

超微晶软磁合金的磁性和结构¹⁾

杨 国 斌

(北京科技大学材料科学与工程系,北京 100083)

摘要 简要介绍了新型超微晶(纳米晶)软磁合金 Finemet 的发展现状及应用,介绍了非晶态合金的晶化概念以及微晶析出对非晶态合金磁性的影响,分析了 Finemet 的性能和结构的关系,并探索了 Finemet 优异软磁特性的根源。

关键词 纳米晶,非晶态合金,晶化

Abstract In this paper a brief introduction of the development situation and applications of the new nanocrystalline soft magnetic alloys (Finemet) is presented. The concept of crystallisation in amorphous alloys and the effect of crystalline precipitates on magnetic properties of amorphous alloys are described. The relation between the properties and structures of the Finemet have been studied and the origin of excellent soft magnetic properties is probed.

Key words nanocrystalline, amorphous alloys, crystallisation

超微晶软磁合金,又称为纳米晶软磁合金,是新近开发出来的新型软磁材料,下面简要介绍该合金的发展现状、应用、结构及性能。

1 纳米晶软磁合金的发展现状

超微晶软磁合金是纳米材料家族的新成员。这类材料中的一个有代表性的合金称为 Finemet,它是由日本日立金属公司吉泽克仁^[1]等于1988年首先研制成功的。Finemet的典型成分是 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$,具有优异的软磁性能、高的饱和磁化强度、高的初始磁导率、低矫顽力及低损耗,此外还具有生产工艺简单、价格便宜、温度稳定性较好等优点。在软磁材料发展史上,从来没有一种甚至一类软磁材料能全面地或基本上满足软磁材料的全部要求,作为系列的纳米晶软磁材料配合以不同的热处理方法基本满足不同场合下对软磁材料的使用要求。它具有性能、工艺以及价格等全面的综合优势。正因为如此,此类合金一问世,便得到迅

速的发展与应用。在1988年 Finemet 发明的当年,日立公司就生产出5000万日元的纳米软磁产品。这类合金作为传统的一些晶态软磁、软磁铁氧体及非晶合金的代用品获得广泛应用,例如各类中高频变压器、大功率铁芯、传感器、扼流圈、互感器等。在1993年日立公司的纳米晶软磁铁芯的产量已同非晶铁芯的产量相当,即达到年产近180万只纳米晶铁芯,该公司计划在1995年生产数百吨纳米晶带材。

我国材料科学工作者在这个领域的工作也卓有成效。自1989年研制这类合金以来,经过四年的努力,在1993年末冶金系统已生产出15t纳米晶带材,批量生产宽度可达60mm,获得实际应用。例如,漏电保护装置的零序互感器、开关电源主功率变换器、高压隔离脉冲变压器、特殊电感器、滤波电感元件、弱磁传感器、BL传感器模块、霍尔电流传感器集束磁芯等,

1) 1994年5月10日收到。

特别是用于中高频大功率的 CD 型变压器铁芯 (工作频率 10—100kHz, 输出功率达 0.5—20kW) 的研制成功, 对发展我国的电力电子技术起到有力的推动作用。这类纳米晶铁芯可广泛用于“逆变式”电焊机、逆变式等离子切割机、装甲车用逆变电源、舰艇用直流电源、超声波粉碎机电源、不停电电源、X 光机电源等, 使用纳米晶软磁芯后, 可使电源充分显示铁芯体积小、输出功率大、温升低和效率高的优点。总之, 由于该合金具有综合的优异性能, 改变了包括非晶软磁在内的以往各类软磁材料的磁导率、高频损耗与饱和磁感强度相矛盾, 以及磁性与成本相矛盾的状况, 具有十分广泛的应用前景。我国在纳米软磁领域的理论研究工作也取得若干项有创见的研究成果, 先后召开过全国首届“纳米固体材料及物理研讨会”和“全国纳米磁性材料和物理学术讨论会”, 国家自然科学基金及国家科学技术委员会“八五”攻关项目均纳入超微晶软磁合金的研究内容。

