

Cu Addition Effect on Soft Magnetic Properties in Fe-B-C-Cu Alloy System

Xingdu Fan^{1,2}, He Men¹, Jinghua Jiang², Aibin Ma², Baolong Shen^{1*}

¹Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetic Materials and Application Technology, Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo

²College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing

Email: blshen@nimte.ac.cn

Received: Apr. 25th, 2011; revised: May 12th, 2011; accepted: May 17th, 2011.

Abstract: In this study, the microstructures and soft magnetic properties of Fe-B-C-Cu alloys prepared by annealing the melt-spun ribbons have been investigated by DSC, XRD, TEM, VSM, AC and DC B-H tracer measurement. The results show that in $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ alloy system, the addition of Cu element takes great effect on the precipitation of α -Fe, coercivity (H_c) decreases with increasing x and exhibits a minimum at $x = 1.0$, then H_c increases. And magnetic flux density (B_s) shows an increasing tendency due to the precipitation of α -Fe. When $x = 1.0$, the alloy exhibits excellent magnetic properties with a high B_s of 1.78 T, low H_c of 5.1 A/m and low core loss of 0.34 W/kg at 1.0 T and 50 Hz.

Keywords: Soft Magnetic Alloy; Fe-Based Nanocrystalline Alloy; Soft Magnetic Property; Low Core Loss

Cu 的添加对 Fe-B-C-Cu 系纳米晶合金软磁性能的影响

范星都^{1,2}, 门贺¹, 江静华², 马爱斌², 沈宝龙^{1*}

¹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

²河海大学力学与材料学院, 南京

Email: blshen@nimte.ac.cn

收稿日期: 2011 年 4 月 25 日; 修回日期: 2011 年 5 月 12 日; 录用日期: 2011 年 5 月 17 日

摘要: 通过单辊快淬法制备了 Fe-B-C-Cu 非晶态合金, 并利用等温退火法对其进行晶化热处理制得纳米晶。用 DSC、XRD、TEM、VSM、交直流 B-H 仪等对其微观结构及软磁性能进行了研究。结果表明: Cu 的添加作为 α -Fe 形核点的作用明显, 有效地促进了具有纳米级尺寸的单相 α -Fe 的析出, $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ 系纳米晶合金的矫顽力随 Cu 含量的增加而先降低后增加, 饱和磁感应强度则由于 α -Fe 的析出而呈增大的趋势。当 Cu 原子百分含量为 1 时, 该系合金具有最佳的软磁性能, 如高饱和磁感应强度 $B_s = 1.78$ T, 低矫顽力 $H_c = 5.1$ A/m, 低铁损 $P_{10/50} = 0.34$ W/kg。

关键词: 软磁合金; 铁基纳米晶合金; 软磁性能; 低铁损

1. 引言

纳米晶软磁材料^[1-3]是一类新型软磁材料, 它由非晶基体及分布在基体上具有纳米级尺寸的晶粒组成, 可以由非晶合金部分晶化得到。其性能兼备了传统晶态软磁材料的高饱和磁感应强度和低矫顽力、高磁导率和低铁损等多项优点因而在近年来备受关注。在这些材料中, Fe-Cu-Nb-Si-B 纳米晶合金^[1](FINEMET)由于其高磁导率和低铁损的特点而在工业中得到了广泛应用。然而, 由于 FINEMET 合金的饱和

磁感应强度较低, 仅为 1.24 T 而限制了其使用范围, 并且由于该合金系中含有贵金属元素 Nb 而增加了生产成本。为改善软磁性能同时降低生产成本, Makino 等^[4,5]通过提高 Fe 元素的含量及 P 元素和 Cu 元素的混合添加研究开发了 Fe-Si-B-P-Cu 系纳米晶合金, 其饱和磁感强度高达 1.90 T, 矫顽力低于 9.4 A/m。但该合金系由于含有少量挥发性元素 P, 合金成分难以精确控制, 因而在一定程度上限制了其工业应用。1979 年, Hatta 等^[6]研究报道了 B_s 高达 1.75 T 的 Fe-B-C 系非晶态合金, 该合金不含贵金属元素及挥发性元素, 节能效

果显著。本文旨在在此基础上,通过少量 Cu 元素的添加,开发出一种新体系的纳米晶软磁合金 Fe-B-C-Cu,并研究了 Cu 的添加对其微观结构及软磁性能的影响。

