

# Low Cost Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys with High Bs and Ultra-Low Core Loss

Guo-chao Tu<sup>1</sup>, Guang-sheng Ji<sup>1</sup>, Wei Lv<sup>1</sup>, Guo-jun Chen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Beijing SHOUYE Magnetic Material S&T Co., Ltd, Beijing, China, 100192

<sup>2</sup>Beijing Beiyue Functional Materials Corporation, Beijing, China, 100192

Email: tuguochao@bj-shouye.com, jgs@shouye.sina.net, luidavid@126.com

**Abstract:** Recent research progress of FeCuSiB (P) Fe-based nanocrystalline alloys with high Bs(1.8~1.94T) and better core loss than that of highly oriented silicon steel when Bm value is from 1.5T to 1.7T are reviewed briefly in this paper.

**Keywords:** Nanocrystalline Alloy, Saturation Magnetic Induction, Core Loss, Quenched Heteroamorphous Alloy

## 廉价高 Bs 超低铁损纳米晶软磁合金

涂国超<sup>1</sup>, 计光胜<sup>1</sup>, 吕玮<sup>1</sup>, 陈国钧<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北京首冶磁性材料科技有限公司, 北京, 中国, 100192

<sup>2</sup>北京北冶功能材料有限公司, 北京, 中国, 100192

Email: tuguochao@bj-shouye.com, jgs@shouye.sina.net, luidavid@126.com

**摘要:** 本文简要介绍了 Bs 达 1.8~1.94T 并且工作 Bm 达 1.5~1.7T 时的铁损优于细畴高取向硅钢的 FeCuSiB(P)系 Fe 基纳米晶合金的最新研究进展。

**关键词:** 纳米晶合金、饱和磁感应、铁损、淬态异质非晶态合金

### 1 概况

“节能减排”是当今世界的热门话题。在量大面广的动力电源设备中要求用高饱和磁感(Bs)和低铁损(Pc)的软磁材料就成为最重要的研究方向之一。在现用的这类应用的材料中 Bs 最高(达 2.0T)的是取向硅钢,其最大工作磁感(Bm)可达 1.7T;但 Pc 最小的是 Fe 基非晶态合金。已经大生产的 Fe 基非晶合金的生产牌号老的是 2605SA1(FeSiB 系合金)和新的 2605HB1(FeSiBC 系合金),前者的 Bs 为 1.56T,最大 Bm 为 1.4T,后者的 Bs 达 1.64T,最大 Bm 达 1.5T。二者在最大 Bm 时的工频铁损(P<sub>1.4/50</sub>或 P<sub>1.5/50</sub>)仅为高取向硅钢的 2/3~1/2<sup>[1]</sup>。最理想的材料应是上面二类合金性能的结合,既有取向硅钢的高 Bs 和高 Bm 值,同时又有 Fe 基非晶合金的低 Pc 值。从目前的研究进展来看,这种磁性最佳的组合有可能在相对价廉的 FeCuSiB(P)系 Fe 基纳米晶软磁合金中实现。

### 2 纳米晶结构的形成模式

图 1 示出纳米晶结构的形成模式<sup>[2]</sup>。传统的纳米

晶合金(如 Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>系 Finemet 型合金)在单辊-旋转快淬制备状态为非晶态结构,经晶化温度(T<sub>x1</sub>)以上退火获得均匀纳米晶结构,其晶化过程是:非晶态→Cu 原子偏聚成原子团簇→在 Cu 原子偏聚处形成 bcc α-Fe 初晶核→晶核周围非晶相中 Nb、Zr 原子富集,阻止 α-Fe 晶核长大从而形成纳米晶粒结构(晶粒尺寸约 10~20nm)(见图 1 中①过程);一般 Fe 基非晶合金(如 FeSiB 系合金)在晶化温度以上退火,由于不含 Cu、Nb、Zr 等元素,α-Fe 晶核很快长大成粗大晶粒(见图 1 中②过程);新开发的 FeCuSiB(P)系合金由于 Fe 含量很高(82at%以上),且含有 Cu、P 等元素,故在快淬制备状态的非晶基体中就已经存在 Cu 和 P 的原子团簇和或 α-Fe 原子团簇(≤5nm),也可是已形成尺度为≤30nm 尺度并有一定数量(体积分数 V<sub>cr</sub><30%)的初期 α-Fe 微晶粒,在随后的退火过程中受周围高 B 浓度非晶基体的抑制,α-Fe 团簇或微晶粒仅有少许长大,仍获得 60nm 以下,体积分数(V<sub>cr</sub>)达 50%以上的 bcc α-Fe 均匀纳米晶结构(如图

1 中③过程所示)，从而获得了高 Bs、低铁损、低矫顽力的优良磁性。

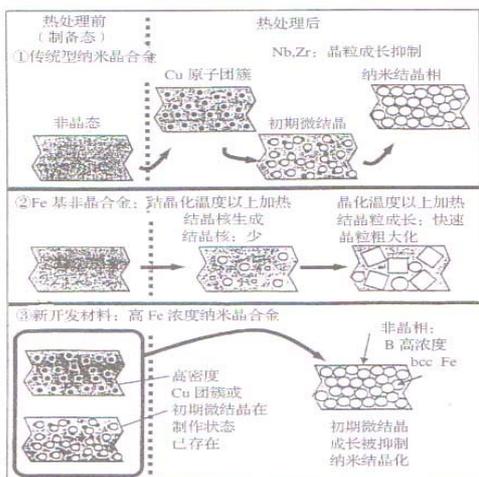


Figure 1. Different Crystallization model owing to annealing process<sup>[2]</sup>

图 1. 由于热处理造成不同样式的晶化过程<sup>[2]</sup>

### 3 日立金属公司开发的新合金

表 1 列出了价廉的 FeCuB、FeCuSiB、FeCuBP、FeCuSiBP 系合金的性能<sup>[2-6]</sup>，它们的 Bs 都在 1.8T 以上，比 Fe 基非晶态合金 2605SA1 高 15% 以上，比新开发的 2605HB1 高 10% 以上。FeCuSiB 系和 FeCuSiBP 系合金的 B<sub>80</sub> 可达 1.7T 以上，50Hz 下 B<sub>m</sub>=1.5~1.7T 时的铁损都低于 0.23mm 厚的细畴高取向硅钢。特别是 Fe<sub>82.65</sub>Cu<sub>1.35</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>12</sub>P<sub>2</sub> 合金的 P<sub>1.75/50</sub> 仅为 0.51W/Kg。

