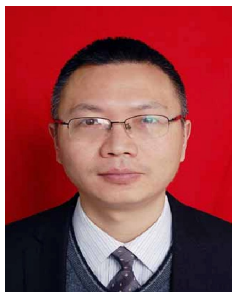


Ca 永磁铁氧体的组成及微观结构与磁性研究

王自敏^{1,2}, 邓志刚²

(1. 宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644003)

(2. 自贡江阳磁材有限责任公司, 四川 自贡 643200)



王自敏

摘要: 用陶瓷工艺制备了 Ca 永磁铁氧体, 用永磁铁氧体测量仪、振动样品磁强计、X 射线衍射仪、EDS 以及扫描电子显微镜等设备仪器对 Ca 永磁铁氧体的物相、磁性能及断面形貌等进行了分析; 探讨了 Ca 永磁铁氧体微观结构、主、辅配方及取向磁场等对磁性能的影响。实验表明: 微量元素 Ba 的添加在一定程度上能够抑制晶粒生长, 同时更有利于 Ca 永磁铁氧体晶粒的均匀生长及取向度 f 的改善, 从而明显改善了产品的磁性能, 矩形比 (H_k/H_{CJ}) 从 89% 提高到 96%, M^* 值提高 2.6%, 达到 6200 以上; 对 $\text{Ca}_{0.98-x}\text{La}_x\text{Ba}_{0.02}\text{Fe}_{10.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19-\delta}$, $x=0.3$ 时的预烧料细粉碎时, 添加 0.2% 的 H_3BO_3 、0.4% 的 SiO_2 , 研磨之后的料浆在 1150 kA/m, 即约 3 倍 H_{CJ} 的磁场下成型更有利于 Ca 永磁铁氧体磁参数的改善, Ca 永磁铁氧体产品的典型磁参数: B_r 为 452 mT, H_{CJ} 为 402 kA/m。

关键词: Ca 系永磁铁氧体; 矩形比; 磁性能; 固相反应

中图分类号: TM273 **文献标识码:** B **文章编号:** 1674-3962(2016)09-0713-05

Study on Components of Ca Permanent Magnets and Their Microstructures and Magnetic Properties

WANG Zimin¹, DENG Zhigang²

(1. Yibin Vocational and Technical College, Yibin 644003, China)

(2. Zigong Joint-Mag Co., Ltd, Zigong 643200, China)

Abstract: The researchers prepared Ca permanent magnets by ceramics, then tested the products by the permanent ferrite meters and the vibrating sample magnetometer, etc. and observed the sample fracture surface by X-ray diffraction devices, EDS and SEM, finally, analyzed the phase of the samples, magnetic properties and fracture morphology and also discussed the effects on the magnetic properties of the products concerning the microstructure, the main and auxiliary recipe and the orientation of the magnetic field. Experimental results show that the addition of Ba inhabits the grain growth and benefits the uniform grains of Ca ferrite and the orientation f . Hence the magnetic properties are significantly improved. The squareness ratio (H_k/H_{CJ}) increases from 89% to 96%, and M^* by 2.6%, reaching more than 6200. For $\text{Ca}_{0.98-x}\text{La}_x\text{Ba}_{0.02}\text{Fe}_{10.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19-\delta}$, when 0.2% H_3BO_3 and 0.4% SiO_2 ($x=0.3$) are added into the grinding materials at 1150 kA/m, i. e. molded at 3 times H_{CJ} magnetic field, it is more conducive to the parameter improvement of the Ca permanent magnets. The typical parameters of Ca permanent magnets are 452 mT for B_r and 402 kA/m for H_{CJ} .

Key words: Ca permanent magnetic ferrite; squareness; magnetic properties; solid phase reaction.

