

装备防护

磁性金属吸波剂的高温氧化问题及其对策研究进展

管笑颂¹, 沈勋^{2*}, 廖嘉伟¹

(1.中国人民解放军 92574 部队, 上海 200436; 2.中国人民解放军 92728 部队, 上海 200436)

摘要: **目的** 针对磁性金属吸波剂由组成元素化学性质活泼导致的高温氧化和电磁性能恶化问题展开现状调研和讨论, 解析磁性金属吸波剂高温氧化的机理, 并提出相应的解决策略。**方法** 从氧气在金属吸波剂中的吸附、反应和传质过程出发, 讨论高温氧化对吸波剂电磁性能的影响规律, 系统总结并评述表面包覆隔绝氧气、生成致密金属氧化膜和抑制氧原子扩散 3 种策略对吸波剂抗高温氧化的作用机制。**结论** 表面包覆策略通过引入有机高分子、无机化合物或磁性金属等包覆物质, 以隔绝氧气, 从而抑制磁性金属吸波剂的高温氧化。其中, 无机化合物包覆体系最具潜力, 但尚未达到理想的超薄致密状态。生成致密氧化膜策略通过溶质元素的选择性氧化, 形成保护膜, 能够有效抑制氧化进程, 但引入较高含量的非铁磁性溶质元素容易降低磁导率、恶化吸波性能。抑制氧原子扩散策略通过形成晶界氧化物来有效减缓氧化, 目前其实现手段有限且不够成熟。在耐温磁性吸波剂的研制中应综合考虑使用温度、基体材料、目标吸波频段和期望吸波性能等, 采用合适的抗氧化策略。

关键词: 高温吸波涂层; 磁性吸波剂; 表面包覆; 致密氧化膜; 抑制扩散

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)07-0234-12

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.07.029

Progresses and Strategies Against High Temperature Oxidation of Magnetic Metallic Absorbents

GUAN Xiaosong¹, SHEN Xun^{2*}, LIAO Jiawei¹

(1. 92574 Unit of PLA, Shanghai 200436, China; 2. 92728 Unit of PLA, Shanghai 200436, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate and discuss the high temperature oxidation of chemically active elements in magnetic metallic microwave absorbents (MMMA) and the resulting deterioration of electromagnetic properties in MMMA, to analyze the high temperature oxidation mechanism of MMMA and put forward corresponding strategies. Based on the process of oxygen adsorption, reaction and mass transfer in MMMA, the effect of high temperature oxidation on the electromagnetic properties was discussed. Three main strategies against high temperature oxidation in MMMA were proposed and reviewed, i.e., oxygen isolation from MMMA, formation of dense oxides on surface and suppression of oxygen diffusion. The strategy of oxygen isolation from MMMA has effectiveness in anti-oxidation by surface coating of organic polymers, inorganic compounds or magnetic metals. Among those coating materials, inorganic compounds are most promising, whereas the ultrathin dense coating of inorganic compounds is still challenge. The strategy for formation of dense oxides on surface have shown its potential in anti-oxidation for MMMA with selective oxidation of solute elements, forming protective film to effectively inhibit the oxidation process, but the introduction of high content of non-ferromagnetic solute elements is easy to reduce the magnetic permeability and deteriorate the microwave absorbing

收稿日期: 2023-10-28

基金项目: 国家自然科学基金 (52306059)

*通信作者

performance. The strategy for suppression of oxygen diffusion has been achieved by forming oxides in grain boundaries of MMMA to reduce diffusion paths of metal ions, active oxygen atoms and free electrons, while efficient methods to realize oxygen diffusion suppression are still absent. In view of the research of MMMA resistant to high temperature, it is necessary to consider the using temperature, type of matrix material, working frequency band and expecting absorption performance, thereby selecting appropriate anti-oxidant strategy.

KEY WORDS: high temperature microwave absorbing coating; magnetic absorbent; surface coating; dense oxide film; inhibiting diffusion

耐温吸波涂层一般由耐温吸波剂和耐温基体组成,它能够在一定温度下保持稳定的电磁性能和力学性能,可应用于装备的高温部位,是提升装备可探测性能的关键基础材料。根据文献估算^[1-2],飞行速度为 980 km/h (即 0.8 倍音速)的 F35,其发动机喷口位置温度可达 680 °C;飞行速度为 3 675 km/h (即 3 倍音速)的 YF-12 战斗机,其机头、翼缘和蒙皮的温度可达 200~300 °C,其发动机前端和尾喷管的表层温度可达 700 °C 以上。若将常温下使用的吸波涂层用于上述高温部位,则容易发生吸波剂的氧化、基体粉化和涂层脱落等现象,严重恶化其吸波性能,甚至使其完全失效,因此研制耐温吸波涂层逐渐受到研究者的关注。

耐温吸波剂是耐温吸波涂层中的关键组分,它决定了涂层的电磁性能。目前,受到较多关注的耐温吸波剂主要有基于介电损耗机理的碳类/陶瓷类材料^[3],以及基于磁、介电双损耗机理的磁性材料^[4]。介电损耗型耐温吸波剂主要有碳化硅^[5-7]、碳系材料(炭黑、碳纤维、碳纳米管和石墨烯等)^[8-9]、钛酸钡陶瓷^[10]和氧化锌^[11]等。介电损耗型吸波剂的特点是在较高温度下仍具有稳定的电磁性能,同时具有较好的耐化学腐蚀性能、优异的抗高温氧化性能和较低的热膨胀系数^[12-13],在 400 °C 以上温度下具有较好的应用潜力。由于介电损耗型吸波剂的吸波机制较单一,且不易调节其介电频散,由其制成的吸波材料往往存在吸收带宽较窄和厚度较大等问题^[14-16],这不利于获得薄、轻、宽、强的吸波材料。

相较于介电损耗型吸波剂,磁性金属吸波剂具有更高的饱和磁化强度、磁导率、磁损耗正切角和宽频磁响应等特性,它能够对电磁波展现出介电和磁损耗,已广泛应用于各种常温吸波涂层中。为了拓展磁性金属吸波剂在耐温方面的应用,需要重点考虑 3 个问题:吸波剂在升温过程中因原子热运动产生的磁性能恶化;吸收剂在高温下的晶粒结构变化;吸收剂在高温下的氧化,以及对电磁性能的影响。对于高温下的磁性能恶化,可通过适当的吸波剂组成来解决。将 Fe、Co 与其他元素结合,制得 FeCo 基软磁合金,它可达到 2.45 T 的饱和磁化强度和 980 °C 的居里温度^[17-18],且其饱和磁化强度随温度的变化较缓慢^[19-20],具备用作耐温磁性金属吸波剂的潜力。在晶粒结构方面,磁性金属吸波剂的晶粒尺寸一般会随着温度的升高而增大,导致其磁导率降低^[21-22]。该问题可通过掺杂方法解决,例

如通过动力学和热力学方法实现晶粒尺寸的控制,将晶粒结构变化的影响限制在一定范围内^[23]。在高温氧化方面,磁性金属吸波剂仍面临着严峻挑战,在升温时易与氧气发生反应,生成弱磁性或无磁性的氧化产物,从而减少吸波剂中磁性物质的含量,降低磁导率,使其吸收性能恶化。由此可见,对磁性金属吸波剂高温氧化机理及其对策进行总结和讨论十分必要。

