



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Material Science and Engineering—Article

## 软磁复合材料硝酸钠钝化绝缘包覆新技术

严密<sup>a,\*</sup>, 陈起明<sup>a</sup>, 刘冬<sup>a,b</sup>, 吴琛<sup>a,\*</sup>, 王健<sup>c</sup>

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

<sup>b</sup> School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China

<sup>c</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 July 2021

Revised 13 December 2021

Accepted 25 January 2022

Available online 15 November 2022

#### 关键词

软磁复合材料

表面钝化

绝缘包覆技术

生长机理

磁性能

### 摘要

本研究发明了制备 FeSiAl 软磁复合材料(SMC)的硝酸钠钝化绝缘包覆新技术。结合成分组成和微观结构分析,研究了不同 pH 条件下包覆层的生成规律,发现酸性 NaNO<sub>3</sub> 溶液钝化形成的绝缘包覆层由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlO(OH) 组成。随着 pH 值升高,由于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的氧化能力减弱,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 而碱性 NaNO<sub>3</sub> 溶液钝化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlO(OH) 和 SiO<sub>2</sub>。进一步地,从热力学和动力学角度揭示了包覆层生长机理及其与 FeSiAl SMC 软磁性能的内在关联。通过调整钝化条件,可实现在 50 kHz 和 100 mT 测试条件下,有效磁导率为 97.2、损耗为 296.4 mW·cm<sup>-3</sup> 的最优性能。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

软磁材料在电磁转换应用中具有重要意义[1]。与铁氧体相比,软磁合金具有更高的饱和磁化强度和磁导率,但其高频应用受制于涡流损耗。为了解决这一难题,已有研究致力于开发金属磁粉分散于绝缘基体的软磁复合材料(SMCs) [2–3]。获得该结构的关键在于磁粉表面的绝缘包覆,其对提高电阻率和抑制涡流损耗至关重要[4]。依据在绝缘处理过程中金属磁粉是否参与反应,可将包覆层的形成分为两种情况。一种是使用溶胶-凝胶[5–7]、共沉淀[8]等磁粉不参与反应的方法获得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 SiO<sub>2</sub> 等包覆层。此类方法制备的包覆层与磁粉的结合性相对较差,且在压制成型时易开裂,降低材料性能。另一种方法

采用钝化液,如酸或具有氧化性的盐溶液,与金属磁粉元素直接反应形成包覆层[9–10]。与溶胶-凝胶和共沉淀法相比,磁粉与氧化性溶液原位反应形成的包覆层具有更好的结合强度且有利于工业化生产。例如,通过磷酸钝化生成磷酸盐包覆层在研究和生产中应用最为广泛[11–12]。然而,磷酸盐在温度高于 600 °C 时易分解[13],限制了后续去应力退火的温度。因此,亟需发展新的绝缘包覆技术,获得具有良好热稳性,与基体紧密结合,厚度薄且均匀完整包覆的绝缘层。此外,深入理解钝化过程中的热力学和动力学机制,对于实现湿化学钝化条件的精准调控具有重要意义。

本工作基于应用广泛的 FeSiAl 软磁合金,其具有高磁导率、低磁致伸缩性和各向异性的特点,发明了适合现

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: mse\_yanmi@zju.edu.cn (M. Yan), chen\_wu@zju.edu.cn (C. Wu).

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering 2023, 20(1): 134–142

引用本文: Mi Yan, Qiming Chen, Dong Liu, Chen Wu, Jian Wang. Sodium Nitrate Passivation as a Novel Insulation Technology for Soft Magnetic Composites. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.01.016>

有工业生产条件的  $\text{NaNO}_3$  可控钝化技术。通过精细的显微镜观察以及热力学和动力学分析，揭示了包覆层在不同条件下成分组成和微观结构的演变，并明确了包覆层演变与磁性能的关联机制。

## 2. 实验方法

采用  $\text{NaNO}_3$  溶液 (10.0wt%~30.0wt%, 30.0 mL) 作为钝化液，通过  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  缓冲液调控钝化液的 pH 为 2~8 ( $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  及  $\text{CH}_3\text{COONa}$  均购买自国药集团有限公司)。将 30wt% 的 50  $\mu\text{m}$  粒度和 70wt% 的 75  $\mu\text{m}$  粒度的 Fe-9.6wt%Si-5.4wt%Al 磁粉 (20.0 g, 长沙天久金属材料有限公司) 混合均匀后，分散于上述  $\text{NaNO}_3$  溶液中，并在 25  $^\circ\text{C}$  下持续搅拌 10 min。将钝化后的磁粉在无水乙醇 (国药集团有限公司) 中清洗，并在 80  $^\circ\text{C}$  下真空干燥，然后与润滑剂硬脂酸锌 (0.5wt%，上海麦克林生化科技有限公司) 混合。混合后的粉末在 1900 MPa 的压强下成型，获得环形软磁复合材料 (外径为 23.6 mm，内径为 14.4 mm，厚度为 7.0 mm)。最后，将软磁复合材料在氩气保护下，于 700  $^\circ\text{C}$  退火 1 h 以去除内应力。

利用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 观察磁粉形貌，并通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet 5700) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi) 研究包覆层的化学结构。采用配备选区电子衍射 (SAED) 和能量色散 X 射线光谱 (EDS) 的透射电子显微镜 (TEM, Titan G2 80-200, FEI) 对包覆层的成分和微观结构进行表征。图 S1 为聚焦离子束 (FIB) 切割磁粉制备透射电镜样品方法。软磁复合材料的密度及孔隙率通过阿基米德排水法测量，计算过程详见补充材料。利用四探针电阻测试仪测量复合材料的电阻率，并采用软磁自动测量系统 (MATS-2010SA) 测试磁环在外加磁场为 100 mT、频率范围为 25~175 kHz 下的有效磁导率与损耗。

表1 软磁复合材料的损耗、磁导率、密度、孔隙率及电阻率

pH values	$P_{cv}$ ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_e$	Density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Porosity (%)	Electrical resistivity ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )
2	421.4	143.4	6.17	7.84	0.96
3	382.4	98.2	6.11	8.41	2.12
4	335.7	82.5	6.01	9.22	5.21
5	296.4	97.2	6.10	8.36	8.23
6	299.1	103.5	6.13	8.12	7.86
7	433.9	129.6	6.16	7.49	4.52
8	660.2	157.6	6.21	6.58	0.16

