

铁基纳米晶软磁合金研究进展及应用展望

马海健¹, 魏文庆¹, 鲍文科¹, 神祥博¹, 王长春¹, 王伟民²

(1. 潍坊学院, 山东 潍坊 261061)

(2. 山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

摘要: 铁基纳米晶软磁合金因其独特的非晶/纳米晶双相结构而具有高饱和磁感和高磁导率, 表现出优异的软磁性能, 它的开发是软磁合金研究的一大突破性进展。本文以铁基纳米晶软磁合金的开发制备-结构-性能机理之间的关系为主线, 首先回顾了铁基软磁合金的研究历程和具有代表性的铁基纳米晶软磁合金的开发研究过程及其主要性能指标, 随后介绍了铁基纳米晶软磁合金的几种主要的晶化机理模型、软磁机理和耐腐蚀性能研究进展, 最后对铁基纳米晶软磁合金在电力、电子信息领域的未来开发与应用进行了展望。

关键词: 纳米晶合金; 软磁性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TM271+.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2904-09

铁基软磁合金的开发研究与电力能源的生产消耗和电子产品的消费密切相关, 并随着电力的传输和转换技术、电子信息技术和磁学基础理论的发展而不断发展^[1]。软磁性能是指材料在外加磁场作用下的快速响应能力, 具体来说就是要求材料具有低矫顽力、高磁导率和低铁磁损失等性能。这种技术磁性能, 是材料的磁晶各向异性的函数, 可以通过调控合金材料的成分特别是结构来获得。传统有序铁基晶态软磁合金因降低矫顽力的需要, 追求材料的结构尽可能均匀, 晶粒尺寸尽可能大且取向分布^[2], 它的一次突破性开发进展是 1934 年高斯(Goss)发表取向电工钢的生产专利, 这种需要多次轧制及复杂退火工艺的磁芯材料因其复杂的制造工艺而被称为钢铁产品中的工艺品。在随后的几十年里硅钢的生产工艺不断完善, 并由日本科研技术人员将其工艺及性能推向极致, 但其软磁性能升级的潜力也被挖掘殆尽。铁基软磁合金的另一次突破性进展是无序铁基非晶合金的开发。1979~1982 年间, 美国联信公司采用平面流铸法成功地实现铁基非晶合金的工业化生产并将其应用到变压器领域^[3]。铁基非晶合金无序的结构使其磁各向异性被平均而降低, 因而具有极佳的软磁性能。相较传统的钢铁冶金过程, 铁基非晶条带的生产制备一方面生产流程短, 工艺简单, 节约生产过程能耗, 另一方面在电力传输与转换过程中其优异的软磁性能相比传统晶态软磁材

料可显著降低铁芯损耗, 是名副其实的双绿色合金材料, 因而它的发明被誉为冶金工业的一次革命。1988 年, 日立金属所的 Yoshizawa 通过铁基非晶合金晶化法开发了铁基纳米晶软磁合金 FINEMET, 该合金的结构和性能位于传统晶态软磁材料与非晶软磁材料之间, 首次实现了铁基软磁合金兼具高饱和磁感和高磁导率, 在高频和小型化电子元器件等领域具有较强的性能和价格竞争优势, 是软磁合金材料开发的又一次突破性进展(图 1)^[4]。进入 21 世纪, 铁基纳米晶软磁合金在变压器和电机转子铁芯以及移动智能终端设备及基站上的应用又呈现出巨大商机。据统计, 至 2019 年底, 全国铁基纳米晶软磁合金生产的企业达 200 多家, 纳米晶带材产量达万吨以上, 已实现产业化。随着国家新基建战略的实施以及在移动智能通信设备大规模升级换代的背景下, 铁基纳米晶软磁合金的开发生产必将迎来新的机遇期。

本文将围绕铁基纳米晶软磁合金的开发制备-结构-性能机理之间的关系对自 FINEMET 合金开发以来国内外针对铁基纳米晶软磁合金的开发、纳米结构晶化机理、软磁性能机理以及其耐腐蚀性能等所做的研究做一综述, 通过回顾梳理几种典型的铁基纳米晶软磁合金的开发过程, 希望能为材料科研工作者开发新型铁基纳米晶软磁合金及其它新材料提供一些有益的启发。

收稿日期: 2020-03-31

基金项目: 山东省重点研发计划(2019GGX102016)

作者简介: 马海健, 男, 1970 年生, 博士, 副教授, 潍坊学院机电与车辆工程学院, 山东 潍坊 261061, 电话: 0536-8785603, E-mail: hjma@wfu.edu.cn

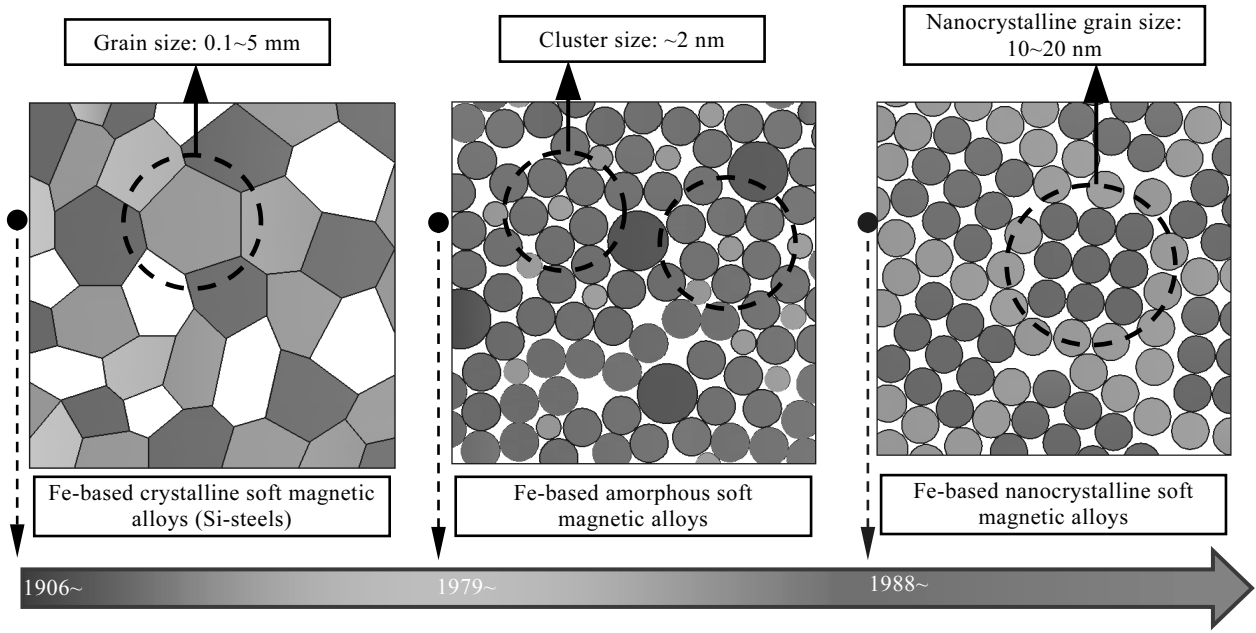


图 1 铁基软磁合金的研发历程

Fig.1 Schematic illustration of the development history of Fe-based soft magnetic alloys^[1]

