

干法制备MnZn铁氧体颗粒料

MnZn ferrite granular materials used dry process

张敏, 赵成蔚

关键词: MnZn铁氧体, 预烧, 振磨, 喷雾造粒

中图分类号: TN27 文献标识码: A 文章编号: 1606-7517 (2009) 11-5-112

1 前言

软磁铁氧体材料具有的高磁导率、高电阻率、低损耗及陶瓷的耐磨性, 广泛应用于计算机、通信、电磁兼容等各个领域。软磁铁氧体主要有 MnZn、NiZn 两大系列。其中 MnZn 系产量大, 用途广, 适用于低频 1MHz 以下。MnZn 铁氧体颗粒料的特性在很大程度上决定了其磁芯的性能。要制备具有优良特性的高档锰锌铁氧体, 这就要求原材料必须满足相应的性能要求。

MnZn 铁氧体的质量与化学组成(配方)和生产工艺有着密切的联系。各种不同的性能的 MnZn 铁氧体往往要求采用不同的配方和不同的生产工艺; 即使同一配方, 由于生产工艺的不同, 也可以使铁氧体的质量有很大差别。生产工艺中, 以原料、烧结和成型为最重要, 科学地总结为“一料、二烧、三成型”, 料是最关键。本文结合我公司多年以来生产铁氧体颗粒料过程中遇到的问题和处理对策以及我公司客户对该产品的使用情况, 从锰锌铁氧体的原材料到成品颗粒料整个生产工艺进行了详细的描述。

2 超思(CHOOS)公司简介

重庆超思信息材料股份有限公司是西部崛起的大型软磁颗粒料生产企业, 专业从事中、高档软磁铁氧体颗粒料的生产。本公司组建于 2001 年, 公司在体系管理上, 严格按 ISO9001:2000 质量管理模式运作, 以“顾客·品质·服务·改进”作为企业质量方针, 为生产稳定的铁氧体颗粒料, 生产现场以 5S 为管理体系。

公司生产产品是以三氧化二铁、四氧化三锰、氧化锌为主要原料, 经过一系列工艺, 并加入相应的添加剂, 制备的锰锌铁氧体颗粒料。目前主要产品有功率铁氧体粉料和高磁导率粉料两大类。其功率铁氧体颗粒料牌号有 SP2K5、SP2K3、SP1K8、SP3K, 其中 SP2K5、SP2K3、SP1K8, 分别类似于日本 TDK 公司的 PC30、PC40、HV22 材料; 高磁导率颗粒料牌号有 SH5KB、SH7K、SH10K, 其中 SH10K 类似于 TDK 公司的 HS10 材料。

3 原料

我公司生产使用主要原材料为: 三氧化二铁、四氧化三锰、氧化锌。原材料性能的好坏直接影响到产品的性能。

原料的纯度(含杂量)组成、形貌(颗粒尺寸及分布、外形)等, 影响化学反应的进度、晶体的生长情况及显微结构的均匀性。原料的活性是指组成粉料的质点挣脱其本身结构而进行挥发、扩散的可能性, 其主要影响因素有:

颗粒的表观形貌: 颗粒的粒度对于铁氧体而言, 并不是原料越细越好, 平均粒度的大小有一个相对范围, 原料太细, 将会产生一系列不利影响: 团聚现象; 高温自烧结; 长时间研磨将导致粉料粒度分布过宽, 引入有害杂质, 甚至使粉体进入超顺磁状态, 磁性能下降, 故一般要求平均粒度在 0.1~5 μm 。颗粒外形对软磁材料而言, 顺序为: 球形或接近球形(立方形)、板形、片形、针形。