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 软磁复合材料的磁性能

附录 A 中的图 S2 为  $\text{NaNO}_3$  钝化液浓度从 10wt% 增至 30wt% 时，对软磁复合材料损耗  $P_{cv}$  和有效磁导率  $\mu_e$  的作用规律。由于形成薄且完整的包覆层，因此 20wt%  $\text{NaNO}_3$  钝化液综合性能最优。采用  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  缓冲液调节 20wt% 浓度  $\text{NaNO}_3$  溶液的 pH 值。图 1 为  $\text{NaNO}_3$  钝化液的 pH 值为 2~8 时对软磁复合材料  $P_{cv}$  和  $\mu_e$  的影响。频率 50 kHz 条件下的损耗和磁导率，以及样品的密度、孔隙率和电阻率的具体数据总结于表 1。如图 1 中插图所示，随着钝化液 pH 值的升高，软磁复合材料的  $P_{cv}$  逐渐降低，pH 为 5 时损耗最低 ( $296.4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ )，之后  $P_{cv}$  随 pH 值增加而上升，pH=8 时损耗上升至  $660.2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。随着 pH 从 2 增至 4， $\mu_e$  从 143.4 减少至 82.5 [图 1 (b)]。进一步提高钝化液 pH 值， $\mu_e$  单调上升，且 pH=8 时， $\mu_e$  增加至 157.6。综上，当钝化液 pH=5 时，可获得最优综合性能 ( $P_{cv}=296.4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu_e=97.6$ )。上述磁性能的演变将在下文中具体讨论。附录 A 中的表 S1 对比了本工作与文献中其他包覆方法制备 FeSiAl SMCs 的损耗和磁导率，可见通过本方法制备的 SMCs 表现出更为优异的综合交流磁性能。

### 3.2. 绝缘包覆层表征

图 2 为 pH=2、5 和 8 时  $\text{NaNO}_3$  溶液钝化后 FeSiAl 磁粉的 SEM 图像。在 pH=2 时，可能由于过度反应使样品表面形成的包覆层不连续 [图 2 (a)、(b)]。在 pH=5 时，磁粉表面相对光滑 [图 2 (c)]，如图 2 (d) 的放大图所示，形成了均匀的包覆层。进一步提高 pH 值至 8 时，由图 2 (e) 中选取的矩形区域放大图 [图 2 (f)] 可见，磁粉表面绝缘包覆不完整。

为了揭示不同 pH 下包覆层的演变规律，对钝化前后的 FeSiAl 磁粉进行了 FTIR 测试 (图 3)。所有样品均在  $1630 \text{ cm}^{-1}$  和  $3430 \text{ cm}^{-1}$  附近出现强吸收峰，对应于吸附水

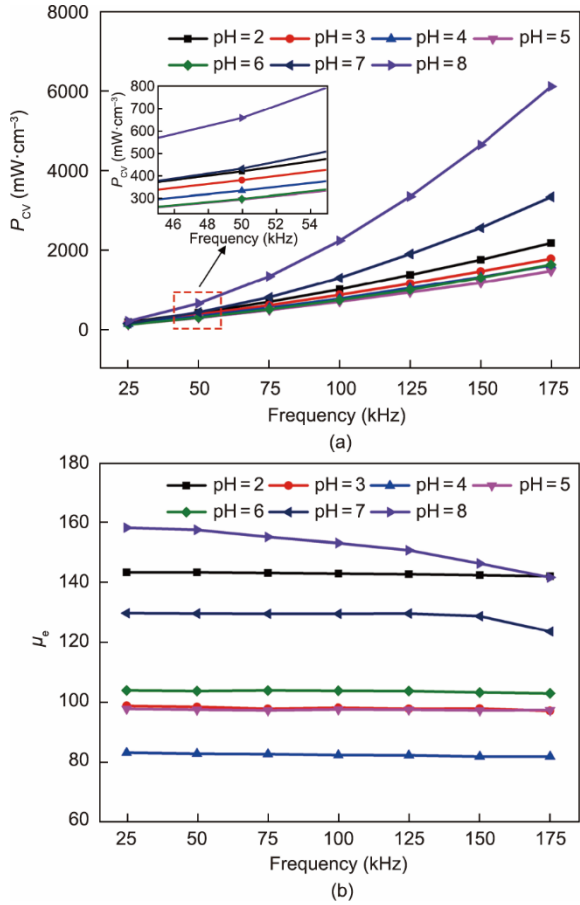


图1. 不同pH时20wt% NaNO<sub>3</sub>溶液钝化样品的损耗(a)和有效磁导率(b)随频率变化。

分子的伸缩振动[14]。对于未包覆的FeSiAl磁粉, 470 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰源于Si-O-Si的伸缩振动[15], 而490 cm<sup>-1</sup>和580 cm<sup>-1</sup>对应于Fe-O的振动峰[16-17], 723 cm<sup>-1</sup>和619 cm<sup>-1</sup>的吸收峰分别对应于Al-O-Al和Al-O的伸缩振动[18]。Fe-O、Al-O和Si-O基团的存在表明原磁粉存在一定程度的表面氧化。钝化液pH=2时, 由于酸性溶液中CH<sub>3</sub>COOH的浓度较高, 1430 cm<sup>-1</sup>和1590 cm<sup>-1</sup>处额外的吸收峰分别对应于COO<sup>-</sup>离子的非对称和对称伸缩振动[19-20]。此外, 在1360 cm<sup>-1</sup>处出现Fe-OH的吸收峰[21-22], 且在1050 cm<sup>-1</sup>和1090 cm<sup>-1</sup>处观察到Al-OH的吸收峰[23-25]。当NaNO<sub>3</sub>溶液的pH值增至5时, 由于氢氧化物[如Fe(OH)<sub>3</sub>和Al(OH)<sub>3</sub>]沉淀[26-28], Fe-OH吸收峰强度显著增强, Al-OH峰强度略为增加。当pH=8时, 对应于Fe-OH的吸收峰几乎消失, 这是因为Fe在碱性条件下几乎不与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>反应, 且Al-OH的吸收峰相对较弱, 说明生成的包覆层很薄。在pH=5时制备的样品经700 °C退火后, Fe-OH的吸收峰几乎消失不见, 而723 cm<sup>-1</sup>、619 cm<sup>-1</sup>、580 cm<sup>-1</sup>及490 cm<sup>-1</sup>处的Al-O和Fe-O峰明显增强, 表明退火过程中氢氧化物分解形成相应的氧化物, 而残余Al-

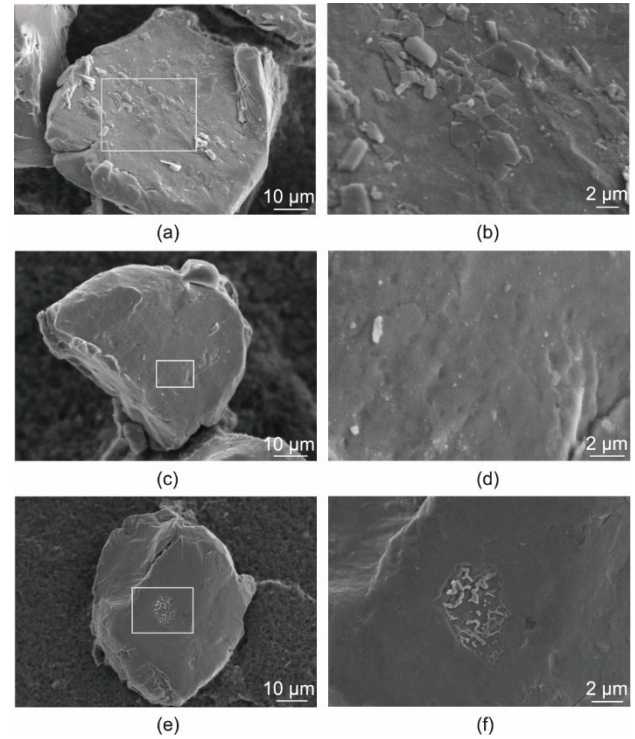


图2. FeSiAl磁粉经pH=2 [(a)、(b)], pH=5 [(c)、(d)]及pH=8 [(e)、(f)]的NaNO<sub>3</sub>溶液钝化后的SEM图像。(b)、(d)和(f)分别为(a)、(c)和(e)中矩形区域的放大图。

