

编者按：为了贯彻毛主席关于教育革命的指示，深入批林批孔，进一步发展教学、生产劳动、科学研究三结合的新体制，坚持知识分子走与工农相结合的道路，本刊在这一期上发表两篇通过厂校挂钩取得科研成果的文章，希望引起广大读者的重视。

热压铁氧体的制备条件和磁性*

兰州大学 长征厂磁性材料车间 热压铁氧体小组¹⁾
磁学教研组

提 要

本文从实验上研究了起始粉料的制备方法和热压条件对磁头用的 Mn-Zn 及 Ni-Zn 热压铁氧体的密度、显微结构和磁性的影响。实验结果表明，化学共沉淀法制备的铁氧体粉料比氧化物法及硫酸盐法制备的要好。适当选择热压条件，可以获得晶粒分布均匀、晶粒大小不同（ $10\mu\text{m}$ — $300\mu\text{m}$ ）的高密度铁氧体；可以获得 $\mu_0 = 7420$ 以及 $B_m = 4950\text{Gs}$ 的高密度 Mn-Zn 铁氧体和 μ_0 等于 100—2500 的高密度 Ni-Zn 铁氧体。

一、前 言

目前铁氧体器件大都是用陶瓷工艺生产的。随着无线电技术的迅速发展，用普通陶瓷工艺制备的铁氧体材料，在一些场合已经不能满足要求。所以新材料及新工艺的研究已成为一项迫切的任务。铁氧体的热压工艺就是一种新的、很有成效的陶瓷工艺。热压工艺也称为“加压烧结”工艺，就是将铁氧体粉料或预压成型的毛坯在外加压力（ 150 — 1000kg/cm^2 ）的作用下进行烧结。烧结温度一般在 900 — 1350°C 之间。采用这种新工艺可以降低烧结温度、缩短烧结时间；可以获得细孔率极低的高密度铁氧体；还可以用改变热压条件的方法，控制样品的结构（即细孔率、相组成、晶粒大小及分布）。因此，比较容易制备晶粒均匀的大晶粒、高密度铁氧体和细晶粒、高密度铁氧体。由于密度的提高和显微结构的改善，热压铁氧体的磁性和机械加工性能比普通烧结铁氧体有显著的改进。近年来热压铁氧体已在制做各种磁头^[1-3]、微波铁氧体器件^[4,5]及磁光存贮器^[6]等方面有了应用。

本文讨论了磁头用的热压铁氧体的制备方法和磁性。影响磁头性能的因素很多，诸如磁头材料的密度和显微结构以及磁头的设计和制作工艺等。本文从实验上研究了铁氧体粉料的制备方法和热压条件对样品密度和磁性的影响。

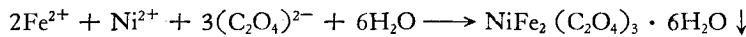
* 1974 年 4 月 21 日收到。

1) 参加本文工作的有杨正、刘兴芬、李发伸、孙振恒、岳兴铭、王德明、冯博学等同志，在拍摄金相照片的过程中，孟繁中、杨慧正和路月娥同志给了很大帮助，在此表示感谢。

二、样品制备和测量方法

因为热压温度一般比较低、保温时间比较短,为使铁氧体化合和烧结完全,就对起始粉料提出了更高的要求.近年来大力研究和开始应用所谓的湿式化学制备法^[7],即化学共沉淀法、复盐法及喷雾干燥、喷雾冷凝等方法.它们的优点是制得粉料的颗粒很细、分布均匀、活性高、工艺流程中的污染少、纯度高,并能严格地控制化学成分.本文采用了共沉淀法.分别用草酸铵和氢氧化钠作沉淀剂.文中只引了草酸盐共沉淀的结果.

众所周知,当把草酸铵和草酸的水溶液加入等当量的硫酸盐溶液时,发生共沉淀反应,形成混晶形式的草酸盐.以Ni-铁氧体为例,其化学反应式如下:



按铁氧体配方的要求,称量金属硫酸盐(二级纯),并溶入 60°C 左右的蒸馏水中,溶液浓度为 1500ml 水中溶入 1000mg 当量的金属硫酸盐.在另一容器中配制等当量的草酸和草酸铵溶液,也加热到 60°C 左右.在剧烈搅拌的情况下,将草酸铵溶液(过量 20%)迅速注入硫酸盐溶液,继续搅拌 20 分钟后,沉淀、过滤并用蒸馏水和无水酒精洗涤.将沉淀粉末于 100°C 附近烘干后,在 600—800°C 焙烧 6 小时,即得热压用的铁氧体粉料.

