

# FeSiB 非晶软磁复合材料的制备及性能研究

郭 婷, 吴 琛, 谈许明, 严 密

(浙江大学 硅材料国家重点研究室 浙江省新型信息材料重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘 要:** 将 FeSiB 非晶带材通过粉末冶金的方法制备成软磁复合材料。研究了钝化剂溶剂、质量分数及退火温度对材料形貌及性能的影响。采用乙醇作为磷酸钝化液的溶剂, 并与水及丙酮溶剂对比。结果表明, 水为溶剂时磁粉易被氧化; 丙酮沸点低挥发快导致磷酸与磁粉反应不充分; 乙醇为溶剂时能够形成均匀致密的磷酸盐包覆层, 有利于降低复合材料的损耗。对于采用乙醇作为溶剂时磷酸质量分数 (0.2%~0.8%) 影响的研究表明, 当磷酸质量分数为 0.6% 时, 可获得最低损耗  $187 \text{ mW/cm}^3$  (50 kHz, 50 mT)。去应力退火温度低于 400 °C 时, 复合材料内应力不能充分释放, 导致磁导率低且损耗高。退火温度高于 425 °C 时, 在保温过程中  $\alpha\text{-Fe}$  相析出产生晶化。FeSiB 软磁复合材料在 400 °C/1 h 退火后可获得最佳磁性能。

**关键词:** 铁硅硼; 软磁复合材料; 绝缘包覆; 退火处理

**中图分类号:** TM271+.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)04-1049-05

软磁复合材料由绝缘膜包覆的铁磁性粉末压制而成<sup>[1]</sup>, 其电阻率比传统金属软磁材料高, 涡流损耗低, 且具有比铁氧体更高的饱和磁感应强度, 广泛应用于电子通讯、雷达、电源开关等领域<sup>[2,3]</sup>。非晶材料由于其不存在磁晶各向异性, 饱和磁感应强度高, 频率稳定性好, 且直流偏置特性优异, 发展成为了软磁复合材料的一个重要分支<sup>[4]</sup>。其中 FeSiB 具有高电阻率 ( $\sim 130 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ )、高饱和磁感应强度 ( $\sim 1.4 \text{ T}$ )、低矫顽力 ( $\sim 2 \text{ A/m}$ ) 等特性, 是最具代表性的非晶软磁材料<sup>[5,6]</sup>。

软磁复合材料的制备流程包括制粉、绝缘包覆、压制成型、去应力退火等。其中, 绝缘包覆及退火工艺对非晶软磁复合材料的性能作用关键。绝缘包覆有利于增加电阻, 降低涡流损耗, 提高复合材料的高频性能<sup>[7]</sup>。去应力退火则可以消除压制时磁粉形变产生的内应力, 降低磁滞损耗<sup>[8]</sup>。目前的研究工作中, 主要通过优化绝缘剂、改善包覆效果来获得低损耗高磁性能的非晶软磁复合材料, 如采用磷酸钝化对磁粉进行绝缘包覆<sup>[9]</sup>。为了获得致密均匀的包覆层, 一般需将钝化剂配成溶液与磁粉表面发生反应。溶剂的种类可能会对反应速率、包覆效果以及非晶软磁复合材料性能产生影响。而这些方面的报道鲜见于文献中。此外, 由于非晶为亚稳态, 在退火过程中易晶化, 故研究退火对非晶软磁复合材料性能的影响规律、选择合

适的退火条件尤为关键。

本研究选用磷酸对磁粉进行绝缘包覆, 分别采用水、丙酮、乙醇作为溶剂, 研究了不同溶剂及磷酸含量对非晶软磁复合材料性能的影响, 通过选用合适的溶剂使复合材料的磁性能得到进一步的优化。在此基础上, 研究了不同退火条件下 FeSiB 软磁复合材料的磁性能, 确定了最佳退火温度。

