

高饱和磁感应强度铁基非晶合金带材性能研究

武兰民¹, 吴雪², 张燕秉¹, 杨富尧², 高洁²,
马光², 陈新²

(1. 国家电网有限公司, 北京 100031)

(2. 全球能源互联网研究院有限公司, 北京 102211)

摘要: 通过成分调整获得高饱和磁感应强度的铁基非晶合金带材, 用差式扫描量热仪(DSC)分析其非晶形成能力和晶化行为, 根据确定的两级起始晶化温度, 选择合适的热处理工艺, 并对退火后的非晶合金带材进行磁致伸缩性能测试。结果表明: 适当提高Fe元素的含量、合理控制C和Si的比例, 可得到饱和磁感应强度高、矩形度好、磁致伸缩低、噪音小的非晶合金带材, 其饱和磁感应强度 $B_s > 1.65$ T, 矫顽力 < 3 A/m, 磁致伸缩振幅 λ_{p-p} 为836 nm/m, 加权噪声值为59 dB, 矫顽力与 λ_{p-p} 成正相关关系, 软磁性能更好。高饱和磁感应强度非晶合金的磁化曲线矩形比高, 从而使得磁畴壁移动区域更大, 噪声更低。

关键词: 高饱和磁感应强度; 非晶合金; 磁致伸缩; 软磁特性

中图分类号: TM274 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2020)10-0790-05

Study on Properties of High Saturation Magnetic Induction Fe-Based Amorphous Alloy Strips

WU Lanmin¹, WU Xue², ZHANG Yanbing¹, YANG Fuyao², GAO Jie²,
MA Guang², CHEN Xin²

(1. State Grid Co., Ltd., Beijing 100031, China)

(2. Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China)

Abstract: The Fe-based amorphous alloy strip with high saturation magnetic induction was obtained through appropriate composition adjustment. The amorphous forming ability and crystallization behavior were analyzed by DSC, and the appropriate heat treatment process was selected according to the determined initial crystallization temperature of two stages, at the same time, the magnetostrictive properties of the annealed amorphous alloy strips were tested. The results show that the amorphous alloy with high saturation magnetic induction, good rectangular degree, low magnetostriction and low noise can be obtained by properly increasing the content of iron and reasonably controlling the content ratio of C and Si, its saturation magnetic induction B_s is higher than 1.65 T, coercivity is less than 3 A/m, magnetostrictive amplitude is 836 nm/m, weighted noise value is 59 dB. The coercivity is positively correlated with magnetostrictive amplitude, soft magnetic performance is better. Because of the higher rectangular ratio of magnetization curve of high saturation magnetic induction amorphous alloy, the domain wall moving region is larger and the noise is lower.

Key words: high saturation magnetic induction; amorphous alloy; magnetostriction; soft magnetic performance

1 前言

非晶合金由于其独特的组织结构、高效的制备工艺、优异的材料性能和广阔的应用前景, 一直受到材料科学工作者和产业界的特别关注^[1]。以非晶合金材料作为铁心的配电变压器空载损耗低, 比硅钢铁心的变压器空载

损耗低约75%, 空载电流低约80%^[2], 兼具节能性和经济性, 符合国家产业政策和电网节能降耗的要求, 是目前节能效果较好、使用成本较经济的配电变压器, 在城乡电网建设改造中得到广泛推广^[3]。

但非晶合金铁心材料与传统的变压器铁心用取向硅钢相比, 存在两个明显的不足: 一是其空载损耗虽低, 但饱和磁感应强度 B_s 也低, 工作磁通密度仅为1.35 T, 而取向硅钢的为1.7 T; 二是其饱和磁致伸缩系数 λ_s 高达 $2.7 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-5}$, 因此非晶合金铁心配电变压器比取向硅钢铁心变压器体积和噪音都大^[4]。因此, 开发

收稿日期: 2019-11-15 修回日期: 2019-12-02

第一作者: 武兰民, 男, 1974年生, 高级工程师,

Email: 13651363136@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201911021