OH吸收峰的存在说明氢氧化铝退火时部分分解。

对不同pH值下钝化并经700 °C退火的样品进行XPS表征, 附录A中的图S3为所有样品Fe、Al、Si和O元素的全谱扫描结果。由于Al元素的反应活性, 其在包覆层中占据相当比例。随着pH增加, Fe2p峰的相对强度降低, 而Al2p峰强度增加, 表明Fe在碱性环境中难以被氧化, Al则相反。图4(a)为pH=2时钝化样品的Fe2p谱, 其包含Fe<sup>0</sup> (706.2 eV)和Fe<sup>3+</sup> (710.7 eV)峰[29-30], 且在718.3 eV和732.4 eV处出现Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特征卫星峰[31]。图4(b)中可以观察到Al<sup>3+</sup> (74.3 eV)和Al<sup>0</sup> (72.9 eV)两个主要的峰[32], Fe<sup>0</sup>和Al<sup>0</sup>峰的存在说明包覆层很薄。图4(c)为Si2p图谱, 包含Si<sup>0</sup> (98.4 eV)和Si<sup>4+</sup> (102.1 eV)峰, 对应于Si单质和SiO<sub>2</sub> [33-34]。图4(d)中的O1s峰可由位于529.4 eV、530.3 eV、531.2 eV和532.5 eV的四个分峰拟合而成, 分别对应于Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、OH<sup>-</sup>及Si<sup>4+</sup> [31-33]。因此, pH=2时NaNO<sub>3</sub>溶液钝化形成的包覆层主要由Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>及氢氧化物组成。

当pH增至5时, 如图4(e)所示, Fe2p图谱由Fe<sup>0</sup> (706.9 eV)、Fe<sup>2+</sup> (709.2 eV)和Fe<sup>3+</sup> (710.9 eV)峰组成。其中Fe<sup>2+</sup>与Fe<sup>3+</sup>的比例小于1:2, 表明包覆层中同时存在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。图4(f)中的Al2p图谱包含Al<sup>3+</sup>和Al<sup>0</sup>峰, 且图4(g)中的Si2p图谱包含Si<sup>4+</sup>和Si<sup>0</sup>峰。图4(h)中的

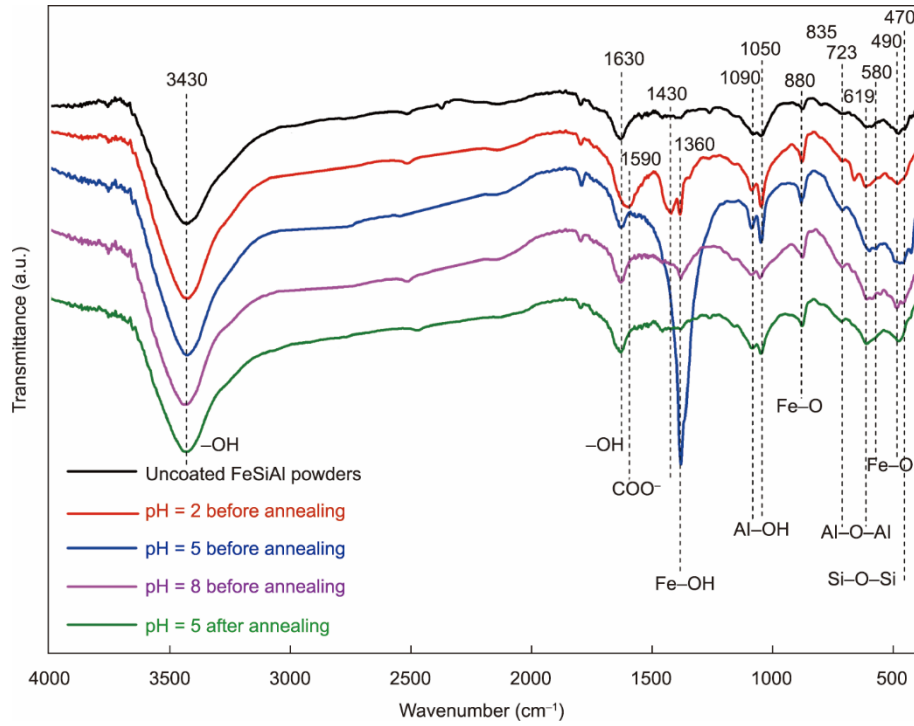


图3. 未包覆FeSiAl磁粉和不同pH下20wt% NaNO<sub>3</sub>钝化磁粉退火前后的FTIR图谱。

O1s 图谱需要由位于 529.1 eV、529.9 eV、530.8 eV、531.7 eV 和 532.7 eV 五个分峰进行拟合，分别对应于 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、OH<sup>-</sup>和 Si<sup>4+</sup>。因此，pH=2时 NaNO<sub>3</sub>溶液钝化形成的包覆层主要由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>及氢氧化物组成。

当 pH=8 时，钝化后磁粉的 Fe2p 图谱中含有 Fe<sup>0</sup>峰和微弱的 Fe<sup>3+</sup>峰[图 4 (i)]。图 4 (j) 中的 Al2p 图谱可分为 Al<sup>3+</sup>和 Al<sup>0</sup>峰。图 4 (k) 中的 Si2p 图谱包含 Si<sup>4+</sup>和 Si<sup>0</sup>，且 Si2p 峰位向低结合能方向移动，从 102.1 eV 降为 101.6 eV，这与已有结果[35]一致，表明 Si 的反应速率随着 pH 值增加而降低。O1s 图谱拟合结果说明存在 OH<sup>-</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>及 Fe<sup>2+</sup>。因此，pH=2时 NaNO<sub>3</sub>溶液钝化形成的包覆层主要由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和氢氧化物组成。

图 5 为 FeSiAl 磁粉经 pH=2 的 NaNO<sub>3</sub>钝化且退火后包覆层截面的 TEM 图像。包覆层由图 5 (a) 中箭头所示，可以观察到双层包覆结构，厚度为(8.6±0.5) nm。图 5 (b) 中的插图为图 5 (a) 中矩形区域的 SAED 图，表包覆层中非晶与晶态结构共存。其中，衍射环的间距 (2.81 Å) 对应于 AlO(OH) [36–37]。结合前文 FTIR 及 XPS 分析，衍射斑点可能对应于 700 °C 退火后 AlO(OH) 部分分解形成的晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38–39]。图 5 (c) 为包覆层和磁粉基体的高角环形暗场 (HAADF) 图像及在选取的矩形区域中不同元素的 EDS 面扫图，表明包覆层中 Fe、Si、Al 和 O 元素共存。综上，包覆层主要含有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlO(OH)。

