

文章编号:1671-6833(2015)01-0057-04

# FeSiCP 系软磁非晶合金的研究

李福山, 李杏瑞, 李育洛, 菅成志

(郑州大学 材料与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 具有良好软磁性能及高非晶形成能力(AFA)的 Fe 基非晶合金由于其广泛的应用前景, 已成为国际上竞相研究的热点. 设计研发了具有共晶成分的  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0\%, 1\%$  和  $2\%$ ) 合金系, 研究其 AFA、热稳定性和磁学性能. 结果表明:  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  非晶合金具有高的 AFA, 尤其是优异的软磁性能. 其过冷液相区宽度  $\Delta T$  可达 42 K, 饱和磁感应强度  $B_s$  高达 1.35 T, 初始磁导率  $\mu_i$  达到 6 960 和矫顽力  $H_c$  低至 2.82 A/m.

**关键词:** FeSiCP 合金; 非晶态合金; 软磁性能; 非晶形成能力

**中图分类号:** TG141 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2015.01.014

## 0 引言

Fe 基非晶态软磁材料用于变压器中替代传统的硅钢铁芯可使其空载铁损降低 70% 以上, 被世界自然保护基金组织确定为“一项很有希望防止环境温室效应的新技术”; 而且 Fe 基非晶合金的主要构成元素是过渡族金属和类金属, 其成本较低<sup>[1-2]</sup>. 因此, 国际上有实力的重点研究机构竞相投入研究 Fe 基非晶合金, 然而, 我国是该种材料需求和实际使用份额最大的国家, 在此领域面临的重大课题之一就是研发出拥有独立知识产权、性能优异和成本低廉的新型 Fe 基非晶合金<sup>[3-5]</sup>. 日本东北大学教授 Makino 根据 Inoue 的三条经验原则设计了高 Fe ( $\geq 80\%$ ) 含量的 FeSiBPC 系软磁非晶合金, 此合金系的最大特点是具有高的  $B_s$  ( $\geq 1.6\text{T}$ )<sup>[6-7]</sup>, 但是本合金系也存在一些明显缺点, 即 AFA 比较差以及带材较脆, 难以得到工业化应用. MetglasInc<sup>[8]</sup> 研发的  $\text{Fe}_{81.7}\text{Si}_2\text{B}_{16}\text{C}_{0.3}$  以及日立金属<sup>[9]</sup> 研发的  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_1\text{B}_{16.9}\text{C}_{0.1}$  都具有高达 1.6 T 的  $B_s$ , 但对生产工艺要求很高, 其关键工艺为: 在制带时向辊咀间隙处熔潭前辊面和熔潭吹送预定流速、压力和数量的 CO 或  $\text{CO}_2$  气体, 使薄带贴辊面内部距表面在纳米级尺度的范围内形成 C 浓度高的偏析层.

由此可知, 开发出满足实际工程要求, 即  $B_s$

在 1.30 T 以上、较高的 AFA 以及成分控制和生产工艺容易实现的 Fe 基非晶态软磁带材具有重要意义. 为此, 笔者设计开发了新型 FeSiCP 系非晶合金, 并研究了其磁性能和 AFA. 该合金系具有以下特点: 第一, 本合金属于高 P ( $P=12\% \sim 14\%$ ) 系, P 含量的提高有利于提高铁基非晶态软磁材料的  $\mu_i$ ; 第二, 本合金所涉及成分  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0, 1$  和  $2$ ) 为共晶或近共晶点, 共晶或近共晶成分点的合金, 有利于形成非晶态合金或有望制备成大块非晶; 第三, 本合金中不含 B 元素, 相对于 Makino 开发的 FeSiBPC 系合金, 具有组元少、熔炼工艺简单等特点; 第四, 本合金相对于 MetglasInc 研发的  $\text{Fe}_{81.7}\text{Si}_2\text{B}_{16}\text{C}_{0.3}$  以及日立金属研发的  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_1\text{B}_{16.9}\text{C}_{0.1}$  合金而言, 具有 C 含量较易控制的特点, 特别是 C 含量在 3% 以上, 较上述微量 C 更易实现控制.

