

水气联合雾化制备FeSiBPC非晶粉末的软磁性能

Soft magnetic properties of amorphous FeSiBPC powders prepared by Water-gas Combined Atomization

泉州天智合金材料科技有限公司

TIZ Advanced Alloy Technology Co., Ltd

汇报人: 乐 晨

诚信为本

创新为魂

持续改进

追求卓越

提纲 Outline

- 一. 关于天智粉末 About TIZ Alloy powder
 - 非晶粉末发展概述 Development of amorphous powders
- 一. 非晶粉末成分设计 Composition design of amorphous powders
- 二. FeSiBPC非晶粉末制备过程 FeSiBPC preparation process
- 三. FeSiBPC非晶粉末特性表征及特性分析 Characterization of FeSiBPC amorphous Powders

一、关于天智粉末 About TIZ Alloy powder

天智公司位于福建省泉州市洛江区科技工业园。以特种合金材料研发及规模化生产为主营业务，属福建省泉州市重点引进高科技项目，军工后备企业



一、关于天智粉末 About TIZ Alloy powder

天智公司通过ISO9001质量管理体系认证和实行国家武器装备质量管理体系标准（GJB9001B-2009）。属福建省泉州市重点引进高科技项目，军工后备企业。

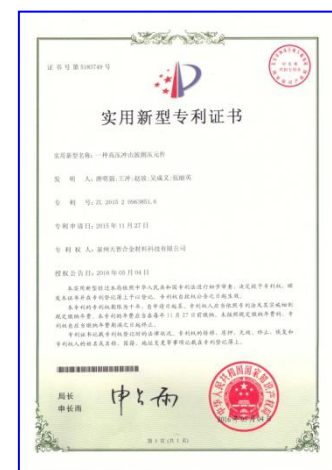


一、关于天智粉末 About TIZ Alloy powder

天智公司技术研发团队拥有金属材料专业教授、博士生导师两名，另博士、硕士学士数名。公司拥有多项合金材料领域发明专利，另有六项在审核过程中。

A team with professors and doctors from University of Science and Technology Beijing, masters from Central South University and South China University of Technology and so on.

