

Co 含量对 FeCoPB 非晶合金软磁性能和弯曲韧性的影响

史植广¹, 李 轩², 谢兴铖¹, 杨 剑¹, 林中坤¹, 曹瑞军³, 张 涛⁴

(1. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

(2. 中国电子科技集团公司 第十八研究所, 天津 300384)

(3. 有研(广东)新材料技术研究院, 广东 佛山 528041)

(4. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用熔体旋淬的方法制备了 FeCo 含量达到 87 at% Fe-Co-P-B 系非晶合金薄带, 研究了金属元素 Co 对 Fe-Co-P-B 系非晶合金的形成能力、软磁性能和弯曲韧性的影响规律。该合金系具有高的饱和磁化强度 1.75~1.84 T, 且热处理后薄带仍具有良好的弯曲韧性。添加 Co 元素后, 提高了合金的居里温度, 矫顽力升高。对薄带样品施加 12 MPa 的拉应力, 合金的矫顽力由 12.8 A/m 降低到 6.5 A/m。因此, 通过成分和应力的调控可以避免 Fe 基非晶合金热处理引起的弛豫脆性问题, 为获得具有优异软磁性能和良好弯曲韧性的 Fe 基非晶合金提供重要途径。

关键词: Fe 基非晶合金; 软磁性能; 弯曲韧性; 应力调控

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1530-06

自 1967 年首次制备出 Fe-P-C 系非晶合金后, 研究人员相继开发了一系列 Fe 基非晶合金^[1]。虽然 Fe 基非晶合金的饱和磁化强度 (1.5~1.6 T) 与硅钢相比较低, 但 Fe 基非晶合金具有高的磁导率、低的矫顽力等优异的软磁性能。因此 Fe 基非晶合金铁芯已在配电变压器、电机、电感、开关电源等设备和器件获得了相当规模的应用, 其铁损与硅钢铁芯相比显著降低^[2-6]。在使用过程中, Fe 基非晶合金相对较低的饱和磁化强度和热处理引起的弛豫脆性不仅不利于器件的小型化、轻量化, 而且导致其在器件加工过程中存在诸多难题, 使 Fe 基非晶合金的应用受到极大的限制。开发高饱和磁化强度及热处理后无弛豫脆性的 Fe 基非晶合金, 将有助于其在电力系统更广泛的应用。因此, 提高 Fe 基非晶合金饱和磁化强度及改善弛豫脆性是研究的重要方向。

近期研究表明, 提高 Fe 含量不仅能够有效地提高饱和磁化强度, 而且其非晶合金薄带在淬态及热处理后都能保持高的韧性^[7-8]。如在 Fe-P-C-B 系非晶合金中发现, 当 Fe 含量大于 80at% 时, 不仅淬态非晶合金薄带具有高的韧性, 热处理弛豫后的薄带仍保持高韧

性。在 Fe 基非晶合金中添加 Co 元素是提高饱和磁化强度另一种有效的方式, 而且添加 Co 元素后的非晶合金热处理后同样具有良好的弯曲韧性^[9]。如 Fe-Co-B-P-C 非晶合金的 FeCo 含量为 85at%, 随着 Co 含量的增加, 其饱和磁化强度也随之增加, 当 Co 含量为 15at% 时, 其饱和磁化强度达到 1.79 T, 但其矫顽力也增加到 43.3 A/m, 这主要归因于 Co 含量的增加, 提高了合金的居里温度, 甚至超过其初始晶化温度, 在低于初始晶化温度对薄带进行热处理不能有效去除薄带的残余压应力, 因此, FeCo 基非晶合金的矫顽力随着 Co 含量的增加而增加^[10-11]。

近期研究报道对薄带施加拉应力处理可以改善残余压应力的影响, 矫顽力显著降低^[12]。因此可以采用较低温度热处理后进一步施加拉应力降低 Fe 基非晶合金薄带的矫顽力, 提高合金的软磁性能。这一现象能够解决高温热处理带来的弛豫脆性问题, 有利于非晶合金薄带保持高韧性; 特别是对添加 Co 元素居里温度升高, 需要较高的热处理温度去除残余压应力的非晶合金, 施加拉应力是改善软磁性能行之有效的方法。