1 磁性金属吸波剂高温氧化问题

金属吸波剂的氧化过程一般包括以下步骤^[24]:气相氧分子在金属表面通过与金属原子之间的范德华力,形成物理吸附;物理吸附的氧分子化学键断裂,分解成活性氧原子,形成化学吸附;带电质点在金属内传质,产生氧化膜。其中,氧离子向金属内部迁移,在金属-氧化膜界面与金属阳离子发生反应,生成氧化物,导致氧化膜不断增厚。在初始形成阶段金属氧化膜较薄时,其带电质点通过膜的扩散较快,其氧化速率由界面反应控制,速率恒定,且呈线性规律。随着氧化膜厚度的增大,离子扩散过程将逐渐取代界面反应控制氧化速率,速率呈抛物线规律,随着时间的延长而降低。氧化膜的成分和结构与氧化温度、氧气浓度、氧化时间等条件密切相关。以 Fe-O 相图为例,当温度低于 570 °C 时,氧化膜一般由内层 Fe₃O₄ 和外层 Fe₂O₃ 构成^[25]。例如,羰基铁粉在 350 °C 下热处理 3 h 后出现了明显的 Fe₃O₄ 衍射峰(图 1a)^[26]。当温度高于 570 °C 时,氧化层由内而外分别为 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃^[25]。基于反应条件的不同,可能会产生其他中间产物。从相图来看,在氧气的质量分数低于 28% 时,容易生成 Fe₃O₄;在氧气的质量分数高于 28% 时,容易生成 Fe₂O₃。随着反应时间的延长,在氧化产物之间也会发生转化。由高温氧化造成的吸波剂铁磁性衰减主要与氧化产物的种类和含量相关。其中,Fe₃O₄ 呈亚铁磁性,FeO、Fe₂O₃ 不呈现铁磁性。

磁性金属吸波剂在高温下存在严重的氧化失效问题,特别是静磁性能的恶化^[27-28]。如图 1b 所示,从室温升至 300 °C 时,羰基铁粉的饱和磁化强度降低了近 40%^[27]。这是由于高温造成铁磁物质氧化,而氧化产物的磁性呈亚铁磁性或顺磁性,因此单位质量颗粒磁矩降低、铁磁性减弱^[29]。随着温度的升高和时间的延长,氧化程度逐渐增大,导致其铁磁性进一步减弱。例如,羰

基铁粉的起始氧化温度为 200~250 °C, 在 400 °C 左右时会发生剧烈氧化, 在 550 °C 时完全氧化^[30-31]。羰基铁粉在 500 °C 高温下工作前后的饱和磁化强度(在室温下测试)分别为 0.204 2、0.159 8 A·m²/g, 其饱和磁化强度降为室温态的 78.26%^[29]。

氧化导致的吸波剂成分变化也会引起电磁参数的变化, 进而影响其吸波性能。Long 等^[32]在 160 °C 下对羰基铁粉进行空气热处理, 研究了氧化处理对电磁参数的影响规律, 如图 2a~b 所示。经空气热处理

后, 羰基铁粉的介电常数实部和虚部均明显下降, 但随着热处理时间的延长, 复介电常数的下降趋势减缓。在吸波剂表面生成了 Fe₃O₄/α-FeOOH 氧化产物, 它作为绝缘层隔断了羰基铁粉的导电网络, 使导电率和介电常数骤降。随着氧化时间的延长, 氧化层的影响趋于稳定, 介电常数的变化趋势减缓。随着热处理时间的延长, 磁导率总体上逐渐降低, 但时间较短时磁导率反而略有升高。这可能是因 Fe₃O₄ 氧化层具有亚铁磁性, 其绝缘性减小了涡流效应对磁导率的影响

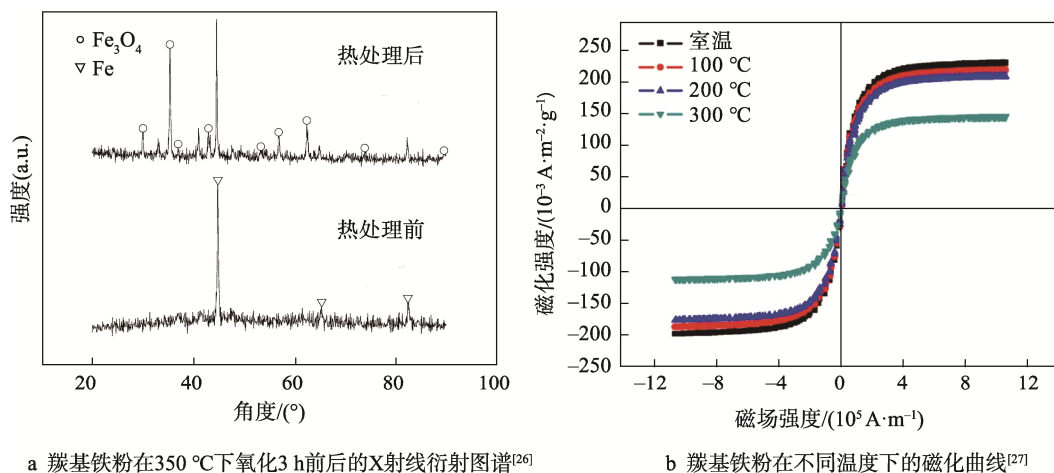


图 1 羰基铁粉在不同条件热处理前后的 X 射线衍射图谱和磁化曲线
Fig.1 X-ray diffraction pattern and magnetization curve of carbonyl iron powder before and after heat treatment under different conditions

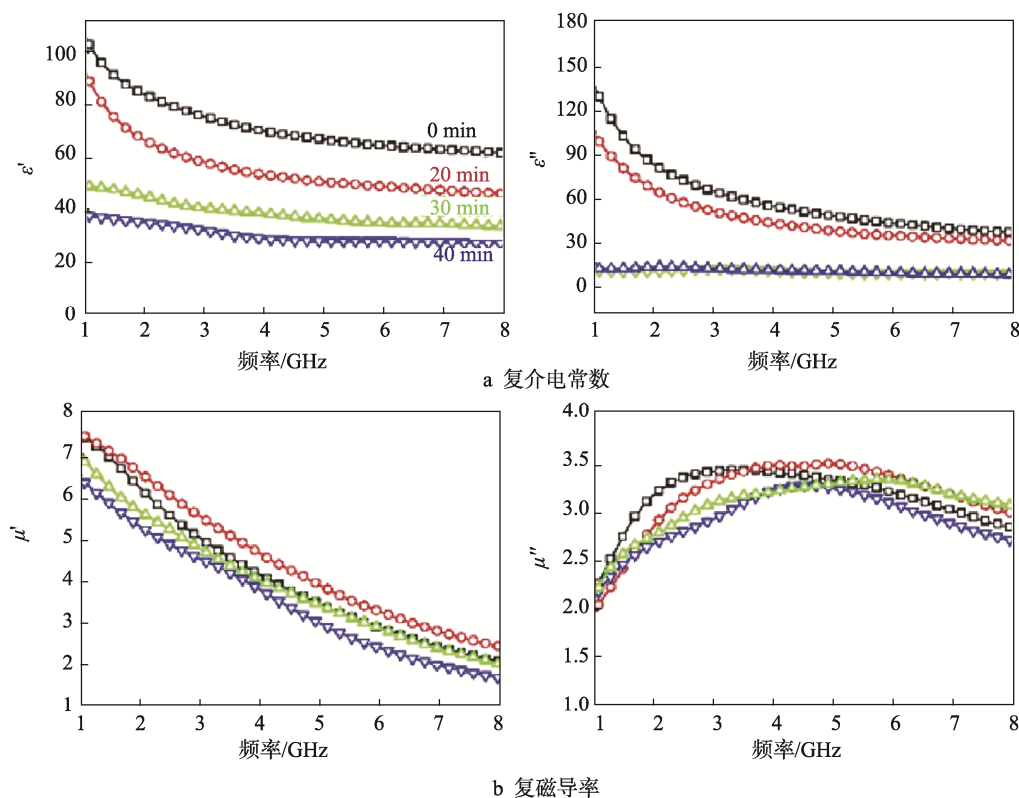


图 2 羰基铁粉热处理不同时间后的复介电常数和复磁导率^[32]
Fig.2 Complex permittivity and complex permeability of carbonyl iron powder after heat treatment for different time^[32]

响。随着氧化时间的延长,磁导率的衰减会进一步凸显^[33]。Zhou等^[34]在300℃下对羰基铁粉进行热处理,研究发现,相对磁导率的实部和虚部均明显下降,其降幅可达10%~20%。