本文所用的热压装置和图 1 所示.用管式硅碳棒炉作热压炉,采用单柱式油压机[图 1(a)]或者千斤顶[图 1(b)]单向加压.使用 SiC 模具.模套固定,从上冲头或下冲头加

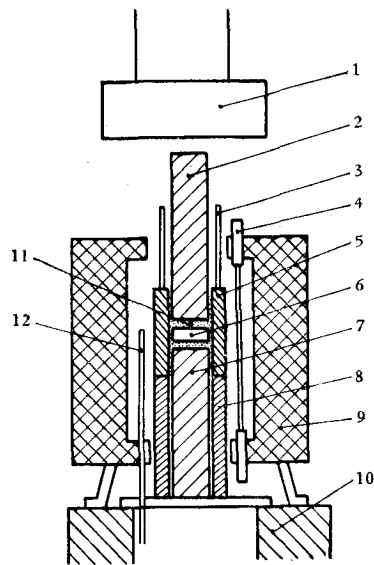


图 1(a) 热压装置示意图

- | | |
|-------------------------------------|------------|
| 1—油压机冲头; | 2—上冲头; |
| 3—Al ₂ O ₃ 管; | 4—硅碳棒; |
| 5—模套; | 6—样品; |
| 7—下冲头; | 8—模套支撑; |
| 9—热压炉; | 10—油压机工作台; |
| 11—氧化铝粉; | 12—热电偶 |

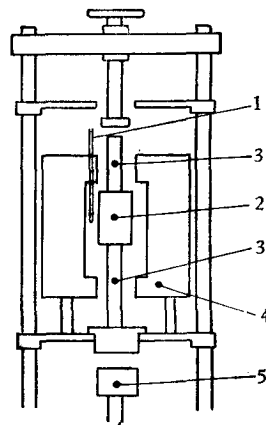


图 1(b) 热压装置示意图

- | | |
|--------|--------|
| 1—热电偶; | 2—模套; |
| 3—冲头; | 4—热压炉; |
| 5—千斤顶 | |

压。为便于退模及防止热压样品与模具在高温下发生化学反应, 要求冲头比模套略小一些, 并在样品周围填充一层粒度适当的再结晶氧化铝粉。

在铁氧体的场合, 通常采用三种热压方式(如图 2 所示): 即用粉料直接热压(连续热压法), 预压成块体后热压, 以及为便于机械加工, 将预压的块体在 900°C 焙烧后热压。本文采用了第二种方式。

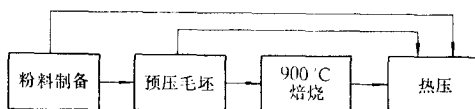


图 2 热压铁氧体工艺流程图

在热压过程中, 升温速度、热压温度(起压温度和保压温度)和保温时间、压力和保压时间等工艺因素对样品性能影响很大。本文采用了图 3 和图 4 所示的热压制度。图中 T 、 P 和 ε_h 分别表示温度、压力和样品高度的形变量。

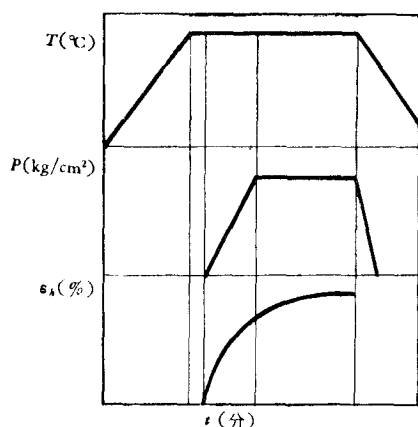


图 3 铁氧体的热压制度

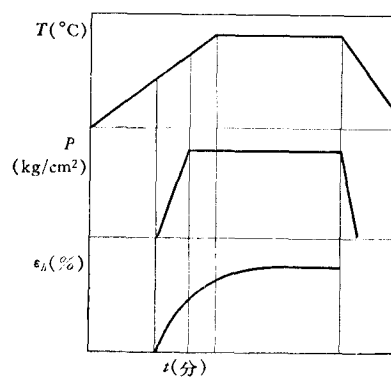


图 4 铁氧体的热压制度

热压铁氧体的密度 d 是根据阿基米德原理用万分之一的分析天秤测定的。静态磁性 (B_m 、 B_r 及 H_c) 是用冲击法测量的。1 千赫下的磁导率 μ_0 是用音频电桥测量的。采用环形样品。为此先把热压块体用内缘切片机切成适当厚度的薄片, 再用超声波机床加工成环形。用金相显微镜观察了铁氧体的显微结构。先用不同粒度的碳化硅油石研磨样品的观察面, 接着用钻石研磨膏精磨, 最后用抛光机磨成镜面。用适当的腐蚀剂 (Mn-Zn 铁氧体用 1:1 的盐酸; Ni-Zn 铁氧体用 1:1 的硫酸。也用乳酸、硝酸和氢氟酸的混合液) 即可显露出样品的晶粒结构。

