



FeNiMo/SiO₂复合粉芯的制备与软磁性能调控

熊政伟 杨江 王雨 杨陆 管弦 曹林洪 王进 高志鹏

Preparation of FeNiMo/SiO₂ composite core and regulation of soft magnetic properties

Xiong Zheng-Wei Yang Jiang Wang Yu Yang Lu Guan Xian Cao Lin-Hong Wang Jin Gao Zhi-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 157502 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212317

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212317>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

真空磁场热处理温度对不同厚度的Ni₈₈Cu₁₂薄膜畴结构及磁性的影响

Influence of magnetic annealing temperature on microstructure and magnetic properties of NiCu alloy film

物理学报. 2020, 69(9): 097401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191942>

退火温度对Ta₂O₅/SiO₂多层反射膜结构和应力特性的影响

Effect of annealing temperature on structure and stress properties of Ta₂O₅/SiO₂ multilayer reflective coatings

物理学报. 2019, 68(11): 114208 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182247>

氧化物隔离对Si基片上生长L10相FePt薄膜磁性的影响

Effects of oxide isolation layer on magnetic properties of L10 FePt film grown on Si substrate

物理学报. 2018, 67(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180387>

低温波荡器定向织构Dy薄片的磁性能

Magnetic properties of directional textured dysprosium foils for cryogenic undulator

物理学报. 2021, 70(24): 247502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210952>

Ti, V, Co, Ni掺杂二维CrSi₂材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of Ti, V, Co and Ni doped two-dimensional CrSi₂ materials

物理学报. 2021, 70(22): 227301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211023>

Ag@SiO₂耦合结构设计及其对薄膜太阳能电池的响应调控

Ag@SiO₂ coupled structure's design and regulation and control of response to thin film solar cells

物理学报. 2020, 69(18): 188801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200334>

FeNiMo/SiO₂ 复合粉芯的制备与软磁性能调控*

熊政伟^{1)4)†} 杨江¹⁾⁴⁾ 王雨^{2)‡} 杨陆²⁾ 管弦²⁾
曹林洪¹⁾ 王进¹⁾ 高志鹏³⁾

1) (西南科技大学数理学院, 极端条件物质特性联合实验室, 绵阳 621010)

2) (中国电子科技集团公司第九研究所, 绵阳 621010)

3) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

4) (四川省军民融合研究院, 绵阳 621010)

(2021年12月15日收到; 2022年5月30日收到修改稿)

目前金属软磁粉芯材料在高频电感等电子元件的应用前景广阔, 然而其主要的构成元素属于过渡金属, 表面易形成致密的氧化层, 影响其软磁性能的调控. 为了解决这些问题, 本文引入 H₂/Ar 混合气体高温预处理工艺对 FeNiMo 原粉进行还原, 证实了还原性气氛高温处理可以有效地去除材料表面的金属氧化物, 增加金属单质的含量, 进而显著提升 FeNiMo 原粉的有效磁导率. 对预处理后的 FeNiMo 粉末进行 SiO₂ 绝缘包覆, 所获得的 FeNiMo/SiO₂ 软磁复合材料表面包覆均匀; 与未处理 FeNiMo 原粉包覆 SiO₂ 所形成的软磁复合粉芯相比, H₂/Ar 混合气体高温预处理后的 FeNiMo/SiO₂ 具有更高的有效磁导率、更低的损耗. 与同类其他软磁复合粉芯相比, 通过 H₂/Ar 混合气体高温预处理工艺和绝缘包覆工艺的协同效应, 所制备的 FeNiMo/SiO₂ 复合粉芯具有优异的软磁性能. 因此经过还原性气氛高温预处理工艺后的绝缘包覆可以更大程度地提升软磁粉芯复合材料的有效磁导率, 降低其损耗, 为软磁复合粉芯材料性能的提升提供了一种新的策略.

关键词: FeNiMo, SiO₂ 包覆, 热处理, 磁性**PACS:** 75.50.Bb, 75.20.En, 72.80.Tm**DOI:** 10.7498/aps.71.20212317

1 引言

金属软磁粉芯材料具有高饱和磁通密度、高磁导率、较好的直流偏置性能、高居里温度、低磁致伸缩系数等优点, 在电子、通信、电流源、雷达等领域作为电感、变压器和滤波器等元件被广泛应用^[1]. 目前使用最广泛的金属软磁粉芯材料主要有 Fe, FeSi, FeSiAl, FeNi 和 FeNiMo 等. 在这些材料中, FeNiMo 相比于其他材料表现出更为优秀的软磁性能; 由于 Mo 元素的加入, 降低了磁晶各向异性常数, 增加了相对磁导率, 降低了涡流损耗, 其磁

致伸缩几乎为零^[2], 可以应用到更高的工作频率范围^[3]. 在现有软磁粉芯材料中, 由于纯的金属软磁粉芯材料均为金属, 电阻率低, 导致其涡流损耗较大, 在高频情况下发热严重, 因此限制了其在高频下的应用. 软磁粉芯材料的电阻率与涡流损耗紧密相关, 材料电阻率越大, 同频率条件下的涡流损耗越小^[4]. 因此, 研究者们提出绝缘包覆工艺, 在金属软磁粉芯材料表面包覆一层绝缘材料, 获得了高电阻率、低涡流损耗的软磁复合材料 (SMCs), 以达到其高频应用的目的^[5,6]. 目前的绝缘包覆材料主要有两种: 有机和无机材料. 相比于有机涂层, 无机涂层具有更好的热稳定性和绝缘性能^[7-15],

* 国家自然科学基金 (批准号: 11904299, U1930124) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zw-xiong@swust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wangyu_dzkjdx@yahoo.com

其中 SiO_2 , Al_2O_3 应用最为广泛. 研究者们通过机械球磨法和溶胶凝胶法制备了 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料, Al_2O_3 的加入使得 Fe 粉芯频率稳定性增强, 损耗显著降低^[7,8]. Zhong 等^[9] 对 FeSiAl 粉末进行氮化和氧化处理, 在表面形成一层 Al_2O_3 , AlN 和少量 Fe_2O_3 组成的相对均匀的絮状层, 处理后粉末的电阻率远高于未处理的粉末, 从而降低了涡流损耗. Fan 等^[10] 通过溶胶凝胶法, 使用硅烷偶联剂 (APTES) 和正硅酸乙酯 (TEOS) 制备了 $\text{FeSiAl}/\text{SiO}_2$ 软磁复合材料, 有效磁导率和损耗随着包覆层厚度的增加而降低. 在这些研究中, 金属软磁粉芯材料的包覆工艺大多集中于 Fe 和 FeSiAl 等软磁材料, 而对于 FeNiMo 的绝缘包覆工艺的研究还较少.