图 6 (a) 为在 pH=5 时钝化样品的截面 TEM 图像。如箭头所示的包覆层显示出厚度为(11.2±0.3) nm 的双层结构。根据图 6 (b) 插图中的 SAED 图可知，包覆层中同时含有晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和非晶 AlO(OH)，而图 6 (c) 中的 HAADF 图像和 EDS 面扫结果表明包覆层中主要包含 Al 和 O，还有少量的 Fe 和 Si 元素。

为了揭示碱性条件的影响，本文还研究了 pH=8 时 NaNO<sub>3</sub>钝化且退火后磁粉包覆层的微观结构和成分。由图 7 (a) 可见，磁粉基体和包覆层之间存在波浪形的界面，且通过对不同区域获得的多张 TEM 图像测量得到包覆层的平均厚度仅为(6.7±0.8) nm。图 7 (b) 中更高放大倍数的 TEM 以及 SAED 图表明包覆层中非晶 AlO(OH) 和晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共存。图 7 (c) 所示的 HAADF 和 EDS 结果表明包覆层的主要成分为 Al、Si 和 O。综上，pH=8 条件下钝化样品退火后形成了厚度较薄，且主要包含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlO(OH) 和 SiO<sub>2</sub> 的包覆层。

### 3.3. 绝缘包覆层生长机理

图 8 为 FeSiAl 磁粉表面具有阻挡层和沉淀层双层结构的包覆层生长模型[40]。在钝化过程中，部分 Fe、Al 和 Si 原子被直接氧化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>，形成内层的氧化物阻挡层。Fe<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>等阳离子可以穿过阻挡层，在阻挡层和 NaNO<sub>3</sub> 溶液之间的界面处以水解沉淀的方式形成由 Fe(OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 和 AlO(OH) 组成的外层沉淀层。

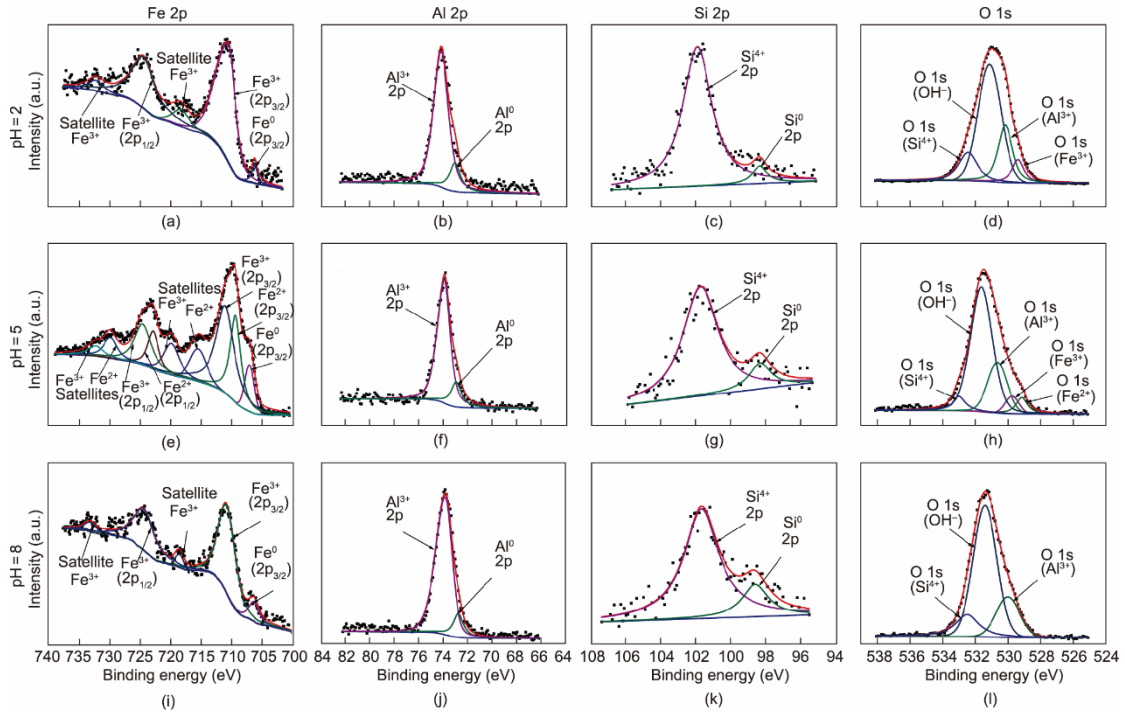


图4. FeSiAl磁粉在pH为2、5和8的NaNO<sub>3</sub>溶液中钝化并退火后的Fe2p [ (a)、(e)、(i) ]、Al2p [ (b)、(f)、(j) ]、Si2p [ (c)、(g)、(k) ]及O1s [ (d)、(h)、(l) ] XPS图谱。

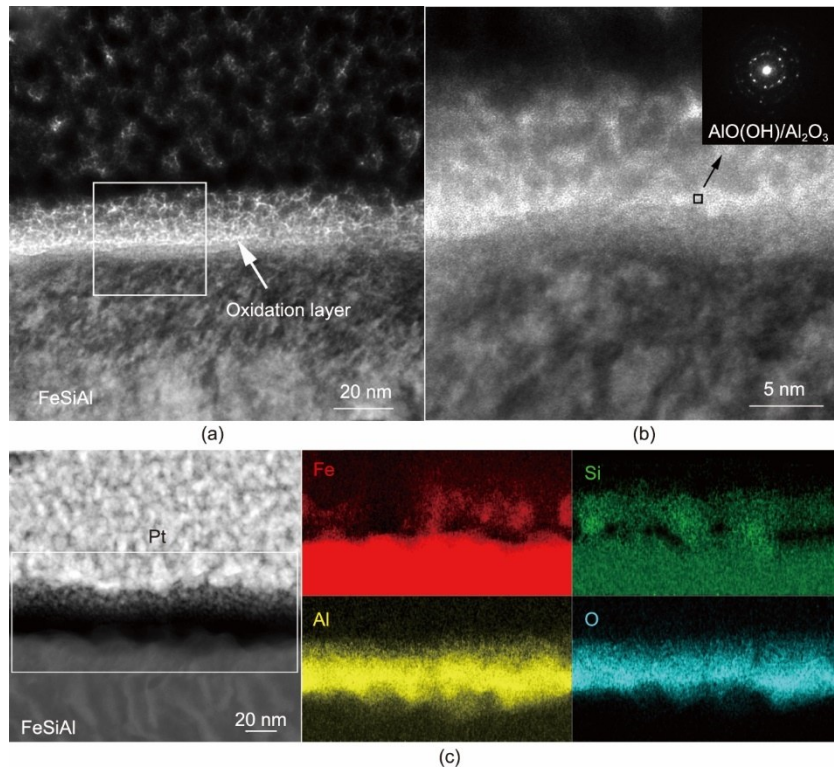


图5. FeSiAl磁粉在pH=2的NaNO<sub>3</sub>钝化液中钝化并退火后截面的TEM图像 (a) 和选取矩形区域得到的SAED图 (b); (c) HAADF图像及在选取矩形区域得到的Fe、Si、Al、O元素的EDS元素分布。

