

水气联合雾化制备的低损耗纳米晶软磁粉末

李鑫^{1,2}, 樊子民¹, 乐晨², 赵放², 唐明强², 蔡佳宁^{1,2},
林波³, 蔡远飞³, 向明亮³, 张岩³, 王军强³

(1. 西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710000;

2. 泉州天智合金材料科技有限公司, 福建泉州 362000;

3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315000)

摘要: 基于水气联合雾化工艺制备了纳米晶体系的Fe-Si-B-Cu-Nb合金粉末, 其淬态为非晶结构。经过10 °C/min升温至560 °C、保温1 h的热处理工艺, 可获得Fe-Si-B-Cu-Nb均匀的纳米晶结构, 其平均晶粒尺寸为15 nm。水气联合雾化工艺方法制备的非晶Fe-Si-B-Cu-Nb粉末具有纳米晶化热处理工艺稳定的特点, 在退火温度为560 °C下制备的Fe-Si-B-Cu-Nb纳米晶粉末的 $B_s=167.6$ emu/g, 矫顽力 $H_c=47.7$ A/m。在100 mT条件下具有极低的损耗, $P_s=497$ mW/cm³, 且此工艺适用于规模化生产, 有望在高频率低损耗电感器领域获得应用。

关键词: Fe-Si-B-Cu-Nb纳米晶合金粉末; 热处理; 水气联合雾化法; 损耗

中图分类号: TM271⁺.2; TG132.2⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2023)04-0043-06

DOI: 10.19594/j.cnki.09.19701.2023.04.008

著录格式: 李鑫, 樊子民, 乐晨, 等. 水气联合雾化制备的低损耗纳米晶软磁粉末[J]. 磁性材料及器件, 2023, 54(4): 43-48.//LI Xin, FAN Zi-min, LE Chen, et al. Low loss nanocrystalline soft magnetic powders prepared by water-gas atomization [J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2023, 54(4): 43-48.

Low loss nanocrystalline soft magnetic powders prepared by water-gas atomization

LI Xin^{1,2}, FAN Zi-min¹, LE Chen², ZHAO Fang², TANG Ming-qiang², CAI Jia-ning^{1,2}, LIN Bo³,
CAI Yuan-fei³, XIANG Ming-liang³, ZHANG Yan³, WANG Jun-qiang³

1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710000, China;

2. TIZ Advanced Alloy Technology Co, Ltd, Quanzhou 362000, China;

3. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315000, China

Abstract: In this paper, the nanocrystalline Fe-Si-B-Cu-Nb alloy powder was prepared by the water-gas atomization process, and its quenched state is amorphous structure simultaneously. When the heating rate is 10 °C/min, holding 1 h, the annealing temperature is 560 °C, the homogeneous nanocrystalline structure of Fe-Si-B-Cu-Nb was obtained, and the average grain size was 15 nm. The amorphous Fe-Si-B-Cu-Nb powder prepared by water-gas atomization process has the characteristic of nanocrystalline heat treatment process steadily. Among them, the nanocrystalline powder prepared at the annealing temperature of 560 °C have excellent comprehensive soft magnetic properties: $B_s=167.6$ emu/g, $H_c=47.7$ A/m, under $B_m=100$ mT, it has exceeding low loss: $P_s=497$ mW/cm³. This process is suitable for large-scale production, which is expected to be applied in the industrial production of high frequency and low loss inductors.

Key words: nanocrystalline Fe-Si-B-Cu-Nb alloy powder; heat treatment; water-gas atomization; power loss

1 引言

非晶纳米晶合金作为目前公认的综合软磁性能

较为优异的软磁合金材料, 相比常规的软磁材料,

如工业纯铁、Fe-Si合金、Fe-Co合金等, 其具有更

收稿日期: 2022-07-21 修回日期: 2022-11-16

通讯作者: 樊子民(1977—), 副教授 E-mail: fanzimin@126.com; 赵放(1979—), 博士 Email: dreamy122@163.com

