

铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景

姚可夫 施凌翔 陈双琴 邵洋 陈娜 贾蓓丽

Research progress and application prospect of Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys

Yao Ke-Fu Shi Ling-Xiang Chen Shuang-Qin Shao Yang Chen Na Jia Ji-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 016101 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171473

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171473>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于逾渗理论的非晶合金屈服行为研究](#)

Yield behavior of amorphous alloy based on percolation theory

物理学报.2017, 66(18): 186101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.186101>

[金属玻璃流变的扩展弹性模型](#)

Extended elastic model for flow of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176102>

[非晶态合金与氢相互作用的研究进展](#)

Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen

物理学报.2017, 66(17): 176105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176105>

[纳米结构非晶合金材料研究进展](#)

Progress of nanostructured metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176110 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176110>

[不均匀性: 非晶合金的灵魂](#)

Heterogeneity: the soul of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176112 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176112>

## 综述

## 铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景\*

姚可夫<sup>†</sup> 施凌翔 陈双琴 邵洋 陈娜 贾蓊丽

(清华大学材料学院, 北京 100084)

(2017年6月28日收到; 2017年10月19日收到修改稿)

非晶合金通常是将熔融的金属快速冷却、通过抑制结晶而获得的原子呈长程无序排列的金属材料. 由于具有这种特殊结构, 铁基软磁非晶合金具有各向同性特征、很小的结构关联尺寸和磁各向异性常数, 因而具有很小的矫顽力  $H_c$ , 但可和晶态材料一样具有高的饱和磁感强度  $B_s$ . 优异的软磁性能促进了铁基软磁非晶合金的应用研究. 目前, 铁基软磁非晶/纳米晶合金带材已实现大规模工业化生产和应用, 成为重要的高性能软磁材料. 本文回顾了软磁非晶合金的发现和历程, 结合成分、结构、工艺对铁基非晶/纳米晶合金软磁性能的影响, 介绍了相关基础研究成果和工艺技术进步对铁基软磁非晶/纳米晶合金研发和工业化应用的重要贡献. 并根据结构、性能特征将铁基软磁非晶合金研发与应用分为三个阶段, 指出了目前铁基软磁非晶合金研发与应用中面临的挑战和发展方向.

关键词: 非晶合金, 软磁性能, 纳米晶合金

PACS: 61.43.Dq, 75.60.Ej, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.67.20171473

## 1 Fe基软磁非晶合金的问世

磁性材料是最重要的功能材料之一, 在现代科学技术和工业发展中、特别是电子技术发展中发挥着重要作用. 铁磁材料在未磁化时, 因其磁偶极子取向呈无序状态而使磁偶极子的矢量和为零, 宏观上不呈现磁性. 当施加外场后, 磁偶极子受外场作用而转向外场, 使材料内部磁偶极子呈现定向排列, 从而呈现宏观强磁性. 非晶合金因原子呈长程无序排列, 曾被认为不具有宏观磁性. 1960年, Gubanov<sup>[1]</sup>通过理论研究认为电子的能带结构主要由原子短程序决定, 即铁磁性是由相邻原子的交换耦合作用产生, 由此预测Fe基非晶合金具有铁磁性. 这为铁基非晶合金可能具有铁磁性提供了理论基础.

自1960年Duwez等<sup>[2]</sup>首次用合金熔体急冷方法制备出Au-Si非晶合金材料后, 1967年, Duwez等<sup>[3]</sup>又用急冷方法制备出了 $Fe_{80}P_{12.5}C_{7.5}$ 非晶合

金. 通过磁学性能测试, 发现 $Fe_{80}P_{12.5}C_{7.5}$ 非晶合金的饱和磁感应强度和矫顽力分别为6.8 kG (0.68 T) 和3 Oe (240 A/m), 证实了铁基非晶合金具有宏观磁性, 尽管矫顽力稍大, 但该铁基非晶合金仍为典型的软磁非晶合金材料. 这个结果不仅从实验上证实了Gubanov的理论分析结果, 也吸引了很多研究人员投入到Fe基软磁非晶合金材料的基础研究与应用研究中.

## 2 铁基软磁非晶合金发展历程

非晶合金是在快速冷却条件下, 通过抑制结晶并快速将合金熔体冷却凝固而获得的原子呈长程无序排列的固体材料. 但快速冷却时, 合金熔体冷却速率的可控性较差, 要使全部熔体的冷却速率一致, 即获得的非晶合金的冷却与凝固条件一致是很困难的. 为了解决这个问题, 1969年, Pond和Maddin<sup>[4]</sup>研制出一种可以制备出非晶合金薄条带

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2016YB0300500)和国家自然科学基金(批准号: 51571127)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: kfyao@tsinghua.edu.cn

的新技术——合金熔体旋淬技术. 这种技术将合金熔体直接喷射在旋转的铜轮上冷却, 实现了可连续制备非晶合金薄带, 并使薄带的冷却速率基本一致. 这种新技术不仅使非晶合金薄带的制备速度大幅加快, 从而显著提升了非晶合金材料的研发速度, 还大幅提高了所制备的非晶合金薄带的成分与结构均匀性. 这种技术的出现也为铁基非晶合金的发展带来了机遇. 由于铁基非晶合金具有优异的软磁性能, 同时还具有高硬度、高耐磨性能和优异的耐蚀性能等性能特征, 使其具有广阔的应用前景, 并受到了研究人员和企业界的高度关注. 因此, 合金熔体旋淬技术的出现引发了Fe基非晶合金材料基础研究与应用研究的第一个热潮, 并使Fe基软磁非晶合金研究得到了快速发展<sup>[5]</sup>.