## 1 实验材料及方法

将质量分数为 99.99% 的 Fe、质量分数为 99.999% 的 Si、质量分数为 99.9% 且含 C 质量分数为 4.23% 的 FeC 合金和质量分数为 99.9% 且含 P 质量分数为 19.6% 的 FeP 合金, 按名义成分  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0\%, 1\%$  和  $2\%$ ) 配置实验原材料, 然后使用非自耗真空电弧炉在氩气保护下熔炼母合金, 熔炼及翻转反复进行 6 遍, 以保证所

收稿日期: 2014-09-13; 修订日期: 2014-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50871105)

作者简介: 李福山 (1963-), 男, 河南郑州人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事非晶态合金的研究, E-mail: address:fsl@zzu.edu.cn.

炼母合金的均匀性,为后续制备高性能的非晶条带做准备.

将部分熔炼好的母合金置于石英管中,在氩气保护下,采用高频感应熔炼的方法将母合金熔化到高出液相温度  $T_l$  约  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (实际熔化至约  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),然后在石英管咀距铜辊表面距离  $1\text{ mm}$  及  $0.03\sim0.05\text{ MPa}$  喷射压差的条件下,将熔融的金属液喷射在高速旋转的铜辊表面,制备出厚度为  $25\sim30\text{ }\mu\text{m}$  和宽度为  $1.2\sim1.5\text{ mm}$  的条带.

采用 X 射线衍射仪(日本理学 Ultima IV diffractometer 型 X-ray diffraction,简称 XRD,选用 Cu-K $\alpha$  衍射源 radiation source( $\lambda=1.540\text{ }56\text{ \AA}$ ))对上述所制试样进行结构检测;借助透射电镜(JEM-2010 型 Transmission electron microscope,简称 TEM)对试样的微结构和形貌进行观察和分析;用振动样品磁强仪(Lake shore 7410 型 Vibrating sample magnetometer,简称 VSM)测试试样的  $B_s$ ;用日本理研直流磁滞回线测量仪(BHS-40B-Hloop tracer)测试试样的  $H_c$ ;用阻抗分析仪(美国安捷伦 Agilent4294A 型 Impedance Analyzer)测定试样的  $\mu_i$ ,用差示扫描量热法(NETZSCH STA 型 Differential scanning calorimetry,简称 DSC)来确定合金的玻璃转变温度  $T_g$  和初始晶化温度  $T_x$ ,从而确定出其  $\Delta T=T_x-T_g$ .

2 实验结果与讨论

2.1 成分设计

在开发和研究新型 Fe 基非晶软磁合金过程中,首先要对合金组元的组成进行筛选,从而有望得到 AFA 高的非晶态合金,而目前确定合金组元主要是依据 Inoue 的 3 条经验原则:(1)合金由 3 个或 3 个以上的组元组成;(2)各个组元的原子半径尺寸差大于  $12\%$ ;(3)各组元之间有较大的负混合焓.据研究发现,仅借助上述的 3 条经验原则很难对多元非晶合金进行定量的计算.而设计共晶成分的合金是提高合金 AFA 的有效途径,因为在靠近深共晶点的合金成分,通过熔体快淬处理,能够较容易地避开结晶区而得到非晶态合金<sup>[10]</sup>.因此,笔者结合 Inoue 的 3 条经验原则和 Fe-C 相图中碳当量公式:

$$\text{CE}\% = \text{C}\% + 1/3(\text{Si} + \text{P})\% . \quad (1)$$

将 CE% 限定在共晶点附近.其中,P 是有利于提高 Fe 基非晶软磁合金的  $\mu_i$ ,用 P 替代传统的 B 元素、开发高 P( $\geq 12\%$ ) Fe 基非晶软磁合金是笔者的研究重点;Si 元素在 Fe 合金中是固溶化元

素,有利于非晶的形成,其原子比含量保持在  $3\%$ ;当  $\text{C} < 3\%$  时,该合金系将明显偏离共晶成分,并且从为了实际生产上可靠控制 C 的加入量,要求其含量  $\geq 3\%$ .为此,笔者设计了  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0,1$  和  $2,\%$ ) Fe 基合金,其中,为了确保合金的 AFA,通过比例计算的 3 种成分均为共晶或近共晶成分.