1 铁基纳米晶软磁合金开发历程

20 世纪 70~80 年代，铁基软磁合金的开发应用在高频率电子器件领域到了新的瓶颈期。传统铁基晶态软磁合金材料（如硅钢和 Fe-Al-Si 合金）虽具有高饱和磁通密度，但在高频范围使用软磁性能不足；铁基非晶合金具有高的饱和磁通密度，但磁致伸缩系数太高及磁导率太低而只能用于滤波扼流圈等一类电子器件上。能否开发一种同时克服传统晶态软磁合金与非晶软磁合金的缺点的新型软磁合金成为材料科学工作者研究的方向。1988 年 Yoshizawa 等公布了名为“FINEMET”的铁基纳米晶软磁合金专利并在《日本金属学会会志》详述了其开发过程^[5]。该合金在软磁性能上兼具高饱和磁感应强度 (B_s) 和高有效磁导率 (μ_e)，是软磁材料开发研究的一大突破(图 2)^[6]；从材料结构上来看，它的由合金化调控所产生的高密度纳米晶结构也是材料冶金开发的一个突破（图 1）。特别是 Herzer 紧随其后推出扩展随机各向异性模型对合金的软磁机理进行了准确的阐释后^[7]，便开启了铁基纳米晶软磁合金的开发研究热潮，一系列纳米晶软磁合金，如 NANOPERM, HITPERM 和 NANOMET 等相继开发出来。由此可见，新材料的开发应用是基础理论创新与技术开发应用并行发展的结果，没有扎实的基础理论，厚积而薄发，技术创新将不具有持续性。以下将对几种典型的铁基纳米晶软磁合金的开发历程做一简要回顾，

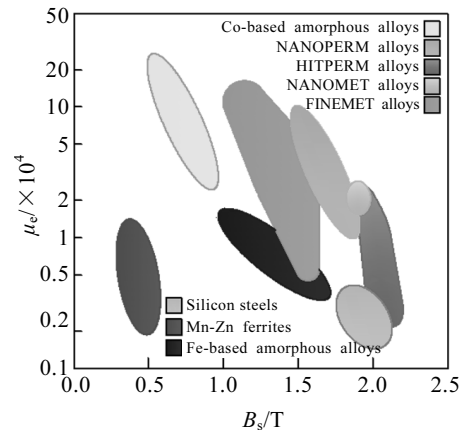


图 2 铁基纳米晶软磁合金和其他软磁材料在 1 kHz 的有效磁导率与饱和磁极化强度的关系

Fig.2 Relationship between permeability (μ_e) at 1 kHz and saturation polarization (B_s) for soft magnetic materials^[6]

使我们得以理性思考一种新型合金开发的偶然与必然。

1.1 FINEMET 合金的开发过程

早在 20 世纪 70 年代人们就发现坡莫合金薄膜磁头的软磁性能因晶粒细化而得到极大改善，但这种现象当时并没有引起人们足够的重视。直到 20 世纪 80 年代，日立金属公司具有丰富的材料冶金制备经验及功能材料工程应用经验的工程师 Yoshizawa^[8]等敏锐地捕捉到了这一点，意识到晶粒细化将可能获得兼具

高饱和磁通密度和低频软磁性能软磁合金，更为重要的是他们创新性地从晶粒细化与铁基非晶晶化联系起来，成功开发出了新型铁基软磁合金。他们首先确定的开发技术路线如下：(1) 通过铁基非晶晶化法来制备纳米晶软磁合金；(2) 在铁基合金中添加 Cu 来细化晶粒。因为 Cu 与 Fe 具有正的混合焓，晶化时 Cu 会首先从合金中析出而作为异质形核核心；(3) 选用软磁性能高且非晶形成能力较好的 Fe-Si-B 系作为母合金，通过单辊快淬使 Cu 固溶于合金之中。但只含铜的非晶合金晶化后并没有获得超细的晶粒结构且软磁性能反而进一步恶化。调整后的技术方案除添加 Cu 外又添加了提高非晶能力的 Nb, Ta, Mo 和 W 等过渡族元素，制备获得的非晶薄带晶化后都具有优异的软磁性能。最优成分为 Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃ (at%)，该合金的制备工艺为：对非晶前驱体在 550 °C 退火 1 h，所得合金结构为 2 nm 左右非晶薄层包绕 10 nm 左右的 DO₃ 结构的 α-Fe(Si) 纳米晶粒的双相结构，纳米晶相和非晶相所占体积分数各为 64% 和 34%。软磁性能参数为：饱和磁感应强度(B_s)达 1.3 T，矫顽力(H_c)仅 1.3 A/m，有效磁导率(μ_e)则高达 70000 (1 kHz)，饱和磁致伸缩系数(λ_s)为 2×10⁻⁶。开发之初，该合金就凭借其低损耗和低λ_s值，高μ_e和 B_s值成功替代 Mn-Zn 铁氧体应用在了共模扼流圈中^[8]。

1.2 NANOPERM 合金

1989 年，阿尔卑斯(ALPS)电器公司和日本东北大学材料研究所合作研究用机械合金化法开发富铁的 Fe-Zr 软磁合金粉^[9]。他们最初的设想是通过制备一种非平衡 bcc-Fe(Zr)固溶体相来获得较小磁晶各向异性，进而实现合金优异的软磁性能，但由于球磨过程中夹杂物的污染而失败。受 FINEMET 合金的启发，他们才意识到晶粒细化才是实现合金优异软磁性能的正确方向。于是他们改用旋淬及晶化后成功开发出了 Fe-M-B-(Cu) (M=Zr, Hf, Nb) 纳米晶合金，其典型成分为 Fe₉₁Zr₇B₂，取名为“NANOPERM”。对旋淬制备的 Fe-Zr-B-(Cu) 非晶条带经 350~650 °C 退火 1 h 后，形成由非晶态薄层包绕 10~20nm 体心立方 α-Fe 相的双相结构。该合金的性能指标为：B_s 为 1.5~1.8 T，μ_e 为 30000~51000 (1 kHz)，λ_s 接近零，在 1.4 T 和 50 Hz 时的铁损(W) 为 0.11~0.21 W/g，远小于 Fe₇₈Si₉B₁₃ 非晶合金和 Fe-3.5%Si 硅钢的 W 值^[9]。但由于该合金制备条件严苛且退火工艺复杂而限制了其商业化应用。