Fe-Co-B-P-C 非晶合金是本课题组之前开发的合

收稿日期: 2022-07-08

基金项目: 有研工程技术研究院有限公司青年人才托举计划 (5272203); 江西省重大课题研发专项 (20194ABC28004); 有研科技集团有限公司科技创新基金天使研究项目 (2019TS0102); 有研工程技术研究院有限公司科技创新基金项目 (57272006); 有研(广东)新材料技术研究院技术开发项目 (66272033)

作者简介: 史植广, 男, 1988 年生, 博士, 有研工程技术研究院有限公司先进电子材料事业部, 北京 101407, E-mail: shizhiguang@grimm.com

金体系，其 FeCo 含量为 85at%，具有较大的形成能力及高的饱和磁化强度 (1.79 T)，本实验在 Fe-Co-B-P-C 非晶合金的基础之上，对其成分进一步优化，制备出 FeCo 含量为 87at% 的非晶合金，并系统研究了 Fe-Co-P-B 非晶合金的形成能力、热学性能、软磁性能和弯曲韧性，并对薄带样品施加拉应力，研究拉应力对合金矫顽力的影响机制。

1 实验

将纯度 99.9% 的 Fe、Co、Fe-B 预合金 (质量分数，17.73% B) 和 Fe-P 预合金 (质量分数，21.51% P)，按名义成分 $Fe_{87-x}Co_xP_2B_{11}$ ($x=5\sim 7$) 配成混合物，使用真空高频感应熔炼炉在氩气保护条件下熔炼均匀。采用熔体旋淬的方法制备宽度为 1.5 mm、厚度为 20 μm 的薄带。采用 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定薄带相结构。差热分析为 NETZSCH DSC 404C 差热扫描量热仪 (DSC)，升温速率为 0.33 K/s。热重分析为在加热过程中，当薄带样品发生铁磁性-顺磁性转变时，在磁场作用下样品的质量会发生明显的变化。采用平板法将薄带对折 180° 是否发生断裂评估其弯曲韧性。弯曲形貌采用 JSM 6010 扫描电镜 (SEM) 进行观察。软磁性能采用振动样品磁强计 (VSM) 和直流软磁测量仪测量其饱和磁化强度和矫顽力。施加拉应力是将薄带的一端固定，另一端与一定质量的砝码相连，对其施加一定强度的拉应力。

2 结果与讨论

图 1 为 $Fe_{87-x}Co_xP_2B_{11}$ ($x=5\sim 7$) 合金薄带的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出，所有合金的 X 射线衍射图谱均呈现 1 个弥散的漫散射峰，没有结晶相的衍射峰，表明合金薄带由单一非晶相组成。为了证实该合金系为非晶结构，采用透射电子显微镜对 $Fe_{80}Co_7P_2B_{11}$ 合金的结构进行了分析，图 2 为 $Fe_{80}Co_7P_2B_{11}$ 合金的 TEM 像和选区电子衍射花样，从中可以看出，试样的原子

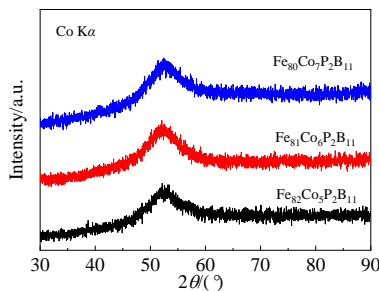


图 1 $Fe_{87-x}Co_xP_2B_{11}$ ($x=5\sim 7$) 合金薄带的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the as-spun $Fe_{87-x}Co_xP_2B_{11}$ ($x=5\sim 7$) alloys ribbon

排列为无序结构，没有明显的晶体相，插图中的电子衍射花样为典型的非晶晕环，进一步证明该合金为单一的非晶结构。

图 3a 为 $Fe_{87-x}Co_xP_2B_{11}$ ($x=5\sim 7$) 非晶合金的 DSC 曲线。从图中可以看出，DSC 曲线上没有玻璃转变所对应的吸热现象和相对应的过冷液相区。随着 Co 元素的增加，合金的初始晶化温度 (T_x) 并没有明显的变化，都在 665 K 附近。所有合金的 DSC 都包含 2 个明显的晶化峰，证明该体系的非晶合金在结晶过程中为多步晶化。同时发现， $Fe_{82}Co_5P_2B_{11}$ 非晶合金在初始晶化温度之前，曲线上出现了 1 个小的吸热峰，为该合金的居里温度 (T_C)^[13]。而 $Fe_{81}Co_6P_2B_{11}$ 和 $Fe_{80}Co_7P_2B_{11}$ 非晶合金在初始晶化温度之前没有居里温度。为了测量这些样品的居里温度，对该合金系采用热重的方法 (图 3b)。在加热过程中，当合金发生铁磁性-顺磁性