2.2 结构检测与分析

对采用单辊法制备的厚度和宽度分别为  $26\text{ }\mu\text{m}$  和  $1.3\text{ mm}$  的  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0,1$  和  $2,\%$ )快淬条带进行 XRD 衍射检测,其结果如图 1 所示.本研究所涉及的合金系的 XRD 衍射图谱在  $2\theta$  为  $44.4^{\circ}$  时,呈现出了明显的漫散射峰,表明所制备的带材具有典型 Fe 基非晶态结构.为了进一步证实本合金的非晶结构特征,笔者借助 TEM 对  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  合金的微观结构进行了观察,由图 2 所示的 TEM 形貌相可知,该合金表现出了单一的均相结构,没有晶态合金特有的晶界;图 2 中的插图部分为该合金的选区衍射照片,衍射结果表现为宽的衍射晕环,进一步证实了该合金的非晶态结构,结合图 1 和图 2 可知,本实验所制备的快淬条带属于典型的非晶态带材,为后续进行热稳定性和磁学能检查奠定了基础.

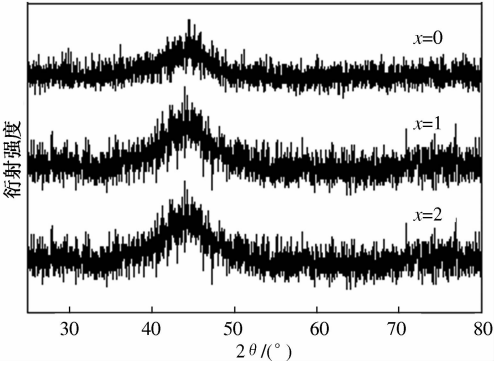


图 1  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0,1$  和  $2$ )快淬条带的 XRD 衍射图谱  
Fig.1 XRD patterns of as-quenched  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0,1$  and  $2$ ) alloy

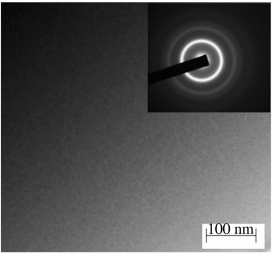


图 2  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  快淬条带的 TEM 形貌相  
Fig.2 The as-quenched TEM image of  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  alloy

2.3 热稳定性分析

非晶态材料属于亚稳态材料,在一定的温度下会向稳定态的晶态材料转变,一旦发生此转变,非晶态材料所具备的优异软磁性能将丧失,导致材料失效,同时,通常热稳定性高的材料一般都具有良好的 AFA,所以研究非晶态材料的热稳定对于工业应用显得尤为重要.因此,本研究利用 DSC 分析了所制备的  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0、1$  和  $2, \%$ ) 非晶条带的热稳定性,如图 3 所示,从曲线可以看出该合金系非晶带材的  $T_g$  和  $T_x$  随着合金成分变化而呈现一定规律性的变化,即随着元素 P 的原子比从 12% 增大到 14%,  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0、1$  和  $2, \%$ ) 非晶条带的  $T_g$  和  $T_x$  都移向低温,其原因为 P 属于低熔点易挥发元素,而根据金属学原理可知,一般低熔点元素的加入会导致合金的各个转变温度移向低温,同时还可以发现随着 P 元素含量的增加,合金的  $\Delta T$  增大,而  $\Delta T$  的增大,说明适当增加 P 元素的加入量能够增加 Fe 基非晶合金的热稳定性,而热稳定强的合金一般都具有较高的 AFA,其中  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  非晶合金的  $\Delta T$  达到 42 K. 然而,宽的  $\Delta T$  所导致高的热稳定强性未必一定意味着高的 AFA,为此,笔者有意将所开发的合金系成分设计在共晶点或近共晶点,可使熔体能快淬至较低的温度,避开液固转变区间(或越过极短的液固区间),从而使其在快淬过程中避开结晶区,明显提高无序熔体冻结为非晶态固体的能力<sup>[10]</sup>,所以,结合本研究实际获得的较宽的  $\Delta T$ ,表明该合金具有较高的 AFA.