1.3 HITPERM 合金

铁基纳米晶软磁合金中纳米晶-非晶-纳米晶之间的铁磁交换耦合作用使其具有优异的软磁性能，但这种交换耦合作用在非晶基体的居里温度之上时便会降

低甚至消失，限制了合金在高温环境下的应用。McHenry 等人^[6]通过 Co 部分取代 Fe-M-B-(Cu) 合金中的 Fe 元素而成功制备了纳米晶合金，最优成分为 Fe₄₄Co₄₄Zr₇B₄Cu₁，命名为“HITPERM”。对非晶条带在 550~750 °C 等温退火 1 h，得到 bcc-Fe(Co) 纳米晶相加非晶基体相的复相结构，在 980 °C 仍具有很高的磁化强度。室温下，在 ~2 kHz 高频下，交流 λ_s 为 1800，在 B_s 为 10 kG 和 1 kHz 交变磁场下，铁损仅 1 W/g，可与商用高温软磁合金相媲美，可作为高温条件下软磁转子的候选材料^[10]。

1.4 NANOMET 合金

铁基合金的饱和磁化强度取决于原子间的交换耦合作用，通常与 Fe 含量成正比。但制备过程中添加的提高非晶形成能力的前过渡族元素，如 Nb, Zr, Mo 等，会降低 Fe 含量，进而降低合金的饱和磁化强度。为提高合金的饱和磁感应强度和降低铁芯损耗，Makino 课题组尝试向经典的 Fe-Si-B 系合金中添加少量的 Cu 和 P 来制备高 Fe 含量的纳米晶软磁合金并获得了成功。前期成分为 Fe_{83.3~84.3}Si₄B₈P_{3~4}Cu_{0.7}，经优化为 Fe₈₅Si_{1~2}B_{8~11}P_{1~4}Cu₁^[11]，最优成分为 Fe₈₅Si₂B₈P₄Cu₁，取名为“NANOMET”。该合金的制备工艺特点是高加热速率等温退火，加热速率在 400 °C/min 左右。从结构上来看，其非晶前驱体的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像上能观察到 2~3 nm 的类 α-Fe 小团簇，表明合金铸态结构具有不均匀性。合金的结构为非晶晶间相包覆 10~17 nm 的 α-Fe 纳米晶相的双相结构(图 3)。该合金的 B_s 为 1.88~1.94 T，H_c 小于 10 A/m，λ_s 为 2×10⁻⁶~3×10⁻⁶，1 kHz 下 μ_e 为 16 000~25 000。值得一提的是，该合金在 50 Hz 时的铁芯损失明显小于传统的 1K101A (Fe₇₈Si₉B₁₃) 非晶合金和取向硅钢材料，特别是在 B_s 为 1.7~1.8 T 时，其铁芯损失是现有软磁材料

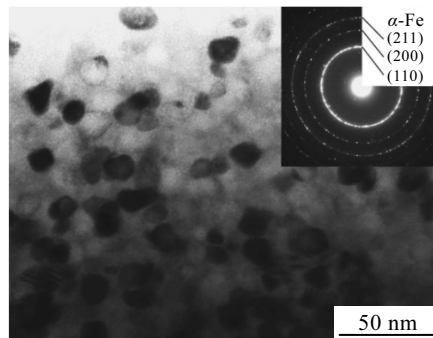


图 3 Fe_{83.3}Si₄B₈P₄Cu_{0.7} 纳米晶合金的 TEM 明场像及 SAED 花样
Fig.3 TEM bright field image and SAED pattern of nanocrystalline Fe_{83.3}Si₄B₈P₄Cu_{0.7} alloy^[11]

中最小的^[11]。唯一不足的是该合金非晶形成能力稍差, 纳米晶化过程较为繁琐而使其工业化制备复杂化^[12]。

1.5 国内纳米晶软磁合金研究进展

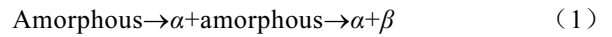
由于市场需求的不断增加, 国内近年来对新型铁基纳米晶软磁合金也进行了大量的开发研究。从 2011 年开始 Shen 课题组对开发低价高非晶形成能力的铁基纳米晶合金进行了持续的研究。该课题组 2012 年报道了 P 替代 B 元素对 $\text{Fe}_{82.65}\text{Si}_2\text{Cu}_{1.35}\text{B}_{14-x}\text{P}_x$ 纳米晶合金的软磁性能的影响^[13]。研究发现随着 P 含量的增加, 纳米晶晶粒有减小的趋势。其中 $\text{Fe}_{82.65}\text{Si}_2\text{Cu}_{1.35}\text{B}_9\text{P}_5$ 合金表现出优异的软磁性能, 它的 α -Fe 纳米晶粒尺寸为 15 nm 左右, B_s 达 1.8 T, H_c 为 1.1 A/m, λ_s (1 kHz) 为 37000, 铁损 $P_{10/50}$ 为 0.22 W/kg。2018 年该课题组报道了 C 替代 P 元素对 NANOMET 纳米晶合金软磁性能的影响^[14]。研究表明 C 在旋淬过程中会阻止 α -Fe 晶粒析出, 因此能显著提高铁基非晶前驱体的非晶形成能力, 但过量 C 会使纳米晶合金的矫顽力增大。其最优成分为 $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_2\text{C}_2\text{Cu}_{0.7}$, 非晶条带厚度可达 35 μm , α -Fe 纳米晶粒尺寸约 22 nm, B_s 高达 1.8 T, H_c 为 4.8 A/m, 磁导率为 13540 (1 kHz), 铁损 $P_{10/50}$ 为 0.22 W/kg, 形核密度为 $5.2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 。2019 年, 该课题组又开发出了 $\text{Fe}_{79.2}\text{Co}_4\text{P}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_{0.8}$ 合金, 其 B_s 达 1.8 T, H_c 为 6.6 A/m, λ_s 为 15510 (1 kHz)^[15]。最近, Xu 等报道了成分为 $\text{Fe}_{84.2}\text{Si}_{6-x}\text{B}_9\text{P}_x\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.3}$ 的纳米晶合金, 其 B_s 在 1.81~1.83 T 之间, H_c 在 6.1~6.6 A/m 之间, 具有优异的软磁性能^[16]。