学历 职称	教授 博导	博士	硕士	学士
人 数	2名	2名	4名	5名
专 业	材料学、材料合成化学、粉末冶金、 电子工程。			

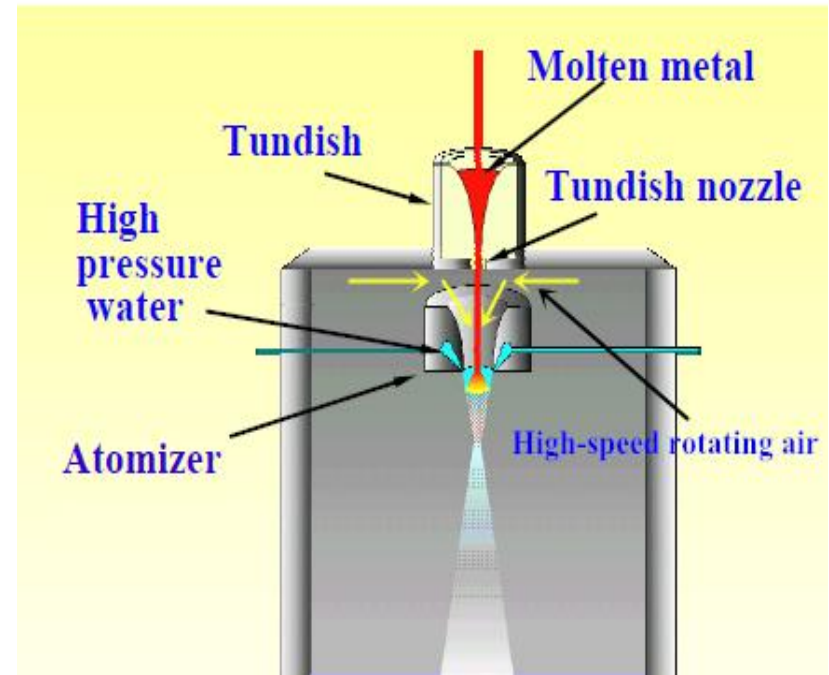


一、关于天智粉末 About TIZ Alloy powder

水-气联合雾化结合了水雾化粒度细小、气雾化球形度高的优点，非常适于制备软磁合金粉末：

- ❑ 粉末球形度较好，比表面积大；
- ❑ 平均粒径小，粒度分布合适；
- ❑ 粉末氧含量较低，表面较光洁；
- ❑ 振实密度较高等；

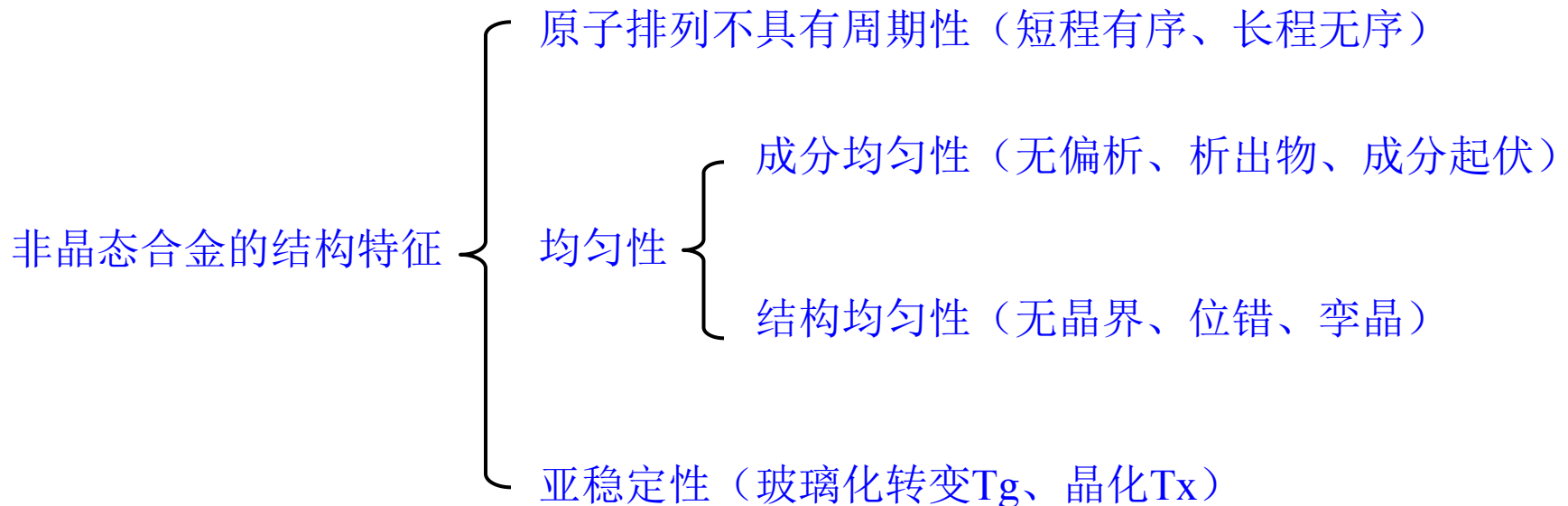
目前，我司具备**五条水-气联合雾化制粉生产线**，**可年产高性能合金粉末近2000余吨。**



水-气联合雾化示意图
Water-gas Combined Atomization

二、非晶粉末发展概述 Development of Amorphous Powders

- ❑ 非晶态合金是现代材料研发中十分活跃的领域之一，因其优异性能一些国家已先后建立或形成了一定的生产能力，并建立了系列商用合金牌号，已经或正在向工业化应用发展。
- ❑ 非晶态合金是指由熔融的液态金属经快速冷却(冷速高达 $10^5 \sim 10^8 ^\circ\text{C/s}$)，使液态金属的无序结构得以保存下来而形成非晶态结构的合金。从化学成分上可划分成铁基非晶、铁镍基非晶，钴基非晶。