在20世纪70年代, 基于合金熔体旋淬技术, 研究人员研发出了很多新型Fe基软磁非晶合金材料. 相继研发出了Fe-Ni-P-B, Fe-Ni-P-B-M, Fe-B, Fe-B-C, Fe-Si-B, Fe-Si-B-M系Fe基非晶合金<sup>[6-11]</sup>和Co基软磁非晶合金<sup>[12,13]</sup>, 发现它们多具有较好的软磁性能. 同时, 高质量、均匀、一致性好的非晶合金带材为促进了铁基软磁非晶合金相关基础科学问题的研究, 逐渐揭示了合金化元素和加工工艺对Fe基、Co基合金的非晶形成能力和磁学性能的影响规律. 首先, Simpson和Brambley<sup>[14]</sup>提出没有磁晶各向异性的非晶合金应具有很低的矫顽力, 早期沉积法制备的Co-P非晶合金的矫顽力很高不是其本征性能, 是成分不均匀性所致. 这一点很快就被Chi和Cargill<sup>[15]</sup>用试验方法予以证实. 另一个重要发现是非晶合金制备过程中引入的内应力会显著增大其矫顽力. 通过消除制备过程中产生的成分结构不均匀性和内应力, 可以显著降低软磁非晶合金的矫顽力. 如早期制备的FePC软磁非晶合金的矫顽力高达240 A/m便是与急冷过程中引入的高内应力有关, 这种高内应力导致了大的应力-磁致伸缩各向异性. 又如采用熔体旋淬技术制备的FeNiPB非晶合金条带的矫顽力约为8 A/m, 文献<sup>[6,16]</sup>通过采用适当的低温退火工艺来消除其内应力, 便可使该软磁非晶合金的矫顽力降低至约0.8 A/m. 实验结果充分证明了消除制备过程中引入的内应力可显著降低软磁非晶合金的矫顽力. 降低矫顽力可降低软磁非晶合金的磁滞损耗. 非晶合金因原子呈无序排列, 没有晶界阻碍磁畴壁的移动, 使Fe基非晶合金具有小的矫顽力, 因此磁滞损耗小; 同时, 原子的无序排列, 使Fe基非晶合金具

有较大的电阻率, 因此, 涡流损耗较小. 所以与传统的晶态软磁材料相比, Fe基软磁非晶合金具有更小的铁损(铁损主要为磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗构成). 随后的研究还发现, 采用合适的退火和磁场退火处理, 可使FeB系软磁非晶合金的矫顽力和铁损降低<sup>[17]</sup>. 研究表明, 铁基软磁非晶合金具有优异的软磁性能源于其原子呈长程无序排列的结构特征, 而成分、结构的均匀性及内应力等因素均对非晶合金软磁性能有重要影响. 通过工艺方法改善非晶合金结构均匀性和消除内应力可显著提高软磁非晶合金的磁学性能. 这些研究成果为Fe基软磁非晶合金的应用提供了理论依据.

1979年联信(Allied Signal)公司开发出可以生产较宽带材的平面流铸造技术<sup>[18]</sup>, 为连续稳定地生产成分结构均匀性和一致性好的Fe基非晶合金带材奠定了技术基础. 基于该技术, 1982年建成了软磁非晶合金带材连续生产企业, 开始生产在此前后注册命名的METGLAS系列Fe基、Co基和FeNi基系列非晶合金带材, 软磁非晶合金进入了产业化和商品化时代. 由于研发的METGLAS2605系列FeSiB系软磁非晶合金具有很好的综合软磁性能<sup>[19,20]</sup>(见表1), 被逐渐应用于变压器、电抗器、电磁屏蔽等众多电磁领域. 用其替代硅钢制造配电变压器铁芯可显著降低铁损, 空载损耗降低达70%以上, 节能效果显著, 性能十分诱人. 1984年, 美国四个变压器厂家在IEEE会议上展示了用非晶制造铁芯的实用非晶配电变压器, 从而将铁基软磁非晶合金的应用研发推向高潮. 在这期间, 美国主要致力于非晶合金带材的大规模生产和节能非晶配电变压器的推广应用, 主导了非晶变压器市场. 到1989年, 美国Allied Signal公司已经具有年产6万

表1 典型Fe基软磁非晶合金及性能<sup>[19,20]</sup>

Table 1. Typical soft magnetic amorphous alloys and their magnetic property<sup>[19,20]</sup>.

