密度 形貌

中图分类号: TM27

Study on Characteristics of Mn-Zn Ferrite Prepared by Microwave Sintering of Powder Compacts

YI Jianhong ZHANG Jiamin

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093)

Abstract: The microwave absorption properties and the densification of powder compacts of Mn-Zn ferrite heated by Microwave with frequency of 2.45 GHz are studied, the microwave heating mechanism of Mn-Zn soft ferrite powder compacts is discussed, and the morphology of sintered samples are observed using scanning electron microscopy(SEM). The results show that: Microwave heating of Mn-Zn ferrite powder compacts in the initial(heating temperature lower than 500 °C), sample temperature rise rate is faster, the average is 15 °C/min, the sample absorbing performance is better. When the sample temperature is higher than 500 °C the heating rate gradually decreased, temperature reached 800 °C the heating rate more slowly, then must increase the microwave power, the temperature of the sample will continue to rise. Sample temperature above 1 400 °C, material will occur “runaway”. The sintering temperature is the main factor of affecting the sintering density. The sintering density of powder compacts increased obviously with the increased of sintering temperature, the density increases from 1 250 °C's 4.20 g/cm³ to 1 400 °C's 4.93 g/cm³. Using SEM to observe the morphology of sintered samples, the results show that the morphology of Mn-Zn ferrite powder compact microwave sintered at 1 400 °C is uniform, Mn-Zn ferrite in microwave field can sintered rapid densification.

Key words: Mn-Zn ferrite Microwave sintering Mechanism Density Morphology

0 前言

锰锌铁氧体是一种重要的软磁材料。Mn-Zn 铁氧体的磁学性能与该材料的成分和组织有着密切的

关系, 同时 Mn-Zn 铁氧体的制备工艺如粉末制备、压坯成形、烧结技术等对其性能也有着显著的影响^[1]。微波烧结技术是近些年发展起来的一种新型、清洁技术。微波加热是基于材料的基本细微结构与特定频率的电磁场耦合时内部微观粒子响应电磁振荡、热运动加剧, 材料因介质损耗吸收微波能转化为热能。常规加热是依靠发热体通过对流、传导、辐射传热, 材料从外向内受热, 烧结时间相对较长,

* 国家自然科学基金(51274107)、云南省高层次人才(2010C1106)、昆明理工大学金川预研基金(6488-20120023)和昆明理工大学分析测试基金(2011007)资助项目。20130326 收到初稿, 20130815 收到修改稿

晶粒较易长大^[2]。在传统加热过程中,材料表面、内部和中心区域温度存在较大梯度,容易导致晶粒不均匀,内部存在较多缺陷。微波加热依靠电磁场辐射透入材料内部,材料整体发生介质损耗而升温,各部分温差小,材料显微结构得到改善,性能更加优异^[3-4]。另外,微波烧结能耗低、效率高,比传统烧结节能 80%左右,而且清洁、安全、无污染,被誉为绿色、清洁的烧结技术^[5]。

虽然微波加热具有的独特优点预示其在现代材料制备行业中将拥有广阔的应用空间,但目前关于微波技术在材料加工领域的应用研究还处于起步阶段,基础理论研究更是薄弱。有研究者对微波技术用于铁氧体的制备进行了一些探索工作,并取得了一定成果。PRAVEENA 等^[2]用微波水热法合成了颗粒尺寸为 20~25 nm 的粉末,这种粉末烧结时有较好的致密化特性。GHASEMI 等^[6-8]研究表明,铁氧体材料成分不同,其微波吸收特性不同,烧结性能也不同,PENCHALREDDY 等^[9]在相同温度下烧结 NiCuZn 和 MgCuZn 铁氧体,发现前者密度明显高于后者,两者初始磁导率接近,但是 MgCuZn 拥有更小的磁晶各向异性常数和磁致伸缩常数,认为微波烧结法是一个潜在的技术。不仅如此,ADRIANA 等^[10]对 Mn-Zn 铁氧体/橡胶吸波材料的研究结果显示,材料的微波吸收性能对铁素体体积分数具有依赖性,而且 TAKAYAMA 等^[11]通过研究微波烧结金属粉末的行为,认为微波可以增强化学反应,TSAKALOUDI 等^[12]认为,微波烧结技术用于制备高磁导率锰锌铁氧体具有显而易见的优点。本文作者采用球磨(干法)法制备了 Mn-Zn 铁氧体粉末,粉末经过模压成形得到压坯,研究了 Mn-Zn 铁氧体粉末压坯在微波场加热的特点,探讨了 Mn-Zn 铁氧体微波加热的机制,通过计算和比较不同温度下样品密度变化及形貌特点,探求微波烧结 Mn-Zn 铁氧体材料的相关规律,为微波技术在该材料领域的应用提供依据。

