文章编号:1004-2474(2017)01-0077-04

掺杂 Bi₂O₃-Al₂O₃ 对 NiZn 铁氧体耐热冲击性能的影响

王 永¹,章庆科²,贾利军¹,张怀武¹,李德船¹

(1. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室,四川成都 610054;2. 成都产品质量检验研究院有限责任公司,四川成都 610000) 摘 要:研究了在 NiZn 铁氧体中复合添加 Bi₂O₃-Al₂O₃ 对 NiZn 铁氧体机械强度和耐热冲击性能的影响,并 利用 X 线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)等对 NiZn 铁氧体样品的显微结构和电磁性能进行表征分析。实 验结果表明,采用传统陶瓷制备工艺,复合添加 0. 6%Bi₂O₃+1. 2%Al₂O₃(质量分数)能够明显地改善 NiZn 铁氧体 的显微结构,机械强度达到 150 MPa,热冲击完好率达到 95%,同时还具备了较良好的电磁性能。

关键词:NiZn铁氧体;Bi2O3-Al2O3 添加;电磁性能;机械强度;耐热冲击性能

中图分类号:TN61;TM27 文献标识码:A

Influences of Bi₂O₃-Al₂O₃Addition on the Thermal Shock performance of NiZn Ferrites

WANG Yong¹, ZHANG Qingke², JIA Lijun¹, ZHANG Huaiwu¹, LI Dechuan¹

(1. State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;
 2. Chengdu Institute of Product Quality Inspection Co., Ltd, Chengdu 610000, China)

Abstract: The influence of compound adding $Bi_2 O_3$ -Al₂ O_3 to the NiZn ferrite on the mechanical strength and heat shock performance was investigated in this paper. The micro structure and electromagnetic properties of NiZn ferrite were represented and analyzed by using XRD and SEM. The experimental results indicate that adding $0.6\% Bi_2 O_3 + 1.2\% Al_2 O_3$ can obviously improve the microstructure of NiZn ferrite and electromagnetic properties. The mechanical strength reaches to 150 MPa. The availability of NiZn ferrite is up to 95% after the thermal shock Meanwhile it has good electromagnetic properties.

Key words: NiZn ferrite; $Bi_2 O_3$ -Al $_2 O_3$ addition; magnetic properties; mechanical strength; therrmal shock performance

0 引言

随着信息技术和电子产品数字化的进步,元器件逐渐向小型化、片式化和表面贴装化的方向发展^[1-2]。NiZn铁氧体是电子工业的基础动能材料,适用于制成各种表面贴装用的元器件^[3-4]。表面贴装元件在安装和焊接的过程中,要求具有较高的机械强度以便能承受一定压力,还必须能够承受焊接材料瞬间达到高温所产生的热冲击,因此,NiZn铁氧体的耐热冲击能力和机械强度是今后的重要研究方向。Bi₂O₃是公认的能够降低 NiZn 铁氧体烧结温度的添加剂^[5-7],适宜添加 Bi₂O₃ 还能促进 NiZn 铁氧体晶粒的生长,但 NiZn 铁氧体的品质因数和截止频率会随之下降;Al₂O₃ 的添加会影响 NiZn 铁氧体的起始磁导率的提高,但品质因数和截止频率则显著提高,高频性能得以改善^[8]。采用 Bi₂O₃-Al₂O₃ 复合掺杂,能在兼顾降低烧结温度和改善电磁性能的前提

下,研究其对机械强度和耐热冲击性能的影响。

1 实验

以分析纯 Fe₂O₃、NiO、ZnO、CuO 为原料,按照化 学式(NiO)_{0.18} (ZnO)_{0.27} (CuO)_{0.06} (Fe₂O₃)_{0.49} 进行配 料,一次球磨 6 h 后将料烘干,在烧结炉中于1 000 ℃ 预烧,加入x%Bi₂O₃+2x%Al₂O₃(x=0,0.1,0.2,…, 0.7,质量分数)后二次球磨 12 h,烘干后加入 8%~ 10%的聚乙烯醇粘合剂造粒,压成 3 g 的环形坯体用 来测量 NiZn 铁氧体的电磁性质,2.5 g的圆形片状样 品和 6 g 的条形样品用来测量 NiZn 铁氧体的耐热冲 击性 能 和 机 械 强 度。最 后 在 烧 结 炉 中 分 别 于 1 050 ℃、1 075 ℃、1 100 ℃、1 125 ℃和1 150 ℃下烧 结 3 h,随炉自然冷却至常温最终可用来测试样品。