1 前言

近年来, 在电子信息、自动化设备、汽车用电装部件、电气设备等领域, 低碳、环保与节能的电子元器件,

逐渐向小型化、轻量化以及高效率化方向发展, 因此要求永磁铁氧体产品在保持高 B_r (剩余磁感应强度) 的同时, 应具有高的矫顽力 H_{CJ} 以及高的矩形比 H_k/H_{CJ} 。改善永磁铁氧体材料磁性能的常用方法主要有离子取代改性及显微结构的优化控制等。由于稀土族离子中 La^{3+} 的半径 (1.22 Å) 与 Sr^{2+} (1.32 Å) 相近, 具有较大的固溶度, Sr^{2+} 和 La^{3+} 同时存在于 A 位 (八面体位) 时, 可以得到单一、稳定的磁铅石晶体结构^[1], $\text{Li}^{[2]}$ 用 Ca-La-Co 复合取代 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 之后发现, 磁体仍具有单一的 M 相, 进一步的研究发现,

收稿日期: 2015-12-08

基金项目: 四川省重大科技成果转化科研项目 (2013GC010)

第一作者: 王自敏, 男, 1972 年生, 副教授,

Email: z197000@163.com

DOI: DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.09.10

Ca-La-Co 铁氧体的各向异性磁场 H_A 比 Sr-La-Co 铁氧体的高,但其矩形比(H_k/H_{CJ})较低,产品易退磁,难以有效应用于电动机等领域^[3],针对存在的问题,对 Ca 永磁铁氧体组成及微观结构等对磁性能的影响展开了研究。

2 实验

按 $\text{Ca}_{0.98-x}\text{La}_x\text{Ba}_{0.02}\text{Fe}_{10.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19-\delta}$, $x=0.3$, 采用湿法工艺将其均匀混合之后,在空气中、1310 °C 温度下预烧 1 h。将块状预烧反应物破碎成 2 μm 的预烧料粉末;然后在微细粉碎时,按质量分数计添加 0.2% 的 H_3BO_3 , 0.4% 的 SiO_2 并研磨至 $(0.80\pm0.02)\mu\text{m}$ 时出料^[4]。出料后控制料浆含水率为 $(36\pm1)\%$ 并在 $(1\ 150\pm10)\text{ kA/m}$ 的磁场下,压制成 $\varphi 30\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 的坯体,其生坯密度控制为 $(3.1\pm0.1)\text{ g/cm}^3$,将该坯体置于窑炉中于空气条件下升温至 1 195 °C 时,进行保温 2 h 的烧结。

做了主成分为 $\text{Ca}_{0.68}\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.02}\text{Fe}_{10.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19-\delta}$ (下称有 Ba) 与 $\text{Ca}_{0.68}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{10.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19-\delta}$ (下称无 Ba) 的对比试验,不同成型充磁磁场、不同 H_3BO_3 、 SiO_2 添加量的对比试验,以及主成分中 La-Co 不同取代量的对比试验。

用永磁铁氧体测量仪 (NIM-2000F)、振动样品磁强计 (VSM, Lakeshore 7404)、X 射线衍射仪 (X'Pert PRO 型)、EDS (HitachiS-570) 以及扫描电子显微镜 (JEOL JSM-6490LV) 分析样品的物相、磁性能及断面形貌,用浮力法测样品的密度 ρ ,用 $M^*=B_r+H_{CJ}/3$ 表征材料的综合磁特性(磁参数按 CGS 单位制计算)^[5]。