一个新材料自问世以来在如此短时间获得这样广泛应用是个不多见的, 当然它是沾了非晶技术发展的光。一类新材料具有如此强有力的应用工程背景, 正是它具有生命力的标志。

2 纳米晶软磁合金的磁特性

对软磁合金在性能上的要求是多方面的和综合的, 要求有高饱和磁感应强度 B_s , 高初始磁导率 μ_0 , 高的最大磁导率 μ_m , 低矫顽力 H_c , 有时还要求高矩形比 B_r/B_s 和低剩磁 B_r , 大的脉冲磁导率 μ_p 。软磁材料还要求优异的动态磁特性, 如高的有效磁导率 μ_e , 低损耗 P 等。

从纳米软磁与其他几类软磁磁特性对比表中可以看出, 其他各类软磁都是在一两项性能方面具有优势, 例如 Co 基非晶的优势在于高磁导率与低损耗, 铁基非晶的优势在于高 B_s , 超坡莫的优势在于高初始磁导率, 硅钢的优势在于高 B_s 及价廉, 铁氧体的优势在于低的高频损耗。而纳米软磁则具有多方面的综合优势, 这一突出优点与特点是软磁材料中仅有的。它的问世立即受到人们的青睐。

从表 1 的合金成分中不难看出, 纳米晶具有高 B_s , 是因合金中 Fe 含量达 70% 造成, 而它的高磁导率则是基于该合金系具有低的饱和磁致伸缩系数 λ_s 和低的有效磁各向异性常数 $\langle K \rangle$ 造成。大家知道磁导率是组织敏感参量, 它

表 1 典型纳米晶软磁与其他软磁的磁特性比较*

材 料	带厚 (μm)	B_s (T)	B_r/B_s (%)	H_c (A/m)	$\mu_e(10^4)$			P (kW/m^2)	λ_s (10^6)	T_g (K)	
					1kHz	10kHz	100kHz				
N	FT1	18	1.24	54	0.53	10	—	—	280	+2.1	843
	FT2	18	1.18	58	1.1	7.5	—	—	280	~0	843
	FT-1H	20	1.35	90	0.8	0.5	—	—	950	+2.3	843
	FT-1M	20	1.35	60	1.3	7.0	5.0	1.6	350	+2.3	843
	FT-1L	20	1.35	7	1.6	2.2	2.2	1.5	310	+2.3	843
A	A1	20	1.41	16	6.9	0.6	0.6	0.58	460	+20	631
	A2	18	0.53	50	0.32	8.0	5.0	1.5	300	~0	453
C	MnZn 铁氧体	—	0.43	28	6.4	—	1.0	0.95	500	—	393
	6.5% Si-Fe	300	1.8	—	9.6	0.24	1.0	—	—	0	
	1J ₈₅ (国标)	20	0.7	75	2.4	0.7			900	0	

* N 为纳米晶; A 为非晶; C 为晶态; FT 为 Finemet; H 为纵磁场热处理; L 为横磁场热处理; M 为急冷, $P = 100\text{kHz}$, 0.2T 条件测铁损; FT1 为 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_3$ 纳米晶; FT2 为 $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_3$ 纳米晶; A1 为 $(\text{FeCr})_{99.5}(\text{SiB})_{0.5}$ 非晶; A2 为 $(\text{CoFeMn})_{72}(\text{SiBM}')_{28}$ 非晶, 其中 M' 为其他一种或几种金属元素; λ_s 为饱和磁致伸缩系数。

对于组织结构变化及外界因素如温度、应力等影响异常敏感，例如把热处理后的高初始磁导率的铁芯自 1m 的高度自由摔落在硬的地面上，初始磁导率就会成倍地衰减下来，材料科学工作者都知道控制磁导率是异常精细的工作。除开工艺因素之外，从磁学的角度看主要是选定成分和使 λ_s 与 $\langle K \rangle$ 同时趋近于零这三条控制手段。有关的纳米晶软磁的 $\langle K \rangle$ 与磁导率关系将在下边阐明。这里先分析一下对纳米软磁 λ_s 的影响因素及控制问题。