2. 实验

将本文研究的合金按分子式 $Fe_{84-x}B_{10}C_6Cu_x$ ($x = 0 - 1.3$) 进行配料,其中各原材料的纯度分别为: Fe (99.99%), B (99.5%), Cu (99.99%), C 以 Fe-C 合金的形式加入。母合金采用电弧熔炼炉在高纯氩气保护氛围下熔炼,采用单辊快淬法制备 $Fe_{84-x}B_{10}C_6Cu_x$ 非晶合金条带,条带的宽度约为 1 mm,厚度约为 20 μm 。合金的微观结构利用多晶 X 射线衍射仪及透射电子显微镜分析,测试条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线。合金的热力学性能采用差示扫描量热仪测量,升温速率为 0.67 $^{\circ}C/s$ 。通过等温退火法制备纳米晶合金样品,退火温度为 430 $^{\circ}C$,保温时间为 3 分钟。样品的饱和磁感应强度采用振动样品磁强计(VSM)测量,矫顽力采用直流 B-H 仪测量。将纳米晶合金样品制备成环状,利用交流 B-H 仪测量其在不同磁场下的铁损,测试频率分别为 50 Hz、400 Hz、1 kHz。

3. 结果与讨论

3.1. 微观结构

图 1 所示为淬态 $Fe_{84-x}B_{10}C_6Cu_x$ 合金的 X 射线衍射图谱。由图可知,当没有 Cu 添加时,淬态合金有明显的晶化相析出, X 射线衍射分析结果表明,该晶化相为正方晶系的 Fe_3B 相,说明文献报道的 $Fe_{84}B_{10}C_6$ 非晶合金,其非晶形成能力不高,不易制备出完全的非晶态合金。随着 Cu 元素的添加, X 射线衍射图谱为一个宽化的弥散衍射峰,说明该合金为非晶态合金,当 Cu 的添加量达到 1.3 个百分原子时,衍射峰开始尖锐化,合金已经有晶化的趋势,所以该合金系 Cu 的添加上限约为 1.3 个百分原子。X 射线衍射结果表明,适量 Cu 元素的添加能有效抑制 Fe_3B 相的析出,从而可以制备出完全的非晶态合金。此外,文献研究表明:少量 Cu 元素的添加还能有效降低合金中对非晶形成不利的杂质的含量,从而提高合金的非晶形成能力^[7]。

图 2 所示为 $Fe_{84-x}B_{10}C_6Cu_x$ 合金在 430 $^{\circ}C$ 退火 3 分钟后的 X 射线衍射图谱,由图可知,当 Cu 含量 $x = 0.5 - 0.7$ 时,合金在 $2\theta = 44.6^{\circ}$ 的位置出现了微弱的衍射

峰,对应的晶面为(110),其结构为体心立方铁,即 α -Fe。但由于晶化体积较低,衍射强度不高,因而晶粒尺寸也无法计算。当 Cu 含量 $x = 1.0$ 时,在(110)晶面上出现了明显的 α -Fe 特征衍射峰,通过 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸约为 15 nm。当 $x = 1.3$ 时,在 $2\theta = 44.6^{\circ}$ 、 65.0° 、 82.3° 位置出现了明显的 α -Fe 特征衍射峰,其对应的晶面分别为(110)、(200)、(211),说明此时析出了单相的 α -Fe,通过 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸约为 25 nm。

图 3 所示为 $Fe_{82.7}B_{10}C_6Cu_{1.3}$ 纳米晶合金的 TEM 明场像及 SAED 图谱,由图可知, $Fe_{82.7}B_{10}C_6Cu_{1.3}$ 纳米晶合金的微观结构为非晶基体及分布在基体上具有均匀纳米级尺寸的晶粒所组成,晶粒尺寸在 20 - 28 nm,与 X 射线衍射分析结果吻合。

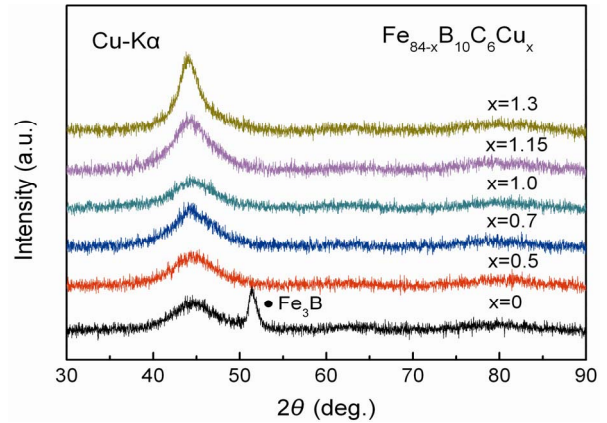


Figure 1. X-ray diffraction patterns of $Fe_{84-x}B_{10}C_6Cu_x$ melt-spun ribbons