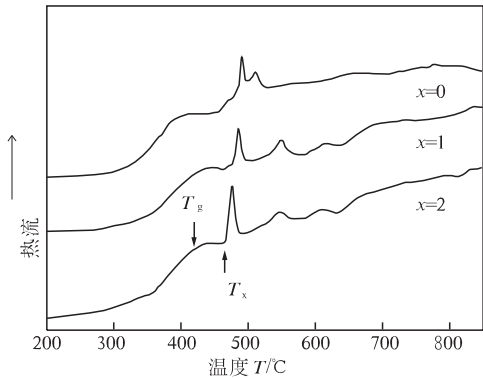


图 3  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0、1$  和  $2$ ) 非晶条带的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of as-quenched  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0, 1$  and  $2$ ) alloy

2.4 磁性能分析

高的  $B_s$  和  $\mu_i$  及低的  $H_c$  是软磁材料具有优异软磁性能的保障,笔者对铸态下的  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0、1$  和  $2, \%$ ) 非晶条带进行 VSM 分析,

得到相应的磁滞回线.图 4 为上述研究所得到的非晶稳定性和形成能力均最高的  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  非晶条带的 VSM 曲线.从图 4 的磁滞回线中可以看出,  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  非晶合金具有典型的非晶态软磁合金的特征,磁滞回线的加磁部分和卸磁部分完全重合,没出现可观测的剩磁,其  $B_s$  达到 1.35 T.

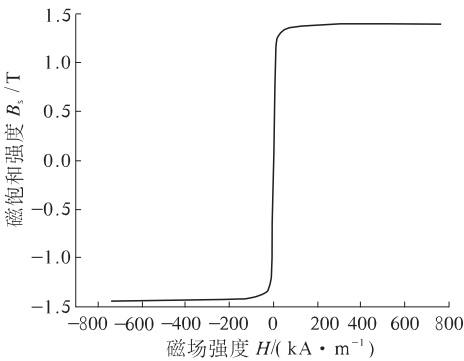


图 4  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{13}$  非晶合金的 VSM 磁滞回线

Fig. 4 Hysteresis loop of the  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  alloy measured by VSM

$H_c$  和  $\mu_i$  是合金内应力和结构缺陷的敏感参数,而本研究所开发的合金系属于非晶态,有效避免了结构缺陷对其造成的影响,但是由于非晶合金所采用的快淬及激冷工艺必然导致所制备的带材中存在高的内应力,这将对非晶带材的软磁性能会产生明显不利影响,为了充分发挥本合金系的软磁性能,笔者对其进行了去应力退火处理,为保持非晶结构,去应力退火温度选为  $T_g$  前约 100 °C 即 345 °C,退火时间为 8 min. 退火之后测得非晶合金  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0、1$  和  $2, \%$ ) 的基本磁学性能如表 1 所示.由表 1 数据可知,  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0、1$  和  $2, \%$ ) 非晶态合金的  $B_s$  和  $\mu_i$  都随着 P 元素含量的增加而增加,而  $H_c$  随着 P 含量的增加而减小,其中  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_4\text{P}_{13}$  非晶态合金的  $B_s$  为 1.35 T,  $\mu_i$  为 6 960 和  $H_c$  为 2.82 A/m,由此可知,适量的 P 元素含量有助于增加本研究所涉及的  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0、1$  和  $2, \%$ ) 合金系的  $B_s$ 、 $\mu_i$ ,同时降低  $H_c$ .