原材料结构: 原材料在加工粉碎过程中产生的裂纹、位错、偏扭、表面尖凸、凹形等缺陷处能位较高, 较之正

常晶格而言处于亚稳状态，活性较高。

原料种类与制备方法一般采用氧化物法。其特点：原料便宜、工艺简单，是目前锰锌铁氧体工业生产的主要方法，对于软磁锰锌铁氧体，尤其是高磁导率材料，切忌离子半径较大的杂质（如 BaO、SrO、PbO 等）存在，含有 0.5% 的此类有害杂质，可使磁性能降低约 50%^[1]。我公司对制备高质量 MnZn 铁氧体的原料提出的要求如下：

a. 原料中最大的含杂质量 (wt%)

杂质 原料	SiO ₂ PbO	Na ₂ O K ₂ O	CaO	其它	水分
Fe ₂ O ₃ Mn ₃ O ₄ ZnO	0.01	0.01	0.03	光谱纯	0.4

b. 原料的颗粒度与比表面积

原料	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	ZnO
平均颗粒尺寸(μm)	0.8~1.2	<0.2~0.4	0.2~0.3
比表面积(m ² /g)	2.7~4.0	5.0左右	4~7

锰锌铁氧体原料中氧化铁的重量百分比约为 70%，所以要制造高档锰锌铁氧体，氧化铁原料必须满足相应的性能要求。

在现代轧钢生产中，普遍使用盐酸对热轧钢板进行酸洗，去除氧化层后再进行冷却，酸洗废液主要成分为 FeCl₂，通过加热分解生成 HCl 气体，溶于水再生成盐酸回收使用，同时获得副产品氧化铁。Ruthner 法是现代轧钢生产首选的酸回收工艺，其主要流程如下：酸液溶解废钢板，加氨水提高酸液 pH 值，通气氧化产生 Fe(OH)₃ 沉淀，将沉淀凝聚物滤除，所得的高纯度酸液再经喷雾焙烧生成氧化铁^[2]。在氧化铁的生产过程中引入的杂质主要有 Al、Cr、Na、P、Si、S、Cl 等。某些特殊材料如汽车钢板的酸洗还会引入 B。为了获得优质高纯氧化铁，在焙烧前后必须分别对酸洗废液和氧化铁进行提纯精制处理。

氧化铁的纯度是影响锰锌铁氧体性能的关键因素，氧化铁中的杂质对铁氧体的影响主要表现为影响晶粒的非正常生长，造成晶格缺陷，从而影响铁氧体的微观结构和内禀特性。其中，Si 和 Cl、S 含量相当关键。粉碎时添加少量 Si 对提高锰锌铁氧体性能大有好处，然而氧化铁中固有的 Si 却严重影响铁氧体外观和磁性能^[3]。Cl、S 等酸根元素在高温下会挥发，且容易腐蚀设备及污染环境，严重制约锰锌铁氧体生产工艺，并对性能产生不利影响，此方法生产 Cl⁻ 含量很高，预烧过程中，对设备腐蚀严重，我公

司 Fe₂O₃ 对中 Cl⁻ 含量要求为小于 0.15%，对 SO₄²⁻ 含量要求小于 0.01%。

4 MnZn 铁氧体颗粒料的制备

锰锌铁氧体颗粒料基本上是采用粉末冶金的方法进行生产的。其生产工艺可归纳为干法生产和湿法生产两大类，而以干法生产最为普遍。干法生产，都直接采用氧化物做为原料，经过混合、球磨、预烧、砂磨、喷雾造粒等工序得到产品。干法生产包括氧化物法和热分解法。

干法生产采用氧化物做原料，虽然活性较差，反应不易完全，但是工艺简单，应用较为普遍，其仍为目前国内大多数厂家生产的主要方法。干法生产虽然比较简单，但是各个环节工艺控制至关重要。铁氧体颗粒料对后续工序磁芯的生产起着决定性作用。