图 1. 淬态 $Fe_{84-x}B_{10}C_6Cu_x$ 合金的 XRD 图谱

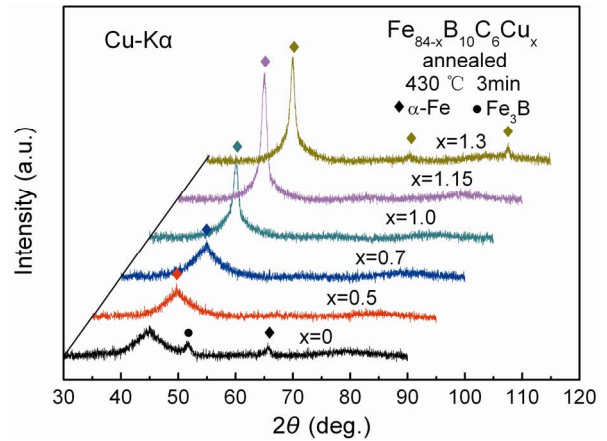


Figure 2. X-ray diffraction patterns for annealed $Fe_{84-x}B_{10}C_6Cu_x$ alloy ribbons

图 2. $Fe_{84-x}B_{10}C_6Cu_x$ 合金退火后的 XRD 图谱

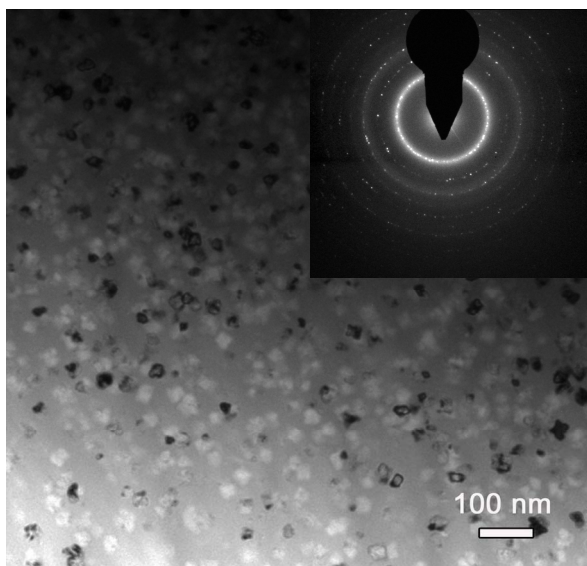


Figure 3. Bright-field TEM image and SAED pattern of nanocrystalline $\text{Fe}_{82.7}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_{1.3}$ alloy

图 3. $\text{Fe}_{82.7}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_{1.3}$ 纳米晶合金的 TEM 明场像及 SAED 图谱

$\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ 纳米晶合金的微观结构分析结果表明, Cu 元素的添加有效地促进了纳米级细小的单相 α -Fe 的析出, 从而改善纳米晶合金的软磁性能。文献研究表明, 由于 Cu 在 Fe 中的固溶度很小, 有很强的相分离能力, 因而在晶化退火初始阶段能与 Fe 分离, 形成晶粒尺寸约为 1.8 nm 的 Cu 团簇, 这些团簇起到了 α -Fe 形核点的作用^[8,9], 并且 Cu 团簇的密度越高越有利于 α -Fe 的形核^[10]。

3.2. 热力学性能

图 4 所示为淬态 $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ 合金的 DSC 曲线, 测量气氛为流动的高纯氩气。

由 DSC 曲线可知, 合金的晶化过程分为两个阶段, 在晶化反应的第一阶段, 随着温度的升高, 首先析出的是 α -Fe, 并且随着 Cu 含量的增加, 第一晶化起始温度 (T_{x1}) 逐渐降低, 说明 Cu 的添加有利于 α -Fe 的析出, 这与合金退火后的 X 射线衍射分析结果是一致的。而随着温度的继续升高, α -Fe 完全析出后, 第二相开始析出, 研究表明, 该晶化相为 Fe-B 化合物, 第二晶化起始温度 (T_{x2}) 随 Cu 含量的增加而呈先升高后降低的趋势, 但总体变化不大。DSC 实验研究结果表明, Cu 的添加有效地促进了一次晶化相 α -Fe 的析出, 拓宽了合金的晶化退火温区, 这有利于对其进行等温晶化退火析出单相的 α -Fe 纳米晶粒, 从而改善合金的软磁性能。

