

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 644 – 651

**Procedia  
Engineering**[www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia)

2011 Chinese Materials Conference

## Effect of milling on the properties of high permeability Mn-Zn ferrite powders

Song Deng, Kangkang Li, Changhong Peng, Daijun Chen\*

*School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083*

### Abstract

High permeability Mn-Zn ferrites with broad frequency characteristic were prepared by the traditional ceramic method using the pre-sintering powders of Mn-Zn ferrite wastes. ICP Atomic Emission Spectrophotometer, scanning electron microscopy (SEM), Particle Sizer and LCR broadband digital bridge were used to investigate the influence of milling on the microstructure and properties of sintered Mn-Zn ferrite. During the milling, the impurities such as silicon and chromium were introduced into the powders as using steel balls. The particle size of powders decreased to a minimum size with the increasing of milling time. As the particle size after milling was about 1  $\mu\text{m}$ , the initial permeability of Mn-Zn ferrites with small internal porosity, high density and uniform structure could reach 10000. Furthermore, the value were unaffected by the change in frequency 0 to 150 kHz.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

*Key words:* milling; ferrite wastes; broad frequency; high permeability

## 球磨工艺对宽频高磁导率锰锌铁氧体性能的影响

邓松, 李康康, 彭长宏, 陈带军\*

*中南大学冶金科学与工程学院, 湖南省长沙市 410083*

### 摘要

\* Corresponding author. Tel: +86-731-88836940; Fax: +86-21-67792855.  
E-mail address: [phc416@csu.edu.cn](mailto:phc416@csu.edu.cn).

以锰锌铁氧体废料制备的预烧料为原料，采用传统的铁氧体陶瓷工艺制备了宽频高磁导率锰锌铁氧体。利用电感耦合等离子体（ICP），扫描电子显微镜（SEM），粒径分析仪，LCR 电桥测量仪研究了球磨工艺对烧结过程中铁氧体的微观结构和磁性能的影响。研究表明：球磨过程会引入较多的 Si、Cr 杂质；粉料粒径大小随着球磨时间的增加先减小而后趋于稳定；当粉粒径为  $1\mu\text{m}$  时，锰锌铁氧体内部气孔率小，密度大，组织结构均匀一致，初始磁导率最大可到 10000，频率到 150KHz 时初始磁导率不会减小。

**关键词：**球磨；铁氧体废料；宽频；高导

## 1. 前言

### 1.1. 锰锌铁氧体废料

锰锌铁氧体材料是现代电子工业及信息产业的基础功能材料，我国锰锌铁氧体的产量约为 20~30 万吨/年，占世界总产量的 50% 左右。在锰锌铁氧体产品的制备和加工过程中，会产生 10%~20% 的废器件或抛光废料[1]。目前仅以堆存处理，造成严重的环境污染和经济损失。实现锰锌铁氧体废料的资源化利用，具有重大的经济和环境效益。随着化工、冶金、材料科学的交叉与融合，利用矿物原料或工业废渣直接制取铁氧体材料的研究取得了重大进展[2-8]。在前人工作的基础上，我们以低功耗锰锌铁氧体废料为原料，采用湿法冶金和铁氧体工艺相结合的方法制备了宽频高导锰锌铁氧体[9-12]，实现了磁材行业“原材料-产品-废弃物-原材料”闭路循环。

在此过程中预烧粉料的球磨过程非常重要。若粉料不经球磨，则烧结活性很低，烧结中铁氧体晶粒不能有效长大，畴壁移动的阻力过大，因此铁氧体的性能较差；预烧粉料经球磨后球磨可以使粒径变小，成分更加均匀，提高铁氧体的烧结活性，经烧结可以得到晶粒大、晶界直的微观结构，从而大幅提高铁氧体性能。同时球磨过程中球与球、球与罐之间会发生激烈的碰撞，因此要选择较好的耐磨介质，粉料在球磨过程中不会引入任何杂质，这样铁氧体性能才能得到保证。本文在球磨机理的基础上，研究了球磨过程中球磨介质和球磨时间对锰锌铁氧体性能的影响。