高的磁导率、更好的磁饱和性能以及更低的高频损耗^[1],在共模扼流圈、高频开关电源、高频逆变器、高精度互感器、高性能磁放大器等元器件领域得到广泛应用。

非晶软磁合金的饱和磁感应强度并不高,例如目前较为成熟的Fe-Si-B非晶体系,其饱和磁感应强度仅为1.56 T,与硅钢的1.97 T仍相差甚远,提高非晶合金的饱和磁感应强度还有待进一步深入研究^[2]。在高频应用方面,一般而言,工业纯铁、Fe-Si合金、Fe-Ni合金等软磁粉末,在使用频率低于1 MHz下,具有较高的磁导率和较大的饱和磁感应强度。当使用频率接近1 MHz或者高于1 MHz时,就会发生明显的高频衰减,并且随着应用频率越来越高,高频衰减越来越严重,同时由于损耗增大,造成电感器的发热量越来越高,极易造成电感器被击穿、甚至烧毁。当工作频率需要达到3 MHz以上,采用纳米晶软磁粉末较为适宜。因此非晶纳米晶结构的软磁粉末可以提高电感器的的工作频率,在高频下不会发生衰减,特别是工作时的发热量远低于其他磁材。对需要小型化和薄型化的高频信号处理设备具有重要的意义。

Yoshizawa等^[3]向Fe-Si-B中加入少量Cu和Nb,成功开发出了Finemet纳米晶合金体系。研究发现Cu元素在晶化退火过程中可促进 α -Fe相的形核与析出,Nb元素可抑制 α -Fe相的晶粒进一步长大,在进行晶化热处理过程中易获得较小的 α -Fe晶粒,且均匀弥散析出在非晶基体上^[2]。这种特殊结构使得Finemet合金具有十分优异的综合软磁性能,即高的饱和磁感应强度和磁导率、低的矫顽力、低的磁致伸缩系数以及低的高频损耗等。

目前大部分的纳米晶软磁粉末都是通过对非晶粉末进行纳米晶化热处理得到的,而在当前我国的电感器、变压器等行业中,大量采用快淬后机械破碎的非晶粉末。这种非晶粉末的优势是制造成本低、效率高,可快速形成规模化生产^[4]。但是快淬后机械破碎非晶粉末也有明显的缺陷,首先粉末非晶程度良莠不齐,非常依赖冷凝快淬设备的技术水平。其次经过机械破碎后粉末颗粒度很粗,颗粒形貌很不规则,产生大量的尖角,对器件绝缘和磁饱和性能有较大的影响。因此不能适应贴片电感、一体电感等小型电感器对饱和性、损耗、发热量要求较高的产品。国外如日本采用旋转水流雾化技术

(SWAP)进行非晶纳米晶粉末制造,但设备技术保密,且产能较小,制造成本很高。

本研究采用泉州天智材料科技有限公司自主研发、水气联合雾化法制备的合金粉末,粉末具有良好的非晶态结构,且结构稳定,利于后期的纳米晶化热处理得到较好的纳米晶组织。同时非晶粉末还具有很好的球形度,特别是水气联合雾化工艺适用于规模化量产工艺,因此是较为理想的制粉工艺。

基于Finemet较好的电磁性能,以及水气联合雾化工艺的特点和优势,本研究拟采用水气联合雾化工艺,首先制备 $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.7}\text{B}_{7.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Nb}_{2.9}(\text{at}\%)$ 非晶合金粉末,再通过晶化退火获得非晶-纳米晶双相结构,并对其物理性能和软磁性能进行检测与分析,为实现软磁性能优异的非晶纳米晶合金粉末提供参考。

2 实验

2.1 粉末制备

按照 $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.7}\text{B}_{7.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Nb}_{2.9}(\text{at}\%)$ 合金名义成分,计算实际投料量,如表1所示,将各原材料加入中频炉中加热至全部熔化后,精炼2~3 min,去除钢液表面浮渣,进行雾化。雾化结束后经30 min水粉沉降,将下层湿粉转移至真空加热干燥机内,在负压条件下160 °C加热干燥约2 h。干燥完全的粉末进行粒度筛分,制得所需的非晶合金粉末。制粉工艺流程如图1所示。