研究表明，纳米晶软磁合金的 λ_s 随成分及热处理工艺而变化。图 1 为纳米晶合金的 λ_s 及动态磁导率 μ_s 在 450°C 下退火随退火时间变化情况。可以看出 λ_s 随退火时间而下降，而纳米晶粒尺寸变化不大，大体在晶化相所占比例为 20% 时 λ_s 接近零。

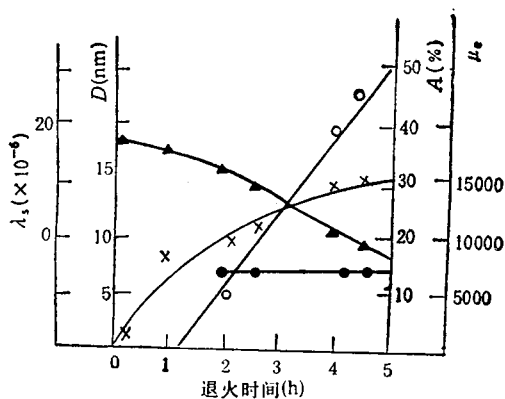


图 1 450°C 退火时间对 $Fe_{77.7}Cu_1Nb_3Si_{13.2}B_{5.1}$ 合金微晶结构和磁性的影响 (μ_s 是在 1kHz 条件下测试的) λ_s (\blacktriangle); μ_s (\times); A 为晶化相所占比率 (\circ); D 为晶粒尺寸 (\bullet)

Finemet 合金中 Cu 与 Nb 的加入对改善磁性是非常重要的，这可以从图 2 与图 3^[2] 中 Cu, Nb 含量与磁参量的关系中明显看出。

现在纳米软磁合金已发展成合金系列。若从 Finemet 合金中元素各自的作用来分的话，可分为四组铁磁元素。Fe, Co, Ni 是构成磁性材料的基本元素，其中 Fe 最廉价，而且 B_s 也高；Fe 中加入 Ni 可以降低 λ_s ，改善耐腐蚀性和制带工艺，但不可多加，大于 5% 则 B_s 下降太大；Co 的加入可使 B_s 提高，已发展成为高 B_s

