



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116833407 B

(45) 授权公告日 2024.03.01

(21) 申请号 202310515878.8

(22) 申请日 2023.05.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116833407 A

(43) 申请公布日 2023.10.03

(73) 专利权人 中南大学
地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 彭元东 赵一帆 易旭武 易健宏

(74) 专利代理机构 北京卓胜佰达知识产权代理有限公司 16026
专利代理师 张串串

(51) Int. Cl.
B22F 1/103 (2022.01)
H01F 1/147 (2006.01)

H01F 1/24 (2006.01)

H01F 41/00 (2006.01)

B22F 1/145 (2022.01)

B22F 3/02 (2006.01)

G22C 38/02 (2006.01)

G22C 38/06 (2006.01)

G22C 33/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107424713 A, 2017.12.01

CN 113270242 A, 2021.08.17

CN 113674983 A, 2021.11.19

CN 116013631 A, 2023.04.25

KR 101620032 B1, 2016.05.11

US 2017162307 A1, 2017.06.08

US 2019279798 A1, 2019.09.12

审查员 杨雪莹

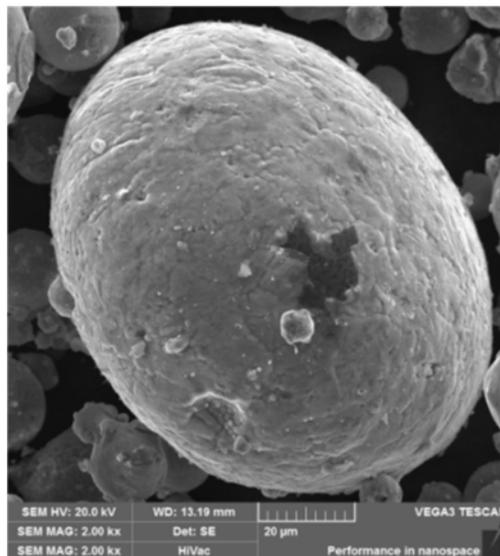
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种软磁复合材料

(57) 摘要

本发明属于电子材料技术领域,具体涉及一种软磁复合材料及其制备方法。软磁复合材料包括FeSiAl磁粉和绝缘层,FeSiAl磁粉按照质量分数计,包括9.0%-9.6%Si,5.4%-7.6%Al,其余为Fe。其制备方法包括:(1)将FeSiAl磁粉与NaOH或KOH水溶液混合搅拌进行反应;(2)反应结束后将沉淀进行清洗,烘干,保护气氛下高温处理,冷却得包覆粉末;(3)将包覆粉末添加润滑剂,经在模具中压制成形,退火热处理后得软磁复合材料。该软磁复合材料具有高的磁导率和更低的损耗,频率稳定性好,随着频率的提高,磁导率衰减很小,在高频下具有较小的磁损耗。



1. 一种软磁复合材料,其特征在于,包括FeSiAl磁粉和绝缘层,FeSiAl磁粉按照质量分数计,包括9.0%-9.6%Si,5.4%-7.6%Al,其余为Fe;其制备方法包括:(1)将FeSiAl磁粉与NaOH或KOH水溶液混合搅拌进行反应;(2)反应结束后将沉淀进行清洗,烘干,保护气氛下高温处理,冷却得包覆粉末,高温处理温度为800 °C-1300 °C;(3)将包覆粉末添加润滑剂,经在模具中压制成形,退火热处理后得软磁复合材料。

2. 根据权利要求1所述的软磁复合材料,其特征在于,步骤(1)中,FeSiAl磁粉的平均粒度为0.5 μ m-200 μ m。

3. 根据权利要求1或2所述的软磁复合材料,其特征在于,步骤(1)中,FeSiAl磁粉的制备方法包括:按照质量分数将Si、Al和Fe混合,经机械合金化、熔炼破碎法或雾化法制备得FeSiAl磁粉。

4. 根据权利要求1或2所述的软磁复合材料,其特征在于,步骤(1)中,NaOH或KOH水溶液中,NaOH或KOH和去离子水的加入量的摩尔比为(0.1-40):100。