Alloys	Composition/at.%	$B_s/T$	$H_c/A \cdot m^{-1}$
2605	Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	1.6	6.37
2605SC	Fe <sub>81</sub> B <sub>13.5</sub> Si <sub>3.5</sub> C <sub>2</sub>	1.61	4.77
2605SA1/1 K101	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	1.56	2.40
2605S3	Fe <sub>79</sub> B <sub>16</sub> Si <sub>5</sub>	1.58	7.96
2605Co	Fe <sub>67</sub> Co <sub>18</sub> B <sub>14</sub> Si <sub>1</sub>	1.75	3.98
Amomet	Fe <sub>78</sub> B <sub>12</sub> Si <sub>10</sub>	1.56	4.77

吨非晶带材的生产能力,全世界约有100万台非晶配电变压器投入运行,所用铁基非晶带材几乎全部来源于该公司<sup>[21]</sup>.除美国之外,日本和德国在非晶合金应用开发方面也拥有自己的特色,重点是电子和电力电子元件,例如高级音响磁头、高频电源(含开关电源)用变压器、扼流圈、磁放大器等.但在1988年以前,铁基软磁非晶合金应用市场仍以美国为主导.

在晶态软磁材料中,高Fe元素含量的纯铁、硅钢等具有高的饱和磁感强度,但矫顽力稍大.而且,因磁晶各向异性的影响和晶界缺陷的影响,矫顽力与晶粒尺寸 $D$ 成反比(见图1)<sup>[22,23]</sup>.从图1可知,在晶粒尺寸大于约0.1  $\mu\text{m}$ 的范围内,随着晶粒尺寸减小,矫顽力随晶粒尺寸 $D$ 的倒数快速增加.因此传统晶态软磁合金,如典型的硅钢软磁合金常采用工艺方法来获得大的晶粒尺寸和择优取向、高斯织构([001](110))或立方织构([001](100))来优化软磁性能.而当晶粒尺寸减少至磁畴壁厚度尺寸量级时,由于磁晶各向异性的影响,矫顽力将非常大.非晶合金具有各向同性的特征,并具有很小的结构关联尺寸,即非晶合金的短中程序特征尺寸.软磁非晶合金的铁磁交换作用长度与合金系有关,Fe基非晶合金的交换作用长度一般为20—40 nm,Co基非晶合金的交换作用长度一般为5—10 nm<sup>[22,23]</sup>.因此,对于特征尺寸(短、中程序)只有几个原子长度的非晶合金,其结构关联尺寸 $D$ 远小于交换作用长度.根据随机各向异性模型,在铁磁交换作用长度范围内,磁各向异性被平均化和减小,使软磁非晶合金具有很小的磁各向异性常数,因而具有很小的矫顽力(图1)<sup>[22,23]</sup>.

实际上,若晶粒尺寸小至与非晶合金结构特征相近——原子间距尺寸相近的纳米尺度时,例如晶粒尺寸约为10 nm的铁基纳米晶合金,应具有与非晶合金相近的小的磁各向异性常数和矫顽力.但获得晶粒尺寸小于20 nm的铁基纳米晶合金材料却非常困难.1988年,Yoshizawa等<sup>[24]</sup>在FeSiB合金中添加少量Cu和Nb,开发出了 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 非晶合金,通过晶化退火获得了均匀析出、且弥散分布在非晶基体上的纳米尺度(10—15 nm)  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相,这种新型纳米晶/非晶合金的矫顽力低至0.53 A/m,具有很好的综合软磁性能.该合金被注册为FINEMET,而后又开发出了FINEMET系列非晶纳米晶合金.该类Fe

基非晶纳米晶软磁合金的特点是利用Cu元素微小尺度偏聚,在晶化温度之上退火时促进 $\alpha\text{-Fe}$ 形核析出.同时,利用Nb元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 相中固溶度极低且扩散慢的特点,抑制晶粒长大,从而在工艺上较容易获得大量纳米尺度(15—20 nm以下)的 $\alpha\text{-Fe}$ 相弥散析出分布在非晶基体上,即获得铁基纳米晶/非晶复相合金.并常简称为铁基软磁纳米晶合金.

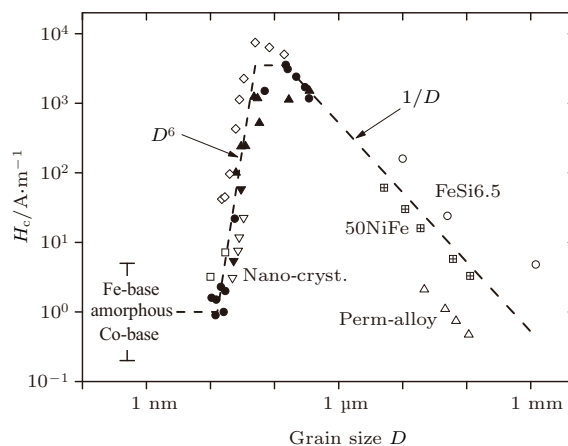


图1 软磁合金矫顽力与合金晶粒尺寸 $D$ (结构特征尺寸)的关系<sup>[23]</sup>

Fig. 1. The relationship between the coercivity and the grain size  $D$  (structural correlation length) of the soft magnetic alloys<sup>[23]</sup>.