用扫描电镜(SEM)和 X 线衍射(XRD)仪对所 得烧结样品进行微观结构分析和物相分析;用安捷 伦 4285 多频 LCR 测试仪测出样品在 100 kHz 下的

收稿日期:2016-04-19

基金项目:国家自然基金资助项目(51572041);四川省科技计划基金资助项目(2016GZ0245, 2016GZ0261)

作者简介: 王永(1992-), 男, 安徽亳州人, 硕士生, 主要从事耐热冲击 NiZn 铁氧体材料的研究。通信作者: 贾利军(1970-), 教授, 主要从事 电子材料和器件的制备与应用的研究。E-mail: 100679877@qq. com。

L、R值,计算出起始磁导率和磁损耗因子;用岩崎 B-H Analyser SY-8232 仪器测试样品在外加磁场 1200 A/m、1 kHz下的饱和磁感应强度;使用光学 显微镜观察样品热冲击断裂情况;机械强度用美斯特 工业系统有限公司微机控制电子万能试验机测得。

2 实验结果及分析

2.1 成相结构

图 1 为不同 Bi₂O₃-Al₂O₃ 复合掺杂含量下 NiZn 铁氧体的 XRD 谱。由图可知,在不同浓度掺杂下制 备得到的 NiZn 铁氧体 XRD 图均为典型的尖晶石谱, 几乎无任何杂相产生,说明 Bi₂O₃-Al₂O₃ 掺杂并未改 变 NiZn 铁氧体的成相结构,在不同的复合掺杂量下 制得的样品均为 NiZn 尖晶石软磁铁氧体。



图 1 不同 Bi₂O₃-Al₂O₃ 复合掺杂含量下 NiZn 铁氧体的 XRD 谱

2.2 显微结构

图 2 为 x=0.6 时,不同烧结温度下 NiZn 铁氧体的 SEM 图片。由图可知,烧结温度上升到 1 125 ℃前,晶粒尺寸不断变大,均匀性不断得到改善,晶界变得更明显,且气孔较少;烧结温度继续上升时,晶粒出现二次生长现象,均匀性变差,晶界模糊,气孔率增加。



图 2 x=0.6 时不同烧结温度下 NiZn 铁氧体的 SEM 图片

图 3 是烧结温度为 1 125 ℃时,不同掺杂含量 下的 NiZn 铁氧体样品 SEM 图片。由图可知,随着 复合掺杂比例的增加,晶粒尺寸明显变大,均匀性变 好,晶界变得清晰平直,气孔率较低。当 Bi₂O₃ 和 Al₂O₃ 复合掺杂比例过高时则取得相反的效果,晶 粒尺寸非常不均匀,一些微小颗粒遗留在晶界,晶界 也变得不清晰,显微结构明显变差。



图 3 烧结温度为 1 125 ℃时,不同掺杂含量下的 NiZn 铁氧体样品 SEM 图片

2.3 电磁性质

图 4 为不同浓度的 Bi₂O₃-Al₂O₃ 在不同烧结温 度下的初始磁导率 (μ_i)、饱和磁感应强度(B_s)和磁损 耗的变化图。由图 4(a)可知, μ_i 随着 Bi₂O₃-Al₂O₃ 复 合添加含量的增加而逐渐增大,到 0.6%Bi+1.2%Al 时 μ_i 开始停止增大。由图 2 可知,当 Bi₂O₃-Al₂O₃ 复 合掺杂量较低时,低熔点的 Bi₂O₂ 首先熔化变成液态 促进烧结,晶粒开始长大,气孔较少,均匀性不断改善 (见图 3(a)~(c)),因此,在这个阶段 NiZn 铁氧体的 现显著的晶粒异常生长现象,晶粒尺寸变得不均匀, 晶界变得模糊,晶粒上气孔数量增加(见图 3(d)),这 些都会导致 NiZn 铁氧体的 μi 下降。由图 4(b)可知, B。随着复合掺杂含量的增加而增加,在 0.5% Bi+ 1.0% Al 和 0.6% Bi+1.2% Al 之间可达到最大值(为 430 mT),然后 B_s 开始下降。软磁材料的 μi 的预期 影响因素的关系^[6]为

$$\mu_{\rm i} \propto \frac{M_{\rm s}^{\ 2} D_{\rm m}}{(aK + b\lambda\sigma)\beta^{\frac{1}{3}}} \tag{1}$$

