

YR950 宽温高直流叠加低功耗锰锌铁氧体材料

刘九皋, 茅柳强, 陆自强, 刘 瑒

浙江桐乡市耀润电子有限公司 浙江桐乡 314504

材料简介

世界各大铁氧体公司竞相提高锰锌铁氧体材料技术性能, 以适应日益拓展的应用领域, 前些年可算是日新月异的更新换代。TDK 公司在逐次推出 PC44、PC45、PC46、PC47 材料的基础上, 把这四种材料 $P_{cv}-T$ 曲线的谷点连接起来, 2004 年推出的 PC95 材料, 基本实现了平缓 $P_{cv}-T$ 曲线的宽温低功耗特性。这款材料保证了在 25℃ 到 120℃ 的宽温范围内磁心功耗在 350mW/cm³ 以下, 称得上是 PC 级软磁铁氧体功率材料的群龙之首。它不仅适用于一般开关电源变压器、LCD 背光电源换流器, 更被重点用于汽车电子。但是, 功率铁氧体磁心用在 AC-DC、DC-DC 变换器、电感变压器等绝大部分电路中都加有直流偏置 (即 DC-Bias), 所以材料还必须具有宽温直流叠加特性, 即要求材料饱和磁通密度 B_s 高。因此 TDK 公司又推出了 PC90 材料, 其高 B_s 值不仅弥补了 PC95 材料直流叠加特性的不

足且高于 TDK 公司 PC47 等所有功率材料, 但宽温低功耗特性却不尽人意。随后 EPCOS 公司的 N95 和 PHILIPS 公司的 3C95 材料相继出台, 冠名 95 似乎成为了一种时尚。能否开发出一种兼具 PC90 的高 B_s 和 PC95 的宽温低功耗这两种材料特性, 即直流叠加特性好、宽温功耗又低的材料来呢? 这就成了近十年各同行企业不懈追求的目标。应客户要求, 我们进行了一些探索, 尝试获取不可兼得的鱼和熊掌, 现将粗浅的试验结果汇报如下, 供有兴趣的朋友分享。姑且也戏称此材料为 YR950, 兹详述如下。各公司高 B_s 低功耗材料性能与 YR950 材料性能比较见下表。

技术分析

软磁铁氧体有时必须工作在高磁通状态, 而且工作频率越来越高, 同时还要求提高效率和减小体积, 并且在较高温度和较大叠加直流场下保持良好性能。这就意味着材

高 B_s 低功耗材料性能比较表

公司	牌号	初始磁导率 μ_i 25℃ ± 20%	常温 (25℃) B_s /mT H=1200A/m	高温 (100℃) B_s /mT H=1200A/m	谷点功耗 mW/cm ³ 100kHz, 200mT
EPCOS	N95	3000	525	415	25℃ 425 100℃ 350
PHILIPS	3C95	3000	530	410	25℃ 350 100℃ 290
TDK	PC47	2500	530	420	25℃ 600 100℃ 270
	PC95	3300	530	410	25℃ 350 100℃ 290
	PC90	2200	540	450	25℃ 680 100℃ 320
FDK	4H45	2000	520	450	100℃ 450
	4H47	1200	530	470	100℃ 650
耀润电子	YR950	3300	540	440	25℃ 350 100℃ 350

料的初始磁导率 μ_i 和振幅磁导率 μ_a 相对较高；饱和磁通密度 B_s 以及高温 B_s 较高，剩余磁通密度 B_r 较低；居里点 T_c 较高，功耗 P_c 较低及功耗谷点温度 T_p 较高；工作频率较高因而电阻率较高。这就是低功耗软磁铁氧体材料性能的基本要求。通常，谈起磁性材料的温度特性，业内人士首先想到的必是居里温度，在这个温度以上，任何优秀的磁材都会神奇的消除磁性而变为顺磁物质。要保证高温使用性能，首先就必须设法提高居里温度。为了有效控制温度特性，往往通过改变材料配方与掺杂、精细调整工艺过程，以得到预期的结晶各向异性常数 k_1 和磁致伸缩系数 λ_s ，从而改善与此密切相关的电磁参数及其各项稳定性指标。