三、实验结果和讨论

为了寻求适宜于制作录象磁头、视频多路磁头及音频磁头的热压铁氧体材料。本文研究了热压条件对表 1 所列的几种铁氧体的密度、磁性和显微结构的影响。表 2 给出了它们的主要性能。

表 1 几种铁氧体的化学成分

材料代号	克 分 子 比 (%)					起始粉料的 制备方法
	Fe ₂ O ₃	NiO	MnO	ZnO	CuO	
M-OX-1	52.0	—	32.0	16.0	—	化学共沉淀法
M-OX-2	51.0	—	25.0	24.0	—	
M-OX-3	52.0	—	25.0	23.0	—	
N-OX-1	50.0	35.0	—	15.0	—	化学共沉淀法
N-OX-2	52.0	14.0	—	34.0	—	
N-OX-3	49.1	31.0	—	14.0	5.9	
N-OX-4	50.0	16.0	—	34.0	—	
N-OX-5	50.0	12.8	—	27.2	10.0	
NS-2000	50.0	16.0	—	34.0	—	硫酸盐法
MS-2*	70.0	—	14	16.0	—	
NO-2000*	66.9	9.9	—	23.1	CoO 0.1%	氧化物法

* MS-2 和 NO-2000 为重量百分比。

表 2 几种热压铁氧体的磁性

材料代号	炉 号 (No.)	μ_0 ($f = 1 \text{ kHz}$)	$B_m(G)$ ($H_m = 10 \text{ Oe}$)	B_r (Gs)	H_c (Oe)	d (g/cm^3)
M-OX-1	70	1660	4950	2600	0.15	5.07
M-OX-2	114	7420	4190	2100	0.04	5.10
M-OX-3	77	4200	3800	1990	0.06	5.10
N-OX-1	62	119	4340	3600	1.74	5.35
N-OX-2	83	995	4300	1340	0.14	5.29
N-OX-3	64	1520	4700	2360	0.18	5.33
N-OX-4	150	2420	3060	1380	0.10	5.32
N-OX-5	99	920	3500	1850	0.14	5.30

I. 热压条件对密度和磁性的影响

支配热压铁氧体达到高密度状态的致密化机理是复杂的。目前认为,在热压的起始阶段,密度的增加可能是粉料颗粒的重新排列、破碎及其相关的效应引起的;范性流动也可能有贡献,特别是强应变的场合。不过,被外加应力强化了扩散过程,认为是更主要的原因。上述致密化机理的动力学以及它们彼此重迭的程度,与一系列工艺参数有关,其中比较重要的有起始粉料的颗粒大小、压力、热压温度、保温时间、气氛以及夹杂物等。为了获得预期的产品,必须控制这些参数。现将本文所得的一些实验结果叙述如下:

(1) 起始粉料制备方法的影响 图 5 给出同一成分的 Ni-Zn 铁氧体 (Fe₂O₃ 50.0%, NiO 16%, ZnO 34.0%, 克分子比), 用化学共沉淀法 (N-OX-4) 及氧化物法 (NO-4) 制备时,热压温度(压力 = 300kg/cm², 保温时间 $t = 60$ 分)对密度的影响。可以看出,在同样的热压条件下,用共沉淀法制得的热压铁氧体的密度比较高,在低热压温度下尤其明显。由于活性高、纯度高,用化学共沉淀粉料制得的热压铁氧体的磁性也比较好。由表 2 看出,在未作仔细的配方调整以及在空气中热压、没有气氛保护的情况下,制得了 $\mu_0 =$

7420 及 $B_m = 4950\text{Gs}$ 的热压 Mn-Zn 铁氧体。

(2) 压力的影响 图 6 给出热压温度 ($T = 1300^\circ\text{C}$) 和保温时间 ($t = 60$ 分) 保持不变的情况下, 两种热压铁氧体的密度与压力的关系。样品的密度随压力的增加而增大。对于 M-OX-2, 压力大于 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 时, 密度值趋于饱和。对于 N-OX-2, 为得到高密度样品需要更高一些的压力。当热压温度降低时, 压力的影响就更明显。表 3 给出压力对磁性的影响。