表1 原材料及用量

						kg
实验原料	纯铁	硼铁	纯硅	纯铜	纯铌	共计
实际投料	75.17	9.25	8.95	1.16	5.47	100



图1 粉末制备工艺流程

2.2 粉末热处理及磁粉芯制备

对制得的非晶粉末进行晶化热处理:升温速率10 °C/min,退火温度分别为490 °C、500 °C、510 °C、520 °C、530 °C、540 °C、550 °C和560 °C,保温时间1 h,随炉冷却。

采用2 wt%的环氧树脂(道康宁0805)对合金粉末进行包覆,过40~200目进行造粒,真空烘箱内100 °C×1 h烘干。将造粒、烘干完成后的粉末装模冷压,600 MPa下压制成为 $\text{Ø}27\text{ mm}\times\text{Ø}14.5\text{ mm}\times\text{H}7.23\text{ mm}$ 的磁粉芯。冷压成型后在150 °C下处理1 h以消除应力。

表2 设备仪器清单

编号	设备名称	型号	用途
1	合金分析仪	Niton XL2	粉末化学成分检测
2	脉冲红外热导氧氮氢分析仪	钢研纳克O-3000	粉末氧含量检测
3	碳硫分析仪	CS-2800	粉末碳、硫含量检测
4	激光粒度仪	丹东特BT-9300S	粉末粒度分布检测
5	振实密度仪	BT-301	粉末振实密度检测
6	斯柯特容量计松装密度测试仪		粉末松装密度检测
7	扫描电子显微镜仪	KYKY-EM6900	观察粉末微观形貌
8	X射线衍射分析仪(靶材为铜)	D/Max-RB	粉末相结构检测
9	同步热分析仪(氩气作为保护气氛 升温速率10 °C/min)	NETZSCH STA 409 PC/PG	粉末的晶化温度检测
10	振动磁强计	Lake Shore 7407	粉末的饱和磁感应强度 B_s 和矫顽力 H_c 检测
11	磁合金交流测量装置($f=100$ kHz, $B_m=100$ mT)	MATS-2010SA	磁粉芯损耗检测

表3 Fe-Si-B-Cu-Nb 合金粉末的物理参数检测结果

化学成分	氧质量分数/%	碳质量分数/%
$\text{Fe}_{73.03}\text{Si}_{15.75}\text{B}_{7.45}\text{Cu}_{0.91}\text{Nb}_{2.87}$	0.1382	0.6972
激光粒度/ μm	振实密度	松装密度
D_{10} D_{30} D_{90}	$\rho_1/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_2/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
5.687 14.40 39.26	4.44	3.66

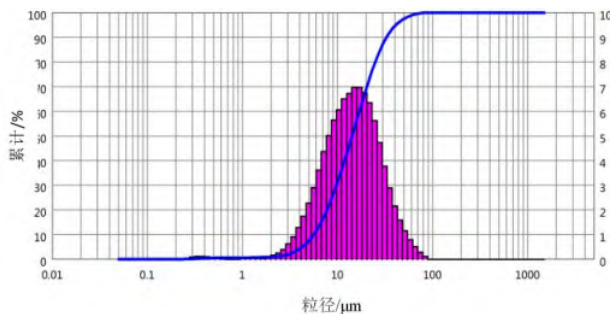


图2 粉末激光粒度分布

对制得的粉末及磁粉芯进行物理性能检测和磁性检测，将所用设备仪器及用途列于表2。

3 结果与讨论

3.1 非晶粉末物理参数与形貌

表3为制得的Fe-Si-B-Cu-Nb非晶粉末的物理参数检测结果。结果表明，粉末的实际化学成分与设计成分相符，氧含量较低。图2为粉末激光粒度分布，粉末平均粒径为14.40 μm ，松装密度和振实密度分别为4.44 g/cm^3 和3.66 g/cm^3 ，图3为制备出的Fe-Si-B-Cu-Nb粉末的扫描电镜SEM照片，粉末表面较为光滑，大多颗粒均呈球状或近球状，使粉末在压制过程中易于流动可以更加紧密排列，从而提高粉芯的密度和磁导率^[5]。