1 试验原料与方法

试验采用分析纯的 Fe_2O_3 、 ZnO 、 MnCO_3 为基本原料,按质量分数 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} : w_{\text{ZnO}} : w_{\text{MnCO}_3} = 63.32\% : 13.97\% : 22.71\%$ 配料。首先用精度为 0.000 1 g 的德国产天平精确称量原料粉末,而后再将原料粉末置于球磨罐中,在南京大学仪器厂生产的型号为 QM-1SP(2L)的行星式球磨机上球磨。试验所用球、料、液质量比为 2 : 1 : 2,即球 60 g,料 30 g,液 60 g。

试验所用球磨介质为无水乙醇与去离子水的混合物,无水乙醇与去离子水的质量比为 1 : 3。球磨时间选用 10 h。球磨后物料放入上海申光仪器仪表有限公司生产的型号为 202-6 的电热恒温干燥箱中,在 80 °C 的恒温下干燥 24 h,之后取出物料将其用玛瑙研钵研碎。将研碎的物料放入刚玉坩埚并置于型号为 X2-5-12 的马弗炉,在 900 °C 温度预烧 2 h,预烧后物料随炉冷却。取出预烧粉料于玛瑙研钵中研碎,将研磨后的粉末模压成形为外径 15.1 mm、厚度 3.3~3.4 mm 的圆片样品备用。另外从某公司购买了锰锌铁氧体粉末圆环压坯,样品尺寸如下:外径 30 mm、内径 17.8 mm、高约 6 mm,进行烧结对比试验。

将压坯放置在氧化铝承烧板上(图 1),圆环样品中间套放圆片样品,压坯周围适当放置少量碳化硅片作为辅热材料。将其置于型号为 MW-L0616V、额定功率为 6 kW、频率为 2.45 GHz、功率可调的微波加热炉内加热;当样品被加热到设置的最高温度即停止加热,之后样品随炉冷却到室温,随后取出样品。采用红外测温仪测量微波加热样品的温度(图 1)。用排水法测量样品加热前后密度,并用扫描电镜观察烧结样品形貌。

图 1 微波加热样品放置示意图

1. 红外测温仪 2. 红外光束 3. 圆片压坯 4. 环状压坯
5. 碳化硅辅热材料 6, 7. 承烧材料

2 试验结果与讨论

2.1 Mn-Zn 铁氧体粉末压坯微波加热特点

图 2 为微波加热过程样品温度随加热时间和加热功率变化的曲线。由于在低于 450 °C 温度条件下红外测温仪无法探测到样品发出的信号,所以样品加热过程在低温段的温度变化无法显示,实际温度记录从 450 °C 开始,整个温度、时间、功率记录每 1 min 一次,采用手动操作便于观察。从图 3 可以看出,整个过程中,加热温度随加热时间延长和加热功率增大而升高。当样品被加热 30 min 左右,红外测温开始探测到样品温度,显示温度为 470 °C 左右,在此阶段升温速度平均为 15 °C/min 左右;加热时间 30~50 min,温度从 470 °C 上升到 700

