

# SnO<sub>2</sub>添加对低温烧结 NiCuZn 铁氧体材料 耐电流冲击性能的影响

朱晓斌, 聂敏

(深圳顺络电子股份有限公司, 广东深圳 518000)

**摘要:** 采用传统固相法制备 NiCuZn 铁氧体, 研究了 SnO<sub>2</sub> 添加对低温烧结 NiCuZn 铁氧体材料耐电流冲击性能的影响。不同于直流偏置特性, 耐电流冲击是指电流撤销后的特性, 文中采取  $\mu_i \cdot H_{90\%}$  进行表征, 研究显示高  $\Delta B(B_s - B_r)$  值可获得良好的耐流冲击特性。添加少量 SnO<sub>2</sub> 不利于低温烧结 NiCuZn 铁氧体材料的耐流冲击特性; 而当添加量在 1 wt% 以上时, 晶粒细小、晶界增厚, 则有利于提升耐流冲击特性, 但此时材料的  $\mu_i$  和  $B_s$  等主要性能指标却已恶化。

**关键词:** NiCuZn 铁氧体; SnO<sub>2</sub> 添加; 耐电流冲击; 显微结构

中图分类号: TM277<sup>+</sup>.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2020)01-0041-04

DOI: 10.19594/j.cnki.09.19701.2020.01.010

## Effects of SnO<sub>2</sub> addition on the current shock resistance of low temperature co-fired NiCuZn ferrites

ZHU Xiao-bin, NIE Min

Sunlord Electronics Co, Ltd, Shenzhen 518000, China

**Abstract:** NiCuZn ferrites were prepared by conventional solid reaction process, and effects of SnO<sub>2</sub> addition on current shock resistance of the low temperature co-fired NiCuZn ferrites were investigated. Different from the DC bias characteristic, the current shock resistance is the characteristic after the current is removed. It was characterized by  $\mu_i \cdot H_{90\%}$ . Studies have shown that high  $\Delta B(=B_s - B_r)$  values provide a good current shock resistance. When a small amount of SnO<sub>2</sub> is added, it is not conducive to the current shock resistance of the low temperature sintered NiCuZn ferrites. When the addition amount is above 1 wt%, the grain size is fine and the grain boundary is thickened, which is advantageous for improving the current shock resistance. However for the addition amount above 1 wt%, the values of  $B_s$  and  $\mu_i$  at the sometimes droop rapidly, thus the comprehensive properties deteriorate.

**Key words:** NiCuZn ferrite; SnO<sub>2</sub> addition; resistance to current shock; microstructure

### 1 引言

叠层片式元件让电子产品的小型化和便携化有了突飞猛进的进展, 而低温烧结铁氧体的性能对其起着关键作用。一般叠层片式电感采用闭磁路结构, 在电感实际应用上, 材料磁导率、 $Q$  值等磁性能会随着外加偏置磁场而变化。关于 NiCuZn 铁氧体材料的直流偏置的研究较多, Yan 等<sup>[1]</sup>通过添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlBSi 玻璃及 SnO<sub>2</sub> 抑制晶粒长大, 同时增加非磁性相晶界厚度, 进而获得较好的直流偏置特性; Tang 等<sup>[2]</sup>研究显示, 较高的  $\Delta B$  以及  $H_c$ , 微观结构上晶粒

细小、均匀而致密, 可获得较好的直流偏置特性。

当受电流冲击后, 材料磁导率并不一定会恢复到初始状态, 这在电感元件应用上是器件可靠性的关注重点, 而关于电流冲击后的磁性能的变化鲜有研究。特别是车载电子、军工电子等应用场景的可靠性要求较高, 叠层片式电感由于本身闭磁路结构以及小型化趋势的发展, 除了要求高直流偏置特性外, 也要关注电流冲击后的电磁性能, 本文将通过添加 SnO<sub>2</sub> 对低温烧结 NiCuZn 铁氧体材料耐流冲击性能的影响进行研究。

收稿日期: 2018-09-25 修回日期: 2019-05-08

通讯作者: 朱晓斌 E-mail: zhuxiaobin05@163.com

## 2 实验方法

### 2.1 样品制作

采用传统固相法制备 NiZnCu 铁氧体, 选取分析纯的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{ZnO}$  及  $\text{CuO}$  为原材料, 按配方  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  进行配料, 经  $900\text{ }^\circ\text{C}$  预烧后, 以主粉体重量为基准, 添加 3 wt% 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  以及不同比例的  $\text{SnO}_2$ , 以料: 球: 水=1: 3: 1 的比例用直径 3 mm 锆球于行星式球磨机中进行细研磨, 研磨得到的浆料烘干后加 15 % 的 PVA 进行造粒, 制得铁氧体造粒粉, 再压制标准磁环, 于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下进行烧结。