从图3中仍可见存在少部分异形粉末，这主要是由于水气联合雾化工艺的特点造成的。当熔化钢

液通过漏眼流进入雾化塔内，首先被高速气流冲刷成大小不一的金属液滴，继续向下被高速水流二次破碎同时被水冷凝成为金属颗粒。球状颗粒较多，其原因是：在水气联合雾化条件下，经过高压水射流的冲击成为细小的金属液滴，细小的雾化液滴由于表面积较小，有利于形成较好的球形粉末^[6]；不规则颗粒仍然存在的原因是：少部分未被破碎成较小尺寸的液滴，其球化时间延长，同时由于水雾化条件下细小雾化液滴的冷却速度较快，在最终冷却前未能形成球状，凝固成棒槌状等异形颗粒。总的来说，从SEM照片看粉末大部分为球形颗粒，有利于之后对粉末的绝缘包覆和压制成型^[7]。

3.2 纳米晶化热处理前后的物相、热力学特性

图4为经不同退火温度晶化处理后的合金粉末的XRD谱。由图可知，非晶粉末仅存在非晶结构特有的漫衍射峰，表明采用水气联合雾化工艺制备的非晶粉末的非晶程度较高。经过晶化热处理后，首先在 $2\theta\approx 45^\circ$ 上出现晶化衍射峰，且随着温度的升高衍射峰的强度逐渐增大；当目标温度达到530 $^\circ\text{C}$ 及以上时， $2\theta\approx 65^\circ$ 衍射峰强度逐渐增大，表明非晶粉末的晶化程度增高和 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒尺寸增大。当温度达到550~560 $^\circ\text{C}$ 时，衍射峰的强度基本不再发生变化，纳米晶尺寸稳定，同时未检测到Fe-B化合物衍射峰，粉末保持非晶-纳米晶双相结构。

结合XRD谱，利用Scherrer公式可计算平均晶粒尺寸：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中， K 为Scherrer常数， λ 为X射线波长， θ 为衍射角， β 为衍射峰的半高宽。晶粒尺寸 D 计算结果

