

国外科技资料译丛

鉄 氧 体 材 料

166

國外科技資料譯叢

鐵 氧 體 材 料

(內 部 資 料)

1964年1月

国外科技資料譯丛

鉄 氧 体 材 料

(内部資料)

1964年1月



目 录

前言	5
錳鋅鉄氧体	7
•錳鋅鉄氧体的自发等导迴綫	18
錳鋅鉄氧体等导效应与温度的关系	25
高导磁率錳鋅鉄氧体	31
鉄錳鉄氧体各向异性第一常数的温度关系和磁结构	36
燒結气体对鉄氧体磁性能的影响	41
用于 30~300 兆赫的鉄氧体	63
高频高 Q 鎳鋅鉄氧体	70
关于鎳鋅鉄氧体电磁性能对比問題	73
鎳和鎳鋅鉄氧体系列的直流电阻率	80
记忆元件用鉄氧体	88
具有矩形磁滯特性的氧化物磁体	103
具有回明伐效应的磁性材料	
II 成份对加少量鈷鉄氧体的回明伐效应的意义	106
鉄氧体在脉冲条件下的若干性能	122
高信号級用鎳鉛錒鉄氧体	127
鈹鉄石榴石的鉄磁弛豫与应用的关系	130
改进微波鉄氧体质量的若干可能性	139
多晶鉄氧体諧振綫寬与温度和頻率关系的研究	144
細粒子鉄氧体	
II $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	150
鉄氧体在微波功率鉄磁諧振吸收时的热效应	155
机械、热工和化学处理对鋰鉄氧体亚鉄磁諧振綫寬的影响	162

鎳鋁鐵氧体和鎳鋅鋁鐵氧体的一些微波測量問題	166
亞鐵磁諧振綫飽和白旋波綫寬測量新技术	188
鎳鐵氧体及其應用	196
鎳-鋁-鉛三元系混合鐵氧体的磁性能	202
恒磁鐵氧体在燒結过程中从优定向度的变化	210
恒磁鐵氧体粉末干压工艺	216

前 言

近几年来，国外鉄氧体的生产和研究工作发展十分迅速，发表的文献也相当龐杂。但从应用的角度来看，不外以下三个方面：

(一) 广——把已有的材料推广应用；設計各种新元件；解决一些应用产生的問題，例如：各型鉄氧体普遍存在的溫度不稳定性問題。

(二) 深——对現有的鉄氧体材料进行工艺、配方的改进或革新，以提高其性能或便利生产。

(三) 新——发展一些新型鉄氧体，如鉄磁和压电共存的鉄氧体；研究一些新的效应及探索其应用的可能性，如磁声效应及声隔离器的研究。

本譯文集收集了近几年国外发表的鉄氧体文献共 27 篇，就其內容來說，主要属于第(一)和第(二)两类，其目的也就是在鉄氧体材料的推广应用、提高性能和发展生产等方面起一些促进作用。

前 10 篇是关于軟磁鉄氧体的論文。除了第一篇是介紹錳 鋅鉄氧体的应用情况之外，其余各篇均系研究改进材料各种性能，其中包括：扩展使用頻率范围（第 7 篇），增加溫度稳定性（第 3、5 篇），降低損耗（第 2、6、8、9、10 篇）以及提高导磁率（第 4、6 篇）。

第 11 至第 14 篇論述矩磁鉄氧体。《記憶元件用鉄氧体》是一篇較好的綜述。它全面地总结了矩磁鉄氧体材料用作記憶元件过程中发现的各种情况，有較大的参考价值。另外，第 13 篇关于巨明伐鉄氧体的文章亦应引起矩磁材料研究者的兴趣，因为这种材料可以在磁場热处理下变成矩磁材料，而且具有較好的溫度稳定性。

第 15 至第 23 篇均是旋磁鉄氧体的有关文献。旋磁材料在高功率下的应用是一个极受重視的問題，发展适于这方面使用的新工艺及新材料相当重要，本譯文集中收編了 4 篇这方面的文献，即第 15、17、