5. 根据权利要求1或2所述的软磁复合材料,其特征在于,步骤(1)中,搅拌的搅拌速率为50转/min-300转/min。

6. 根据权利要求1或2所述的软磁复合材料,其特征在于,步骤(2)中,包括以下反应条件中的一种或多种组合:(a)高温处理时间为5 min-180min;(b)保护气氛为N₂或Ar中一种。

7. 根据权利要求1所述的软磁复合材料,其特征在于,步骤(3)中,润滑剂为硬脂酸、硬脂酸锌或硬脂酸锂中的一种或几种混合;和/或润滑剂含量为包覆粉末重量的0.3%-1.2%。

8. 根据权利要求1或7所述的软磁复合材料,其特征在于,步骤(3)中,压制成形包括在600MPa-2200MPa压力下压制成环形、E形、I形、U形或罐形。

9. 根据权利要求1或7所述的软磁复合材料,其特征在于,步骤(3)中,退火热处理包括:温度400°C-800°C,保温时间30 min-120min,气氛为N₂或Ar。

一种软磁复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于电子材料技术领域,具体涉及一种软磁复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 软磁复合材料是一种重要的基础功能材料,作为电抗器、变压器、电感器、滤波器、调频扼流圈、开关电源和电机定子的铁芯部分,广泛地应用于电讯、雷达、电源、电子、电器、电机和电力等技术中。其制备方法是采用金属磁性粉末为原料,将粉末经绝缘包覆处理后,再成形和热处理,以获得具有较高磁导率、低损耗和三维各向同性的磁体。绝缘包覆处理是该类磁体制备的重要工艺,其中绝缘包覆剂是绝缘包覆处理中最重要的因素。绝缘包覆剂包括有机物和无机物。

[0003] 有机物作为绝缘剂具有好的绝缘性、成形性和压坯强度高,包覆工艺简单,容易包覆均匀。但是有机物大多在200℃就开始分解,所以其耐热性不好;对于在成形时因压坯过大而导致粉末颗粒之间产生变形的样品来说,需要热处理而去除内应力从而降低磁体的缺陷(特别是降低位错密度),从而降低矫顽力,提高磁导率和降低磁滞损耗;已有的研究结果表明,Fe基金属粉末的热处理温度在500-700℃时内应力去除较为完全。无机绝缘包覆层主要有金属氧化物包覆层(如 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3)、磷酸盐包覆层(如磷酸锌、磷酸铁和磷酸锰等)和硫化物包覆层;在这些无机绝缘材料中,金属氧化物具有高的电阻率、高的熔点、化学稳定性好,因而应用更为广泛,其制备方法包括直接混合法、共沉淀法、化学气相沉积、溶胶-凝胶法等制备作为绝缘层大量应用和研究。如中国专利201310351622.4报道,一种金属软磁复合材料用粉末的包覆方法,是由异丙醇铝作为前驱物采用溶胶-凝胶及高温热处理法来包覆一层纳米 Al_2O_3 ,再包覆硅烷偶联剂和硅树脂并将包覆的有机物干燥即得到包覆粉末。然而,尽管有些是采用化学方法制备的氧化物包覆层,但包覆层与金属磁粉表面的结合则是物理的,因此粘附性较差,在压制过程中易产生裂纹,从而无法降低高频下涡流损耗。

[0004] 因此,开发一种可以提高磁导率和降低损耗的软磁复合材料及其制备方法是有必要的。

发明内容

[0005] 针对以上问题,本发明目的在于提供一种软磁复合材料及其制备方法。该软磁复合材料在FeSiAl磁粉上,使用NaOH或KOH水溶液进行表面氧化,并通过加热发生Al热反应生成 Al_2O_3 绝缘层;同时,也会有少量的 SiO_2 生成,形成复合氧化物,提高产品的绝缘性、耐热性及致密性,从而提高产品的使用频率及性能稳定性;并且制备工艺方便、设备简单、易操作。

[0006] 为了达到上述目的,本发明可以采用以下技术方案:

[0007] 本发明一方面提供一种软磁复合材料,其包括FeSiAl磁粉和绝缘层,FeSiAl磁粉按照质量分数计,包括9.0%-9.6%Si,5.4%-7.6%Al,其余为Fe。

