

YR950 宽温高直流叠加低功耗锰锌铁氧体材料

YR950 Wide Temperature High DC Bias Low Power Loss Mn-Zn Ferrite Materials

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

中图分类号: TM27 文献标识码: B 文章编号: 1606-7517(2014)05-3-120

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 Pcv-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 Pcv-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 $\pm 20\%$	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能力更强 ; 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 °C 高温或者 1200 °C 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 °C , 保温时间为 2-4 小时 , 气氛为空气 , 预烧炉降温区 (900 °C 到 200 °C) 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% 的聚乙烯乙醇溶液 (PVA)，均匀混合，使用 45 目分样筛造粒，并压制成为 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 $100m^3/h$ ；

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)