

# 冷却速率对 FeSiBCuNb 合金条带磁学和耐腐蚀性能的影响

马海健<sup>1</sup>, 安邦<sup>2</sup>, 魏文庆<sup>1</sup>, 神祥博<sup>1</sup>, 鲍文科<sup>1</sup>, 王伟民<sup>3</sup>

(1. 潍坊学院 机电与车辆工程学院, 山东 潍坊 261061)

(2. 山东省港口集团, 山东 青岛 266000)

(3. 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:** 采用 X 射线衍射仪 (XRD), 振动样品磁强计 (VSM), 电化学工作站以及扫描电子显微镜 (SEM) 等试验仪器对辊速为 14.65 和 43.96 m/s 旋淬制备的 Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub> (C1 和 C2) 合金条带进行了测试分析。XRD 结果显示, 低冷速下制备获得了非晶/纳米晶双相 (C1) 合金, 高冷速制备的合金 (C2) 为非晶态。VSM 结果显示, C1 和 C2 合金均具有优异的软磁性能。低冷速制备的纳米晶 (C1) 合金相比高冷速制备的非晶态 (C2) 合金具有较强的磁各向异性, C1 合金磁各向异性的增强是由纳米晶相的键对有序性以及纳米晶相与非晶基体相互作用引起的磁弹各向异性所致。合金的电化学测试显示, C2 合金耐腐蚀性能要好于 C1 合金, 合金耐腐蚀性能的差异与制备过程中不同冷速所导致的合金表面组织结构和应力不均匀性相关。

**关键词:** 铁基纳米晶合金; 软磁性能; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TM271<sup>+</sup>.2; O484.4<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)02-0595-05

铁基纳米晶软磁合金因为具有独特的非晶/纳米晶双相结构而兼具高饱和磁感和高磁导率, 展现出优异的软磁性能。因其制备和使用过程中环境友好, 节约能耗, 被誉为双绿色材料。随着新基建战略的实施, 高频使用条件下铁基纳米晶软磁合金在特高压电网变压器、新能源汽车电机转子铁芯以及智能移动设备磁芯等领域的替代应用成为当前研究开发的热点<sup>[1]</sup>。

铁基纳米晶软磁合金一般由铁基非晶合金晶化获得。平面流铸法是获得铁基非晶母带的传统方法。快淬熔铸过程中沿着从辊面到自由表面之间的条带厚度方向冷速的细微变化都会使非晶条带表面及内部的应力、组织结构和成分产生变化, 进而对合金的磁学和耐腐蚀等服役性能产生影响<sup>[2]</sup>。对软磁非晶合金条带的表面及体磁学性能的研究发现, 由于受表面及内部应力及团簇取向的影响, 合金表面和内部的磁畴结构取向不同, 影响合金的磁感生各向异性<sup>[3,4]</sup>。由于腐蚀会影响铁基非晶合金/纳米晶合金的软磁性能, 故对铁基非晶合金/纳米晶合金在腐蚀性条件下特别是在高盐高湿的工作环境下的耐腐蚀性能已经进行了广泛的研究<sup>[5]</sup>, 发现提高非晶合金/纳米晶合金在海洋环境下

的耐腐蚀性能可以通过添加耐腐蚀元素 Cr 等来获得<sup>[6]</sup>。但是铁基非晶/纳米晶软磁合金表面及内部结构及应力的不均匀分布对合金耐腐蚀性能的影响, 特别是在含侵蚀性的 Cl<sup>-</sup> 的腐蚀性溶液中的腐蚀机制仍是一个值得研究的课题。

本实验对在快淬辊速为 14.65 和 43.96 m/s 下制备的 FeSiBCuNb 合金条带的磁学性能及其在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能进行了测试, 旨在对现有铁基非晶/纳米晶软磁合金的性能提升及新合金的开发提供理论及实验支持。