另外, 金属软磁粉芯材料均为过渡金属合金, 由于其未充满电子价层的 d 轨道很容易形成配位化合物, 长时间暴露在空气中会形成一层致密的氧化层. 因此 FeNiMo 粉末暴露在空气中后表面易形成氧化层, 这会导致其电阻率增大, 从而影响其软磁性能. 相比于绝缘包覆工艺所形成的绝缘层, 自然氧化所形成的氧化层厚度不均匀, 氧化过程不可控, 极大地影响了绝缘包覆工艺对软磁性能的调控. 此外, 金属软磁粉芯材料一般通过破碎或雾化制粉工艺获得, 制粉过程中粉末材料内部会积累相应的应力, 材料微观结构出现大量缺陷. 这些可能导致粉芯压制过程中易碎裂, 削弱其软磁性能. 利用 H_2/Ar 混合气体进行高温预处理可以达到去除应力, 恢复晶粒结构等作用; 其中 H_2 可以还原材料中的金属氧化物, 去除氧杂质以及其他磷、硫、碳等杂质, 使材料更纯净^[16-18]. Tu 等^[17] 在低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下, 常压 H_2/Ar 条件下, 成功将 NiO 还原成单质金属 Ni. Feng 等^[18] 通过 H_2 和 CO 还原 Fe_2O_3 粉末, 结果表明颗粒内部的氧经空位扩散至表面, 最终在核心先形成单质 Fe, 并逐渐延伸至颗粒外部. 由此可见, 对金属软磁材料进行还原性气氛高温预处理可以还原氧化层、去除应力和缺陷, 达到提纯效果. 到目前为止, 还原性气氛高温预处理工艺对金属软磁粉芯材料磁性能影响的研究还较少.

本文选用软磁性能较优秀的 FeNiMo 材料为研究对象. 首先在 H_2/Ar 混合气体环境中对 FeNiMo 粉末进行高温预处理, 研究处理温度对其软磁性能的影响. 并在此基础上进行 SiO_2 绝缘包覆, 研究高温烧结工艺对 $\text{FeNiMo}/\text{SiO}_2$ 软磁复合材料磁性能的影响.

2 实验

2.1 FeNiMo 原粉的高温预处理

选用北京康普锡威科技有限公司生产的气雾化 FeNiMo 粉末为原料, 元素质量分数分别为 81%Ni, 17%Fe 和 2%Mo. 称取 50 g FeNiMo 粉末, 将粉末放入刚玉舟中, 将刚玉舟放入真空管式炉中, 使用机械泵抽真空 10 min. 通入 H_2/Ar 混合气体, 待气压表指针达到 0 MPa 时, 打开出气口, 使之保持大气压状态. 设置升温程序, 5 组粉末处理温度分别设置为 450, 500, 550, 600 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温时间 60 min, 之后开始自然降温. 待管式炉温度降低至室温, 关闭气体, 取出样品, 获得预处理后的 FeNiMo 粉末. 将 5 组经过处理后的粉末分别记为样品 F450, F500, F550, F600 和 F650, 未处理的 FeNiMo 粉末为 F0.

2.2 绝缘包覆

通过溶胶-凝胶法进行 SiO_2 绝缘包覆. 分别取 20 g 未处理 FeNiMo 粉末 (F0), 以及 20 g 经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的粉末 (F600), 将两种粉末分别放入两个 250 mL 的烧杯中, 并放置于同一个水浴锅中, 分别向两个烧杯中加入 170 mL 无水乙醇、5 mL 硅烷偶联剂、30 mL 去离子水. 以 $500\text{ r}/\text{min}$ 的转速进行机械搅拌, 60 min 后加入 1 mL 正硅酸乙酯. 以 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度开始水浴加热, 持续反应 3 h 后, 使用无水乙醇清洗 3 次, 经过抽滤后放入干燥箱中进行烘干, 获得 $\text{FeNiMo}/\text{SiO}_2$ 复合粉末. 将样品 F0 和 F600 包覆 SiO_2 后的粉末分别记为样品 FS0 和 FS600.

2.3 软磁粉芯的制备

分别对预处理后的 FeNiMo 粉末 (F0-F650) 和 $\text{FeNiMo}/\text{SiO}_2$ 复合粉末 (FS0 和 FS600) 进行粉芯压制成型工艺. 称取 2 g 粉末样品, 将质量分数为 1% 的环氧树脂溶解在丙酮中, 然后加入制备好的粉末样品, 直至丙酮挥发, 添加质量分数为 0.5% 的润滑剂 (硬脂酸锌). 在 650 MPa (作用到样品上的压力) 的压力下, 保压 10 s, 将混合粉末压制成为外径 10.2 mm、内径 5.08 mm 的环状样品. 将压制成型的环状样品放入真空管式炉中, 在 Ar 气氛中进行烧结, 样品 F0—F650 压制成为软磁粉芯后在

600 °C 下进行烧结; 样品 FS0 和 FS600 压制成型磁粉芯后, 分别在 400, 500, 600, 700 和 800 °C 下进行烧结, 升温速率 10 °C/min, 保温时间 60 min, 之后开始自然降温. 待管式炉温度降低至室温, 关闭气体, 取出样品.

2.4 样品的表征

所有样品采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi TM-4000) 观察样品微观形貌, 并通过能谱仪 (EDS) 确定样品表面元素. 通过 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific Escalab Xi+, Al K-Alpha 为激发源) 确定样品成分及表面元素价态. 通过软磁交流 $B-H$ 分析仪 (FE-2100SA, 测试磁感应强度 $B = 10-100$ mT, 测试频率 1-100 kHz) 测试磁粉芯的损耗. 通过阻抗分析仪 (TH2828S, 恒定电压 1 V, 测试频率 20 Hz-1 MHz) 测试磁粉芯的电感, 通过计算得到有效磁导率 μ_{eff} , 计算公式为

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{(D+d)L}{4N^2(D-d)h} \times 10^9, \quad (1)$$

其中 D , d 和 h 分别为磁粉芯的外径、内径和高度, 单位为厘米 (cm); N 为磁粉芯缠绕线圈的匝数; L 为电感, 单位为亨 (H).