新型高饱和磁感应强度、低磁致伸缩系数、热稳定性强的非晶合金成为近年来的研究热点。

在低频电磁元件中, 铁心的输出功率主要由工作磁感应强度决定, 提高材料的饱和磁感应强度是实现电子装置小型化、轻量化的关键所在^[1]。大量研究发现, 要增大饱和磁感应强度, 必须提高 Fe 基非晶合金中的 Fe 含量, 但 Fe 含量过高会使非晶形成能力降低, 热稳定性下降, 快淬薄带中难以得到单一均匀的非晶相。适当调整合金成分比例, 有利于改善合金的磁性能, 同时提高熔体的流动性, 获得表面质量好、脆性小、应力松弛率高、热稳定性好、饱和磁感应强度高、铁损低的优质高饱和磁感应强度铁基非晶合金带材。

非晶合金在液态急冷制备过程中, 来不及正常形核长大而形成原子排列长程无序、短程有序的特殊结构, 不存在宏观磁各向异性, 因此磁致伸缩就成为影响磁特性的主要因素之一^[5]。此外, 磁致伸缩效应是非晶配电变压器噪音产生的重要因素, 研究非晶合金带材的磁致伸缩特性具有重要意义^[6]。本文在传统非晶合金的基础上, 通过调整合金成分中 C 和 Si 的含量比, 制得高饱和磁感应强度铁基非晶合金带材(以下简称 P 型带材), 并对其磁致伸缩特性进行研究。

2 实验

2.1 带材制备与表征

将纯度大于 99.9% 的 Fe 粉、Si 块和 FeB 合金原料按照一定的比例混合配置, 放置于中频感应炉的烧结坩埚内, 抽真空至 3.2×10^{-3} Pa, 充入高纯氮气进行气氛保护, 调节压强至 0.03 MPa, 通电得到 200 A 左右的电流强度, 使合金原料熔化后反复熔炼 3~5 次, 不断搅拌熔炼以防止成分偏析, 最后熔炼成 Fe-Si-B 系母合金锭。将熔炼好的母合金铸锭破碎成直径小于 8 mm 的碎小颗粒, 用丙酮和无水乙醇溶液超声清洗后进行干燥。将处理后的母合金颗粒放入石英管中, 石英管处于加热感应线圈的中部, 以适当的加热速度加热至 1200~1300 °C, 在氩气保护气氛中对母合金锭进行重熔。待母合金完全熔融后, 利用高压气流形成的内外压差, 使熔体喷到辊面转动线速度为 35~42 m/s 的铜辊上, 快速急冷形成非晶薄带。

根据标准 GB/T223.73—2008、GB/T 20123—2006、NACIS/CH 009:2013 和 NACIS/CH 121:2013, 分别采用滴定法、红外吸收法和光谱法(ICP-AES)对合金带材的 Fe, C, Si 和 B 元素成分进行定量分析。采用 Q-600 DSC-TGA 同步热分析仪进行差热分析, 确定非晶带材的退火热处理温度范围。由于退火温度影响材料最终的应用性能, 需要针对不同成分确定合适的退火热处理工艺。采用真空热处理管式炉, 在惰性保护气氛中对非晶薄带

进行退火热处理, 对热处理后的非晶带材样品用 X 射线衍射仪(BrukerD-8 X-ray, Cu K α , $\lambda=0.154$ nm)进行物相分析, 衍射角 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 步长为 0.02° 。

2.2 磁性能测试

采用任意波形磁性能测量系统(MPG 200D, Brockhaus)测试退火后样品的磁特性, 得到室温下退火后非晶合金样品的正弦磁滞回线、磁化曲线与磁致伸缩测量的蝴蝶曲线。磁致伸缩测量样品选用尺寸为 100 mm × 600 mm 的单片试样, 图 1 给出了配有激光多普勒振动仪的磁致伸缩测试系统, 测量模块示意图如图 2 所示^[7]。模块利用垂直单磁轭形成闭合磁路, 放置在由空气压缩气体支撑的防震台上。测量时将待测单片试样的一端用绕组外侧的夹具固定, 将反光镜(光学靶点)粘贴在可自由伸缩的试样的另一端, 配合激光发射装置和光学传感器, 测出试样在特定工况下的微小伸缩量, 从而实现磁致伸缩的测量^[8]。图 3 为非晶合金带材磁致伸缩测量系统基本电路原理示意图^[7]。其中, N_1 为初级绕组, N_2 为次级绕组, S 为测量试样, T 为光学靶点, C 为夹具。