锰锌铁氧体材料的特点就是磁晶各向异性常数 K_1 具有极强的温度依赖性，其 K_1 - T 特性，也就是 K_1 值随温度的变化曲线通常都具有正负变化且穿过零点的形态。零点附近材料的起始磁导率 μ_i 具有极大值而功耗 P_{cv} 都具有极小值。这是因为 μ_i 与 K_1 有接近反比的关系，而各向异性常数 (K_1) 和磁致伸缩常数 (λ_s) 趋向于零时磁心总损耗最小。对应这个极值的温度点称为功耗的谷点。宽温材料的技术关键就是希望把谷点的特性扩充到全温度段，也就是使 K_1 - T 曲线和 μ_i - T 曲线在所要求的温度范围尽可能平缓，避免双峰形态出现。这就要求优选主成分 Fe_2O_3 、 Mn_3O_4 、 ZnO 三者配比，并且采用过铁低锌配方。因为在一定范围内，饱和磁通密度 B_s 随 Fe_2O_3 含量的增加而增大，而 ZnO 含量过多则会造成材料高温饱和磁通密度 B_s 和居里温度 T_c 的下降。除保证材料基本磁特性外，还得同时平衡各种微量成分的添加，使磁心损耗的主要部分磁滞损耗在宽温范围减小，如掺入高价元素可使 Fe^{2+} 含量增加，最低损耗点向低温区移动，掺入低价元素可使 Fe^{2+} 含量减少，最低损耗点向高温区移动，为了控制磁晶各向异性常数 K_1 的温度特性，用来改变 μ - T (K_1 - T) 特性的金属离子 (Co^{3+} 、 Ti^{4+}) 带来的负面影响，必需寻找行之有效的微量元素来冲淡以致消除。

因此，可以通过多种添加剂的选择，尽力调节 P_{cv} - T 特性，在宽温范围内，达到同时提高饱和磁通密度 B_s 和降低功耗 P_{cv} 的目标。

此外，要得到高 B_s 宽温低功耗 YR950 材料全面优异的电磁性能，必须优选材料烧结温度、气氛和冷却速度的最佳配合，达到控制铁氧体微观结构、晶粒尺寸、空位浓度和宏观密度的目的，还必须精细调整预热、排胶、烧结、冷却各段温度曲线和与之适应的气氛。掺杂时采取初磨加

钙、次磨加钴等措施，因为碳酸钙在红粉砂磨时加入，经预烧后分解为氧化钙，这样在黑粉料浆中水溶，以氢氧化钙形式可充分分散，且与添加物硅酸亲和力更强；而对于氧化钴来说，如果一次砂磨中添加，预烧及冷却过程中部分 Co^{2+} 会被氧化为 Co^{3+} ，从而以过剩的 Co_3O_4 (尖晶石结构) 形式和 $CoFe_2O_4$ 共溶，其中 Co_3O_4 只有在 1400℃ 高温或者 1200℃ 强还原气氛下才能分解，这样会造成烧成后的铁氧体材料存在不同程度的失钴，无法精准控制复合材料 K_1 的补偿效果，影响 μ - T 形态，加之 Co_3O_4 的共溶还会导致磁导率 μ_i 下降。所以必须采取二次加钴措施。

通过以上特殊的工艺、技术手段，YR950 材料性能批量生产水平可以达到表列全部技术指标要求。

实验过程

适当调整 Fe_2O_3 、 Mn_3O_4 、 ZnO 三者比例，合成基础的 μ - T 曲线，以保证 B_s 、 B_r 值及其温度特性，再加入各种金属氧化物，移动和压低 μ - T 二峰，有效的降低损耗和提高 B_s ，并注意初磨加钙，次磨加钴的顺序，认真调整氮窑的升降温曲线和可控气氛，就能够密堆积、低成本批量生产性能优异的宽温、低功耗、高直流叠加材料的 YR950 型铁氧体磁心。

一次球磨

选择工业纯的 Fe_2O_3 、 ZnO 、 Mn_3O_4 和化学纯 $CaCO_3$ 、 SiO_2 ，按照配方称取各种原材料进行混磨。

小试设备选用卧式球磨机，加入 1.5 倍重量的去离子水，球磨 5 小时，使得原材料混合均匀。加入的钙、硅离子固相反应时会在 Mn-Zn 铁氧体晶界处偏析，形成硅酸钙阻挡层，能提高晶界电阻率显著降低涡流损耗为增加晶界电阻以遏制涡流。

预烧

预烧温度范围为 950-1050℃，保温时间为 2-4 小时，气氛为空气，预烧炉降温区 (900℃ 到 200℃) 通入氮气，控制氧含量在 5% 以下，使粉料磁化度小于 1%。

二次球磨

对预烧料进行二次球磨，加入 1.5 倍重量的去离子水，球磨 8 小时，使得原材料混合均匀，要求球磨后颗粒的平均粒度小于 1.2 μm ，以提高粉料的化学反应活性，进一步降低烧结温度。

二次球磨通常加入 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Co_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 中的几种,对宽温范围降低功耗和提高 B_s 会有很好的效果。添加 TiO_2 ,可在晶界与钙形成钙钛型高阻层。 Ti^{4+} 离子增加,造成 Fe^{3+} 离子减小, Fe^{2+} 含量增加,控制 Fe^{2+} 含量就能调节二峰(SMP)位置, Ti_4 、 Co^{2+} 离子的联合作用,压低驼峰可收到奇效,这样复合铁氧体的 K1-T 得到补偿调节,材料的宽温特性就可获得。