在高温下,吸波剂的静磁性能和电磁参数会发生变化,它的涂层在高温下的吸波性能也会受到影响。在实际使用时,对于较厚的涂层,吸波剂适当氧化可以实现介电常数的降低,并保持磁导率的相对稳定,这有利于提高其阻抗匹配,获得更宽频的吸收,是常温涂层提升性能的方法之一。当氧化时间或温度持续增加时,易带来磁导率的降低,导致其阻抗匹配和损耗性能变差,吸波性能恶化。对于较薄的涂层,其介电常数的影响较弱,因而氧化产生的磁导率降低将使其吸收性能明显恶化。若考虑涂层在高温下长期使用,则必须抑制高温氧化,使介电常数和磁导率在高温下保持稳定,以获得稳定的吸波性能。

2 抗高温氧化策略

针对高温氧化的不同阶段及其特点,可以采取相应的策略抑制磁性金属吸波剂的氧化。首先,可对磁性吸波剂进行表面包覆,构造致密的表面包覆层,隔绝氧气的物理吸附,或减小氧原子与金属原子接触的可能性,抑制界面氧化反应。其次,可以将磁性金属吸波剂在适当的气体氛围中氧化,利用其自身元素形成致密的氧化膜,以隔绝氧气在金属表面的物理吸附,并抑制氧原子的扩散。此外,可控制磁性金属吸波剂的组成、结构,提高氧原子在其晶粒中的扩散激活能,减少氧的扩散路径,达到减小传质总量的目的,从而抑制高温氧化。

2.1 表面包覆实现气-固隔离

针对吸波剂的氧化初始阶段,采取表面包覆隔离气-固接触是一种有效策略^[35]。该策略主要指将具有一定抗氧化能力的有机物、无机化合物或磁性金属等包覆在磁性金属吸波剂粒子表面,以隔绝吸波剂与氧气的接触,从而提高吸波剂的高温应用性能。

在有机物包覆方面,导电和绝缘高分子均被用于吸波剂粒子的表面包覆,同时调控电磁参数。Abshinova等^[35]在羰基铁粉表面包覆聚苯胺,聚苯胺包覆层有效减缓了吸波剂的氧化,在200℃时仍能发挥隔绝氧气的作用。Song等^[36]将聚甲基丙烯酸-聚苯乙烯包覆在片状羰基铁粉表面,发现包覆层在400℃以下可发挥抑制氧化的作用。此外,N-葡萄糖基乙二胺三乙酸^[37]、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯^[31]、聚二甲基硅氧烷^[38]等有机物也被用来对磁性吸波剂进行包覆,以实现气-固隔离,可将吸波剂的氧化起始温度从200℃提高到250~300℃。总体来看,有机物包覆层在一定程度上可抑制吸波剂的氧化。在电磁参数方面,相较于导电高分子包覆层,绝缘高分子包覆层可

增强阻抗匹配特性和高频介电损耗,但较厚的有机包覆层会降低磁导率,从而减弱磁损耗性能。此外,有机物本身的耐温性不高,在高温下容易发生分解、碳化,甚至燃烧,因而其使用温度范围有限。

相较于有机物,无机化合物在高温下具有更稳定的结构和组成,因而研究者在无机化合物包覆吸波剂粒子方面进行了大量工作,包括 SiO_2 ^[39]、 Al_2O_3 ^[40]、磷酸铝^[41]等在内的多种包覆层对磁性金属吸波剂抗氧化性能的影响。Zhou等^[42]对羰基铁粉进行了 SiO_2 包覆,将复合吸波剂的起始氧化温度提高至360℃(图3a),且在热处理前后电磁参数和反射率保持稳定(图3b)。由于包覆 SiO_2 后,吸波剂的导电率和空间电荷极化减小,吸波剂的介电常数下降,因而改善了吸波涂层的阻抗匹配性。尽管如此,非铁磁性 SiO_2 的加入降低了铁磁物质含量和磁导率,因而在一定程度上降低了涂层的吸波性能。Liu等^[40]利用原子沉积法将 Al_2O_3 包覆在羰基铁粉表面,提升了其高温抗氧化性能,且随着包覆层的增厚, Al_2O_3 层作为致密氧化膜对羰基铁粉起到了更好的保护作用,起始氧化温度可达550℃(图3c)。采用绝缘 Al_2O_3 包覆层,降低了吸波剂的介电常数,同时薄层包覆对吸波剂磁导率的影响微弱,总体上改善了涂层的阻抗匹配特性,提升了其吸波性能。Duan等^[41]采用多层磷酸铝包覆羰基铁粉,将吸波剂的起始氧化温度提高至300℃,同时降低了吸波剂的介电常数,从而增强了涂层的阻抗匹配特性(图3d)。为了提高磁性吸波剂的抗氧化性能,Guo等^[43]制备了 Al_2O_3 和 SiO_2 复合的包覆层,使球形 FeSiAl 吸波剂粒子获得了较好的抗高温氧化性能。总之,通过无机化合物包覆可显著提高磁性金属吸波剂的抗氧化温度,并可调控吸波剂的电磁参数,改善涂层的阻抗匹配,但非磁性无机化合物的加入必然引起磁导率的下降,如何制备超薄致密包覆层是目前研究的难点。

考虑到有机物和非磁性无机化合物包覆容易导致吸波剂磁导率降低的问题,研究者们采用磁性金属材料作为包覆层,在保护内部吸波剂的同时提供了良好的磁损耗性能^[26]。Zhou等^[44]采用Co包覆羰基铁粉,使吸波剂的起始氧化温度提高到300℃以上,实现了稳定的高温静磁性能(图4a)。采用Co包覆的羰基铁粉复合吸波剂在300℃下热处理100h后,其电磁参数未发生显著变化,且低频磁损耗性能得到提升(图4b)。Co包覆对吸波剂电磁参数的影响机理:在室温下,经Co包覆后,增大了界面极化和取向极化,使复介电常数增大,而Co元素的原子磁矩比Fe元素的原子磁矩低,导致复合吸波剂的总饱和磁化强度下降、复磁导率略下降。在温度升高时,磁畴壁的位移运动增强,低频处由磁畴壁运动产生的共振峰得到增强,使得低频磁导率虚部增大。同时,Co具有较好的化学稳定性,使得热处理前后吸收剂的电磁参数保持了良好的稳定性。Li等^[45]以Co-P为包覆物,

