

Effects of P and Cu on the Soft Magnetic Properties of FeSiB Alloy

Fanli Kong, He Men, Baolong Shen*

Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetic Materials and Application Technology, Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo

Email: blshen@nimte.ac.cn

Received: Apr. 25th, 2011; revised: May 10th, 2011; accepted: May 12th, 2011.

Abstract: Nanocrystalline $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_4\text{B}_{12-y}\text{P}_y\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) alloys were prepared by annealing the amorphous precursor at different temperatures. The microstructure, thermal and magnetic properties were studied utilizing XRD, DSC, VSM and a DC B-H loop tracer, respectively. It was found that the saturation magnetic flux density of nanocrystalline alloys has been greatly improved. The simultaneous addition of P and Cu can improve the glass forming ability of FeSiB alloy effectively, and the temperature interval between T_{x1} and T_{x2} enlarges gradually from 102 K to 137 K. After annealing between 623 K and 763 K, the coercivity decreases and then increase, while the permeability increases and then decreases. The alloy annealed at 723 K shows the best magnetic properties, for example, high saturation magnetic flux density of 1.82 T, low coercivity of 2.3 A/m and effective permeability of more than 30,000 at 1 kHz.

Keywords: Fe-Based Nanocrystalline Alloys; Soft Magnetic Properties; Low Coercivity

添加 P 与 Cu 对 FeSiB 软磁合金性能的影响

孔凡利, 门 贺, 沈宝龙*

浙江省磁性材料及其应用技术重点实验室, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室,

中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波

Email: blshen@nimte.ac.cn

收稿日期: 2011 年 4 月 25 日; 修回日期: 2011 年 5 月 10 日; 录用日期: 2011 年 5 月 12 日

摘 要: 本文在 FeSiB 合金的基础上, 提高了 Fe 元素的相对含量, 添加了 P 和 Cu 元素, 通过熔体快淬法制备出 FeSiBPCu 非晶合金, 并在不同温度进行热处理制得纳米晶合金。利用 DSC, XRD, VSM, 直流 B-H 回线测量仪研究了其结构及性能的变化规律。结果发现, 退火后纳米晶合金饱和磁感应强度得到了大幅提高; P 和 Cu 元素的复合添加可以有效的提高 FeSiB 合金非晶形成能力, 使第一与第二晶化峰的温度间隔由 102 K 增加到 137 K。对 FeSiBPCu 合金在 623 K 到 763 K 进行热处理后, 呈现出矫顽力先减小后增大, 磁导率先增大后减小的趋势, 其中在 723 K 热处理后得到最佳磁性能: 饱和磁感应强度达到 1.82 T, 矫顽力为 2.3 A/m, 1 kHz 下有效磁导率超过 30,000。

关键词: 铁基纳米晶合金; 软磁性能; 低矫顽力

1. 引言

铁基纳米晶软磁合金是在非晶软磁合金基础上发展而来的一类新型材料。由于其兼备了传统晶态材料高饱和磁感应强度和非晶态材料低矫顽力, 低铁损的特点, 在其问世之初便得到了广泛的应用。当前其应用领域不仅包括传统的配电变压器, 更在向电子和电力电子方向发展, 其应用有利于电子设备向高效节能, 集成化, 微型化发展的需求^[1]。

自 1988 年日立金属公司的 Yoshizawa 等人发现的 Fe-Si-B-Nb-Cu 系合金以来, 由于其具有独特的纳米晶结构和优异的软磁性能, 引起了研究人员的广泛注意^[2]。经过多年深入研究, 目前的纳米晶软磁主要包括三个合金体系, 即 Fe-Si-B-M-Cu (M = Nb, Mo, W, Ta 等) 系 FINEMET 合金、Fe-M-B-Cu 系 (M = Zr, Hf, Nb 等) NANOPERM 合金以及 (Fe, Co)-M-B-Cu 系 (M = Zr, Hf, Nb 等) HITPERM 合金^[2-4]。但是这三个体系总体上都存在两个缺陷: 1) 无法同时实现高饱和磁感应强

度和低矫顽力; 2) 合金的成分中均含有 Nb、Zr、Co、Ni、Y 等贵金属元素中的一种或几种, 导致合金的成本较高。近年来, 研究人员开发了 FeSiBCu 和 FeSiBPCu 合金体系^[5-8]。这两种合金不含贵金属元素、成本低廉、同时具有较高的饱和磁化强度和较低的矫顽力。本文的主要目的是研究高铁含量 FeSiB 中添加 P 和 Cu 以及热处理温度对合金磁性能的影响。