## 1 实验

实验所用名义成分为 Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub> 的合金锭由青岛云路科技有限公司提供。将合金锭首先在有氩气保护的坩埚中熔化, 然后由单辊甩带机以辊速 14.65 和 43.96 m/s 旋淬制备得到厚度为 30~50 μm 的合金条带 (分别为 C1 和 C2 合金)。X 射线衍射试验 (XRD, Cu Kα, λ=0.154 05 nm) 采用日本 D/max-rB 型 X 射线衍射仪进行。磁学试验所用的振动样品磁强计 (VSM) 为长春英普 JDAW-2000D 型, 磁场范围 -960~960

收稿日期: 2020-09-06

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

kA/m, 步长 80~800 A/m。电化学极化曲线由型号为 LK2005A 电化学工作站及 CHI660 系列电化学工作站测得, 采用三电极体系 (工作电极、辅助电极及参比电极), 辅助电极为铂电极, 腐蚀介质为不同浓度的 NaCl 溶液。在电化学测试前对样品自由面进行环氧树脂密封处理, 以保证测试的准确性。条带辊面首先用水砂纸打磨干净, 在清除表面夹杂物后用乙醇对条带的表面进行清洗, 之后在超声振荡仪中超声清洗 30 min。电化学形貌及成分分析采用 Hitachi SU-70 热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及扫描电镜附带电子能谱仪 (EDS) 进行。

## 2 结果与讨论

图 1 是辊速分别为 14.65 和 43.96 m/s 条件下制备的  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  C1 和 C2 合金的 XRD 图谱。从图中看, C1 合金非晶峰上有晶体相析出, C2 合金则呈现典型的漫散射非晶峰。标定计算后, C1 合金的析出相为  $DO_3$  结构的  $Fe_3Si$  相, 平均晶粒尺寸约 37 nm, 晶化体积分数约为 28%, 这与文献[7]所描述的熔体快淬获得的  $FeSiBCuNb$  合金中纳米晶粒所占体积分数相类似。以上结果表明, C1 合金中获得了纳米晶镶嵌于非晶基体之上的双相软磁纳米晶合金结构, C2 合金则具有非晶态结构。对 C1 和 C2 合金的非晶漫散射峰进行高斯拟合后计算获得了非晶峰的峰位  $2\theta_{max}$  及平均晶面间距 ( $d$ ) 值列于表 1, 计算公式采用自文献[8]。一般来说, 由非晶峰峰位计算获得的平均晶面间距表示非晶合金中原子的密堆程度。由表 1 可以看出, 低冷速制备的 C1 纳米晶合金其非晶基体的密堆程度和高冷速制备的 C2 非晶合金的密堆程度相当。根据金

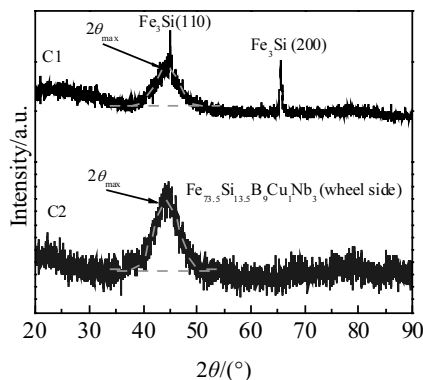


图 1 不同辊速制备的  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  C1 和 C2 合金的 XRD 图谱 (图中虚线为合金非晶峰的峰位  $2\theta_{max}$ )

Fig.1 XRD patterns of  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  alloys fabricated at different circumference speeds (the dash lines give the amorphous peak position of  $2\theta_{max}$ )

表 1 由图 1 XRD 谱线计算获得的 C1 和 C2 合金非晶峰的峰位  $2\theta_{max}$  和平均原子间距  $d$

Table 1 Amorphous peak positions of  $2\theta_{max}$  and the average atomic distance ( $d$ ) deduced from the XRD patterns of C1 and C2 alloys in Fig.1