我公司采用的是干法生产工艺中的干混方法进行生产，主要生产工艺步骤如下图：

原材料 干混 红振 预烧 黑振 砂磨 喷雾造粒
检测 包装 出厂

4.1 混合与粉碎

干混和红振是将所需原材料 Fe₂O₃、Mn₃O₄、ZnO 按一定比例混合均匀，并通过钢球振磨，以利于下一步预烧。

原材料选择及配方提高软磁铁氧体特性的关键之一在配方（包括二次球磨中加杂），因此应重点选择好主配方料，要求主配方料的纯度要高、含有害杂质如氯根、酸根等较少、化学活性和流动性要好、粒度分布适当、三种主配方料的比表面积匹配较好。就功率铁氧体来说，目前国内外制造商的配方大约在：Fe₂O₃：53~54mol%、MnO：35~40mol%：ZnO：8~12mol% 之间。如 PC44，有厂家取配方为：Fe₂O₃：53.3mol%、MnO：36.5 mol%：ZnO：10.2mol%。为促进固相反应、助熔、防止晶粒长大、改善材料性能及增加机械强度等，通常在配方中要加入一些有益的杂质，如 Al₂O₃、HfO₂、Nb₂O₅、TiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃、CaCO₃、ZrO₂、Pb₃O₄ 及 CoO 等，但要控制好添加量，过多反而有害^[4]。

作为混合粉碎的机械有：球磨机、砂磨机、强混机、气流机、粉碎机等，目前使用最多的是前两种——球磨机和砂磨机。我公司使用的是 MZ-100 型振磨机，振磨 25min，使混合料粉平均粒度为 1.2 μm 左右。

4.2 预烧

为了获得最佳电磁特性和机械特性的最终产品，通常在砂磨之前按一定比例的原材料混合后在高温下进行预先热处理，这一过程称为预烧。

预烧目的：使部分氧化物和碳化物进行分解，使容易挥发的杂质（如 Cl、S 等酸根元素）蒸发获得均匀的混合物；使部分混合物进行初步的固相反映，转变成尖晶石结构；减少最后产品烧结时的收缩和变形。

目前国内多数厂家采用回转窑进行铁氧体预烧，使用能源为电能，但其产量较小，预烧时间短，不能很好地达到预烧效果，而且能耗成本较大。我公司采用全国唯一的一种预烧铁氧体的方法，利用天然气为能源，在 54M 磁性粉料煅烧辊道窑中进行预烧，大大地节约了生产成本。预烧温度对铁氧体的颗粒料制备相当关键，温度太低达不到预烧目的；温度过高，不仅会造成预烧料硬度过大，不利于砂磨和喷雾造粒，还会影响烧结产品收缩和磁性能。

我公司借鉴集团公司四维瓷业生产卫生陶瓷的生产工艺，采用以陶瓷和金属棒作为运载工具，把按配方称好并经过干混、振磨的铁、锰、锌氧化物的混合物，装于耐高温材料制作的不锈钢匣钵中。匣钵随辊棒转动进入窑炉内部，并在辊道窑内完成对红料粉的干燥预热、烧成及冷却三道工序。烧成周期在约 4 小时。

预热阶段：在辊道窑内的预热段，利用烟气热量，使料粉从常温加热到 600℃。料粉水分从 1% 左右变为 0，同时脱去了红料粉中自由水、结合水，并使红料粉颗粒表面相互作用形成表面分子膜（假分子或李晶）；少数金属离子发生扩散至表面离子接触，构成新的表面分子，但无明显的新相生成。

升温段：在这一时段主要完成对粉料从 600℃ 到 900℃ 左右的升温过程，速度控制在 300℃/h 左右，升温过快会造成粉料爆沸，瓷管爆裂等。

烧成段：通过烧嘴喷出天然气，使炉内气温度达到 900℃ 左右。料粉从 600℃ 加热到大约 900℃，表面和内部金属离子充分扩散形成固熔体，进而形成新相，形成晶粒，并不断修正结构缺陷，晶粒长大，密度上升。在此阶段约有 90-95% 的原始料粉生成新相，料粉变为黑色。在本段，主要通过控制空气流量来控制窑内氧化气氛，通过调节天然气流量大小来控制温度。