物理

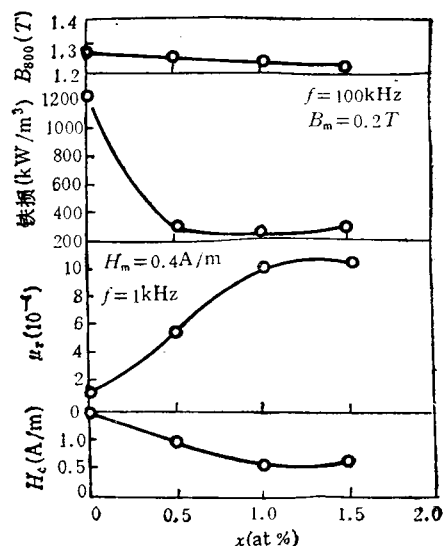


图 2 $Fe_{74.5-x}Cu_xNb_3Si_{13.5}B$ 合金最佳温度热处理时 Cu 含量与磁性的关系

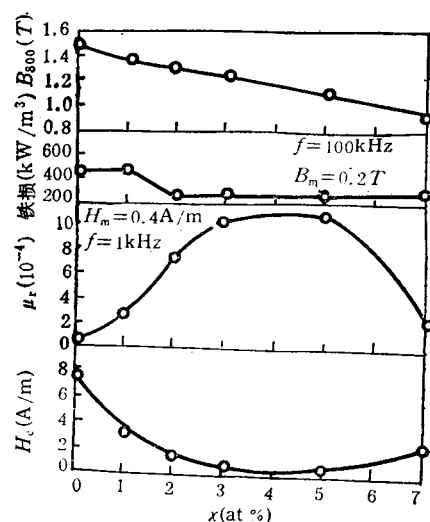


图 3 $Fe_{76.5-x}Cu_xNb_3Si_{13.5}B$ 合金最佳温度热处理时 Nb 含量与磁性的关系

系列的纳米晶软磁系列，但 Co 的加入量不可超过 Fe 的 30%；Nb 的加入，可以改善合金的磁性，可以降低 λ_s ，提高合金晶化温度等。代 Nb 的元素可从周期表中的 IVB 族 (Ti, Zr, Hf)、VB 族 (V, Nb, Ta)，VIB 族 (Cr, Mo, W) 等寻找。其中 Zr, Mo, W, Cr, V 等元素已成功地加入 Finemet 合金系列中。Cu 的加入作用除改善磁性外，还可以阻碍 α -Fe 晶核的长大。代 Cu 元素可从周期表 IB 族元素和 Pt 系贵金

属元素中寻找,如 Ga, Al, Zn, Sn 等。但目前尚未找到优于 Cu 的代用元素。Si, B 为类金属元素,将它加入是为了易于形成非晶态合金,其代用元素有 C, P, Ge, As, Se, Sb, Te, Bi 等,除 Ge 可以提高 B_s 外,其他元素的加入均使 B_s 值下降。

如果把 Finemet 合金按磁特性分的话,可以分为如下几个类型:高 B_s 型 ($B_s = 1.6-1.7T$, 如 FeZrB 系),高磁导率与低损耗型,矩形磁滞回线型,恒导磁型等。这几乎包含了各种类型的软磁合金。

3 纳米软磁合金的组织结构

纳米晶的组织结构与其制备工艺密切相关,获取纳米晶有多种工艺途径。本文只讨论由非晶晶化法获得的 Finemet 型纳米晶的组织结构问题。

Finemet 合金先用急冷法制备成非晶,而后在略高于晶化温度下进行退火处理,使发生晶化,形成晶粒尺寸约为 10—20nm 的 α -Fe(Si) 单一固溶体相。这样形成的新的结构与以往非晶晶化产生的任何其他结构都不一样。通常 FeSiB 系非晶合金在晶化后,晶粒尺寸要大得多,约为 0.1—1 μ m,而且要析出 α -Fe, 及 Fe_2B 相,不能形成单一的结构。下边就探讨一下纳米结构是怎样形成的,形成过程中有哪些影响因素以及纳米晶结构的稳定性如何等。

纳米软磁 Finemet 合金结构是一种 α -Fe(Si)固溶体或 bccFe 相的纳米晶粒和非晶界面相所组成。这个结构的形成过程的核心问题是纳米晶的形核与长大过程。大量研究表明, Cu, Nb 元素是 Finemet 纳米晶形成的关键元素。在非晶晶化过程中,由于 Cu 在 Fe 中的固溶度很小,故在退火过程中的较低温度下, Cu 与 Fe 趋于分离形成富 Cu 区富 Nb 区和富 Fe 区。由于富 Fe 区的 α -Fe(Si) 相的晶化温度低,因而优先形核,而环绕 α -Fe(Si) 固溶体晶粒周围的富 Cu 区和富 Nb 区由于它们的晶化

温度高难于晶化,从而阻碍了 α -Fe(Si) 固溶体晶粒的长大,这就使得具有均匀细小纳米晶结构有较好的热稳定性。Cu 的加入使得 α -Fe(Si) 固溶体晶化温度大为降低,这就避免在退火中 α -Fe(Si) 晶体与 Fe-B 化合物晶体同时析出。这一 α -Fe(Si) 晶化过程反复在 FeCuNbSiB 系非晶的各处进行,最终形成纳米晶软磁结构,如图 4^[3] 所示。