铁基纳米晶软磁合金的开发, 已从最初主要开发针对电子元器件磁芯软磁合金材料为主转为与开发高频电机转子铁芯软磁合金并重。对高非晶形成能力高铁含量低铁损的铁基纳米晶软磁合金的开发将会是当前和下一阶段材料科学工作者努力的方向。表 1 列举了具有代表性的铁基纳米晶软磁合金的成分及性能指标。

2 铁基纳米晶软磁合金晶化机理

铁基纳米晶软磁合金的另一个突破性的进展是其镶嵌于非晶纳米薄层基体上的高密度介观纳米晶结构, 这种奇异的双相结构使其既具有晶态合金的高磁通密度又具有非晶合金的低矫顽力特性。目前为止制

备这种双相结构的比较简单有效的方法仍是铁基非晶晶化法。大量研究表明, 铁基纳米晶软磁合金的晶化方式为初晶型晶化, 其形核生长过程由扩散控制。在从亚稳非晶态到平衡晶态过程中, 晶化分 2 个阶段进行, 可表示如下:



式中, α 是由非晶基体析出的初晶相, β 是金属间化合物相。研究表明, 铁基纳米晶非晶前驱体的差示扫描量热 (DSC) 曲线上显示的 2 个反应放热峰分别对应式(1)的 2 个阶段的反应^[17]。为使晶化能够生成初晶 α -Fe 相加非晶基体相的双相结构, 避免发生第 2 阶段反应生成金属间化合物相而使软磁性能恶化, 合金的晶化温度应选择位于第 1 放热峰温度和第 2 放热峰温度之间。研究表明合金的软磁性能与初晶纳米晶的尺寸、成分、形貌和体积分数以及残余非晶基体的磁学性能密切相关。要准确地调控这种固态相变, 获得适合的双相结构, 对合金的纳米晶化机理的准确理解是十分必要的。但按经典形核理论计算获得的非晶合金纳米晶化最大形核密度为 10^{19} m^{-3} , 远小于实验测得的 $10^{23} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$ 的形核密度, 所以用经典形核理论无法来合理解释纳米晶软磁合金的晶化机理^[18]。故自 FINEMET 合金开发成功后, 其晶化机理就引起了学者们的极大关注, 进行了大量的研究, 以下简要介绍几种主要的晶化机理模型。

2.1 Cu 诱导异质形核生长晶化机理模型

在 FINEMET 合金制备过程中, 通过微量 Cu 元素的添加调控获得纳米晶结构, 是铁基纳米晶软磁合金开发的一大创新。在合金开发后的一段时间内, 大家普遍认为 Cu 元素的异质形核作用是纳米晶高密度形核的主因。三维原子探针场离子显微镜 (APFIM) 和扩展 X 射线精细结构吸收谱 (EXAFS) 技术^[17,19] 分析表明, 在晶化初始阶段, 由于 Cu 与 Fe 具有正的混合焓, Cu 浓度首先出现起伏并形成直径几纳米的类 fcc Cu 团簇, DO_3 结构的初晶 Fe_3Si 相为降低形核自由能会以 Cu 团簇为核心形核生长。此过程中, Si 元素不断向 α -Fe 固溶, Nb、B 元素则因为不溶于 α -Fe 中而在残余非晶基体中富集并阻碍原子的扩散, 抑制 α -Fe(Si) 相的进一步长大, 使其最终形成 10 nm 左右的纳米晶相。 DO_3 结构长大过程中释放出的 Cu 会促进非晶基

表 1 几种典型的 Fe 基纳米晶软磁合金及其主要性能指标

Table 1 Typical soft magnetic nanocrystalline alloys and their magnetic property^[6]

Alloy	Typical composition/at%	B_s/T	$H_c/A \cdot m^{-1}$	μ_e (1 kHz)	T_c/K	Grain size/nm
FINEMET	$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	1.24	0.53	100000	573	10~12
NANOPERM	$\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$	1.70	7.2	14000	~750	10~20
HITPERM	$\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$	1.61	10	1800	980	10~17
NANOMET	$\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$	1.85	5.8	27000	728	~20

体中 Cu 团簇的长大，而 Ostwald 熟化作用会使上述 Cu 团簇最终长至 5 nm 左右 (图 4)。

2.2 溶质浓度梯度抑制生长晶化机理模型

但随着不含 Cu 的铁基纳米晶合金的出现，也有观点认为晶化过程中合金溶质浓度的变化才是合金纳米晶晶化的原因。对 FINEMET 与 NANOPERM 合金热力学与动力学过程的研究发现^[20]，在初晶 α -Fe 相的形核长大过程中，Nb、Zr、B 等溶质原子都将被排斥到 α -Fe 相与非晶基体相的界面上，形成具有浓度梯度的双扩散层，非晶基体的晶化温度随溶质原子浓度的升高而升高，二者都将阻碍 α -Fe 的长大，最终形成非晶相包覆 α -Fe 纳米晶相的双相结构。该模型认为，具有浓度梯度的双扩散层的存在才是高密度纳米晶形核的主要原因。Cu 的主要作用是在富铁的非晶相和富 Cu 团簇间形成低的扩散界面能，降低初晶相的形核激活能，促进 α -Fe 纳米晶的形核。

2.3 不均匀结构竞争协调生长模型

Sharma 等人通过红外和 DSC 等温加热等手段以不同退火速度的方式研究了 NANOMET 合金的纳米晶化机理^[21]。通过对晶化过程阿弗拉米指数(Avrami exponent)分析发现，升温速率为 400 °C/min 的等温退火过程约呈现 2 种状态：370 °C 以下退火时晶化形核率为零，表示合金的形核以预存形核为形核核心；370 °C 以上退火时晶化形核率为常数，表示合金的形核方

式为快速大量异质形核方式。基于这种现象，他们认为 NANOMET 合金的高 Fe, Cu 含量致其铸态不均匀性加剧。当合金以极快速率升温退火时，合金中的不均匀区域 (淬态形核/局域成分起伏/团簇/富铁区等) 所引致的预存形核叠加高温时析出的 Cu 团簇所诱发的异质形核二者既竞争又协调才导致 α -Fe 晶粒爆炸性生长，使合金中产生了高达约 $8 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 的形核密度。