3 结果与讨论

图 1 给出了 FeNiMo 原粉以及包覆 SiO₂ 后复合粉末的 SEM 图, 可看出粉末均为球状结构, 表面存在一定的缺陷, 如裂纹和凸起的小颗粒等. 经

过 600 °C 处理后的 FeNiMo 粉末 (F600) 表面形貌几乎没有变化 (图 1(b)). 经过 SiO₂ 绝缘包覆工艺后, 可以明显看出样品 FS0 和 FS600 表面具有一层带有绒状结构的涂层, 并且涂层相对均匀地分布在颗粒表面, 如图 1(c) 和图 1(d) 所示.

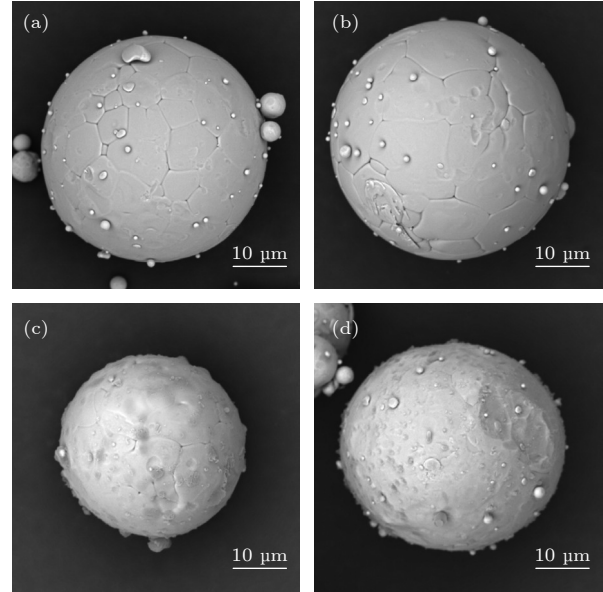


图 1 SEM 图 (a) F0; (b) F600; (c) FS0; (d) FS600
Fig. 1. SEM images: (a) F0; (b) F600; (c) FS0; (d) FS600.

图 2(a)-(d) 给出了样品的 SEM 图像以及 Fe, Ni 和 Mo 元素的元素分布图, 可以看出 Fe, Ni 和 Mo 元素分布较均匀. 从图 2(e) 和图 2(f) 中的 O 和 Si 的元素分布图可以看出, 大量的 O 和 Si 元素均匀分布在 FeNiMo 粉末的表面上, 证明通过溶胶-凝胶法可以在 FeNiMo 粉末表面形成均匀的 SiO₂ 包覆层.

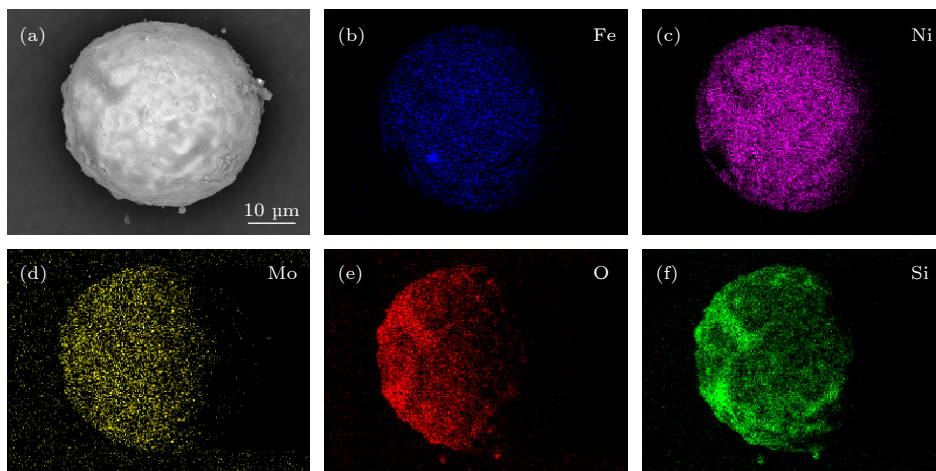


图 2 样品 FS0 的 (a) SEM 及对应的 (b)-(f) EDS 元素分布图 (a) SEM; (b) Fe; (c) Ni; (d) Mo; (e) O; (f) Si
Fig. 2. (a) SEM image and (b)-(f) corresponding EDS element distribution of sample FS0: (a) SEM; (b) Fe; (c) Ni; (d) Mo; (e) O; (f) Si.

为了验证还原性气氛高温预处理工艺的去除氧化层效果,进一步对样品进行了XPS测试,揭示其元素价态的变化过程.在图3(a)的全谱中,主要显示了Fe 2p, Ni 2p, Mo 3d和O 1s特征峰,证明FeNiMo原粉主要由Fe, Ni, Mo和O元素组成.图3(b)—(d)给出了Fe 2p, Ni 2p和Mo 3d分峰拟合的结果.在图3(b)中,将Fe 2p拟合为7个峰,分别是Fe⁰峰(707.3, 720.4 eV)、Fe²⁺峰(710.9, 724.0 eV)、Fe³⁺峰(713.5, 726.6 eV)和卫星峰(718.8 eV),证明样品中含有金属Fe单质以及Fe²⁺和Fe³⁺氧化态阳离子^[16,19,20].图3(c)中发现了三组峰,一组是位于852.5 eV处的Ni⁰ 2p_{1/2}轨道和869.6 eV处的Ni⁰ 2p_{3/2}轨道;另一组是位于855.7 eV的Ni²⁺ 2p_{1/2}轨道和873.5 eV处的Ni²⁺ 2p_{3/2}轨道,两组峰分别对应于金属Ni单质和Ni²⁺阳离子^[16,21];另外一组为卫星峰(861.6, 879.8 eV).在图3(d)中发现了6个峰,分别是Mo⁰峰(228.2,

231.5 eV)、Mo⁴⁺峰(230.4, 233.7 eV)和Mo⁵⁺峰(232.2, 235.4 eV),证明样品中存在金属Mo单质以及Mo⁴⁺和Mo⁵⁺阳离子^[22,23].由于相关的灵敏度因子是已知的,所以在所分析的区域中每个元素的相对比例来自峰面积比例,结果表明:Fe⁰的含量由8.16%增加到了23.73%,Ni⁰的含量由18.26%增加到了77.28%,Mo⁰的含量由3.91%增加到了23.1%(图3(e)—(h)).因此经过H₂/Ar混合气体高温预处理后的FeNiMo粉末中单质态Fe⁰, Ni⁰和Mo⁰含量均有明显增加,其余氧化态含量减少. Fe⁰, Ni⁰和Mo⁰含量的增加归因于高价态金属氧化物被还原成金属单质^[17,18,24,25],此外,Fe⁰和Ni⁰含量的增加还可归因于Fe³⁺和Ni²⁺离子在高温下被还原为Fe_{0.64}Ni_{0.36}^[16].