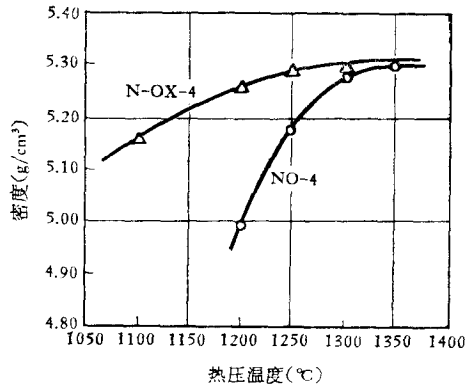


图 5 起始粉料对热压铁氧体密度的影响

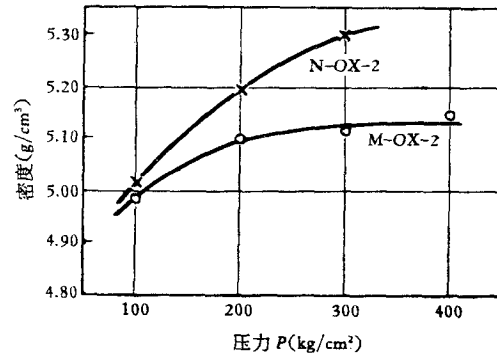


图 6 热压铁氧体的密度与压力的关系

表 3 压力对热压铁氧体磁性的影响

材料代号 及热压温度	压力 (kg/cm^2)	炉号 (No.)	μ_0 ($f = 1\text{kHz}$)	$B_m(\text{G})$ ($H_m = 10\text{Oe}$)	B_r (Gs)	H_c (Oe)
N-OX-2 1200°C 起压 1300°C × 60 分	100	89	560	2980	2040	0.57
	200	90	720	3730	2550	0.55
	300	88	720	3200	1120	0.18
M-OX-2 1300°C 加压 保温 60 分	100	121	4910	4060	2140	0.075
	200	119	4650	3620	1880	0.060
	300	110	5820	3430	1770	0.050
	400	160	2600	3300	880	0.084

(3) 热压温度的影响 前面已经提到, 本文采用两种热压制度(如图 3 和图 4 所示)。一种是升温到某一温度后, 加压并保温一段时间, 去压、降温; 一种是加热至某一温度(称为起压温度)加压, 同时继续升温到最终热压温度, 保温、去压、降温。图 7 给出热压温度对两种铁氧体的密度的影响。图 8 和图 9 分别给出 M-OX-2 和 N-OX-4 的 μ_0 和 H_c 与热压温度的依赖关系。

实验表明, 起压温度对 Ni-Zn 铁氧体的密度有影响。作为例子, 表 4 给出压力、热压温度及保温时间均相同的情况下, 起压温度对样品密度的影响。据文献[9], 热压过程中样品的致密化速度为

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{热压}} = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{烧结}} + \frac{3}{4} \frac{P}{\eta} (1-\rho),$$

其中 ρ ——样品密度, P ——压力, η ——粘滞系数。对铁氧体毛坯高温力学性能的研究表

明^[9], 粘滞系数 η 与温度有关. 可见选择 η 值最小的温度加压, 容易获得高密度, 然后升至较高的温度, 以便得到较大的晶粒及较好的磁性. 对于 Ni-Zn 铁氧体, 起压温度大约为 1200°C 时比较好.

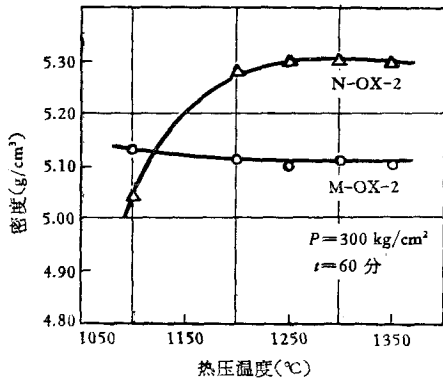


图7 热压温度对样品密度的影响

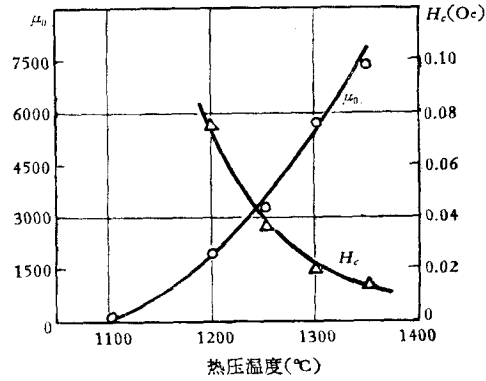


图8 热压铁氧体 M-OX-2 的 μ_0 和 H_c 与热压温度的关系

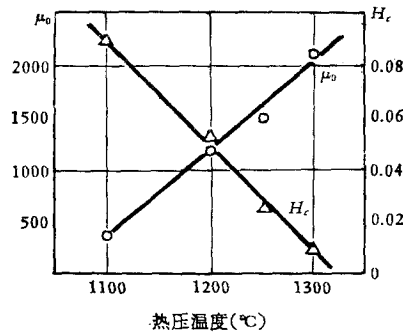


图9 热压铁氧体 N-OX-4 的 μ_0 和 H_c 与热压温度的关系

表4 起压温度对 N-OX-2 密度的影响
($P = 300 \text{ kg/cm}^2$, 加压后均升至 $1300^\circ\text{C} \times 60$ 分)