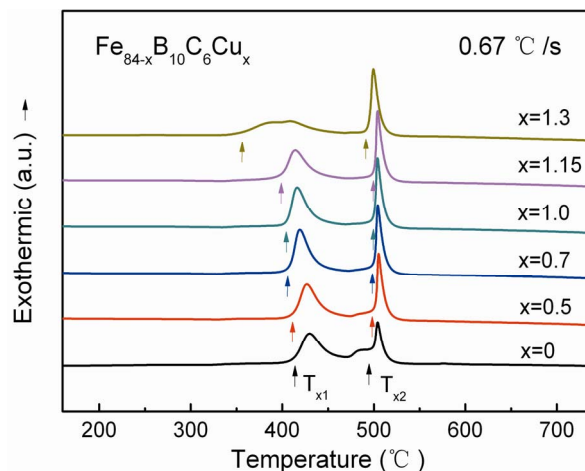


Figure 4. DSC curves for $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ melt-spun ribbons

图 4. 淬态 $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ 合金的 DSC 曲线

3.3. 软磁性能

图 5 所示为 $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ 合金在 430°C 退火 3 分钟后矫顽力和饱和磁感应强度随 Cu 含量的变化关系, 根据 Herzer 理论^[11,12], 当晶粒尺寸 D 小于铁磁交换长度 L_{ex} 时, 随着晶粒尺寸 D 减少, 有效各向异性常数 $\langle K \rangle$ 趋近于零, 合金表现出优异的磁特性, 又根据 H_c 与 $\langle K \rangle$ 的关系, 可推断得 $H_c \propto D^6$, 对纳米晶软磁材料而言, 随着晶粒尺寸的减小, 磁导率显著上升, 矫顽力则明显下降。

本文中, 由于合金在退火后析出了单相的 α -Fe 纳米晶粒, 合金的矫顽力随 Cu 含量的增加而明显降低, 并且在 Cu 含量为 1 个百分原子时达到最小值, 约为 5.1 A/m, 从 X 射线衍射分析结果来看, 此时的晶粒尺寸约为 15 nm。随着 Cu 含量的进一步增加, 纳

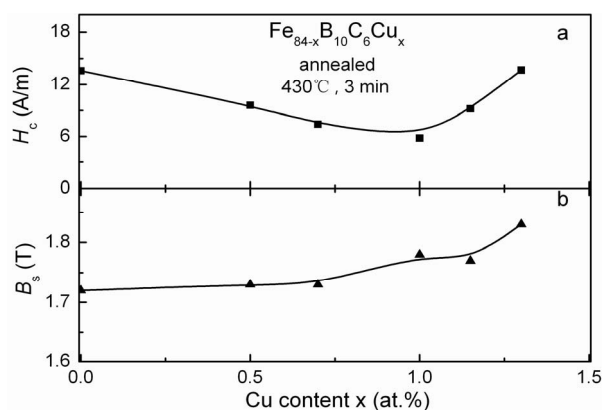


Figure 5. The dependence of (a) coercivity, and (b) saturation magnetic flux density on Cu content x

图 5. 矫顽力和饱和磁感应强度随 Cu 含量的变化关系

米晶的晶粒尺寸变大，晶化体积增加，矫顽力开始增大。合金的饱和磁感应强度则由于晶化体积的增加而随 Cu 含量的增加而呈增大的趋势。

图 6 所示为 Fe₈₄B₁₀C₆Cu₁ 纳米晶合金的磁滞回线，图中的插图为直流 B-H 仪测量的合金的矫顽力曲线。可以看出磁滞回线的面积非常小，显示出很强的铁磁学特征。由于 α-Fe 纳米晶粒的析出及合金的高铁含量，其饱和磁感应强度较高，达到了 1.78 T。