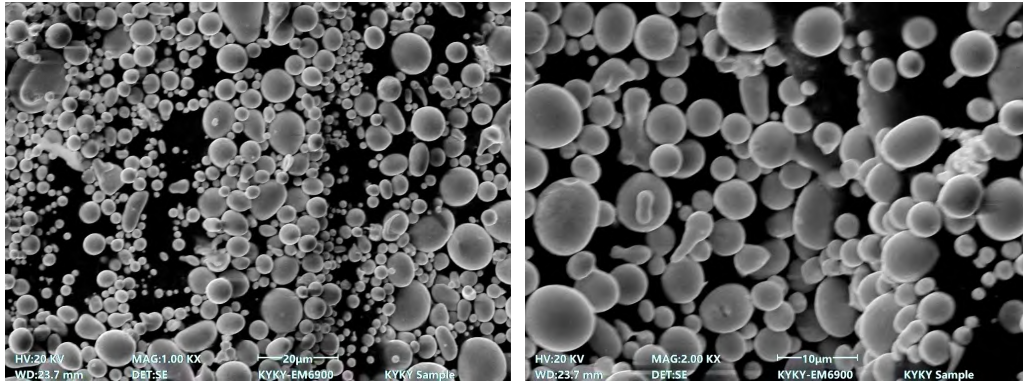


图3 Fe-Si-B-Cu-Nb 合金粉末的SEM照片

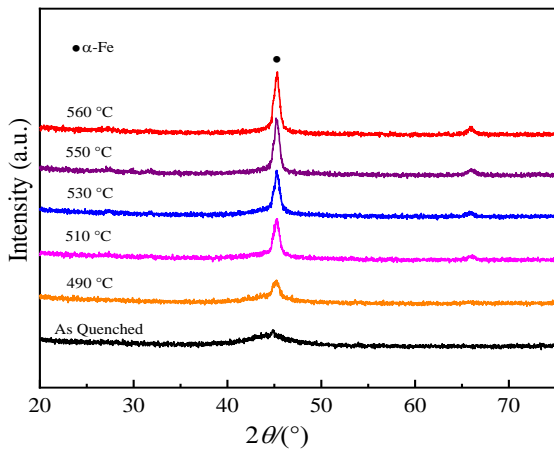


图4 原始粉末和晶化处理后合金粉末的XRD谱

表4 不同温度热处理1 h样品的晶粒尺寸 nm

温度/°C	490	510	530	550	560
晶粒尺寸D	9.0	10.9	13.3	14.8	14.7

如表4所示,随着晶化温度的升高,晶粒尺寸逐渐增大,到560 °C时基本稳定在15 nm左右。

图5为原始粉末和晶化处理后的合金粉末在升温速率为10 °C/min下测得的DSC曲线。可知原始粉末存在两个晶化放热峰: T_{x1} =508.4 °C,对应 α -Fe相的析出^[8]; T_{x2} =668.4 °C,对应Fe-B硬磁相的析出^[9-11], ΔT_x =160.0 °C。其一次晶化温度较高,表明非晶稳定性高,不易发生晶化,同时具有较宽的晶化温度“窗口”,有利于晶化退火工艺的控制。随着晶化退火温度的逐渐升高,一次晶化峰逐渐弱化,在550 °C×1 h和560 °C×1 h时基本消失,仅剩二次晶化放热峰,表明在这两个退火温度下,非晶粉末的 α -Fe相已基本完全析出。由此可见,水气联合雾化方法制备的非晶粉末具有很好的纳米晶化热处理性能。

表5为原始粉末和经晶化处理粉末的剩余晶化

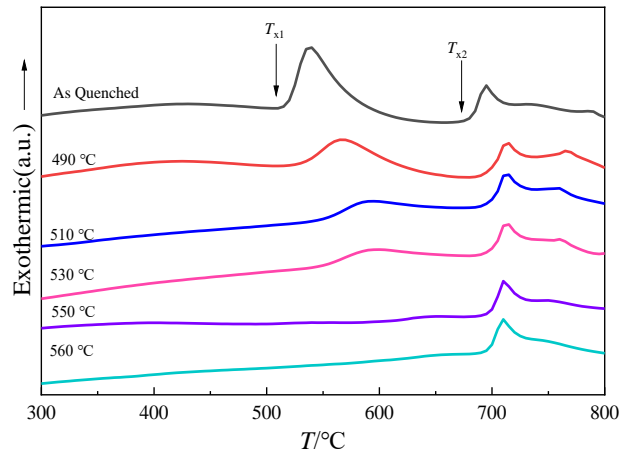


图5 原始粉末和晶化处理后合金粉末的DSC曲线

表5 原始粉末和晶化处理后合金粉末的剩余晶化焓 J/g

温度/°C	非晶态	490	510	530	550	560
S_1	57.7	40.1	21.7	20.9	1.5	0.8
S_2	10.4	9.5	9.7	9.3	9.8	10.6

焓,可用于确定粉末在前期的晶化处理中 α -Fe相析出的相对含量。由表中数据可知,因原始粉末为非晶态,且未经过晶化处理,其剩余晶化焓值最高;而其他几组经晶化处理后的粉末,其第一晶化峰的剩余晶化焓 S_1 随着前期退火温度的升高呈下降趋势,在550 °C×1 h和560 °C×1 h两处理条件下大幅下降,趋于0,表明 α -Fe已基本完全析出,这主要是因为在前期晶化处理过程中,在相同的加热速率下,粉末晶化处理时间随退火温度的提高逐渐延长,有更充足的时间完成晶粒的成核;同时退火温度越高,在结晶过程中能量起伏越大,越有利于晶粒的长大。第二晶化峰的剩余晶化焓 S_2 相比非晶态粉末没有太大变化,表明在490~560 °C温度区间进行晶化处理不会导致恶化软磁性能的硬磁相析出。