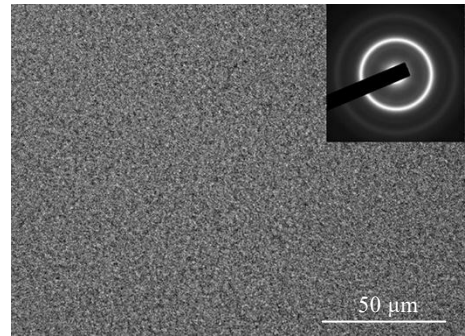


图 2 $Fe_{80}Co_7P_2B_{11}$ 合金薄带的 TEM 像和选取电子衍射花样
Fig.2 TEM image and SAED pattern of $Fe_{80}Co_7P_2B_{11}$ alloys ribbon

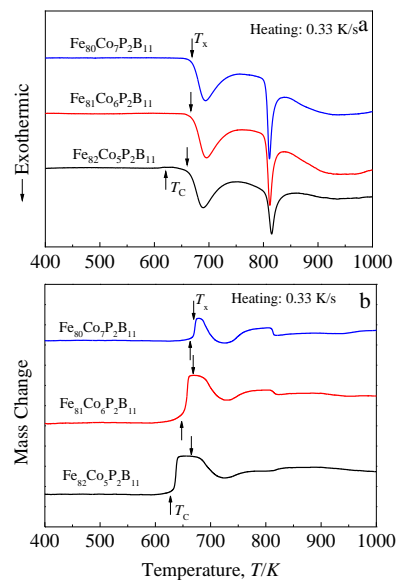


图 3 $Fe_{87-x}Co_xP_2B_{11}$ ($x=5\sim 7$) 非晶合金的 DSC 和 TG 曲线
Fig.3 DSC (a) and TG (b) curves of the as-spun $Fe_{87-x}Co_xP_2B_{11}$ ($x=5\sim 7$) amorphous alloys

转变时，在磁场的作用下，合金的质量发生明显的变化，该温度即为合金的居里温度。从图 3b 可以看出，随着 Co 元素的增加，合金的居里温度从 619 K 增加到 660 K。当 Co 元素的含量为 5at% 时，合金的居里温度明显低于初始晶化温度；当 Co 元素的含量进一步增加，合金的居里温度进一步提高，与初始晶化温度非常接近，所以在 DSC 曲线上没有发现居里温度点。根据 Bethe-Slater 曲线^[14]，Fe 元素和 Co 元素的交换能大于 Fe 合金，导致合金随着 Co 含量的增加，其居里温度随之增加。

图 4 为 Fe_{87-x}Co_xP₂B₁₁(x=5~7) 非晶合金在不同的升温速率下的 DSC 曲线，升温速率分别为 0.17、0.33、0.5 和 0.67 K/s。从 DSC 曲线上可以看出，非晶合金的初始晶化温度 (T_x) 和晶化峰值温度 (T_p) 随着升温速率的提高明显向高温方向移动。 T_x 的激活能由 Kissinger 方程得出^[15]，

$$\ln\left(\frac{T_x^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_x} + C \quad (1)$$

其中， R 为气体常数， T_x 为初始晶化温度， β 为升温速率， E 为晶化激活能， C 为常数。

根据 Kissinger 方程，将 $\ln(T_x^2/\beta)$ 与 $1000/T_x$ 拟合，直线的斜率为 T_x 的晶化激活能 (图 4d)。Fe₈₂Co₅P₂B₁₁、Fe₈₁Co₆P₂B₁₁ 和 Fe₈₀Co₇P₂B₁₁ 非晶合金 T_x 的晶化激活能分别为 175.8±2.2、204.1±8.3、207.9±13.3 kJ/mol。