式中: β 为杂质体积浓度; σ 为内应力; λ 为磁致伸缩 系数;K为磁晶各向异性常数; D_m 为平均晶粒尺 寸; M_s 为饱和磁化强度,与 B_s 成正比。这其中以 M_s 对 μ_i 的影响最大。由式(1)可知, μ_i 与 B_s 的平 方成正比,这解释了 μ_i 和 B_s 变化趋势相似的原因。



图 4 不同浓度 Bi₂O₃-Al₂O₃ 在不同烧结温度下的 μ_i、B_s 和磁损耗的变化图

由图 4(c)可知,随着复合掺杂量的增加,NiZn 铁 氧体的磁损耗短暂增加后又开始下降。这是因为烧 结过程中产生了 Fe^{2+} ,电子在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间易发 生交换,激活能很低,造成 NiZn 铁氧体电阻率 ρ 很 低,故而磁损耗增加;随着复合掺杂量的增加,Al³⁺含 量的增加有效抑制了 Fe^{2+} 的产生,因此磁损耗变小^[6]。

2.4 耐热冲击性能

本实验中材料的热冲击性能通过两方面来研 究,即

1)通过光学显微镜观察热冲击后片状样品的断裂情况。

2)通过比较热冲击前、后条状样品的机械强度 的变化获知。通常热冲击性能越好,经过热冲击后样 品的结构受到的破坏较小,相应地其机械强度就会保 持一个较大的值。机械强度通过测量条状样品的三 点弯曲强度获得^[9]。为保证研究的准确性,应选取热 冲击后结构完好的样品,重新测量其电磁性,并与热 冲击前进行比较,本实验选取电磁性较好的烧结温度 为1125℃的样品进行耐热冲击性能的测试。

在 400 ℃焊锡条件下,将圆形片状样品垂直焊 锡液面完全浸没在焊锡中,维持 3 s 取出,待自然冷 却后,观察样品断裂情况^[9]。由于样品的耐热冲击 测试结果离散性很大,故要求每组热冲击试样为 20 个圆形片状样品。样品热冲击结果可能有断裂和完 好两种结果。断裂是指在热冲击后直接断裂或只需 轻微的外力就可碎裂;完好是指热冲击后结构完好, 无粗细裂纹。实验结果如图 5 所示。



由图 5 可知, NiZn 铁氧体在复合添加 Bi_2O_3 + Al_2O_3 及热冲击后结构保持完好, NiZn 铁氧体样品的 比例越来越高, 到达 0. 6% Bi_2O_3 + 1. 2% Al_2O_3 时比 例最高, 达到 95%, 说明此掺杂含量下 NiZn 铁氧体 的耐热冲击效果最好。然后随着掺杂浓度变大, 耐热 冲击性能有所下降。通过直接观察法无法观测到热 冲击样品内部的裂纹情况, 也无从知晓热冲击后其电 磁性能的变化情况, 因此有其不足之处, 需要通过补 充实验来系统、全面地衡量材料的热冲击性能。

图 6 为热冲击前、后 NiZn 铁氧体机械强度和电 磁性质随掺杂浓度的变化图。由图 6(a)可知,热冲击 前机械强度随着掺杂浓度的增加先变大再变小,而热 冲击后机械强度值则逐渐增大,说明 Bi₂O₃和 Al₂O₃ 的复合掺杂极大地改善了 NiZn 铁氧体的耐热冲击性 能;图 6(b)表明热冲击对 NiZn 铁氧体的起始磁导率 无明显影响,也说明热冲击未改变 NiZn 铁氧体的显 微结构;由图 6(c)可知,热冲击增加了 NiZn 铁氧体的显 微结构;由图 6(c)可知,热冲击增加了 NiZn 铁氧体的 磁损耗,且耐热冲击性能越好,磁损耗的增加量就越 小,这说明增加的磁损耗是由于热冲击导致 NiZn 铁 氧体结构遭到破坏而产生的。改善 NiZn 铁氧体的显 微结构是 Bi₂O₃-Al₂O₃复合添加能够提高 NiZn 铁氧 体的耐热冲击性能的关键。图 3(a)~(c)中,Bi₂O₃-Al₂O₃的加入首先促进了晶粒的生长,晶粒尺寸太小 不利于晶粒间的结合,对机械强度的提高不利,根据 式(1)还可知会降低材料的起始磁导率;晶粒尺寸也 不是越大越好,适当减小晶粒尺寸能增加晶界的数 量,增大晶粒间的结合力,也为热冲击裂纹的延伸应 力提供了更多的缓冲通道,有利于提高耐热冲击能 力,因此,耐热冲击性最好的点出现在 *x*=0.5~0.6, 而不是晶粒更大的 *x*=0.7 时;由图 3 还可知,图 3(b)、(c)晶粒尺寸相差不大,但均匀性的差异导致了 耐热冲击性能的巨大差异;另外,气孔的存在导致材 料内部的应力过于集中^[10],在热冲击过程中很有可 能汇入到热应力中导致热冲击裂纹的产生,因此,低 气孔率有助于提高耐热冲击能力。