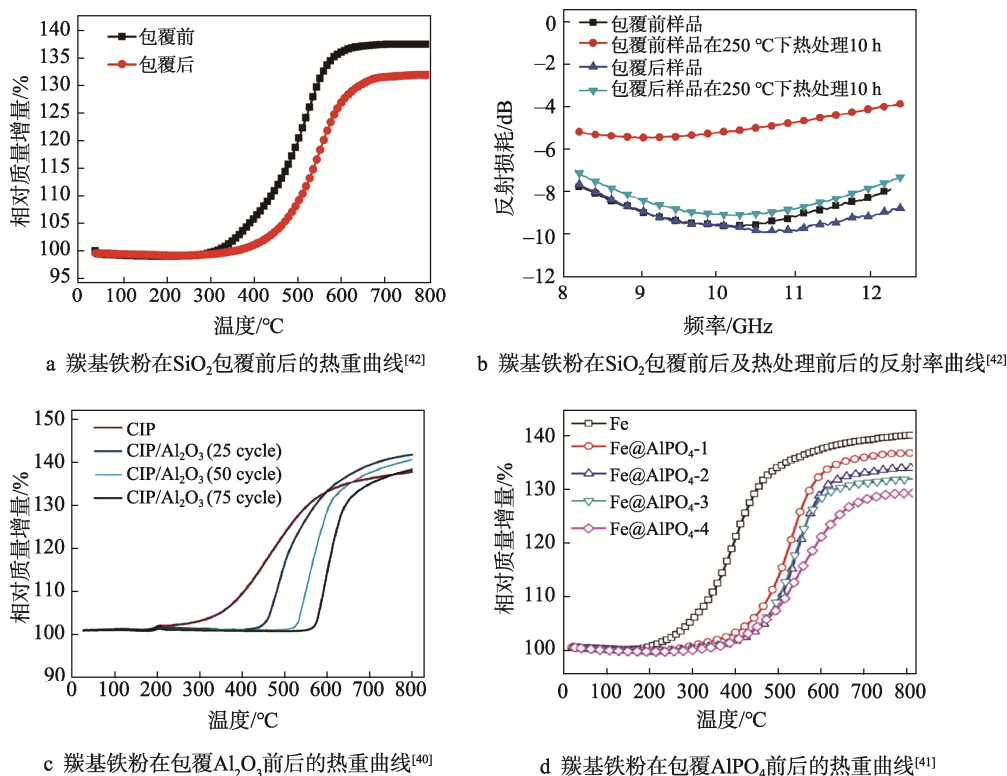


图3 无机化合物包覆羰基铁粉
Fig.3 Inorganic compound-coated carbonyl iron powder

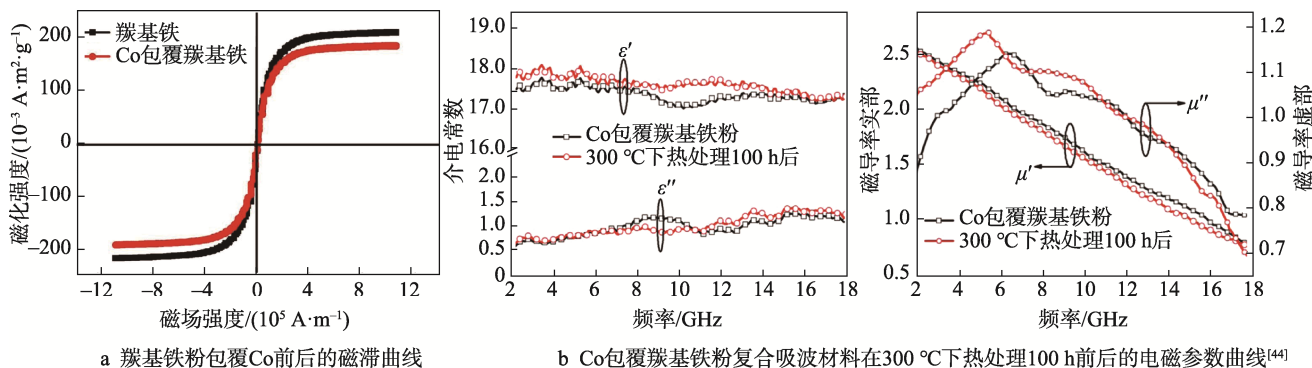


图4 磁性金属材料包覆羰基铁粉
Fig.4 Magnetic metal-coated carbonyl iron powder

将羰基铁粉的起始氧化温度提升至350~400 °C。Ni包覆羰基铁粉也在一定程度上提高了起始氧化温度^[46]。化学镀镍使得吸波剂与树脂基体界面储存的电荷量减少,介电常数实部随之减小^[47]。另外,由于Fe与Ni的导电性基本相同,因而介电常数虚部基本不变^[48],镀镍后阻抗匹配增强,介电损耗角正切值增大,吸波性和耐温性得到提升。Zou等^[49]对Nd₂Co₁₇稀土合金进行了碳包覆和Na₂SiO₃处理,并研究了Nd₂Co₁₇@C/Na₂SiO₃复合材料在X波段的高温吸收性能。结果表明,得益于吸波剂本身元素和包覆层,Nd₂Co₁₇@C/Na₂SiO₃复合材料可以在450 °C下稳定工作,且在厚度为1.5 mm时,在整个X波段获得了-6 dB以下的反射率,展示出良好的吸收性能,表明稀土软

磁合金作为新型耐高温吸波材料具有潜力。包覆层采用铁磁性元素,可减少包覆层对吸波剂磁导率的影响,但Fe的原子磁矩高于其他磁性金属的原子磁矩,包覆层难以完全补偿铁磁性能的损失。另一方面,Co和Ni等磁性金属在高温下会逐渐氧化,生成的氧化物层也不致密,这对吸波剂的长期抗高温氧化能力不利。

表面包覆主要起到气-固隔离作用,理论上能有效抑制吸波剂的氧化,但在长期服役时仍然存在包覆层成分和结构变化等问题,因此应选择高温化学性质稳定且电磁性能优良的包覆物,形成连续致密、超薄的抗氧化包覆层,才能同时实现优异的抗高温氧化性能和电磁性能。

2.2 溶质原子的选择性氧化

磁性金属氧化膜的生长速率受到质点扩散的控制, 众多研究利用溶质元素形成连续致密的氧化膜, 以抑制质点的扩散, 从而抑制内部金属的氧化。建立连续致密的氧化膜主要取决于以下因素: 合金中溶质元素与氧的亲合力, 即溶质元素发生氧化的标准吉布斯自由能; 合金中溶质的浓度; 合金中溶质的扩散系数, 以及合金的内部结构; 氧在氧化膜及合金本体中的扩散速率; 氧化膜的生长速率。此外, 针对氧化层与内层金属之间的附着力问题, 可利用活性元素效应增强氧化膜与合金基体之间的附着力, 从而提升吸波剂的抗热循环能力。

形成化学性质稳定且连续致密的氧化膜是抑制氧化的关键。研究者们利用合金各组元与氧的亲合力的差异, 即合金元素的氧化物形成自由能的不同(图 5)^[50-51], 以及各合金组元扩散速率的差异, 使得合金溶质元素在高温下快速扩散到金属表面, 并作为牺牲剂发生选择性氧化, 生成致密氧化膜, 从而抑制内部金属的氧化。根据瓦格纳氧化理论, 氧化膜的致密度会影响氧与金属离子的扩散。若氧化膜疏松, 缺陷、空位多, 则原子或离子的扩散速度较快, 氧化更剧烈。若氧化膜连续且致密, 则扩散作用被削弱, 氧化得到抑制。氧化膜的保护能力受到氧化膜体积与消耗金属体积之比(PBR)的影响^[52]: 当 PBR 值小于 1 时, 在拉应力作用下, 生成的金属氧化膜难以覆盖于金属表面, 因此基本不具备抗氧化性; 当 PBR 值在 1~2.5 之间时最佳, 此时生成的氧化膜能在适当的压应力下很好地覆盖在金属表面, 从而在一定程度上减缓甚至阻止金属的氧化, 使氧化速率减小; 当 PBR 值大于 2.5 时, 由于内应力过大, 易产生裂纹, 因此形成的氧化膜脱落, 无法抑制氧化。 $\text{Cr}^{[50, 53]}$ 、 $\text{Al}^{[54-55]}$ 和 $\text{Si}^{[51, 56]}$ 等元素与氧气反应的自由能相较于 Fe 更低(图 5), 且具有相对较高的扩散速率, 因而可在高温下迅速扩散至金属表面, 与氧气接触, 发生氧化, 生成较致密

的 Cr_2O_3 (PBR 值为 1.99)、 Al_2O_3 (PBR 值为 1.28)、 SiO_2 (PBR 值为 2.27) 及其复合氧化物膜。在特定条件下的二元合金中形成连续的氧化膜, 需要溶质浓度达到一定条件^[57], 见式(1)。

$$N_B = \frac{V}{Z_B M_O} \left(\frac{\pi k_p}{D_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中: B 为溶质原子符号; N_B 为二元合金中形成连续且具有保护性溶质氧化层所需溶质的摩尔质量, g/mol; V 为合金的摩尔体积; Z_B 为 B 原子的化合价; M_O 为氧的相对原子质量; k_p 为 B 的氧化膜生长的抛物线速率常数, $\text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$; D_B 为合金中 B 组分的扩散系数, cm^2/s 。