Herzer<sup>[22,23]</sup>认为由非晶合金经热处理后析出的纳米级晶化相是随机分布的,因此晶化相的磁各向异性轴在晶粒尺寸内也是随机分布的,纳米晶合金具有与非晶态合金类似的由交换作用引起的随机分布的磁各向异性.交换作用长度 $L_0$ (或 $L_{ex}$ )为

$$L_0 = \varphi_0 \sqrt{A/|K_1|}, \quad (1)$$

其中, $A$ 是相邻原子的交换作用刚度系数, $K_1$ 是磁各向异性常数, $\varphi_0 = 1$ 是比例因子. $L_0$ 表征了一个最小尺度,当尺寸小于 $L_0$ 时,没有明显的外在磁化方向.因此,对于特征尺寸(短、中程序)只有几个原子长度的非晶合金和晶粒尺寸一般为10 nm左右的纳米晶合金,结构关联尺寸(晶粒尺寸) $D$ 都远小于交换作用长度.因此磁晶各向异性常数被平均化为 $\langle K \rangle$ ,即<sup>[22,23]</sup>

$$\langle K \rangle = |K_1| \cdot \chi^2 (D/L_0)^6, \quad (2)$$

式中 $\chi$ 为晶化体积分数, $D$ 为晶粒尺寸.

另外,Herzer认为如果假设磁化过程是自旋的一致转动过程,矫顽力 $H_c$ 和初始磁导率 $\mu_i$ 只与

( $K$ ) 有关, 其关系可以表达为:

$$H_c = \frac{P_c \langle K \rangle}{J_s} \approx \frac{P_c K_1 D^6}{J_s A^3}, \quad (3)$$

$$\mu_i = \frac{P_\mu J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle} \approx \frac{P_\mu J_s^2 A^3}{\mu_0 K_1^4 D^6}, \quad (4)$$

式中,  $P_c$  与  $P_\mu$  为常数,  $J_s$  为饱和磁化强度,  $\mu_0$  为真空磁导率.

因非晶、纳米晶合金的磁各向异性被平均化和减小, 故表现出优异的软磁性能. 此外, 在纳米晶粒生成过程中, 降低了合金的磁致伸缩系数, 从而降低了磁弹性能, 这也有利于降低磁各向异性, 从而优化软磁性能. 从 (3) 和 (4) 式可知, 纳米晶合金的矫顽力和初始磁导率分别和晶粒尺寸  $D$  的六次方成正比和成反比 [22,23]. 当退火获得的 Fe 基纳米晶-非晶软磁合金具有很小的晶粒尺寸时, 如 20 nm 以下时, 合金具有很低的矫顽力 [23-25] 和较高的磁导率. 因此, FINEMET 合金具有很低的矫顽力和高的导磁率 (图 1, (3) 和 (4) 式).

尽管 FINEMET 合金的饱和磁感应强度只有约 1.24 T, 低于常用的非晶合金和硅钢, 但这类合金的突出优点在于兼备了铁基非晶合金的高磁感强度和钴基非晶合金的高磁导率、低损耗, 并且是成本低廉的铁基合金 (见表 2). 因此铁基软磁纳米晶合金的发明是软磁非晶合金材料的一个突破性进展, 将铁基非晶态合金研发又推向了一个新高潮——即开启了软磁非晶 (/纳米晶) 合金研究与应用的第二个热潮. FINEMET 软磁纳米晶合金可以替代钴基非晶合金、晶态坡莫合金和铁氧体, 在高频电力电子和电子信息领域中获得了广泛应用, 达到减小体积、降低成本等目的. 在 FINEMET 软磁纳米晶合金问世后, 日立金属公司很快便实现了产业化, 并将相关产品推向市场. 1992 年, 德国 VAC 公司开始推出纳米晶合金替代钴基非晶合金, 尤其在网络接口设备上, 如 ISDN, 大量采用纳米晶磁芯制作接口变压器和数字滤波器件. 在此期间, 美国 Allied Signal 公司 (后被 Honeywell 公司兼并) 也加强了非晶合金在电力电子领域的推广应用, 先后推出了多个系列的铁芯制品 [21]. 但 FINEMET 的饱和磁感应强度毕竟仅有约 1.24 T, 为达到相同的磁通量, 与硅钢相比, 需要更大的尺寸. 因此, 有必要提高其饱和磁感强度.

合金的饱和磁感应强度取决于原子间的交换耦合作用, 因此通常和 Fe 元素含量成正比, 要提高合金体系的饱和磁感应强度就需相应提

高 Fe 元素含量. 1998 年, Suzuki 等 [26] 开发了高铁含量的 FeZrB 非晶纳米晶双相合金体系, 并注册为 NANOPERM 合金. 该合金的  $B_s$  远高于 FINEMET 合金 (见表 2). 但该合金的矫顽力比 FINEMET 合金稍高, 有效磁导率比 FINEMET 合金稍低. 而且不能在空气中制备, 因此难以低成本工业化应用. 随后, Willard 等 [27] 在该体系中加入 Co, 开发出 FeCoMBCu ( $M = \text{Zr, Nb, Hf}$ ) (如  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ ) 纳米晶合金, 并注册为 HITPERM. 该合金具有很高的居里温度, 经过合适的热处理, 可获得在非晶基体上均匀分布着细小纳米颗粒的非晶纳米晶双相组织. 该纳米晶合金也具有较高的饱和磁感应强度, 但矫顽力稍高 (见表 2), 且大量使用 Co 使该合金成本较高.