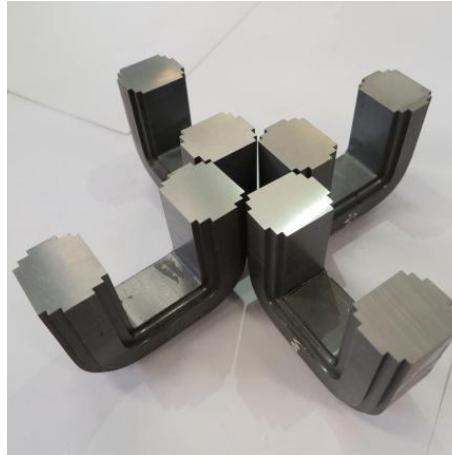


二、非晶粉末发展概述 Development of Amorphous Powders

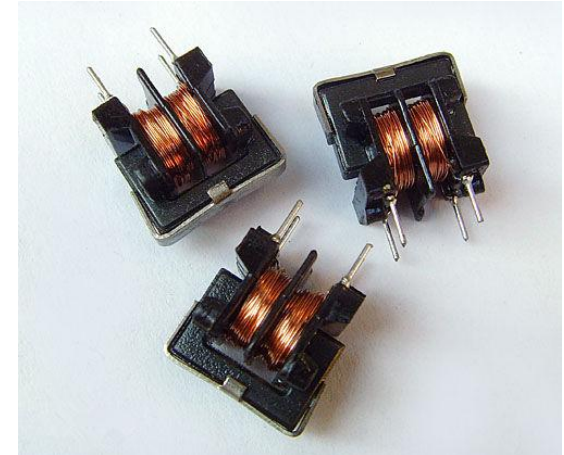
□ 非晶、纳米晶软磁合金具有**高饱和磁感应强度**、**高磁导率**、**高频低损耗**等性能特点，综合软磁性能优越，广泛应用于电力，储能，光伏，新能源，军工，航天，高铁，空调家电等等。



大功率中频变压器铁芯
High-power IF transformer
core



精密电流互感器铁芯
Precision current transformer
core




共模电感铁芯
Common mode choke core

三、非晶粉末成分设计 Composition design of amorphous powders

□ 对于非晶态合金而言，其形成能力一方面与**制备过程中液淬技术**有关，另一方面与**合金成分**有着密不可分的关系。

非晶/纳米晶
成分设计

- 
- 1、具有铁磁性的金属元素，Fe、Co、Ni等；
 - 2、提高非晶形成能力和热稳定性的类金属元素，如 Si、B、P、Ge 等；
 - 3、为纳米晶形核提供位置的贵金属元素，如 Cu、Ag 和 Au 等；
 - 4、提高非晶形成能力并阻碍纳米晶长大的非磁性过渡金属元素，如 Nb、Zr、V、Ta 等。

三、非晶粉末成分设计 Composition design of amorphous powders

Fe、Co、Ni磁性金属的基本作用

- 1) **Fe**: 铁基非晶基本元素, 含量 $\geq 80\text{wt}\%$, 提供高的饱和磁感应强度 B_s ;
- 2) **Co**: 在 Fe 基非晶纳米晶软磁合金中用 Co 取代 Fe, 可增加合金原子磁矩、提高居里温度; 合金能满足高温磁性能的要求, 具有优异的高温磁性能;
- 3) **Ni**: Ni 的加入导致 Fe-Si-B 合金从共晶点到过共晶区的迁移, 这种迁移将降低合金的非晶形成能力;

三、非晶粉末成分设计 Composition design of amorphous powders

类金属元素对非晶纳米晶软磁合金性能的影响

- 1) **B**: **B** 元素几乎是所有非晶纳米晶合金的构成元素，其特点是原子半径较小，外层电子少，对于形成非晶态合金非常有利；
- 2) **Si**: 当**Si**替代**B**时晶化温度会提高，即非晶合金的热稳定性得以提高。硅的加入有利于提高 **Fe-Si-B** 系非晶合金的稳定性；
- 3) **P**: **P** 也是提高非晶形成能力的一种元素，且在制备过程中，由于形成**Fe-P**共晶相，可以降低合金熔点，减少熔炼过程中能量损耗。

三、非晶粉末成分设计 Composition design of amorphous powders

Si、B 对Fe-Si-B-P-C 合金非晶形成能力和热稳定性影响

1、原子半径：

B、Si原子较Fe有很大原子尺寸差，一方面可填充Fe原子间隙提高合金固液界面能，抑制晶态相形核，另一方面可增加合金钢液粘滞性，使合金原子长程扩散困难，抑制晶态相长大，提高了非晶的形成能力；