### 2.2 样品测试

采用 Agilent4991 阻抗分析仪测量绕线磁芯(环)的电感值及品质因数, 测试频率为 1 MHz, 再由电感值计算起始磁导率  $\mu_i$ 。采取 Agilent4991 以及直流电源发生器 E3633A 进行耐流测试, 电流由小到大递

增, 记录瞬间电流撤销后的电感量, 再计算对应磁导率, 记为不可逆磁导率  $\mu_{\text{irr}}$ 。对于片式电感而言, 一般要求电感量变化在 10 % 以内, 电流冲击后磁导率下降 90 % 对应的外磁场, 记为  $H_{90\%}$ 。采用 IWATSU SY-8218  $B$ - $H$  分析仪测试样品的饱和磁感应强度  $B_s$ 、 $B_r$  及  $H_c$ , 测试条件为:  $f=1\text{ kHz}$ ,  $H=4000\text{ A/m}$ 。采用阿基米德排水法测量样品的烧结密度。采用 BRUKER VEGA 3 EPH 扫描电子显微镜观察材料断面形貌。

## 3 结果与分析

图 1 显示不同  $\text{SnO}_2$  添加量样品烧结后的显微结构, 可见随着  $\text{SnO}_2$  的增加, 平均晶粒尺寸逐渐减小, 这是由于  $\text{SnO}_2$  的熔点为  $1127\text{ }^\circ\text{C}$ , 高于未添加材料的烧结温度  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 故抑制了晶粒的生长, 则晶粒细化导致材料致密性所有所下降。

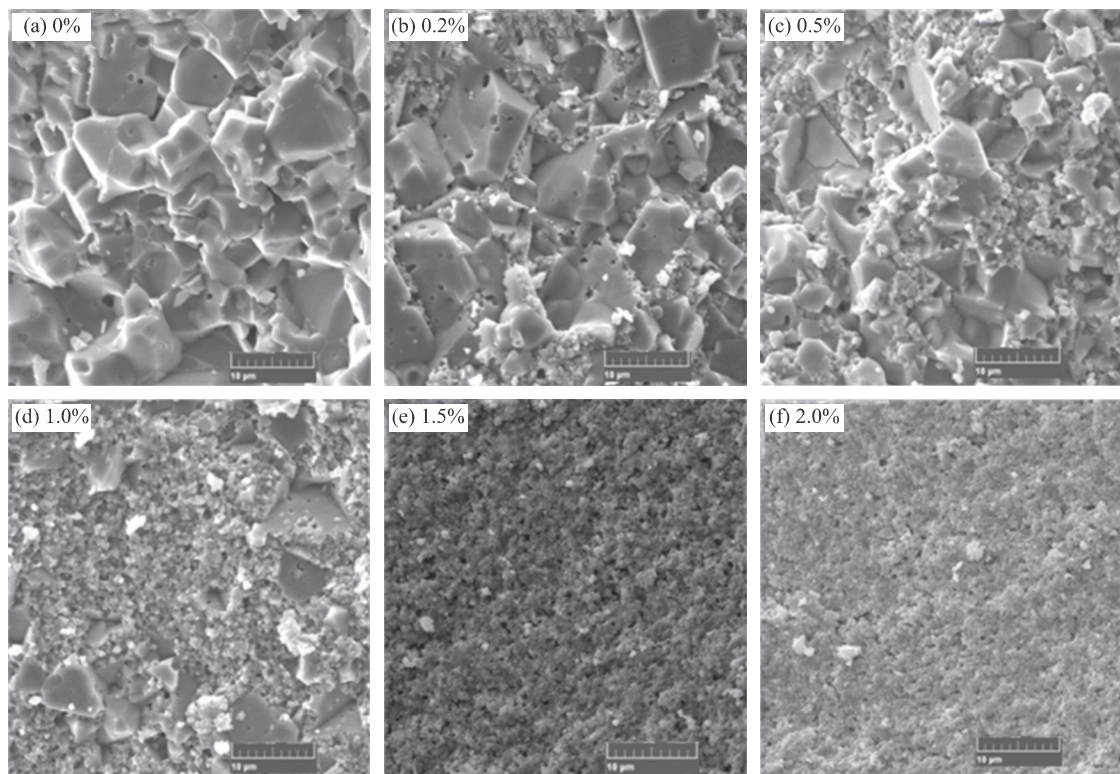
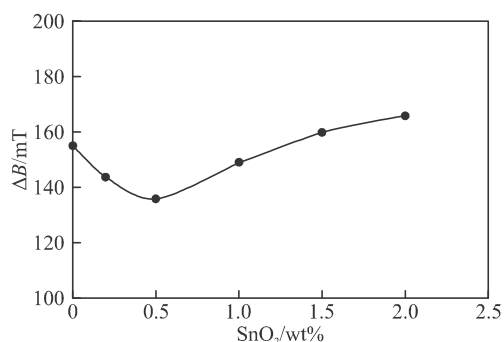