Alloy	$2\theta_{max}/(^{\circ})$	$d/nm$
C1	44.3177	0.2504
C2	44.3217	0.2504

属凝固结晶理论<sup>[9]</sup>, 金属结晶过程所导致的溶质再分配会引起结晶前沿溶质浓度升高, 因此 C1 合金非晶基体密堆程度的提高是由凝固过程中纳米晶相结晶所引起的结晶前沿溶质原子富集所导致。低冷速制备的 C1 合金非晶基体密堆程度的增加, 表明该合金结构不均匀性的加剧。

图 2 显示的是由 VSM 测得的 C1 和 C2 合金的磁滞回线和饱和磁化曲线。从图上可以看到 C1 和 C2 合金的磁滞回线都呈现软磁合金的回线形状, 低冷速制备的 C1 合金其磁滞回线的矩形度比 C2 合金更加扁平。回线形状的扁平化起因于 C1 合金中难磁化轴的形成, 表明 C1 合金中磁各向异性的增强<sup>[10]</sup>。研究表明<sup>[11]</sup>, FINEMET 合金在应力退火条件下也有类似磁各向异性增强现象的产生。由于其磁各向异性的变化与合金中  $\alpha-Fe(Si)$  相的磁致伸缩系数变化相一致, Herzer<sup>[11]</sup>认为, 该磁各向异性增强现象是由合金中  $Fe_3Si$  相在非晶基体的滞弹性回弹应力作用下其键对有序化所致。虽然 C1 合金的晶粒尺寸(37 nm)仍在铁磁交换长度(20~40 nm)之内, 但由于非晶相晶间相所占体积分数较大, 相邻的纳米晶之间的距离较远, 导致其相互之间的铁磁交换耦合作用减弱(有序性增强), 而使合金的有效各向异性增大<sup>[12]</sup>。另外, 合金在玻璃化转

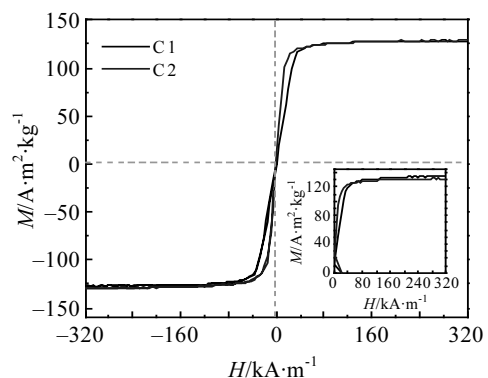


图 2 C1 和 C2 合金的磁滞回线 (插图为 2 种合金的饱和磁化曲线)

Fig.2 Hysteresis loops of C1 and C2 alloys (the inset is the saturation magnetization curves of C1 and C2 alloys)

变及凝固结晶时均会产生冷缩效应，冷缩效应随冷却速度的加大而变小<sup>[13]</sup>，因此低冷速的 C1 合金其冷缩效应要大于高冷速的 C2 合金。C1 合金熔体快淬过程中纳米晶相与非晶基体相凝固收缩时的强烈的相互作用所引起的应力将导致纳米晶相与非晶基体的键极化而产生磁弹各向异性<sup>[14]</sup>。综上，C1 合金磁各向异性的增强与合金中的纳米晶粒析出长大所引起的原子对的有序性和合金中内应力引起的磁弹各向异性相关。另外，由曲线推导获得的 2 合金的矫顽力 ( $H_c$ ) 和饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 值列于表 2。由表中数据可以看出，C1 合金的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 都要大于 C2 合金。这是由于铁基非晶基体的饱和磁化强度只有  $\alpha$ -Fe(Si) 饱和磁化强度的 80%，因而合金中高饱和磁化强度的  $Fe_3Si$  相析出必然会带来 C1 合金整体饱和磁化强度的提高。

图 3 为 C1 与 C2 合金条带在浓度为 0.3、0.4、0.45、0.55 和 0.6 mol/L NaCl 溶液中的电化学动电位极化曲线。从极化曲线来看，C1 与 C2 合金在 NaCl 溶液中的阳极极化行为相类似，随着电势的升高，先呈现阳极活性溶解过程，出现阳极溶解活化峰；随后伴随钝化过程，出现钝化平台；最后是钝化膜的点蚀破坏以及阳极的溶解过程。极化曲线上活化峰对应于合金中 Fe、Nb 金属元素的溶解反应，而钝化区间对应于合金表面形成稳定的 Fe、Si、Nb 氧化物钝化膜过程。