从以上结果可以看出随着 Co 含量的增加，合金 T_x 的晶化激活能随之提高。

图 5 为 Fe_{87-x}Co_xP₂B₁₁(x=5~7) 非晶合金 VSM 曲线和饱和磁化强度-矫顽力随成分的变化曲线。样品在测试之前都在 T_x-80 K 的温度经过 10 min 热处理。图 5a 中每一个样品的磁滞回线都表现为典型的软磁行为。合金的 M_s 随着 Co 含量的增加，从 1.75 T 提高到 1.84 T。这归因于 Co 元素与 Fe 元素之间强的铁磁耦合作用^[16]。然而，随着 Co 含量的增加，合金的矫顽力 (H_c) 也随之提高，合金的 H_c 从 7.8 A/m 提高到 12.8 A/m (图 5b)。Fe 基非晶合金薄带的矫顽力受表面残余应力的影响^[17-19]。通常情况下，Fe 基非晶合金的居里温度低于初始晶化温度，在低于初始晶化温度的范围进行热处理就能有效地去除薄带表面的残余应力，从而降低矫顽力。随着 Co 含量的增加，合金的居里温度提高，在低于合金的初始晶化温度热处理时，对于具有高居里温度的合金不能有效去除薄带的残余应力，因此随着 Co 含量的增加合金的 H_c 升高。

Tejedor 等人^[17]报道了 Fe 基非晶合金的 H_c 受残余压应力的影响，对薄带样品施加拉应力处理可以改变合金的 H_c 。本研究选取了 Fe₈₀Co₇P₂B₁₁ 非晶合金，研究其 H_c 随拉应力的变化规律。如图 6 所示，拉应力从 0 MPa 增加到 12 MPa，Fe₈₀Co₇P₂B₁₁ 非晶合金的 H_c 从 12.8 A/m 降低到 6.5 A/m，当拉应力进一步增加， H_c 会缓慢的提高。

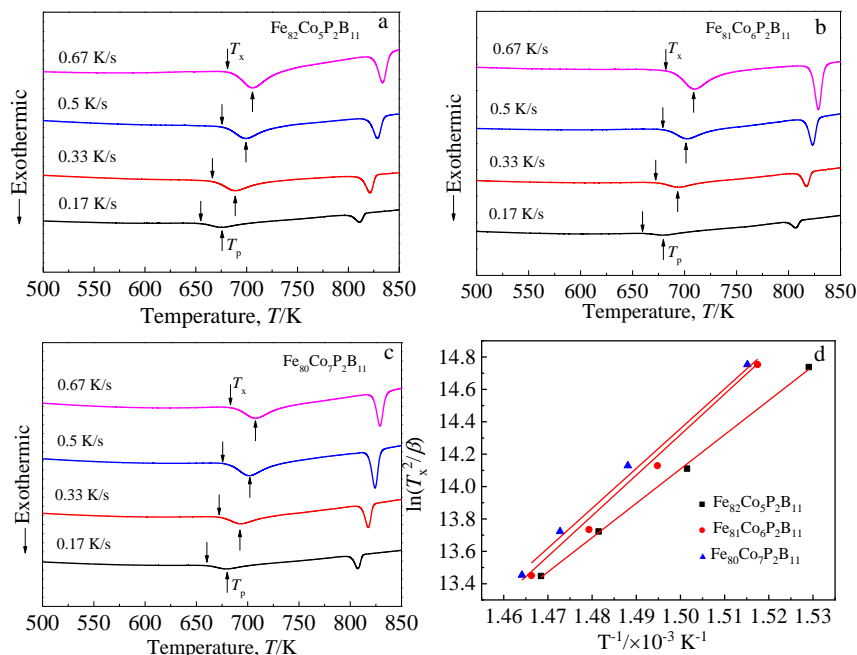


图 4 Fe_{87-x}Co_xP₂B₁₁(x=5~7) 非晶合金不同升温速率下的 DSC 曲线和 T_x 的 Kissinger 曲线

Fig.4 DSC curves of Fe₈₂Co₅P₂B₁₁ (a), Fe₈₁Co₆P₂B₁₁ (b) and Fe₈₀Co₇P₂B₁₁ (c) amorphous alloys at various heating rates; (d) Kissinger plots of T_x for the Fe_{87-x}Co_xP₂B₁₁(x=5-7) amorphous alloys