图 1 不同  $\text{SnO}_2$  添加样品的微观形貌

表 1 给出了样品的烧结性能随  $\text{SnO}_2$  添加量的变化, 可见样品的烧结密度呈下降趋势, 对应的起始磁导率、 $B_s$ 、 $B_r$  也是呈下降趋势, 而  $Q$  值呈先升后降。 $Q$  值的先增大是由于添加少量  $\text{SnO}_2$  时,  $\text{SnO}_2$  作为非磁性相存在于晶界中, 晶界相的增多有利于提高电阻率, 进而提升  $Q$  值。而  $B_s$ 、 $B_r$  的下降则是由于  $\text{SnO}_2$  所引起烧结密度的下降和作为另相的添加

表 1 样品的烧结性能随  $\text{SnO}_2$  添加量的变化

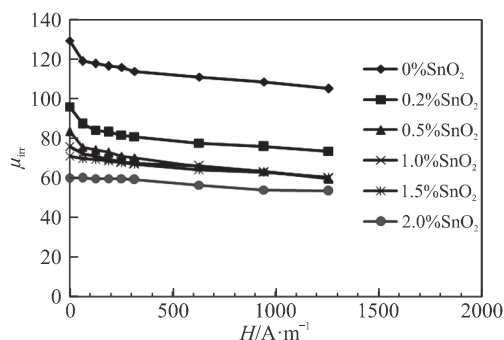
$\text{SnO}_2$ 添加量/wt%	$d_s/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu_i$	$Q$	$B_s/\text{mT}$	$B_r/\text{mT}$	$H_c/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$
0	5.20	129.4	106	405	250	196
0.2	5.17	95.8	126	384	240	246
0.5	5.15	83.5	112	374	238	288
1	5.12	76.0	94	344	195	340
1.5	5.08	71.0	82	335	175	380
2	5.03	60.0	76	316	150	440

图2 样品的  $\Delta B$  值随 SnO<sub>2</sub> 添加量的变化

使得样品  $B_s$  随着添加量的增大而逐渐降低, 这跟一些文献所报导的结果相类似<sup>[3-4]</sup>。矫顽力  $H_c$  随着 SnO<sub>2</sub> 添加而增大, 主要是由于晶粒尺寸的下降所致。图2给出了样品的饱和磁感应强度与剩余磁感应强度的差值  $\Delta B(=B_s-B_r)$  值随 SnO<sub>2</sub> 添加量的变化, 可见随着 SnO<sub>2</sub> 的添加,  $\Delta B$  呈先下降后上升的趋势。一般来说, 高  $B_s$  及  $\Delta B$  值可获得较优异的直流偏置特性, 但是值得注意的是在  $\Delta B$  上升的添加量下  $B_s$  同时发生了大幅下降(表1)和  $\mu_i$  的显著降低, 有损于材料的综合性能。