冷却段：通过制冷风机，抽入常温空气，炉内温度由 900℃ 左右急速降温，黑料粉从高温降为 50-60℃，在此过程中，黑料粉中大部分热量被空气带回窑内。

4.3 砂磨

砂磨即二次球磨，是将预烧、黑振（二次振磨）过后的预烧料在砂磨机中，加纯水细磨，使料粉转变成料浆状态，以利于下喷雾造粒。砂磨机内料：球：水的比例为 1：5 或 6：0.65。钢球要求为：硬度 > 60，φ=5mm。砂磨时为了改善料浆的造粒效果和产品磁性能还需要加入粘合剂、分散剂、消泡剂，微量添加剂。

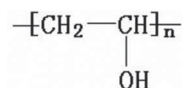
为了提高粉料成型时的流动性、可塑性，增加颗粒间的结合力，提高坯件的机械强度，需加入一定量的粘合剂的要求如下：

粘性好，能吸附水分，在固体颗粒周围形成液体薄膜，而加强颗粒间的吸附力。

对铁氧体原来成分无影响，在烧结过程中能挥发掉，不残留杂质。

挥发温度不要太集中，否则在烧结时，在某一温度下，有大量气体挥发，易使产品开裂。

常用的粘合剂有水、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、石蜡等，其中以聚乙烯醇、石蜡较为常用。聚乙烯醇及 PVA，起结构式为：



一般配制浓度 5-10wt%，加入量为粉料的 8-15wt%。在使用熬胶机进行熬胶过程中必须注意：在加干胶时，必须缓慢加入，防止干胶凝结成团；加入干胶前，必须开启搅拌机；所熬制的胶水必须透明、无白点。

在砂磨过程中为了改善铁氧体性能，我们往往还要根据需要加入不同的添加剂。添加剂的种类及作用，依据所起作用的不同，加入铁氧体的添加剂可分为以下四种：

a. 增加反应速度，助长和控制晶粒生长的矿化剂，如 V_2O_5 、 WO_3 等。

b. 本身与金属氧化物形成低熔点化合物，高温下成为粘性流体，使固相反应在有液相存在的情况下进行，从而加速反应，降低烧结温度，提高密度的助熔剂，如 CuO 、

P₂O₅、Bi₂O₃、PbO 等。

c. 能改善电磁性能的, 如 SiO₂、CaO 等。

二次球磨使用设备有球磨机和砂磨机两种。我公司使用砂磨机进行二次球磨。其特点: 无严重碰撞、混杂少、出料颗粒粒径小、流动性好、效率高、可连续生产。其原理是在一立式圆筒内, 用旋转圆盘或搅拌棒使小钢球(钢球直径 2~6mm)产生紊流高速运动, 从而对机内粉料起研磨作用, 通常料粉经预烧、黑振后, 进料颗粒尺寸小于 3 μm, 出料颗粒尺寸约为 1~1.5 μm。

4.4 喷雾造粒

在操作过程中, 由于原材料含量的差异以及生产过程中损耗, 砂磨料的实际配比与我们要求的理论配比往往不一致。这就要求我们对料浆的实际配比予以重新调整。我公司采用 X- 荧光分析仪准确测定料浆中的铁、锰、锌配比, 再根据测试结果进行补料。这一环节对颗粒料的制备特别关键, 它从很大程度上决定了颗粒料的磁性能。经过调整过后的料浆就可以进行下一步工序喷雾造粒了。