起压温度(°C)	900	1000	1100	1200	1250
密度 (g/cm^3)	5.23	5.19	5.25	5.30	5.30

(4) 保温时间的影响 表5给出了保温时间对热压铁氧体性能的影响. 可以看出, 在 M-OX-2 的场合, 保温时间超过 1 小时后, 密度保持不变, 磁性反而变坏. 对于 N-OX-4, 保温时间需要略长一些.

II. 热压铁氧体的显微结构

铁氧体的抗折强度与其密度和晶粒尺寸有关. 晶粒尺寸增大, 抗折强度减小^[8]. 热压铁氧体磁头的寿命与晶粒尺寸有明显的依赖关系^[10]. 晶粒太小时 ($< 30 \mu\text{m}$ 左右), 小晶粒容易崩落, 磁头缝隙和迹面破坏, 使磁头寿命减小. 同时铁氧体磁头的信噪比也与晶

表 5 保温时间对热压铁氧体性能的影响
(热压温度 $T = 1300^{\circ}\text{C}$, 压力 $P = 300 \text{ kg/cm}^2$)

材料代号	保温时间 (小时)	炉号 (No.)	μ_0 ($f = 1 \text{ kHz}$)	B_m ($H_m = 10 \text{ Oe}$)	B_r (Gs)	H_c (Oe)	d (g/cm^3)
N-OX-4	0.5	161	1670	2720	1160	0.11	5.29
	1.0	152	2100	2960	1250	0.10	5.29
	2.0	156	2280	3630	1830	0.11	5.29
	10.0	157	2150	3280	1370	0.09	5.32
M-OX-2	0.5	125	2860	3500	1070	0.11	5.10
	1.0	110	5820	3430	1770	0.05	5.11
	2.0	122	3650	3700	2020	0.08	5.10
	5.0	120	4480	3670	1800	0.07	5.11
	10.0	117	3760	3860	1610	0.08	5.12

粒尺寸有关。当平均晶粒尺寸大于 $50 \mu\text{m}$ 时, 磁头的信噪比显著降低^[11]。所以制备磁头用热压铁氧体时, 必须严格控制其显微结构。从我们的实验, 可以归纳出以下的初步结果:

(1) 随着压力的增大, 样品中细孔的数量和尺寸都减小。选取适当的热压条件, 即可得到晶粒均匀的高密度样品。照片 1 和 2 分别给出普通烧结 (真空冷却) 和热压 Mn-Zn 铁氧体的镜面。

(2) 一般地说, 热压温度提高, 压力增大, 保温时间延长时, 样品的平均晶粒尺寸也比较大。照片 3, 4 及 5 给出平均晶粒尺寸不同的三种热压 Mn-Zn 铁氧体的显微结构。

(3) Fe_2O_3 含量超过 50% (克分子比) 的铁氧体粉料, 经氧化性气氛预烧后再热压时, 晶粒容易长大。如照片 6 和 7 给出的情况。表 6 给出它们的热压条件。可以看出, 在成分、热压条件相同的情况下, 用预烧过的粉料热压时, 晶粒很大。

表 6 含铁量及粉料预烧情况对热压铁氧体晶粒生长的影响

材料代号	炉号 (No.)	Fe_2O_3 含量 (%)	粉料预烧情况	热压条件	显微结构
N-OX-2	92	52.0	$1000^{\circ}\text{C} \times 100$ 分 (空气中)	$8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升至 1250°C 加压 300 kg/cm^2 升温至 $1300^{\circ}\text{C} \times 60$ 分	照片 6 (晶粒很大)
N-OX-2	66	52.0	未预烧	$7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升至 1200°C $\times 10$ 分, 加压 300 kg/cm^2 升温至 $1300^{\circ}\text{C} \times 60$ 分	照片 7 (晶粒很小)

(4) 加 CuO 的铁氧体, 热压温度比较低, 晶粒容易长大。譬如热压铁氧体 N-OX-3 和 N-OX-5 的平均粒径就比 N-OX-1 和 N-OX-4 的大。

(5) 烧结气氛是影响铁氧体性能的一个重要因素。对 Mn-Zn 铁氧体尤其重要。试验表明, 只要样品经热压后没有裂纹, 在空气中热压及冷却的 Mn-Zn 铁氧体仍具有良好的磁性和结构, 并无氧化现象。照片 8 给出有微裂纹的热压 Mn-Zn 铁氧体的镜面。可以看出, 在裂纹附近有很多 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的树枝状析出物。照片 9 给出原来结构很好的热压 Mn-Zn