目前, 已在工程中大量应用的非晶合金仍然是用于制造变电变压器铁芯的 FeSiB 铁基软磁非晶合金 [21], 在我国的牌号是 1K101, 对应的国外牌号是 METGLAS 2605SA1 合金, 其饱和磁感强度也仅为 1.56 T, 远低于硅钢 (见表 1、表 2). 若能进一步提高铁基非晶合金的饱和磁感强度, 将可减小铁芯尺寸、提高工作磁感强度、降低铁损等, 意义重大. 因此, 提高铁基软磁非晶合金的饱和磁感强度很有必要. 但提高磁感应强度  $B_s$ , 就需要提高铁磁性元素 Fe 的含量, 而提高 Fe 含量, 便需要减少非晶化元素 B, Si 等元素含量, 这会使合金的非晶形成能力降低, 从而使非晶合金制备难度增加. 此外, 加入一些元素时还需要考虑工业化规模生产时的可行性, 因为工业化生产是在大气条件下进行的. 因此, 需要仔细进行合金设计研究. 2006 年, Ogawa 等 [28] 发明了一种商品名为 HB1 的铁基非晶合金  $\text{Fe}_{81.7}\text{Si}_2\text{B}_{16}\text{C}_{0.3}$  和  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{14}\text{C}_2$ ,  $B_s$  分别达 1.64 T 和 1.67 T. 研究发现, 相比饱和磁感应强度为 1.56 T 的 1K101 非晶合金, 这种高  $B_s$  非晶合金在 50 Hz, 1.4 T 工作磁感条件下的损耗值降低了 15%. 即具有更高  $B_s$  的 HB1 非晶合金在相同的工作条件下的损耗更低 [29]. 这一研究结果引起了国内外同行的高度重视. 尽管在工业化中仍存在不少问题, 但这表明在不添加 Co 等贵金属元素的条件下, 仍可进一步提高铁基软磁非晶合金的饱和磁感强度. 2009 年, Makino 等 [30,31] 开发出了 Fe-Si-B-P-Cu 体系, 该体系在纳米晶化后具有高达约 1.9 T 的饱和磁感应强度, 可与硅钢相媲美, 而且该合金具有高磁导率和较小的矫顽力, 因此非常

有吸引力. 该铁基软磁非晶/纳米晶合金体系被注册为NANOMET. 但该合金非晶形成能力低, 纳米晶化过程要求非常严格, 至今仍难商业化. 尽管如此, HB1和NANOMET的出现极大地鼓励了研究人员<sup>[32]</sup>, 引起了铁基软磁非晶合金的第三次研究热潮, 即导致了高 $B_s$ 铁基软磁非晶/纳米晶合金的研究热潮. 在这一仍在进行中的研究热潮中, 我国学者都积极参与其中, 取得了不少重要进展.

2011年, Lü等<sup>[33]</sup>通过微量添加Cu元素同时提高了 $Fe_{76-x}C_7Si_{3.3}B_5P_{8.7}Cu_x$ 合金的非晶形成能力和饱和磁感应强度, 当含0.7% Cu时, 非晶合金的饱和磁化强度达1.61 T. 而纳米晶化后, 饱和磁感应强度进一步提高到1.79 T, 矫

顽力为11 A/m. 同年, 我们课题组<sup>[34]</sup>通过提高Fe含量, 结合合金熔体提纯方法, 开发出 $Fe_{81}Mo_1P_{7.5}C_{5.5}B_2Si_3$ 非晶合金, 饱和磁感应强度达1.64 T. Shen等<sup>[35]</sup>在 $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$ 块体非晶软磁合金的基础上, 提高Fe含量, 降低Si含量, 制备出 $Fe_{80}Si_5B_{10}P_5$ 块体非晶软磁合金, 使饱和磁感应强度提高到1.6 T. 2015年, Wang等<sup>[36]</sup>, 将Fe-P-C-B-Si体系的Fe含量提高到83 at%, 同时通过调节类金属P, B, Si的含量, 制备出一系列高饱和磁感应强度的非晶软磁合金, 饱和磁感应强度达到1.61—1.68 T, 矫顽力仅为2.4—4 A/m, 磁导率为6000—10000.

表2 典型Fe基软磁纳米晶合金及性能<sup>[24,26,27,30,31]</sup>

Table 2. Typical soft magnetic nanocrystalline alloys and their magnetic property<sup>[24,26,27,30,31]</sup>.