在 Fe<sub>100-x-y-z</sub>Cu<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>B<sub>z</sub> 系合金中，当 x=0.1~3、y=0~5、z=12~15、y+z=14~17 时，合金的 Bs ≥ 1.8T，P<sub>1.5/50</sub> ≤ 0.5 W/Kg，P<sub>1.6/50</sub> ≤ 0.65 W/Kg，P<sub>1.7/50</sub> ≤ 0.7 W/Kg。从磁性能来看，新合金已可与 Fe 基非晶合金和取向硅钢在电力技术中应用相竞争，但是表 1 中的数据是宽度仅为 5mm 窄带的实验水平，离宽带大生产还有距离。

表 2 为添加元素 (M=Ni、Co、C、Mn、Al、W、Mo、Cr 等) 对 FeCuB、FeCuSiB 系和 FeCuSiBP 系合金磁性的影响<sup>[4-6]</sup>。可见，含少量 M 的合金仍有很好的磁性。这对利用混杂返回料生产该类合金有参考作

用。

上述 FeCuSiB 系合金中若含有如下数量(质量%) 杂质仍可获得良好的软磁性能<sup>[17]</sup>: Al: 0.01% 以下, S: 0.001~0.05%, Mn: 0.01~0.5%, N: 0.001~0.1%, O: 0.1% 以下。

图 2 为退火温度(Ta)和 Cu 含量对 Fe<sub>84-x</sub>Cu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>14</sub> 系合金磁性 (B<sub>8k</sub> 即 Bs 和 Hc) 的影响<sup>[7]</sup>。含 Cu1.35at% 的合金在 410~430℃ 退火有较低的 Hc 和较高的 B<sub>8k</sub> 值，410℃\*60 分退火后综合磁性能最佳: Bs=1.85T, Hc=6.5A/m。但 450℃ 退火时由于 Fe-B 化合物的析出使磁性恶化。Cu 含量 ≤ 1.0 的合金在 350~370℃ 以上退火，B<sub>8k</sub> 虽较高，但 Hc 急增至 200~1000A/m，磁性都不好。

图 3 为 410℃\*60 分退火的 Fe<sub>82.65</sub>Cu<sub>1.35</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>16-x</sub> 合金的 Si 含量对磁性(Hc、B<sub>8k</sub>、B<sub>80</sub>)、平均晶粒尺寸(D) 和第一晶化温度 (T<sub>x1</sub>、α-Fe 晶粒析出) 及第二晶化温度 (T<sub>x2</sub>、Fe-B 化合物析出) 的影响<sup>[9]</sup>。可见含 Si 为 2 at% 的合金具有最高的 B<sub>8k</sub>、B<sub>80</sub> 和最小的 Hc。此时的 D 约为 22nm。Si 含量再增加，D 也增加，但即使 Si 达 5at% 时，D 仍不超过 50nm。Si 含量增加，T<sub>x1</sub> 变化不大，而 T<sub>x2</sub> 变高，这意味着用少量 Si 替代 B 可使析出 α-Fe 后的剩余非晶基体更稳定，Fe-B 化合物析出推迟。

Si 含量高的合金即使 Ta 达 450℃ 以上仍有较好的磁性 (见图 4)。Si 含量提高后，Cu 含量也应提高，才有好的磁性，如图 4 中 Fe<sub>80.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> 合金具有比 Fe<sub>82.65</sub>Cu<sub>1.35</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>14</sub> 合金更低的 Hc 和铁损 (见表 1)，且有更宽的最佳退火温度范围，但 Bs 值要略降一些。

除合金成分 Cu、Si 含量和退火温度对磁性有影响外，热处理时的升温速度也有影响<sup>[4、5、10]</sup>，一般升温速度提高使磁性改善。图 5 示出 Fe<sub>80.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> 合金在快速升温工艺 HA(经 400℃ 的升速为 3℃/s) 和慢速升温工艺 NA(经 400℃ 的升速为 0.3℃/s) 处理以后的损耗特性曲线并与取向硅钢、Fe 基非晶 (2605HB1) 合金对比<sup>[10]</sup>。HA 工艺使合金在 B<sub>m</sub>=1.55~1.7T 时的损耗 Pc 比 NA 工艺降低很多，这是由于快升温使晶粒尺寸和磁滞损耗减小而晶相体积分数 (V<sub>cr</sub>) 增加之故。

Table 1. Properties of novel FeCuB、FeCuSiB system nanocrystalline alloys<sup>[2-6]</sup>

表 1. 新型 FeCuB、FeCuSiB 系纳米晶合金的性能<sup>[2-6]</sup>

化学成分(at%)	Bs 或 B <sub>8k</sub> /T	B <sub>80</sub> /T	Hc /A·m <sup>-1</sup>	P <sub>1.5/50</sub> /W·Kg <sup>-1</sup>	P <sub>1.6/50</sub> /W·Kg <sup>-1</sup>	P <sub>1.7/50</sub> /W·Kg <sup>-1</sup>	μm /10 <sup>4</sup>	Br/B <sub>80</sub>	ρ /μΩm	λS /10 <sup>-6</sup>
Fe <sub>83.7</sub> Cu <sub>1.5</sub> B <sub>14.8</sub>	1.82	1.52	7.0	0.38			6.0	0.85	0.70	
Fe <sub>83.75</sub> Cu <sub>1.25</sub> B <sub>15</sub>	1.83	1.41	8.0				7.2			
Fe <sub>82.75</sub> Cu <sub>1.25</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub>	1.87			0.49	0.53					

Fe <sub>82.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub>	1.85	1.71	6.5	0.30	0.35		12.0	0.94	0.70	5~10
Fe <sub>80.6</sub> Cu <sub>1.4</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>13</sub> <sup>*</sup>	1.80	1.70	5.7	0.26	0.30	0.42			0.80	
Fe <sub>80.6</sub> Cu <sub>1.4</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>14</sub> <sup>**</sup>	1.80				0.33	0.46				
Fe <sub>80.5</sub> Cu <sub>1.5</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>14</sub> <sup>☆☆</sup>	1.84	1.65	5.7	0.26	0.32	0.45	9.7	0.95		
Fe <sub>83.8</sub> Cu <sub>1.2</sub> B <sub>13</sub> P <sub>2</sub>	1.84	1.41	8.0				7.2			
Fe <sub>81.1</sub> Cu <sub>1.2</sub> B <sub>13</sub> P <sub>2</sub>	1.82	1.67	8.8				7.8			
Fe <sub>82.8</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub>	1.81	1.67					10.9			
Fe <sub>82.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> <sup>△△</sup>	1.85	1.68	7.2	0.32	0.36	0.43	12.0	0.93		
Fe <sub>81.6</sub> Cu <sub>1.4</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> <sup>☆</sup>	1.82	1.74	5.9	0.26	0.32	0.37	8.2	0.91		
Fe <sub>80.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub> P <sub>2</sub>	1.81	1.68	8.4		0.36	0.30	10.2			
2605SA1 <sup>△</sup>	1.56	1.53	3.4	—	—	—		0.79	1.20	27
2605HB1 <sup>△</sup>	1.64	1.59	2.4	0.38	—	—		0.82	1.20	27
0.23mm 厚细畴高取向 SiFe <sup>△</sup>	2.03	1.80	6.0	0.5~0.59	0.68	0.75~0.819			0.50	1~3

