

# 非晶纳米晶软磁材料的发展及应用

李智勇<sup>1</sup>, 陈孝文<sup>2</sup>, 张德芬<sup>2</sup>

(1. 湖北信息工程学校机械专业, 湖北 荆门 448000; 2. 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500)

**摘要:** 非晶纳米晶软磁材料是近期发展起来的一种新型材料, 特殊的制造工艺使其具有优异的软磁性能和力学性能, 是硅钢、铁氧体和坡莫合金的替代产品。本文介绍了非晶纳米晶软磁材料的结构特征, 制备方法, 发展过程及其在电力电子方面的应用。

**关键词:** 非晶纳米晶软磁材料; 应用; 综述

**中图分类号:** TG139.8; TM271.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-8192(2007)04-0028-04

## Development and Application of Amorphous and Nanocrystalline Soft Magnetic Materials

LI Zhi-yong<sup>1</sup>, CHEN Xiao-wen<sup>2</sup>, ZHANG De-fen<sup>2</sup>

(1. Hubei Information and Engineering College, Hubei Jing Men 448000, China;

2. School of Material Science and engineering, Southwest University of Petroleum, Sichuan Chengdu 610500, China)

**ABSTRACT:** Amorphous and nanocrystalline soft magnetic material is a new type material developed recently. It has excellent soft magnetic properties and mechanical properties owing to its special manufacture technics, so it is a type of substitute product of silicon steel, ferrite and permalloy. Amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials is introduced, including its structural character, preparation method, developing process and application in the electric power and electronic field.

**KEY WORDS:** amorphous and nanocrystalline soft magnetic material; application; summarization

## 1 前言

自1960年美国Duwez<sup>[1]</sup>教授发明了用快淬工艺制备非晶态合金以来, 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。根据几何形态来分, 非晶态合金主要包括非晶带材、非晶丝材和非晶块材(大块非晶)<sup>[2~3]</sup>。

## 2 发展概况

### 2.1 非晶态合金的结构特征

通常情况下, 非晶态合金是由熔融的液态金属经快速冷却(冷速高达 $10^6$  °C/s)而形成, 如图1所示。因此, 与晶态材料相比, 非晶态材料具有两个最

基本的特点, 即原子排列不具有周期性和宏观上处于非热平衡的亚稳态。非晶态合金与晶态合金的形成过程示意图如图2所示。从图1和图2可以看出: 晶态金属的原子按周期排列, 呈有序结构, 非晶态金属的原子非周期排列, 呈无序结构。非晶态合金的形成是有条件的, 必须与合金成分有关, 也与凝固过程的冷却速率有关<sup>[6]</sup>。从相变角度看, 非晶态形成的过程就是避免结晶的过程, 即避免原子重排的过程。非晶态合金的形成过程是: 过热液态金属→过冷液态金属→非晶态合金。以FINEMET合金( $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ )为例, 由非晶态形成纳米晶的过程如图3所示。晶化后的合金中含有三相: (1) Cu原子富集的相, 含Cu原子约为60%~80%, 其他原子都少。(2) Si原子富集的相, 含Si