Alloys	Composition/at.%	$B_s/T$	$H_c/A \cdot m^{-1}$	$\mu_e/1 \text{ kHz}$
Finemet	$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$	1.24	0.53	100000
Nanoperm	$Fe_{91}Zr_7B_2$	1.70	7.2	14000
Nanoperm	$Fe_{87}Zr_7B_5Cu_1$	1.55	3.5	20000
Hitperm	$Fe_{44}Co_{44}Zr_7B_4Cu_1$	1.61	10.0	1800
Nanomet	$Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$	1.88	7	25000
Nanomet	$Fe_{84.3}Si_4B_8P_3Cu_{0.7}$	1.92	10.0	16000
Silicon Steel	Fe-3.5 wt%Si	1.97	41	770

纳米晶化已被证明是提高铁基非晶合金饱和磁感强度和降低矫顽力的有效方法. 2011年, Ohta和Yoshizawa<sup>[37]</sup>综述了铁基非晶合金纳米晶化研究进展, 指出经过纳米晶化退火,  $Fe_{84-x-y}Cu_xNb_ySi_4B_{12}$  ( $x = 0-1.4, y = 0-2.5$ )合金的中 $Fe_{82}Cu_1Nb_1Si_4B_{12}$ 的饱和磁化强度 $B_s$ 达到1.78 T, 矫顽力 $H_c$ 只有3.2 A/m, 不同条件下的铁损分别为(W/kg):  $P_{15/50} = 0.20, P_{10/400} = 1.3, P_{10/1000} = 4.4$ . 其原因被认为是加入的少量Nb阻止了纳米晶粒长大, 同时使饱和磁感应强度不降低, 退火后纳米晶粒的尺寸仅为15 nm. 随后, Shen课题组<sup>[38,39]</sup>报道通过添加P元素, 提高了 $Fe_{83.3}Si_4Cu_{0.7}B_{12-x}P_x$ 纳米晶合金的软磁性能, 其中,  $Fe_{83.3}Si_4Cu_{0.7}B_6P_6$ 纳米晶合金表现出优异的软磁性能,  $B_s$ 达1.77 T,  $H_c$ 为4.2 A/m, 磁导率为11600. 而添加微量铜元素可提高 $Fe_{84-x}Si_4B_8P_4Cu_x$  ( $x = 0, 0.75, 1.0,$

1.25, 1.5)软磁纳米晶合金的饱和磁化强度, 当含1.25%Cu时软磁性能最优,  $B_s$ 达到1.83 T,  $H_c$ 为2.1 A/m, 磁导率为31600, 不同条件下的铁损分别为(W/kg):  $P_{10/400} = 4.60, P_{10/1000} = 13.5$ . 2015年, Xiang等<sup>[40]</sup>报道了饱和磁化强度达1.73 T的 $Fe_{82}Si_4B_{10}P_2Cu_1Nb_1$ 合金, 它的矫顽力为4.5 A/m, 磁导率为23000. 日本东北大学的Sharma等<sup>[41]</sup>开发出饱和磁化强度达到1.85 T、矫顽力为6 A/m的 $Fe_{85}Si_2B_8P_4Cu_1$ 合金. 2016年, 日本国立材料研究所的Jafari等<sup>[42]</sup>开发出具有优异磁性能的 $Fe_{84.3}Si_4B_8P_3Cu_{0.7}$ 合金, 饱和磁化强度达1.76 T. 2017年, 研究人员还发现<sup>[43]</sup>, 不加Cu的条件下, 也同样可以通过控制晶化获得纳米晶组织, 改善磁学性能.

综上所述, 在最近几年内, 高饱和磁感强度铁基软磁非晶/纳米晶合金研究中取得了一系列很重要的进展, 而我国学者已成为高饱和磁感强度铁基

软磁非晶/纳米晶合金研究中的重要力量, 已取得多项重要成果<sup>[33-36,38,39,41,44,45]</sup>. 随着我国研究队伍的不断壮大, 投入不断增加, 相信我国将会取得更多突破性进展.

我国铁基软磁非晶合金研发与应用研究始于1976年, 走了一条独立自主的道路<sup>[21]</sup>. 安泰科技股份有限公司历经40余载, 先后突破了非晶带材在线自动卷取等技术, 形成了带材连续生产的多个核心技术, 先后建成了百吨级铁基非晶带材生产线、千吨级铁基非晶带材生产线、万吨级铁基非晶带材生产线, 稳定生产带材宽度已可达340 mm. 特别是2015年开始, 我国非晶合金带材产量显著增加. 当年国内非晶带材销量9.4万吨: 其中安泰科技约3万吨, 青岛云路约1.8万吨, 其他国产厂家共计约6000吨, 日立金属株式会社在华销售量约4万吨. 2015年国产带材销量首次占50%以上. 2016年, 中国非晶带材产能约14万吨以上, 实际产量约11.3万吨, 首次超过10万吨. 2016国内有5家企业年产能达到万吨, 其中安泰科技股份有限公司作为国内最大的非晶带材生产商, 产能已接近8万吨. 2016年, 安泰、云路等企业实际产量均达到或接近3万吨. 我国已成为国际铁基软磁非晶/纳米晶合金带材生产和相关产品制造大国.