当pH=2时，阻挡层由Fe、Al和Si通过反应(1)~(3)氧化而形成。反应的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 根据标准焓 $S_m^\ominus$ 和反应标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 进行计算[41]，Fe、Al和Si氧

化反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 均为负值，且由于Al元素最为活泼，其氧化反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 最低。此外，由于酸性溶液中过量H<sup>+</sup>的存在，沉淀层中的氢氧化物会发生溶解[41-42]。

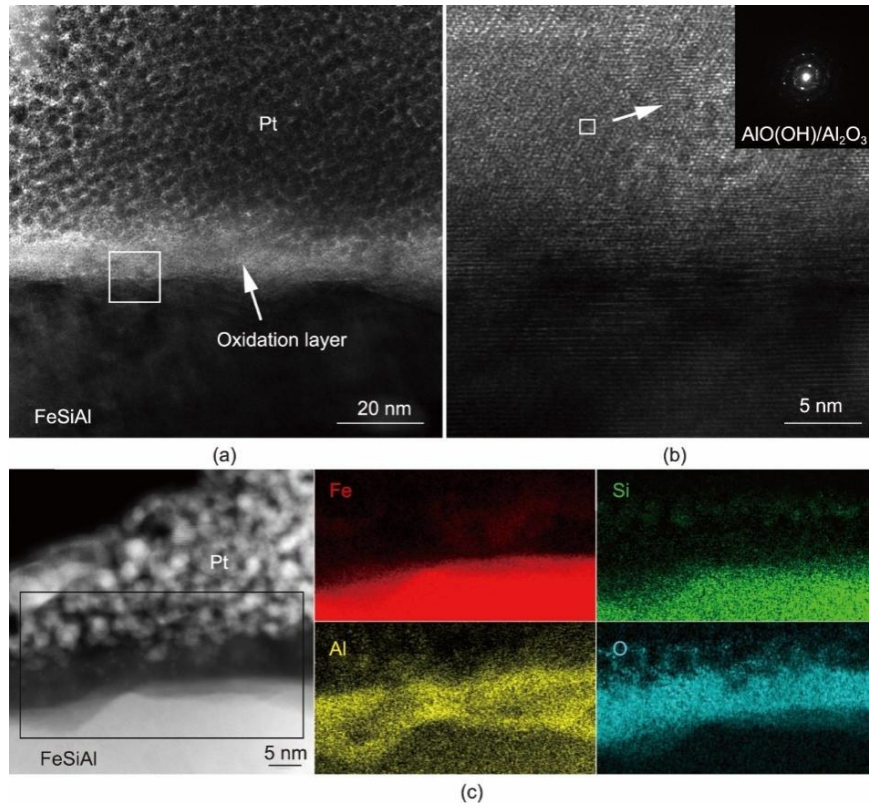


图6. FeSiAl磁粉在pH=5的NaNO<sub>3</sub>钝化液中钝化并退火后截面的TEM图像 (a) 和选取矩形区域得到的SAED图 (b); (c) HAADF图像及在选取矩形区域得到的Fe、Si、Al、O的EDS元素分布。

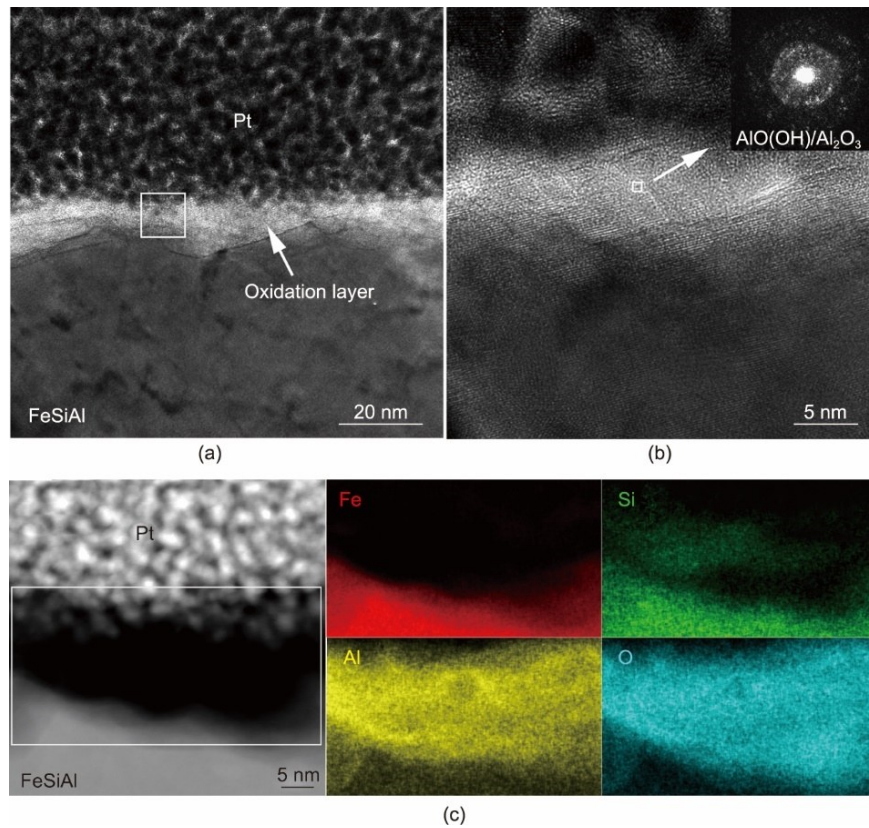


图7. FeSiAl磁粉在pH=8的NaNO<sub>3</sub>钝化液中钝化并退火后截面的TEM图像 (a) 和选取矩形区域得到的SAED图 (b); (c) HAADF图像及在选取矩形区域得到的Fe、Si、Al、O的EDS元素分布。

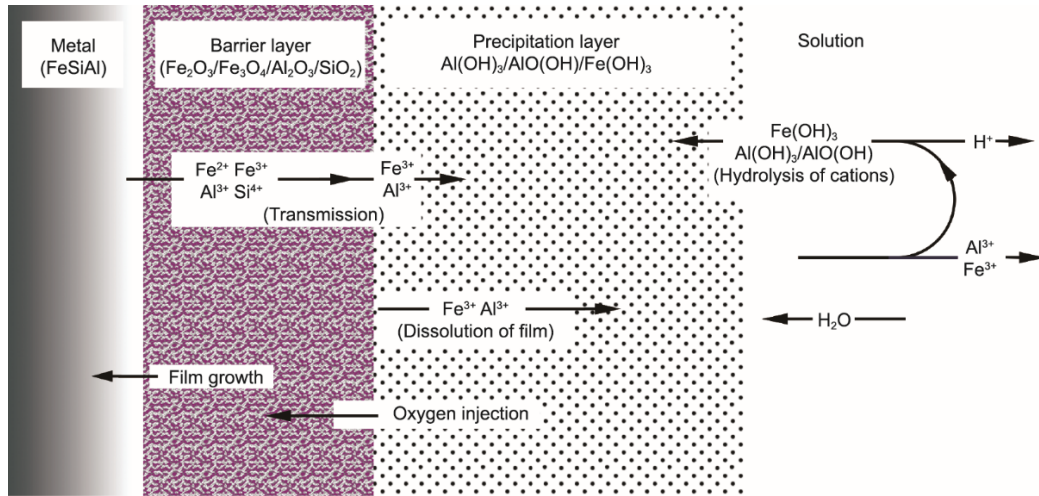
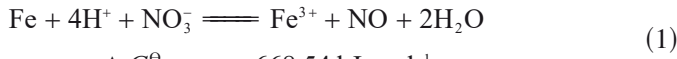
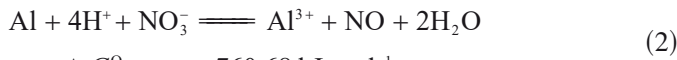