## 1 实 验

FeSiB 淬态非晶带材在 350 °C 脆化退火 1 h 后, 机械破碎成长度约为 5 mm 的脆片, 按照球料质量比为 10:1 与不锈钢小球混合, 在行星式球磨机中球磨 8 h, 得到干燥磁粉。将磁粉筛分成 75~150  $\mu\text{m}$ 、50~75  $\mu\text{m}$ 、38~50  $\mu\text{m}$ 、小于 38  $\mu\text{m}$  4 种粒度, 分别按照质量分数为 40%、30%、20%、10% 配比混合。采用磷酸溶液在 70 °C 时钝化混合后的磁粉。钝化液的溶剂分别为乙醇、水和丙酮, 磷酸用量为磁粉质量的 0.2%~0.8%。将钝化后的磁粉与 2% (质量分数, 下同) 的环氧树脂粘结混合, 并加入 0.25% 的硬脂酸锌和 0.25% 的硬脂酸钡作为润滑剂。将混合物在 2 GPa 的压力下压制成外径 23.6 mm、内径 14.4 mm、高度 8.89 mm 的环型软磁复合材料, 并在 350~450 °C 下退火 1 h。

用差热分析仪 (DSC, NETZSCH DSC 404C) 测试 FeSiB 带材的热稳定性; 用 X 射线衍射仪 (XRD,

收稿日期: 2016-04-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2014QNA4007)

作者简介: 郭 婷, 女, 1990 年生, 硕士生, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87952366, E-mail: csu2008guoting@163.com

DMAX-RA) 分析 FeSiB 合金及复合材料的晶化情况; 用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 对包覆前后磁粉的表面形貌进行分析; 用软磁交流测量装置 (MATS-2010SA) 测量软磁复合材料的有效磁导率及体积损耗。

## 2 结果与讨论

FeSiB 非晶带材破碎制粉前需进行预退火处理增加脆性。为了选择合适的脆化退火条件, 测量了带材的 DSC 曲线 (图 1) 以确定其晶化温度。其中, 吸热峰对应 FeSiB 的居里温度 ( $T_C = 398\text{ }^\circ\text{C}$ ), 放热峰则为带材的晶化峰。初始晶化温度 ( $T_{x1} = 503\text{ }^\circ\text{C}$ ) 来自于  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  相的析出; 第 2 个晶化峰对应的晶化温度 ( $T_{x2} = 544\text{ }^\circ\text{C}$ ) 则由  $\text{Fe}_2\text{B}$  相析出引起<sup>[10]</sup>。为了避免带材晶化, 选取的脆化退火条件为  $350\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 。图 2 是淬态和脆化退火后 FeSiB 带材的 XRD 图谱。可以看出, 退火前后样品的 XRD 图谱没有明显变化, 在  $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$  之间, 存在较宽的衍射峰。衍射峰宽化源于非晶对 X 射线的散射作用, 说明带材在退火后仍保持非晶态<sup>[11]</sup>。

图 3 为 FeSiB 磁粉, 以及分别采用水、丙酮和乙醇作为磷酸钝化液溶剂进行绝缘包覆后的 SEM 照片。从图中可以看出, 球磨后的 FeSiB 磁粉呈扁平状且表面不平整 (图 3a), 磷酸水溶液钝化后磁粉表面存在疏松且不均匀的包覆层 (图 3b), 磷酸丙酮溶液钝化

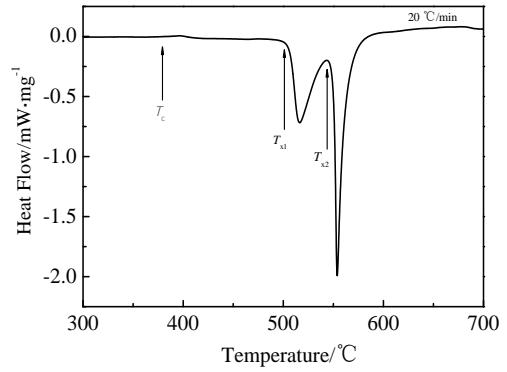


图 1 FeSiB 带材的 DSC 曲线  
Fig.1 DSC curve of FeSiB ribbon

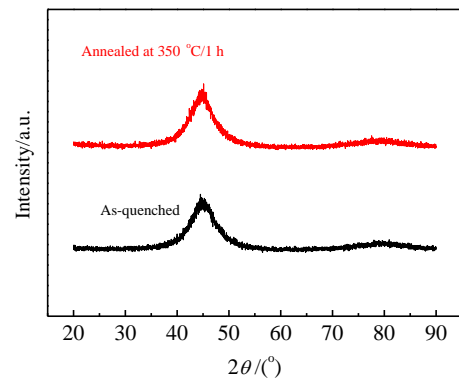


图 2 FeSiB 带材的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of the FeSiB ribbon