△做比较用的合金      △△该合金的 P<sub>1.75/50</sub>=0.51W/Kg, P<sub>1/400</sub>=1.8W/Kg, P<sub>0.5/1K</sub>=1.3W/Kg

※该合金的 P<sub>1/400</sub>=2.6W/Kg, P<sub>1/1K</sub>=5.7W/Kg, P<sub>0.5/1K</sub>=3.6W/Kg

※※该合金的 P<sub>1/400</sub>=2.7W/Kg, P<sub>0.5/1K</sub>=3.7W/Kg

☆该合金的 P<sub>1/400</sub>=1.9W/Kg, P<sub>0.5/1K</sub>=1.6W/Kg

☆☆该合金的 P<sub>1/400</sub>=1.6W/Kg, P<sub>1/1K</sub>=5.8W/Kg

Table 2. Properties for FeCuB、FeCuSiB、FeCuSiBP system alloys with addition element M(=Ni、Co、C、Al……)<sup>[4~6]</sup>

表 2. 含有添加元素 M (=Ni、Co、C、Al……) 的 FeCuB、FeCuSiB、FeCuSiBP 系合金的性能<sup>[4~6]</sup>

化学成分(at%)	Bs 或 B <sub>sk</sub> /T	B <sub>80</sub> /T	Br/B <sub>80</sub>	Hc /A·m <sup>-1</sup>	μ m /10 <sup>4</sup>	P <sub>1.5/50</sub> /W·Kg <sup>-1</sup>	P <sub>1.6/50</sub> /W·Kg <sup>-1</sup>
Fe <sub>82.7</sub> Cu <sub>1.5</sub> B <sub>14.8</sub> Ni <sub>1</sub>	1.84	1.54	0.84	7.7	6.9		
Fe <sub>81.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub> C <sub>1</sub>	1.81	1.64		7.2	12.0		
Fe <sub>80.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Co <sub>2</sub>	1.87	1.71		7.4	10.1		
Fe <sub>80.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Ni <sub>2</sub>	1.81	1.63		8.4	7.9		0.31
Fe <sub>80.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Mn <sub>2</sub>	1.79	1.61		8.0	7.0		
Fe <sub>81.15</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>14</sub> Al <sub>0.5</sub>	1.80		0.95	8.5		0.41	0.45
Fe <sub>81.15</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>14</sub> C <sub>0.5</sub>	1.80		0.91	8.5		0.41	0.45
Fe <sub>81.15</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>14</sub> W <sub>0.5</sub>	1.79		0.94	7.2		0.32	0.36
Fe <sub>81.15</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>14</sub> Ni <sub>0.5</sub>	1.81		0.92	7.0		0.32	0.35
Fe <sub>81.15</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>14</sub> Mo <sub>0.5</sub>	1.78		0.93	7.1		0.32	0.36
Fe <sub>81.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>14</sub> <sup>△</sup>	1.82	1.61	0.92	8.7		0.32	0.36
Fe <sub>82.65</sub> Cu <sub>1.35</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub> <sup>△</sup>	1.85	1.71	0.94	8.5		0.30	0.32(P <sub>1.55/50</sub> )
Fe <sub>81.3</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Al <sub>0.5</sub>	1.80			3.5			
Fe <sub>81.3</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> C <sub>0.5</sub>	1.80			4.5			
Fe <sub>81.3</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> W <sub>0.5</sub>	1.80			7.2			
Fe <sub>81.3</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Cr <sub>0.5</sub>	1.80			8.0			
Fe <sub>81.3</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Mo <sub>0.5</sub>	1.78			7.1			
Fe <sub>81.3</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Mn <sub>0.5</sub>	1.80			4.2			
Fe <sub>80.8</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>	1.81	1.55		4.5	6.2		
Fe <sub>81.8</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> <sup>△</sup>	1.79	1.65		4.8	9.7		
Fe <sub>82.8</sub> Cu <sub>1.2</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>12</sub> P <sub>2</sub> <sup>△</sup>	1.81	1.67		4.6	10.9		

△为作比较用的合金

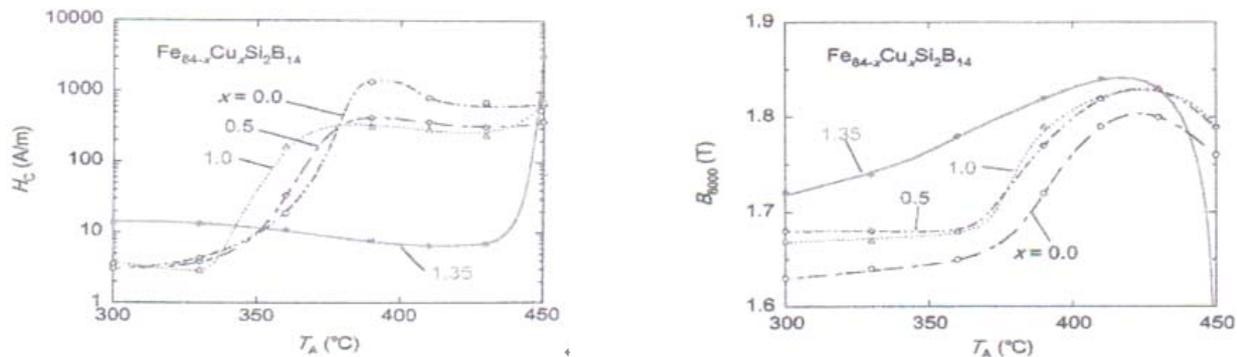


Figure 2. Curve: Annealing temperature ( $T_a$ ) dependencies of (a)  $H_c$  and (b)  $B_s (=B_{8k})$  (b) for  $Fe_{84-x}Cu_xSi_2B_{14}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.35$ )<sup>[7]</sup>  
 图 2. 退火温度  $T_a$  与  $Fe_{84-x}Cu_xSi_2B_{14}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.35$ ) 合金的  $H_c$  (a) 和  $B_s (=B_{8k})$  (b) 的相互关系<sup>[7]</sup>