表 1  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0、1$  和  $2$ ) 非晶合金的磁性能参数

Tab.1 Magnetic properties of  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x = 0, 1$  and  $2$ ) amorphous ribbons

合金成分	$B_s/\text{T}$	$\mu_i/(\text{H} \cdot \text{m}^{-1})$	$H_c/(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$
$\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_5\text{P}_{12}$	1.28	6 385	5.35
$\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_4\text{P}_{13}$	1.29	6 576	4.01
$\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$	1.35	6 960	2.82

### 3 结论

(1) 本研究所设计的共晶或近共晶的 4 组元  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0\%, 1\%, 2\%$ ) 合金系利用熔体快淬法都能够制备成非晶条带, 同时, 其 C 含量都在 3% 以上, 成分较易控制, 对实际工业生产中的制备工艺要求相对宽松。

(2) 随着 P 元素含量的增加,  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0\%, 1\%, 2\%$ ) 非晶态合金的  $T_g$  和  $T_x$  度移向低温, 而  $\Delta T$  随着 P 含量的增加而增加, 其中  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  非晶合金的过冷度  $\Delta T$  达到 42 K, 为本研究所设计的合金系中热稳定性和形成能力最佳的成分点。

(3) 通过对 3 种非晶合金的磁性能分析表明, 每种非晶合金都表现出了优异的软磁性能, 其  $B_s$  分别为 1.28, 1.29 和 1.35 T, 而在去应力退火之后,  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  非晶合金的  $\mu_i$  达到 6 960 和  $H_c$  低至 2.82 A/m, 为本研究所涉及的合金系中性能最高的成分点。

### 参考文献:

- [1] LI Fu-shan, ZHANG Tao, GUAN Shao-kang, et al. Crystallization kinetics and induced magnetic properties of bulk (Fe, Co)-Zr-Nd-B metallic glass [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2004, 14(5): 840 - 845.
- [2] 李福山. Fe 基软磁非晶态合金的研究[J]. 郑州大

- 学学报: 工学版, 2002, 23(4): 31 - 33.
- [3] LI Fu-shan, ZHANG Tao, GUAN Shao-kang, et al. A novel dual-amorphous-phased bulk metallic glass with soft magnetic properties[J]. Journal of applied physics, 2005, 100(4): 1453 - 1457.
- [4] DONG Shu-jian, SONG Bo, ZHANG Xiao-feng, et al. Fabrication of FeSiB magnetic coatings with improved saturation magnetization by plasma spray and dry-ice blasting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 584: 254 - 260.
- [5] LI Fu-shan, SHEN Bao-long, MAKINO A, et al. Excellent soft-magnetic properties of (Fe, Co)-Mo-P-C-B-Si bulk glassy alloys with ductile deformation behavior[J]. applied Physics letters, 2007, 91: 234101 - 1 - 234101 - 3.
- [6] MAKINO A. Soft magnetic Fe-Si-B-P-C bulk metallic glasses without any glass-forming metal elements[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 483: 616 - 619.
- [7] YOSHIDA S, MIZUSHIMA T, MAKINO A, et al. Local structure changes on annealing in an Fe-Si-B-P bulk metallic glass[J]. Intermetallics, 2009, 17: 186 - 189.
- [8] 日立金属株式会社. Fe 基非晶态合金带: 中国专利, CN1721563[P], 2006 - 1 - 18.
- [9] 梅特格拉斯公司. 铁基高饱和感应非晶态合金: 中国专利, CN101167145A[P], 2008 - 4 - 23.
- [10] 卢博斯基 F E. 非晶态金属合金[M]. 柯成, 唐与湛, 罗阳, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 12 - 20.

## The Research of FeSiCP Soft Magnetic Amorphous Alloy

LI Fu-shan, LI Xing-rui, LI Yu-luo, JIAN Cheng-zhi

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Fe-based amorphous alloys with excellent soft magnetic properties and high amorphous forming ability have been a hot research point due to its wide application prospect. In this paper, the amorphous formation ability(AFA), thermal stability and magnetic properties have been studied for the deliberately designed  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_{5-x}\text{P}_{12+x}$  ( $x=0, 1$  and 2) alloy system with eutectic composition. The results show that the amorphous alloy of  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_3\text{C}_3\text{P}_{14}$  has high formation ability and soft magnetic properties. The saturation magnetic magnetization ( $B_s$ ) reaches 1.35 T, the initial permeability  $\mu_i$  reaches 6 960, the coercivity  $H_c$  low to 2.82 A/m and the supercooled liquid region  $\Delta T$  reaches to 42K.

**Key words:** FeSiCP alloy; amorphous alloy; soft magnetic properties; amorphous formation ability