喷雾造粒是备料工序的最后一步, 将粉料制成具有良好的流动性、有一定强度和粘度的、利于成型的颗粒。

目前国内大多数厂家都采用干压成型的方法压制。要求颗粒料的含水量在 0.2~0.4%、粒度在 40~200 目为宜, 而且最好呈正态分布(60~180 目占 90% 以上), 同时要求松装密度在 1.32~1.48g/cm³, 这将减少成型坯件起层和减少料粒填充模腔时的“拱桥现象”, 从而改善成型生坯的强度和密度均匀性。在这一工序中通过改变压力泵压力、喷雾塔出口温度调整颗粒料的含水量、粒度以及粒径分布, 以达到客户使用标准。

喷雾干燥系统由雾化器、料浆供给系统(搅拌池、隔膜泵)、干燥塔、热风系统(空气加热器、热风分配器)、气固分离系统(除尘器、引风机、废气烟囱)等构成。

料浆用泵以较高的压力沿喷枪管道进入旋流室, 在旋流室内, 料浆在涡旋片内高速旋转, 形成近似自由涡流。越靠近喷嘴中心旋转度越大而压力越小。结果在喷嘴的中心附近料浆破裂, 形成一根压力等于大气压力的空心柱, 料浆在喷嘴内壁与空气柱之间的横截面中心以薄膜的形式喷出形成一定形状的雾化角, 然后喷出的料浆遇到热空气, 大部分水分蒸发, 转变为颗粒, 自由下落。在喷雾塔出口, 用震动筛对料粉大小进行筛选, 合乎要求的便可以作为成

品料压制磁芯或出售, 不合乎要求的粗细粉进行预烧退胶处理, 重新进入生产工序。

影响干燥塔效果的主要因素:

a. 含固量: 若料浆含固量增大, 粉料的松装比增大, 产量提高, 能耗降低从而降低一定的成本;

但含固量要适当, 否则将导致料浆粘度增大, 导致喷雾困难。一般控制在 60%~65%。

b. 压力(隔膜泵压力): 雾化压力越大, 产量越大, 但同时雾化角也变大, 所以得到的粉料越细, 也易粘壁; 一般控制在: 1.5~2.0MPa。

c. 进出口温度: 影响粉料的含水率和体积密度。进口温度一般控制为 300~400 °C, 出口温度控制为 150 °C 左右。

d. 空心球: 由于进口温度高, 负压低(停留时间长, 比较干)造成的。

物理性能:

a. 粒度分布: 泵压减小, 粉料大颗粒增多; 粘度增大, 粉料大颗粒增多, 但可能发生大量垮塔料; 一般情况下负压越大, 细粉进一步被抽出, 相对粗粉增加; 涡旋片越薄, 雾化角越大, 颗粒越小; 喷孔片越大, 颗粒越粗。

b. 水分含量: 水分的高低影响坯体的密度和收缩率, 水分偏大, 干压成型易引起粘膜, 水分偏低, 毛坯易产生裂纹。干燥成品的温度和湿度, 取决于排风温度, 在运行过程中, 保持排风温度为一个常数是极其重要的。这主要取决于加料量的大小, 当加液量的大小和泵压力确定后, 可调整喷孔板径来达到。若产品湿度太高, 可减少加液量以提高排风湿度, 若产品湿度太低, 则反之, 粒度太小, 调厚涡流板厚度。另一方面应提高料液的含固量, 在制浆工艺上想办法来提高粒度直径。实践表明, 颗粒的大小主要因素是制备料浆的工艺。

c. 松装比影响最终成型时的压力, 直接影响磁心密度。喷孔片越大, 造粒出来的松装密度小, 颗粒越大; 料浆浓度波动大、浓度大, 松装大; 最简单的方法含固量越高, 松装比越大; 胶水添加量增加时, 会形成一定的膨胀球, 松装比下降; 粉料的松装比还随预烧温度的升高而增大; 另外还有介绍砂磨时间越长, 料浆浓度大, 松装比有增加趋势; 空心球过多, 松装下降。

d. 流动性决定着成型时它在模具中的填充速度及填充程度。粉料越趋于圆形, 流动性越好; 水分含量越低, 流动性越好; 粒度越细, 颗粒形状越复杂, 粉末流动性越差;