图4给出了FeNiMo原粉在H₂/Ar混合气体中经过不同温度处理后压制成型的软磁粉芯的有效磁导率和损耗,测试条件为B = 100 mT.如图4(a)

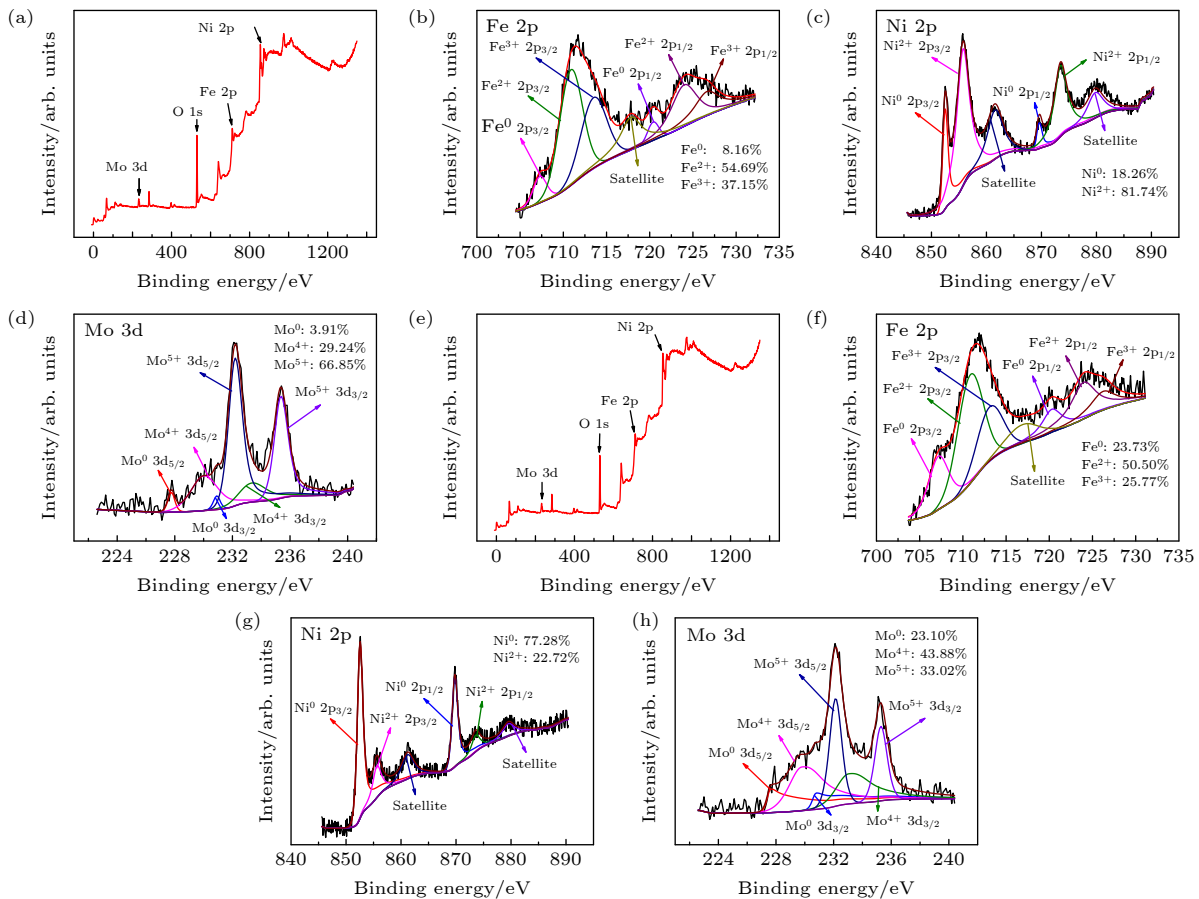


图3 样品F0和F600的XPS图 (a)—(d)样品F0的XPS全谱, Fe 2p, Ni 2p和Mo 3d谱; (e)—(h)样品F600的XPS全谱, Fe 2p, Ni 2p和Mo 3d谱

Fig. 3. XPS image of sample F0 and F600: (a)—(d) XPS survey spectrum, Fe 2p spectrum, Ni 2p spectrum and Mo 3d spectrum of sample F0; (e)—(h) XPS survey spectrum, Fe 2p spectrum, Ni 2p spectrum and Mo 3d spectrum of sample F600.

所示,随着处理温度升高到 600 °C,低频范围内有效磁导率逐渐增大,从 101 增加到 152.随着温度继续升高,有效磁导率降低,高频范围内有效磁导率变得不稳定,这可能归因于 Ni₃Fe 从大于 600 °C 的温度冷却过程中,Fe 和 Ni 原子在大范围内规则排列,形成长程有序的相结构,致使晶体磁各向异性常数增大,有效磁导率下降^[11,26-28].图 4(b) 中的损耗随温度的增加呈现先增加后减小的趋势,原粉 F0 的损耗最低;而在 H₂/Ar 混合气体中经过 600 °C 处理后的 F600 样品损耗最高,F0 和 F600 在 50 kHz 处的损耗分别为 3283 kW/m³ 和 7038 kW/m³,损耗的增加可归因于还原性气氛高温处理对软磁材料的还原提纯效果.进一步对样品电阻率进行了测试,原粉和 H₂/Ar 混合气体 600 °C 处理后粉末的电阻率分别为 18.69 Ω·cm 和 5.05 mΩ·cm,处理后的粉末电阻率明显减少,进一步证实了还原性气氛高温预处理对软磁粉芯材料表面氧化层的去除效果较好.因此,H₂/Ar 混合气高温预处理工艺导致软磁粉芯材料电阻率降低,有效磁导率增加,损耗也相应地增加,由此证实还原性气氛高温处理对软磁粉芯材料性能起到明显的改善作用.