近年来，随着对非晶合金结构及其本质认识的深入，大家逐渐认为，非晶合金的本征不均性这个主因、晶化过程中的局域溶质原子扩散导致的浓度梯度以及不相溶原子的异质形核等综合作用应该是铁基纳米晶合金晶化过程高密度形核的原因^[22]。

3 铁基纳米晶软磁合金软磁性能

如上所述，传统的软磁材料 (如硅钢软磁合金) 通过获得较大晶粒尺寸 (~5 μm) 以避免畴壁钉扎和复杂的退火工艺使晶粒择优取向来获得优异的软磁性能。而对于具有纳米尺度的颗粒集合体来说，则常因出现超顺磁性而使材料的软磁性能恶化。因此当制备工艺简单、价格相对低廉、磁晶各向异性常数及饱和磁致伸缩系数都趋向于零的铁基纳米晶合金甫一出现，其软磁机理就引起了人们极大的研究兴趣，Herzer^[23] 随后即在 Alben^[24] 铁基非晶随机各向异性模型的基础上对铁基纳米晶合金的软磁性能进行了准确的阐释。

3.1 铁基非晶合金软磁随机各向异性模型

铁基纳米晶合金的软磁性能与其铁基非晶合金前驱体磁学性能密切相关，为此有必要对铁基非晶磁学性能的研究历程作一简要追溯。由于合金中原子的无序排布，在非晶态合金开发之初科学家们曾一度认为它不具有宏观磁性。直到 1960 年 Gubanov^[25] 首先从理论上预言了非晶态固溶体亦可以具有铁磁性，随后 Mader 等^[26] 实验证实了气相沉积 Co-Au 非晶薄膜具有铁磁性，人们才认识到非晶态合金或将具有极佳的磁学性能。1967 年，Duwez 课题组开发出了具有软磁性能的 $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ 非晶合金^[25]，为解释非晶态合金的软磁现象，Alben 提出了著名的非晶合金磁随机各向异性模型^[24]。该模型指出，由于非晶合金结构关联尺寸远小于合金的铁磁交换长度，其磁各向异性将由于特征结构 (短中程序) 的无序而被平均化而减小，从而使非晶合金具有很小的磁各向异性常数，并表现出很小的矫顽力，因而显示优异的软磁性能。

3.2 纳米晶软磁合金的外禀磁性能

软磁材料的矫顽力和磁导率等外禀磁性能由材料的微观结构所决定，是材料磁晶各向异性常数 (K_1) 的函数。在 Alben 模型的基础上，Herzer^[23] 首先研究了

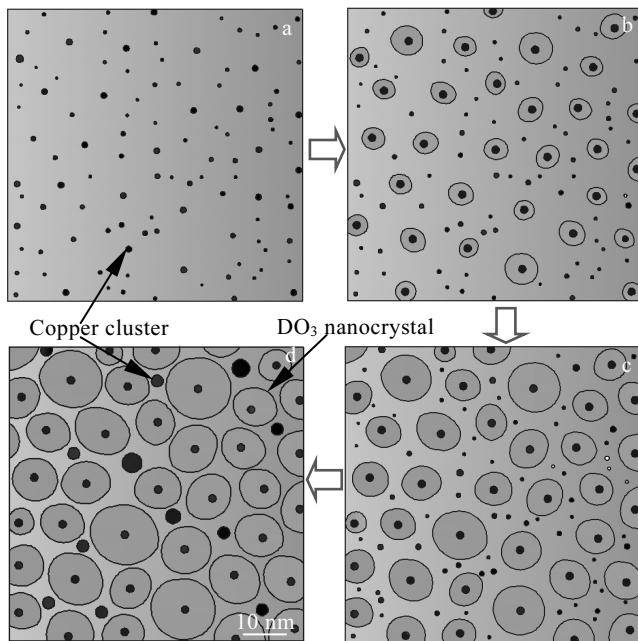


图 4 FINEMET 合金的晶化形核生长过程

Fig.4 Schematic representation of proposed model for the nucleation and growth of the FINEMET alloy^[19]

单相 α -Fe 晶粒尺寸 (D) 对 FINEMET 合金矫顽力和磁导率的影响。对晶粒之间存在铁磁耦合，磁矩随机取向的纳米尺度颗粒集合体，其磁有效各向异性 $\langle K \rangle$ 是单个纳米晶的磁各向异性 K_1 的平均值，有效各向异性 $\langle K \rangle$ 为：

$$\langle K \rangle \approx K_1^6 D^6 / A^3 \quad (2)$$

式中， A 为交换常数。

对纳米晶合金， D 小于铁基合金的交换耦合长度 L_{ex} (20~40 nm) 时，矫顽力和初始磁导率分别为：

$$H_c \approx p_c K_1^4 D^6 / J_s A^3 \quad (3)$$

$$\mu_i \approx p_\mu J_s A^3 / K_1^4 D^6 \quad (4)$$

式中， p_c ， p_μ 为常数， J_s 为饱和磁极化强度。显然，矫顽力与晶粒直径的六次方 (D^6) 成正比关系。式(3)，式(4)即为 Herzer 所提出的著名的扩展随机各向异性模型。

对于传统的具有较大晶粒尺寸 (0.1~5 mm) 的软磁合金，其磁化过程将由晶界处的畴壁钉扎决定。此时，矫顽力和初始磁导率可表达为：

$$H_c \approx p_c \sqrt{AK_1} / J_s D \quad (5)$$

$$\mu_i \approx p_\mu J_s^2 / \sqrt{AK_1} \quad (6)$$

可见，矫顽力与大晶粒尺寸成反比。图 5 为铁基软磁合金矫顽力与结构尺寸关系的实验数据，可以看到，式(3)~(6)与实验结果符合得非常好。

通过磁场或应力退火获得符合使用条件的磁滞回线形状是调控软磁材料的一种方法，退火过程中会产生磁感生各向异性。对高 Fe 含量的纳米晶软磁合金，感生各向异性会降低材料的软磁性能。考虑感生各向异性影响，Suzuki 等对扩展随机各向异性模型进行了修正^[27]：

$$H_c \approx p_c (K_u + V_{cr}^2 \sqrt{K_u K_1^2 D^3 / 2\sqrt{A^3}}) / J_s \quad (7)$$