2. 实验

将纯度 99.9% 以上的 Fe、Si、B、Fe₃P、Cu 按成分 Fe_{84-x}Si₄B_{12-y}P_yCu_x (x = 0, 1; y = 0, 4) 配比, 在精度万分之一的电子天平上称量。用高频感应炉熔炼, 为保证合金成分的均匀性, 反复熔炼 4 次以上。利用真空甩带机制备合金薄带, 铜辊表面线速度为 40 m/s, 制备出薄带厚约 20 μm, 宽约 1.5 mm。用德国耐驰 (NETZSCH) 公司的示差扫描量热分析仪 (DSC) 测定合金样品的热力学性能。随后, 根据 DSC 测定出的特征温度, 对淬态样品在管式退火炉中进行退火。升温前抽真空至 3 × 10⁻³ Pa 以下, 退火温度分别为 623 K、643 K、663 K、683 K、703 K、723 K、743 K 和 763 K, 保温时间均为 1800 s。利用日本理研公司直流 B-H 回线测量仪测量样品在 1000 A/m 下的矫顽力, 采用阻抗分析仪 HP4294A 测试样品在 1000 Hz 下的有效磁导率, 德国 Lake shore 7410 型 VSM 测量样品在 800 kA/m 磁场下的磁感应强度。用德国布鲁克 (Bruker AXS) 公司 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄带物相变化, 2θ 的范围为 20°~90°。采用美国 FEI 公司 Tecnai F20 型号透射电子显微镜分析样品的内部显微结构。

3. 结果与讨论

图 1 是淬态 Fe_{84-x}Si₄B_{12-y}P_yCu_x 合金条带的 XRD 图谱。从图中可以看出提高 Fe 含量到 84 at% 后, Fe₈₄Si₄B₁₂ 合金有尖锐的晶化峰, 说明条带中有晶化相的存在。但是添加了 P 以及同时添加 P 和 Cu 的合金都没有晶化峰的出现, 可以形成完全非晶的结构。这说明 P 和 Cu 的添加可以提高合金的非晶形成能力, 这也为退火后能形成分布在非晶基体上均匀的纳米晶粒提供了有利的条件。

为了研究合金的热力学特征, 对三种合金进行了 DSC 分析。图 2 给出了淬态 Fe_{84-x}Si₄B_{12-y}P_yCu_x (x = 0, 1; y = 0, 4) 合金条带 DSC 曲线。如图所示, 第一晶化

峰与第二晶化峰之间的温度间隔有明显的变化。Fe₈₄Si₄B₁₂ 为 102 K, 添加 P 元素后增大至 111 K, 继续添加 Cu 元素后增大至 137 K。并且同时添加了 P 和 Cu 元素的合金第一晶化峰的位置向低温方向发生明显的移动。上述的这两种变化对于非晶纳米晶合金制备有重要意义: 温度间隔增大可以增加热处理的温度区间, 更容易制备非晶相和单一纳米晶相的非晶、纳米晶复合材料^[9]。第一晶化峰的降低可以在更低的温度进行热处理, 这对设备要求降低, 也可以更加节约能源。

随后, 对合金条带在真空下进行退火处理, 图 3 给出了 Fe_{84-x}Si₄B_{12-y}P_yCu_x 合金在不同温度下退火 1800 s 后矫顽力随温度变化关系。如图所示, 随着退火温度的升高, Fe₈₄Si₄B₁₂ 及 Fe₈₄Si₄B₈P₄ 合金的矫顽力均呈现出单调增大的趋势, 得到样品具有极高的矫顽力。

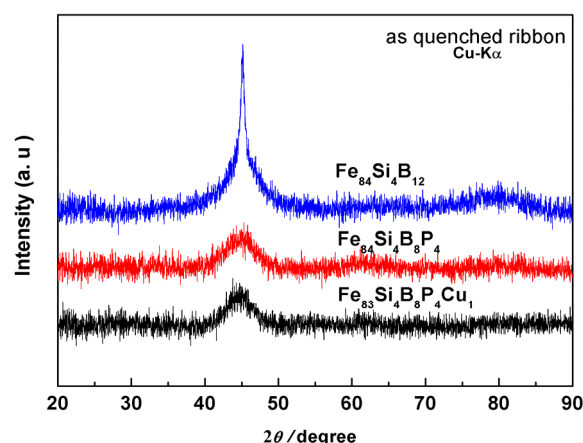


Figure 1. XRD patterns of as-quenched Fe_{84-x}Si₄B_{12-y}P_yCu_x (x = 0, 1; y = 0, 4) ribbons