由图 4 的结果可以获得 600 °C 下还原性气氛高温预处理的效果最好,基于此结果进一步对 FeNiMo 粉末进行 SiO₂ 绝缘包覆工艺.对原粉和 600 °C 处理后的样品分别进行 SiO₂ 绝缘包覆,得到样品 FS0 和 FS600.样品 FS0 和 FS600 压制成型软磁粉芯后,在 Ar 气中进行 400—800 °C 烧结处理,测试其有效磁导率和损耗,得到的数据如图 5 所示.在图 5(a) 中,随着测试频率增加,有效磁导率逐渐降低,其中 400—600 °C 烧结后的样品在测

试范围内高频有效磁导率基本趋于稳定状态,而 700 和 800 °C 处理后的样品分别在 20 和 1 kHz 开始急剧下降.这可能是由于高温烧结导致 SiO₂ 包覆层被破坏^[29],FeNiMo 和 SiO₂ 相互扩散加剧所致.对于 FeNiMo/SiO₂ 复合材料,600 °C 烧结后的损耗最低(图 5(b)).在保证样品的高频有效磁导率稳定性前提下,为了获得高有效磁导率和低损耗的软磁复合粉芯,样品 FS0 的最佳烧结温度为 600 °C,在 50 kHz 处的有效磁导率为 39.7,损耗为 1636 kW/m³.还原性气氛 600 °C 高温预处理后的 FeNiMo 经过 SiO₂ 绝缘包覆所形成的软磁复合材料测试结果如图 5(c)—(d) 所示.图 5(c) 中 400—600 °C 处理后样品高频有效磁导率较稳定,700 和 800 °C 处理后的样品高频有效磁导率急剧下降.相比于其余烧结温度,600 °C 烧结后的损耗(图 5(d)) 最低.温度超过 600 °C 后,高频有效磁导率稳定性变差,损耗增加,这归因于温度高于 600 °C 后绝缘包覆层可能被破坏所致^[29].通过 800 °C 烧结后的粉芯样品截面 SEM 图像可以看出,SiO₂ 层在高温下确实被破坏,如图 5(e) 插图所示.这样绝缘包覆效果被削弱,进一步导致 FeNiMo 的电阻率降低,有效磁导率明显增加,如图 5(a) 和图 5(c) 所示.因此,样品 FS600 的最佳烧结温度也为 600 °C,在 50 kHz 处的有效磁导率为 46.8,损耗为 1026 kW/m³.相比于未处理的 FeNiMo 原粉包覆 SiO₂ 后的软磁复合材料,经过还原性气氛高温预处理后包覆 SiO₂ 的软磁复合材料有效磁导率明显增大,损耗降低.

图 6 给出了 H₂/Ar 混合气体 600 °C 处理后的粉末(F600)、未处理的 FeNiMo 原粉包覆 SiO₂ 后的粉末(FS0)和样品 F600 包覆 SiO₂ 后的粉末

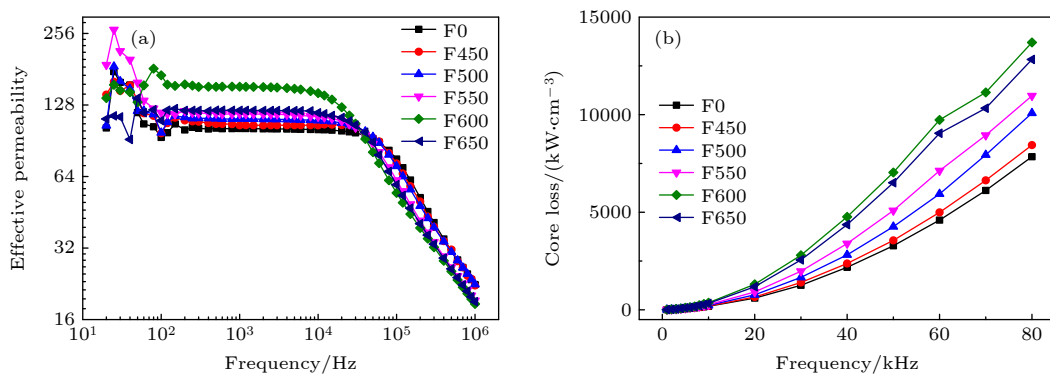


图 4 在 $B = 100$ mT 条件下,测得的 FeNiMo 粉末在 H₂/Ar 混合气体中经过不同处理温度后压制成型的软磁粉芯的磁性能 (a) 有效磁导率; (b) 损耗

Fig. 4. Magnetic properties measured at $B = 100$ mT of soft magnetic powder core that is prepared by the FeNiMo powder treated at different temperatures in H₂/Ar mixture: (a) Effective permeability; (b) core loss.

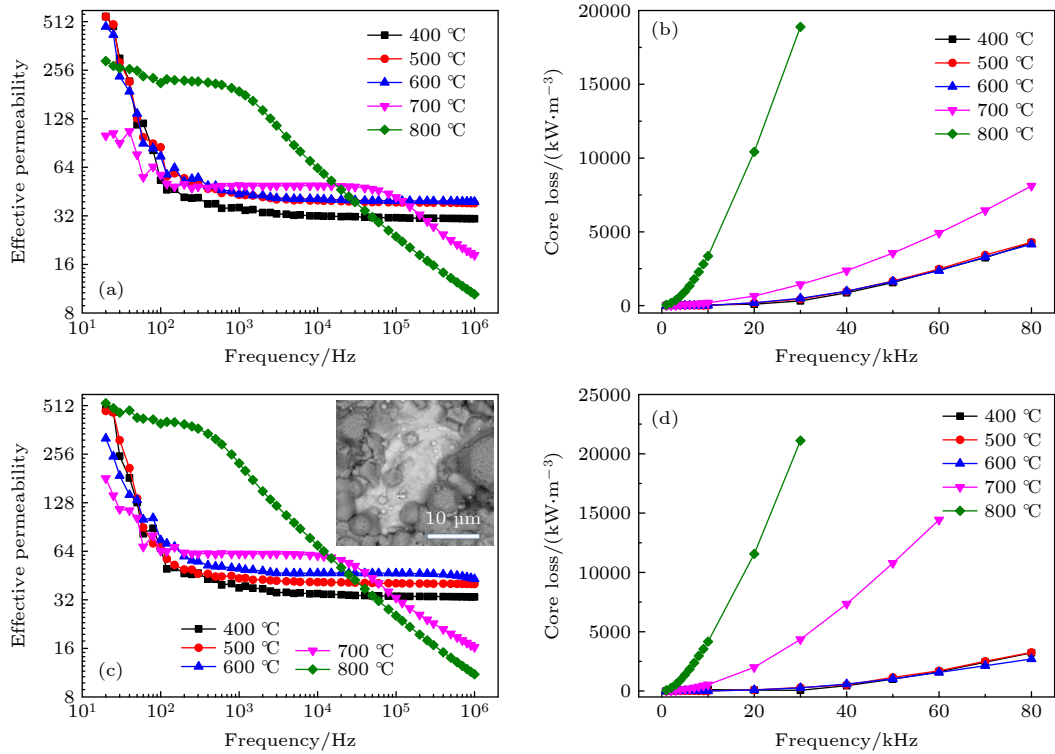


图 5 在 $B = 100 \text{ mT}$ 条件下, 测得的样品 FS0 和 FS600 在不同温度下退火后的磁性能 (a) 样品 FS0 的有效磁导率; (b) 样品 FS0 的损耗; (c) 样品 FS600 的有效磁导率; (d) 样品 FS600 的损耗. 图 (c) 中的插图为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后复合粉芯截面的 SEM 图