19 和 22 篇。同时，在高功率应用下的热效应亦必须加以重视，关于这一问题可参阅《铁氧体在微波功率铁磁谐振吸收时的热效应》一文。至于线宽 ΔH 及 ΔH_K 则是微波铁氧体的重要参数，其余各篇文章主要是讨论该参数的，其中包括 ΔH 的控制、测量以及各种因素对它的影响等。

最后 4 篇关于钡铁氧体的文章是极有价值的，除一篇文章介绍其应用外，其余 3 篇均是叙述通过配方和工艺来改进钡铁氧体的性能及生产方法。《钡-锶-铅三元系混合铁氧体的磁性能》一文的作者在这方面的研究中得到较好的成就，使最大磁能积由 1.0×10^6 高-奥上升到 1.8×10^6 高-奥。最后两篇文章对关心改进生产工艺的人员来说则是很有参考价值的。

由于编者、译者的水平和篇幅所限，本译文集未能把更多、更好的文献收集进来，译文亦有很多不正确之处，敬希读者指正。

錳鋅鐵氧體

一 序 言

鐵氧體自投入工業生產以來，已有近 30 年的歷史，在此期間，經過了多次的改進。至今，已成為廣泛用於收音機、電視、通訊設備、電子計算機和測量設備等方面的重要材料。其種類也隨着用途的日益擴大而不斷增多。鐵氧體和金屬磁材料一樣，可以分為軟磁材料和硬磁材料二種。軟磁材料包括 Mn—Zn 系、Ni—Zn 系、Cu—Zn 系等許多材料；硬磁材料有鋇鐵氧體和 OP 磁。由於篇幅的限制，本文不能一一介紹上述所有的鐵氧體材料。這裡僅介紹有代表性的 Mn—Zn 鐵氧體軟磁材料。

Mn—Zn 鐵氧體 ($Mn_xZn_{1-x}Fe_{3-2x}\delta O_4$, $\delta = \alpha + \beta$, 在實用範圍內 $\delta \approx 1$) 是用作通訊設備的各種磁芯、電視接收機的掃描變壓器磁芯、致偏繞圈軛及收音機的中周變壓器磁芯等元件的重要材料，其生產量占軟磁鐵氧體總生產量的一半以上。

二 制 法

1. 制法概要

鐵氧體是氧化物的燒結體，其分子式為 $M_{1+2x}Fe_{2+2x}O_4$ ，它的制法在許多地方類似於陶瓷。但是，從特性上看，它既是鐵磁性體，同時又是半導體，因此，在製造上還有不同於單純陶瓷的獨特之處。

鐵氧體的製造方法不止一種，大致可分為干式法和濕式法二種 [1]，其中以干式法使用最普遍。干式法的主要製造工序示於圖 1。

明石 雅夫，マンガン—亜鉛フェライトについて，エレクトロニクス・ダイジェスト，1962 年 48 期 159~166 頁。关珍譯，曾憲法校。

这种方法是首先把含不同成分的金屬氧化物或草酸盐、碳酸盐、氢氧化物之类在高温下易于分解成氧化物的金屬盐类混合在一起，经过預燒、成型及燒結，从而制成所需的鉄氧体。

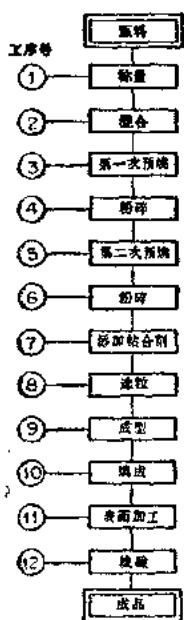


图1 制造鉄氧体的干式法工艺过程。

图1中的混合及粉碎两道工序又分干式法和湿式法二种，干式法使用粉碎机、輪带式攪拌机、喷射器、滚压机和研磨机等，湿式法主要使用球磨机。湿式混合或粉碎时普通是用水作分离剂，有时也可用酒精或其他物质。湿式混合粉碎时必须附加过滤干燥这一工序，有时还需在干燥后进行简单的干式粉碎。

預燒分二种方法，一种是把混合物压缩成型后进行，另一种是直接用粘合剂或粉末状混合物預燒。一般是在較低温下进行第一次預燒，第二次預燒的温度要高于第一次預燒温度而低于燒結温度。