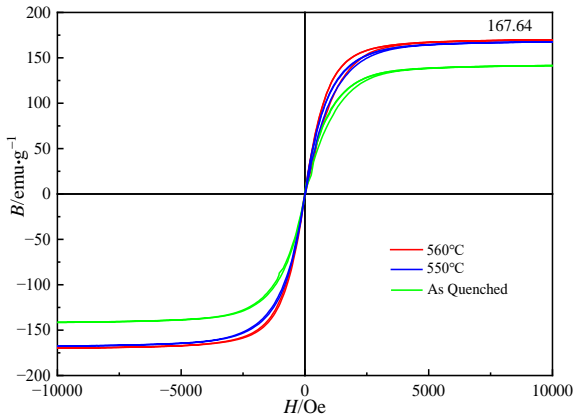


图6 原始粉末和晶化处理合金粉末的磁滞回线

3.3 纳米晶粉末磁性能

图6为测得的原始粉末和纳米晶化处理后(550 °C×1 h和560 °C×1 h)的粉末的磁滞回线,由图可知,三条磁滞回线形状相近,均呈细长状,包围面积小,矫顽力低,表现出典型的软磁特性。

表6列举了三批粉末的饱和磁感应强度 B_s 和矫顽力 H_c 。合金的饱和磁感应强度 B_s 常与Fe含量呈正相关,因其大小主要依赖于原子间的交换耦合作用,除此之外,大量研究者实验证明,纳米晶化也是提高铁基非晶合金饱和磁感应强度的有效方法^[2],故经纳米晶化处理后的合金粉末相比非晶前驱体其饱和磁感应强度 B_s 有明显提高。同时560 °C×1 h晶化处理合金粉末饱和磁感应强度 B_s 略高于550 °C×1 h处理的粉末,这可能是由于晶化温度越高,纳米晶相的晶化体积分数越大,而饱和磁感应强度 B_s 与晶化体积分数成正比^[11],故前者的 B_s 略高。同时随着纳米晶粒的生成和逐渐长大,矫顽力 H_c 也逐渐减小,这主要是因为,纳米晶相同样具有磁各向异性,主要由交换作用引起,常用磁晶各向异性常数表征,其大小与交换作用长度 L_0 和晶粒尺寸 D 有关。对于铁基非晶合金来说,其 L_0 一般为20~40 nm,故当纳米晶粒尺寸 D 在15 nm左右时, $D < L_0$,无明显的易磁化方向,磁晶各向异性常数被平均化,优化了软磁性能;同时在晶粒尺寸小于100 nm的情况下,矫顽力与 D^6 成正比,故当获得较小的纳米晶尺寸时,如本实验所得到的15 nm左右,会获得47.7 A/m的矫顽力,相比矫顽力在500 A/m左右的FeSiCr合金粉末,其磁学性能大幅改善。

表7列举了在100 kHz、 $B_m=100$ mT测试条件下,由非晶粉末,550 °C×1 h、560 °C×1 h晶化热处

表6 原始粉末和晶化处理合金粉末的饱和磁感应强度 B_s 和矫顽力 H_c

温度/°C	$B_s/\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	$H_c/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$
非晶态	142.6	55.7
550	159.6	52.9
560	167.6	47.7

表7 100 kHz/100 mT测试条件下磁粉芯损耗 W/cm^3

粉芯	损耗
非晶磁粉芯	1932
纳米晶磁粉芯(550 °C×1 h)	510
纳米晶磁粉芯(560 °C×1 h)	497
FeSiCr粉磁粉芯	2200

理后的纳米晶粉末及FeSiCr合金粉末分别压制的磁粉芯的损耗,可知,采用水气联合雾化工艺首先制备非晶Fe-Si-B-Cu-Nb粉末,再经过纳米晶化热处理得到的纳米晶Fe-Si-B-Cu-Nb粉末,相比原始的非晶粉末,其在高频下损耗大幅下降,特别是相比FeSiCr粉末损耗下降了70%左右,可作为基础原材料用于高频下需要低损耗、低发热的电感器件,并且水气联合雾化工艺和纳米晶化热处理工艺可规模化生产,具有生产效率高、单位成本低的优势,可取代进口非晶纳米晶粉末的国产替代软磁粉末。