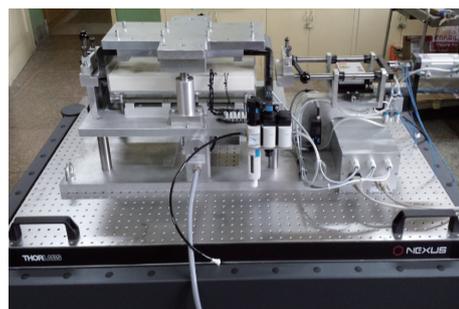


图 1 磁致伸缩测试系统

Fig. 1 Magnetostriction test system

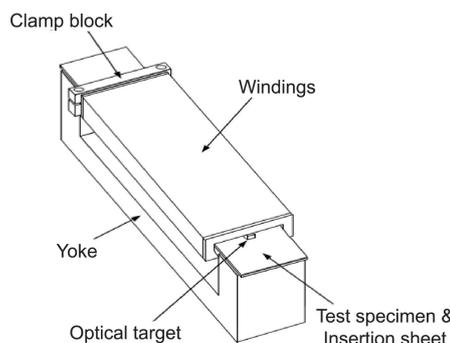


图 2 磁致伸缩测量模块示意图^[7]

Fig. 2 Schematic diagram of magnetostriction measurement module^[7]

3 结果与讨论

3.1 组织成分

表 1 给出了两种非晶合金的化学成分, 可以看出,

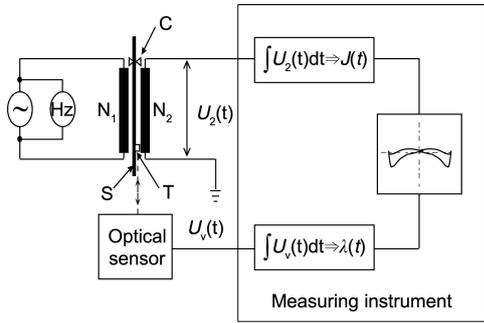


图 3 磁致伸缩测量系统原理示意图^[7]

Fig. 3 Schematic diagram of magnetostrictive measurement system^[7]

具有高饱和磁感应强度的 P 型非晶合金, Fe 含量较普通合金(以下简称 S 型)略高, 要保证 $B_s > 1.6 \text{ T}$, Fe 含量(原子数分数, 下同)必须大于 80%。但 Fe 含量过高会降低非晶形成能力, 因此 Fe 含量要控制在 82% 以下。C 比 Si 具有更强的非晶形成能力, 且 C 的加入可以提高熔体的流动性及其与冷却辊的可湿性。适当调整非晶形成元素 C 和 Si 的比例, 不仅能够保证较高的饱和磁感应强度, 也可降低非晶合金的比总损耗。

表 1 两种非晶合金的成分

Table 1 Composition of two kinds of amorphous alloys

Sample type	Saturation induction B_s/T	Chemical component/at%			
		Fe	C	Si	B
P	1.673	81.17	0.31	8.00	10.51
S	1.575	79.67	0.31	8.99	11.03

P 型非晶合金带材的差示扫描量热(DSC)曲线如图 4 所示。曲线呈两级晶化过程, 对应的一级起始晶化温度 T_{x1} 为 521 °C, 放热峰对应温度 T_{p1} 为 532 °C; 二级起始晶化温度 T_{x2} 为 541 °C, 放热峰对应温度 T_{p2} 为 549 °C。第 2 个晶化放热峰比第 1 个晶化放热峰尖锐, 且峰的面积更大, 两级起始晶化温度之间的差值 ΔT_x 为 20 °C。在