3 结果与讨论

3.1 显微结构与磁性

图 1 给出了在适量 H_3BO_3 (0.2%)、 SiO_2 (0.4%) 的作用下,有 Ba 与无 Ba 磁体样品断面的 SEM 照片。

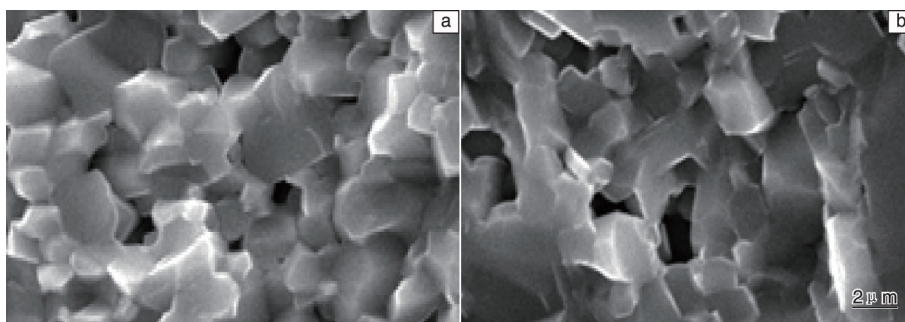


图 1 样品断面的 SEM 照片: (a) 有 Ba, (b) 无 Ba

Fig. 1 SEM images of sample fracture surface: (a) with Ba, (b) without Ba

有 Ba 样品(图 1a)晶体为相对较明显的片状结构,晶粒大小相对较均匀,晶粒边界清晰;无 Ba 样品(图 1b)为不明显的片状晶体结构,晶粒均匀性较差,部分晶界较模糊,局部晶界熔融,存在大气孔及异常晶粒生长现象。

表 1 给出了烧结样品中晶粒尺寸分布的统计数据,样品 a 的平均晶粒尺寸 $D(1.62\mu\text{m})$ 小于样品 b 的平均晶粒尺寸 $(2.28\mu\text{m})$,进一步考察大于 1 μm (永磁铁氧体单畴临界尺寸 $D_{\text{cri}}=1$) 的晶粒所占的比例,发现样品 b 中大于 1 μm 的晶粒所占比例明显高于样品 a。说明在适量 H_3BO_3 (0.2%)、 SiO_2 (0.4%) 的作用下,微量 Ba 元素的添加在一定程度上可抑制晶粒生长,同时更有利于 Ca 铁氧体晶粒的均匀生长。

表 1 烧结样品晶粒尺寸分布 (单位/ μm)

Table 1 Disribution of grains size about sintered samples (Unit/ μm)

Sample	<0.5	0.5 ~ 1	1 ~ 1.5	1.5 ~ 2	>2	D_{ave}
a	4%	40%	32%	18%	6%	1.62
b	6%	18%	22%	36%	18%	2.28

图 2 给出了微细粉碎阶段,有 Ba、无 Ba 样品晶粒边界与晶粒内部 Si 元素含量的波动情况。由 EDS 分析可知,有 Ba 样品晶界处 Si 元素的分布相对较均匀;无 Ba 样品晶界处明显存在 Si 元素分布不均匀的现象。这可能是由于 1000 °C 附近 BaO 与 SiO_2 发生反应生成 BaSi_2O_5 ($t\leq 995\text{ }^\circ\text{C}$),在较高温度时 ($t>1000\text{ }^\circ\text{C}$) 形成的液相玻璃态^[6],促进了 Si^{4+} 的流动。这种液相玻璃态可促进 Ca 永磁铁氧体产品的液相烧结,对晶粒的生长有明显的促进作用,而富集于晶界的 Si^{4+} 在一定程度上能阻止晶粒的过分生长,细化晶粒^[7],即晶界处 Si 含量与晶粒的生长关系十分密切,不均匀的 Si 含量,将直接导致晶粒的不均匀性生长。

在晶粒内部,有 Ba、无 Ba 样品的 Si 含量相对稳定,且晶粒内的 Si 含量趋近于 0。说明 Si 离子未明显进入晶格内发生离子取代。

图 3 给出了有 Ba、无 Ba 磁体样品的 XRD 谱,与标准谱基本一致,均为 M 相磁铅石结构,这说明 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、

Co^{2+} 已经进入磁铅石晶格,没有形成异相^[8]。按六角晶系晶面间距公式^[9]计算 Ca 系永磁铁氧体晶格常数 a 和 c , 结果见表 2 所示。可以看出, 由于 Ba (0.135 nm) 离子半径比 Ca 离子 (0.099 nm) 半径大, Ba 置换 Ca 之后, 增大了晶格常数 a 、 c , 促进了六角片状晶粒结构的形成。