Fig. 5. Magnetic properties measured at $B = 100 \text{ mT}$ of samples FS0 and FS600 annealed at different temperatures: (a) Effective permeability of sample FS0; (b) core loss of sample FS0; (c) effective permeability of sample FS600; (d) core loss of sample FS600. The inset in panel (c) is the cross-section SEM image of the sample FS600 sintered at $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

(FS600) 压制粉芯, 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行烧结后的有效磁导率和损耗. 对比样品 F600 和 FS600 的有效磁导率和损耗可以看出, 经过 SiO_2 绝缘包覆后, 损耗明显降低, 高频有效磁导率稳定性显著增加, 因此绝缘包覆工艺可以降低损耗, 提升高频有效磁导率稳定性. 对比样品 FS0 和 FS600 发现, 样品 FS600 的损耗更低, 有效磁导率更高, 由此证实还原性气氛

高温预处理工艺可以提高 $\text{FeNiMo}/\text{SiO}_2$ 软磁复合材料的磁性能, 降低损耗. 因此经过还原性气氛高温预处理工艺后的绝缘包覆可以更大程度提升软磁复合材料的软磁性能.

通过图 6 的对比结果可以看出, H_2/Ar 混合气体 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理后包覆 SiO_2 样品 (FS600) 的软磁性能最佳. 在此基础上, 进一步测试了样品 FS600 在不同磁感应强度下的损耗, 如图 7 所示. 随着磁感应强度的增加, 损耗也随之增加. Steinmetz^[30] 给出了一个实用于工程计算粉芯损耗 P_v 的公式:

$$P_v = C_m f^\alpha B^\beta, \quad (2)$$

式中 C_m , α 和 β 是常数, f 是频率, B 是磁感应强度, 其中 α 和 β 都可以不为整数, $1 < \alpha < 3$ 和 $2 < \beta < 3$ [30,31]. (2) 式表明单位体积的损耗 P_v 是频率和磁感应强度的指数函数. 进一步对图 7 的数据按照公式进行了拟合, 结果表明 α 和 β 的变化区间与文献报道结果一致 [30,31], 如附录 A 中表 A1 所列. 根据 (2) 式可知, 在相同测试频率下, 随着磁感应强度的增加, 损耗随之增大, 这与本文的测试结果相符.

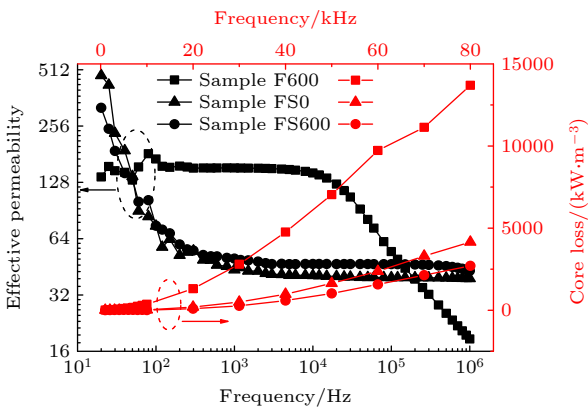


图 6 样品 F600, FS0 和 FS600 的有效磁导率和损耗对比图
Fig. 6. Comparison diagram of effective permeability and core loss of samples F600, FS0 and FS600.

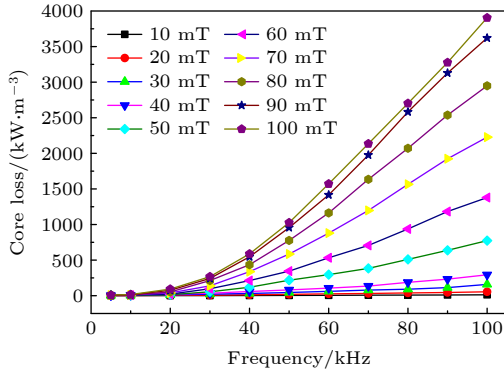


图 7 样品 FS600 在不同磁感应强度下的损耗
Fig. 7. Core loss of sample FS600 under different magnetic fields.

基于 H_2/Ar 混合气体处理工艺以及绝缘包覆工艺, 获得了软磁性能较好的 FS600 样品. 表 1 列出了不同类型软磁复合材料的有效磁导率和损耗测试结果. Yao 等^[11] 通过溶胶-凝胶法制备了 FeNiMo/ Al_2O_3 软磁复合材料, 在 100 mT, 50 kHz 下测得的有效磁导率和损耗分别为 87.6 和 321.78 kW/m^3 . Neamtu 等^[12] 将 FeNiMo 与环氧树脂 (resin) 混合, 制备了 FeNiMo/resin 软磁复合材料, 在 100 mT, 50 kHz 下测得的有效磁导率和损耗分别大约为 30 和 6180 kW/m^3 . 本文中的 FS600 样品在相同测试条件下获得的软磁性能优于 FeNiMo/resin 软磁复合材料, 略低于 FeNiMo/ Al_2O_3 , 这可能是由于 Al_2O_3 的电阻率更高, 绝缘效果更好所致. 另外, 研究者们通过 SiO_2 , Al_2O_3 , NiZn 铁氧体对 Fe, FeSiCr 进行了绝缘包覆工艺的调控, 所获得的 Fe/ Al_2O_3 , Fe/NiZn 铁氧体, FeSiCr/ SiO_2 软磁粉芯复合材料的有效磁导率和损耗如表 1 所列. 通过对比发现, 本文所制备的 FeNiMo/ SiO_2 软磁复合材料有效磁导率较高, 损耗低于大部分软磁粉芯复合材料.