图 7 所示为 Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x 纳米晶合金铁损随磁感应强度的变化关系，测试频率为 50 Hz，测试时以取向硅钢作为对比。由图 6 可知，当不含 Cu 时，合金的铁损较高，并且当磁感应强度高于 0.7 T 时，铁损随磁感应强度的增加而迅速增加。随着 Cu 元素的添加，合金的铁损迅速降低，并且随着磁感应强度的增加，铁损增加的趋势较为缓慢。当 Cu 的添加量 x = 0.5, 0.7, 1 时，

合金的铁损均低于同条件下的取向硅钢，其中 Fe₈₄B₁₀C₆Cu₁ 纳米晶合金在磁感 1 T 下的铁损为 P_{10/50} = 0.34 W/kg。随着 Cu 含量的继续增加，合金的矫顽力增大，饱和磁感应强度提高，合金的磁滞回线面积增大，根据铁损与磁滞回线面积成正比的关系，合金的铁损增大。

表 1 列出了 Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x 纳米晶合金的热力学性能及软磁性能，作为对比的是 FINEMET 系纳米晶合金和取向硅钢，其中 P_{10/50}、P_{10/400} 和 P_{10/1k} 分别代表磁感 1.0 T，频率 50 Hz、400 Hz 和 1kHz 下的铁损。可以看出，Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x 纳米晶合金的饱和磁感应强度较高，明显优于 FINEMET 系纳米晶合金。虽然与 FINEMET 系纳米晶合金及取向硅钢比，矫顽力的优势不明显，但性能最优的 Fe₈₄B₁₀C₆Cu₁ 纳米晶合金，其矫顽力仅 5.1 A/m，并且在工频下的铁损 P_{10/50} = 0.34 W/kg，低于取向硅钢，特别是在高频下的铁损，其中 P_{10/400} = 4.3 W/kg，约为取向硅钢的 54%；P_{10/1k} = 12.5 W/kg，低于取向硅钢的 50%。因此，本文研究的 Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x 系纳米晶合金在高饱和磁感应强度及高频下使用，将发挥显著的节能效果，并且由于该合金系不含贵金属元素及挥发性元素，降低了原材料的成本，合金成分也可以精确控制。后来的研究表明，该合金系由于不含易氧化元素，可以在大气下制备非晶条带，因而加工简单，便于推广应用。

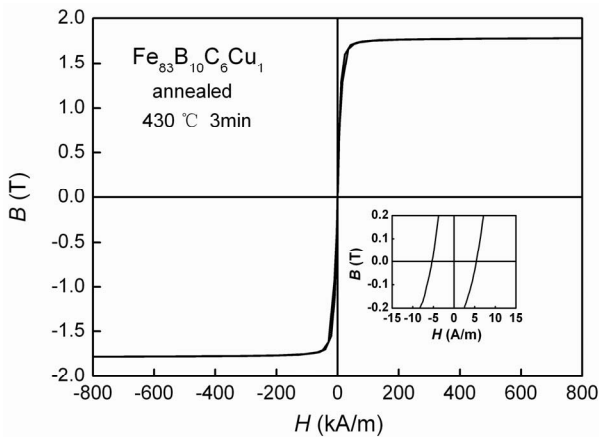


Figure 6. Hysteresis loop for nanocrystalline Fe₈₃B₁₀C₆Cu₁ alloy
图 6. Fe₈₃B₁₀C₆Cu₁ 纳米晶合金的磁滞回线

4. 结论

在 Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x 合金体系中，适量 Cu 元素的添加有效促进了纳米级单相 α-Fe 的析出，改善了纳米晶合金的软磁性能。纳米晶合金的矫顽力随 Cu 含量的增加而先降低后增加，当 Cu 含量为 1 个百分原子时达到了最小值，饱和磁感应强度则由于 α-Fe 的析出，

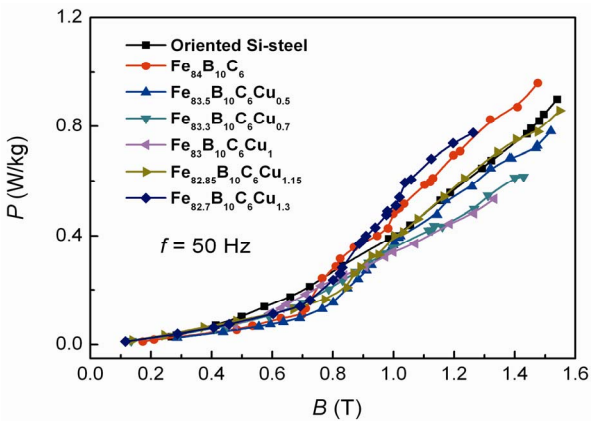


Figure 7. The dependence of core loss on magnetic flux density for nanocrystalline Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x alloys
图 7. Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x 纳米晶合金铁损随磁感应强度的变化关系