[0008] 本发明另一方面提供一种上述的软磁复合材料的制备方法,包括:(1)将FeSiAl磁粉与NaOH或KOH水溶液混合搅拌进行反应;(2)反应结束后将沉淀进行清洗,烘干,保护气氛

下高温处理,冷却得包覆粉末;(3)将包覆粉末添加润滑剂,经在模具中压制成形,退火热处理后得软磁复合材料。

[0009] 本发明有益效果包括:

[0010] (1)本发明提供的软磁复合材料是在FeSiAl磁粉上,使用NaOH或KOH水溶液进行表面氧化,并通过加热发生Al热反应原位生成致密的 Al_2O_3 绝缘层;同时,也会有少量的 SiO_2 生成,形成复合氧化物,提高产品的绝缘性、耐热性及致密性,从而提高产品的使用频率及性能稳定性;并且制备工艺方便、设备简单、易操作。

[0011] (2)本发明提供的软磁复合材料具有高的磁导率和更低的损耗,频率稳定性好,随着频率的提高,磁导率衰减很小,在高频下具有较小的磁损耗。

附图说明

[0012] 图1为FeSiAl原粉SEM图;

[0013] 图2为FeSiAl粉经NaOH处理后粉末的SEM图;

[0014] 图3为FeSiAl粉经NaOH处理及高温处理后粉末的SEM图;

[0015] 图4为FeSiAl磁粉芯650°C退火处理后的SME图。

具体实施方式

[0016] 所举实施例是为了更好地对本发明进行说明,但并不是本发明的内容仅局限于所举实施例。所以熟悉本领域的技术人员根据上述发明内容对实施方案进行非本质的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0017] 本文中使用的术语仅用于描述特定实施例,并且无意于限制本公开。除非在上下文中具有明显不同的含义,否则单数形式的表达包括复数形式的表达。如本文所使用的,应当理解,诸如“包括”、“具有”、“包含”之类的术语旨在指示特征、数字、操作、组件、零件、元件、材料或组合的存在。在说明书中公开了本发明的术语,并且不旨在排除可能存在或可以添加一个或多个其他特征、数字、操作、组件、部件、元件、材料或其组合的可能性。如在此使用的,根据情况,“/”可以被解释为“和”或“或”。

[0018] 本发明实施例在于提供一种软磁复合材料,其包括FeSiAl磁粉和绝缘层,FeSiAl磁粉按照质量分数计,包括9.0%-9.6%Si,5.4%-7.6%Al,其余为Fe。

[0019] 在一些具体实施中,上述软磁复合材料中,Si含量可以为9.2%、9.3%或9.5%等,Al含量可以为5.6%、5.8%、6%、6.5%或7%等。另外,本发明中的软磁复合材料的Al含量可以根据绝缘层的厚度(或含量)进行设计,其比常规FeSiAl中的Al含量高出0.2wt%-2wt%,如此,经过煅烧获得 Al_2O_3 绝缘层后,获得的软磁复合材料性能更优。

[0020] 本发明再一实施例提供一种上述的软磁复合材料的制备方法,其可以包括:(1)将FeSiAl磁粉与NaOH或KOH水溶液混合搅拌进行反应;(2)反应结束后将沉淀进行清洗,烘干,保护气氛下高温处理,冷却得包覆粉末;(3)将包覆粉末添加润滑剂,经在模具中压制成形,退火热处理后得软磁复合材料。

[0021] 需要说明的是,本发明是在FeSiAl磁粉外面包覆一层原位生成的致密 Al_2O_3 绝缘层,通过成形和退火热处理制备而成。该粉末绝缘层的生成过程为:FeSiAl粉末与强碱(NaOH、KOH)溶液反应表面生成铁的氧化物,进而在氩气或氮气等保护气氛下进行高温处

理,磁粉表面的铁的氧化物被FeSiAl中活性较高的Al还原生成致密均匀的 Al_2O_3 绝缘层,提高粉末的绝缘性。本发明的FeSiAl包覆 Al_2O_3 的绝缘层均匀致密、稳定性好,且含有少量的 SiO_2 ,形成复合氧化物绝缘层,进一步提高电阻;且不受FeSiAl粉末形状的限制,均具有很好的效果;所制备的FeSiAl磁粉芯具有高的磁导率和低的损耗,频率稳定性好,随着频率的提高,磁导率衰减很小,在高频下具有较小的磁损耗,并且制备工艺简单,易于操作,成本低。