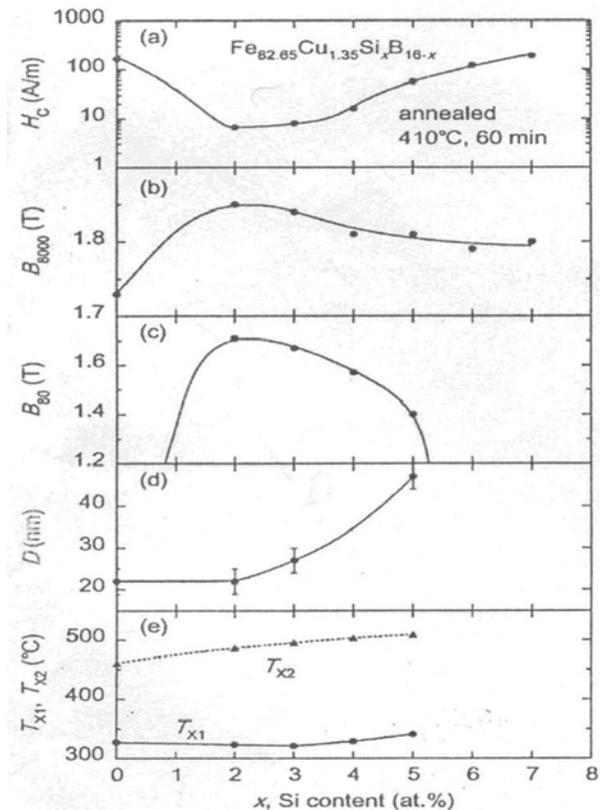


Figure 3. Curve: Si content  $x$  dependencies of  $H_c$ (a),  $B_{8k}$ (b) and  $B_{80}$ (c) for  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x}$  alloys annealed at  $410^\circ C$  for 60 min.(d)  $x$  dependencies of average grain size  $D$  and (e) crystallization temperature  $T_{x1}$  and precipitation temperature  $T_{x2}$  of Fe-B compounds<sup>[9]</sup>  
 图 3.  $410^\circ C * 60min$  退火的  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x}$  ( $x=0 \sim 5$ ) 合金的 Si 含量 ( $x$ ) 与  $H_c$ (a)、 $B_{8k}$ (b)、 $B_{80}$ (c)、平均晶粒尺寸  $D$ (d) 和晶化温度  $T_{x1}$  和 Fe-B 化合物析出温度 ( $T_{x2}$ ) (e) 之间的关系<sup>[9]</sup>

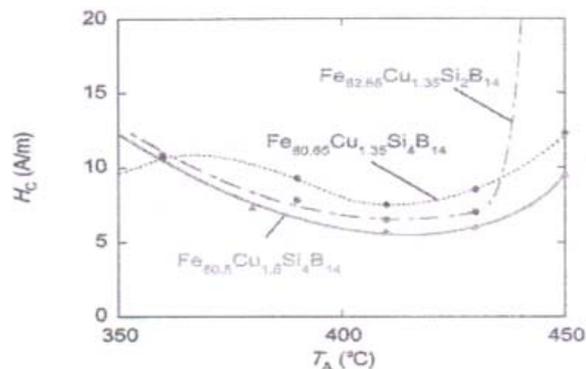


Figure 4. Curve: Annealing temperature( $T_a$ ) dependence of coercive force( $H_c$ ) for  $Fe_{82-y}Cu_ySi_4B_{14}$  ( $y=1.35, 1.5$ ) alloys together with that for  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_2B_{14}$  alloy<sup>[7]</sup>  
 图 4.  $Fe_{82-y}Cu_ySi_4B_{14}$  ( $y=1.35, 1.5$ ) 和  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_2B_{14}$  合金的  $H_c$  和退火温度 ( $T_a$ ) 关系<sup>[7]</sup>

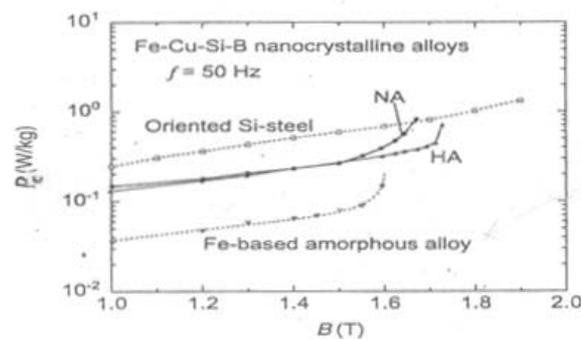


Figure 5. Curve: Iron loss curves for HA and NA  $Fe_{80.5}Cu_{1.5}Si_4B_{14}$  nanocrystalline alloys with heating rates of  $3^\circ C/s$ (HA) and  $0.3^\circ C/s$ (NA), together with those for oriented Si steel and Fe-based amorphous alloy(2605HB1)<sup>[10]</sup>  
 图 5. 升温速度为  $3^\circ C/s$ (HA)和  $0.3^\circ C/s$ (NA)的  $Fe_{80.5}Cu_{1.5}Si_4B_{14}$  纳米晶合金的铁损曲线, 还列出取向硅钢和 Fe 基非晶合金 (2605HB1) 的铁损曲线<sup>[10]</sup>

另外，在该合金的专利中有二点值得注意：

1、在该类合金快淬制备状态薄带中有微晶存在，晶粒尺寸 $\leq 30\text{nm}$ ，晶间距 $< 50\text{nm}$ 。只有当微晶的体积分数( $V_{cr}$ ) $< 30\%$ 时，热处理后才有好的磁性( $H_c$ 小)， $V_{cr}=0$ 或 $> 30\%$ 都得不到好的磁性(见表3)<sup>[4, 5]</sup>。 $V_{cr}$ 值为冷却辊转速控制，而晶粒尺寸则还与Cu、Si含量有关。

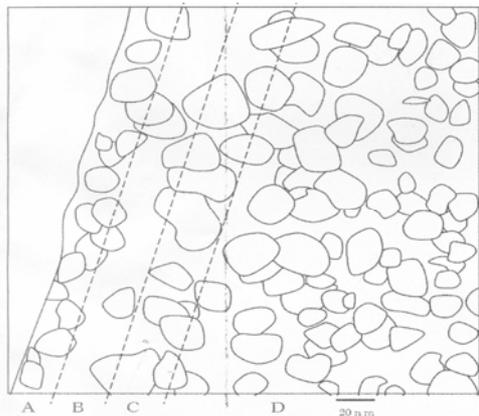
Table 3. Volume fraction of crystal grains ( $V_{cr}\%$ ) in as-quenched state versus the  $H_c$  in a crastallized state after heat treatment relationship for  $\text{Fe}_{82.75}\text{Cu}_{1.25}\text{Si}_2\text{B}_{14}$  alloy<sup>[4, 5]</sup>

表3.  $\text{Fe}_{82.75}\text{Cu}_{1.25}\text{Si}_2\text{B}_{14}$ 合金淬态的晶粒体积分数( $V_{cr}\%$ )与热处理后晶态 $H_c$ 的关系<sup>[4, 5]</sup>