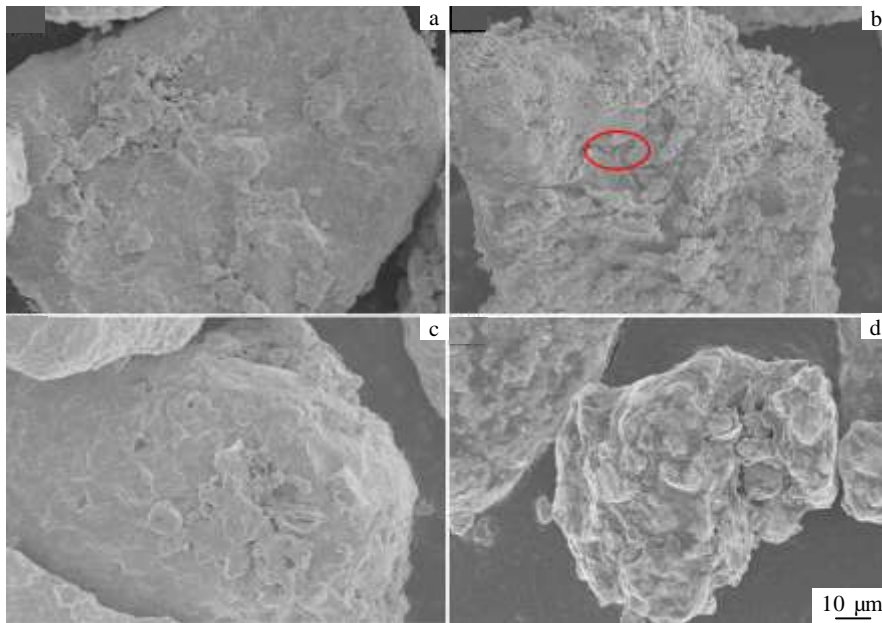


图 3 FeSiB 磁粉的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of FeSiB powders before passivation (a) and after passivation with orthophosphoric acid dissolved in water (b), in acetone (c) and in alcohol (d)

后磁粉表面未形成完整的包覆层(图 3c), 磷酸乙醇溶液钝化后磁粉表面可以观察到较均匀致密的磷酸盐包覆层(图 3d)。磷酸水溶液钝化磁粉时, 磷酸与磁粉中的 Fe 反应生成磷酸盐。同时, 由于水和氧气的存在, 铁易腐蚀生锈生成蓬松状的铁的氧化物<sup>[12,13]</sup>, 如图 3b 所示, 磁粉表面粗糙, 有絮状的腐蚀氧化层。由于氧化层疏松表面积增加, 腐蚀速度加快<sup>[14]</sup>, 磁粉表面包覆层较厚, 且易产生开裂现象(已在图中标识出)。采用有机溶剂丙酮和乙醇作为溶剂时, 水和氧气被隔绝, 有效避免了磁粉氧化的现象。但是由于丙酮沸点(65℃)较低, 在反应温度(70℃)下极易挥发, 钝化时间相对较短。由于磁粉和磷酸之间反应量少, 图 3c 中未生成完整的包覆层。采用乙醇作为磷酸钝化液的溶剂时, 乙醇的沸点(78℃)较高, 加热时挥发相对较慢, 使磷酸和磁粉之间充分反应, 生成均匀致密的磷酸盐绝缘包覆层。