2、电负性：

非晶态合金大多数是以混合型化学键形式存在，Fe-Si、Fe-B，Si-B之间的电负性差较大，非晶合金形成共价-金属混合键。

但较多Si替代B后，导致Fe-Si键发生变化，形成Fe-Si团簇，成为均质形核的核心，降低非晶合金的热稳定性。

三、非晶粉末成分设计 Composition design of amorphous powders

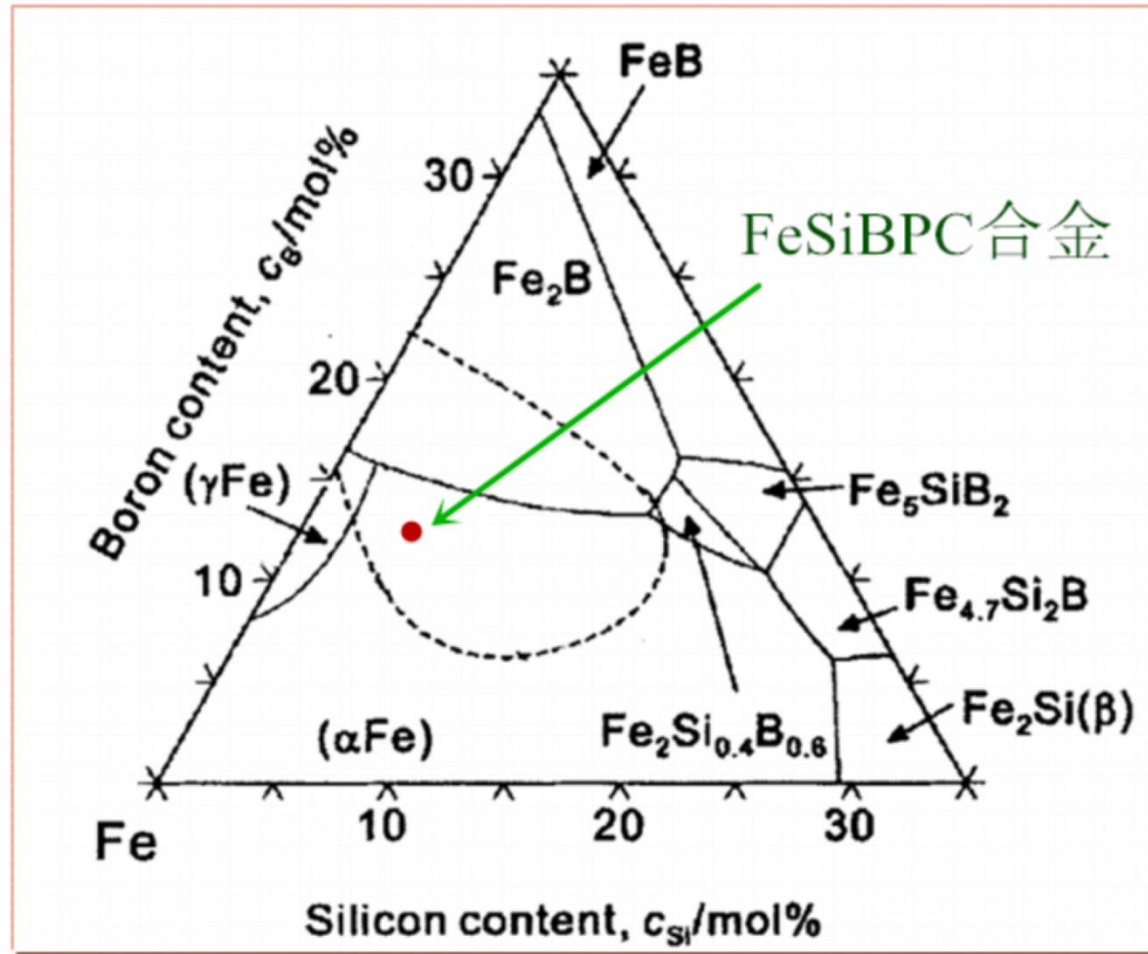
Si、B 对Fe-Si-B-P-C 合金非晶形成能力和热稳定性影响

3、混合热

非晶元素之间负混合热大时，原子间结合键强，从而导致高的界面能和低的原子扩散度。Fe-Si和Fe-B的混合热分别为-35kJ/mol 和-38kJ/mol，随Si含量降低，B含量升高，原子间结合力加强，从而获得高的非晶形成能力；

但Si含量过低时，会降低原子间相互作用复杂程度，多组元混合热的贡献逐渐减弱，体系中原子间整体相互作用减弱，非晶形成能力降低。

三、非晶粉末成分设计 Composition design of amorphous powders



- 合金设计主要需要考虑的方面有：
- 应用条件下的性能要求；
- 从生产→成品的工艺过程
- 经济成本

Fe-Si-B三元体系非晶形成成分范围示意图
The composition range for amorphous state of Fe-Si-B ternary phase diagram

四、FeSiBPC非晶粉末制备过程 FeSiBPC preparation process



□ 冶炼工艺:

- 烧损控制;
- 偏析控制;
- 氧含量控制;
- 杂质控制。

合金成分、原料优选及冶炼工艺设计

Composition, Material optimization and Smelting design

四、FeSiBPC非晶粉末制备过程 FeSiBPC preparation process



□ 雾化参数:

- 雾化压力;
- 雾化夹角;
- 雾化流量。

水气联合雾化工艺设计

Atomizing process parameter design

四、FeSiBPC非晶粉末制备过程 FeSiBPC preparation process



水粉分离、真空干燥
Water-powder separation,
Vacuum drying



气流分级调整粉末粒度分布
Air grading adjusts the powder particle size
distribution



合批处理保障产品质量稳定
Batch processing to ensure
product quality and stability

五、FeSiBPC非晶粉末特性表征及特性分析

Characterization of FeSiBPC

检测项目：

- 氧氮分析
- 激光粒度分析
- 碳硫分析
- 松装密度
- 振实密度
- 粉体形貌观察显微镜
- LCR数字电桥
- 盐雾检测
- 成分化学滴定



文件编号：TZ-JL-216-A/L

软磁粉末出厂报告

Soft Magnetic Powders Mill Certificate

客户名称 Customer name：/

订单号 Order No.：/

单号：TZ-CCBG-20170107-1

产品品名 Product Name	生产批号 Tracking No.	规格 Specification	单重 Piece weight (kg)		包装件数 Package No.		发货重量 gross weight (kg)	检验日期 Inspection Date
AMP-1	TZ-AMP-1-BSSH28SY-1	D50=14-16μm	1		1 包		1	2017.01.07
化学成分 Chemical Composition	项目 Item	Si	Cr	Fe	O	C		
	标准 Standard (wt%)	2.0-7.0	2.0-7.0	Bal	≤0.3	0.5-0.8		
	结果 Results (wt%)	/	/	Bal	0.1771	0.7460		
物理性能 Physical Properties	项目 Item	激光粒度分布 Laser particle size distribution (μm)			振实密度 Tap Density (g / cm ³)	松装密度 Apparent Density (g / cm ³)	流动性 Flowability (Sec/50g)	
		D10	D50	D90				
	标准 Standard	Report	14-16	Report	≥4.0	3.0-4.0	/	
	结果 Results	7.867	14.10	26.13	4.4	3.54	/	
磁电性能 Magnetolectric properties	项目 Item	电感值 L _S Inductance Value (<u>uH</u>)		品质因数 Q Quality Factor		24 小时盐雾试验 Salt Spray Test For 24h		
	标准 Standard	/		/		/		
	结果 Results	/		/		/		

备注：“*” 仅作参考。



五、FeSiBPC非晶粉末特性表征及特性分析

Characterization of FeSiBPC

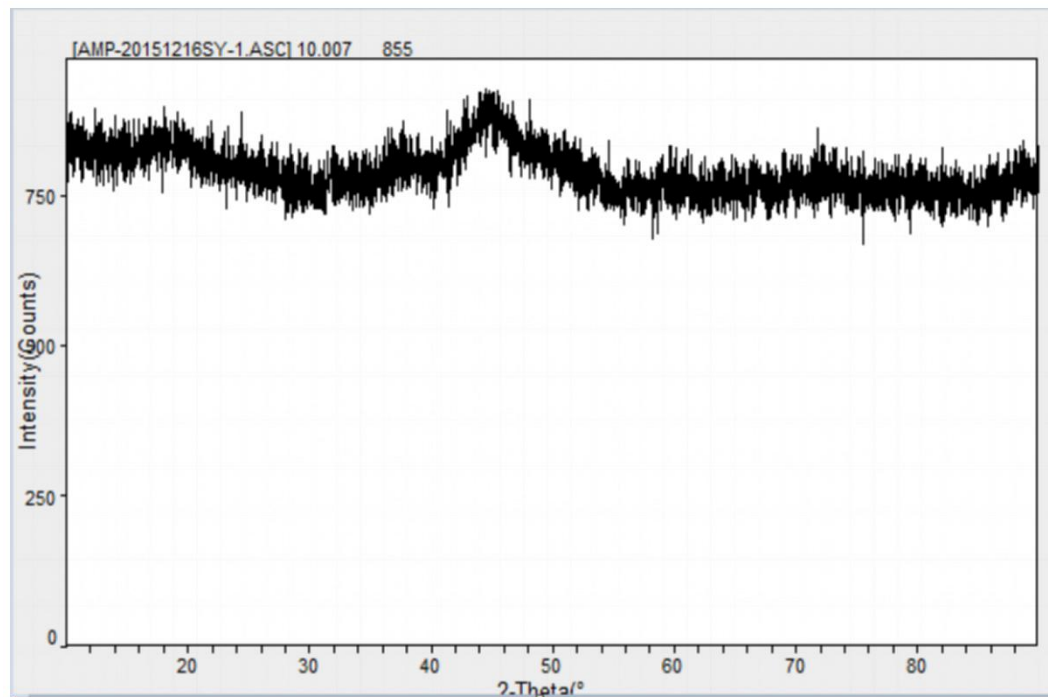


图1 合金雾化态粉末的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of the as-atomized FeSiBPC metallic glass powder.