4 结论

(1)采用水气联合雾化成功制备出了 $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.7}\text{B}_{7.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Nb}_{2.9}(\text{at}\%)$ 非晶前驱体,且粉末表面光滑,多为球形颗粒,分散性好,结构为单一的非晶结构;

(2)利用Scherrer公式计算晶化热处理后的粉末晶粒尺寸,其随热处理温度的升高逐渐增大,到560 °C时基本稳定在15 nm左右;

(3)非晶前驱体具有两个较为分散的晶化放热峰,利于进行晶化热处理。通过确定非晶粉末及经晶化处理后的粉末的晶化剩余焓可知,在490~560 °C温度范围内,随着热处理温度的逐渐升高, $\alpha\text{-Fe}$ 的析出逐渐完全,且在该温度区间内进行晶化热处理不会导致恶化软磁性能的硬磁相析出;

(3)在10 °C/min的加热速率下,将粉末加热到560 °C保温1 h,可获得综合软磁性能较为优异的纳米晶结构: $B_s=167.6$ emu/g, $H_c=47.7$ A/m,在100 kHz, $B_m=100$ mT下测试磁环损耗 $P_s=497$ mW/cm³,较FeSiCr合金粉末损耗下降了70%左右。

参考文献:

- [1] 卢志超, 李德仁, 周少雄. 非晶/纳米晶合金的国内外发展概况及应用展望[J]. 新材料产业, 2002, (3): 20-23.
- [2] 姚可夫, 施凌翔, 陈双琴, 等. 铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景[J]. 物理学报, 2018, 67(1): 8-15.
- [3] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure [J]. J Appl Phys, 1988, 64(1): 6044-6046.
- [4] 覃思思, 朱杰, 周晚珠, 等. 水雾化法制备的Fe-Si-B-Nb(-C)铁基非晶软磁合金粉末的性能[J]. 磁性材料及器件, 2015, 46(5): 5-9+13.
- [5] 周晚珠, 宗伟, 朱杰, 等. 雾化法制备铁基非晶软磁合金粉末的研究[J]. 材料研究与应用, 2016, 10(1): 43-47.
- [6] 王峻, 丁福昌, 陆曹卫, 等. 水雾化制备 $Fe_{74}Cr_2Mo_2B_4Si_4C_2P_{10}Sn_2$ 非晶粉末的研究[J]. 粉末冶金工业, 2014, 24(3): 21-28.
- [7] 贺自强, 王新林, 全白云. 块体非晶态合金的成分设计准则及玻璃形成能力的表征[J]. 材料热处理学报, 2006, (1): 28-32+131.
- [8] Panda A K, Mohanta O, Kumar A, et al. A potential $Co_{36}Fe_{36}Si_4B_{20}Nb_4$ nanocrystalline alloy for high temperature soft magnetic applications [J]. Phil Mag, 2007, 87(11), 1671-1682.
- [9] Inoue A, Murakami A, Zhang T, et al. Thermal stability and magnetic properties of bulk amorphous Fe-Al-Ga-P-C-Si alloys [J]. Mater Trans, 1997, 38(4): 359-362.
- [10] 刘坤杰, 乐晨, 赵放, 等. 水气联合雾化法制备的非晶纳米晶FeCuNbSiBC粉末[J]. 磁性材料及器件, 2021, 52(4): 37-40.
- [11] 李庆达, 张伟, 胡军, 等. 热处理对水雾化 $Fe_{74}Cr_2Mo_2Sn_2P_{10}C_2Si_4B_4$ 非晶磁粉芯性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(4): 1-5.

作者简介: 李鑫(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为非晶纳米晶粉末制备。