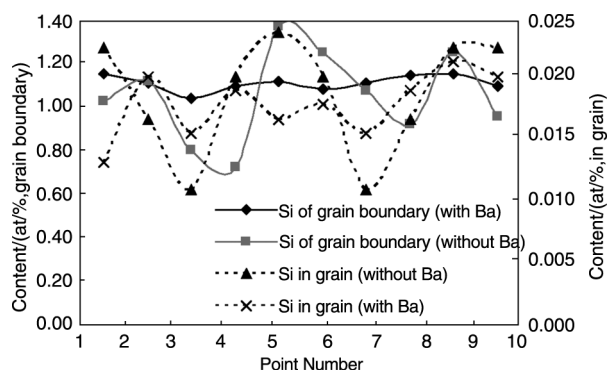


图2 有、无 Ba 样品 Si 元素含量波动曲线, 实线-晶界处 Si 含量; 虚线-晶粒内 Si 含量

Fig. 2 Fluctuation curves of Si contents with and without Ba, full curve represents Si contents of grain boundary; dotted curve represents Si contents in grain

表2 Ba 的添加对 M 型六角晶系铁氧体点阵常数及磁性能的影响

Table 2 The effects of adding Ba on lattice constant and the magnetic property of M-type hexagonal ferrite

Sample	a/nm	c/nm	c/a	B_r/mT	$H_{CB}/\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	$H_{CJ}/\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	H_K/H_{CJ}	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	M^*
WithBa	0.5887	2.3185	3.9383	452	328	402	96%	5.10	6203.42
Without Ba	0.5875	2.3041	3.9219	440	315	395	89%	4.90	6054.10

从表 2 中可以看出, 与无 Ba 样品相比, 主配方中有 Ba 样品的磁性能得到了明显的改善。矩形比 (H_K/H_{CJ}) 从 89% 提高到 96%, M^* 值提高了 2.6%, 达到 6200 以上, M^* 值的改善主要是因为 B_r 与 H_{CJ} 的改善。从公式^[10] (2)~(5) 可以看出, 晶粒尺寸对 H_{CJ} 的影响很大, 含 Ba 样品由于微量 Ba 元素的添加促进了晶粒的均匀生长, 如表 1 所示, 其产品的 H_{CJ} 明显得到了改善。

$$H_{CJ} \propto C_f f \quad (2)$$

$$C_t = C_s + C_m \quad (3)$$

$$C_s = f_c \cdot h_{CJ} \quad (D < D_{\text{cri}}, h_{CJ} = 1) \quad (4)$$

$$C_m = f_d \cdot h_{CJ} \quad (D < D_{\text{cri}}, h_{CJ} = D/D^{1.08}) \quad (5)$$

式中 C_t 为晶粒尺寸变化对 H_{CJ} 的影响参数, f 为取向度。 C_s 、 C_m 分别为单畴晶粒、多畴颗粒的矫顽力, f_c 、 f_d 分别为单畴、多畴晶粒所占体积比, h_{CJ} 为相对矫顽力, D 为产品晶粒尺寸, D_{cri} 为单畴临界晶粒尺寸。

公式(6) 给出了 B_r 的影响因素:

$$B_r = 4\pi\sigma_s\rho f \quad (6)$$

式中 f 的含义同前, σ_s 为比饱和磁化强度, ρ 为磁体

根据公式 (1) 可计算烧结磁体样品的取向度 f , 有 Ba 与无 Ba 样品 f 分别为 95.4% 和 93.7%, 说明适量 Ba 元素的添加能提高烧结样品的取向度。

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \quad (1)$$

$$\text{式中, } p = \frac{\sum I_{(001)}}{\sum I_{(hkl)}}, p_0 = \frac{\sum I_{0(001)}}{\sum I_{0(hkl)}}.$$

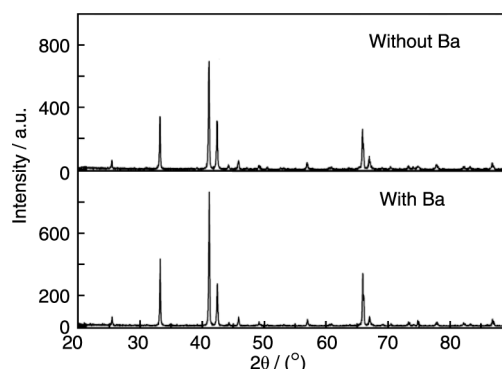


图3 有 Ba, 无 Ba 样品磁体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the magnet with Ba and without Ba