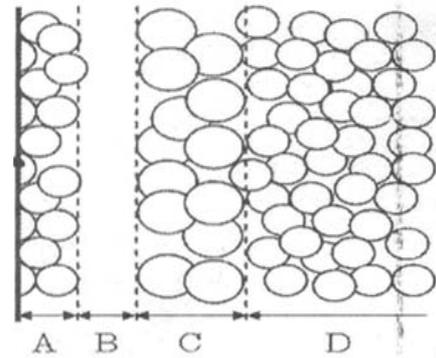
热处理前的非晶质相中的晶粒体积分数 ( $V_{cr}\%$ )	热处理后的 $H_c(\text{A/m})$
0	750
3	6.4
4.5	6.0
10	6.3
27	7.2
34	70
53	120
60	250.3

\*热处理工艺： $410^\circ\text{C} * 1\text{h}$

2、退火薄带贴辊面的表面发现如图6的层状结构<sup>[5, 10]</sup>：A为最外层的纳米晶结构层，晶粒尺寸 $D=20\sim 25\text{nm}$ ，厚约 $20\text{nm}$ ；B为厚约 $30\text{nm}$ 的非晶层；C为平均晶粒尺寸为 $30\sim 40\text{nm}$ ，厚约 $50\sim 60\text{nm}$ 的相对稍大的纳米晶层；D是晶粒尺寸为 $20\sim 25\text{nm}$ ， $V_{cr}$ 达 $80\%$ 的内部结构。具有如此表面层结构的薄带会有非常好的韧性，弯曲断裂直径( $D_c$ )可以 $\leq 1\text{mm}$ 。这么好的韧性被视为是与厚约 $120\text{nm}$ 的表面层内存在非晶层有关，而且非晶层越厚，韧性越好，例如层厚为 $0, 20\sim 40\text{nm}$ 和 $40\sim 60\text{nm}$ 时， $D_c$ 分别为



(a)



(b)

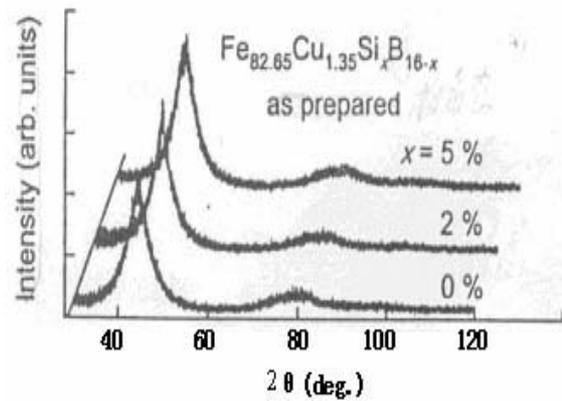
Figure 6. The profile of stratum form microstructure in roll-contacted surface (symbol 2) for  $\text{Fe}_{80.6}\text{Cu}_{1.4}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  alloy ribbon annealed at  $450^\circ\text{C}$  for 10 min.(a) TEM image (b) schematic view for (a)<sup>[5, 10]</sup>

图6.  $\text{Fe}_{80.6}\text{Cu}_{1.4}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金带经 $450^\circ\text{C} * 10\text{min}$ 退火后(升温速度 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ )贴辊表面(2标记)的层状微结构剖面图 (a)为TEM图, (b)为(a)的示意图<sup>[5, 10]</sup>

$20\text{mm}$ ， $1\text{mm}$ 和 $< 1\text{mm}$ 。在同样条件下的 $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Nb}_5\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 等合金薄带表面中则没有发现这种非晶层存在，全是纳米晶结构。

这种层状表面结构的出现初步被认为是与Cu元素在表面的偏析不均匀分布和退火时的升温速度有关。日本专利中列出在FeCuSiB系、FeCuSiBP系、FeCuSiB(M)系合金中普遍存在这种层状结构。

图7为 $\text{Fe}_{82.65}\text{Cu}_{1.35}\text{Si}_x\text{B}_{16-x}$ ( $x=0, 2, 5$ )合金快淬制备态的XRD曲线(a)和TEM图像(b)<sup>[4, 9]</sup>。从X衍射的晕状曲线看它们似乎都是非晶态，但在透射电镜下， $x=2$ 的合金非晶基体中含有 $D=5.5\text{nm}$ ，体积分数 $V_{cr}=4.8\%$ ，晶间距约 $24\text{nm}$ 的bcc  $\alpha\text{-Fe}$ 初晶存在。在淬态的 $\text{Fe}_{83.7}\text{Cu}_{1.5}\text{B}_{14.8}$ 合金的TEM照片中也清晰看到初晶存在。这类合金经退火后的纳米晶结构的形成遵循图1中③的过程。



(a)

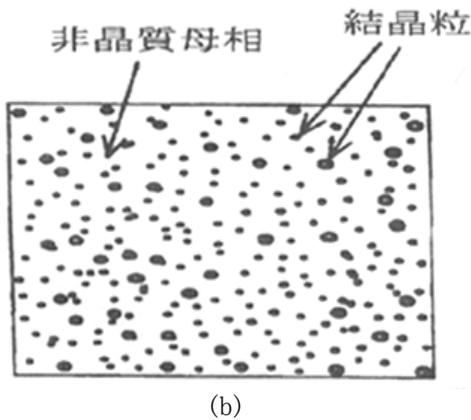


Figure 7. X-ray diffraction (XRD) patterns of as-quenched  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x}$  ( $x=0, 2, 5$ ) alloys (a) and Transmission electron microscopy (TEM) image for alloy with  $x=2$ (b)<sup>[4, 9]</sup>

图 7. 快淬制备态  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x}$  合金( $x=0, 2, 5$ )的 XRD 曲线 (a)和  $x=2$  合金的 TEM 图(b)<sup>[4, 9]</sup>

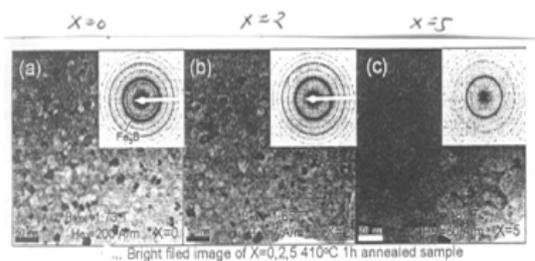
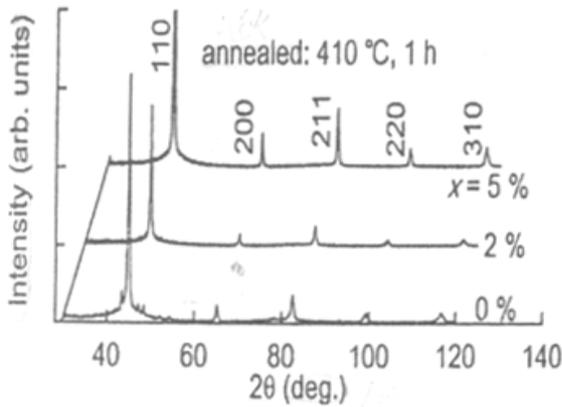