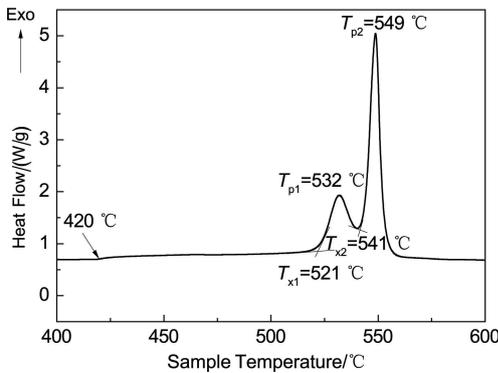


图 4 P 型非晶合金带材的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of P-type amorphous alloy strip

约 420 °C 左右, 曲线出现小的“抖动”, 说明材料在此温度发生比热变化, 变化发生在晶化转变之前, 对应材料的居里转变过程, 可确定此温度为非晶带材的居里温度。随着温度的升高, 非晶材料在居里温度由铁磁性转变为顺磁性, 结合材料特点, 选取热处理温度范围为 355~380 °C。

图 5 为退火后 P 型非晶合金带材的 XRD 图谱。图中显示出非晶结构典型的漫散射峰特征, 退火后仍未出现任何尖锐的晶体相衍射峰, 只是在 $2\theta = 45^\circ$ 附近有一个宽化的漫散射峰, 说明此合金带材试样为完全的非晶态合金。

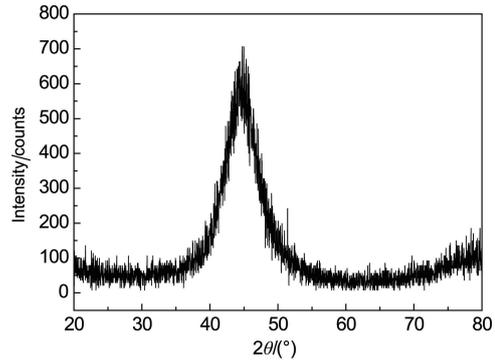


图 5 退火后 P 型非晶合金带材的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of P-type amorphous alloy strip after annealing

3.2 磁致伸缩性能

按照式(1)计算磁致伸缩瞬时值 $\lambda(t)$:

$$\lambda(t) = \frac{\Delta l_0(t)}{l_0} \quad (1)$$

式中, $\lambda(t)$ 为磁致伸缩在时间为 t 的瞬时值; $\Delta l_0(t)$ 为从退磁状态长度到时间为 t 时基线长度的变化值, 单位为 m; l_0 为试样的基线长度, 单位为 m。

图 6 为采用激光多普勒振动仪实测出的蝴蝶(butterfly)曲线, 表示在基波频率 $f = 50 \text{ Hz}$ 工况条件下非晶合金带材磁致伸缩 λ 值与磁感应强度 B 的关系 ($B_{\max} = 1.35 \text{ T}$)。由蝴蝶曲线能够获知样品在整个磁化过程中磁致伸缩曲线的振幅 λ_{p-p} (峰-峰值)。蝴蝶曲线是铁心等设备元件振动噪声仿真计算的重要参考, 从图中可以看出两种类型带材沿磁场方向的应变随磁感应强度的变化均呈现完美的蝴蝶形状的曲线, 且以 $B = 0$ 为轴保持对称, P 型合金的 λ_{p-p} 为 836 nm/m, 远小于 S 型合金的 λ_{p-p} (4079 nm/m)。

参照 IEC/TR62581^[8], 根据试样均匀磁化区域内随试样长度方向变化的瞬时值 $\lambda(t)$, 进行傅里叶变换分解出不同频率 f_i 下的振幅 λ_i , 计算出加权磁致伸缩振动速度的声压水平 L_{vA} (dB, 简称加权噪声值), 如式(2)所示。在磁通密度为 1.35 T 的条件下, P 型合金带材加权噪