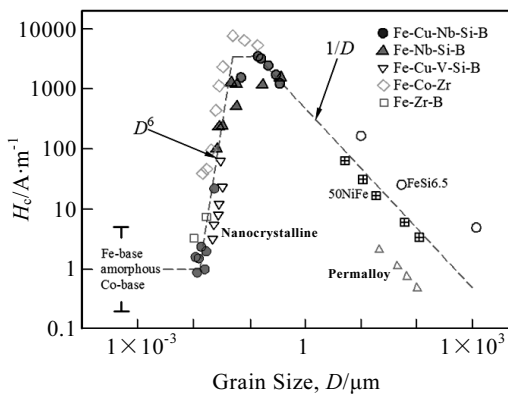


图 5 实验测得的各种软磁合金的矫顽力随晶粒尺寸的变化
Fig.5 Relationship between the coercivity and grain size for various soft magnetic materials^[23]

式中， K_u 为感生单轴各向异性常数， V_{cr} 为纳米晶相所占体积分数。显然，此时矫顽力与 D^3 成正比。研究表明，FINEMET 和 NANOMET 纳米晶合金的软磁性能符合 D^6 律，而 NANOPERM 纳米晶合金则符合 D^3 律^[28]。消除感生各向异性影响的方法之一是对材料在居里温度以上退火后淬火；另一种比较有效的方法是在合金晶化过程中施加一个不断旋转的磁场。

3.3 纳米晶软磁合金的内禀磁性能

材料的内禀磁性能如饱和磁化强度、居里温度等与合金的成分、晶体结构等相关。由于铁基纳米晶软磁合金中纳米晶相和非晶基体相各占约 70% 和 30% 的体积分数，其软磁性能是两相耦合的结果，室温下合金总的饱和磁极化强度应是两者之和^[23]：

$$J_s(RT) = V_1 J_1(RT) + V_2 J_2(RT) \quad (8)$$

式中， $J_1(RT)$ ， $J_2(RT)$ 分别是非晶相和纳米晶相的饱和磁极化强度， V_1 ， V_2 是两相所占体积分数。He 等^[29]研究表明，FINEMET 合金中， α -Fe (Si) 相与非晶基体相的饱和磁化强度差值 (ΔM_s) 与合金的磁导率相关，当 ΔM_s 最小时，合金的磁导率达最高值。显然，介观结构的纳米晶相和有序结构的非晶相的耦合作用，加之由应力诱导的感生各向异性等因素都将对材料的软磁性能产生影响，这将使对合金软磁性能的调控更趋复杂。

总之，铁基纳米晶优异的软磁性能源自其磁晶各向异性被交换耦合作用平均所致。但对材料软磁性能的要求有时并不仅仅只是高磁导率和低矫顽力，适合某种特定应用场景的磁滞回线形状和合适磁导率也很关键，后者可以通过磁场或者应力退火产生的磁场感生各向异性来调控实现。

4 铁基纳米晶合金耐腐蚀性能

合金的耐腐蚀性能是合金的一项重要服役性能。铁基纳米晶合金由非晶相和纳米晶相组成，二者在电化学过程中会组成原电池对，产生原电池效应。纳米晶相与非晶相及其相界面由于能量状态与成分的差异，其组成原子的活性不同，三者的耦合作用将决定合金的耐腐蚀性能^[30]。从纳米尺度来看，由于纳米晶晶化过程中合金局域原子的扩散会导致相界面两侧的溶质原子出现偏聚现象，引起局域化学成分与原子能量的起伏，将促进钝化元素快速溶解；但从宏观尺度来看，较小尺度的纳米晶结构又会导致杂质在合金中的整体均匀分布，从而为稳定连续的钝化膜的形成提供均匀的基体。在钝化元素存在的情况下，纳米晶双相合金具有较好的抗阳极极化能力。这主要跟合金在溶液中形成均匀一致的钝化膜有关。但若缺乏钝化元素，则纳米晶软磁合金的耐腐蚀性能要差于相应的

非晶合金先驱体^[31,32]。以下将就近年来对铁基纳米晶软磁合金耐腐蚀性能所做的研究做一简要综述。

4.1 含 Si 元素的纳米晶软磁合金耐腐蚀性能

非金属小原子 Si 元素是铁基软磁合金中的重要组成元素,如著名 Fe-3.5%Si 硅钢。在大多数铁基纳米晶软磁合金非晶先驱体制备过程中, Si 是用来提高合金非晶形成能力和改善软磁性能的重要的合金化元素。同时, Si 在提高纳米晶合金耐腐蚀性能方面,也具有重要作用。对 FINEMET 合金非晶先驱体及其纳米晶在 H₂SO₄, HCl 及 Na₂SO₄ 溶液中耐腐蚀性能的研究结果显示,纳米晶合金耐腐蚀性能要优于其非晶合金先驱体,但腐蚀会导致纳米晶合金软磁性能有所下降^[33]。对 FINEMET 合金非晶态、弛豫态和纳米晶态在 H₂SO₄ 溶液中耐腐蚀性能的研究结果则表明,纳米晶样品耐腐蚀性能最好,非晶态次之,弛豫态最差^[34]。含 Si 铁基非晶及纳米晶合金在电化学过程中会在合金样品表面形成保护性的 SiO₂ 膜。由于纳米晶合金中非晶相和纳米晶相之间界面区域的存在,强烈的界面效应会增强 Si 原子的扩散能力,使大量 Si 原子快速扩散到合金表面形成稳定 SiO₂ 钝化膜,提高合金的耐腐蚀性能^[35]。因此,含 Si 铁基纳米晶软磁合金的高耐腐蚀性能,一方面是合金中 Si 含量足够高使之形成连续稳定的钝化膜,另一方面超细的纳米晶结构使杂质、空位及自由体积均匀分布从而为稳固连续钝化膜形成提供了均匀的衬底。

4.2 不含 Si 元素的纳米晶合金耐腐蚀性能

Souza 等人研究了 Fe-M-B (M=Zr, Nb)合金和 Fe-M-B-Cu (M=Zr, Nb, Mo)合金在非晶和纳米晶态耐腐蚀性能的变化^[36,37]。他们发现 2 种合金的非晶态和纳米晶态在 H₂SO₄ 溶液中都具有明显的钝化区。相比非晶态,纳米晶态的耐腐蚀性能有所下降。另外,添加 3 种元素后合金的耐腐蚀性能高低顺序为:含 Nb 合金>含 Zr 合金>含 Mo 合金。合金的耐腐蚀性能的变化与合金表面形成的钝化膜的结构和成分有关。根据 Souza 的理论^[36],包含 Nb, Zr 或者 Mo 等过渡族元素离子的铁基合金钝化膜可以看做是 n 型半导体结构的氧化物,具有 n 型半导体的能带结构。钝化膜中的 Nb 离子在费米能级(临界点蚀电位)和价带之间形成的禁带能隙要大于 Zr 离子和 Mo 离子所形成的禁带能隙,阻止电子的跃迁能力要强于后两者。因此其点蚀电位要明显高于 Zr 及 Mo 离子。可见,合金的耐腐蚀性能还与钝化膜的物理结构相关。