目前, 软磁非晶/纳米晶合金材料已被大量应用于配电变压器、互感器、电抗器等器件, 应用领域涉及电力电源、开关电源、仪器仪表、车载电子、工矿/石油、太阳能等领域. 特别是在我国, 上述各领域对软磁非晶/纳米晶铁芯的需求量仍在不断增加. 此外, 我国正在针对市场需求, 开发专用软磁非晶/纳米晶合金材料, 进一步拓展应用领域. 同时, 还瞄准高频高效节能电机等高端产品, 开发高性能软磁非晶/纳米晶合金材料和相关产品加工制造核心技术, 满足市场和高技术领域发展的需求.

### 3 铁磁非晶/纳米晶合金面临的挑战和研发方向

虽然铁基软磁非晶/纳米晶合金具有矫顽力低、有效磁导率高、铁损低等优点, 与传统软磁材料相比, 在众多应用中具有明显的优势, 但仍存在很多挑战, 需要深入开展研究, 以满足工业领域和高新技术发展的要求. 目前铁基软磁非晶/纳米晶合金研发和应用面临的主要挑战及研发方向有以下几个方面.

1) 非晶合金的脆性问题. 铁基软磁非晶合金、特别是纳米晶合金存在延性低、脆性大的问题, 需要深入研究影响其延性的因素, 探索提升延性的方法, 保证使用安全.

2) 饱和磁感强度 $B_s$ 仍偏低, 综合磁学性能仍有待进一步提升. 目前, 大量使用的Fe基软磁非晶合金的饱和磁感强度 $B_s$ 仍明显低于硅钢, 仍有进一步提升的必要. 目前已出现一些具有较高 $B_s$ 的Fe基软磁非晶合金体系, 但仍存在热处理工艺复杂等问题. 需要进一步研究新工艺或工艺性更好的合金, 使合金具有高饱和磁感强度、低的矫顽力和高的磁导率, 即获得具有优异综合软磁性能的铁基软磁非晶合金或非晶/纳米晶合金.

3) 缺乏高效的非晶合金加工技术. 非晶合金/纳米晶合金因硬度高、较脆, 加工较困难, 加工效率不高. 需要深入研究影响软磁非晶/纳米晶合金加工性能的因素, 探索提高加工效率和保证加工质量的技术方法.

4) 开发满足不同需求的软磁非晶/纳米晶合金体系. 不同工业产品对软磁非晶合金磁学性能的要求存在很大差异, 需要针对不同应用领域、不同产品, 开发满足不同产品需要的多种软磁非晶/纳米晶合金体系.

## 4 结 论

铁基软磁非晶合金因其原子呈长程无序排列的结构特征, 使其具有较小的结构关联尺寸、很小的磁各向异性, 因而具有很小的矫顽力, 是性能优异的软磁合金材料. 本文综述了铁基非晶/纳米晶合金的发展历程, 指出了合金成分、结构和工艺对铁基软磁非晶合金和非晶/纳米晶合金性能的显著影响. 并将铁基非晶纳米晶合金研发与应用归纳为三个阶段: 1969年—1987年为第一阶段, 即软磁非晶合金研发与应用阶段; 1988年—2006年为第二阶段, 即铁基软磁纳米晶合金研发与应用阶段; 第三阶段为2007年至今, 即高 $B_s$ 软磁非晶合金和软磁纳米晶合金研发与应用阶段. 从非晶/纳米晶合金研发与应用历程可知, 结构关联的基础研究和新技术研发对软磁非晶/纳米晶合金材料研发与工业化应用十分重要, 贡献巨大. 最后, 根据已有研究结果和应用需求, 指出了铁基软磁非晶/纳米晶合金研发与应用面临的主要挑战以及发展方向.