约20%~25%, 含有较多的Fe、Cu、Nb和B含量接近于0, 这是bcc-FeSi晶体(10~20nm)。(3) Nb和

B原子富集的相, 含有少量的Si。这些区域被认为是残留的非晶相。

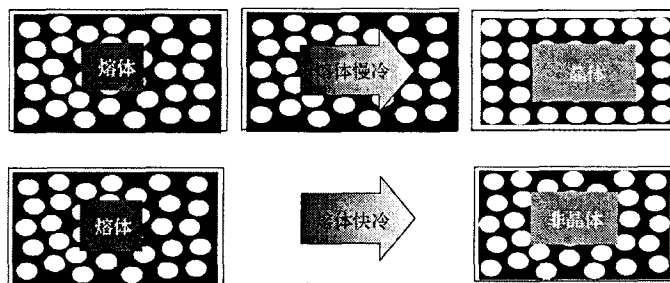


图1 快速冷却过程示意图

Fig. 1 The sketch map of rapid cooling process

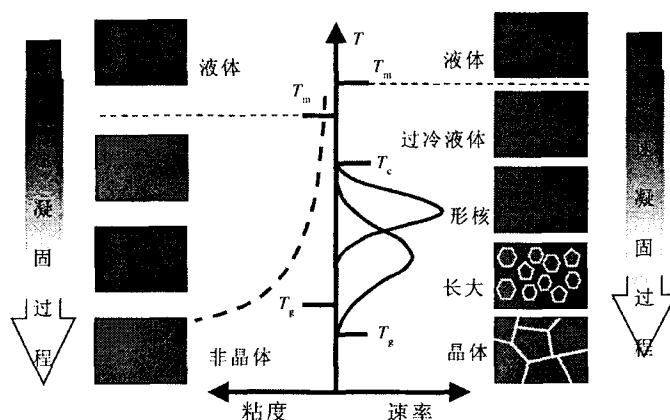


图2 非晶态与晶态合金形成过程示意图

Fig. 2 The sketch map of amorphous and crystallization alloy forming process

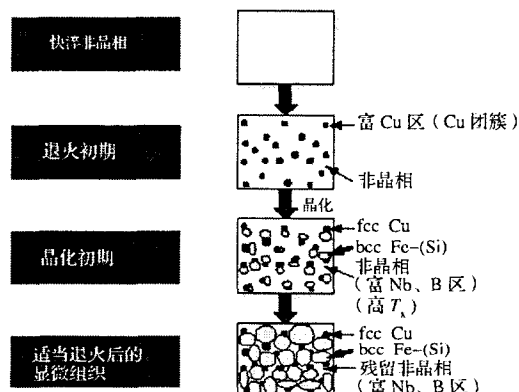


图3 FINEMET合金的纳米晶形成过程

Fig. 3 The forming process of nanocrystalline of FINEMET alloy

## 2.2 非晶态合金的制备方法

目前非晶态合金研究和应用最广的就是非晶带材。非晶带材的制备方法目前已经比较成熟, 根据冷却基体的形式不同, 可简略分为单辊法和双辊法<sup>[7]</sup>。单辊法是采用一个高速旋转的冷却辊将合金

熔体拉成液膜, 然后依靠冷却辊的快速热传导急冷凝固成薄带。根据合金熔体引向冷却辊的方式不同, 又分为自由喷射甩出法和平面流铸带法。前者的喷嘴距辊面的距离较远, 冷却速度更快, 可以获得更薄的带材, 但只适合喷制窄带。在非晶材料研究的早期, 实验室里常采用这种制带方法。后者的喷嘴离辊面很近, 在喷嘴和辊面之间形成一个熔池。该熔池对合金液流有缓冲作用, 从而可以获得更均匀的薄带。平面流铸带法适合制备宽带, 已经被工业化生产广泛采用。双辊法是将熔融合金喷射到两个反向高速旋转的轧辊之间, 在快速凝固过程中被轧制成薄带。理论上讲, 双辊法的冷却速率大于单辊法, 并且可以使带材两面的质量相同、均匀, 但由于工程技术方面的问题, 难以发挥其优势。目前工业生产上很少采用这种制带方法。

## 2.3 非晶态合金的种类及发展过程

非晶纳米晶软磁材料主要包括Fe基非晶, Fe-Ni基非晶, Co基非晶和Fe基纳米晶合金四大类。非晶软磁合金均由各自的基体金属和非金属(硼, 磷, 碳, 硅)组成。后者的主要作用是降低合金形成

非晶态的临界冷却速度,易于得到非晶态。一般采用多种元素复合加入,效果更佳。过渡族金属(锆,铪,铌等)及稀土金属也容易与铁、钴、镍形成非晶态合金,能够替代非金属元素。