4.3 Cr 对纳米晶合金耐腐蚀性能的影响

Cr 元素是组成传统不锈钢的关键元素。在侵蚀性溶液中, Cr 会形成水合铬氢氧化物的钝化膜使不锈钢具有良好的耐腐蚀性能。铁基非晶合金以较低 Cr 含量

就可以表现出比传统不锈钢更优异的耐腐蚀性能,大大降低合金的价格。研究发现,非晶 Fe-10Cr-13P-7C 合金在 1 mol/L HCl 溶液中的耐腐蚀性能要好于传统的 Fe-18Cr-8Ni (304) 不锈钢,而 Fe-Cr-Mo-C-B 块体金属玻璃更是在高达 12 mol/L HCl 溶液中仍具有极低的腐蚀速率^[38,39]。铁基非晶合金耐腐蚀性能高的原因在于其高的表面原子活性和均匀的单相固溶体结构,使其能够在合金表面迅速形成均匀一致的水合铬氢氧化物等的钝化膜,使点蚀难以发生所致^[30]。

Duarte 等^[40]使用元素分析和时域分析方法研究了 Fe₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆ 非晶态、部分晶化纳米晶态和完全晶化纳米晶态耐腐蚀性能的变化。他们发现,随着等温退火温度的提高,合金中的 Mo 和 Cr 会产生偏聚。随着富 Cr 的初晶相 M₂₃(C, B)₆ (M=Fe, Cr) 的形成, Mo 元素会从该碳化物相向非晶基体偏聚,形成富 Mo 区,直到 η-Fe₃Mo₃C 相形成^[40]。在钝化膜形成过程中,上述具有渗析纳米晶结构的富 Mo 低 Cr 相将被优先侵蚀,导致金属衬底不均匀,所形成的纳米晶合金的钝化膜表面也粗糙不均匀;而非晶态由于其均匀一致的单相结构,其表面所形成的钝化膜则相对比较光滑。非晶态光滑的钝化膜表面使其与侵蚀性溶液的接触表面大大降低因而表现出比纳米晶态具有更好的耐腐蚀性能^[32]。

总之,纳米晶相,界面,非晶相之间在电化学极化过程中的竞争溶解过程,对合金钝化膜的形成、结构与破坏是极为关键的,仍需要进一步深入研究。

5 结 语

如前所述,铁基纳米晶软磁合金兼具高饱和磁感应强度、高磁导率、优良的高频性能、低铁损和高的热稳定性加上它低廉的价格和简单的制备工艺,使其在性能和价格上比铁钴基非晶合金、传统的硅钢及铁氧体软磁合金具有竞争优势^[41]。

随着信息技术的快速发展,对尺寸小、质量轻、高可靠性和低噪音的饱和电抗器、开关电源和网络接口设备的需求日益增长。而铁基纳米晶软磁合金在较宽较高的频率范围(10~50 kHz)的高初始磁导率特性使其在共模和差模电流补偿扼流圈和尖峰抑制器等电子信息元器件上的使用,可极大地改善受环境影响引起的信号或电压衰减特性,消除各种噪音,抑制线路自生干扰以及抑制传导干扰等,综合性能要优于传统的 Mn-Zn 铁氧体和铁基非晶合金等制成的同类器件(图 6)^[42]。最近有报道说宁波中科毕普拉斯新材料科技有限公司已成功生产饱和磁化强度在 1.2 T 以上,宽度超 60 mm,厚度在 20 μm 以下具有高频磁导率的纳米晶非晶超薄带材,以该带材制备的无线充电导片,



图 6 由 FINEMET 纳米晶合金 (Vitroperm) 制成的各种环形绕线铁芯及由它制成的电子元器件

Fig.6 Toroidal wound cores and components of nanocrystalline FINEMET alloys (Vitroperm)^[23]

有望在手机无线充电器上获得大规模应用^[43]。

纳米晶软磁合金的另一应用领域是在高频变压器及高频电机转子铁芯上的应用。进入 21 世纪, 节能减排, 保护环境, 已成为共识。电力能源是目前人类使用消耗的主要能源。统计结果显示, 在电力的传输及转换使用过程中, 铁芯损失占整个电力消耗的 3.4% 左右。据此计算, 2018 年我国全年总发电量为 68449 亿 kWh, 则铁损约为 2327 亿 kWh (国家能源局网站)。铁基非晶/纳米晶软磁合金的铁芯损耗只有传统的硅钢软磁材料的 1/3~1/10, 若上述设备全部换装铁基非晶/铁基纳米晶软磁铁芯, 按最低降低损耗 2/3 计, 可每年节约 1500 亿 kWh。以世纪工程三峡电站 2018 年发电量 1000 亿 kWh 计, 相当于每年节约一个半三峡的发电量, 凸显铁基非晶/纳米晶软磁材料的开发研究对社会可持续发展的重要意义。可以预见, 低损耗的高性价比的铁基纳米晶软磁合金铁芯将会获得大规模的开发应用^[43]。

最近, 我国已将新型基础设施建设上升为国家战略, 它包括 5G、人工智能、工业互联网、光伏电网及特高压电网、新能源汽车、物联网等, 其本质是信息数字化基础设施建设。铁基纳米晶软磁合金这种绿色高性价比的软磁材料在磁性器件、高频电机和高频变压器铁芯中的应用将迎来发展机遇期。在此背景下, 合金研发的如下 2 个方向可以重点关注:

1) 针对细分化差异化市场需求的铁基纳米晶磁合金体系的开发。对不同应用场景的纳米晶软磁合金, 既可以通过合金化来调控合金性能, 也可通过磁场诱导感生各异性退火来调控磁滞回线形状和磁导率值使其适合特定需求。

2) 高铁含量、高饱和磁化强度和低铁损的铁基纳米晶软磁合金的开发。铁基纳米晶软磁材料的磁通密

度 (~1.8 T) 仍低于传统硅钢 (1.8~2 T) 材料^[44]。由于磁芯的体积尺寸和质量由软磁材料的磁通密度决定, 使得同等条件下由铁基非晶/铁基纳米晶软磁材料制成的铁芯的体积尺寸是硅钢的 1.1~1.3 倍。因此, 高频使用条件下传统硅钢材料的替代产品的开发将会是今后铁基纳米晶合金开发另一个方向^[45]。