℃, 此阶段升温速度约为 11.2 ℃/min; 加热时间 50~60 min, 温度从 700 ℃上升到 717 ℃, 此阶段升温速度约为 1.7 ℃/min, 实际上温度变化不大。而从开始加热到加热 60 min, 加热功率从 600 W 开始, 以 5 W/min 速度恒定增加到 900 W。可以看出, 样品在低温下吸波性能较好, 其温度上升很快, 温度 470~700 ℃, 吸波性能有所下降, 到 700 ℃后在不加大功率变化速度的情况下样品温度变化很小, 说明在 700 ℃后样品吸波性能变得比较差。从样品加热到 60 min 后开始提高功率变化速度, 从 5 W/min 速度加快到 15 W/min, 一直加热到 75 min(功率为 1 115 W), 此时温度从 717 ℃变化到 785 ℃, 变化速度为 4.5 ℃/min。76~147 min, 功率变化速度为 20 W/min, 其中在 110~114 min, 功率在 1 800 W 保持不变; 加热时间在 125~138 min 功率保持 2 000 W 不变; 加热时间在 148~160 min 功率在 2 199 W 保持不变。加热 76~160 min, 加热温度从 785 ℃上升到 1 400 ℃, 温度升高速度约为 7.3 ℃/min, 升温速度较 110~114 min 有所提高, 从温度时间曲线上也可以观测到此过程样品温度升高较缓慢。当样品温度超过 1 400 ℃以上时观察到了“热失控”现象并且伴随着强烈的“打弧”, 此时样品温度在短短的 1~3 min, 便从 1 400 ℃上升到 1 500 ℃。整个试验过程还与没有放置辅助加热材料碳化硅而仅加热样品的条件进行了对比, 发现没有辅热材料时样品加热温度在 800 ℃以后升高得特别缓慢, 说明在较高温度下样品温度的升高有辅热材料的作用。在实际操作中, 或可以通过添加某些成分改善样品的吸波性能以对其加热特性加以改善。

图2 样品温度、加热时间、加热功率的关系曲线

2.2 微波场中 Mn-Zn 铁氧体压坯的加热机理

Mn-Zn 铁氧体属于软磁化合物, 是混合介质物质。当其处于微波场时可以快速吸收微波而被加热。微波加热的本质是微波与物质相互作用, 将微波能在物质内部转化为热能的过程。物质处在微波场中,

受到两种场的作用, 即电场和磁场。在电场作用下, 物质有两种能量损耗方式, 即电导损耗和介质损耗, 磁场作用下存在磁损耗。所以物质在微波场中存在 3 种损耗: 电阻型损耗、介质损耗、磁损耗。各种损耗与材料的特殊物理性能有关。材料电导率与电阻型损耗有关, 材料的电导率越大, 载流子引起的宏观电流(电场引起的电流和磁场引起的涡流)越大, 越有利于电磁能转化为热能。电极化与介质损耗有关(摩擦作用), 其主要机制是电偶极子的极化取向和极化位移。动态磁化过程与磁损耗有关, 其机制主要是磁畴转向, 磁畴壁位移和磁畴自然共振等。当材料处于微波场中, 有 3 种情况: 对于低介质损耗物质其为微波穿透型, 导体为微波反射型, 而高介质损耗物质或磁性化合物为微波吸收型。介质材料的特性处于绝缘体和导体之间, 其可以不同程度地吸收微波而被加热。混合介质物一般类似于介质, 只是其成分中各种物质对微波的吸收程度不同。Mn-Zn 铁氧体属于混合介质型磁性化合物, 在微波场中加热具有介质和磁性材料的特点, 即加热时微波与材料作用主要产生电阻型损耗、介质损耗和磁损耗, 这几种损耗转化为热能对材料进行加热。当 Mn-Zn 铁氧体的电阻率较大如功率铁氧体, 这时电阻率较大, 主要以介质损耗和磁损耗为主。如果 Mn-Zn 铁氧体的磁导率较高如高磁导率 Mn-Zn 铁氧体, 其电阻率一般较小, 也就是说其导电性较好, 这时材料在微波场中应该考虑电导损耗和磁损耗。Mn-Zn 铁氧体的介质损耗和磁损耗主要与介电常数和磁导率有关, 而这两个常数除了对电磁场的频率很敏感外, 在很大程度上受温度的影响。有研究表明, 所有铁氧体在一定临界温度下具有较小的介电常数(一般为 13~17), 且不依赖于频率, 但是当温度超过临界温度其介电常数剧增, 并且对频率的依赖性很高, 在一定频率和温度下介质损耗会呈现一峰值。同样, 材料的磁导率对温度也有强烈的依赖性, 特别是 Mn-Zn 铁氧体的磁导率在居里点附近会呈现第 2 个峰值, 之后剧烈下降, 也就是说, 在居里点附近呈现一磁损耗的峰值。由此分析可以看出, Mn-Zn 铁氧体处于微波场被加热其热量来源于介质损耗和磁损耗, 而这两种损耗在很大程度上受介电常数和磁导率的影响, 这两个常数对温度的敏感性和变化的复杂性导致了加热过程热量变化的复杂性, 这也正是从图 1 中显示的加热过程温度上升速度变化很大的主要原因。至于温度高于 1 400 ℃发生的“热失控”, 可能是因为高温下离子分布完全趋于混乱状态导致了某些性能的“突变”, 具体原因待进一步研究。