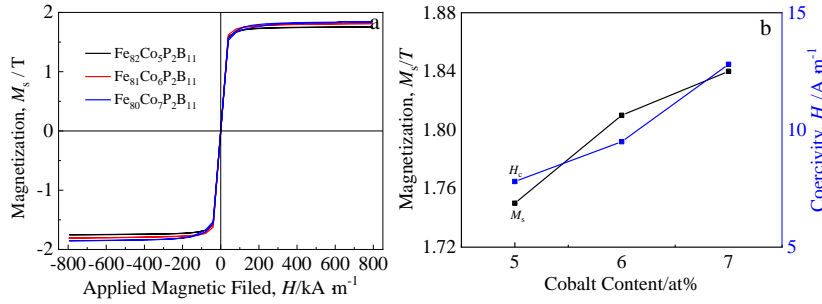


图 5 Fe_{87-x}Co_xP₂B₁₁(x=5~7)非晶合金的软磁性能与成分的相关性

Fig.5 *M-H* hysteresis loops (a) and the magnetization-coercivity (b) of Fe_{87-x}Co_xP₂B₁₁(x=5~7) amorphous alloys

根据 Polak 等人^[19]研究发现, Fe 基非晶合金的 H_c 受钉扎模型和表面粗糙度两方面影响。

$$H_c = H_c^{\text{pinning}} + H_c^{\text{surface}} \quad (2)$$

钉扎模型和表面粗糙度分别表示为^[17]:

$$H_c^{\text{pinning}} = \frac{1}{2J_s} \frac{\Delta k}{L} \sqrt{\frac{A}{K_\mu + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma}} \quad (3)$$

$$H_c^{\text{surface}} = \frac{1}{2J_s} \left| \frac{R_a}{tL} 4\sqrt{A} \sqrt{K_\mu + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma} \right| \quad (4)$$

其中, A 为交换能, J_s 为磁极化强度, Δk 为各向异性能的局部波动, L 表示为波动的波长, K_μ 表示为残余应力的各向异性, λ_s 表示为饱和磁致伸缩, σ 表示为外加应力, R_a 表示为样品的表面粗糙度, t 表示为薄带的厚度。

矫顽力下降阶段主要受钉扎模型影响, 在这一阶段, 随着拉应力的增加, 薄带中钉扎中心的数量降低, 表面磁畴更容易转动。因此, 在拉应力的作用下, H_c 明显降低。随后 H_c 会随着拉应力的增加而升高, 主要是受 2 个方面的影响: 表面粗糙度和在高拉应力下磁畴壁成核。其中, 成核模型为^[17]:

$$H_c = C \frac{2K_0}{J_s} = C \frac{2 \left(K_\mu + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \right)}{J_s} \quad (5)$$

其中, K_0 为单轴各向异性, C 为常数。

通过以上分析, H_c 与拉应力之间的实验数据拟合的非常吻合。合金的 H_c 随拉应力增加而下降的阶段主要受钉扎模型影响, 为随后矫顽力上升的阶段主要受表面粗糙度和成核模型 2 个方面的影响。

Fe 基非晶合金经过热处理后如果还能保持良好的弯曲韧性对其工业化应用至关重要。因此作者研究了 Fe_{87-x}Co_xP₂B₁₁(x=5~7)非晶合金在不同温度热处理 10 min 后的弯曲率, 如图 7 所示。从图中可以看出,

所有的非晶合金在低于 T_x-80 K 的温度热处理, 该合金系的弯曲率为 1, 说明合金具有良好的弯曲韧性。当热处理温度升高到 600 K 左右, 弯曲率会迅速降低到 0.06 左右, 当热处理温度进一步升高, 弯曲率最终降低到 0.01 左右。