表 1 列出了采用不同溶剂钝化的磁粉制备的软磁复合材料的有效磁导率和体积损耗(50 kHz, 50 mT 测试条件下)。用乙醇作为溶剂制备软磁复合材料, 可以提高磁导率, 降低损耗。软磁复合材料的有效磁导率取决于磁性物质的质量分数<sup>[15]</sup>。表 1 中磷酸用量相同, 丙酮和乙醇作为溶剂时磁性物质质量分数相近, 磁导率相似。水作溶剂时磁粉发生腐蚀反应, 生成较厚的非磁性氧化层, 磁导率降低。软磁材料的损耗由磁滞损耗、涡流损耗、剩余损耗 3 部分组成。频率低于 200 kHz 时, 剩余损耗与涡流损耗相比较小, 可以忽略不计<sup>[16]</sup>。磁滞损耗主要取决于矫顽力, 与内应力及磁粉的粒度分布等因素相关<sup>[17]</sup>。磁粉在压制成型的过程中发生形变引入内应力, 后续的退火过程可在一定程度上释放内应力降低矫顽力。本研究采用相同的磁粉粒度分布、压制压强和退火制度, 避免了磁滞损耗变化带来的影响。损耗的差异主要来源于涡流损耗, 即与磁粉的绝缘包覆密切相关。采用丙酮作溶剂时钝化时间短, 磁粉未包覆完整, 磁粉之间相互接触; 使用磷酸水溶液时, 包覆层疏松且有裂纹, 易在压制过程中脱落, 降低绝缘包覆效果; 而酒精作为钝化液溶剂时, 磁粉表面生成均匀致密的包覆层, 能有效阻隔磁粉接触, 提高电阻率, 降低软磁复合材料的体积损耗。

表 1 铁硅硼软磁复合材料的有效磁导率和体积损耗

Table 1 Effective permeability and core loss of FeSiB soft magnetic composites (SMCs)

Solvent	Water	Acetone	Alcohol
Effective permeability	36	42	43
Core loss /mW·cm <sup>-3</sup>	247	199	187

用磷酸乙醇溶液能够对磁粉进行有效的绝缘包覆, 提高软磁复合材料的磁性能, 因此, 选用乙醇作溶剂, 研究磷酸质量分数对于包覆效果的影响。磷酸质量分数分别为 0.2%、0.4%、0.6% 和 0.8%。图 4 为采用不同质量分数的磷酸制备的 FeSiB 软磁复合材料的有效磁导率和体积损耗(50 kHz, 50 mT 测试条件下)。FeSiB 软磁复合材料的有效磁导率随着磷酸质量分数的增加逐渐降低。由于生成的磷酸盐包覆层为非磁性物质, 其相对质量分数的增加将导致磁导率的下降。复合材料的体积损耗呈先下降后上升的趋势, 磷酸质量分数为 0.6% 时, 软磁复合材料的损耗最低(187 mW/cm<sup>3</sup>)。磷酸质量分数低于 0.6% 时, 钝化反应生成的绝缘物质少, 磁粉包覆不完全; 磷酸质量分数增加到 0.8% 时, 包覆层厚度增加, 易产生裂纹<sup>[18]</sup>, 导致包覆层和磁粉结合强度下降, 压制过程发生剥落, 损耗增加。

经绝缘包覆的磁粉压制成型后, 需要进行退火处理去除内应力。高温退火有利于释放内应力, 但非晶处于亚稳态, 高温下有向晶态转变的趋势, 因此, 退火温度的选择非常关键。图 5 为退火温度对 FeSiB 软磁复合材料有效磁导率和体积损耗的影响。可以看出, 低于 400℃ 时, 随着温度升高软磁复合材料的磁性能有所改善。退火可以去除磁粉变形产生的内应力, 降低磁滞损耗、提高磁导率<sup>[19]</sup>。温度高于 425℃ 时, 软磁复合材料的磁性能下降, 这是因为非晶结构发生转变。图 6 是 FeSiB 软磁复合材料在 425℃/1 h 退火后的 XRD 图谱, 在  $2\theta = 44.5^\circ$  及  $2\theta = 65^\circ$  处可以观察到明显的衍射峰, 说明  $\alpha$ -Fe(Si) 相已析出。根据图 1, FeSiB 非晶带材的晶化温度为 533℃, 但非晶材料的