图 4 是由动电位极化曲线推导所得的腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ) 和阳极初始氧化电流变化率 ( $\lg(i_{peak}/i_{min})$ ) 等参数相对于 NaCl 溶液浓度 ( $C_{NaCl}$ ) 的变化曲线。图中  $E_{corr}$  的误差为 5%。从腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ) 的变化结果来看(图 4a)，C1 合金的耐腐蚀性能要低于 C2 合金，且 2 种合金的耐腐蚀性能随溶液浓度的增大而降低。阳极初始氧化电流变化率 ( $\lg(i_{peak}/i_{min})$ ) 是阳极活化峰位电流密度 ( $i_{peak}$ ) 与钝化区间最小电流密度 ( $i_{min}$ ) 的比值，表示金属表面钝化膜形成的快慢及稳定性，数值越小，钝化膜形成的越快越稳定。从图 4b 中看，除了在 0.45 mol/L 溶液中外，C1 合金的阳极初始氧化电流变化率要高于 C2 合金，说明 C1 合金钝化性能要弱于 C2 合金。2 种合金的阳极初始氧化电流变化率都是随溶液浓度的增大而增大，说明合金表面的钝化膜的形成随

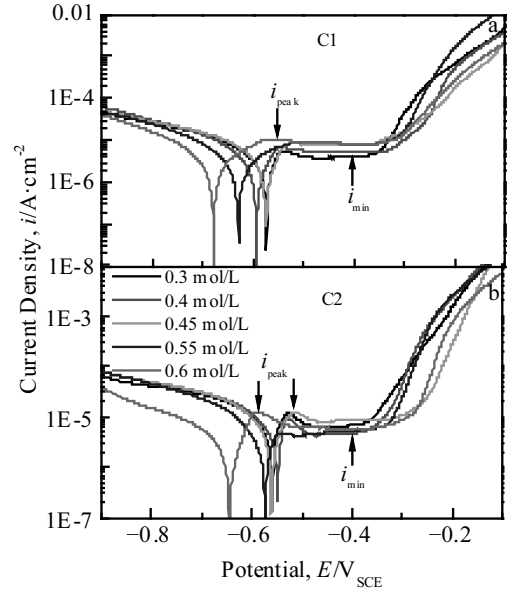


图 3 C1 与 C2 合金条带在浓度为 0.3、0.4、0.45、0.55 和 0.6 mol/L NaCl 溶液中的动电位极化曲线 (图中箭头表示阳极活化峰位电流密度 ( $i_{peak}$ ) 与钝化区间最小电流密度 ( $i_{min}$ ))

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of C1 (a) and C2 (b) ribbons in 0.3, 0.4, 0.45, 0.55 and 0.6 mol/L NaCl solutions (the arrows denote the anodic activity peak current density ( $i_{peak}$ ) and minimize current density of the passive region ( $i_{min}$ ))

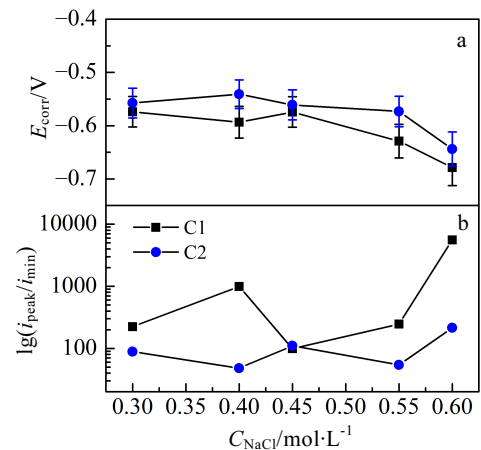


图 4 由动电位极化曲线推导所得的腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ) 和阳极初始氧化电流变化率 ( $\lg(i_{peak}/i_{min})$ ) 相对于 NaCl 溶液浓度 ( $C_{NaCl}$ ) 的变化曲线