铁氧体经在空气中热处理 ($1300^{\circ}\text{C} \times 4$ 小时) 后, 在其表面出现析出物的情况。

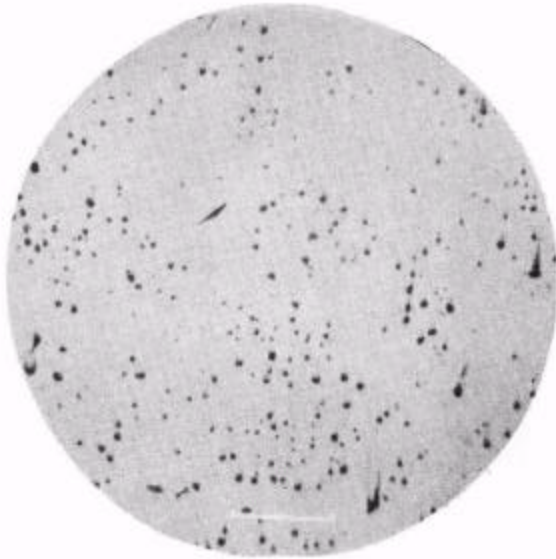
起压温度对 Mn-Zn 铁氧体的相组成影响很大。照片 10 给出 900°C 起压的热压 M-OX-2 的镜面。热压条件: 以 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升至 900°C , 加压 $300\text{kg}/\text{cm}^2$, 继续升温至 1300°C , 保温 60 分, 去压、随炉冷。明显地看出有第二相(白点)存在。同时发现样品表面附近没有白点, 愈到样品内部白点愈多。起压温度从 900°C 升到 1100°C 时, 白点尺寸减小, 在 1200°C 以上起压的样品中未发现第二相的存在。

上述结果说明, 由于加压烧结使样品处于高密度状态, 加之在其周围包有一层部分烧结了的 Al_2O_3 粉, 加压后周围气氛不易渗透到样品内部, 所以 Mn-Zn 铁氧体的热压炉可以不要气氛保护。但是必须选择足够高的起压温度。这是因为 Mn-Zn 铁氧体的起始粉料不是单一的铁磁性尖晶石相, 而是混合的氧化物。如果起压温度过低, 加压烧结的样品中会夹杂未化合的氧化物。由于在此状态下周围的气氛不易渗透到样品内部, 结果形成夹杂有氧化物的复相结构(照片 10)。这种铁氧体的磁性(图 8)和机械加工性能都很差。

(6) 起始粉料的预处理方法和热压条件, 尤其是升温速度对晶粒长大的情况, 影响很大。照片 11 和照片 12 给出晶粒不均匀长大的情况。应防止形成这样的结构。这种材料不宜制作磁头。

参 考 文 献

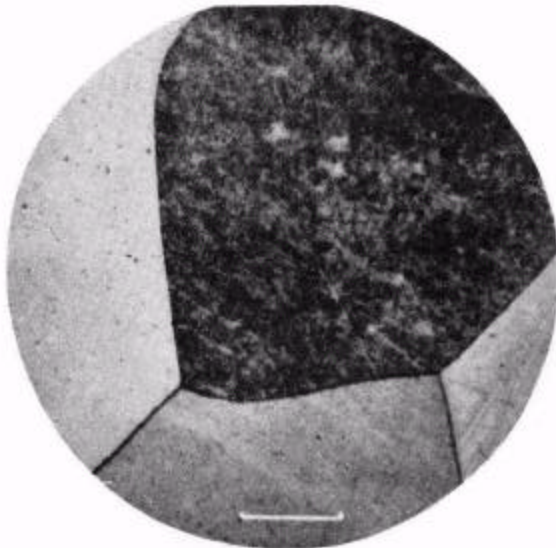
- [1] H. Sugaya, *IEEE Trans. Magn.*, 4 (1968), 295.
- [2] F. R. Monforte *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, 7 (1971), 345.
- [3] Basil Lane, *Wireless World*, 79, No. 1449 (1973), 126.
- [4] W. W. Malinofsky *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 33 (1962), 1206.
- [5] Hideji Igarashi *et al.*, Ferrite (Proc. Intern. Conf.) (1971), 530.
- [6] P. Coeure *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, 5 (1969), 289.
- [7] A. L. Stuijts, *Science of Ceramics*, vol. 5 (1970), 335.
- [8] 広田栄一, 応用物理(日文), 42 (1973), 630.
- [9] Прокощкин и другие, Горячее прессование ферритов.
- [10] U. S. Patent 3 557 266., Jan. 19 (1971).
- [11] Hisashi Watanabe *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, 8 (1972), 497.