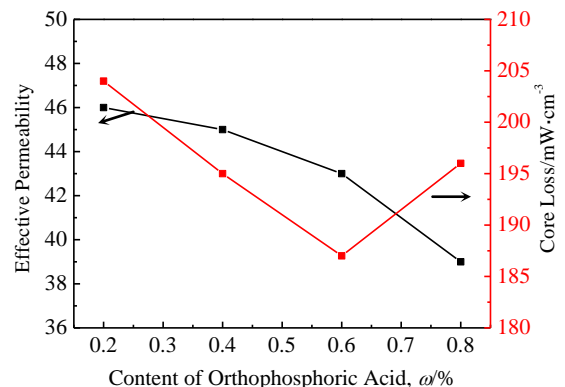


图 4 磷酸钝化剂质量分数为 0.2%~0.8% 时 FeSiB 软磁复合材料的有效磁导率和体积损耗

Fig.4 Effective permeability and core loss of FeSiB SMCs with the content of orthophosphoric acid 0.2%~0.8%

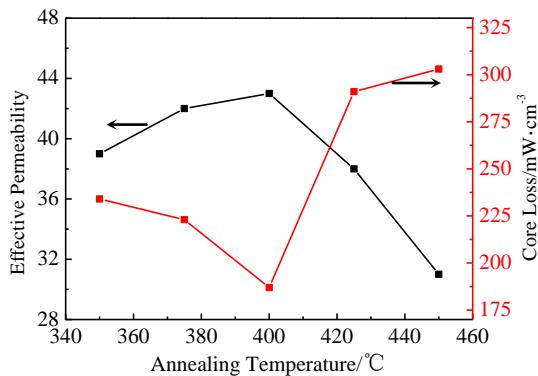


图 5 退火温度对 FeSiB 软磁复合软磁材料性能的影响

Fig.5 Effect of annealing temperature on the magnetic properties of FeSiB SMCs

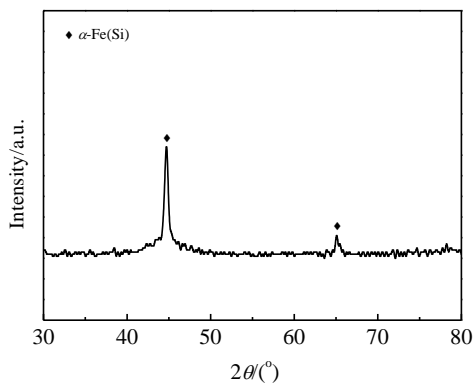


图 6 425 °C/1 h 退火后软磁复合材料的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of FeSiB SMCs annealed at 425 °C for 1 h

晶化与加热温度和保温时间密切相关<sup>[20]</sup>。DSC 曲线测试时升温速度 (20 °C/s) 快, 原子没有获得足够能量进行有序排列, 所测得晶化温度较高。当去应力退火温度高于 425 °C 时, 虽然未达到 DSC 曲线测量的晶化温度, 但持续的退火保温 (1 h) 有利于 α-Fe 相的析出<sup>[21]</sup>, 导致非晶晶化。FeSiB 软磁复合材料晶化后磁各向异性增大, 磁滞损耗增加、磁导率下降。

### 3 结论

1) 磷酸钝化 FeSiB 非晶磁粉制备软磁复合材料, 水作为钝化液溶剂时磁粉易腐蚀氧化; 采用丙酮时, 由于丙酮沸点低、挥发快, 磷酸与磁粉反应不充分, 绝缘包覆不完全; 选用酒精作溶剂可以在磁粉表面形成均匀致密的包覆层, 获得更低损耗和更高磁导率的软磁复合材料。

2) 随着磷酸质量分数的增加, FeSiB 软磁复合材

料的磁导率逐渐降低, 损耗呈现先下降后上升的趋势。磷酸质量分数为 0.6% 时, 损耗最低, 为 187 mW/cm<sup>3</sup> (50 kHz, 50 mT)。

3) FeSiB 软磁复合材料在 400 °C 退火 1 h 时磁性最佳。退火温度低于 400 °C 时, 内应力释放不充分, 损耗高, 磁导率低; 提高退火温度至 425 °C 时, 持续保温导致 α-Fe 析出, FeSiB 晶化, 磁性能恶化。