[0022] 另外,在无机绝缘层中, Al_2O_3 因具有高的电阻率、熔点、化学稳定性、耐击穿能力,称为绝缘材料的首选,但是目前 Al_2O_3 绝缘层的制备均是物理粘附,稳定性有待进一步提高。本发明中采用原位生成 Al_2O_3 绝缘层处理,所生成的绝缘层更加均匀致密、稳定性好,且有少量 SiO_2 绝缘层生成,与 Al_2O_3 形成复合氧化物,进一步提高电阻率。制备效率高,粉末的电阻率更高,从而所制备的软磁复合材料涡流损耗低。这是因为 Al_2O_3 绝缘层是通过原位生成的,比一般的方法生成的绝缘层与基体的粘结性更加好、结合的更加牢固,从而在成形时受压应力的作用后,可有效减少绝缘层与基体之间的脱落。

[0023] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(1)中,FeSiAl磁粉的平均粒度可以为 $0.5\mu m-200\mu m$,比如 $10\mu m$ 、 $50\mu m$ 、 $100\mu m$ 或 $150\mu m$ 等。另外,FeSiAl磁粉的形状可以是球形、近球形或不规则粉末。

[0024] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,FeSiAl磁粉的制备方法可以包括:按照质量分数将Si、Al和Fe混合,经机械合金化、熔炼破碎法或雾化法制备得FeSiAl磁粉。

[0025] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(1)中,NaOH或KOH水溶液中,NaOH或KOH和去离子水的加入量的摩尔比可以为 $(0.1-40):100$,比如 $1:100$ 、 $10:100$ 、 $20:100$ 或 $30:100$ 等。

[0026] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(1)中,反应的时间可以为 $2\text{min}-60\text{min}$,比如 10min 、 20min 、 30min 、 40min 或 50min 等。需要说明的是,绝缘层的厚度可以通过反应时间和碱溶液的浓度来加以控制。

[0027] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(1)中,搅拌的搅拌速率为 $50\text{转}/\text{min}-300\text{转}/\text{min}$,比如 $100\text{转}/\text{min}$ 、 $120\text{转}/\text{min}$ 、 $140\text{转}/\text{min}$ 、 $200\text{转}/\text{min}$ 或 $250\text{转}/\text{min}$ 等。

[0028] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(2)中,包括以下反应条件中的一种或多种组合:(a)高温处理温度为 $800^\circ\text{C}-1300^\circ\text{C}$,比如 1000°C 、 1100°C 或 1200°C 等;(b)高温处理时间为 $5\text{min}-180\text{min}$,比如 50min 、 100min 或 150min 等;(c)保护气氛为 N_2 或Ar中一种。

[0029] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(2)中,烘干可以包括:在 $80^\circ\text{C}-120^\circ\text{C}$ 保温 $60\text{min}-180\text{min}$ 烘干,比如 100°C 保温 100min 或 120°C 保温 150min 等。

[0030] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(3)中,润滑剂为硬脂酸、硬脂酸锌或硬脂酸锂中的一种或几种混合;和/或润滑剂含量为包覆粉末重量的 $0.3\%-1.2\%$,比如 0.5% 、 0.7% 、 0.8% 或 1% 等。

[0031] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(3)中,压制成形包括在 $600\text{MPa}-2200\text{MPa}$ 压力下压制成形,包括压制成形为环形、E形、I形、U形或罐形。

[0032] 在一些具体实施例中,上述软磁复合材料的制备方法中,步骤(3)中,退火热处理包括:温度可以为400℃-800℃,比如500℃、600℃或700℃等;保温时间30min-120min,比如50min、80min、100min或110min等;另外,气氛可以为N₂或Ar。

[0033] 为了更好地理解本发明,下面结合具体示例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的示例。