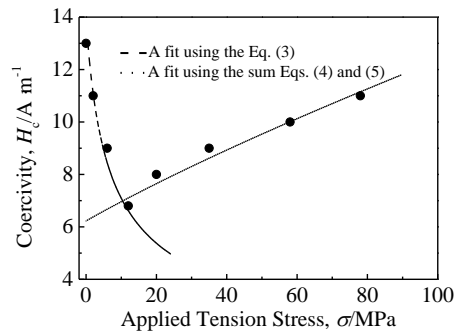


图 6 Fe₈₀Co₇P₂B₁₁ 非晶合金矫顽力和拉应力的关系

Fig.6 H_c as a function of applied tensile stress for Fe₈₀Co₇P₂B₁₁ amorphous alloy

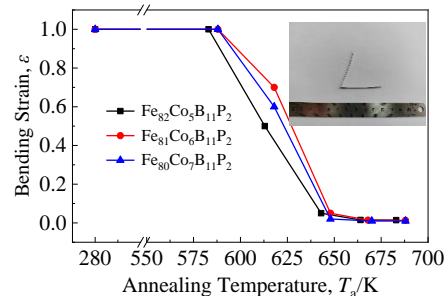


图 7 Fe-Co-P-B 非晶合金弯曲率与热处理温度的关系及 Fe₈₀Co₇P₂B₁₁ 非晶合金在 585 K (T_x-80 K) 热处理 10 min 后弯曲的外观照片

Fig.7 The influence of annealing temperature on the bending strain of Fe-Co-P-B amorphous alloys and the outer appearances of Fe₈₀Co₇P₂B₁₁ amorphous alloy at 585 K (T_x-80 K) for 10 min

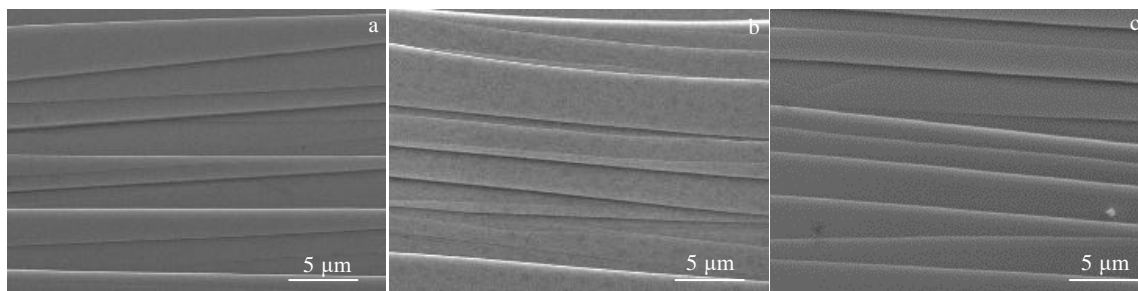


图 8 Fe-Co-P-B 非晶合金对折区域 SEM 像

Fig.8 SEM images in the bending zone for $\text{Fe}_{82}\text{Co}_5\text{P}_2\text{B}_{11}$ (a), $\text{Fe}_{81}\text{Co}_6\text{P}_2\text{B}_{11}$ (b), and $\text{Fe}_{80}\text{Co}_7\text{P}_2\text{B}_{11}$ (c) amorphous alloys

图 8 为 $\text{Fe}_{87-x}\text{Co}_x\text{P}_2\text{B}_{11}$ ($x=5\sim 7$) 非晶合金在 $T_x-80\text{ K}$ 热处理 10 min 后对折区域的 SEM 像。从图中可以看出，对折区域形成了大量的剪切带，说明薄带具有良好的弯曲韧性。

Fe-Co-P-B 非晶合金经过热处理后具有优异的软磁性能（高的饱和磁化强度 1.84 T，低的矫顽力 7.8 A/m）和良好的弯曲韧性。此外，对薄带施加拉应力处理可以进一步降低矫顽力。因此，通过对 Fe 基非晶合金施加拉应力，不仅避免了 Fe 基非晶合金在高温热处理带来的弛豫脆性问题，还能有效地提高合金的软磁性能，为制备具有优异软磁性能和高韧性的 Fe 基非晶合金提供了重要思路。