### 参考文献 References

[1] Shokrollahi H, Janghorban K. *J Mater Process Tech*[J], 2007, 189(1-3): 1

[2] Wu S, Sun A Z, Zhai F Q et al. *J Magn Magn Mater*[J], 2012, 324(5): 818

[3] Kollar P, Bircakova Z, Fuzer J et al. *J Magn Magn Mater*[J], 2013, 327: 146

[4] Kim Y B, Jang D H, Seok H K et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2007, 449-451: 389

[5] Eliaz N, Eliezer D. *Metall Mater Trans A*[J], 2000, 31(10): 2517

[6] Hasegawa R, O'Handley R C. *J Appl Phys*[J], 1979, 50(3): 1551

[7] Zhao Y W, Zhang X K, Xiao J Q. *Adv Mater*[J], 2005, 17(7): 915

[8] Shokrollahi H, Janghorban K. *J Magn Magn Mater*[J], 2007, 317(1-2): 61

[9] Wang Hongxia(王红霞), Tang Shuhuan(唐书环), Cui Jiayi(崔嘉义) et al. *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2010, 17(2): 8

[10] Cremaschi V, Avram I, Perez T et al. *Scripta Mater*[J], 2002, 46(1): 95

[11] Wang X Y, Lu C W, Guo F et al. *J Magn Magn Mater*[J], 2012, 324(18): 2727

[12] Ruh A, Spiegel M. *Mater Corros*[J], 2006, 57(3): 237

[13] Misawa T, Hashimoto K, Shimodaira S. *Corros Sci*[J], 1974, 14(2): 131

[14] Padma S, Veena S N, Rufus A L et al. *Mater Corros*[J], 2001, 52(10): 771

[15] Ding W, Jiang L T, Liao Y Q et al. *J Magn Magn Mater*[J], 2015, 378: 232

[16] Yaghtin M, Taghvaei A H, Hashemi B et al. *J Alloy Compd*[J], 2013, 581: 293

[17] Hemmati I, Madaah H H R, Kianvash A. *J Magn Magn Mater* [J], 2006, 305(1): 147

[18] Lin Kun(林坤), Xiong Yadong(熊亚东), Yan Mi(严密) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与

- 工程)[J], 2014, 43(5): 1262
- [19] Zhang Z M, Xu W, Guo T *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2014, 594: 153
- [20] Niu Y C, Bian X F, Wang W M *et al.* *Mater Lett*[J], 2005, 59(12): 1589
- [21] Naohara T. *Metall Mater Trans A*[J], 1996, 27(9): 2454

## Fabrication and Magnetic Properties of FeSiB-based Soft Magnetic Composites

Guo Ting, Wu Chen, Tan Huming, Yan Mi

(Key Laboratory of Novel Materials for Information Technology of Zhejiang Province, State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** FeSiB soft magnetic composites (SMCs) were prepared via powder metallurgy with FeSiB ribbons as starting material. Influences of passivator solvent, content of the passivator as well as annealing temperature on the morphology and properties of the samples were investigated. Alcohol was used to dissolve phosphoric acid as the surface passivator and its effect was compared with that of water and acetone. Results show that the magnetic powders are prone to oxidation with water, while acetone hinders the complete surface passivation as a result of limited reaction time caused by low boiling point and strong volatility of the acetone. A uniform insulating coating can be achieved using alcohol as the passivator solvent and it decreases core loss of the composites. With the content of orthophosphoric acid varying between 0.2~0.8 wt% in alcohol, lowest core loss ( $187 \text{ mW/cm}^3$  measured at 50 kHz, 50 mT) can be obtained with 0.6 wt% of orthophosphoric acid. Stress relaxation is insufficient when the annealing temperature is below 400 °C for the SMCs, resulting in low permeability and high core loss, while precipitation and crystallization of the  $\alpha$ -Fe phase occur with annealing temperatures higher than 425 °C. Optimum properties of the FeSiB SMCs can be achieved by annealing at 400 °C for 1 h.

**Key words:** FeSiB; soft magnetic composites; insulation coating; annealing

---

Corresponding author: Yan Mi, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87952366, E-mail: mse\_yanmi@zju.edu.cn