采用相应频率下的有效磁导率 μ_f 与 100 kHz 下的有效磁导率 $\mu_{100\text{ kHz}}$ 的比值 $\mu_f/\mu_{100\text{ kHz}}$ 作为 100 kHz—1 MHz 高频稳定性的指标参数. 图 8 给出了不同类型软磁粉芯高频稳定性的对比结果. 与 FeNiMo 原粉相比, 本文通过优化后粉芯的高频稳定性大大提升, 证明通过 H_2/Ar 混合气体预处理后的绝缘包覆工艺能显著提升高频稳定性, 1 MHz 处的稳定性可达到 99.1%. 与 Fe/ Al_2O_3 ^[15,32], Fe_3Si/Al_2O_3 ^[10], FeSiAl/ Al_2O_3 ^[33], Fe/ SiO_2 ^[34], FeSiCr/ SiO_2 ^[35] 和 FeSiCr/NiZn^[36] 等软磁粉芯相比, 本文所制备的粉芯在 100 kHz—1 MHz 范围内的高频稳定性更好.

表 1 不同 SMCs 软磁性能的对比

Table 1. Comparison of the magnetic properties of different SMCs.

| SMCs | 50 kHz | | 100 kHz | | B / mT | Ref. |
|----------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|----------|-----------|
| | μ_{eff} | $P_s / (kW \cdot m^{-3})$ | μ_{eff} | $P_s / (kW \cdot m^{-3})$ | | |
| FeNiMo/ SiO_2 | — | 18.97 | — | 55.52 | 20 | This work |
| | 46.8 | 217.3 | 46.7 | 773.7 | 50 | |
| | — | 1026 | — | 3905 | 100 | |
| FeNiMo/ Al_2O_3 | 87.6 | 321.78 | — | — | 100 | [11] |
| FeNiMo/ resin | — | — | 30 | -6180 | 100 | [12] |
| Fe/ Al_2O_3 | 88.1 | 310.65 | — | — | 20 | [8] |
| Fe/NiZn | 43.5 | 94.83 | 43.14 | 199.3 | 20 | [13] |
| FeSiCr/ SiO_2 | 36 | 311 | — | — | 50 | [14] |
| Fe/ Al_2O_3 | — | — | ~35 | 400—500 | 20 | [15] |

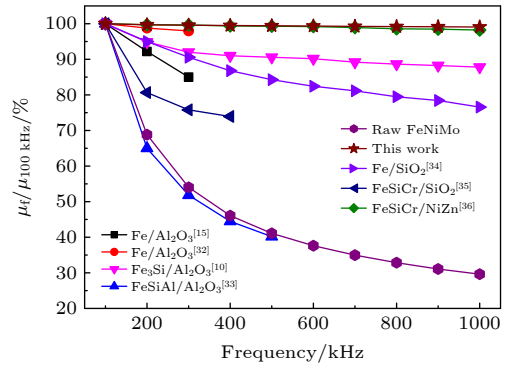


图 8 不同 SMCs 高频稳定性的对比
Fig. 8. Comparison of high frequency stability of different SMCs.

4 结 论

本文通过 H_2/Ar 混合气体高温预处理工艺对 FeNiMo 原粉进行预处理, 揭示了预处理温度对 FeNiMo 原粉软磁性能的影响规律, 证实了还原性气氛高温处理可以有效地去除材料表面金属氧化物, 增加单质态含量, 显著提升 FeNiMo 原粉的有效磁导率. 在此基础上, 进一步对预处理后的 FeNiMo 原粉进行 SiO_2 绝缘包覆, 探索了软磁粉芯材料在不同烧结温度下的软磁复合材料磁性能的变化过程. 所获得的 FeNiMo/ SiO_2 软磁复合材料表面包覆均匀, 经过 600 $^{\circ}C$ 以下温度烧结后在 10 kHz—1 MHz 的频率范围内具有非常稳定的有效磁导率, 其中 600 $^{\circ}C$ 烧结的复合材料有效磁导率最高 (46.8), 损耗最低 (18.97 kW/m^3). 相比于

Fe/Al₂O₃, Fe/NiZn 铁氧体, FeSiCr/SiO₂ 等软磁粉芯复合材料, 本文通过 H₂/Ar 混合气体高温预处理工艺和绝缘包覆工艺的调控, 所制备的 FeNiMo/SiO₂ 软磁复合材料有效磁导率较高, 损耗低于大部分软磁粉芯复合材料, 同时具有更好的高频稳定性. 因此经过还原性气氛高温预处理工艺后的绝缘包覆可以更大程度地提升软磁粉芯复合材料的软磁性能, 为软磁粉芯复合材料性能的提升提供了一种可行的路径.

附录 A

表 A1 根据测试结果拟合所得的数值

Table A1. Values fitted according to the test results.

| Fixed condition | Constant | | |
|-----------------|----------|----------|---------|
| | C_m | α | β |
| $B = 20$ mT | 0.02702 | 1.56019 | 2.44999 |
| $B = 50$ mT | 0.01310 | 1.96241 | 2.26657 |
| $B = 100$ mT | 0.02483 | 1.91492 | 2.18883 |
| $f = 20$ kHz | 0.03042 | 1.34380 | 2.36837 |
| $f = 50$ kHz | 0.10170 | 1.63830 | 2.36837 |
| $f = 100$ kHz | 0.03017 | 1.30323 | 2.83566 |