Fig.4 Curves of corrosion potential ( $E_{corr}$ ) (a), change rate of initial anodic oxidation current ( $\lg(i_{peak}/i_{min})$ ) (b) vs concentration of NaCl solution ( $C_{NaCl}$ ) deduced from the potentiodynamic polarization curves

表 2 由 C1 和 C2 合金的磁滞回线推导获得的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 值

Table 2 Saturation magnetization ( $M_s$ ) and coercivity ( $H_c$ ) of C1 and C2 alloys deduced from the  $M-H$  loops

Alloy	$M_s/A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$H_c/\times 80 A \cdot m^{-1}$
C1	134.58	12.92
C2	130.96	7.58

溶液浓度的增大变得困难且不稳定。

图 5 为 C1 与 C2 合金在浓度为 0.3, 0.4 和 0.6 mol/L NaCl 溶液中电化学腐蚀之后的 SEM 表面形貌。可以看到, 合金表面均有裂纹出现, 随着 NaCl 溶液浓度增加 (图 5a, 5b, 5c), C1 合金腐蚀程度加大, 裂纹变宽, 部分样品表面呈块状剥落, 露出平整的基底。对比来看 (图 5d, 5e, 5f), C2 合金表面裂纹比较细小, 且没有剥落现象, 表明 C2 合金的耐腐蚀性能要好于 C1 合金。图中各标识位置处表面膜的 EDS 能谱测试结果列于表 3 中。其中位置 1 处 Fe 浓度较高的原因可能是受周围 Fe 的氧化物影响的结果。从表 3 中数据来看, 各位置处表面膜中 Si 的浓度远高于合金基体 Si 的浓度。前期对 FeSiB 合金条带磁光克尔效应及穆斯堡尔谱研究发现, FeSi 团簇或纳米晶普遍存在于条带表面而 FeB 团簇则倾向于位于深处, 而 XRD 结果也表明, 合金条带表面分布有 Fe<sub>3</sub>Si 纳米晶结构,

其化学计量比为 Fe<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>, 含 Si 量较高<sup>[15]</sup>。因此, 电化学极化过程中高浓度的 Si 原子极易从缺陷处如纳米晶晶界 (C1 合金) 或者空穴处 (自由体积) (C2 合金) 向表面扩散并形成 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 造成了合金表面钝化膜中高的 Si 浓度<sup>[16]</sup>。根据表 3 的结果, 可以认为, 合金钝化膜的组成为靠近条带表面的内层主要以 SiO<sub>2</sub> 和 Nb 的氧化物为主<sup>[17]</sup>, 外层则以 Fe 的氧化物为主的双层膜结构, 这与 FeCrMoCBy 块体非晶合金在 HCl 溶液中腐蚀所形成的双层膜结果相类似<sup>[18]</sup>。因此, C1 及 C2 合金的耐腐蚀性能将由合金表面含 Si、Fe、Nb 氧化物的钝化膜的厚度及连续性所决定<sup>[19]</sup>。对 C1 合金而言, 纳米晶较低的体积分数 (28%) 将使其在合金表面的分布较为分散, 导致 C1 合金表面所形成钝化膜的连续性较差且厚度不均匀。另外根据 VSM 结果, C1 合金纳米晶相与非晶基体相两相存在强烈的力的相互作用, 导致其界面原子处于高活性状态。因此