密度。

从公式 (6) 可以看出, 产品致密度、取向度对 B_r 的影响很大, 有 Ba 样品的 ρ 优于无 Ba 样品, 这主要是因为形成液相玻璃态的 BaSi_2O_5 ($t > 1000^\circ\text{C}$) 促进了产品的液相烧结, 从而提高了产品的致密度; 另一方面, 有 Ba 样品的片状晶粒结构较明显, 而片状晶粒结构越明显的永磁铁氧体, 其料浆在湿压磁场成型时, 越有利于取向度的改善, 如表 2 所示, 其产品的 B_r 明显得到了改善。

H_K/H_{CJ} 的改善主要是因为微量 Ba, Si 等元素的添加使得晶粒尺寸分布更窄所致。

3.2 主配方与磁性

图 4 给出了 $\text{Ca}_{0.98-x}\text{La}_x\text{Ba}_{0.02}\text{Fe}_{10.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19-\delta}$ 铁氧体不同取代量 x 对 σ_s 、 H_{CJ} 的影响。

随取代量的增加, σ_s 、 H_{CJ} 逐渐增加, 尤其是在 $x = 0.3$ 时, σ_s 、 H_{CJ} 得以改善的效果较明显。 σ_s 的改善主要是由于 La^{3+} 的 4f 电子轨道和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的 3d 电子轨道发生交换耦合作用, 从而扩大了铁氧体自旋向上的磁矩与自旋向下的磁矩之差所致^[11]; 另一方面, 由于

La^{3+} 的离子半径比 Ca^{2+} 的离子半径小, 故 La^{3+} 置换 Ca^{2+} 会使 $2b$ 位的三角双锥更加稳定, 从而进一步改善了 σ_s 。 H_{CJ} 的改善主要是由于 Co^{2+} 具有强的各向异性常数 (比 Fe^{3+} 大两个数量级), 其强的各向异性场可大大提高 M 型六角铁氧体材料的各向异性, 而永磁铁氧体的 $H_{\text{CJ}} \propto H_{\text{A}}$ (磁晶各向异性场)。当 $x > 0.3$ 时, 随取代量 x 的进一步增加, σ_s 逐渐下降, H_{CJ} 进一步增加, 但增加趋势变缓, 当取代量 x 过多时, σ_s 、 H_{CJ} 均下降, 这主要是因磁体中非磁性相逐渐增加所致。