图 1. 淬态 Fe_{84-x}Si₄B_{12-y}P_yCu_x (x = 0, 1; y = 0, 4) 合金条带的 XRD 谱

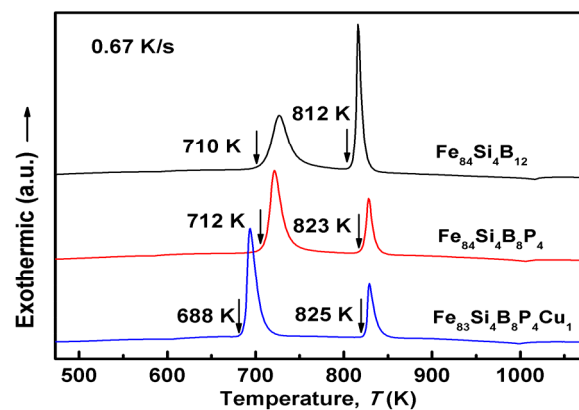


Figure 2. DSC curves of as-quenched Fe_{84-x}Si₄B_{12-y}P_yCu_x (x = 0, 1; y = 0, 4) ribbons

图 2. 淬态 Fe_{84-x}Si₄B_{12-y}P_yCu_x (x = 0, 1; y = 0, 4) 合金条带 DSC 曲线

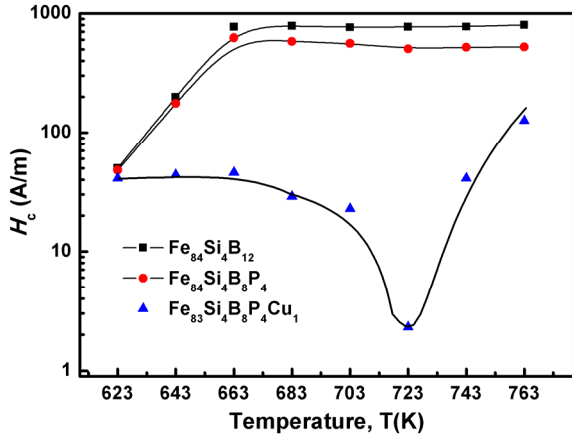


Figure 3. Changes of H_c for $Fe_{84-x}Si_4B_{12-y}P_yCu_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) alloys as a function of the annealing temperature
图 3. $Fe_{84-x}Si_4B_{12-y}P_yCu_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) 合金在不同温度下退火后矫顽力变化

而 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 合金则呈现先减小后增大的趋势，并在 723 K 时最小，为 2.3 A/m。与矫顽力对应的 $Fe_{84-x}Si_4B_{12-y}P_yCu_x$ 合金在不同温度下退火 1800 s 后有效磁导率的变化关系如图 4 所示， $Fe_{84}Si_4B_{12}$ 及 $Fe_{84}Si_4B_8P_4$ 合金在 640 K 以上退火后有效磁导率在 1,000 以下，而 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 合金则出现先增加，到 723 K 后再减小的现象。其中在 723 K 时为最大，达到 36,000。由此可见，退火后的 $Fe_{84}Si_4B_{12}$ 及 $Fe_{84}Si_4B_8P_4$ 合金软磁性能差，而在 723 K 退火的 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 合金则具有优异的软磁性能。

图 5 为 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 在 723 K 进行 1800 s 退火后合金的磁滞回线。样品具有高的饱和磁感应强度 1.82 T。综合上述的软磁性能，在 723 K 进行 1800 s 退火后的 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 合金同时具备了高饱和磁感应强度和优异软磁性能的特点。

为了研究 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 合金在 773 K 退火 1800 s 后出现优异磁性能的原因，对 $Fe_{84-x}Si_4B_{12-y}P_yCu_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) 合金进行了相分析，利用谢乐公式估算了纳米晶粒的尺寸，并利用 TEM 观察其微观结构。如图 6 和图 7 所示。退火后合金在非晶基体上形成了均匀的纳米晶粒， $Fe_{84}Si_4B_{12}$ 及 $Fe_{84}Si_4B_8P_4$ 除了析出 α -Fe 外，还分别有 Fe-B 化合物和 $Fe_{4.9}B_2P$ 化合物析出。 $Fe_{84}Si_4B_{12}$ 、 $Fe_{84}Si_4B_8P_4$ 和 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 析出的 α -Fe 的平均晶粒尺寸分别为 54 nm、50 nm 和 16 nm。根据 Herzer 的理论，对于无规取向的纳米晶材料来说，各个纳米晶粒中的原子磁矩同时受到铁磁交换作用以及