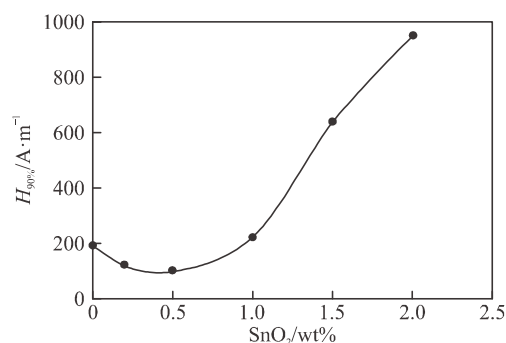
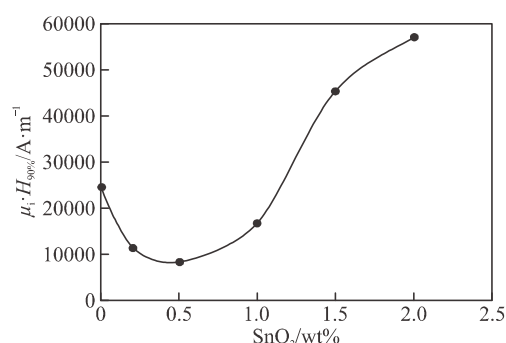
图3显示了不同 SnO<sub>2</sub> 添加样品在经过外磁场冲击后的磁导率变化。外磁场强度根据  $H=NI/L$  计算, 其中,  $N$  为绕线圈数,  $I$  为电流,  $L$  为磁路长度。可见在外磁场冲击撤销后的磁导率有所下降, 这是由于在外场冲击下发生了不可逆畴壁位移或磁畴转动, 使得畴壁/单畴中的磁化强度越过位垒处于新的能谷, 外磁场越大, 撤销后的可逆畴壁位移/畴转动就越困难, 所以冲击后测得的不可逆磁导率  $\mu_{irr}$  均随外场增大而呈下降趋势。随着 SnO<sub>2</sub> 的添加, 下降变化曲线趋缓, 这跟磁导率降低也有关系。一般来说, 磁导率较低的材料耐电流冲击特性也会比较好。

对于叠层片式电感, 一般要求电感变化率在  $\pm 10\%$  以内, 故选取不可逆磁导率下降到 90% 对应的外

图3 不同 SnO<sub>2</sub> 添加量样品磁导率随冲击磁场的变化

磁场作为评判标准研究项, 记为  $H_{90\%}$ , 图4显示了  $H_{90\%}$  随 SnO<sub>2</sub> 添加量的变化, 可见随着 SnO<sub>2</sub> 的增多,  $H_{90\%}$  呈先降后升的趋势, 其与  $\Delta B$  的变化趋势类似。

本文进一步采用  $\mu_i \cdot H_{90\%}$  来表征耐电流冲击性能, 图5显示了不同样品的  $\mu_i \cdot H_{90\%}$  值, 可见随着 SnO<sub>2</sub> 的增多,  $\mu_i \cdot H_{90\%}$  先下降后升高, 其与  $\Delta B$  的变化趋势基本一致, 显示  $\Delta B$  与耐电流冲击特性较高的相关性, 其原因尚待进一步探讨。当 SnO<sub>2</sub> 添加量在 1 wt% 以上时, 晶粒细化、晶界增厚, 铁氧体晶粒之间被非磁性相包围, 内部磁路相当于存在分布式气隙, 从而提升耐电流冲击性能; 而当添加较少时, 晶粒生长不均匀, 内部磁路处于连通状态, 对应的  $\mu_i \cdot H_{90\%}$  反而降低, 即耐电流冲击特性变差。总的来说, 添加少量 SnO<sub>2</sub> 不利于低温烧结 NiCuZn 铁氧体材料的耐流冲击特性, 而当添加量在 1 wt% 以上时, 则有利于提升耐流冲击特性, 但是此时  $B_s$  同时发生了大幅下降(表1)  $\mu_i$  也显著降低, 材料的综合性能变差。

图4 样品的  $H_{90\%}$  值随 SnO<sub>2</sub> 添加量的变化图5 样品的  $\mu_i \cdot H_{90\%}$  值随 SnO<sub>2</sub> 添加量的变化

## 4 结论

(1) 采取  $\mu_i \cdot H_{90\%}$  来表征耐流冲击, 研究显示高  $\Delta B$  值可获得良好的耐流冲击特性;

(2) 添加少量 SnO<sub>2</sub> 不利于低温烧结 NiCuZn 铁氧体材料的耐流冲击特性, 而当添加量在 1 wt% 以上

时, 晶粒细小、晶界增厚, 则有利于提升耐流冲击特性, 但是此时的  $B_s$  同时发生了大幅下降(表 1)  $\mu_i$  也有显著降低, 材料的综合性能恶化。

参考文献:

[1] Yan S Q, dong L, Chen Z H, et al. The effect of the microstructure on the DC-bias superposition characteristic of NiCuZn ferrite [J]. J Magn Magn Mater, 2004, 353: 47-50.  
 [2] Tang X L, Zhang H W, Su H, et al. Influence of

microstructure on the DC-bias-superposition characteristics of NiZn ferrites [J]. IEEE Transn Magn, 2011, 47(10): 4332-4335.