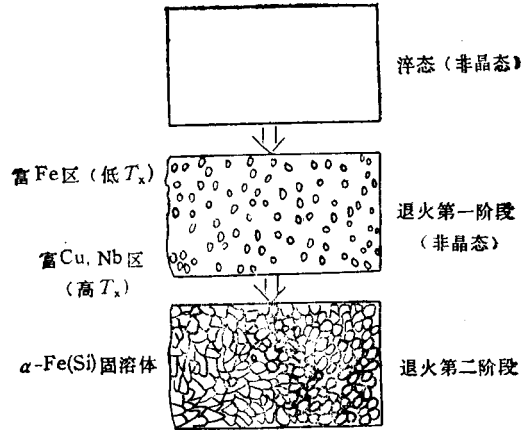


图 4 Fe Cu Nb Si B 系合金晶化过程示意图

Koster 研究了 FeCuNbSiB 系非晶晶化动力学,认为 α -Fe(Si) 固溶体晶粒长大为 Nb 扩散控制过程^[4].在 FeCuNiSiB 系非晶中, Nb 的原子尺寸最大,而且在非晶中的扩散跃迁机制为原子的协同运动方式,即运动过程涉及的原子较多,扩散较为缓慢,因而使 α -Fe(Si) 固溶体晶粒长大速度较低,保持细小晶粒尺寸.由于 α -Fe(Si) 晶体自非晶中析出,则在非晶中发生 Nb, B 富集^[5].如果把富集的 Nb, B 原子团看作是相变中的第二相,则 Nb-B 原子团将对界面迁移产生钉扎作用,从而起到阻止晶粒进一步长大的作用。

4 纳米软磁合金优异磁性探源

材料的组织结构与性能之间关系密切,软磁材料也应该如此。具有优异软磁特性的超微晶软磁(纳米晶软磁) Finemet 的结构是在非晶基体上均匀地分布的晶粒尺寸为 10—20nm 的 α -Fe(Si) 单一固溶体。研究表明^[6], Fine-

met 合金中有晶体和晶界两个磁性相, 晶体相是含 Si 约 20at% 的 α -Fe(Si) 固溶体, 其体积约占 70%—80%, 晶间层的体积约占 20%—30%, 认为晶间是无规的近似非晶的结构. 其厚度大约为 1nm.

Finemet 合金在选好适当退火温度与时间后, 可获得上述具有优异软磁性能的结构, 在退火温度较低时, 纳米晶粒尺寸基本不变, 具有相对稳定的结构, 这也是 Finemet 合金的磁性具有较好的热稳定性的原因. 如果进一步提高退火温度, 会析出 Fe-B 化合物相和其他相, α -Fe(Si) 纳米晶粒尺寸也会急剧长大, 此时纳米晶的优异软磁特性丧失殆尽.

在晶态合金中, 随着晶粒尺寸的增加, 矫顽力减小, 初始磁导率增加, 因此要获得优异软磁特性, 应尽可能地增大合金的晶粒尺寸. Finemet 合金与上述规律不符, 只有当合金具有约 10nm 左右的细小晶粒尺寸时才具有优异软磁性质, 一旦晶粒长大, 软磁特性急剧恶化. 为什么这种均匀的细小的纳米晶结构具有如此好的软磁性能, 这是一个很吸引人的问题, 对这一问题, 有不少的解释.