Figure 8. Curve: XRD patterns (a) and TEM selected-area electron diffraction (SAED) images for  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x}$  ( $x=0, 2, 5$ ) alloys annealed at 410 °C for 1 hour<sup>[9, 11]</sup>

图 8. 410 °C\*1h 退火的  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x}$ ( $x=0, 2, 5$ )合金的 XRD 曲线(a)和 TEM 及 SAED 图(b)<sup>[9, 11]</sup>

图 8 为经 410 °C\*1h 退火的  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x}$  ( $x=0, 2, 5$ )合金的 XRD 曲线 (a) 和 TEM 及 SAED 图(b)<sup>[9, 11]</sup>。对于  $x=0$  的合金, 不仅有 bcc  $\alpha$ -Fe 相且有

$Fe_3B$  化合物析出, 因此使磁性恶化 ( $B_{8K}=1.73T$ 、 $H_c=200A/m$ );  $x=2$  的合金 bcc  $\alpha$ -Fe 晶粒尺寸约为 20nm, 没有 Fe-B 化合物析出, 磁性很好:  $B_s=1.85T$ ,  $H_c=7A/m$ ;  $x=5$  的合金也没有 Fe-B 化合物析出, 但 bcc  $\alpha$ -Fe 晶粒尺寸 D 达 50nm, 使  $H_c$  增大达 60A/m,  $B_s$  则为 1.81T。

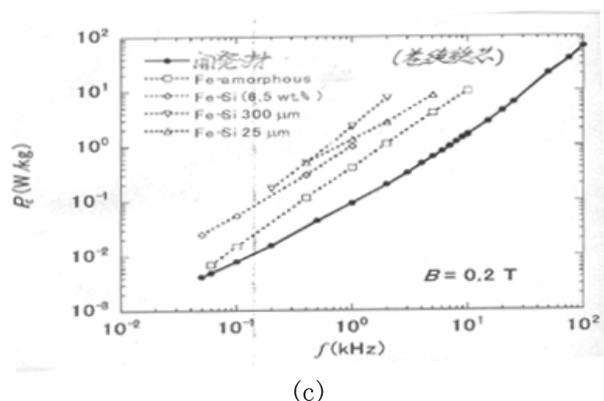
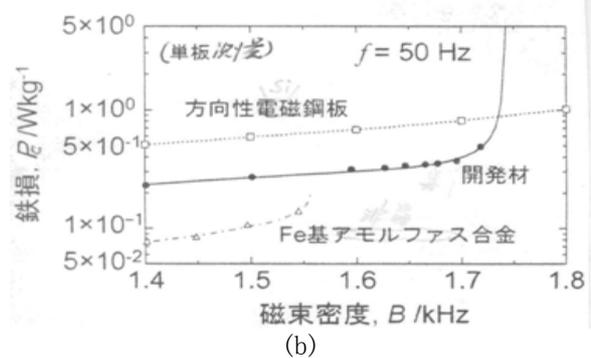
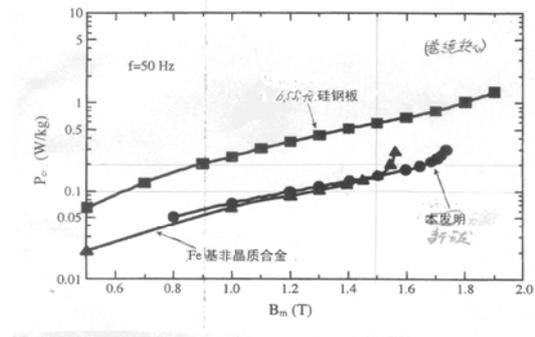


Figure 9. Curve: Core loss ( $P_c$ ) of 50Hz vs. flux density ( $B_m$ ) (a)-wound core and (b)-single sheet, core loss ( $P_c$ ) at  $B_m=0.2T$  vs frequency (c) for developmental Material ( $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_2B_{14}$  alloy)<sup>[2, 4, 5]</sup>

图 9. 本發明  $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_2B_{14}$  合金的工頻 (50Hz) 損耗 ( $P_c$ ) 与  $B_m$  的关系 (a)-卷绕铁芯, (b)-单片试样以及  $B_m=0.2T$  时铁损 ( $P_c$ ) 与频率 ( $f$ ) 的关系 (c), 图中列出各类商用合金数据比较<sup>[2, 4, 5]</sup>

图9列出新开发合金 ( $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_2B_{14}$  合金) 的工频损耗(a-卷绕铁芯)和(b-单片测量)、 $B_m=0.2T$  时不同频率时的铁损(c)并与各类硅钢比较。新合金在  $B_m \geq 1.55T$  下的工频损耗和在  $B_m=0.2T$ 、 $f < 100KHz$  时的高频损耗优于 Fe 基非晶合金和各类硅钢板<sup>[2, 4, 5]</sup>。

以上所述的都是日立金属的 y.yoshizawa (吉泽克仁) 研究组的成果, 这是他们继发明第一个纳米晶软磁合金 FeCuNbSiB 系 Finemet 型合金 (1988 年) 以后的又一个贡献。

#### 4 日本东北大学金属材料研究所开发的新合金

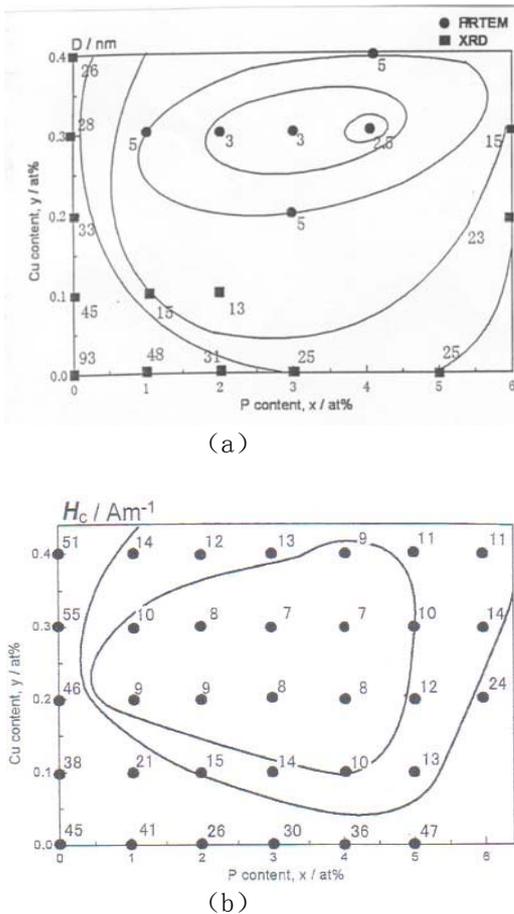


Figure 10. Curve: Dependence of  $\alpha$ -Fe grain size(a) and  $H_c$ (b) on the substitutional amounts of P for B and Cu for Fe in  $Fe_{82-y}Si_9B_{9-x}P_xCu_y$  in an as-quenched state<sup>[8, 14]</sup>