[0034] 以下示例中,Fe-xSi-yAl指的是粉末中,Si的含量为x%,Al的含量为y%,余量为Fe,比如“Fe-9Si-6.3Al”指的是含有9%的Si,6.3%的Al,余量为Fe。

[0035] 一、样品制备

[0036] 实施例1

[0037] 采用雾化法制备Fe-9Si-6.3Al粉末,称取粒度为20μm的Fe-9Si-6.3Al粉末100g缓慢放入研钵中;将NaOH颗粒加入到去离子水中,配置成2wt%NaOH溶液,待溶液冷却至室温以后,将其加入三口烧瓶中;再加入平均粒度为20μm的Fe-9Si-6.3Al粉末(如图1),打开搅拌机设置搅拌速率为200r/min,反应40min,然后用去离子水清洗3次,直至上清液PH=7左右,滤去上清液;将过滤后的粉末在鼓风干燥箱中100℃干燥3小时,其显微形貌和能谱分析如图2所示;将干燥后的粉末在管式炉中高温加热到1100℃保温1小时,气氛为Ar,所得包覆粉末的显微形貌如图3所示。

[0038] 将0.5wt.%硬脂酸锌润滑剂加入包覆粉末混合均匀,经1200MPa压力压制成环状压坯(外径14mm*内径6mm*高度5mm);将环形压坯在Ar气氛下热处理60min,热处理温度为650℃;随炉冷却至室温过程中一直保持通气,防止样品被氧化;热处理后的样品显微组织形貌如图4所示。

[0039] 实施例2

[0040] 采用雾化法制备Fe-9Si-6.5Al粉末,称取粒度为37μm的Fe-9Si-6.5Al粉末100g缓慢放入研钵中;将NaOH颗粒加入到去离子水中,配置成10wt%NaOH溶液,待溶液冷却至室温以后,将其加入三口烧瓶中;再加入平均粒度为37μm的Fe-9Si-6.5Al粉末,打开搅拌机设置搅拌速率为250r/min,反应50min,然后用去离子水清洗3次,直至上清液PH=7左右,滤去上清液。将过滤后的粉末在鼓风干燥箱中110℃干燥2小时;将干燥后的粉末在管式炉中高温加热到1200℃保温1小时,气氛为Ar;

[0041] 将0.4wt.%硬脂酸锌润滑剂加入包覆粉末混合均匀,经1500MPa压力压制成环状压坯(外径14mm*内径6mm*高度5mm)。将环形压坯在Ar气氛下热处理60min,热处理温度为670℃;随炉冷却至室温过程中一直保持通气,防止样品被氧化。

[0042] 实施例3

[0043] 采用雾化法制备Fe-9Si-7Al粉末,称取粒度为20μm的Fe-9Si-7Al粉末100g缓慢放入研钵中;将NaOH颗粒加入到去离子水中,配置成20wt%NaOH溶液,待溶液冷却至室温以后,将其加入三口烧瓶中;再加入平均粒度为20μm的Fe-9Si-7Al粉末,打开搅拌机设置搅拌速率为220r/min,反应30min,然后用去离子水清洗3次,直至上清液PH=7左右,滤去上清液。将过滤后的粉末在鼓风干燥箱中90℃干燥3小时;将干燥后的粉末在管式炉中高温加热到1000℃保温1小时,气氛为N₂;

[0044] 将0.6wt.%硬脂酸锌润滑剂加入包覆粉末混合均匀,经1600MPa压力压制成环状压坯(外径14mm*内径6mm*高度5mm)。将环形压坯在N₂气氛下热处理60min,热处理温度为

600℃;随炉冷却至室温过程中一直保持通气,防止样品被氧化。

[0045] 实施例4

[0046] 采用雾化法制备Fe-9Si-6.8Al粉末,称取粒度为37 μm 的Fe-9Si-6.8Al粉末100g缓慢放入研钵中;将NaOH颗粒加入到去离子水中,配置成8wt% KOH溶液,待溶液冷却至室温以后,将其加入三口烧瓶中;再加入平均粒度为37 μm 的Fe-9Si-6.8Al粉末,打开搅拌器设置搅拌速率为180r/min,反应40min,然后用去离子水清洗3次,直至上清液PH=7左右,滤去上清液。将过滤后的粉末在鼓风干燥箱中90℃干燥2.5小时;将干燥后的粉末在管式炉中高温加热到1100℃保温1小时,气氛为N₂;