4.1 Herzer 的无规各向异性理论^[7]

Herzer 根据非晶合金的随机各向异性模型, 建立了纳米晶合金无规各向异性理论, 对纳米合金的磁性作了较成功的解释. 对于纳米微晶合金, α -Fe(Si) 固溶体晶粒极为细小, 每个晶粒的晶体学方向又取决于随机无规分布的晶粒间的耦合作用, 使得局域各向异性被有效地平均掉了, 合金的有效各向异性极低. 假设磁化矢量方向发生明显改变的范围为铁磁交换作用长度(也称铁磁相关长度), 局域磁各向异性发生明显改变的周期为结构相关长度. 对于纳米晶合金, 结构相关长度为晶粒尺寸 D , 磁相关长度 $L_{ex} = \sqrt{A/K_1}$, 式中 A 为相邻晶粒间的铁磁交换劲度系数, K_1 为合金晶粒的磁各向异性常数. 由于各晶粒的晶体学方向是随机分布的, 所以各向异性为 K_1 的多个小晶粒间存在铁磁相互作用, K_1 将被平均掉. 磁性取决于有效磁各向异性 $\langle K \rangle$, 而 $\langle K \rangle$ 则取决于铁磁交换

作用长度(磁相关长度)范围内磁晶各向异性的涨落振幅. 当 $D < L_{ex}$ 时, $\langle K \rangle$ 可用(1)式表述:

$$\langle K \rangle = K_1 \left(\frac{D}{(A/K_1)^{1/2}} \right)^{2n/(4-n)}, \quad (1)$$

式中 n 为体系的维数, 一维, 二维, 三维系统的 $\langle K \rangle$ 分别随 $D^{2/3}, D^2, D^6$ 变化. 对于 α -Fe(20at% Si) 合金, $K_1 = 8\text{kJ/m}$, $A = 10\text{—}11\text{kJ/m}$. 因此, 可以估算 $\langle K \rangle$ 和 D 的关系, 如图 5 所示.

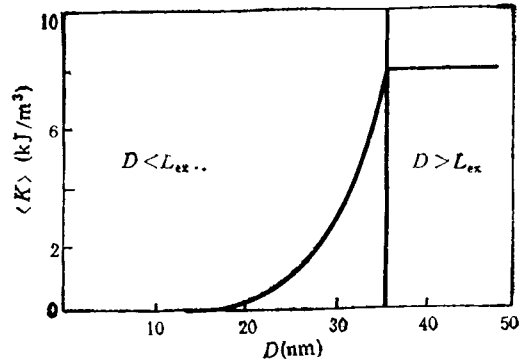


图 5 无规取向的 α -Fe (20at%Si) 的有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ 与晶粒大小的关系

由图 5 可见, 随 D 减少, 则 $\langle K \rangle \rightarrow 0$, 纳米软磁有优异软磁特性的原因就是由于它的有效磁各向异性 $\langle K \rangle \rightarrow 0$. 如果认为磁化过程是自旋的一致转动过程, 则矫顽力 H_c 和初始磁导率 μ_i 仅与 $\langle K \rangle$ 有关, 可得(2), (3)式.

$$H_c = P_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} \approx P_c \frac{K_1 \cdot D^5}{J_s \cdot A^3}, \quad (2)$$

$$\mu_i = P_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle} \approx P_\mu \frac{J_s^2 \cdot A^3}{\mu_0 K_1 \cdot D^5}, \quad (3)$$

式中 P_c 和 P_μ 为常数, J_s 为饱和磁化强度. (2), (3)式表明, 若晶粒尺寸小于 L_{ex} , 则有 $H_c \sim D^5$, $\mu_i \sim D^{-5}$. 这与通常较大晶粒的软磁材料条件下的 H_c 和晶粒尺寸关系相反.

4.2 控制成分及热处理可使 $\lambda_s \rightarrow 0$

Finemet 具有优异软磁特性, 除了具有极低的有效磁各向异性 $\langle K \rangle$, 它还具有很低的饱和磁致伸缩系数 λ_s (约为 20×10^{-6}). 在退火过程中, 该合金的 λ_s 逐渐降低到约 2×10^{-6} , 可以

认为 λ_s 值为纳米晶相与非晶相的两相平均值。纳米晶相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的含 Si 约为 20at%, 它的 λ_s 约为 -6×10^{-6} 。若纳米晶相的体积百分数约为 77% 时, 两相的 λ_s 平均值趋近于零。这也说明为什么 Finemet 的最佳磁性的非晶相所占的体积百分数为 20%—30%。