2.3 微波烧结 Mn-Zn 铁氧体的密度和组织形貌

下表所示为 Mn-Zn 铁氧体烧结前后样品密度的变化。

表 微波加热样品密度变化

样品名称	最高加热温度/ ℃	加热前样品密度/ (g/cm ³)	加热后样品密度/ (g/cm ³)
圆片样品	1 200	3.29	5.28
圆环样品1	1 200	2.92	4.20
圆环样品2	1 300	2.91	4.68
圆环样品3	1 400	2.92	4.92

从上表中看出, 样品密度随温度升高而增加, 对于圆环样品, 其密度从 1 200 ℃的 4.2 g/cm³ 变化为 1 400 ℃的 4.93 g/cm³; 圆片样品加热到 1 200 ℃的密度便可以达到 5.3 g/cm³。烧结温度对样品密度有很大影响, 而压坯的密度对烧结密度影响较小。通过扫描电镜观察样品形貌, 发现圆片样品在 1 200 ℃加热组织比较致密, 而圆环样品在此温度相对较疏松; 在 1 300~1 400 ℃烧结组织比较均匀, 1 500 ℃时, 有粗大晶粒出现, 整个组织不均匀。图 3、4 分别为圆片样品和圆环样品在 1 400 ℃烧结得到的扫描电镜形貌。可以看出, 整个组织致密、均匀。另外, 对所有压坯在烧结过程其烧结保温时间为零, 由此可以看出, Mn-Zn 铁氧体压坯在微波场可以实现快速烧结致密。

图 3 圆片样品在 1 400 ℃加热的扫描电镜形貌

图 4 圆环样品 1 400 ℃加热的扫描电镜形貌

2.4 微波烧结 Mn-Zn 铁氧体的结晶与致密化分析

对 Mn-Zn 铁氧体材料, 烧结将会对材料的性能起决定性影响, 其中烧结温度的选择尤为重要。合

适的烧结温度能保证得到致密的材料, 温度过低, 不能保证化学反应的完成, 过高则造成铁氧体的分解及某些离子(如锌离子)的挥发, 而这两种情况都不利于烧结过程“空泡”的消除, 从而很难得到致密样品。在常规烧结过程中, 该材料的结晶通常要经历几个典型阶段(图 5): ① 颗粒发生接触; ② 逐步形成烧结颈; ③ 随着烧结温度的提高或烧结时间的延长, 烧结颈面积逐渐扩大形成晶粒; ④ 随着物质的迁移与流动, 晶界在表面张力的作用下逐渐变得平直, 形成 120° 夹角晶界; ⑤ 随着烧结过程进行, 120° 夹角晶界逐渐变得平直; ⑥ 晶界发生流动, 晶粒长大。观察 1 200~1 400 ℃微波烧结样品的扫描电镜形貌(图 3、4)也可以发现, 在 1 400 ℃烧结形成了致密、均匀的组织, 且晶界平直, 许多晶界的夹角近似于 120°, 样品的结晶状况良好。对比图 3、4, 图 3 的圆片样品的结晶状况优于图 4 的圆环样品。在以上所有烧结试验中, 样品的烧结保温时间均为零, 说明 Mn-Zn 铁氧体压坯在微波场烧结比较容易实现致密化, 可以实现快速烧结致密。