由上图可知，FeSiBPC合金粉末的谱线图宽而弥散，为一个典型的“馒头峰”，没有尖锐的布拉格晶体衍射峰存在；说明此时合金为较完全的非晶结构，无任何晶体相析出。

五、FeSiBPC非晶粉末特性表征及特性分析

Characterization of FeSiBPC

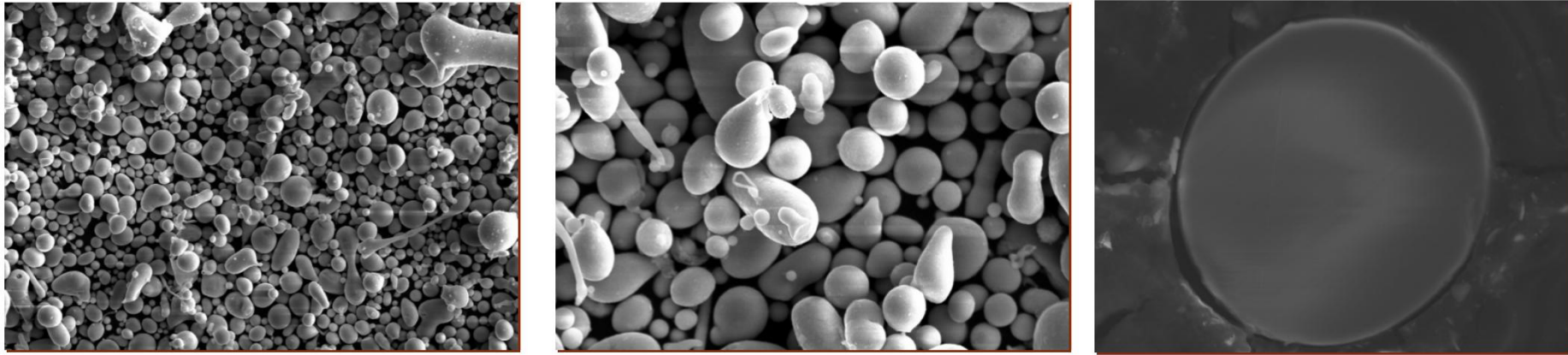


图2 水气联合雾化非晶合金粉末的表面及截面形貌

Fig. 2. Microstructures of the as-atomized FeSiBPC metallic powders.