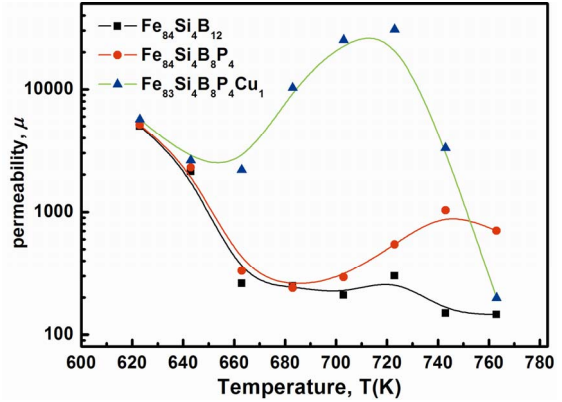


Figure 4. Changes of μ_e for $Fe_{84-x}Si_4B_{12-y}P_yCu_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) alloys as a function of the annealing temperature
图 4. $Fe_{84-x}Si_4B_{12-y}P_yCu_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) 合金在不同温度下退火后有效磁导率变化

磁晶各向异性场的作用^[10]。当晶粒尺寸小于铁磁交换作用长度时，矫顽力和磁导率与晶粒尺寸有如下关系：

$$H_c \approx P_c \frac{K_1^4 \cdot D^6}{J_s \cdot A^3} \quad \mu_i \approx P_\mu \frac{J_s^2 \cdot A^3}{\mu_0 K_1^4 \cdot D^6}$$

其中， P_c 和 P_μ 为常数， K_1 为各向异性常数， D 为晶粒尺寸， A 为交换作用劲度， J_s 为饱和磁化强度^[10]。可见随着平均晶粒尺寸的减小，磁晶各向异性被铁磁交换作用长度内的晶粒所平均而趋近于零，矫顽力发生显著下降，磁导率显著上升。在 FeSiBPCu 合金中，Cu 元素与 Fe 元素具有正的混合焓，与 P 元素有负的混合焓。Cu 与 P 可以形成 Cu_3P 化合物。因此，在合金进行退火过程中， Cu_3P 优先形成大量团簇， α -Fe 可以依附其上异质形核，从而形成了均匀分布的 α -Fe 纳米晶粒。由此可见，添加了 P 与 Cu 元素后晶粒尺寸减小是 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 合金具有优异软磁性能的原因。

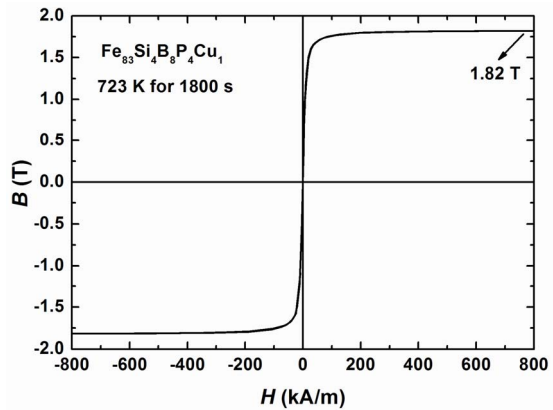


Figure 5. Hysteresis loop for the nanocrystalline $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ alloy annealed at 723 K for 1800 s
图 5. 723 K 退火 1800 s 后得到纳米晶 $Fe_{83}Si_4B_8P_4Cu_1$ 合金的磁滞回线

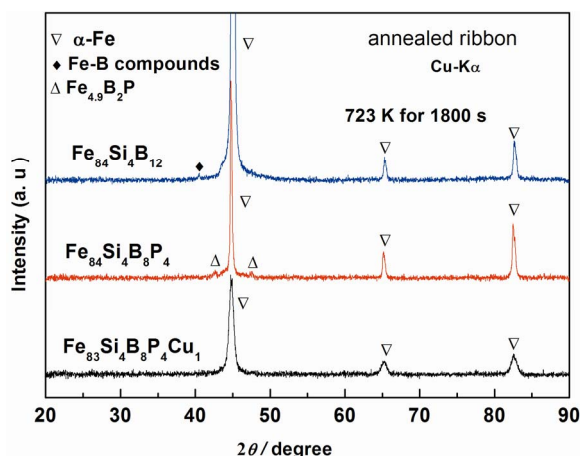


Figure 6. XRD patterns of $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_4\text{B}_{12-y}\text{P}_y\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) ribbons annealed at 723 K for 1800 s