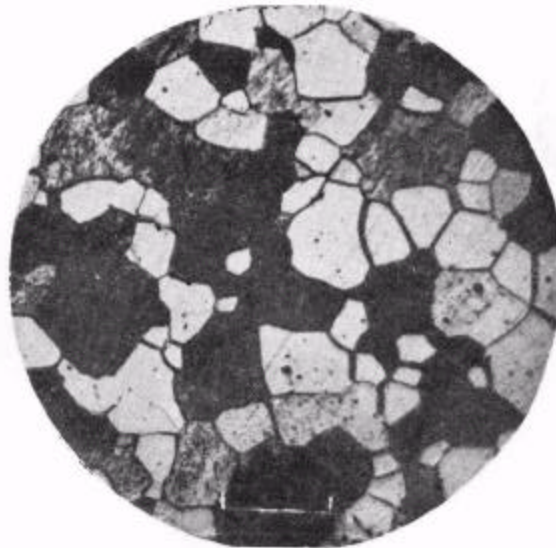
照片1 普通烧结 Mn-Zn 铁氧体的镜面
(标尺长度 = 50 μm , 以下各照片为同一标尺)



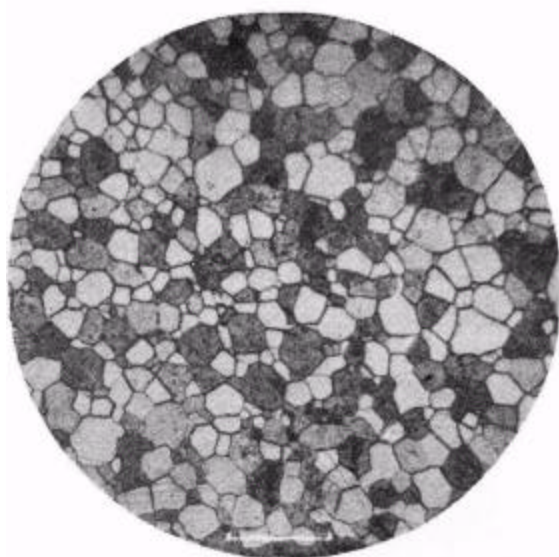
照片2 热压 Mn-Zn 铁氧体的镜面



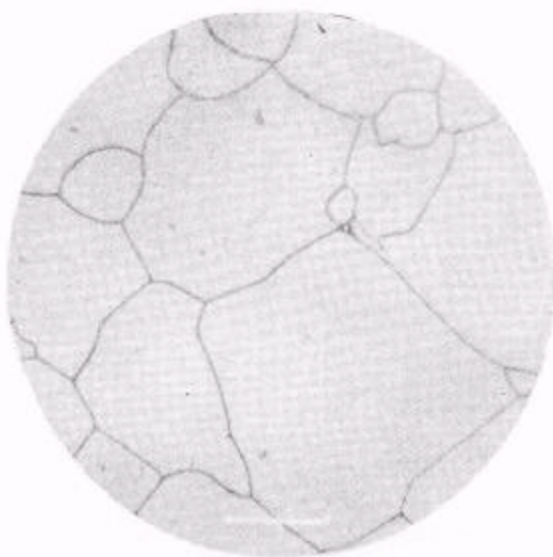
照片3 热压 MS-2 的显微结构 (炉号 No. 32)