4.3 晶相和非晶相的饱和磁化强度的差值 ΔM_s 的作用

何开元等几位作者发现 Finemet 合金磁导率及矫顽力随退火温度变化的关系曲线中的谷值温度约在 540°C, 相应的该合金的 λ_s 与 $\langle K \rangle$ 在此温度区间内变化平缓。非晶相与晶相饱和磁化强度的差值 ΔM_s 在此温度间隔内出现谷值。基于上述实验现象, 何开元等提出, 纳米晶软磁的优异磁性不仅来源于低的 $\langle K \rangle$ 与 λ_s , 而且来源于低的 ΔM_s 值。因为对于大块晶粒的单相软磁材料而言, 其晶界所占比例甚小, 因此通常不把它看作第二相; 而对于纳米软磁材料而言, 虽然晶相是单一的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相, 但由于剩余的非晶相 (或晶界相) 所占比例很大, 因此应当把它视作两相材料。对于双相软磁材料, 如果两相的 ΔM_s 很大, 则在材料内部将出现不利于畴壁移动的杂散磁场而使软磁性恶化, 因此为了获得最佳磁性, ΔM_s 应很小或为零。

围绕纳米晶合金优良磁性探源问题, 国内其他作者进行若干研究工作。如张家骥等人在实验中发现 Finemet 合金的 Hopkinson 峰有反常的宽化和向室温移动现象, 并提出 Cu 的加入导致 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的高密度形核, Nb 在残余非晶中的梯度分布可能是导致 Hopkinson 峰宽化和合金具有高初始磁导率的原因。

Herzer 的无规各向异性模型是把合金作为单一的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相来处理的, 而实际上处于最佳软磁状态下, 合金的结构是 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相约占 70%—80%, 而非晶相约占 20%—30%。

针对这一问题, 纪松、杨国斌等人, 提出双相无规各向异性模型, 即对 Herzer 模型作一些修正, 同时计算 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相及非晶相的有效磁各向异性后得到 $\langle K \rangle$ 与纳米晶尺寸 D , 非晶及纳米晶的体积分数 V_A, V_C , 交换积分常数 A 和非晶结构长度 δ 的定量关系式。

综观材料科学发展, 突破性的发现往往是在打破常规观念的情况实现的。高温超导是在电的不良导体的氧化物中找到的。纳米晶是在本应具有低初始磁导率的细小纳米晶材料中发现的。当然, 新的发现是在一定的前提条件下实现的。急冷技术的问世是材料科学发展史上的重大突破, 亚稳态组织大大突破了平衡态的成分局限, 为一系列新合金的问世奠定了基础。笔者认为, 准晶体的发现, 第三代钕铁硼稀土永磁的发现以及新型纳米软磁合金的发现, 都是急冷技术派生出来的新材料。纳米软磁合金的开发与应用均大有潜力可挖。例如, 新近报道日本已把 Finemet 合金的初始磁导率做到 88 万, 而且将纳米晶作成 $5.3\mu\text{m}$ 超薄带, 使其高频性能大幅度提高。我们实验室最近研究制成含 3% Nd 的具有纳米晶组织快淬 NdFeB 永磁合金, 磁能积可达 $8 \times 10^6 \text{GOe}$ (63kA/m)。可见, 纳米组织结构不仅适用于软磁, 也适用于永磁及其他种类的材料。

参 考 文 献

- [1] Y. Yoshizawa et al., *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 604.
- [2] Y. Yoshizawa et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-25**(1989), 3325.
- [3] Y. Yoshizawa et al., *Mater. Trans. Japan Inst. Metals*, **31-4**(1990), 307.
- [4] U. Koster et al., *Mater. Sci. Eng.*, **A133**(1991), 611.
- [5] K. Hono et al., *Appl. Phys. Lett.*, **58-19**(1991), 2180.
- [6] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**(1990), 1397.
- [7] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-25**(1989), 3327.