### 1.2. 球磨机理

经过预烧的粉料，颗粒尺寸大，质地硬，晶粒尺寸及其分布是不均匀的、固相反应也并不完全。为了便于成型，产生适当的烧结活性，必须将预烧料进行球磨，球磨的作用有以下两个：

1) 球磨能使原料颗粒充分分散。由于预烧过程没有将原料混合物全部反应生产铁氧体，还有一定数量没有反应的原料，而这些未反应的原料往往处在颗粒的内部。为了在铁氧体产品烧结时，把未反应的粉料全部反应生成铁氧体，必须通过球磨把包在反应层内部的原料暴露出来，并让不同原料的颗粒相互接触，以便在烧结时全部生成铁氧体。

2) 球磨有利于提高烧结活性。球磨使得粉料的颗粒变细，细颗粒的粉料具有较高的烧结活性，从而在烧结过程中促进了产品的致密化和晶粒生长。值得注意的是，过度的粉碎虽然能使粉料平均粒径变小，但由于铁氧体粉料尺寸分布过大，会引起明显的不连续晶粒长大，从而使铁氧体的性能变坏。

铁氧体烧结的主要目的是把颗粒系统烧结成一个致密的晶体，是一个由高能态过渡到低能态的过程。因此烧结前颗粒系统的表面能越高，这个过程就越容易，烧结活性就越大。烧结是一个热力学不可逆的过程，自由能的降低就是过程进行得驱动力，所以颗粒系统的烧结活性与其本征表面能驱动力联系在一起。一般认为烧结是表面扩散和体积扩散的结果，扩散运动的本征表面能驱动力可以表示为：

$$\Delta E = \gamma_{sv} W_m S_p \quad (1)$$

其中  $\gamma_{sv}$  为表面能； $W_m$  为晶体材料的摩尔质量； $S_p$  为粉末比表面。根据此表达式，颗粒度越细，比表面越大，本征表面能驱动力就越大，因此球磨有利于提高烧结活性。此外为了在适当的

烧结时间内达到充分的致密化，粉末颗粒系统需满足以下关系：

$$D_v / (2a)^3 \approx 1 \quad (2)$$

其中  $D_v$  为体积扩散系数， $2a$  为粉末粒度，由于陶瓷粉末的体扩散系数一般较小，因此必须是粒度较小的粉体才能获得较好的烧结效果，即球磨过程是必要的。

## 2. 实验

### 2.1. 样品的制备

本实验采用由锰锌软磁废料制备的锰锌铁氧体预烧粉料为原料，分别在不同的球磨介质和不同的球磨时间掺杂湿磨，烘干后加入 10 % (质量分数) 的 PVA 造粒并压制生成坯样环，然后在 1400 °C 下控制气氛及升降温速率烧结，制成烧结样环。

### 2.2. 分析表征方法

以 ICP 分析粉料的杂质成分含量；用粒径分析仪分析不同球磨时间粉料的粒径；以 S-530 扫描电子显微镜 (SEM) 图来表征不同球磨时间下粉料的形貌和铁氧体样环断面的晶体形貌；用 LCR 电桥测量仪测试样环不同频率下的电感  $L$  和品质因素  $Q$ ，由此计算出初始磁导率  $\mu_i$  以及比损耗系数  $\tan \delta / u_i$ ；阿基米德排水法测定样环的密度。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 球磨介质对磁性能的影响