非晶软磁合金的发展历程大体上可以分为两个主要阶段:(1)1967年~1988年:1967年P. Duwez<sup>[4]</sup>教授率先开发出Fe-P-C系非晶软磁合金,掀起了第一个非晶合金研究开发热潮。1979年美国Allied Signal公司开发出非晶合金宽带的平面流铸带技术,并于1982年建成年产7000t非晶带材生产厂,先后推出命名为Metglas的Fe基、Co基和Fe-Ni基系列非晶合金带材,标志着非晶合金产业化和商品化的开始。由于铁基非晶带材的突出优点是铁损低,因此,最佳应用是替代硅钢制作配电变压器铁芯,达到节能目的。1984年美国四个变压器厂家在IEEE会议上展示了实用的非晶配电变压器,从而将非晶合金应用开发推向高潮。在这期间,美国主要致力于铁基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。到1989年,美国Allied Signal公司已经具有年产6万t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。在这期间,日本和德国也十分重视非晶合金的研究开发和产业化,并形成了自己的特色。其研究重点是非晶合金在电子和电力电子元件中的应用开发,特别是在钴基非晶合金带材方面有突出优势。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。其中东芝公司1987年建成年产60t钴基非晶带材生产线和年产200万只元件生产线,TDK公司1981年开始使用钴基非晶合金制造优质磁头,年产达到200万只。我国的非晶材料研究始于1976年,“七五”期间建成百吨级非晶带材中试生产线,带材宽度达100mm,标志着产业化的开始。在此阶段,非晶带材及其铁芯的制造技术基本成熟,有关研究开发活动日渐减少,产业化和商品化工作不断增强<sup>[5]</sup>。

1980年,日本Ohnaka首先提出采用内圆水纺法制备圆截面非晶合金丝材,随后日本的Unitika公司开始利用此法生产Fe基和Co基非晶丝。由于非晶细丝具有特殊的力学性能和物理性能,例如,很高的抗拉强度(大于钢琴丝)、优异的软磁性能(10kHz下的磁导率大于10000)、独特的磁效应(马特西效应和大巴克豪森效应)。因此,非晶丝材既可以作为结构材料,例如,精密弹簧、丝锯、渔丝等,也可以作为功能材料,例如,小型变压器、电感元件、传

感器、磁屏蔽等。非晶合金丝材构成这一时期另外一个十分重要的研究领域。九十年代以前已经对非晶丝材的制备、结构、性能、应用等进行了广泛的研究和实验。但由于市场需求和制造技术的局限性,非晶丝材的产业规模和应用范围均不及非晶带材。

(2)1988年~至今:1988年开始,日本Inoue等人<sup>[8]</sup>相继发现一系列具有宽超冷液相区和大非晶形成能力(GFA)的多元合金体系,如镁基、镧系、锆基、钛基、铁基、钴基、钇-铜基及镍基等。这类合金具有低的临界冷却速度,最低达到0.1K/s,使得利用传统凝固工艺来生产块体非晶合金成为可能,消除了急冷凝固工艺对非晶合金形状和尺寸的限制。目前,已经开发出厚度大于100mm的大块结构非晶板材和厚度达到2mm的大块非晶软磁环形样品。大块非晶合金的问世极大地拓展了非晶合金的应用领域与价值,已经成为非晶材料领域的研究焦点之一。

## 2.4 产业现状

经过几十年的发展,非晶的制造已经从当初的实验室规模发展到了大产业的规模,其产业规模发生了翻天覆地的变化,目前北京钢铁研究总院安泰科技股份有限公司非晶制品分公司的万吨级非晶带材及其制品项目已经进入实施阶段,2007年底即可建成投产,这标志着我国大非晶产业时代已经到来。我国非晶纳米晶材料的产量和质量也较以前有了较大的突破,具体表现在以下几个方面:1. 单炉产量由过去的几十公斤发展到现在的一吨,大大节约了生产成本。2. 带材外观较以前有了明显改善。①现在的带材比原来的带材表面亮;②横向偏差由原来的3~5 $\mu\text{m}$ 缩小到现在的2~3 $\mu\text{m}$ ;③带材密度也达到6.2g/cm<sup>3</sup>,接近国际先进水平;④带材韧性大大改善。3. 带材磁性能改善且稳定性大大增加。合金成分的调整及工艺的优化大大改善了带材的磁性能,单炉产量的提高和控制水平的提高是带材磁性能稳定性大大增加的主要原因。

## 3 应用现状

非晶、纳米晶软磁材料的应用领域非常广泛。在电力领域,铁基非晶合金的最大应用是配电变压器铁芯,而纳米晶合金的最大应用是电力互感器铁芯<sup>[9~14]</sup>。