添加粘合剂及选粒这两道工序可用其他设备来完成，但多半是用喷射干燥器同时进行。

成型是将粉末放入模具内加压。加压成型所不能作成的复杂形状，可用切削法或对加压成形体进行机械加工来取得。

燒結时一般是用电炉。煤气炉、柴油炉因为不易控制温度及气氛，故不使用。实验及小規模生产时则可使用馬弗炉或隧道炉，每燒結一次，均需升温冷却。大量生产时应使用連續燒結炉。这样既便于大量生产，又能降低成本，而且产品的特性稳定，易于管理。有时根据产品所要求的特性，需調节气氛进行燒結。

表面加工多半是研磨，使用的工具有磨床，平面研磨盘及同心磨床等。

在实际生产現場所采用的干式制造法工艺多数与图1所示有区别。例如：1. 工序④和工序⑦不相接，而是把工序④和工序⑥作成

的粉末各以适当份量混合后再进入工序⑦；2. 沒有工序③④，而由工序②直接轉入工序⑥。

从与干式制造法的不同点着眼，湿式制造法尚不止一种，这些方法并不是把所有铁氧体的制造工序都改成湿式，而是把图1所示的干式制造法的混合工序或者混合工序及預燒工序部分或全部改为湿式。湿式制造法的最大特征是混合均匀。但是，这种方法有很多缺点，工业生产上很少采用。湿式制造法包括沉淀法、噴霧焙燒法、电解法等几种。

沉淀法是在含所需金属离子的水溶液内加苛性碱、氨水等碱性物质，或者加入草酸或草酸氨，促使沉淀。这种方法的缺点不但表现在沉淀物的溶解度不一致，不能完全沉淀，从而使成分的調配很难进行，而且由于沉淀剂的种类不同，沉淀剂会被吸收而变成杂质，即使用水洗，也不能完全去掉。

噴霧焙燒法〔2、3〕是用含所需金属离子的溶液（硝酸盐氯化物等的酒精溶液，水溶液等）在加热室内噴霧，經干燥分解，从而获得氧化物混合体的微粒。热源是煤气、重油火焰、热风及电热等，如果溶剂是用酒精之类的可燃性物质，也可利用溶剂本身的燃烧热作为热源。用溶液噴霧的方法有二种，一是由噴嘴噴射，另一是把溶液滴在高速旋轉的圓板上，利用其离心力噴射。这种方法除去湿式法所具备的“混合均匀”这个一般的优点之外，还由于能大幅度地改变粉末粒子的直径，适当地选择分解温度，所以能使粒子铁氧体化，从而省略預燒这一工序，簡化了工艺。此外，这种方法能較容易地获得高純度粒子，且能正确地保持配方成分的比例，不具备其他湿式法的缺点。

电解法〔4〕的原理是以所需的金属作复数阳极，以食盐溶液作电解液，經电解后，溶出阳极金属，通过阴极近旁产生的强碱作用，变成金属氢氧化物的混合物而沉淀。这种方法仍不能避免碱剂沉淀法的缺点。

上面簡述了铁氧体的各种制造法。目前工业生产上大都用干式法制造铁氧体，錳鋅铁氧体也不例外，因此下面具体地介紹Mn—Zn铁

氧体的干式制造法。

2. 原 料

Mn—Zn 铁氧体是以 Fe、Mn 及 Zn 的氧化物以及它们的草酸盐、碳酸盐和氢氧化物作主要原料制成的。铁原料有氧化铁(Fe_2O_3)、草酸铁($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化铁(FeOOH)等。其中最常用的是从钢铁生产的废液中取得的硫酸铁经过热分解后制成的氧化铁，有时也使用分解草酸铁或氢氧化铁而得到的氧化铁，或者就使用氢氧化铁或草酸铁。锰原料有氧化锰(Mn_2O_3)、碳酸锰(MnCO_3)等。其中使用碳酸锰的较多。锌原料普通是用氧化锌(ZnO)。