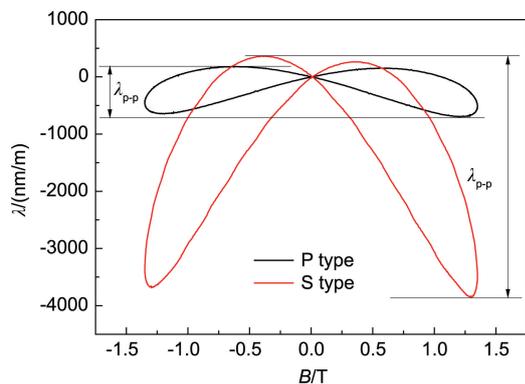


图 6 不同类型非晶带材的蝴蝶曲线

Fig. 6 Butterfly curves of different types of amorphous strips

声值约为 59 dB，而 S 型合金带材加权噪声值约为 82 dB。

$$L_{vA} = 20 \log_{10} \frac{\rho c \sqrt{\sum_i [(2\pi f_i) \cdot (\lambda_i / \sqrt{2}) \cdot A(f_i)]^2}}{P_{e0}} \quad (2)$$

式中， ρ 为空气密度，单位为 kg/m^3 ； c 为声速，单位为 m/s ； f_i 为 i 次谐波频率，单位为 Hz ； λ_i 为 i 次谐波振幅； $A(f_i)$ 为 i 次谐波频率下的 A 计权系数； P_{e0} 为最低可闻声压，为 $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。

由图 7 中合金的磁化曲线可以看出，随着磁场强度 H 的增加， B 急剧增大；当 H 增大到一定程度时， B 逐渐趋于饱和。P 型合金 H 增大到 20 A/m 时， B 即接近饱和状态；而 S 型非晶合金带材需要 H 增加到 100 A/m 左右时， B 才趋于饱和，且其 B_s 低于 P 型产品。研究发现，P 型非晶合金产品的噪声要小于普通 S 型产品，原因在于 P 型产品的磁化曲线具有较高的矩形比。

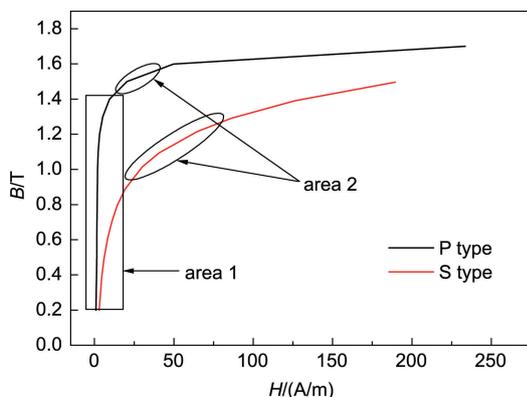


图 7 不同类型非晶合金带材的磁化曲线

Fig. 7 Magnetic curves of different types of amorphous alloys strips

图 7 中区域 1 为磁畴壁移动区域，在此区域范围内噪声小，区域 2 为磁化回转开始区域，该区域范围内噪声较大。普通型非晶合金(S 型)向高磁感型(P 型)转化

的过程，不仅是 B_s 提高的过程，同时也是合金磁化曲线的矩形比提高的过程，使达到 B_s 所需的 H 下降，从而减小磁性器件的励磁电流和功率，使得噪音降低。

进一步研究 λ_{p-p} 与非晶合金矫顽力 H_c 的关系。测量得到非晶合金带材在不同磁通密度条件下的磁滞回线，如图 8 所示。磁滞回线表现出典型的铁磁学特征，即在低 H 区， B 随 H 的增加而急速增加；在高 H 区， B 随 H 的增加而逐渐饱和。从图 8 的插图可以明显看出，P 型合金的 H_c 小于 3 A/m，明显低于 S 型合金的 H_c ，而其剩磁 B_r 则高达 1.35 T，远高于 S 型合金的 (0.8 T)，磁滞回线的矩形度更好，具有最佳的软磁特性。