图 10. 淬态  $Fe_{82-y}Si_9B_{9-x}P_xCu_y$  系合金中  $\alpha$ -Fe 晶粒尺寸 (a) 和  $H_c$  (b) 与添加的 P、Cu 含量间关系<sup>[8, 14]</sup>

最近, 日本东北大学的 A.Inoue(井上明久)和 A.MaKino (牧野彰宏) 研究组 (他们在 1990 年发明

了以 FeMB(M=Zr、Nb、Hf)为基的 Nanoperm 型纳米晶软磁合金) 公布了更高  $B_s$  值纳米合金的研究结果<sup>[13-16]</sup>, 在 Fe 含量高达 85wt% 的 FeSiBPCu 系合金中,  $B_s$  可达 1.9T 以上,  $H_c \leq 12A/m$ 。他们把弥散分布有大量纳米尺度 ( $\leq 3nm$ ) 的  $\alpha$ -Fe 原子团簇的快淬制备态非晶合金称为异质非晶合金 (HeteroAmorphous Alloy)。这种异质非晶结构用一般 X 射线衍射方法 (XRD) 或选区电子衍射法 (SAED) 很难观测到, 只有用高分辨率的透射电镜 (HRTEM) 或纳米束电子衍射法 (NBED) 才能发现。

图 10 为淬态  $Fe_{82-y}Si_9B_{9-x}P_xCu_y$  系合金薄带中  $\alpha$ -Fe 初晶尺寸 ( $D_q$ ) 和  $H_c$  与 P 和 Cu 含量的关系<sup>[8, 14]</sup>。图中数字为  $D_q$  值 (单位 nm)。  $D_q \leq 5nm$  时用 HRTEM 测得,  $D_q \geq 13nm$  时则可用 XRD 测得。从此可见: 当  $Cu=0.3at\%$ 、 $P=2\sim 4at\%$  时,  $D_q \leq 3nm$ 。相应的  $H_c$  也最小为 7~8A/m。

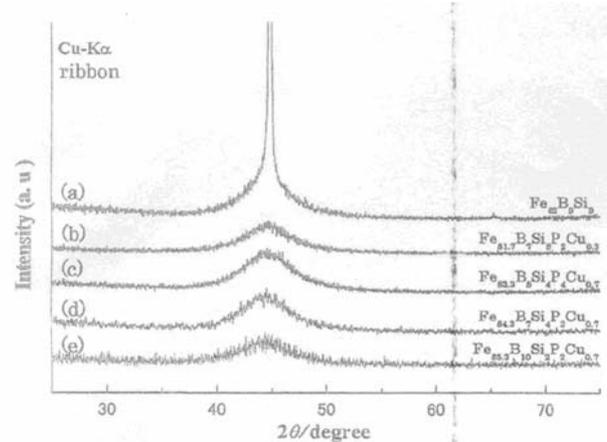


Figure 11. Curve: XRD diffraction pattern for the as-quenched FeSiBPCu system alloys<sup>[15]</sup>  
图 11. 淬态 FeSiBPCu 系合金的 XRD 图<sup>[15]</sup>



Figure 12. HRTEM pattern of the as-quenched  $Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$  ribbon<sup>[8]</sup>  
图 12. 淬态  $Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$  合金薄带的 HRTEM 图<sup>[8]</sup>

**Table 4. Composition and properties of novel FeSiBPCu systems alloys. Data Of the other representative soft magnetic alloys are shown for comparison<sup>[16]</sup>**

**表 4. 新的 FeSiBPCu 系合金的成分和性能，并与其它有代表性的软磁合金的数据做比较<sup>[16]</sup>**

合金成分(at%)	D* (nm)	Bs (T)	Hc (A/m)	$\mu_e$ (at1kHz)	$\lambda_s$ (10 <sup>-6</sup> )	P1.4/50 (w/Kg)	P1.5/50 (w/Kg)	P1.7/50 (w/Kg)	Tx1 (1°C)	Tx2-Tx1 (1°C)
Fe <sub>84.3</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>8</sub> P <sub>3</sub> Cu <sub>0.7</sub>	17	1.94	10	16000	3		0.37	0.57	408	135
Fe <sub>83.3</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Cu <sub>0.7</sub>	10	1.88	7	25000	2		0.32	0.55	384	168
Fe <sub>73.5</sub> Si <sub>13.5</sub> B <sub>9</sub> Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> <sup>Δ</sup>	20	1.24	0.5	150000	2.1				530	105
Fe <sub>90</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>3</sub> <sup>Δ</sup>	13	1.7	5.8	30000	-1.1	0.14			552	200
Fe <sub>85.5</sub> Zr <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> B <sub>8.5</sub> <sup>Δ</sup>	11	1.64	3.0	60000	-0.1	0.09				
Fe <sub>82.7</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Cu <sub>1.3</sub> <sup>Δ</sup>	22	1.85	6.5		5~10		0.30		320	160
(Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> ) <sub>88</sub> Hf <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub> <sup>Δ</sup>	10	1.77	200	240						
Fe <sub>78</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>13</sub> (2605SA1) <sup>Δ</sup>	Amo	1.56	3.4		27	0.32			510	
Fe <sub>82</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>13</sub> C <sub>2</sub> (2605HB1) <sup>Δ</sup>	Amo	1.64	2.4		27	0.29	0.38			
细畴高取向 SiFe(0.23mm 厚) <sup>Δ</sup>		2.03	6.0		1~3	0.46~0.51	0.5~0.59	0.75~0.81		

\*平均晶粒尺寸

Δ 为做比较用合金

图 11 为淬态 FeSiBPCu 系合金薄带 XRD 图<sup>[15]</sup>。

不加 P、Cu 的 Fe<sub>82</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>9</sub> 合金有尖锐的对应为 α-Fe 的衍射峰，其 Dq 达 93nm；其它含 P、Cu 的合金则无此衍射峰，说明同时添加 P 和 Cu 大大改变了 FeSiB 合金的淬态组织。

图 12 为淬态 Fe<sub>83.3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.7</sub> 合金的高分辨率透射电镜(HRTEM)图<sup>[8]</sup>，可见到在非晶基体中存在 α-Fe (100) 面条纹，它们的尺度约为 3nm 左右。其它含有 P、Cu 元素的 Fe 含量达 85.3~85.7at% 的合金的 HRTEM 图中都显示类似结构<sup>[14, 15]</sup>。