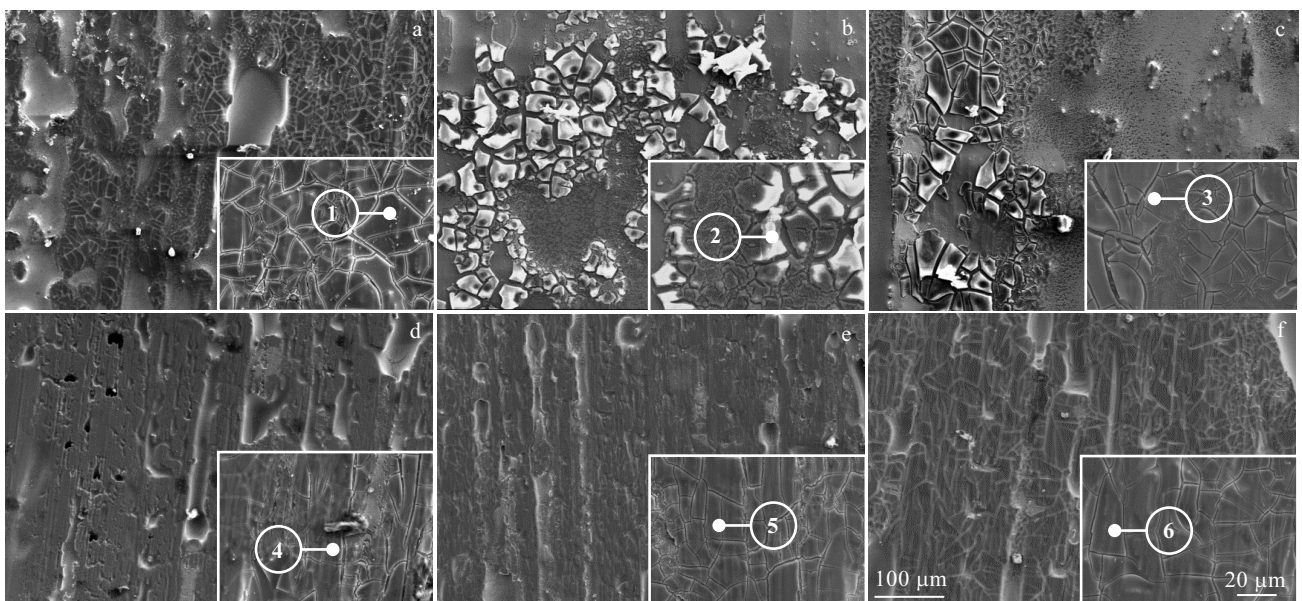


图 5 C1 和 C2 合金分别在浓度为 0.3, 0.4 和 0.6 mol/L 的 NaCl 溶液中电化学腐蚀后的表面 SEM 形貌 (插图为样品局部放大图, 圆圈中数字表示 EDS 测试位置)

Fig.5 SEM morphologies of electrochemical corroded surfaces of C1 (a~c) and C2 (d~f) alloys in 0.3 (a, d), 0.4 (b, e) and 0.6 (c, f) mol/L NaCl solutions (the insets are magnified local images, and the numbers in circles indicate the EDS analysis positions)

表 3 图 5 中各标识处的 EDS 结果

Table 3 EDS results of each position marked in Fig.5 (at%)

Position	Fe	Si	Nb	O
1	16.95	17.28	4.48	39.57
2	-	17.48	4.90	66.16
3	9.92	17.70	4.58	54.24
4	10.21	17.48	4.88	59.63
5	9.57	16.05	4.10	57.13
6	6.48	18.28	5.15	61.00

在侵蚀性 Cl<sup>-</sup> 离子作用下<sup>[20]</sup>, C1 合金点蚀将首先从非晶基体与纳米晶相两相界面处发生。而对 C2 非晶合金来说, 由于合金中团簇与基体结合部自由体积较多, 该处原子将处于高活性状态, 点蚀将首先发生于 FeSi 团簇与基体结合处。但由于 C2 合金中表面 FeSi 团簇的分布比较均匀, 使合金表面形成的钝化膜的厚度均匀且连续性比较好, 加之 C2 合金的内应力较小, 所

以其耐腐蚀性能要高于 C1 合金。

### 3 结 论

1) 低冷速制备的纳米晶双相合金 (C1) 比高冷速制备的非晶态合金 (C2) 磁各向异性增强。C1 合金磁各向异性的增强是由合金中纳米晶相的键对有序性的增加和纳米晶相与非晶基体相互作用导致的内应力增强所致。