选用这些主要原料时必须注意其纯度、粉末粒度及分布。粉末的粒度及粒度分布关系到混合的方法，对于决定混合优良与否的预烧及烧结时的固体反应有重大影响，因此必须重视。但在多数情况下，纯度的影响更大。被微量杂质的存在会促使 Mn—Zn 铁氧体的特性显著恶化[5]。因此，当这种材料用于要求特性特别高的通讯设备之类的器件时，可以说原料的纯度起着决定性的作用。

而另一方面，在 Mn—Zn 铁氧体所含的杂质中，有的虽然含量极少，但能大大改良其特性[6~8]。利用这种效果，可在尽量除掉有害杂质的主要原料内添加适当份量的一种或几种有效杂质，从而积极地改良 Mn—Zn 铁氧体的特性。最近出现的通讯用优质 Mn—Zn 铁氧体大都是采用这种办法制成的。这种附加成分的使用量一般极少，所以，对于纯度和粒度的要求不必像主要原料那样严格，但也要有同样的考虑。

3. 称 量

Mn—Zn 铁氧体的特性和其他铁氧体一样随不同成分而大大改变。以导磁率为例，如图 2 所示，不同成分对导磁率的影响极大。称量是对成分的误差起决定作用的一道工序，所以，必须确保称量本身的准确性，为此需注意以下事项。

Mn—Zn 鉄氧体所用的原料已在上一节中介绍了，但一般使用的原料有时不是上述那样单纯的分子式，有人认为结晶水等在许多情况下都有相当大的变化，并且没有象分子式那样的固定值，这是无可非难的。

原料粉末内所含的水份应当适量，湿度较大时，尤其对使用微粉末及碳酸盐的影响特别大。所以，使用时切勿忘记检验这些原料的含量。如果忽视了这一点，就会造成成分的改变、特性的误差。

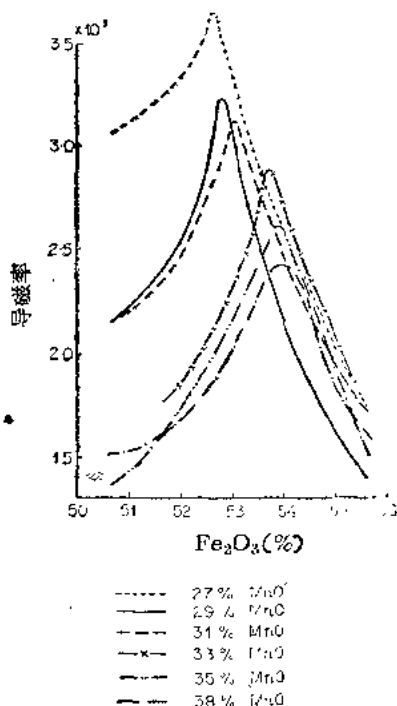


图2 导磁率和成分的关系
(C. Guillaud)。

4. 混合和粉碎

混合时也必须像其他鉄氧体那样，根据所用原料的性质，生产量和混合后的工艺（例如预烧的次数条件）等来确定适当的设备及操作条件。粉碎时也根据这一原则进行。如上述，Mn—Zn 鉄氧体的特性受极少杂质及成分误差的影响极大，所以在确定粉碎设备及操作条件时应给予

充分的考虑。无论选用哪种设备及操作条件，都难以避免因设备的磨损而混入杂质。避免这一点的有效措施是尽量用耐磨性优良的材料来制造与粉末直接接触的部分，同时，这种材料也可用Mn—Zn 鉄氧体的主要成分构成（例如鑄鉄、淬火鋼和錳鋼）。但是，这种方法也不能使混入的杂质成分和所要求的Mn—Zn 鉄氧体的成分完全相同，所以，必须在称量时事先修正此法所造成的成分误差。在由小規模实验轉入大量生产时尤其需要注意这一点。

5. 預 燒

預燒時一般不需要用特殊的气体，而在空气中进行。至于預燒的最适当条件，因为受所需特性及前后工艺条件（所用原料的性质、混合、成型、燒結的操作条件等）的影响极大，所以很难确定一个一般的标准。在使用連續炉預燒或者一批的預燒数量极大时，必須注意排除分解时析出的气体。