相同的预烧粉料，在相同的料球比以及相同球磨转速、球磨时间的条件下，分别采用 1#-钢罐+钢球、2#-塑料罐+铁球两种介质球磨，球磨后粉料杂质成分如表 1。

表 1 两种球磨介质球磨后粉料杂质成分/ppm

Table 1. the impurities of powders after milling in different milling medium/ppm

| Elements        | Si    | Al   | Ca    | Mg    | Ni   | Co   | Cu   | Pb   | Cr   | S     |
|-----------------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| Original powder | 123.2 | 40.6 | 381.6 | 146.0 | 52.8 | 37.0 | 12.7 | 36.6 | 2.3  | 150.3 |
| Steel medium    | 299.6 | 43.4 | 361.6 | 136.4 | 60.6 | 37.8 | 65.2 | 40.0 | 1303 | 146.0 |
| Plastic medium  | 130.1 | 42.3 | 380.2 | 143.5 | 59.8 | 38.5 | 16.2 | 37.8 | 3.4  | 136.4 |

从上表可以看出，钢罐+钢球球磨会严重引入 Si、Cr 杂质，并会引入少量的铜元素，Si、Cr 的引入会严重降低初始磁导率。Si 含量引入过多，将会和铁氧体的主成分 Fe 生成非磁性的硅酸铁，从而使磁导率下降；同时硅酸铁生成过程中产生的氧气将从铁氧体内部外逸，铁氧体内部产生过多气孔，磁性能恶化[13]。而用塑料罐+铁球球磨不会引入任何杂质。球磨后的两种粉料，在相同的后续工艺条件下，制备了铁氧体样环，1#样环的初始磁导率平均只有 2513，而 2#样环的初始磁导率平均为 7387，可见球磨时引入杂质严重损坏了磁性能，球磨工艺选用塑料罐+铁球球磨。

### 3.2. 球磨时间研究

#### 3.2.1. 球磨时间对粉料粒径的影响

相同的预烧粉料，球磨不同的时间，粉料粒径如图 1 所示。随着球磨时间的增加，粉料粒径减小，刚开始粒径减小较快，球磨 5.0h 后，粒径减小变缓，球磨 7.0h 后粒径基本不变。

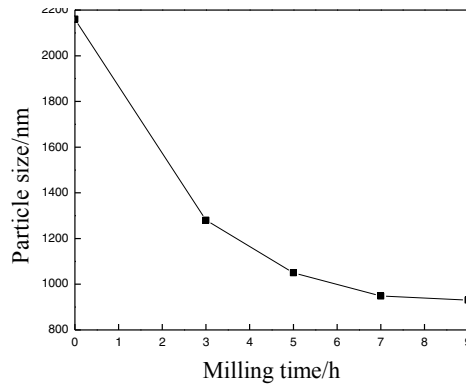


图 1 粉料粒径与球磨时间的关系

Fig. 1. the relationship between particle size and milling time

#### 3.2.2. 球磨时间对锰锌铁氧体内部结构的影响

经过不同时间球磨的预烧粉料，采用相同的压制、烧结工艺，得到铁氧体样环。图 2 显示了不同球磨时间下铁氧体样环断面的 SEM 形貌图，图 3 所示为不同球磨时间下样环的表现密度。

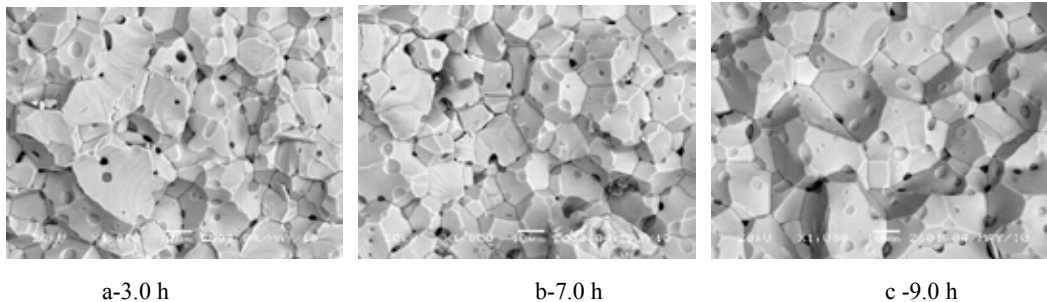


图 2 不同球磨时间样环断面的 SEM 图

Fig.2. SEM pictures of Mn-Zn ferrites with different milling time (a-3.0 h, b-7.0 h, c -9.0 h)