[3] 周志刚. 铁氧体磁性材料[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 243-256.  
 [4] Sun K, Lan Z, Yu Z, et al. Effects of SnO<sub>2</sub> addition on the microstructure and magnetic properties of NiZn ferrites [J]. J Magn Magn Mater, 2008, 320(24): 3352-3355.

作者简介: 朱晓斌(1987—), 电子材料学士, 从事电子材料的开发。

\*\*\*\*\*

(上接 9 页)

表 4 不同表面层对基层反射损耗峰的影响程度

	FeSiAl/聚氨酯	FeSiAl+Co <sub>2</sub> Z	FeSiAl+Al
$f_m$ /GHz	16.6	16.4	13.5
RL /dB	-10.9	-10.8	-29.3

4 结论

(1)对于厚度小于最佳匹配厚度的吸波体, 通过添加 $|\epsilon \cdot \mu|^{1/2}$  和 $|\epsilon/\mu|^{1/2}$  值更高的表面层, 可以改善吸波体的吸波性能, 具体表现为反射损耗峰频率向低频转移, 强度明显增加。

(2) $|\epsilon/\mu|^{1/2}$  值比基层小的表面层并不能对基层的吸波性能产生明显的影响, 只有大于基层 $|\epsilon/\mu|^{1/2}$  值的表面层才会产生影响, 而且 $|\epsilon/\mu|^{1/2}$  值越大, 影响越明显。

(3)通过采用不同电磁参数的表面层结合基层的方法设计结构吸波体, 可以有效地降低吸波体的厚度和质量。

参考文献:

[1] 徐银, 周涛, 姜菁菁. 羰基铁在微波吸收领域中的研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(5): 44-46.  
 [2] 赵晓明, 鲁亚稳. 吸波材料的最新研究进展及发展趋势[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(3): 120-124.  
 [3] Zhou Y, Xie H, Zhou W, et al. Enhanced antioxidation and microwave absorbing properties of SiO<sub>2</sub>-coated flaky carbonyl iron particles [J]. J Magn Magn Mater, 2017, 446(15): 143-149  
 [4] Lu D, Mo Z, Liang B, et al. Flexible, lightweight carbon nanotube sponges and composites for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. Carbon, 2018,

133: 457-463.

[5] 王涛, 张峻铭, 王鹏, 等. 吸波材料吸波机制及吸波剂性能优劣评价方法[J]. 磁性材料及器件, 2016, 47(6): 7-12.  
 [6] Wang T, Han R, Tan G, et al. Reflection loss mechanism of single layer absorber for flake-shaped carbonyl-iron particle composite [J]. J Appl Phys, 2012, 112(10): 104903.  
 [7] Liu J R, Itoh M, Machida K I. Electromagnetic wave absorption properties of  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>B/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites in gigahertz range [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(19): 4017-4019.  
 [8] Singh P, Babbar V K, Razdan A, et al. Complex Permittivity, permeability, and X-band microwave absorption of CaCoTi ferrite composites [J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4362-4366.  
 [9] Han R, Han X H, Qiao L, et al. Enhanced microwave absorption of ZnO-coated planar anisotropy carbonyl-iron particles in quasimicrowave frequency band [J]. Mater Chem Phys, 2011, 128(3): 317-322.  
 [10] Zhao H, Cheng Y, Liu W, et al. The flaky porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with tunable dimensions for enhanced microwave absorption performance in X- and C-band [J]. Nanotechnology, 2018, 29(29): 295603.  
 [11] Han R, Gong L Q, Wang T, et al. Complex permeability and microwave absorbing properties of planar anisotropy carbonyl-iron/Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite in quasimicrowave band [J]. Mater Chem Phys, 2012, 131(3): 555-560.  
 [12] Zhou B, Wang Y, Li F, et al. Submicron carbonyl iron particles as an efficient microwave absorber in the low frequency band [J]. J Phys D Appl Phys, 2017, 50(47): 475001.

作者简介: 王国武(1992—), 男, 甘肃定西人, 博士研究生, 研究方向为材料的高频磁性及微波吸收材料。