6. 添加粘合剂及选粒

所用的粘合剂有水、碳蜡、甘油、硝化纖維、聚乙稀醇、硬脂酸及樟腦等。粘合剂应尽量采用在低温下能完全分解消失的物质，对产品的电磁特性应无影响，同时加給較小的成型压力便能压成具有足够强度及密度的成型体，而且，成型体沒有应变等其他缺点，在多数情况下采用聚乙稀醇这种聚合度适中的材料。聚乙稀醇的适当添加量要根据預燒粉末的性质、选粒法及加压成型条件等而定，一般为0.5~2%。粘合剂必須均匀地混合在材料内，为此要尽量使用浓度小的溶液作粘合剂。在預燒粉末内加浓度小的粘合溶液，作成糊状后噴霧干燥，添加粘合剂与选粒同时进行的方法在这一点上也是极为有利的。选粒后的粉末中所含水份的多少对粘合剂效果的影响极大，因此必須很好地控制剩余水份。最适当的水份量随着粘合剂的种类及数量、預燒粉末的性质以及加压成型的条件而变化，其范围极大。

7. 成 型

成型压力一般是0.5~5吨/厘米²。如果成型压力过小，就会影响产品的尺寸精密度，特性恶化，誤差大。反之，如果成型压力过大，又会使产品发生应变，造成特性恶化和誤差大。因此，必須选用最适当的压力，而最适当的压力随着前后工序的条件，尤其是預燒粉末的性质、粘合剂的种类及数量、水份含量、选粒程度而变化。

对加压成型品进行机械加工（通常是切削加工）时，稍稍增加成

型体的水份后再行加工优于直接加工。这样可以防止加工时的损伤，减小工具的磨損。

8. 燒 結

Mn—Zn 鉄氧体的燒結条件必須考虑以下几点：①燒結溫度；②燒結時間；③加热冷却速度；④燒結气体等。

燒結溫度一般为 1200~1400°C。燒結溫度过低时便不能进行燒結，否則燒結体的密度小，导磁率及磁通密度低，矯頑力增大。如果燒結溫度过高，則損耗增大（如果燒結溫度极高，导磁率也会降低）。

如果燒結時間过长，燒結后，結晶的生长空隙就会减少，特性也发生变化。即是說，在一定范围内，燒結時間的延长相当于提高了燒結溫度，而燒結時間的縮短則相当于降低了燒結溫度。但燒結時間改变的影响比較小。

最适当的燒結溫度及時間随着原料粉末的性质、混合預燒、粉碎、添加粘合剂、选粒、成型的条件、燒結气体以及要求的特性而变化，其中最主要的因素是預燒条件及燒結气体。如果采用降低預燒溫度的办法，則可降低所需要的燒結溫度；在氮气中燒結时，燒結溫度通常要低于空气中的燒結溫度。最适当的燒結時間要根据燒結溫度而定，当燒結時間特別短时，就容易产生特性誤差，如果从效率上着眼，則必須避免燒結時間太长。

加热速度的問題不太大，只是要求在成型体内所含的水份及粘合剂被完全除掉之前，溫度的上升速度应較緩慢。这时的升溫速度如果太快，由于水份的蒸发及粘合剂的分解所产生的气体，产品会龟裂。

冷却分緩冷和急冷二种。前者仅用于在氮气中燒結的場合。在空气中燒結时，由于不能防止冷却过程中产生的氧化，故不能采用緩冷方法。急冷法無論空气燒結还是氮气燒結均可采用，但是后者采用急冷法的实例較少。即使根据燒結气体来确定采用緩冷或是急冷法，冷却速度对特性的影响仍相当大，必須注意。

在 Mn—Zn 鉄氧体的燒結工艺中，燒結溫度及冷却速度虽是应考

慮的問題，但最重要的却是燒結氣體。如上述，Mn—Zn 鐵氧體無論在空氣中或是氮氣中均可燒結，但是，最近通信用的高級 Mn—Zn 鐵氧體都是在氮氣中燒結，在空氣中燒結不可能獲得這樣優良的特性。用作燒結氣體的氮一般不是純氮氣而是含氧百分之几以下的氮氣。當氮氣中的氧濃度增大後，電阻即增大，損耗減少，如果含氧過多，則導磁率下降。所以，要想獲得高導磁率必須使用含氧較少的氮氣，要降低損耗，則需用含氧稍多的氮氣。