[0047] 将0.4wt.%硬脂酸锌润滑剂加入包覆粉末混合均匀,经1500MPa压力压制成环状压坯(外径14mm*内径6mm*高度5mm)。将环形压坯在N₂气氛下热处理50min,热处理温度为680℃。随炉冷却至室温过程中一直保持通气,防止样品被氧化。

[0048] 对比例1

[0049] 采用雾化法制备Fe-9Si-6Al粉末,称取粒度为20 μm 的Fe-9Si-6Al粉100g缓慢放入研钵中,然后将平均粒度为30nm的Al₂O₃粉末称取1g也放入装有FeSiAl粉的研钵中;随后进行搅拌5分钟,混合均匀;再将混合粉末在管式炉中高温加热到800℃保温1小时,随炉冷却;将所得包覆粉末加入0.5%含量的硬脂酸锌润滑剂混合均匀,随后经1500MPa压力压制成外径14、内径6、高5的圆环;将得到的试样在Ar气氛下烧结炉中650℃热处理,保温70min。

[0050] 二、样品性能测试

[0051] 将实施例1、实施例2、实施例3、实施例4和对比例1制备的样品在BH测试仪上对样品进行磁性能测试(B_{max} = 20mT);测试结果分别如表1所示。

[0052] 表1实施例1制备的样品的性能情况

[0053]	实施例 1	频率/kHz	10	100	200	500	1000
		磁导率	122.56	121.18	120.62	120.33	119.85
		损耗 (W/cm ³)	0.92	47.53	143.54	553.7	1944.5
	实施例 2	频率/kHz	10	100	200	500	1000
		磁导率	103.54	103.16	102.78	102.23	101.27
		损耗 (W/cm ³)	0.83	39.23	139.3	453.4	1735.4
	实施例 3	频率/kHz	10	100	200	500	1000
		磁导率	60.44	60.32	59.83	59.61	59.42

	损耗 (W/cm ³)	0.71	37.32	97.2	367.3	1185.6	
[0054]	实施例 4	频率/kHz	10	100	200	500	1000
		磁导率	82.53	82.12	81.94	81.38	81.01
		损耗 (W/cm ³)	0.77	41.23	121.6	413.1	1425.2
[0054]	对比例 1	频率/kHz	10	100	200	500	1000
		磁导率	50.59	50.14	49.23	48.32	46.25
		损耗 (W/cm ³)	1.18	54.53	126.43	652.47	2373.6

[0055] 将实施例1和对比例1制备的FeSiAl软磁复合材料进行对比可以得知,本发明制备的磁体具有更好的磁导率及频率特性,随频率的升高,磁导率具有更好的稳定性;在高频下具有更小的磁损耗。

[0056] 将实施例2和对比例1制备的FeSiAl软磁复合材料进行对比可以得知,本发明制备的磁体具有更好的磁导率及频率特性,随频率的升高,磁导率具有更好的稳定性;在高频下具有更小的磁损耗。

[0057] 将实施例3和对比例1制备的FeSiAl软磁复合材料进行对比可以得知,本发明制备的磁体具有更好的磁导率及频率特性,随频率的升高,磁导率具有更好的稳定性;在高频下具有更小的磁损耗。

[0058] 将实施例4和对比例1制备的FeSiAl软磁复合材料进行对比可以得知,本发明制备的磁体具有更好的磁导率及频率特性,随频率的升高,磁导率具有更好的稳定性;在高频下具有更小的磁损耗。