由于 Fe-16Cr 中 Cr 的含量充足, 因此在 Fe 基体表面形成了三层氧化物保护膜, 由外而内三层氧化物分别为 Fe_3O_4 、尖晶石型 FeCr_2O_4 和刚玉型 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (图 6a)^[53]。掺杂 Si 元素后, FeCo 基纳米晶的起始氧化温度升高, 氧化速率显著下降(图 6b)^[56]。Lin 等^[58]研究了空气热处理对 $\text{Fe}_{80}\text{Co}_3\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_1\text{C}_3$ 软磁非晶合金的影响, 与真空热处理相比, 该软磁非晶合金经空气热处理后获得了更高的初始磁导率和饱和磁化强度。这是因为 Fe 的选择性氧化, 导致表面氧化层与非晶基体之间产生了富 Co 层。Park 等^[59]通过控制氧分压和热处理温度, 研究了 Cr 和 Si 选择性氧化对 FeSiCr 软磁合金的影响。研究结果显示, 随着氧化时间的延长, 粉体里的氧含量增加, 氧化层增厚; 与传统湿化学法处理获得的氧化层相比, 采用选择性氧化制备的粉体展示出更好的软磁性能。

在温度和氧分压确定的情况下, 形成连续致密氧化膜所需溶质的浓度仅取决于溶质的扩散系数。在纳米晶材料中, 溶质的扩散系数 D 可表示为晶界扩散与晶粒扩散的共同作用^[57], 见式(2)。

$$D = f(D_{gb}) + (1-f)D_b \quad (2)$$

式中: f 为晶界所占的面积分数; D_{gb} 为晶界扩散系数; D_b 为晶粒扩散系数。

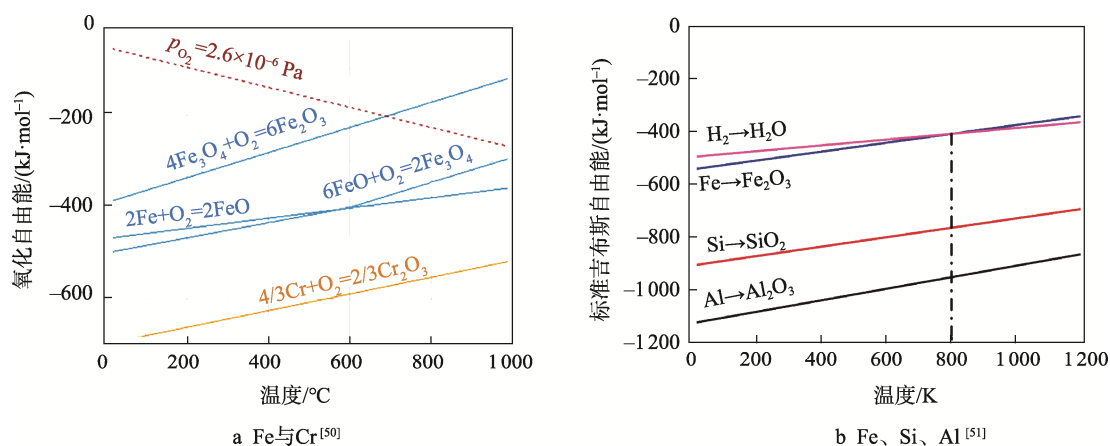


图 5 合金元素氧化物自由能
Fig.5 Free energy for oxides of alloying elements

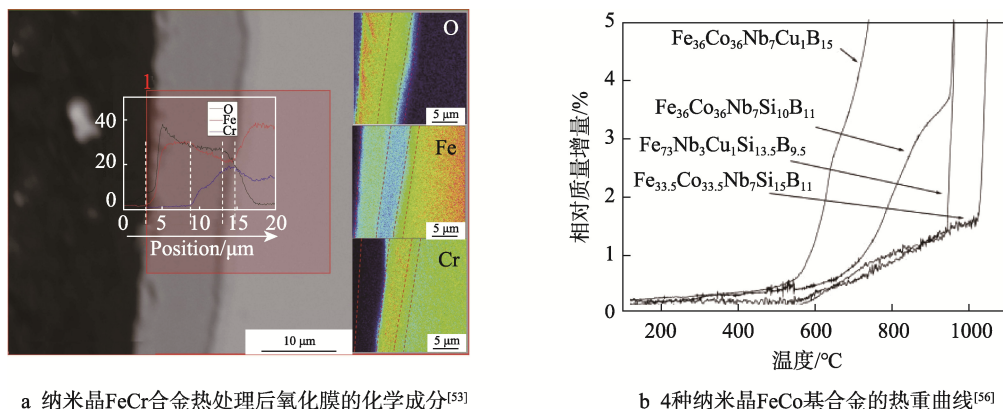
a 纳米晶FeCr合金热处理后氧化膜的化学成分^[53]b 4种纳米晶FeCo基合金的热重曲线^[56]

图 6 适当的元素掺杂和选择性氧化
Fig.6 Element doping and selective oxidation

纳米晶材料中的晶界含量较高,使得元素沿晶界短程快速扩散,从而具备较大的溶质扩散系数。纳米晶 Fe-10%Cr 合金相较于微晶 Fe-10%Cr 合金在 300 °C 下展现出更低的氧化程度,且随着纳米晶粒的细化,合金的抗氧化性得到显著提升^[60]。细化晶粒尺寸有助于提升抗氧化性的现象在 Cr、Al 和 Si 等元素上也得到验证^[54, 61],因此可通过掺杂适当元素、选择性氧化及构筑纳米晶结构等方法来形成致密的氧化膜,从而提升其抗氧化性能。

在磁性金属吸波剂中加入与氧的亲合力较好、扩散速度较快且含量较高的合金元素,能够在吸波剂表面发生选择性氧化,从而生成该合金元素的氧化膜,提高其抗氧化性能。例如,在 Fe 中加入质量分数为 18% 以上的 Cr 或加入 10% 以上的 Al,在较高温度 (1 100 °C) 下进行热处理,可以获得具有优良耐高温氧化性能的铬钢或铝钢。选择性氧化在金属基体表面生成的 Cr₂O₃ 表面膜/Al₂O₃ 膜致密完整,且晶格缺陷少,抗氧化性能优良。晶粒尺寸越小,则晶界含量越高,达到同等抗氧化效果所需掺杂元素的含量越少。Yang 等^[62]利用分子动力学研究了 FeCr 合金的氧化过程,结果表明,Cr 的添加可在 FeCr 合金表面形成一层薄层氧化物,且该氧化物层可以抑制氧原子向合金内部的扩散。当形成的氧化物为 FeO 时,对氧原子向内的扩散抑制效果较强。分子动力学模拟结果对于理解氧原子扩散过程及氧化物类型/结构对氧原子扩散的抑制作用具有参考价值。另外,加入稀土元素 Ce、La 或 Y 可增强氧化膜与基体金属的结合力,使氧化膜不易破坏脱落。付子文等^[63]研究了 FeCo 合金吸波剂的高温电磁性能,以及 FeCoCr 软磁体系中的形变诱导顺磁-铁磁转变效应^[64],使顺磁性 FeCoCr 合金吸波剂的饱和磁化强度从 0.001 43 A·m²/g 提高到 0.185 58 A·m²/g,并探讨了该合金吸波剂在室温至 500 °C 区间的抗氧化性能和电磁性能。Yuan 等^[65]进一步研究了 FeCoCr/有机硅树脂复合材料在 300 °C 下长期服役的结构和电磁性能演变过程,展示了该合金体系吸波剂在升温时的应用潜力。围绕元素掺杂,Yang

等^[66]基于现有的不锈钢体系,探讨了 304 非磁性不锈钢的形变诱导铁磁转变,拓宽了磁性吸波剂的选材范围,研究了不锈钢吸波剂在 500 °C 以下的抗氧化性能和电磁稳定性,展示了其应用潜力。304 不锈钢粉末在形变和热处理后,其饱和磁化强度从 0.001 03 A·m²/g 快速增至 0.092 29 A·m²/g;在 500 °C 空气中工作 100 h 后,展现出较稳定的吸波性能。最近,Cheng 等^[67]对 FeSiAl 进行原位氧化,使其形成了双绝缘层结构,其中 Fe₃O₄ 层为外层,SiO₂/Al₂O₃ 超薄杂化层为内层。在该双氧化层中,Fe₃O₄ 层确保了高饱和磁化强度和有效磁导率,而超薄 Al₂O₃/SiO₂ 双绝缘层增强了电阻,降低了涡流损耗。当 FeSiAl 粉末在 500 °C 下原位氧化 90 min 时,形成了厚度为 1.59 nm 的致密超薄层。