## 参考文献

- [1] Gubanov A I 1960 *Soviet Physics-Solid State* **30** 275
- [2] Klement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
- [3] Duwez P, Lin S C H 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 4096
- [4] Pond R, Maddin R 1969 *Trans. TMS-AIME* **245** 2475
- [5] Hasegawa R, O' Handley R C 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 1551
- [6] Luborsky F E, Becker J J, McCarry R O 1975 *IEEE Trans. Magn. Mag.* **11** 1644
- [7] Hasegawa R, O' Handley R C, Tanner L E, Ray R, Kavesh S 1976 *Appl. Phys. Lett.* **29** 219
- [8] Hasegawa R, Narasimhan M C, DeCristofaro N 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1712
- [9] Hasegawa R, Ray R 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 4178
- [10] Luborsky F E, Walter J L 1980 *US Patent* 4 217 135
- [11] Hatta S, Egami T, Graham C D 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 113
- [12] Sherwood R C, Gyorgy E M, Chen H S, Ferris S D, Norman G, Leamy H J 1975 *AIP Conf. Proc.* **24** 745
- [13] O'Handley R C, Mendelson L I, Nesbitt E A 1976 *IEEE Trans. Magn. Mag.* **12** 942
- [14] Simpson A W, Brambley D R 1971 *Phys. Status Solidi* **43** 291
- [15] Chi G C, Cargill G S 1976 *Mater. Sci. Eng.* **23** 155
- [16] Hasegawa R, Chien C L 1976 *Solid State Commun.* **18** 913
- [17] Fujimori H, Yoshimoto H, Masumoto T, Mitera T 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 189
- [18] Narasimhan M C 1979 *US Patent* 4 142 571
- [19] Luborsky F E, Walter J L 1980 *US Patent* 4 217 135
- [20] DeCristofaro N J, Freilich A, Nathasingh D M 1980 *US Patent* 4 219 355
- [21] Zhou S X, Lu Z C, Chen J C 2002 *Physics* **31** 430 (in Chinese) [周少雄, 卢志超, 陈金昌 2002 物理 **31** 430]
- [22] Herzer G 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **294** 99
- [23] Herzer G 2013 *Acta Mater.* **61** 718
- [24] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 6044
- [25] Hono K, Ping D, Ohnuma M, Onodera H 1999 *Acta Mater.* **47** 997
- [26] Suzuki K, Makino A, Inoue A, Masumoto T 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6232
- [27] Willard M A, Laughlin D E, McHenry M E, Thoma D, Sickafus K, Cross J O, Harris V 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6773
- [28] Ogawa Y, Naoe M, Yoshizawa Y, Hasegawa R 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **304** e675
- [29] Makino A, Kubota T, Chang C, Makabe M, Inoue A 2007 *Mater. Trans.* **48** 3024
- [30] Makino A, Men H, Kubota T, Yubuta K, Inoue A 2009 *Mater. Trans.* **50** 204
- [31] Makino A, Men H, Kubota T, Yubuta K, Inoue A 2009 *IEEE Trans. Magn.* **45** 4302
- [32] Matsuura M, Nishijima M, Takenaka K, Takeuchi A, Ofuchi H, Makino A 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 17A324
- [33] Gao J E, Li H X, Jiao Z B, Wu Y, Chen Y H, Yu T, Lü Z P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 052504
- [34] Liu F J, Yao K F, Ding H Y 2011 *Intermetallics* **19** 1674
- [35] Zhang J, Chang C, Wang A, Shen B 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 1443
- [36] Wang A, Zhao C, Men H, He A, Chang C, Wang X 2015 *J. Alloy. Compd.* **630** 209
- [37] Ohta M, Yoshizawa Y 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 064004
- [38] Kong F, Men H, Liu T, Shen B 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A311
- [39] Fan X, Men H, Ma A, Shen B 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **326** 22
- [40] Xiang Z, Wang A, Zhao C, Men H, Wang X, Chang C 2015 *J. Alloy. Compd.* **622** 1000
- [41] Sharma P, Zhang X, Zhang Y, Makino A 2015 *Scripta Mater.* **95** 3
- [42] Jafari S, Beitollahi A, Yekta B E, Ohkubo T, Budinsky V, Marsilius M, Herzer G, Hono K 2016 *J. Alloy. Compd.* **674** 136
- [43] Suzuki K, Parsons R, Zang B, Onodera K, Kishimoto H, Kato A 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 012407
- [44] Li J F, Liu X, Zhao S F, Ding H Y, Yao K F 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **386** 107
- [45] Li J F, Shao Y, Liu X, Yao K F 2015 *Sci. Bull.* **60** 396



## REVIEW

# Research progress and application prospect of Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys\*

Yao Ke-Fu<sup>†</sup> Shi Ling-Xiang Chen Shuang-Qin Shao Yang Chen Na Jia Ji-Li*(School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

(Received 28 June 2017; revised manuscript received 19 October 2017)

**Abstract**

Amorphous alloy is a kind of metallic materials prepared by rapidly cooling the alloy melt through hindering crystallization in cooling process. Due to the unique structure of atomic random packing, Fe-based amorphous alloys exhibit not only structural and property isotropy, but also small structural correlation length, small magnetic anisotropic constant, and then small coercivity  $H_c$ . Like crystalline Fe-based alloys, Fe-based amorphous alloys also possess high saturation induction  $B_s$ . As a result, research on engineering applications of Fe-based amorphous alloys has been promoted by their excellent soft magnetic properties. Now Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys have been produced and applied to various areas on a large scale. Here in this paper, the processes of discovery, development and application of Fe-based soft magnetic amorphous alloys are reviewed, and the effects of chemical composition, structure and preparation technology on the soft magnetic properties are introduced and discussed. The obtained theoretic results and the technological innovation show that the great contributions have been made to the development and application of Fe-based soft magnetic amorphous/crystalline alloys. Based on the progress of structure and soft magnetic property and our understanding, the development process of the fundamental research and the application progress of Fe-based soft magnetic amorphous alloys could be divided into three periods. In addition, the present challenge topics in their researches and applications are proposed.

**Keywords:** amorphous alloys, soft magnetic property, nanocrystalline alloys**PACS:** 61.43.Dq, 75.60.Ej, 81.07.Bc**DOI:** [10.7498/aps.67.20171473](https://doi.org/10.7498/aps.67.20171473)

---

\* Project supported by the State Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YB0300500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51571127).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [kfyao@tsinghua.edu.cn](mailto:kfyao@tsinghua.edu.cn)