[0059] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围。

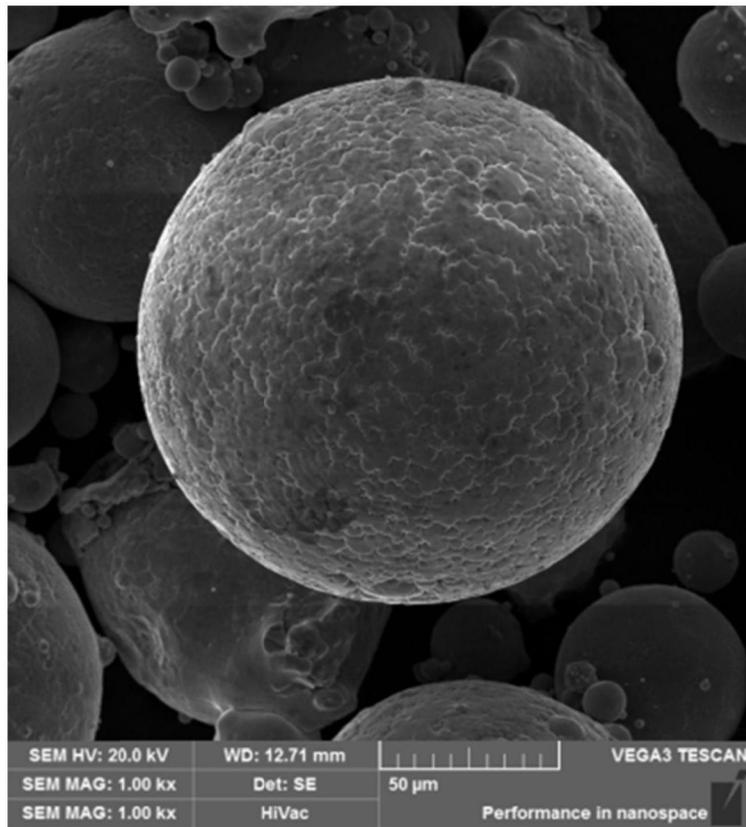


图1