图 6. $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_4\text{B}_{12-y}\text{P}_y\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) 合金条带在 723 K 退火 1800 s 后 XRD 谱

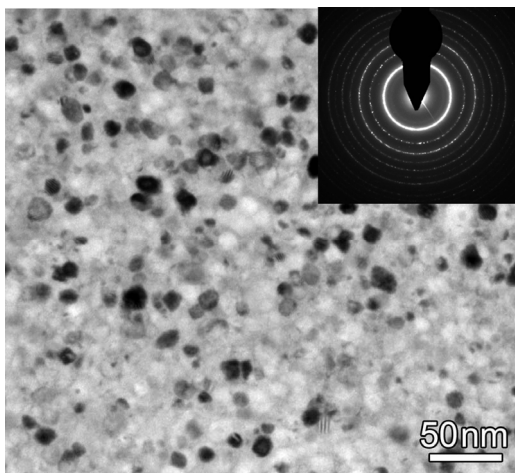


Figure 7. TEM image and corresponding selected-area electron diffraction of $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_4\text{B}_{12-y}\text{P}_y\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) alloys annealed at 723 K for 1800 s

图 7. $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_4\text{B}_{12-y}\text{P}_y\text{Cu}_x$ 合金在 723 K 退火 1800 s 后 TEM 明场像和选区电子衍射

4. 结论

本文研究了 $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_4\text{B}_{12-y}\text{P}_y\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1; y = 0, 4$) 合金在不同温度退火后在磁性能变化规律。结果表明，

P 和 Cu 元素的复合添加可以有效的提高 FeSiB 合金非晶形成能力。对 FeSiBPCu 合金在 623 K 到 763 K 进行热处理后，呈现出矫顽力先减小后增大，磁导率先增大后减小的趋势，其中在 723 K 热处理后得到最佳磁性：饱和磁感应强度达到 1.82 T，矫顽力为 2.3 A/m，1 kHz 下有效磁导率超过 30,000。

5. 致谢

感谢国家 863 计划(2009AA03Z214)，国家杰出青年科学基金(50825103)以及中国科学院项目百人计划(KGCX-2-YW-803)资助。

参考文献 (References)

- [1] J. Petzold. Applications of nanocrystalline softmagnetic materials for modern electronic devices. *Scripta Materialia*, 2003, 48(7): 895-901.
- [2] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *Journal of Applied Physics*, 1988, 64(10): 6044-6046.
- [3] K. Suzuki, M. Kikuchi, A. Makino, et al. Changes in microstructure and soft magnetic properties of a $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ amorphous alloy upon crystallization. *Materials Transactions Jim*, 1991, 32(10): 961-968.
- [4] M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, et al. Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(12): 6773-6777.
- [5] M. Ohta, Y. Yoshizawa. Magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{82.65}\text{Cu}_{1.35}\text{Si}_x\text{B}_{16-x}$ alloys ($x = 0 - 7$). *Applied Physics Letters*, 2007, 91(6): Article ID 062517.
- [6] M. Ohta, Y. Yoshizawa. Cu addition effect on soft magnetic properties in Fe-Si-B alloy system. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(7): Article ID 07E72.
- [7] M. He, L. Y. Cui, T. Kubota, et al. Fe-rich soft magnetic Fe-SiBPCu hetero-amorphous alloys with high saturation magnetization. *Materials Transactions*, 2009, 50(6): 1330-1333.
- [8] F. Kong, A. Wang, X. Fan, et al. High $\text{B}_2\text{Fe}_{84}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_x$ ($x = 0 - 1.5$) nanocrystalline alloys with excellent magnetic softness. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(7): Article ID 07A303.
- [9] B. L. Shen, H. Kimura, and A. Inoue. Structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{42.5}\text{Co}_{42.5}\text{Nb}_7\text{B}_8$ nanocrystalline alloy. *Materials Transactions*, 2002, 43(3): 589-592.
- [10] G. Herzer. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1990, 26(5): 1397-1402.