三 特性和應用

Mn—Zn 鐵氧體的電阻在所有已實用的鐵氧體中是最小的，其電阻率僅為數歐姆-厘米到數百歐姆-厘米。因此，Mn—Zn 鐵氧體的渦流造成的損耗比其他實用鐵氧體大得多，不适宜在高頻下使用，故 Mn—Zn 鐵氧體的實用範圍一般限於 1 兆赫以下。雖然 Mn—Zn 鐵氧體具有不能用於高頻的重大缺點，但它還具備許多優點，如飽和磁通密度大，易獲得高導磁率等等。同時，Mn—Zn 鐵氧體的磁滯損耗極小，故渦流損耗問題不大，在數百千赫以下的頻率範圍內使用時，在損耗方面是所有鐵氧體中最優良的一種。

Mn—Zn 鐵氧體的用途極廣，其產量占目前正在生產的軟磁鐵氧體的一半以上，它是通訊設備收音機、電視機用各種磁芯的重要材料。

對 Mn—Zn 鐵氧體的特性要求很多，如導磁率高、損耗小、飽和磁通密度大、居里點高等，其重點隨不同的用途而改變。下面介紹不同用途所要求的主要性能及目前生產的優良鐵氧體的特性。

1. 通訊用 Mn—Zn 鐵氧體

通訊用 Mn—Zn 鐵氧體可用作濾波器線圈的磁芯、變壓器磁芯、負荷線圈磁芯等。濾波器線圈磁芯的首要要求是比損耗係數（總損耗/導磁率）小，其次是導磁率穩定度高、磁滯損耗小。變壓器磁芯所要求的最重要的特性是導磁率高，其次是磁滯損耗小。這時對總損耗的要求是在使用頻率範圍內為 3% 即可，而對導磁率穩定度的要求除一

部分用途外可不予考虑。负荷线圈磁芯要求导磁率高，磁滞损耗小，导磁率稳定度高，因为工作频率不高，总损耗可不予考虑。如上所述，不同用途所要求的重点特性不同，因此一种材料很难满足所有用途的要求，适于各种不同用途的几种材料正在研究之中。表1是作者研制出的各种通讯用 Mn—Zn 铁氧体（商品名为 ne ferrite）的特性。

表1 通讯用 Mn—Zn 铁氧体 (ne ferrite) 的特性

特 性	名 称	Mn—Zn	Mn—Zn	Mn—Zn	Mn—Zn
		铁氧体①C	铁氧体D ₁	铁氧体D ₂	铁氧体D ₃
初导磁率 μ_0	1千赫	2000	3000	6000	12000
	10千赫	2000	3300	6800	117000
	50千赫	2000	3000	6080	10500
	100千赫	2000	3000	6000	8700
	200千赫	2000	3000	6000	6000
	500千赫	2000	3500	2700	2600
	1000千赫	2000	3000	1100	1100
比损耗系数 $\tan \delta / \mu_0$	10千赫	0.1×10^{-6}	1.5×10^{-6}	4.0×10^{-6}	10×10^{-6}
	50千赫	0.9×10^{-6}	2.5×10^{-6}	11×10^{-6}	30×10^{-6}
	100千赫	1.5×10^{-6}	4.0×10^{-6}	20×10^{-6}	60×10^{-6}
磁滞损耗系数② h_{10}	50千赫	7	5	13	45
	100千赫	10	7	18	70
居里点 °C		180	180	120	95
跌落 $\Delta\mu_{10-100} / \mu^2$		2×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	0.5×10^{-6}
磁通密度 B_{10} (高斯)		4500	4300	3600	3300
矫顽力 H_c (奥)		0.3	0.1	0.055	0.035
电阻率 ρ (欧姆-厘米)		300	30	7	4.5

① 按导磁率温度系数 ($\Delta\mu/\mu^2/^\circ\text{C}$) $\pm 4 \times 10^{-6}$ 范围内的指定值调节。

② $h_{10} = h_1(\mu_0/1000)^{3/2}$ 。