从不同球磨时间样环断面的 SEM 形貌图上也可以看出，球磨 3.0h 时粉料活性低，样环的晶粒晶界不明显；球磨 7.0h 后样环的晶粒晶界分隔明显，气孔少，晶粒大小均匀；而球磨 9.0h 后局部晶粒生长过大，产生了非连续性生长。随着球磨的进行，粉料晶粒不断细化，晶格缺陷增多，储能增加，由于烧结是一个使体系能量减小的过程，在相同的烧结制度下，高储能的体系比低储能的体系更易发生相变，相变时间更短，因此细化的粉末具有更高的烧结活性，符合上述的理论

分析。细化的粉末本征表面能驱动力大，促进了烧结过程中铁氧体的晶粒生长和致密化，因此球磨一定时间铁氧体晶粒均匀长大（见图 2（b）），样环密度也是随着球磨时间的延长而增大（见图 3）；球磨时间太长后，过度的球磨会使粉末粒度分布变宽，引起晶粒的不连续生长，使铁氧体性能恶化（见图 2（c））。

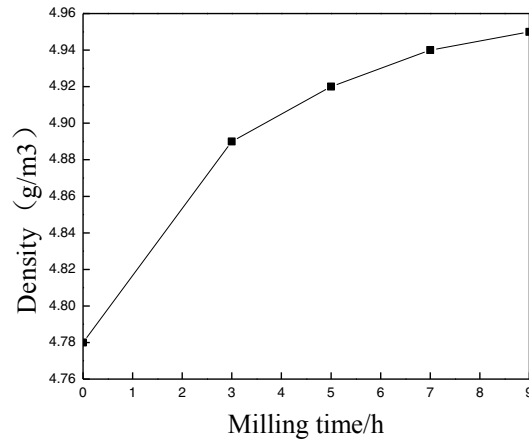


图 3 样环密度与球磨时间的关系

Fig. 3 the relationship between density and milling time

### 3.2.3. 球磨时间对锰锌铁氧体磁性能的影响

相同的预烧粉料，采用同样的压制烧结工艺，考察了球磨时间对铁氧体磁性能的影响。图 4、图 5 分别为球磨时间对样环初始磁导率和品质因素（10KHz）的影响；图 6 是球磨时间分别为 3.0h 和 7.0h 初始磁导率的频率特性曲线。