Table 1. Thermal and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x alloys
表 1. Fe_{84-x}B₁₀C₆Cu_x 纳米晶合金的热力学性能及软磁性能

合金成分	T _{x1} (°C)	T _{x2} (°C)	B _s (T)	H _c (A/m)	P _{10/50} (W/kg)	P _{10/400} (W/kg)	P _{10/1k} (W/kg)
Fe ₈₄ B ₁₀ C ₆	413	499	1.72	13.6	0.48	5.7	16.8
Fe _{83.5} B ₁₀ C ₆ Cu _{0.5}	412	502	1.73	9.4	0.37	4.7	14.2
Fe _{83.3} B ₁₀ C ₆ Cu _{0.7}	408	501	1.73	8.7	0.36	4.5	13.2
Fe ₈₃ B ₁₀ C ₆ Cu ₁	405	501	1.78	5.1	0.34	4.3	12.5
Fe _{82.85} B ₁₀ C ₆ Cu _{1.15}	400	501	1.78	10.0	0.40	5.1	15.1
Fe _{82.7} B ₁₀ C ₆ Cu _{1.3}	351	495	1.83	15.5	0.51	6.9	20.3
FINEMET			1.24	0.53	P _{2/20k} =2.1		
Oriented Si-steel			2.03	8	0.41	7.9	27.1

晶化体积的增加而呈增大的趋势。 $\text{Fe}_{84}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_1$ 纳米晶合金具有优异的软磁性能, 其中饱和磁感应强度为 1.78 T, 矫顽力为 5.1 A/m, 铁损 $P_{10/50} = 0.34$ W/kg、 $P_{10/400} = 4.3$ W/kg、 $P_{10/1k} = 12.5$ W/kg, 与取向硅钢相比, 其节能效果显著。

5. 致谢

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

参考文献 (References)

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi. New Fe-based soft magnetic alloys compose of ultrafine grain structure. *Journal of Applied Physics*, 1988, 64(10): 6044-6046.
- [2] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, et al. Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M = transition metal) alloys with high saturation magnetization. *Journal of Applied Physics*, 1991, 70(15): 6232-6235.
- [3] 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.
- [4] A. Makino, H. Men, T. Kubota, et al. FeSiBPCu nanocrystalline soft magnetic alloys with high B_s of 1.9 tesla produced by crystallizing hetero-amorphous phase. *Materials Transactions*, 2009, 50(1): 204-209.
- [5] A. Makino, H. Men, K. Yubuta, et al. Soft magnetic FeSiBPCu heteroamorphous alloys with high Fe content. *Journal Applied Physics*, 2009, 105(1): Article ID 013922.
- [6] S. Hatta, T. Egami, and C. D. Graham. Fe-B-C amorphous alloys with room-temperature saturation induction over 17.5 kG. *Applied Physics Letters*, 1979, 34(1): 113-114.
- [7] Y. Z. Jia, S. Y. Zeng, S. F. Shan, et al. Effect of copper addition on the glass forming ability of a Fe-Co based alloy. *Journal of Alloys Compounds*, 2007, 440(1-2): 113-116.
- [8] K. Hono, K. Hiraga, and Q. Wang. The microstructure evolution of a $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanocrystalline soft magnetic material. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, 40(9): 2137-2147.
- [9] M. Ohnuma, K. Hono, and H. Onodera. Cu cluster stage before the crystallization in Fe-Si-B-Nb-Cu amorphous alloys. *Nanostructured Materials*, 1999, 12(5-8): 693-696.
- [10] M. Ohta, Y. Yoshizawa. Effect of heating rate on soft magnetic properties in nanocrystalline $\text{Fe}_{80.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{82}\text{Cu}_1\text{Nb}_1\text{Si}_4\text{B}_{12}$ alloys. *Applied Physics Express*, 2009, 2(2): Article ID 023005.
- [11] G. Herzer. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1990, 26(5):1397-1402.
- [12] G. Herzer. Nanocrystalline soft magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1992, 112(1-3): 258-262.