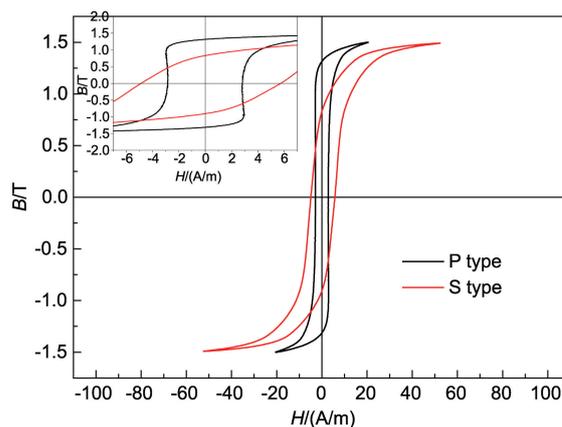


图 8 不同类型非晶合金带材的磁滞回线

Fig. 8 Hysteresis loops of different types of amorphous alloy strips

研究表明，非晶合金带材的 H_c 和 λ_{p-p} 成正相关关系，也就是说磁致伸缩系数越小，则 H_c 越小，软磁性能越好，此实验结论与式(3)和式(4)给出的 H_c 、磁各向异性常数 K 、磁致伸缩系数 λ_s 三者之间的物理关系相符。

$$H_c = P_c \frac{K}{J_s} \quad (3)$$

$$K = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad (4)$$

其中， P_c 为损耗， J_s 为磁极化强度， σ 为压力。

4 结 论

(1) 适当提高 Fe 元素的含量，合理控制 C 和 Si 的比例，可得到高饱和和磁感应强度铁基非晶合金带材，其饱和和磁感应强度大于 1.65 T。

(2) 非晶合金带材的磁致伸缩效应变化曲线呈现以 $B=0$ 为轴对称的蝴蝶曲线，P 型合金的磁致伸缩振幅为 836 nm/m，加权噪声值为 59 dB，远小于 S 型合金的磁致伸缩振幅 (4079 nm/m) 和加权噪声值 (82 dB)。

(3) P 型非晶合金产品的噪声要小于普通 S 型产品，原因在于 P 型产品的磁化曲线具有较高的矩形比，磁畴

壁移动区域更大, 噪声更低。

(4) P 型非晶合金的磁滞回线矩形度更好, 矫顽力小于 3 A/m, 且矫顽力与磁致伸缩振幅成正相关, 说明磁致伸缩系数越小则非晶合金带材矫顽力越小, 软磁性能越好。

参考文献 References

- [1] 王煜, 郭世海, 张羊换, 等. 金属功能材料[J], 2006, 4(13): 8-10.
WANG Y, GUO S H, ZHANG Y H, *et al.* *Metallic Functional Materials*[J], 2006, 4(13): 8-10.
- [2] 姜万超, 张新宇, 蒋大伟. 东北电力技术[J], 2013, 34(9): 23-28.
JIANG W C, ZHANG X Y, JIANG D W. *Northeast Electric Power Technology*[J], 2013, 34(9): 23-28.
- [3] 汪永华, 陈化钢. 东北电力技术[J], 2000, 21(4): 41-42.
WANG Y H, CHEN H G. *Northeast Electric Power Technology*[J], 2000, 21(4): 41-42.
- [4] 陈国钧, 牛永吉, 彭伟峰, 等. 磁性材料及器件[J], 2010, 42(5): 4-8.
CHEN G J, NIU Y J, PENG W F, *et al.* *Journal of Magnetic Materials and Devices*[J], 2010, 42(5): 4-8.
- [5] 王莉, 张义群, 金莹, 等. 功能材料[J], 2014, 21(45): 21085-21088.
WANG L, ZHANG Y Q, JIN Y, *et al.* *Functional Materials*[J], 2014, 21(45): 21085-21088.
- [6] 倪晓俊, 薄希辉, 李准, 等. 功能材料[J], 2017, 9(48): 09180-09188.
NI X J, BO X H, LI Z, *et al.* *Functional Materials*[J], 2017, 9(48): 09180-09188.
- [7] International Electrotechnical Commission. *Electrical Steel-Methods of Measurement of the Magnetostriction Characteristics by Means of Single Sheet and Epstein Test Specimens: IEC/TR62581 - 2010* [S]. [S. I.]: [s. n.], 2010.
- [8] NAKATA T, TAKAHASHI N, NAKANO M, *et al.* *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1994, 30(6): 4563-4565.

(编辑 吴 锐)