由图可知，雾化粉末表面均比较光洁，大部分粒径较小的颗粒为规则的球形，少部分粒径稍大的颗粒呈椭球或棒槌形。

由截面形貌可知，其内部结构均匀单一，无明显第二相析出，呈现出非晶结构的典型特征。

五、FeSiBPC非晶粉末特性表征及特性分析

Characterization of FeSiBPC

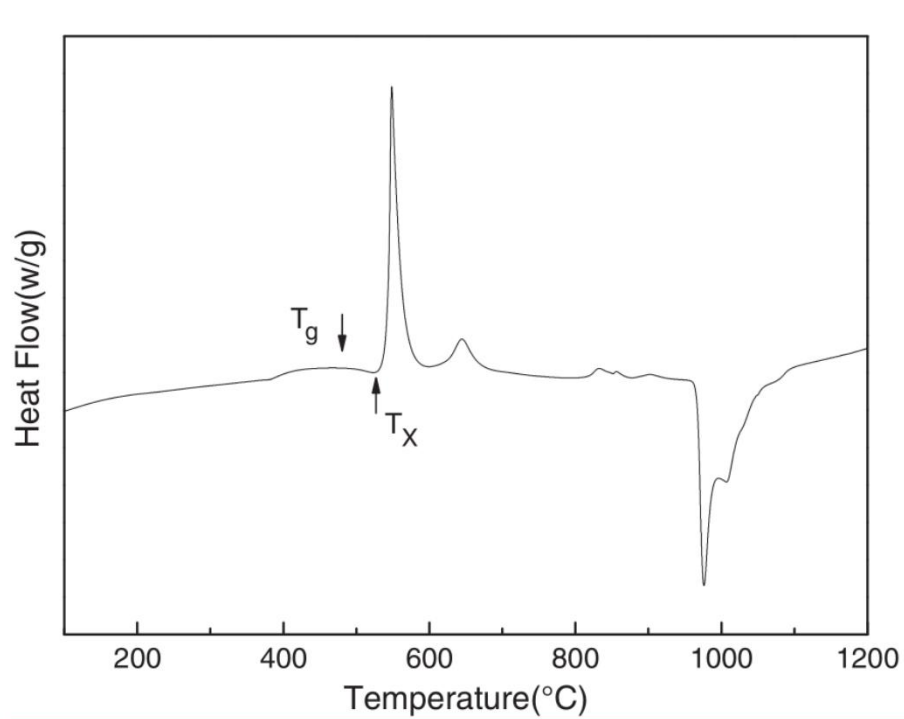


图3 雾化FeSiBPC非晶粉末的热稳定性曲线图

Fig. 3. Thermal stability of the as-atomized FeSiBPC metallic glass powder.

DSC曲线证明对于FeSiBPC为典型非晶合金，加热过程中存在比较明显的玻璃化转变现象，转变温度 $T_g = 495^{\circ}\text{C}$ ，同时在初始晶化温 $T_x = 543^{\circ}\text{C}$ 附近有一个温度跨度较大的晶化放热峰，其过冷液相区的宽度 $\Delta T_x = T_x - T_g = 48^{\circ}\text{C}$ ，GFA（Glass Forming Ability）能力强。

五、FeSiBPC非晶粉末特性表征及特性分析

Characterization of FeSiBPC

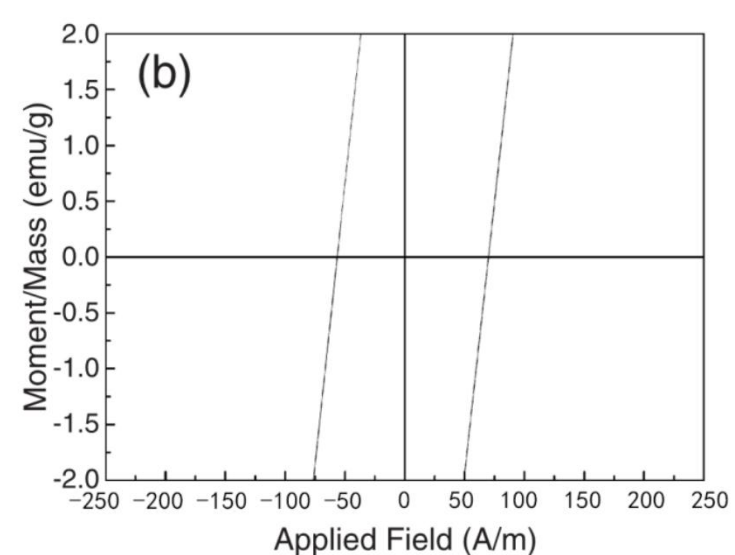
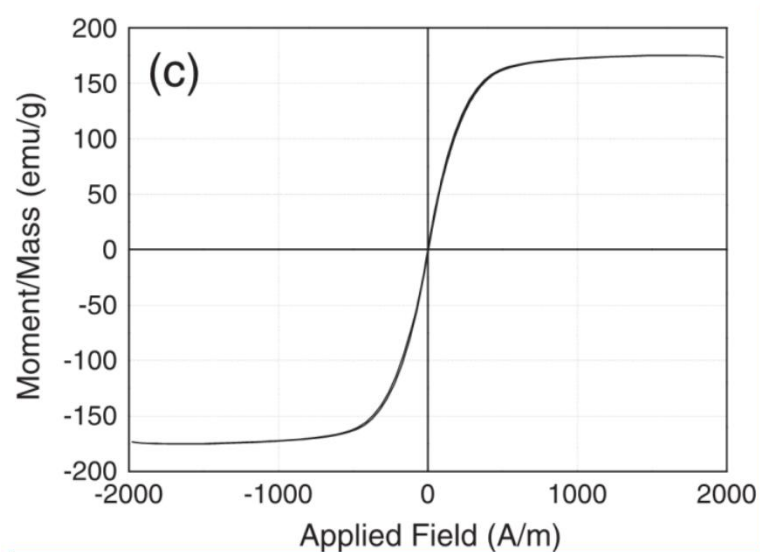


图4 雾化态FeSiBPC合金粉末的磁滞回线

Fig. 4. Static hysteresis loops of the as-atomized FeSiBPC metallic glass powders

上图所示FeSiBPC非晶粉末的磁滞回线，两条回线为狭窄细长状，呈现出典型软磁材料的特征：饱和磁感应强度 B_s 和矫顽力 H_c 分别为1.4T、68.04 A/m。

Fig. 4 show that the saturation magnetization and coercivity of the as-atomized FeSiBPC metallic glasses are 1.4 T and 68.04 A/m respectively.