参考文献

- [1] Xie D Z, Lin K H, Lin S T 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **353** 34
- [2] Ustinovshikov Y, Shabanova I 2013 *J. Alloys Compd.* **578** 292
- [3] Füzér J, Kollár P, Oleksáková D, Roth S 2009 *J. Alloys Compd.* **483** 557
- [4] Ding Y H, Li M J, Yang B H, Ma X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097502 (in Chinese) [丁燕红, 李明吉, 杨保和, 马叙 2011 物理学报 **60** 097502]
- [5] Streckova M, Bures R, Faberova M, Medvecký L, Fuzer J, Kollar P 2015 *Chin. J. Chem. Eng.* **23** 736
- [6] Yi Y, Peng Y D, Xia C, Wu L Y, Ke X, Nie J W 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **476** 100
- [7] Sunday K J, Darling K A, Hanejko F G, Anasori B, Liu Y C, Taheri M L 2015 *J. Alloys Compd.* **653** 61
- [8] Peng Y D, Nie J W, Zhang W J, Ma J, Bao C X, Cao Y 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **399** 88
- [9] Zhong X X, Chen J C, Wang L, Li B J, Li L Z 2018 *J. Alloys Compd.* **735** 1603
- [10] Fan X A, Wang J, Wu Z Y, Li G Q 2015 *Mater. Sci. Eng., B* **201** 79
- [11] Yao Z X, Peng Y D, Xia C, Yi X W, Mao S H, Zhang M T 2020 *J. Alloys Compd.* **827** 154345
- [12] Neamtu B V, Geoffroy O, Chicinaş I, Isnard O 2012 *Mater. Sci. Eng., B* **177** 661
- [13] Peng Y D, Yi Y, Li L Y, Ai H Y, Wang X X, Chen L L 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **428** 148
- [14] Zhang K, Wang Z, Zhang Y, Wei R F, Lan Z W, Yu Z 2018 *J. Magn. Mater. Devices* **49** 52 (in Chinese) [张凯, 王征, 张义, 魏荣飞, 兰中文, 余忠, 傅朕 2018 磁性材料及器件 **49** 52]
- [15] Lei J, Zheng J W, Zheng H D, Qiao L, Ying Y, Cai W, Li W C, Yu J, Lin M, Che S L 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **472** 7
- [16] Zhang Z Q, Cong L C, Yu Z C, Qu L N, Qian M M, Huang W M 2020 *Mater. Adv.* **1** 54
- [17] Tu X, Gallon H J, Whitehead J C 2013 *Catal. Today* **211** 120
- [18] Feng B, Wu P, Li Y L 2021 *Nat. Gas Chem. Ind.* **46** 66 (in Chinese) [冯波, 武鹏, 李永龙 2021 天然气化工 **46** 66]
- [19] Cong L C, Yu Z C, Liu F B, Huang W M 2019 *Catal. Sci. Technol.* **9** 1208
- [20] Zhang Y J, Xie Z S, Zheng H W, Yuan G L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127709 (in Chinese) [张亚菊, 谢忠帅, 郑海务, 袁国亮 2020 物理学报 **69** 127709]
- [21] Ray S K, Dhakal D, Lee S W 2018 *Chem. Eng. J.* **347** 836
- [22] Xiang M L, Li D B, Zou J, Li W H, Sun Y H, She X C 2010 *J. Nat. Gas Chem.* **19** 151
- [23] Wu K Z, Zhao J J, Zhang X Y, Zhou H W, Wu M X 2019 *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **102** 212
- [24] Liu Y L, Zhang H, Ouyang P, Li Z C 2013 *Electrochim. Acta* **102** 429
- [25] Chen X Y, Zhang Z J, Li X X, Shi C W, Li X L 2006 *Chem. Phys. Lett.* **418** 105
- [26] Yan M, Peng X L 2006 *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Materials* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p120 (in Chinese) [严密, 彭晓领 2006 磁学基础与磁性材料(杭州: 浙江大学出版社) 第120页]
- [27] Takahashi S, Harada S, Tamaki S 1989 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 2075
- [28] Zhang L M, Huang X H, Song X L 2008 *Fundamentals of Materials Science* (2nd Ed.) (Wuhan: Wuhan University of Technology Press) p454 (in Chinese) [张联盟, 黄学辉, 宋晓岚 2008 材料科学基础(第二版)(武汉: 武汉理工大学出版社) 第454页]
- [29] Wang Z, Liu X S, Kan X C, Zhu R W, Yang W, Wu Q Y, Zhou S Q 2019 *Curr. Appl. Phys.* **19** 924
- [30] Steinmetz C P 1984 *Proc. IEEE* **72** 197
- [31] Reinert J, Brockmeyer A, De Doncker R W A A 2001 *IEEE Trans. Ind. Appl.* **37** 1055
- [32] Zheng J W, Zheng H D, Lei J, Ying Y, Qiao L, Cai W, Li W C, Yu J, Tang Y P, Che S L 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **499** 166255
- [33] Luo F, Fan X A, Luo Z G, Hu W T, Wang J, Wu Z Y, Li G Q, Li Y W, Liu X 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **498** 166084
- [34] Li L Y, Chen Q L, Gao Z, Ge Y C, Yi J H 2019 *J. Alloys Compd.* **805** 609
- [35] Ren J S, Li B, Wang J, Pang X F, Guo H 2018 *Electron. Compon. Mater.* **37** 51 (in Chinese) [任劲松, 李勃, 王进, 庞新峰, 郭海 2018 电子元件与材料 **37** 51]
- [36] Guo R D, Wang S M, Yu Z, Sun K, Jiang X N, Wu G H, Wu C J, Lan Z W 2020 *J. Alloys Compd.* **830** 154736

Preparation of FeNiMo/SiO₂ composite core and regulation of soft magnetic properties*

Xiong Zheng-Wei^{1)4)†} Yang Jiang¹⁾⁴⁾ Wang Yu^{2)‡} Yang Lu²⁾
Guan Xian²⁾ Cao Lin-Hong¹⁾ Wang Jin¹⁾ Gao Zhi-Peng³⁾

1) (*Joint Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, School of Mathematics and Physics, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

2) (*China Electronics Technology Group Corporation 9th Research Institute, Mianyang 621010, China*)

3) (*Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

4) (*Sichuan Civil-military Integration Institute, Mianyang 621010, China*)

(Received 15 December 2021; revised manuscript received 30 May 2022)

Abstract

Nowadays, metal soft magnetic materials are mainly used in electronic components such as high-frequency inductors. Since all the elements in the soft magnetic alloys are transition metals, dense oxide layer is easily formed on their surfaces, which can affect the regulation of soft magnetic properties. In order to solve the problems, in this work, an innovative high-temperature pretreatment process in H₂/Ar mixture is adopted to pretreat FeNiMo raw powders. We confirm that the high temperature treatment in reducing atmosphere can effectively remove metal oxides from the FeNiMo material surface and increase the content of elemental states, thereby further significantly improving the effective permeability of FeNiMo raw powders. The pretreated FeNiMo powder is evenly coated with SiO₂ layers, forming the FeNiMo/SiO₂ soft magnetic composites. Compared with the untreated FeNiMo powder coated with SiO₂, the FeNiMo/SiO₂ pretreated with H₂/Ar mixture gas at high temperatures has high effective permeability and low loss. Our FeNiMo/SiO₂ cores prepared by the synergistic effect of high-temperature pretreatment process in H₂/Ar mixture and insulation coating process have more excellent soft magnetic properties than other iron-based soft magnetic composites. Therefore, the insulation coating after being pretreated at high temperature in reducing atmosphere can greatly improve the permeability and reduce the core loss of soft magnetic composites. This will provide a new strategy for enhancing the soft magnetic properties of the composite cores.

Keywords: FeNiMo, SiO₂ coating, heat treatment, magnetic properties

PACS: 75.50.Bb, 75.20.En, 72.80.Tm

DOI: [10.7498/aps.71.20212317](https://doi.org/10.7498/aps.71.20212317)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11904299, U1930124).

† Corresponding author. E-mail: zw-xiong@swust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wangyu_dzkjdx@yahoo.com