在电力电子领域,随着高频逆变技术的成熟,传统大功率线性电源开始大量被高频开关电源所取代,而且为了提高效率,减小体积,开关电源的工作

频率越来越高,这就对其中的软磁材料提出了更高的要求。硅钢高频损耗太大,已不能满足使用要求;铁氧体虽然高频损耗较低,但在大功率条件下仍然存在很多问题。纳米晶软磁合金同时具有高饱和磁感和很低的高频损耗,且热稳定性好,是大功率开关电源用软磁材料的最佳选择。目前在逆变焊机电源中纳米晶合金已经获得广泛应用,在通讯、电动交通工具、电解电镀等领域用开关电源中的应用正在积极开发之中。

在电子信息领域,随着计算机、网络和通讯技术的迅速发展,对小尺寸、轻重量、高可靠性和低噪音的开关电源和网络接口设备的需求日益增长、要求越来越高。例如,为了减小体积,计算机开关电源的工作频率已经从 20kHz 提高到 500kHz;为了实现 CPU 的低电压大电流供电方式,采用磁放大器稳定输出电压;为了消除各种噪音,采用抑制线路自生干扰的尖峰抑制器,以及抑制传导干扰的共模和差模扼流圈。因此,在开关电源和接口设备中增加了大量高频磁性器件。

在民用产品中,变频技术有利于节约电能并减小体积和重量,正在大量普及。但负面效应不可忽视,如果变频器中缺少必要的抑制干扰环节,会有大量高次谐波注入电网,使电网总功率因数下降。减少电网污染最有效的办法之一是在变频器中加入功率因数校正(PFC)环节,其中关键部件是高频损耗低、饱和磁感大的电感铁芯。铁基非晶合金在此类应用中有明显优势,将在变频家电绿色化方面发挥重要作用。目前在变频空调中使用非晶 PFC 电感已经成为一个热点。

## 4 结 论

非晶纳米晶软磁材料是近期发展起来的一种新型环保绿色材料,是硅钢、铁氧体和坡莫合金等传统软磁材料的替代产品,无论在理论研究还是在应用

研究领域都取得了重大突破。非晶纳米晶合金不仅软磁性能优异,而且工艺简单、成本低廉,对我国传统产业改造和高新技术快速发展将发挥越来越重要的作用。

### 参考文献:

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold silicon alloys[J]. Nature, 1960, 187:869.
- [2] Takao Mizushima, Kazuaki Ikarashi, et al. Soft magnetic properties of ring shape bulk glassy Fe-Al-Ga-P-C-B-Si Alloy prepared by copper mold casting[J]. Materials Transactions. JIM, 1999, 40(9):1019.
- [3] Shen T D, Harms U, Schwarz R B. Bulk Fe-based metallic glass with extremely soft ferromagnetic properties[J]. Materials Science Forum, 2002, 386:441.
- [4] Duwez P, Lin S C H. Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys[J]. J Appl Phys, 1967, 38(10): 4096.
- [5] 卢志超,周少雄. 非晶合金发展的历史、现状与展望[C]. 钢铁研究总院庆祝建院五十周年科技论文集,2002,9: 98.
- [6] 王一禾,杨膺善. 非晶态合金[M]. 北京:冶金工业出版社,1989.
- [7] Sen N, Sau R, et al. Physical modeling of liquid feeding for an unequal diameter two roll thin strip caster[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1998, 37(2): 161.
- [8] Takao Mizushima, Kazuaki Ikarashi, et al. Soft magnetic properties of ring shape bulk glassy Fe-Al-Ga-P-C-B-Si alloy prepared by copper mold casting[J], 1999, 40(9): 1019.
- [9] 卢博斯基 F. E 主编. 柯成,唐与谏,等译. 非晶态金属合金[M]. 北京:冶金工业出版社,1989.
- [10] 徐泽玮. 新软磁材料和新磁芯结构在电子变压器中的应用[J]. 金属功能材料,2005,12(1):30.
- [11] 王红霞. 超微晶合金在电力系统测量级电流互感器铁芯中的应用[J]. 金属功能材料,1999,6(3):122.
- [12] 李志华. 配电变压器用铁基非晶合金最新进展[J]. 金属功能材料,2000,7(5):16.
- [13] Grossinger R, Sassik H, et al. Magnetic characterization of soft magnetic materials-experiments and analysis[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 254-255: 7.
- [14] 龙毅. 磁性金属玻璃研究进展[J]. 金属功能材料,2002,9(4):1.

收稿日期:2007-03-28