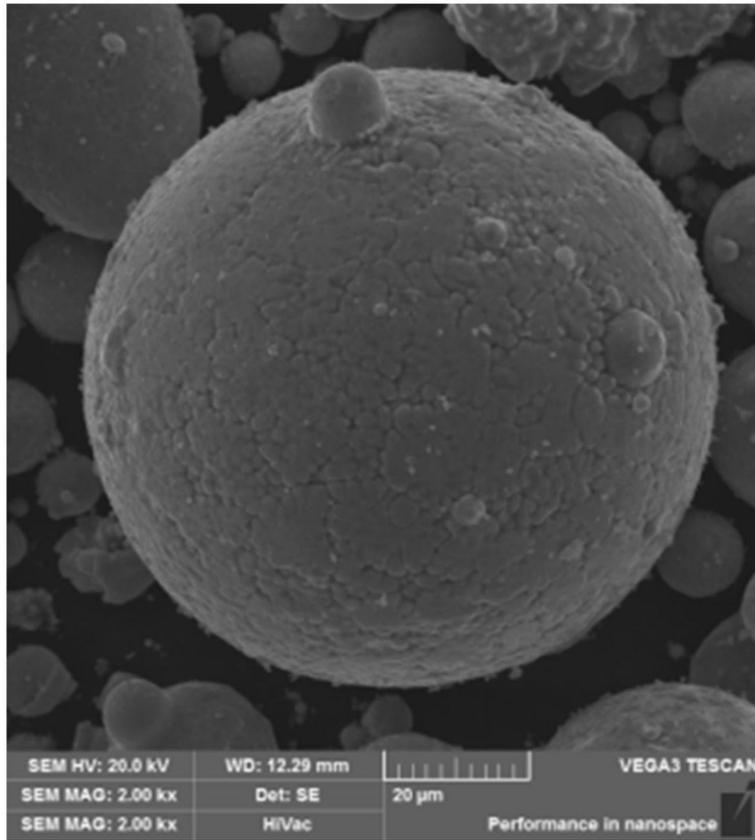


图2

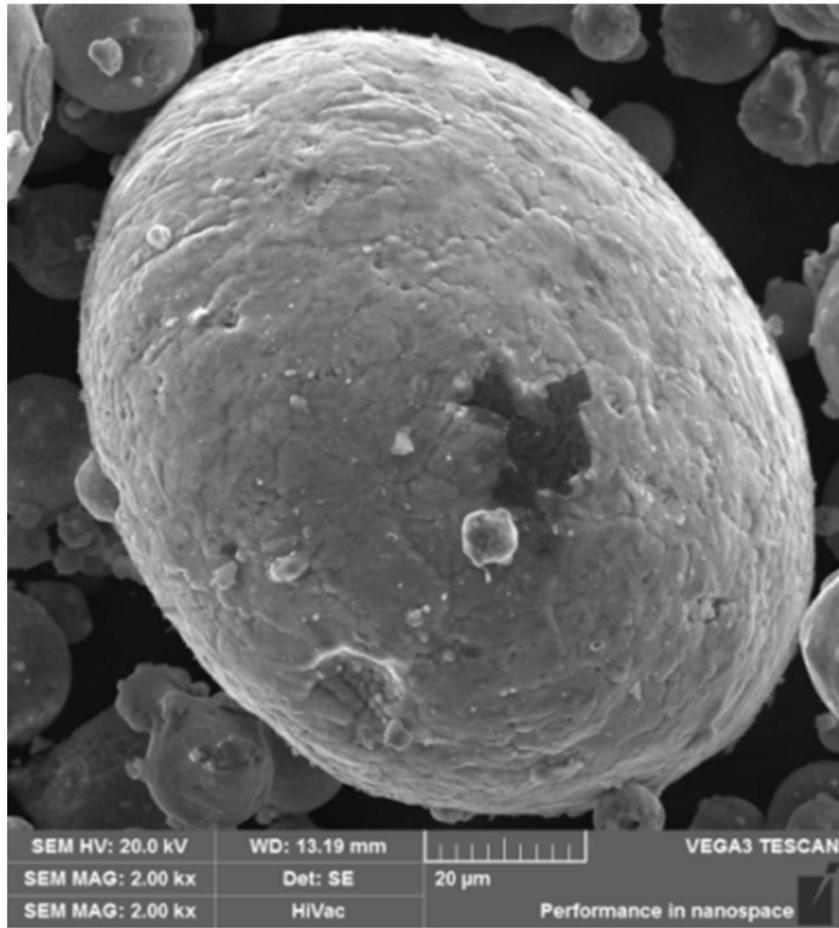


图3

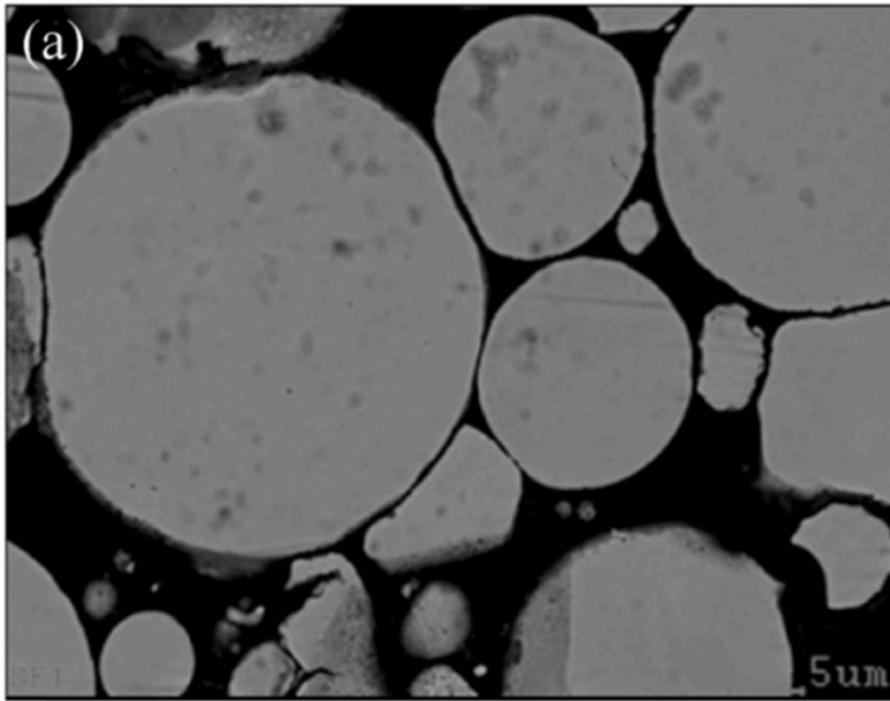


图4