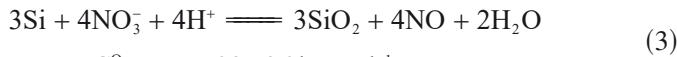
图8. FeSiAl磁粉表面双层结构包覆层生长示意图。



$$\Delta_r G_m^\ominus \rightleftharpoons -668.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

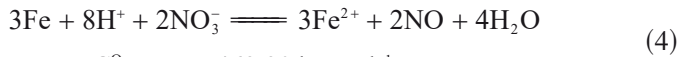


$$\Delta_r G_m^\ominus \rightleftharpoons -760.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



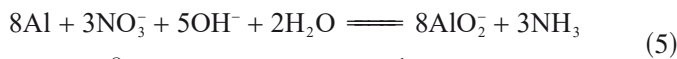
$$\Delta_r G_m^\ominus \rightleftharpoons -387.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Al和Si在pH=5条件下的氧化反应与pH=2时的反应相似。然而，由于 $\text{NO}_3^-$ 的氧化性随着 $\text{H}^+$ 浓度的降低而减弱，Fe的氧化反应发生如下变化，导致 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 共存。此外，由于 $\text{H}^+$ 浓度的降低，所沉淀氢氧化物的溶解减少。



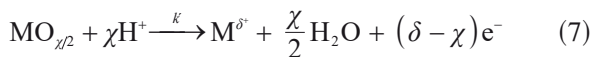
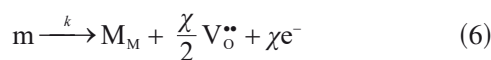
$$\Delta_r G_m^\ominus \rightleftharpoons -469.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

进一步将pH提高至8，由于 $\text{NO}_3^-$ 的氧化性不足，Fe不发生氧化反应，钝化反应受到阻碍。此外，反应(2)和(3)的进行程度降低导致水解沉淀减慢，同时沉淀物几乎不会发生溶解。在碱性 $\text{NaNO}_3$ 溶液中，FeSiAl粉末表面可能通过以下反应发生局部腐蚀[图2(e)]:



$$\Delta_r G_m^\ominus \rightleftharpoons -5101.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

阻挡层和沉淀层形成的动力学过程可以根据点缺陷模型进行解释[43]。阻挡层的生长主要由金属和阻挡层之间界面处的反应(6)决定，其溶解取决于阻挡层和沉淀层之间界面上的反应(7)。



式中， $m$ 和 $M_M$ 分别是金属原子和金属阳离子； $V_o$ 是氧空位； $\text{MO}_{\chi/2}$ 是满足化学计量比的阻挡层中的氧化物； $\chi$ 是

阻挡层中阳离子的氧化态； $M^{\delta+}$ 是扩散到沉淀层中的金属阳离子。阻挡层厚度的变化率可用如下公式[40]表示，公式右侧的两项分别表示阻挡层的生长速率和溶解速率。

$$\frac{dL}{dt} = \Omega k - \Omega k' C_{\text{H}^+}^n \quad (8)$$

式中， $L$ 是随时间 $t$ 变化的阻挡层的厚度； $\Omega$ 是阻挡层中阳离子的摩尔体积； $C_{\text{H}^+}$ 是 $\text{H}^+$ 浓度； $n$ 是 $C_{\text{H}^+}$ 的反应级数； $k$ 和 $k'$ 分别是反应(6)和(7)的速率常数。阻挡层生长的速率常数 $k$ 与钝化过程中Fe、Al、Si和 $\text{NO}_3^-$ 之间反应的电势 $\varphi_{(\text{NO}_3^-/\text{NO})}$ 有关[40,43]。反应的电势可以根据能斯特方程[41]计算：

$$\varphi_{(\text{NO}_3^-/\text{NO})} = \varphi_{(\text{NO}_3^-/\text{NO})}^\ominus + \frac{0.059}{3} \log \frac{C_{\text{NO}_3^-} \cdot C_{\text{H}^+}^4}{P_{\text{NO}}/P^\ominus} \quad (9)$$

式中， $C_{\text{NO}_3^-}$ 是 $\text{NO}_3^-$ 的浓度； $P_{\text{NO}}$ 是NO的分压； $P^\ominus$ 是标准压强。

图9展示了不同pH值下包覆层的演变规律。当pH=2时，由于 $\text{H}^+$ 浓度较高， $\varphi_{(\text{NO}_3^-/\text{NO})}$ 和阻挡层的生长速率常数 $k$ 较大，阻挡层快速生长。如图9(a)中的生长过程所示，高浓度的 $\text{H}^+$ 亦促使金属原子转化为阳离子并传输到沉淀层[44]，大量消耗磁粉中的金属原子。同时，在溶解过程中，高 $\text{H}^+$ 浓度导致阻挡层的快速溶解，且过量的 $\text{H}^+$ 也倾向于将沉淀层的氢氧化物溶解，降低钝化层的厚度。当pH从2增至5时， $\varphi_{(\text{NO}_3^-/\text{NO})}$ 随着 $\text{H}^+$ 浓度的降低而减小，阻挡层的生长速率降低，金属阳离子的水解沉淀反应也有所减弱。 $\text{H}^+$ 浓度的降低也大大抑制了内外钝化层的溶解，使绝缘包覆层具有最大厚度[图9(b)]。如图9(c)所示，当pH值进一步增至8时，尽管溶解速率相当低，但此时阻挡层和沉淀层的生长已不明显，导致包覆层厚度减小。