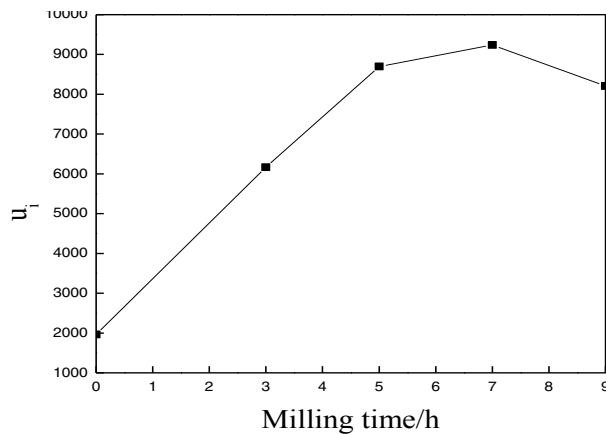


图 4 初始磁导率与球磨时间的关系

Fig. 4 the relationship initial permeability and milling time

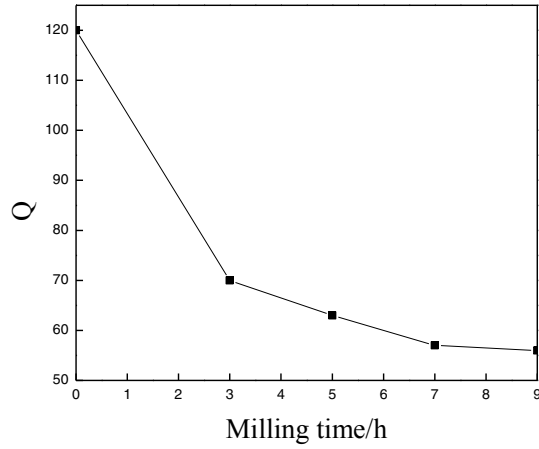


图 5 品质因素与球磨时间的关系

Fig. 5 the relationship between quality factor and milling time

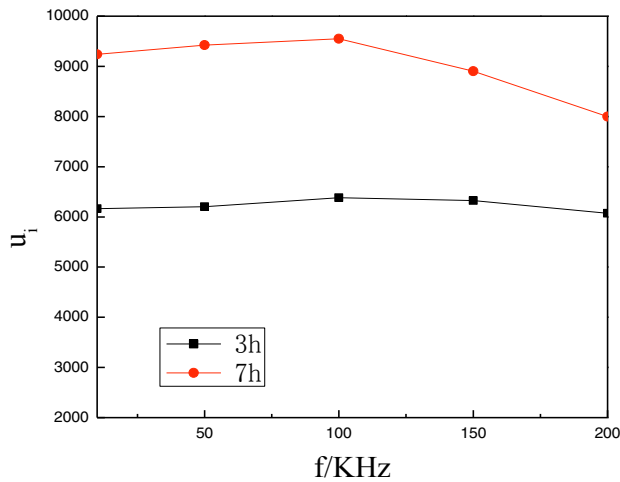


图 6 不同球磨时间样环的  $\mu_i$ - $f$  曲线

Fig. 6 the  $\mu_i$ - $f$  curve of Mn-Zn ferrite with different milling time

从图 4 可以看出，随着球磨时间的增加，铁氧体样环初始磁导率增大，在 5.0h 前磁导率增加较快，其后增加缓慢，7.0h 初始磁导率达到最大，再延长球磨时间初始磁导率反而减小。根据 H.Rilulawa 模型[14]， $\mu_i$  与晶粒的大小成正比，与晶界的厚度、晶体内的气孔率成反比，其表观磁导率为：

$$\mu_{ipp} = \frac{\mu_i(1-P)}{(1+\frac{P}{2})(1+0.75\frac{t}{D}\frac{\mu_i}{\mu_b})} \quad (3)$$

其中,  $P$  为气孔率,  $D$  为平均晶粒尺寸,  $t$  为晶界有效厚度,  $\mu_b$  为晶界磁导率。随着球磨时间的延长, 粉料颗粒变细, 促进了铁氧体的烧结活性, 晶粒均匀生长, 晶界变薄, 畴壁移动的阻力变小, 因而初始磁导率增大。但过度的球磨并不会使粉末颗粒变得更细, 反而可能增加配方中的铁含量, 超过了配方临界点, 使磁导率下降; 同时过度的球磨还会使粉末粒度分布变宽, 引起晶粒的不连续生长, 使铁氧体性能恶化。

从图 5 和图 6 可以看出, 随着球磨时间的增加, 样环的品质因素会有所减小, 频宽特性会略微下降, 在球磨 3.0h 时初始磁导率到 200KHz 都不会减小, 而球磨 7.0h 后样环初始磁导率在 150KHz 时就开始减小。这是由于球磨时间延长后样环结构更加致密, 晶粒变大, 晶界变薄, 畴壁移动的阻力小, 材料的电阻率降低, 损耗增大, 频宽特性即会变差<sup>[13]</sup>。综上所述, 球磨时间选择 7.0h 时样环的综合磁性能最佳, 此时初始磁导率可以达到 10000 左右, 频率到 150KHz 时初始磁导率不会减小。