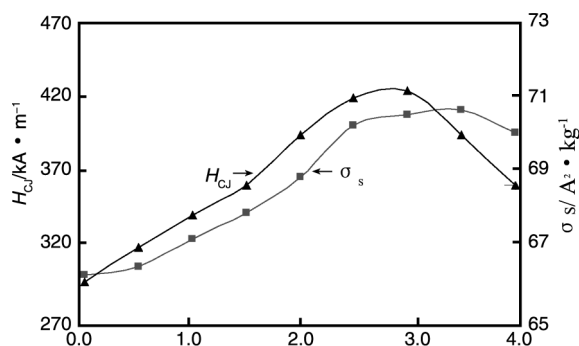


图 4 Ca 永磁铁氧体取代量 x 对性能的影响

Fig. 4 The effects of substitution x on properties of Ca permanent magnets

3.3 辅料与磁性

图 5 给出了 Ca 铁氧体预烧料微细粉碎时 H_3BO_3 - SiO_2 复合掺杂对磁性能的影响情况, 随 H_3BO_3 、 SiO_2 添加量的增加, 样品的 B_r 逐渐下降, H_{CJ} 明显增加; 当 H_3BO_3 的添加量超过 0.3% 时, B_r 的下降变得更加明显, SiO_2 的添加量在 0.4% 以内, H_{CJ} 变化不明显; 但 SiO_2 的添加量超过 0.4% 时, H_{CJ} 随 H_3BO_3 添加量的增加开始下降; 当 H_3BO_3 的添加量进一步增加时, 样品的 B_r 、 H_{CJ} 均随其添加量的增加而下降; 即 H_3BO_3 添加量为 0.1% ~ 0.3%、 SiO_2 添加量为 0.1% ~ 0.4% 时, 尤其是 H_3BO_3 添加量为 0.2%、 SiO_2 添加量为 0.4% 时, 获得的样品磁性能较为理想。这是由于 H_3BO_3 在温度高于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 将分解生成 B_2O_3 , 并与 SiO_2 在一定温度下生成一种液相共晶体——硼酸玻璃相, 促进铁氧体产品液相烧结, 促使晶体在较低温度下均匀生长, 提高产品致密度^[12], 从而在保持较高 H_{CJ} 的情况下, 提高产品 B_r ; 另一方面, 这种玻璃相以及 BaSi_2O_5 玻璃相分布在 Ca 系永磁铁氧体晶界上, 可阻止晶粒的过分长大, 细化晶粒, 从而提高 H_{CJ} ; 但过量的添加, 将使得晶界处富集玻璃态的生成物过多, 降低产品性能, 严重时将导致产品脆裂。

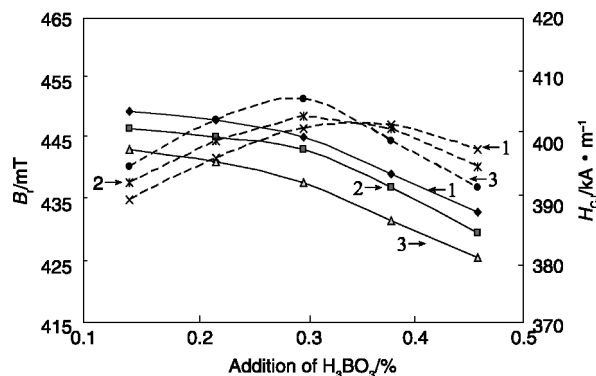


图 5 H_3BO_3 - SiO_2 复合掺杂对 Ca 永磁铁氧体性能的影响; 1-0.2% SiO_2 , 2-0.4% SiO_2 , 3-0.6% SiO_2 ; 实线为 B_r 曲线, 虚线为 H_{CJ} 曲线

Fig. 5 The effect of H_3BO_3 - SiO_2 composite doping on properties of Ca permanent magnets: 1-0.2% SiO_2 , 2-0.4% SiO_2 , 3-0.6% SiO_2 , full line represents curve of B_r ; dotted line represents curve of H_{CJ}

3.4 取向磁场与磁性

图 6 给出了在空气条件下, 1195 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 时, 湿压成型充磁磁场对 $\text{Ca}_{0.68}\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.02}\text{Fe}_{10.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19.8}$ 磁性能的影响关系 (成型用料浆含水率控制为 35% ~ 37%)。随湿压成型充磁磁场的增强, 所获产品的 B_r 、 H_{CB} 、 H_{CJ} 均得到了明显的改善, 这主要是因为成型时磁场将 Ca 铁氧体微细颗粒磁化并逐渐转向外加磁场方向实现了取向排列。Ca 铁氧体微细颗粒被磁化的同时对其施加压力, 使沿磁场取向排列的 Ca 铁氧体微细颗粒固定下来并得到晶粒取向的成型压坯。一般含水率低、矫顽力高的 Ca 铁氧体料浆, 要求成型磁场取大一些。如果成型磁场太小, 则 Ca 铁氧体微细颗粒不易被饱和磁化, 取向度差, 磁性差; 随取向磁场的进一步增强 (如增强到 1150 kA/m , 即 3 倍 H_{CJ} 附近), 铁氧体微细颗粒被饱和磁化并趋向于外磁场方向排列, 产品磁性能达到最佳点, 再进一步增强取向磁场, 改善产品性能的效果不再明显。