3 结 论

1) Fe-Co-P-B 非晶合金在 FeCo 含量达 87at% 时，能够形成全非晶结构。

2) FeCo 基非晶合金具有优异的软磁性能，高的饱和磁化强度 1.84 T，低的矫顽力 7.8 A/m，同时在热处理后仍具有良好的弯曲韧性。

3) 对 $\text{Fe}_{80}\text{Co}_7\text{P}_2\text{B}_{11}$ 非晶合金薄带施加 12 MPa 的拉应力，其矫顽力明显降低到 6.5 A/m。

4) 通过成分和应力调控制备的 Fe-Co-P-B 非晶合金不仅具有优异的软磁性能同时具有高韧性，是一种具有广泛应用前景的新型软磁材料。

参考文献 References

- [1] Duwez P, Lin S C H, *Journal of Applied Physics*[J], 1967, 38(10): 4096
- [2] Luborsky F E. *IEEE Transactions on Magnetism*[J], 1978, 14(5): 1008
- [3] McHenry M E, Willard M A, Laughlin D E. *Progress in Materials Science*[J], 1999, 44(4): 291
- [4] Suryanarayana C, Inoue A. *International Materials Reviews*[J], 2013, 58(3): 131
- [5] Chen H S. *Reports on Progress in Physics*[J], 1980, 43(4): 353
- [6] Makino A, Hatanai T, Inoue A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 226-228: 594
- [7] Shi Z G, Li R, Li X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 766: 138 385
- [8] Wang Xiangke(王向轲), Ma Chaoli(马朝利), Zhang Tao(张涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 765
- [9] Tang Cuiyong(唐翠勇), Xiao Zhiyu(肖志瑜), Zhuang Zhifeng(庄哲峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3022
- [10] Shi Z G, Li R, Zhang T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 778: 302
- [11] Zhao C L, Wang A D, He A N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 659: 193
- [12] Han Y, Inoue A, Kong F L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 657: 237
- [13] Xu K, Ling H B, Li Q *et al. Intermetallics*[J], 2014, 51: 53
- [14] Jiles D, Xiao Chuntao(肖春涛). *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*(磁学及磁性材料导论)[M]. Lanzhou: Lanzhou University Press, 2003: 230
- [15] Starink M J. *Thermochimica Acta*[J], 2003, 404(1-2): 163
- [16] Xue L, Yang W M, Liu H S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 419: 198
- [17] Tejedor M, Garcia J A, Carrizo J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(10): 8435
- [18] Tejedor M, Garcia J A, Carrizo J *et al. Journal of Materials Science*[J], 1997, 32: 2337
- [19] Polak C, Knobel M, Grössinger R *et al. Journal of Magnetism & Magnetic Materials*[J], 1994, 134(1): 1

Effect of Co Content on the Soft Magnetic Properties and Bending Ductility of FeCoPB Amorphous Alloys

Shi Zhiguang¹, Li Xuan², Xie Xingcheng¹, Yang Jian¹, Lin Zhongkun¹, Cao Ruijun³, Zhang Tao⁴

(1. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 101407, China)

(2. No. 18th Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300384, China)

(3. GRINM (Guangdong) Institute for New Advanced Materials and Technology, Foshan 528041, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Fe-Co-P-B amorphous alloys with high FeCo contents (up to 87at%) were synthesized by melt spinning method. The effects of the metallic element Co on glass formation ability (GFA), thermal stability, and magnetic properties of Fe-Co-P-B amorphous alloys were investigated in details. $\text{Fe}_{87-x}\text{Co}_x\text{P}_2\text{B}_{11}$ ($x=5-7$) amorphous alloys have high saturated magnetization (from 1.75 T to 1.84 T) and good bending ductility even after annealing. The Curie temperature (T_c) of the present Fe-Co-P-B alloys obviously increases with the substitution of Fe by Co, and the coercivity (H_c) increases. The tensile stress applied to the Fe-based amorphous alloys can obviously reduce H_c from 12.8 A/m to 6.5 A/m with the tensile stress change from 0 to 12 MPa. The optimal adjustment of both the alloy composition and stress provides an important way to obtain Fe-based amorphous with both excellent soft-magnetic properties and good bending ductility, which can avoid annealing-induced embrittlement.

Key words: Fe-based amorphous alloys; soft magnetic properties; bending ductility; stress adjustment

Corresponding author: Shi Zhiguang, Ph. D., GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 101407, P. R. China, E-mail: shizhiguang@grinm.com