性质随掺杂浓度的变化图

3 结论

采用传统陶瓷工艺制备了高性能 NiZn 铁氧体,研究了 Bi₂O₃和 Al₂O₃复合掺杂对其电磁性质、

机械强度和耐热冲击性能的影响。晶粒一定程度的 细化、均匀化,降低气孔率和增厚晶界能够实现 NiZn 铁氧体机械性质和电磁性质的优化。

1) 掺杂量适量增加能够改善 NiZn 铁氧体的电磁 性质。当添加 0.6% Bi_2O_3 +1.2% Al_2O_3 时电磁性能达 到最佳。起始磁导率达到 650,饱和磁感应强度达到 420 mT,相对损耗因子降低到 150×10^{-6} 以下。

2) Bi_2O_3 和 Al_2O_3 复合添加提高了 NiZn 铁氧体的 机 械 强 度,改 善 了 耐 热 冲 击 性 能。添 加 0.6% Bi_2O_3 +1.2% Al_2O_3 时 NiZn 铁氧体在 400 ℃热冲击完好率达到 95%以上,热冲击后的机械强度 (120 MPa)能达到热冲击前(145 MPa)的 80%;起始磁导率、相对损耗因子在热冲击前、后的变化也不大。

参考文献:

- [1] 王阔,刘毅. 一种表面贴装式集成封装射频器件测试技术研究[J]. 电子科学技术,2015(4):482-485.
 WANG Kuo,LIU Yi. Research on the test technology of SMT integrated packaged RF devices[J]. Electronic Science and Technology,2015(4):482-485.
- [2] 严晓林.电子产品制造工艺[M].北京:北京理工大学 出版社,2015.
- [3] 赵占奎.高性能软磁材料的研究进展[J].长春工业大 学学报,2012,33(5):521-528.
 ZHAO Zhankui, Progress in research of high performance soft magnetic materials[J]. Journal of Changchun University of Technology,2012,33(5):521-528.
- [4] 金宇龙. 微波铁氧体材料的现状与发展[J]. 无机盐工业,2011,43(7):9-12.
 JIN Yulong. Status and progress on microwave ferrite materials[J]. Inorganic Chemicals Industry,2011,43(7):9-12.
- [5] 李强,李元勛. Bi₂O₃ 掺杂对 NiCuZn 铁氧体材料磁性 能的影响[J]. 磁性材料及器件,2014(1):60-62.
 LI Qiang,LI Yuanxun. The influences of Bi₂O₃ doping on the magnetic properties of NiCuZn ferrite materials[J].
 Journal of Magnetic Materials and Devices 2014(1):60-62.
- [6] 黄建新.各种添加剂对 NiZn 铁氧体性能的影响[J].磁性材料及器件,2011,(4):70-72.
 HUANG Jianxin. Effects of additives on the properties of NiZn ferrites[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2011(4):70-72.
- [7] ZhANG Suna, JIA Lijun. Influences of calcination temperature on densification and magnetic properties of Bimodified NiCuZn ferrites [J]. IEEE Transaction on Magnetics, 2013, 49(7): 4284-4286
- [8] 陈康. 耐热冲击镍锌功率铁氧体材料的研究[D]. 成都:电子科技大学,2014.
- [9] 聂敏.耐热冲击高 B_s NiZn 铁氧体材料 TN35H[J].磁 性材料及器件,2013(4):44-46. NIE Min. Thermal shock resistant and high B_s NiZn ferrite material TN35H[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2013(4):44-46.
- [10] 李海鑫.高性能耐热冲击镍锌功率铁氧体材料的研究 [D].成都:电子科技大学,2015.