由于采用了多铁低锌配方,虽然大大提高了饱和磁通密度 B_s ,但却造成了二峰移向低温而且陡翘的 μ -T 曲线和尾巴上翘的 P_{cv} -T 曲线,其结果就像 PC33 材料一样,虽然高温 B_s 很漂亮,高温功耗却大得惨不忍睹。

多年来困惑我们的难题就在于此:要想 B_s 高,直流叠加特性好,高温功耗就降不下来,使用 PC47 也于事无补。广大用户就只好头痛医头,脚痛医脚,供应商也只能顾此失彼。国内外发表的文章,申请的专利,全都是分别指向高 B_s 高直流叠加和低 P_{cv} 低功耗两个方向,均无法兼顾双方,作到两全其美。

我们尝试了优选各种微量成分,探讨了添加物间的牵制与平衡,如掺入高价元素加剧了 Fe^{2+} 含量增加效应,使最低损耗点更向低温区移动,而掺入低价元素则可使 Fe^{2+} 量减少,最低损耗点向高温区移动;为了控制磁晶各向异性常数 K_1 的温度特性,用来改变 μ -T(K_1 -T) 特性,压平陡翘曲线的金属离子(Co^{3+} 或 Ti^{4+})带来的负面影响,可以选择 K^{1+} 、 Li^{1+} 等天性活泼的碱金属离子,在特定温区去冲淡以致消除。此举收到了画龙点睛的效果。

成型烧结

将预烧料烘干,加入 10wt% 配料重量浓度为 9% 的聚乙烯醇溶液(PVA),均匀混合,使用 45 目分样筛造粒,并压制成 $\phi 25mm$ 样环,放入钟罩炉内烧结。

升温阶段:升温速度每小时 150℃ 左右,至 800℃,大气气氛中进行,采取强气流排放,流速 100m³/h;

800℃ 到 1200℃ 间升温速度每小时 250℃ 左右,氧分压为 0.005%;

1200℃ 到 1250℃ 升温时间为 1 小时,再预保温 1 小时,氧分压为 0.5-1%;

1250℃ 到 1370℃ 间升温为 1 小时,氧分压为 1-3%;

保温阶段:1370℃ 左右保温 2~6 小时,氧分压为 2-8%;

降温阶段:1370℃ 到 1250℃ 间降温速度每小时 150℃ 左右,氧分压切换为 0.5-2% 左右;1250℃ 到 600℃ 降温速度每小时不低于 300℃,降到 150℃ 左右出炉,整个过程维持平衡氧分压约 0.2-0.01% 左右。

实测样环性能

对比实例出炉样环的磁性能和密度测试结果如下表所示:

电磁性能	测试条件	实例1	实例2
初始磁导率 μ_i	25℃ 频率: 10kHz	3310	3550
居里温度 T_c (℃)	同测 μ_i	255	250
饱和磁通密度 B_s (mT)	1194 A/m, 50Hz, 100℃	450	445
功耗(P_{cv} kw/m ³)	100kHz,200mT,25℃	330	345
功耗(P_{cv} kw/m ³)	100kHz,200mT,60℃	347	366
功耗(P_{cv} kw/m ³)	100kHz,200mT,100℃	310	320
功耗(P_{cv} kw/m ³)	100kHz,200mT,120℃	360	355
密度(kg/m ³)	25℃	4.87	4.85

岩崎公司 SY8232 B-H 测试仪,安捷伦公司 HP4192A 阻抗分析仪

结语

采用多铁低锌配方,可大大提高饱和磁通密度 B_s ,但 PCV-T 曲线尾巴上翘,高温功耗奇大,优选各种微量成分,利用添加物间的相互牵制与平衡,去除为压平陡翘曲线掺入 Co^{3+} 、 Ti^{4+} 的负面影响,可以选择 K^{1+} 、 Li^{1+} 等行之有效的碱金属离子去冲淡以致消除。有效掺杂体系确保了饱和磁通密度 B_s 和功耗 P_{cv} 的宽温特性;

气氛烧结工艺的精细控制使材料密度提高的作用明显,冷却速率在一定范围,能极大降低锰锌铁氧体的磁心损耗,从而可获得兼具 PC90 的高 B_s 和 PC95 的宽温低功耗特性的 YR950 材料;

YR950 材料的基本配方和掺杂体系稍加调整,选择合理的气氛烧结工艺,就能得到高频功耗不逊于 PC50 的高 B_s 材料。无心插柳,却发觉 YR950 材料能以一贯三,颇感意外。细想也应在情理之中,当你熟知优质锰锌功率材料制作细节后,就能更深刻的理解其奥秘,所谓触类旁通,举一反三,新材料自然就水到渠成了。相信各兄弟厂家实现此项性能突破必将指日可待。

参考文献及专利(略)