溶质元素的选择性氧化可增强磁性金属吸波剂的抗氧化能力。为了保证氧化膜的连续致密性,通常需要引入高含量的溶质元素,导致其磁导率降低,影响其吸波性能,因而在实际体系中需要综合考虑抗氧化和磁损耗方面的要求。

2.3 形成晶界氧化物阻碍氧的扩散

在磁性金属吸波剂中存在大量的晶界,这些晶界可作为离子交换、活化氧原子和自由电子的迁移通道,在高温下容易使吸波剂粒子内部沿晶界发生氧化。学者们通过改变晶界结构,阻碍了质点在纳米晶中的扩散,从而抑制了内部氧化。Fe-16Cr 纳米晶薄膜在 2.6×10⁻⁶ Pa 氧分压下经 800 °C 退火后,Cr 的氧化物在晶界处富集,阻碍了氧气的扩散,抑制了晶粒内部 Fe 的氧化 (图 7a)^[50]。Zhou 等^[68]利用超声辅助双脉冲电沉积方法将 CeO₂ 纳米粒子掺入 Ni 中,在晶界处形成氧化物,阻碍了氧的扩散。在高温含氧环境中,第二相粒子沿高能缺陷界面析出 (图 7b),Ce³⁺、Ce⁴⁺ 离子吸附在高能晶界上,晶界处的富 Ce 氧化物阻碍了金属离子向外的扩散和自由电子/活化氧原子向内的扩散,减少了通路,抑制了氧化,因而 Ni-CeO₂ 相较于纯 Ni 表现出更强的抗氧化性。于升学等^[69]在

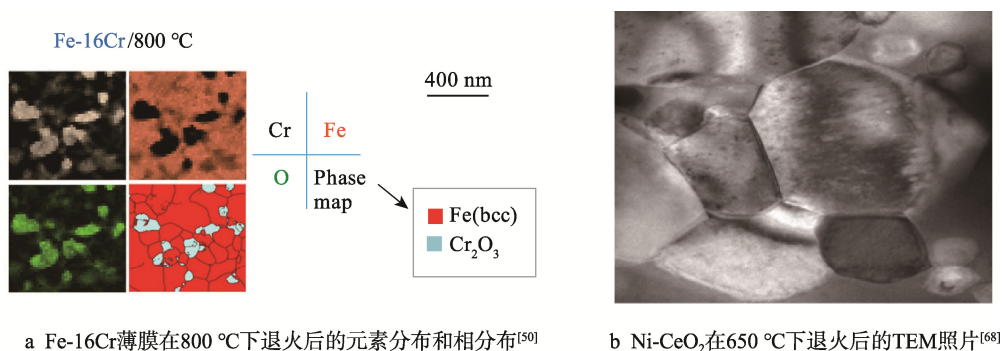


图 7 形成晶界氧化物阻碍氧的扩散
Fig.7 Forming grain boundary oxides to hinder oxygen diffusion

改变扩散通道结构抑制氧化方面也发现了类似现象,他们将热浸镀铝钢在不同温度下进行扩散处理,并研究了其抗高温氧化性能。研究发现,当扩散处理温度为 850 °C时,原本能为氧提供扩散通道的条状 FeAl₂ 被球化,增强了氧扩散的阻碍作用,提高了镀层的高温抗氧化性。研究者在其他非磁性合金体系中进行的晶界偏析研究也可作为参考,例如 Chen 等^[70]在 Mg-Ni-Zn 合金中掺杂 Y 元素,使 Y 在晶界中氧化偏析,形成 Y₂O₃,减少了金属离子和氧离子的扩散通道,减少了合金的氧化。另外,在 Ni-Fe-Cr 合金中加入质量分数为 1%的 Y₂O₃ 纳米颗粒,有助于在 700 °C下仍保持合金的稳定结构^[71],将 Si 掺杂到 CoCrFeNb 高熵合金涂层中,可以在 800 °C高温氧化后形成氧化层,阻挡氧气的扩散,从而提高其抗氧化性^[72]。Huang 与合作者^[73]探索了 FeSiCr 基软磁复合材料中稀土元素 Ce 的选择性氧化绝缘层对电磁性能的影响规律,研究发现, CeO₂ 绝缘层促进了 Si 的选择性氧化,同时阻碍了 Fe 和 Cr 的外扩散,因此在 FeSiCr 基复合材料中形成了 CeO₂ 和 SiO₂ 的复合绝缘层,粒子之间的涡流得到显著抑制,提高了其软磁性能。

抑制氧原子扩散策略通过减少金属离子、活化氧原子和自由电子扩散通道的手段来抑制氧化,但其具体实现手段较少,且不太成熟,需与其他机制配合,以便更好地发挥作用。

3 结论

磁性金属吸波剂存在高温氧化问题,难以保持稳定的电磁性能,不利于其实际应用。针对高温氧化在不同阶段的特点,目前研究了表面包覆隔绝氧化、生成致密氧化膜和抑制氧原子在金属粒子内部扩散等 3 种策略。表面包覆策略以抗氧化的有机物、无机物或磁性金属为包覆物质,其中以耐高温无机化合物包覆最具潜力。考虑到非磁性无机物的包覆会引起磁导率的下降,因而实现超薄致密包覆是该策略的目标,也是有效手段。生成致密氧化膜策略通过合金溶质元素

的选择性氧化,形成致密氧化膜,从而抑制内部金属的氧化,目前研究了 Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂ 及复合物氧化物等一系列低离子扩散速度的氧化膜保护层,通过掺杂稀土元素,以增强氧化膜的附着力。通常需要引入高含量的溶质元素,以保证氧化膜的致密性,使磁导率降低、吸波性能减弱。抑制氧原子扩散策略通过在晶界处形成氧化物,减少金属离子、活化氧原子和自由电子的扩散通道,阻止氧气的扩散,抑制晶粒内部金属的氧化。目前,抑制氧原子扩散策略的实现手段较少且不太成熟,需与其他机制配合,才能更好地发挥其抗氧化作用。由此可见,在耐温磁性吸波剂的研制中,需要综合考虑使用温度、基体材料、目标吸波频段和吸波性能等因素,并采用合适的抗氧化策略。

参考文献:

- [1] 黄嵘,徐国跃,程传伟,等. EPDM 基红外隐身涂层耐热性及使用寿命预测研究[J]. 红外技术, 2008, 30(12): 693-696.
HUANG R, XU G Y, CHENG C W, et al. Study on Heat Resistance and Life Prediction of Infrared Stealth Coating with EPDM Adhesive[J]. Infrared Technology, 2008, 30(12): 693-696.
- [2] 曲兆俊,张二磊,周方方. F35 隐身战斗机红外辐射特性建模[J]. 红外技术, 2014, 36(11): 920.
QU Z J, ZHANG E L, ZHOU F F. Modeling Infrared Radiation Characteristics for F35 Stealth Fighter[J]. Infrared Technology, 2014, 36(11): 920.
- [3] JIA Z R, LIN K J, WU G L, et al. Recent Progresses of High-Temperature Microwave-Absorbing Materials[J]. Nano, 2018, 13(6): 1830005.
- [4] WANG L, XIONG H D, UR REHMAN S, et al. Optimized Microstructure and Impedance Matching for Improving the Absorbing Properties of Core-Shell C@Fe₃C/Fe Nanocomposites[J]. Journal of Alloys and