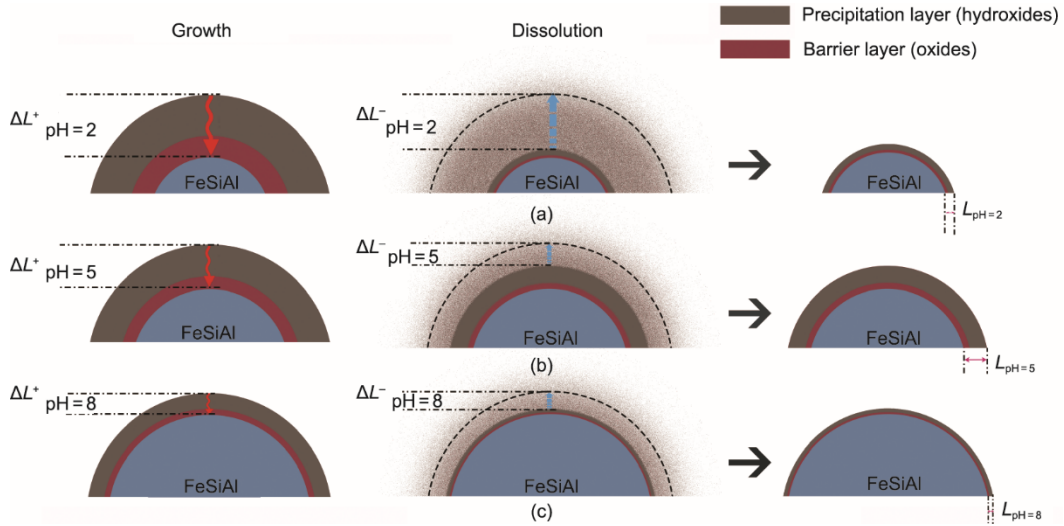


图9. 在pH为2 (a)、5 (b) 和8 (c) 时钝化层的生长和溶解过程示意图。

### 3.4. 绝缘包覆与磁性能关联机制

根据上述包覆层形成机制，可对图1中软磁复合材料的性能演变机制进行分析。当pH值从2增加至5时，含有大量非磁性相的绝缘包覆层厚度增加，对畴壁产生钉扎，导致 $\mu_c$ 减小。在pH值为8时，包覆层厚度小且不完整，使涡流损耗增加且引起趋肤效应[45]， $\mu_c$ 表现出较差的频率稳定性。

软磁复合材料的损耗由磁滞损耗 $P_h$ 、涡流损耗 $P_e$ 和剩余损耗 $P_r$ 组成。其中，剩余损耗仅在低场高频下发挥主要作用，在本工作中可忽略不计。因此，可以根据下式对 $P_{cv}$ 进行分离[46]：

$$P_{cv} = P_h + P_e = k_1 f + k_2 f^2 \quad (10)$$

式中， $k_1$ 和 $k_2$ 为磁滞损耗系数和涡流损耗系数； $f$ 为频率。图10为在不同pH值下制备磁芯的 $P_h$ 和 $P_e$ 对总损耗的贡献。 $P_h$ 主要取决于矫顽力，当pH值从2增加至5时，由于包覆层厚度增加，畴壁的钉扎位点增多而导致矫顽力和磁滞损耗增加。pH值为8时生成的包覆层薄且不完整， $P_h$ 随之下降。 $P_e$ 取决于样品的电阻率，在pH=5时可以形成具有足够厚度且包覆完整的绝缘层，电阻率显著提高，具有最低的涡流损耗。

## 4. 结论

本工作发明 $\text{NaNO}_3$ 钝化新绝缘包覆技术制备FeSiAl SMCs。基于微观结构和成分分析，揭示了包覆层在不同pH条件下的演变规律，并通过详尽的热力学和动力学分析明确了包覆层的生长机理。通过优化 $\text{NaNO}_3$ 钝化液的pH值，FeSiAl SMCs获得了最佳综合磁性能 ( $\mu_c=97.2$ ,  $P_{cv} =$

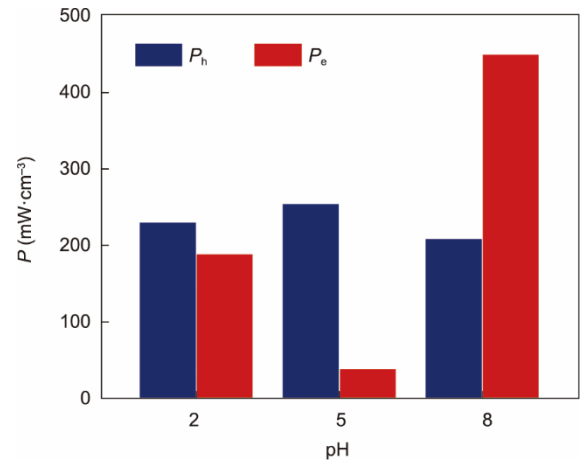


图10. 不同pH条件下制备的磁芯总损耗 $P_{cv}$ 分离为涡流损耗 $P_e$ 和磁滞损耗 $P_h$ 的情况。

296.4  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。本工作发明的 $\text{NaNO}_3$ 钝化技术不仅可以扩展用于其他软磁合金体系，亦为开发利用氧化性物质如亚硝酸盐、超氧化物和高锰酸盐等制备新型绝缘包覆层奠定了基础。

## 致谢

本工作得到国家自然科学基金(52027802)和浙江省重点研发计划项目(2020C05014、2020C01008及2021C01193)资助。

## Compliance with ethics guidelines

Mi Yan, Qiming Chen, Dong Liu, Chen Wu, and Jian Wang declare that they have no conflict of interest or



financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.01.016>.