流动性与预烧温度有关，预烧温度高则流动性好。

e. 粘壁：在喷雾干燥操作中，被干燥的物料粘附于干燥塔内壁的现象。物料粘壁后，若停留在内壁上的时间太长，往往有可能烧焦变质影响成品质量。粘壁造成的原因：压力式喷嘴喷孔之间不圆或不密封时，产生的喷雾不会不对称，这时最容易产生粘壁现象。喷雾时一定要保持隔膜泵压力稳定，注意喷嘴流畅情况，保持密封良好，防止涡旋片过度磨损，经常注意喷嘴轴线与塔中心是否垂直重合，在很久没有开机时，可打开天窗，喷水试车看一看。

喷雾造粒后的颗粒料经检测合格后就可以包装，供其他磁芯生产厂家使用了。

5 MnZn 铁氧体颗粒料在使用过程中可能出现的问题及原因

经过多年以来的生产总结以及对颗粒料使用客户的了解，我们对 MnZn 铁氧体颗粒料在使用过程中可能出现的问题及原因归纳如下：

5.1 压制粘模

- (1) 水分含量偏高，或分布不均匀（局部水分含量偏高）；
- (2) 模具润滑剂含量偏高或分布不均匀；
- (3) 模具表面粗糙度偏高。

5.2 压制开裂、起层

横裂（层裂）

原因：a. 成型压力过大，压制时空气被压缩，脱模时由于发生弹性膨胀而造成层裂；常用的成型压力范围为 $300\sim 500\text{kg/cm}^2$ — $1\sim 2\text{ton/cm}^2$ 。

- b. 模具表面粗糙度偏高或凹模的脱模斜率过大；
- c. 粉料干湿度不均匀或粘合剂加入不均匀、存放时间过久；

- d. 部分颗粒遭到破坏。

纵裂

原因：a. 脱模时坯件受力不一致；

- b. 颗粒料流动性差，造成坯件各部位密度不均匀；
- c. 芯杆无脱模斜度，脱模进坯件内外膨胀不一致。

龟裂

原因：a. 未压紧；

b. 与烧结时期的氧化 - 还原过程有关，如腐蚀坑（与低熔点组分有关，高温时易发生）、花斑（表面为氧化后的另相，内部为晶粒生长过快、不均匀的二次再结晶）。

5.3 烧结开裂

颗粒料胶合剂含量过高，造成排胶开裂。

烧结速度过快，即升温降温过程速度过快，造成的升温开裂、降温开裂。

5.4 烧结磁芯表面或内部晶斑

在颗粒贮存、转运、使用过程中引入灰尘等低熔点物质；

在窑炉顶部有溶滴物质存在；

烧结温度过高，保温时间越长；

窑炉内气氛不当，有 Cl_2 等有害气体存在；

颗粒料杂质含量如（ SiO_2 ）过高；

5.5 磁芯变形

坯件个部位密度不一致；

窑炉内温度过大，坯件各部位受热不一致；

摆坯方式不当；

在坯件膨胀收缩变化较大的温度段升温速度过快。

5.6 磁芯磁性能不合格

颗粒料元素含量偏差过大；

颗粒料微量元素（有益）加入量不当；

烧结过程中窑炉内气氛控制不当；

烧结过程中窑炉内温度控制不当。

参考文献

- [1] 电子变压器技术，软磁材料生产基本工艺流程及主要设备
- [2] 余承圣，中钢氧化铁特性及软磁应用 [J]，粉末冶金工业，1999, 9(2): 75
- [3] 赵光，中国软磁铁氧体用氧化铁 [A]，全国磁性元件与铁氧体材料标准化技术委员会第三届三次年会文集 [C]，杭州，2001. 19.
- [4] 大比特商务网，〈国际电子变压器〉：软磁铁氧体的大生产工艺技术及质量控制