图 5 烧结过程的典型结晶过程示意图

3 结论

(1) Mn-Zn 铁氧体粉末压坯在微波场中加热速度变化较为复杂, 在不同温度段升温速度不同; 刚开始加热速度较快, 之后逐渐下降。

(2) 在微波场中加热 Mn-Zn 铁氧体粉末压坯, 其热量主要来源于介质损耗和磁损耗, 而这两种损耗在很大程度上受介电常数和磁导率的影响, 这两个常数对温度的敏感性和变化的复杂性导致了加热过程热量变化的复杂性, 这也正是加热过程温度上升速度变化很大的主要原因。

(3) Mn-Zn 铁氧体粉末压坯在微波场中加热可以实现快速烧结致密, 温度对密度的影响较大, 在 1 300~1 400 ℃可以获得致密、均匀的组织。

参 考 文 献

- [1] 都有为. 铁氧体[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996.
- DU Youwei. Ferrites[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1996.
- [2] PRAVEENA K, SADHANA K, MURTHY S R. Elastic behaviour of microwave hydrothermally synthesized nanocrystalline $Mn_{1-x}Zn_x$ ferrites[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 1096-1103.
- [3] 易健宏, 唐新文, 罗述东, 等. 微波烧结技术的进展及展望[J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(6): 351-354.
- YI Jianhong, TANG Xinwen, LUO Shudong, et al. Development and trend of microwave sintering technology[J]. Powder Metallurgy Technology, 2003, 21(6): 351-354.
- [4] 王强. 铁氧体磁性材料烧结技术[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(4): 5-8.
- WANG Qiang. The sintering technologies on ferrite magnetic materials[J]. China Ceramics, 2010, 46(4): 5-8.
- [5] 李俊, 冷观武, 文俊翔, 等. 微波烧结 Ni-Zn 铁氧体软磁材料的初步研究[J]. 磁性材料及器件, 2004, 35(2): 30-31.
- LI Jun, LENG Guanwu, WEN Junxiang, et al. Study of microwave sintered high-permeability Mn-Zn ferrite materials[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2004, 35(2): 30-31.
- [6] GHASEMI A, HOSSIENPOUR A, MORISAKO A, et al. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites[J]. Materials and Design, 2008, 29: 112-117.
- [7] MUSIC B, DROFENIK M, VENTURINI P, et al. Electromagnetic wave absorption by an organic resin solution based on ferrite particles with a spinel crystal structure[J]. Ceramics International, 2012, 38: 2693-2699.
- [8] 蒋涵涵, 王占勇, 金鸣林, 等. 利用微波烧结方法制备锶铁氧体永磁材料的研究[J]. 电子器件, 2011, 34(2): 129-131.
- JIANG Hanhan, WANG Zhanyong, JIN Minglin, et al. Study on microwave sintering of strontium ferrite permanent magnetic materials[J]. Chinese Journal of Electron Devices, 2011, 34(2): 129-131.
- [9] PENCHALREDDY M, MADHURI W, VENKATARAMANA M, et al. Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of NiCuZn and MgCuZn ferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322: 2819-2823.
- [10] ADRIANA M G, MIRABEL C R, CHRISTINE C D. Dependence of microwave absorption properties on ferrite volume fraction in MnZn ferrite/rubber radar absorbing materials[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323: 2782-2785.
- [11] TAKAYAMA S, SAITO Y, SATO M, et al. Sintering behavior of metal powder involving microwave-enhanced chemical reaction[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45: 1816-1822.
- [12] TSAKALOUDI V, PAPAZOGLU E, ZASPALIS V T. Microwave firing of MnZn-ferrites[J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 106: 289-294.

作者简介: 易健宏, 1965 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为特种粉末冶金材料及制备技术。

E-mail: yijianhong2004@yahoo.com.cn