2) C1 合金在 NaCl 溶液中耐腐蚀性能要弱于 C2 合金。合金耐腐蚀性能的变化与合金在制备过程中不同冷却速率所导致的合金表面组织结构和应力不均匀性相关。

#### 参考文献 References

- [1] Makino A. *IEEE Trans Magn*[J], 2012, 48(4): 1331
- [2] Zivotsky O, Hendrych A, Klimsa L *et al. J Magn Magn Mater* [J], 2012, 324(4): 569
- [3] Wang X, Ma H J, Sheng Z H *et al. AIP Adv*[J], 2017, 7(1): 15 302
- [4] Gonzalez J M, Vicent J L. *J Appl Phys*[J], 1985, 57(12): 5400
- [5] Gavrilovic A, Rafailovic L D, Artner W *et al. Corros Sci*[J], 2011, 53(7): 2400
- [6] Pardo A, Otero E, Merino M C *et al. Corros Sci*[J], 2002, 44(6): 1193
- [7] Ohta M(太田元基), Yoshizawa Y(吉泽克仁). *Chin Pat*(中国专利) 102282633[P], 2011
- [8] Ma H J, Zhang J T, Li G H *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 501(2): 227
- [9] Hu Hanqi(胡汉起). *Principle of Metal Solidification*(金属凝固原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 73
- [10] Herzer G. *IEEE Trans Magn*[J], 1994, 30(6): 4800
- [11] Herzer G. *J Magn Magn Mater*[J], 1994, 133(1-3): 248
- [12] Herzer G. *Acta Mater*[J], 2013, 61(3): 718
- [13] Debenedetti P G, Stillinger F H. *Nature*[J], 2001, 410(259-267): 259
- [14] Hofmann B, Kronmuller H. *J Magn Magn Mater*[J], 1996, 152(1-2): 91
- [15] Chattoraj I, Rao K R M, Das S *et al. Corro Sci*[J], 1999, 41(1): 1
- [16] Ma H J, Wang W M, Zhang J. *J Mater Sci Technol*[J], 2011, 27(12): 1169
- [17] Mariano N A, Souza C A C, May J E *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2003, 354(1-2): 1
- [18] Wang Z M, Ma Y T, Zhang J *et al. Electrochim Acta*[J], 2008, 54(2): 261
- [19] Duarte M J, Klemm J, Klemm S O *et al. Science*[J], 2013, 341(6144): 372
- [20] Qin F X, Zhang H F, Chen P *et al. Mater Lett*[J], 2004, 58(7-8): 1246

## Effect of Cooling Rate on Magnetic and Corrosion Resistance Properties of FeSiBCuNb Alloy Ribbons

Ma Haijian<sup>1</sup>, An Bang<sup>2</sup>, Wei Wenqiang<sup>1</sup>, Shen Xiangbo<sup>1</sup>, Bao Wenke<sup>1</sup>, Wang Weimin<sup>3</sup>

(1. School of Mechanical-Electrical and Vehicle Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China)

(2. Shandong Port Group Co., Ltd, Qingdao 266000, China)

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

**Abstract:** The Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub> alloy ribbons fabricated at circumference speed of 14.65 and 43.96 m/s (labeled as C1 and C2) were investigated by XRD, VSM, electrochemical workstation and SEM. The XRD results show that the low-cooling-rate sample (C1) has a nanocrystalline/amorphous dual-phase structure and the high-cooling-rate sample (C2) has an amorphous structure. VSM results show that both C1 and C2 alloys have excellent soft magnetic properties, and C1 alloy shows a strong magnetic anisotropy, which is induced by both the ordered atomic bonds of nanocrystalline phase and strong interaction between the nanocrystalline phase and amorphous matrix. The electrochemical polarization test results show that the corrosion resistance property of C2 alloy is better than that of C1 alloy, which is attributed to the heterogeneity structure and internal stress in the ribbon surface formed on the spinning process.

**Key words:** Fe-based 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