- Compounds, 2019, 780: 552-557.
- [5] GAO H, LUO F, WEN Q L, et al. Enhanced High-Temperature Dielectric and Microwave Absorption Properties of SiC Fiber-Reinforced Oxide Matrix Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(8): e47097.
- [6] QIN H L, LIU Y S, YE F, et al. Dielectric and Microwave Absorption Properties of SiCnw-SiBCN Composite Ceramics Deposited via Chemical Vapor Infiltration[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 771: 747-754.
- [7] YANG H J, YUAN J, LI Y, et al. Silicon Carbide Powders: Temperature-Dependent Dielectric Properties and Enhanced Microwave Absorption at Gigahertz Range[J]. Solid State Communications, 2013, 163: 1-6.
- [8] QIN F, BROSSEAU C. A Review and Analysis of Microwave Absorption in Polymer Composites Filled with Carbonaceous Particles[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(6): 61301.
- [9] YE W, SUN Q L, ZHANG G Y. Effect of Heat Treatment Conditions on Properties of Carbon-Fiber-Based Electromagnetic-Wave-Absorbing Composites[J]. Ceramics International, 2019, 45(4): 5093-5099.
- [10] QING Y C, MU Y, ZHOU Y Y, et al. Multiwalled Carbon Nanotubes-BaTiO₃/Silica Composites with High Complex Permittivity and Improved Electromagnetic Interference Shielding at Elevated Temperature[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(10): 2229-2237.
- [11] 黄成亮, 李永波, 张伟, 等. 耐高温吸收剂研究进展和现状[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 86-88.
- HUANG C L, LI Y B, ZHANG W, et al. Research Progress and Present Situation of High Temperature Resistant Absorbent[J]. Materials Reports, 2018, 32(S1): 86-88.
- [12] 周伟. 耐高温炭基吸波剂的调控、结构及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014: 44-48.
- ZHOU W. Study on Regulation, Structure and Properties of High Temperature Resistant Carbon-Based Microwave Absorber[D]. Changsha: Central South University, 2014: 44-48.
- [13] SONG W L, CAO M S, HOU Z L, et al. High-Temperature Microwave Absorption and Evolutionary Behavior of Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(2): 201-204.
- [14] QI X S, YANG Y, ZHONG W, et al. Large-Scale Synthesis, Characterization and Microwave Absorption Properties of Carbon Nanotubes of Different Helicities[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(10): 2691-2697.
- [15] LI J S, HUANG H, ZHOU Y J, et al. Research Progress of Graphene-Based Microwave Absorbing Materials in the last Decade[J]. Journal of Materials Research, 2017, 32(7): 1213-1230.
- [16] 宋鑫钊. 电损耗型吸波材料的掺杂与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2014: 44-46.
- SONG X Z. Study on Doping in Dielectric Microwave Absorbing Materials and Their Electromagnetic Properties[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014: 44-46.
- [17] YU R H, BASU S, REN L, et al. High Temperature Soft Magnetic Materials: FeCo Alloys and Composites[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2000, 36(5): 3388-3393.
- [18] MITRA A, KRPANDA A. Development of Nanocrystalline Materials for soft-Magnetic Applications[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2005, 58(6): 981-991.
- [19] SUNDAR R S, DEEVI S C. Soft Magnetic FeCo Alloys: Alloy Development, Processing, and Properties[J]. International Materials Reviews, 2005, 50(3): 157-192.
- [20] KAWAHARA K, IEMURA D, TSUREKAWA S, et al. High Temperature *In-situ* Observations of Magnetic Domains in Fe-Co Alloys[J]. Materials Transactions, 2003, 44(12): 2570-2577.
- [21] 邓联文, 冯则坤, 江建军, 等. 纳米晶 Fe₈₅Si₁Al₆Cr₈ 扁平状颗粒材料微波吸收特性[J]. 金属学报, 2006, 42(3): 321-324.
- DENG L W, FENG Z K, JIANG J J, et al. Microwave Absorbing Capability of Nanocrystalline Flakes[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(3): 321-324.
- [22] SUNNY V, KUMAR D S, MOHANAN P, et al. Nickel/Carbon Hybrid Nanostructures as Microwave Absorbers[J]. Materials Letters, 2010, 64(10): 1130-1132.
- [23] KOCH C C, SCATTERGOOD R O, SABER M, et al. High Temperature Stabilization of Nanocrystalline Grain Size: Thermodynamic Versus Kinetic Strategies[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(13): 1785-1791.
- [24] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals (2nd ed)[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 75-162.
- [25] CAPLAN D, COHEN M. Effect of Cold Work on the Oxidation of Iron from 400-650 °C[J]. Corrosion Science, 1966, 6(7): 321-335.
- [26] HUANG C, DONG Q, YIN X, et al. Antioxidation and

- Electromagnetic Properties of Co-Coated Hollow Carbonyl Iron Particles by Electroless Plating Method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(6): 5037-5043.
- [27] ZHOU Y Y, ZHOU W C, QING Y C, et al. Temperature Dependence of the Electromagnetic Properties and Microwave Absorption of Carbonyl Iron Particles/Silicone Resin Composites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 374: 345-349.
- [28] YIN C L, FAN J M, BAI L Y, et al. Microwave Absorption and Antioxidation Properties of Flaky Carbonyl Iron Passivated with Carbon Dioxide[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 340: 65-69.
- [29] 王道明, 侯友夫, 田祖织, 等. 颗粒尺寸及温度对羰基铁粉磁化性能的影响[J]. *功能材料*, 2014, 45(19): 19006-19009.
- WANG D M, HOU Y F, TIAN Z Z, et al. Effect of Particle Size and Temperature on Magnetization Properties of Carbonyl Iron Powder[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(19): 19006-19009.
- [30] CVEK M, MRLIK M, ILCIKOVA M, et al. A Facile Controllable Coating of Carbonyl Iron Particles with Poly(Glycidyl Methacrylate): A Tool for Adjusting MR Response and Stability Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(18): 4646-4656.
- [31] 任朝闻. 羰基铁粉的抗氧化处理及其吸波性能[D]. 西安: 西安工业大学, 2018: 21-27.
- REN C W. Anti-Oxidation Treatment of Carbonyl Iron Powders and Its Microwave Absorption Properties[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2018: 21-27.
- [32] LONG C, XU B C, HAN C Z, et al. Flaky Core-Shell Particles of Iron@iron Oxides for Broadband Microwave Absorbers in S and C Bands[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 735-741.
- [33] KOO S K, WOO S J, MOON B G, et al. Effect of the Surface Oxidation on the Electromagnetic Wave Absorption Behavior of a Fe-Based Nanocrystalline Alloy[J]. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 2007, 14(5): 303-308.
- [34] ZHOU Y Y, ZHOU W C, LI R, et al. Enhanced Anti-oxidation and Electromagnetic Properties of Co-Coated Flaky Carbonyl Iron Particles Prepared by Electroless Plating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 637: 10-15.
- [35] ABSHINOVA M A, KAZANTSEVA N E, SÁHA P, et al. The Enhancement of the Oxidation Resistance of Carbonyl Iron by Polyaniline Coating and Consequent Changes in Electromagnetic Properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(10): 1826-1831.
- [36] SONG Z J, DENG L J, XIE J L, et al. Synthesis, Dielectric, and Microwave Absorption Properties of Flake Carbonyl Iron Particles Coated with Nanostructure Polymer[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(2): 77-82.
- [37] CHENG H B, WANG J M, et al. Stability and Anti-Oxidization of Aqueous MR Fluids Improved by Modifying Iron Particle Surface with Organic Molecule[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(10): 1869-1874.
- [38] KIM Y H, LEE J E, CHO S K, et al. Ultrathin Polydimethylsiloxane-Coated Carbonyl Iron Particles and Their Magnetorheological Characteristics[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(11): 1093-1098.
- [39] XU Z, DU J, WANG J, et al. A Comparative Study on the Microwave Absorption Properties of Core-Single-Shell, Core-Double-Shell and Yolk-Shell CIP/Ceramic Composite Microparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, 547: 168959.
- [40] LIU Y F, LI L X, WANG Y Y, et al. Corrosion Resistance and Wave Absorbing Properties of Carbonyl Iron Powder Coating with Alumina by Atomic Layer Deposition[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(7): 751.
- [41] DUAN W J, LI X D, WANG Y, et al. Surface Functionalization of Carbonyl Iron with Aluminum Phosphate Coating Toward Enhanced Anti-Oxidative Ability and Microwave Absorption Properties[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 594-602.
- [42] ZHOU Y Y, XIE H, ZHOU W C, et al. Enhanced Anti-oxidation and Microwave Absorbing Properties of SiO₂-Coated Flaky Carbonyl Iron Particles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 446: 143-149.
- [43] GUO Y, JIAN X, ZHANG L, et al. Plasma-Induced Fe-SiAl@Al₂O₃@SiO₂ Core-Shell Structure for Exceptional Microwave Absorption and Anti-Oxidation at High Temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123371.
- [44] ZHOU Y Y, ZHOU W C, LI R, et al. Electroless Plating Preparation and Electromagnetic Properties of Co-Coated Carbonyl Iron Particles/Polyimide Composite[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 401: 251-258.
- [45] LI R, ZHOU W C, ZHOU Y Y. Electromagnetic and Microwave Absorption Properties and Antioxidant