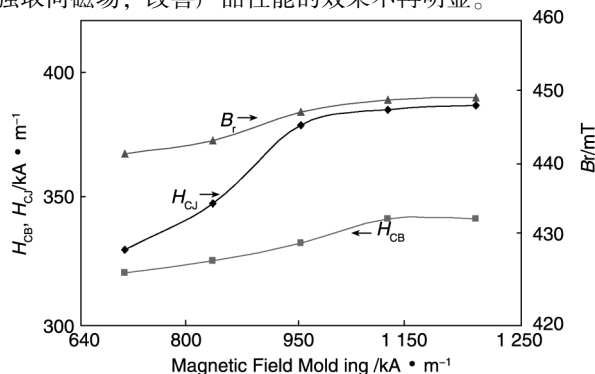


图 6 成型充磁磁场对 Ca 永磁铁氧体磁性能的影响

Fig. 6 The effects of magnetic field molding on the magnetic properties of Ca permanent magnets

4 结 论

(1) 微量元素 Ba 的添加在一定程度上抑制了晶粒生长, 同时更有利于 Ca 永磁铁氧体晶粒的均匀生长及取向度 f 的改善。所获磁体矩形比 (H_k/H_{CJ}) 从 89% 提高到 96%, M^* 值提高了 2.6%, 达到 6200 以上;

(2) 对 $\text{Ca}_{0.98-x}\text{La}_x\text{Ba}_{0.02}\text{Fe}_{10.6-x}\text{Co}_x\text{O}_{19-\delta}$, $x=0.3$ 时, 在空气气氛、1310 °C 温度下, 预烧 1 h, 可获得 σ_s 大于 70 A²/kg, H_{CJ} 大于 400 kA/m 的 Ca 永磁铁氧体预烧料;

(3) 对 $\text{Ca}_{0.68}\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.02}\text{Fe}_{10.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19-\delta}$ 预烧料微细粉碎时添加 0.2% 的 H_3BO_3 、0.4% 的 SiO_2 , 研磨之后的料浆在 1150 kA/m, 即约 3 倍 H_{CJ} 的磁场下成型, 在空气气氛、1195 °C 下保温 2h 时, 可获得 B_r 为 452 mT, H_{CJ} 为 402 kA/m 的 Ca 永磁铁氧体。

参考文献 References

- [1] Yamamoto H, Seki H. *Magnetics, IEEE Transactions* [J]. 1999, 35: 3 277-3 279.
- [2] Li X, Yang W, Bao D, et al. *Journal of Magnetism and*

Magnetic Materials [J]. 2013, 329: 1-5.

- [3] Seichi Hosokawa, Kobayashi Yide, Ogata, et al. China, 200680049893. 2 [P], 2006-12-26.
- [4] Wang Zimin, Jiang Shiqiang, Xie Ruibing. *Journal of Magnetic Materials and Devices* [J], 2010, 41 (05): 51-56.
- [5] Yoshihiko. China, 200610169039. 1 [P]. 2006-12-19.
- [6] Wang Y, Chen Y, Wang C, et al. *Journal of Magnetic Materials and Devices* [J], 2015 (04): 26-30.
- [7] Liu Xiansong, Yang Jiliang, Yang Hui. *Advanced Materials Research* [J], 2014, 1058: 107-112.
- [8] Liu XianSong, Xu Juanjuan, Jiang Kunliang, et al. *Journal of Magnetic Materials and Devices* [J], 2013 (02): 1-4.
- [9] Li W C, Qiao X J, Li M Y, et al. *Mater Res Bull* [J], 2013, 48: 4 449-4 453.
- [10] Huang Kai, Liu Xiansong, Zhou Shengqiang, et al. *Journal of Magnetic Materials and Devices* [J], 2006 (04): 17-19.
- [11] Chen Yingzhuo. *Journal of Magnetic Materials and Devices* [J], 1988 (01): 32-35.
- [12] Zheng L. *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Changsha: Central South University, 2011.

(编辑 盖少飞)