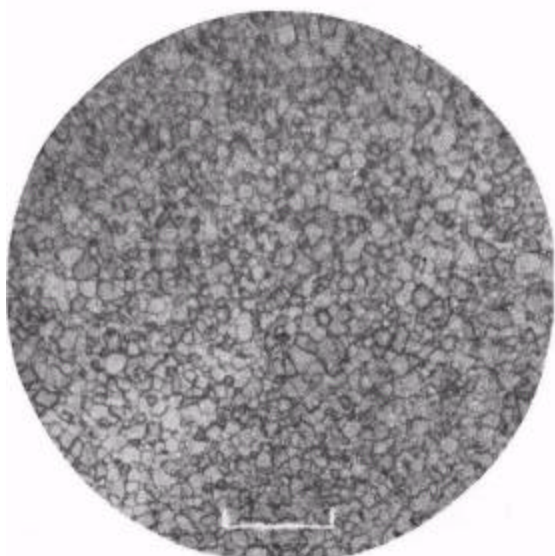
照片4 热压 M-OX-1 (No. 123) 的显微结构



照片 5 热压 M-OX-2 铁氧化物 (No. 117) 的显微结构



照片 6 热压 N-OX-2 铁氧化物 (No. 92) 的显微结构



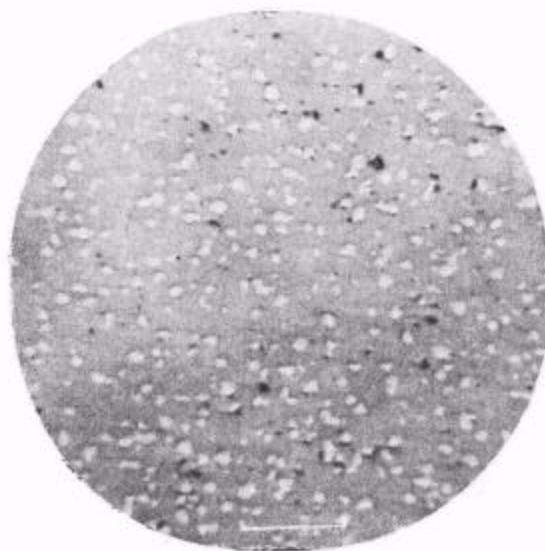
照片 7 热压 N-OX-2 铁氧化物 (No. 66) 的显微结构



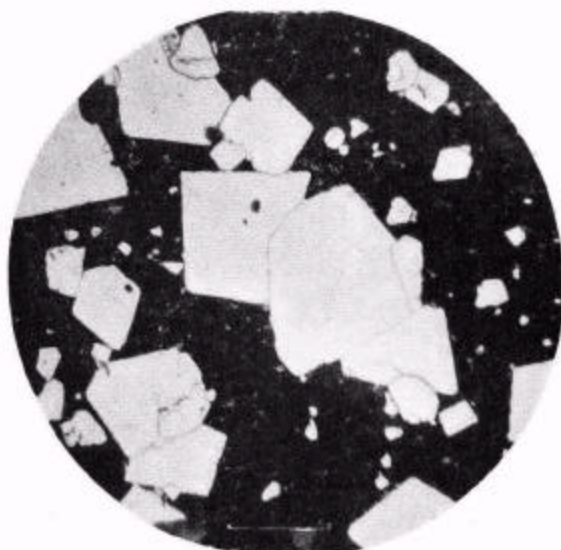
照片 8 热压 Mn-Zn 铁氧化物有裂纹时严重氧化的情况



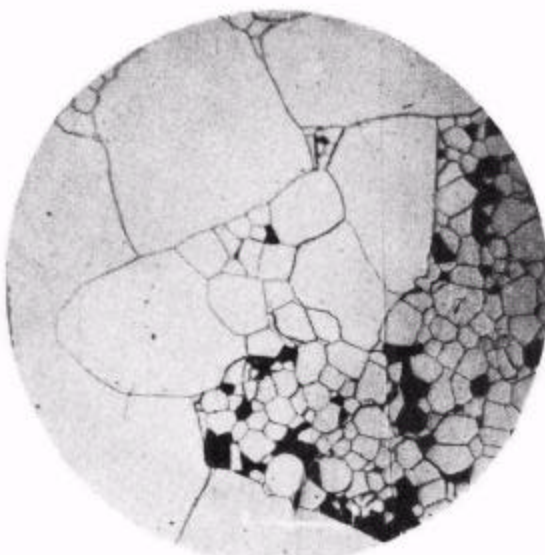
照片 9 热压 Mn-Zn 铁氧体在空气中热处理后的氧化情况



照片 10 起压温度对 M-OX-2 铁氧体 (No.113) 相组成的影响



照片 11 热压铁氧体晶粒的不均匀长大 (N-OX-2, No. 97)



照片 12 热压铁氧体晶粒的不均匀长大 (M-OX-3, No. 77)

PREPARATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF HOT-PRESSED FERRITES

THE HOT-PRESSED FERRITE RESEARCH GROUP, DEPARTMENT OF PHYSICS,
LANCHOW UNIVERSITY

ABSTRACT

Experimental studies have been carried out on the effects of raw material preparation and hot-pressed conditions on the density, microstructure and magnetic properties of hot-pressed Mn-Zn ferrites and Ni-Zn ferrites which are used for magnetic head application. Hot-pressed ferrites have been prepared by two different technologies: the co-precipitation method and the ball-milling method. It was observed that the co-precipitation method is better than the ball-milling method for preparation of hot-pressed ferrites. The microstructure can be controlled by varying the hot-pressed conditions. Dense ferrites of different grain sizes (average grain size $10\ \mu\text{m}$ — $300\ \mu\text{m}$) can be made. For example, dense Mn-Zn ferrites with $\mu_0 = 7420$ and $B_m = 4950$ Gs and dense Ni-Zn ferrites with different μ_0 ($\mu_0 = 100$ — 2500) can be made by hot-pressing.