#### 4. 结论

在锰锌铁氧体废料制备宽频高导锰锌铁氧体的过程中, 球磨会影响粉料的化学组成和铁氧体的烧结活性, 从而影响锰锌铁氧体的微观结构和磁性能, 本文研究了球磨介质和球磨时间的影响, 得出如下结论:

1. 球磨介质会影响粉料的化学组成, 钢罐+钢球球磨会严重引入 Si、Ca 杂质, 恶化材料的磁性能, 实验中选用塑料罐+铁球球磨, 不会引入任何杂质。
2. 球磨时间的延长会使粉料颗粒变细, 促进铁氧体的烧结活性, 铁氧体晶粒均匀长大, 晶界变薄, 从而使初始磁导率提高, 频宽特性会略有下降; 但过度的球磨并不会使粉料变得更细, 反而使粉料粒度分布变宽, 引起晶粒非连续性生长, 铁氧体性能恶化。最佳球磨时间为 7.0h, 此时粉料粒径约 1 $\mu$ m 左右, 初始磁导率可以达到 10000 左右, 频率到 150KHz 时初始磁导率不会减小。

#### References

- [1] Weng XY. WTO and Magnetic Material Industry in China. *Electron Comp Mater* 2002, **4(4)**:34-36.
- [2] Hage JLT, Schuiling RD, Vriend SP. the reduction of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup> with cellulose. *Can. Metall. Q. Production of magnetite sodium jarosite under reducing hydrothermal conditions* 1999, **36(4)**: 267-276.
- [3] Yang ZH, Gong ZQ, LI HX, et al. Preparation of Ni-Zn ferrite from sodium jarosite residue. *J Cent South Univ* 2006, **37(4)**: 685-691.
- [4] Agrawal A, Sahu KK, Pandey BD. Solid waste management in nonferrous industries in India. *Resources Conservation and Recycling* 2004, **42**:99-120.
- [5] Ding M, Schuiling RD, vander Sloot HA. a geochemical approach to solve the environmental problem of waste acidic jarosite. *Appl. Geochem. Self-sealing isolation and immobilization* 2002, **17**:93-103.
- [6] Mauro B, Gaetano B, et al. Recovery of zinc and manganese from spent batteries. *J. power source* 1994, **48(3)**:389-392.
- [7] Guo XX, Zhang CF, Lu MX. Study on Preparation of Manganese-zinc Ferrites by Co-precipitation Method Using Spent Alkaline Zn-Mn Batteries. *J. Synth. Cryst* 2006, **35(2)**:373-377.
- [8] Tang MT, Peng CH, Yang SH, et al. Fabrication low cost soft magnetic ferrite from steel plant dust by using direct method. *J Cent South Univ* 2003, **34(3)**:242-244.

- [9] Peng CH, Bai BS, Chen YF. Study on the preparation of Mn-Zn soft magnetic ferrite powders from Zn-Mn dry batteries. *Waste Manag* 2008, **28(2)**:326-332.
- [10] Peng CH, Li JF, Li JS. Leaching process of waste Mn-Zn ferrite powder. *J Cent South Univ* 2009, **40(1)**:19-24.
- [11] Peng CH, Zhang XF. Preparation of Mn-Zn ferrite coprecipitation powders from neutral leached residues of Zinc calcine. *The 10<sup>th</sup> international conference on ferrites* 2008, Oct 10-13.
- [12] Peng CH, Li JF, Chen DJ. Proportion reduction in leaching solution of Mn-Zn ferrite wastes. *J. Cent. South Univ* 2008, **39(5)**: 887-890.
- [13] Ammdh H. Qureshi. The influence of hafnia and impurities (CaO/SiO<sub>2</sub>) on the microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites. *J. Cryst. Growth* 2006, **286**:365-370.
- [14] Zhang YG, Huang YJ, Luo DM. *Magnetic Materials*. Cheng Du: Press of Institute of electronic Engineering of Chengdu, 1988.