参考文献 References

- [1] Yan Mi(严密), Peng Xiaoling(彭晓领). *Magnetism and Magnetic Materials*(磁学基础与磁性材料)[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 184
- [2] Mao Weimin(毛卫民), Yang Ping(杨平). *Materials Science Principles on Electrical Steels*(电工钢的材料学原理)[M]. Beijing: High Education Press, 2013: 1
- [3] Wang Xinlin(王新林). *Metallic Functional Materials*(金属材料)[J], 1996, 3(6): 205
- [4] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. *J Appl Phys*[J], 1988, 64(10): 6044
- [5] Yoshizawa Y, Yamauchi K. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*[J], 1989, 53(2): 241
- [6] McHenry M E, Willard M A, Laughlin D E. *Prog Mater Sci*[J], 1999, 44(2): 291
- [7] Herzer G. *IEEE Trans Magn*[J], 1989, 25: 3327
- [8] Yoshizawa Y, Yamauchi K. *Mater Trans*[J], 1990, 31(4): 307
- [9] Makino A, Inoue A, Masumoto T. *Nanostruct Mater*[J], 1999, 12(5-8): 825
- [10] Willard M A, Huang M Q, Laughlin D E et al. *J Appl Phys*[J], 1999, 85(8): 4421
- [11] Makino A, Men H, Kubota T et al. *Mater Trans*[J], 2009, 50(1): 204
- [12] Jafari S, Beitollahi A, Yekta B E et al. *J Alloy Compd*[J], 2016, 674: 136
- [13] Kong F L, Men H, Liu T C et al. *J Appl Phys*[J], 2012, 111: 07A311
- [14] Fan X D, Zhang T, Jiang M F. *J Non-Crystal Solids*[J], 2019, 503-504: 36
- [15] Hou L, Fan X D, Wang Q Q et al. *J Mater Sci Tech*[J], 2019, 35(8): 1655
- [16] Xu J, Yang Y Z, Yan Q S et al. *J Alloy Compd*[J], 2020, 816: 152534
- [17] Hono K. *Acta Mater*[J], 1999, 47(11): 3127
- [18] Schroers J, Busch R, Masuhr A et al. *Appl Phys Lett*[J], 1999, 74(19): 2806
- [19] Ayers J D, Harris V G, Sprague J A et al. *Acta Mater*[J], 1998, 46(6): 1861

- [20] Yavari A R, Drbohlav O. *Mater Trans*[J], 1995, 36(7): 896
- [21] Sharma P, Zhang X, Zhang Y *et al. Scripta Mater*[J], 2015, 95: 3
- [22] Guan Pengfei(管鹏飞), Wang Bing(王兵), Wu Yicheng(吴义成) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2017, 66(17): 176112
- [23] Herzer G. *Acta Mater*[J], 2013, 61(3): 718
- [24] Alben R, Becker J J, Chi M C. *J Appl Phys*[J], 1978, 49(3): 1653
- [25] Duwez P, Lin S C H. *J Appl Phys*[J], 1967, 38(10): 4096
- [26] Mader S, Nowick A S. *Appl Phys Lett*[J], 1965, 7(3): 57
- [27] Suzuki K, Herzer G. *Scripta Mater*[J], 2012, 67(6): 548
- [28] Sharma P, Zhang X, Zhang Y *et al. J Appl Phys*[J], 2014, 115: 17A340
- [29] He K Y, Zhi J, Cheng L Z *et al. Mater Sci Eng A*[J], 1994, 181-182: 880
- [30] Scully J R, Gebert A, Payer J H. *J Mater Res*[J], 2007, 22(2): 302
- [31] Ma H J, Shen K C, Pan S P *et al. J Non-Crystal Solids*[J], 2015, 425: 67
- [32] Duarte M J, Klemm J, Klemm S O *et al. Science*[J], 2013, 341(6144): 372
- [33] Szewieczek D, Baron A. *J Mater Proc Tech*[J], 2005, 164-165: 940
- [34] Souza C A C, Kuri S E, Politti F S *et al. J Non-Crystal Solids* [J], 1999, 247(1-3): 69
- [35] Ma H J, Wang W M, Zhang J *et al. J Mater Sci Tech*[J], 2011, 27(12): 1169
- [36] Souza C A C, de Oliveira M F, May J E *et al. J Non-Crystal Solids*[J], 2000, 273(1-3): 282
- [37] Souza C A C, May J E, Bolfarini L *et al. J Non-Crystal Solids*[J], 2001, 284(1-3): 99
- [38] Hashimoto K. *Corrosion*[J], 2002, 58(9): 715
- [39] Pang S J, Zhang T, Asami K *et al. Corros Sci*[J], 2002, 44(8): 1847
- [40] Duarte M J, Kostka A, Crespo D *et al. Acta Mater*[J], 2017, 127: 341
- [41] Tang Cuiyong(唐翠勇), Xiao Zhiyu(肖志瑜), Zhuang Zhefeng(庄哲峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3022
- [42] Marín P, Hernando A. *J Magn Magn Mater*[J], 2000, 215-216: 729
- [43] Makino A. *IEEE Trans Magn*[J], 2012, 48(4): 1331
- [44] Suzuki K, Parsons R, Zang B *et al. Appl Phys Lett*[J], 2017, 110(1): 012 407
- [45] Ohta M, Yoshizawa Y. *J Phys D: Appl Phys*[J], 2011, 44: 064 004

Research Progress and Application Prospect of Fe-Based Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys

Ma Haijian¹, Wei Wenqing¹, Bao Wenke¹, Shen Xiangbo¹, Wang Changchun¹, Wang Weimin²

(1. Weifang University, Weifang 261061, China)

(2. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Due to the unique amorphous/nanocrystal dual-phase structure, Fe-based nanocrystalline alloys have excellent soft magnetic properties; their development is profound in the research of soft magnetic materials. In this paper, the research history of the Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys is reviewed. The development and properties of the typical Fe-based nanocrystalline alloys are introduced, and the nanocrystallization mechanism, the soft magnetic mechanism and the corrosion resistant properties of Fe-based nanocrystalline alloys are depicted. At the end, the application and prospect of the Fe-based nanocrystalline alloys in the power and electronic information are proposed. The major objective of this paper is to provide help for the material researchers in designing and developing of new Fe-based nanocrystalline alloy and other advanced functional materials.

Key words: nanocrystalline alloys; soft magnetic properties; corrosion resistance properties

Corresponding author: Ma Haijian, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical-Electrical and Vehicle Engineering, Weifang University, Weifang 261061, P. R. China, Tel: 0086-536-8785603, E-mail: hjma@wfu.edu.cn