## References

- [1] Silveyra JM, Ferrara E, Huber DL, Monson TC. Soft magnetic materials for a sustainable and electrified world. *Science* 2018;362(6413):eaao195.
- [2] Périgo EA, Weidenfeller B, Kollár P, Füzér J. Past, present, and future of soft magnetic composites. *Appl Phys Rev* 2018;5(3):031301.
- [3] Li W, Cai H, Kang Y, Ying Y, Yu J, Zheng J, et al. High permeability and low loss bioinspired soft magnetic composites with nacre-like structure for high frequency applications. *Acta Mater* 2019;167:267–74.
- [4] Talaat A, Suraj MV, Byerly K, Wang A, Wang Y, Lee JK, et al. Review on soft magnetic metal and inorganic oxide nanocomposites for power applications. *J Alloys Compd* 2021;870:159500.
- [5] Hossein Taghvaei A, Ebrahimi A, Gheisari K, Janghorban K. Analysis of the magnetic losses in iron-based soft magnetic composites with MgO insulation produced by sol–gel method. *J Magn Magn Mater* 2010;322(23):3748–54.
- [6] Pang YX, Hodgson SNB, Weglinski B, Gaworska D. Investigations into sol–gel silica and silica hybrid coatings for dielectromagnetic soft magnetic composite applications. *J Mater Sci* 2006;41(18):5926–36.
- [7] Peng Y, Yi Y, Li L, Yi J, Nie J, Bao C. Iron-based soft magnetic composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulation coating produced using sol–gel method. *Mater Des* 2016; 109:390–5.
- [8] Li L, Chen Q, Gao Z, Ge Y, Yi J. Fe@SiO<sub>2</sub>/(MnZn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> soft magnetic composites with enhanced permeability and low core loss for high-frequency applications. *J Alloys Compd* 2019;805:609–16.
- [9] Zhao G, Wu C, Yan M. Fabrication and growth mechanism of iron oxide insulation matrix for Fe soft magnetic composites with high permeability and low core loss. *J Alloys Compd* 2017;710:138–43.
- [10] Neamtu BV, Pszola M, Vermeşan H, Stoian G, Grigoraş M, Opreş A, et al. Preparation and characterisation of Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fibres based soft magnetic composites. *Ceram Int* 2021;47(1):581–9.
- [11] Chen Y, Zhang L, Sun H, Chen F, Zhang P, Qu X, et al. Enhanced magnetic properties of iron-based soft magnetic composites with phosphate–polyimide insulating layer. *J Alloys Compd* 2020;813:152205.
- [12] Taghvaei AH, Shokrollahi H, Janghorban K, Abiri H. Eddy current and total power loss separation in the iron-phosphate-polyepoxy soft magnetic composites. *Mater Des* 2009;30(10):3989–95.
- [13] Taghvaei AH, Shokrollahi H, Janghorban K. Properties of iron-based soft magnetic composite with iron phosphate–silane insulation coating. *J Alloys Compd* 2009;481(1–2):681–6.
- [14] Zhang SY, Li SJ, Luo XW, Zhou WF. Mechanism of the significant improvement in corrosion protection by lowering water sorption of the coating. *Corros Sci* 2000;42(12):2037–41.
- [15] Pu H, Jiang F, Yang Z. Studies on preparation and chemical stability of reduced iron particles encapsulated with polysiloxane nano-films. *Mater Lett* 2006; 60(1):94–7.
- [16] Zhao N, He C, Liu J, Gong H, An T, Xu H, et al. Dependence of catalytic properties of Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermite on morphology of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in combustion reactions. *J Solid State Chem* 2014;219:67–73.
- [17] Gotić M, Dražić G, Musić S. Hydrothermal synthesis of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorings with the help of divalent metal cations, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. *J Mol Struct* 2011; 993(1–3):167–76.
- [18] Padmaja P, Anilkumar GM, Mukundan P, Aruldas G, Warriar KKG. Characterisation of stoichiometric sol–gel mullite by Fourier transform infrared spectroscopy. *Int J Inorg Mater* 2001;3(7):693–8.
- [19] Pang SF, Wu CQ, Zhang QN, Zhang YH. The structural evolution of magnesium acetate complex in aerosols by FTIR–ATR spectra. *J Mol Struct* 2015;1087:46–50.
- [20] Urlaub R, Posset U, Thull R. FT-IR spectroscopic investigations on sol–gelderived coatings from acid-modified titanium alkoxides. *J Non-Cryst Solids* 2000;265(3):276–84.
- [21] Nasrazadani S. The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), goethite (α-FeOOH) and lepidocrocite (γ-FeOOH). *Corros Sci* 1997;39(10–11):1845–59.
- [22] Lefèvre G. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Adv Colloid Interface Sci* 2004;107(2–3):109–23.
- [23] Wijnja H, Schulthess CP. ATR–FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface. *Spectrochim Acta A* 1999; 55(4): 861–72.
- [24] Shen SC, Ng WK, Zhong ZY, Dong YC, Chia L, Tan RBH. Solid-based hydrothermal synthesis and characterization of alumina nanofibers with controllable aspect ratios. *J Am Ceram Soc* 2009;92(6):1311–6.
- [25] Ruhi G, Modi OP, Sinha ASK, Singh IB. Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol–gel alumina coatings on surface pretreated mild steel. *Corros Sci* 2008;50(3):639–49.
- [26] Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv Colloid Interface Sci* 2003;100–102:475–502.
- [27] Nishimura T, Kodama T. Clarification of chemical state for alloying elements in iron rust using a binary-phase potential–pH diagram and physical analyses. *Corros Sci* 2003;45(5):1073–84.
- [28] Refait P, Génin JMR. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one. *Corros Sci* 1993;34(5): 797–819.
- [29] MacDonald DD, Butler P. The thermodynamics of the aluminum–water system at elevated temperatures. *Corros Sci* 1973;13(4):259–74.
- [30] Widdel F, Schnell S, Heising S, Ehrenreich A, Assmus B, Schink B. Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Nature* 1993; 362(6423): 834–6.
- [31] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials. *Appl Surf Sci* 2008;254(8):2441–9.
- [32] Wannaparhun S, Seal S, Desai V. Surface chemistry of Nextel-720, alumina and Nextel-720/alumina ceramic matrix composite (CMC) using XPS—a tool for nano-spectroscopy. *Appl Surf Sci* 2002;185(3–4):183–96.
- [33] O’Hare LA, Parbhoo B, Leadley SR. Development of a methodology for XPS curve-fitting of the Si 2p core level of siloxane materials. *Surf Interface Anal* 2004;36(10):1427–34.
- [34] Hornetz B, Michel HJ, Halbritter J. ARXPS studies of SiO<sub>2</sub>–SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces. *J Mater Res* 1994;9:3088–94.
- [35] Duval Y, Mielczarski JA, Pokrovsky OS, Mielczarski E, Ehrhardt JJ. Evidence of the existence of three types of species at the quartz–aqueous solution interface at pH 0–10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling. *J Phys Chem B* 2002;106(11):2937–45.
- [36] Friedrich A, Wilson DJ, Haussühl E, Winkler B, Morgenroth W, Refson K, et al. High-pressure properties of diasporite, AlO(OH). *Phys Chem Miner* 2007; 34(3):145–57.
- [37] Bokhimi X, Sánchez-Valente J, Pedraza F. Crystallization of sol–gel boehmite via hydrothermal annealing. *J Solid State Chem* 2002;166(1):182–90.
- [38] Paglia G, Božin ES, Billinge SJJ. Fine-scale nanostructure in γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chem Mater* 2006;18(14):3242–8.
- [39] Paglia G, Buckley CE, Rohl AL, Hunter BA, Hart RD, Hanna JV, et al. Tetragonal structure model for boehmite-derived γ-alumina. *Phys Rev B* 2003; 68(14):144110.
- [40] MacDonald DD, Butler P. Passivity—the key to our metals-based civilization. *Pure Appl Chem* 1999;71(6):951–78.
- [41] Dean JA. Lange’s handbook of chemistry. 15th ed. Columbus: McGraw-Hill Professional; 1998.
- [42] Verdes G, Gout R, Castet S. Thermodynamic properties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diasporite and gibbsite. *Eur J Mineral* 1992;4(4):767–92.
- [43] MacDonald DD, Englehardt GR. The point defect model for bi-layer passive films. *ECS Trans* 2010;28(24):123–44.
- [44] MacDonald DD. The history of the point defect model for the passive state: a brief review of film growth aspects. *Electrochim Acta* 2011;56(4):1761–72.
- [45] Wu ZY, Jiang Z, Fan XA, Zhou LJ, Wang WL, Xu K. Facile synthesis of Fe–6.5wt% Si/SiO<sub>2</sub> soft magnetic composites as an efficient soft magnetic composite material at medium and high frequencies. *J Alloys Compd* 2018;742:90–8.
- [46] Kollár P, Birčáková Z, Füzér J, Bureš R, Fáberová M. Power loss separation in Fe-based composite materials. *J Magn Magn Mater* 2013;327:146–50.