- Properties of Co-P Coating on Carbonyl Iron[J]. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2015, 9(1): 231-233.
- [46] ULICNY J C, MANCE A M. Evaluation of Electroless Nickel Surface Treatment for Iron Powder Used in MR Fluids[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 369(1/2): 309-313.
- [47] DOYLE W T, JACOBS I S. Effective Cluster Model of Dielectric Enhancement in Metal-Insulator Composites[J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1990, 42(15): 9319-9327.
- [48] JIA S, LUO F, QING Y C, et al. Electroless Plating Preparation and Microwave Electromagnetic Properties of Ni-Coated Carbonyl Iron Particle/Epoxy Coatings[J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(17): 3611-3615.
- [49] ZOU Y, QI Z H, ZHENG Z Y, et al. Microwave Absorption Properties of Rare Earth Alloy $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}/\text{C}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ Composite at Elevated Temperature (293-723 K) in the X Band[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2022, 55(15): 155002.
- [50] ZHOU X Y, THOMPSON G B. In Situ TEM Observations of Initial Oxidation Behavior in Fe-Rich Fe-Cr Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 357: 332-338.
- [51] ZHANG N, WANG X, LIU T, et al. Microwave Absorbing Performance Enhancement of $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{Al}_{10}$ Composites by Selective Surface Oxidation[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122(10): 105103.
- [52] 龚敏. 金属腐蚀理论及腐蚀控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 101-118.
- GONG M. Metal Corrosion Theory and Corrosion Control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 101-118.
- [53] XIA Z X, ZHANG C, HUANG X F, et al. Improve Oxidation Resistance at High Temperature by Nanocrystalline Surface Layer[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 13027.
- [54] CAO G J, GENG L, ZHENG Z Z, et al. The Oxidation of Nanocrystalline Ni_3Al Fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering[J]. Intermetallics, 2007, 15(12): 1672-1677.
- [55] CHERUVU N S, WEI R, GOVINDARAJU M R, et al. Microstructure and Oxidation Resistance of Nanocrystalline 304 SS-Al Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 751-755.
- [56] MAY J E, GALERIE A, BUSQUIM T P, et al. High Temperature Oxidation Behavior of FeCo-Based Nanocrystalline Alloys[J]. Materials and Corrosion, 2007, 58(2): 87-91.
- [57] GUPTA R K, SINGH RAMAN R K, KOCH C C. Fabrication and Oxidation Resistance of Nanocrystalline Fe_{10}Cr Alloy[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(17): 4884-4888.
- [58] LIN J C, LI X L, ZHOU S X, et al. Effects of Heat Treatment in Air on Soft Magnetic Properties of FeCo-SiBPC Amorphous Core[J]. Journal of Non Crystalline Solids, 2022, 597: 121932.
- [59] PARK J Y, PARK K, FADONUGBO J O, et al. Enhancement of the Magnetic Properties of Fe-Si-Cr Soft Magnetic Composite by Selective Oxidation Annealing[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, 561: 169697.
- [60] KHAERUDINI D S, OTHMAN M A, MAHZAN S, et al. Improved Oxidation Resistance of a Nanocrystalline Lanthanum-Implanted FeCr Alloy[J]. Procedia Engineering, 2011, 23: 760-764.
- [61] GUPTA R K, MAHESH B V, SINGH RAMAN R K, et al. Processing and Excellent Oxidation Resistance of Nanocrystalline Fe-Cr Alloys[J]. Materials Science Forum, 2010, 654/655/656: 1122-1125.
- [62] YANG X Y, XU S, LIU L S, et al. Atomistic Simulation on the Nano-Scale Oxidation of Fe-Cr Alloy Surfaces and the Diffusion Behavior of Oxygen[J]. Chemical Physics Letters, 2023, 831: 140833.
- [63] 付子文, 陈志宏. FeCo 纳米晶吸波剂高温晶粒尺寸及电磁性能[J]. 武汉理工大学学报, 2022, 44(8): 1-6.
- FU Z W, CHEN Z H. High Temperature Grain Size and Electromagnetic Properties of FeCo Nanocrystalline Absorber[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2022, 44(8): 1-6.
- [64] FU Z W, CHEN Z H, WANG R, et al. Deformation-Thermal Co-Induced Ferromagnetism of Austenite Nanocrystalline FeCoCr Powders for Strong Microwave Absorption[J]. Nanomaterials, 2022, 12(13): 2263.
- [65] YUAN D C, CHEN Z Y, CAI C W, et al. Microstructures, Absorption and Adhesion Evolution of Fe-CoCr/Silicone Resin Coatings at Elevated Temperature[J]. Frontiers in Materials, 2023, 10: 1168418.
- [66] YANG B L, XU Y F, CHEN Z H, et al. Electromagnetic Property Modulation of Flaky Ferromagnetic 304 Stainless-Steel Powders for Microwave Absorption at Elevated Temperatures[J]. Magnetochemistry, 2023, 9(9): 208.
- [67] CHENG H, LI X H, ZHANG L Y, et al. Ultra-Low Core

- Loss FeSiAl Soft Magnetic Composites with In-Situ Double Oxidation Layers of Outer Fe_3O_4 Layer and Inner Super-Thin $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Hybrid Layer[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(16): 26568-26577.
- [68] ZHOU X W, SHEN Y F. A Comparative Study of Pure Nickel and the Ni-CeO₂ Nanocrystalline Coatings: Microstructural Evolution, Oxidation Behavior, and Thermodynamic Stability[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(10): 3755-3774.
- [69] 于升学, 夏原, 姚枚. 扩散处理热浸镀铝钢高温抗氧化行为的研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2006(S2): 74-78.
- YU S, XIA Y, YAO M. The Oxidation Resistance Behavior of Aluminized Steel at High Temperature in Air after Diffusion Treatment [J]. *Rare Metal Materials And Engineering*, 2006(S2):74-78.
- [70] CHEN H X, LI J J, LI Y Y, et al. Effect of Yttrium on Antioxidant Process of Mg-Ni-Zn Phase Change Thermal Storage Alloys[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(3): 3929-3937.
- [71] LIN F B, WANG Z, XU X, et al. The Effect of Y₂O₃ Nanoparticle Addition on the Microstructure and High-Temperature Corrosion Resistance of IN718 Deposited by Extreme High-Speed Laser Cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 476: 130235.
- [72] MA M Y, HAN A H, ZHANG Z J, et al. The Role of Si on Microstructure and High-Temperature Oxidation of CoCr₂FeNb_{0.5}Ni High-Entropy Alloy Coating[J]. *Corrosion Science*, 2021, 185: 109417.
- [73] HUANG H Q, WANG J, CUI Z H, et al. Selective Oxidation of Rare Metal Oxide Insulation Layers on Particle Substrates for Optimizing the Performance of Fe-SiCr-Based Soft Magnetic Composites[J]. *Materials & Design*, 2023, 230: 111984.