五、FeSiBPC非晶粉末特性表征及特性分析

Characterization of FeSiBPC

熱壓	料號	化学成分					激光粒径				T-core密度(g/cm ³)	T-core值	H	μ*H	熟胚強度(Mpa)	熟胚耐壓
		Si	Fe	O	C	B	D10	D50	D90	D97						
V	日本样品粉	3.36	Bal	-	0.46	3.13	8.55	20.06	42.69	63.25	5.33	20.3	193.3	3924	26.70	50V/NG
FeSiBPC	仿V160308B1	3.19	Bal	0.13	0.56	-	7.225	18.83	41.25	65.16	5.24	20.91	179.3	3749	18.98	50V/NG



产品的技术指标为：

饱和磁感应强度Bs： 1.2～1.5T；

在100KHz， Bm=100mT条件下， 铁损
Pc<600(mw/cm³)；

在100Oe条件下， 直流叠加特性>60%。

天智磁粉产品总览 TIZ Magnetic powder overview

牌号		化学成分 wt%	D50 um	氧含量 wt%	松装密度 g/cm ³	振实密度 g/cm ³	Ms (emu/g)
Fe Si 系列	FeSi3.5	Si 3.2 ~ 3.8 Fe余量	3 ~ 6	0.4 ~ 0.6	1.9 ~ 2.5	3.3 ~ 3.6	205
			10 ~ 13	0.3 ~ 0.45	2.6 ~ 3.2	4.0 ~ 4.4	205
			20 ~ 23	0.15 ~ 0.3	3.0 ~ 3.4	4.2 ~ 4.5	205
	FeSi6.5	Si 6.2 ~ 6.8 Fe余量	10 ~ 13	0.3 ~ 0.45	2.6 ~ 3.2	4.0 ~ 4.4	191
Fe Si Cr 系列	FeSiCr-A	Si 3.0 ~ 4.0 Cr 4.0 ~ 5.0 Fe余量	10 ~ 13	0.15 ~ 0.3	2.6 ~ 3.2	4.0 ~ 4.4	192
	FeSiCr-B	Si 2.0 ~ 3.0 Cr 4.0 ~ 5.0 Fe余量	10 ~ 13	0.15 ~ 0.3	2.6 ~ 3.2	4.0 ~ 4.4	188
	FeSiCr-C	Si 4.0 ~ 5.0 Cr 5.0 ~ 6.0 Fe余量	10 ~ 13	0.15 ~ 0.3	2.6 ~ 3.2	4.0 ~ 4.4	179
	FeSiCr-D	Si 6.0 ~ 7.0 Cr 4.0 ~ 5.0 Fe余量	10 ~ 13	0.15 ~ 0.3	2.6 ~ 3.2	4.0 ~ 4.4	177
	FeSiCr-E	Si 4.0 ~ 5.0 Cr 4.0 ~ 5.0 Fe余量	10 ~ 13	0.15 ~ 0.3	2.6 ~ 3.2	4.0 ~ 4.4	176
Fe Ni 系列	High Flux	Ni 49 ~ 51 Fe余量	10 ~ 13	0.15 ~ 0.3	2.6 ~ 3.2	4.5 ~ 4.8	/
	MPP	Mo 2 ~ 3 Fe16-17 Ni余量	10 ~ 13	0.15 ~ 0.3	2.6 ~ 3.2	4.5 ~ 4.8	/
铁基非晶 系列	AMP-1	Si Cr B Fe余量	3~6	0.30 ~ 0.60	1.9 ~ 2.5	3.3 ~ 3.6	150
			20~23	0.10 ~ 0.25	3.5 ~ 4.0	4.4 ~ 4.8	150
	AMP-2	Si B Fe余量	20~23	0.10 ~ 0.25	3.5 ~ 4.0	4.4 ~ 4.8	155
	AMP-3	Si B Fe余量	20~23	0.10 ~ 0.25	3.5 ~ 4.0	4.4 ~ 4.8	155

THANK YOU !