淬态 Fe<sub>83.3~84.3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>8</sub>P<sub>3~4</sub>Cu<sub>0.7</sub> 合金的 Hc 为 5~10A/m，Bs 达 1.67T（高于现已生产应用的 Fe 基非晶合金 2605SA1 和 2605HB1 一见表 4），而且实验的淬态薄带（尺寸为 0.0243mm）具有良好的延性<sup>[8]</sup>。

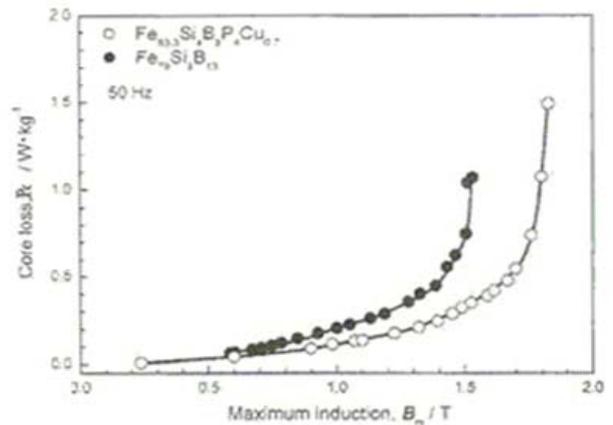
在 Fe<sub>82</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>9</sub> 合金中加适量的 P（2~4at%）和 Cu（~0.3at%），使淬态非晶基体中的 α-Fe 晶粒尺寸从约 93nm 减少为 2~3nm；在 Fe<sub>85</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>9</sub> 合金中同时添加适量的 P（~1at%）和 Cu（~0.1at%）也使淬态 α-Fe 晶粒尺寸从 45nm 减少为 2~3nm（Nanoperm 型合金<sup>[18]</sup>），其原因是：Fe 与 Cu 原子间的混合焓为正值（13KJ/mol），因此彼此间有排斥作用；Cu 与 P 原子间的混合焓为负值（-9KJ/mol），相互间有吸引作用。组成元素原子间的相反的作用，使非晶基体中形成许多富 P 和富 Cu 区，而他们正是 α-Fe 形核的场所。随着形核数量密度的增加，导致 α-Fe 晶粒尺寸变小。

表 4 列出高 Fe 含量的 FeSiBPCu 系合金的成分和性能并与其它有代表性的软磁合金作比较<sup>[16]</sup>。高

达 1.94T 的 Bs 值是迄今铁基非晶和纳米晶合金的最高值，它的 P<sub>1.5/50</sub> 和 P<sub>1.7/50</sub> 铁损值很小，尤其是其 λ<sub>s</sub>=(2~3)×10<sup>-6</sup>，与取向硅钢处在同一水平上。注意：与表 1 中日立金属研究者所得到的 Bs 值为 1.80~1.85T 的 FeCuSiB(P)系合金相比，Bm=1.5~1.7T 时的铁损值似稍大，但都比磁性最好的细畴高取向硅钢要佳。

图 13 列出 Fe<sub>83.3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.7</sub> 合金的工频损耗曲线并与现在大量生产的 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> 合金（2605SA1）对比，可见新合金不仅损耗小，且工作 Bm 高。

高 Bs 的 FeSiBPCu 系合金软磁性能优越被认为是由于具有均匀细小的纳米晶结构和小的 λ<sub>s</sub> 值之故。



**Figure 13. Curve: Core loss(Pc) of nanocrystalline Fe<sub>83.3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.7</sub> alloy as a function of maximum magnetic flux density(Bm). The data of Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> amorphous alloy are also shown for comparison<sup>[8]</sup>**

**图 13. Fe<sub>83.3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.7</sub> 纳米晶合金的工频损耗特性曲线并与 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> 非晶合金对比<sup>[8]</sup>**

### 5 小节

图 14 为新开发的 FeCuSiB(P)系纳米晶合金在 Fe 基软磁材料  $B_s \sim H_c$  图中的位置<sup>[2]</sup>。新合金  $B_s$  高,  $H_c$  小, 综合磁性最佳。

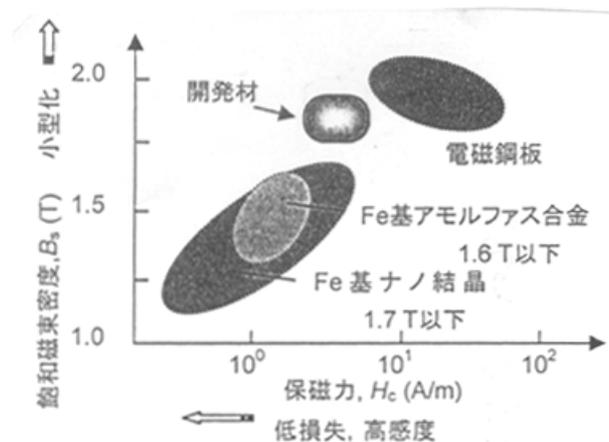


Figure 14. Curve: CRelation between  $B_s$  and  $H_c$  Fe-based soft magnetic materials. Developmental materials consist of FeCuB(SiP) systems alloys<sup>[2]</sup>

图 14. Fe 基软磁材料的  $B_s$  与  $H_c$  的关系, 开发材为 FeCuB(SiP)系合金<sup>[2]</sup>

从上述介绍和国外有关专利内容中有如下信息值得重视:

1、新的 FeCuSiB(P)系纳米晶合金,其  $B_s$  可达 1.8T 以上,在工频下可工作的  $B_m$  达 1.6~1.7T,其铁损小于 0.23mm 细畴高取向硅钢,  $\lambda_s = (2 \sim 3) \times 10^{-6}$ ,与取向硅钢相近,原材料成本也不高,如果它的大生产技术过关,将是取向 SiFe 的有力竞争者(见表 1.4)。

2、加强对 Fe 含量很高的异质非晶合金(在淬态就存在 bcc  $\alpha$ -Fe 团簇或初晶)的研究,突破不同宽度和厚度的急冷薄带在淬态和晶化状态最佳组织结构(晶粒尺寸及其偏差,体积分数等)和性能一致性,重复性的技术难关,使其早日投产应用。

3、加强对高质量急冷薄带的研究,制定带质技术指标要求,如表面粗糙度(Ra)、应力松弛率(Rs)、断裂应变( $\epsilon$ )、叠片系数、宽带横向的翘曲度、表面气坑的尺寸和数量等。

4、加强对急冷和退火态薄带贴辊面、自由面表面处(1  $\mu$ m 以内)的组织结构(如氧化层、晶化层、非晶层、偏析层)和各元素偏析分布的研究,了解它们

对带质和性能的影响规律。

5、加强对单辊熔体一旋转急冷制带工艺的研究,特别是压力制带工艺、辊嘴间隙熔潭和辊面洁净的保护、大容量(五吨以上)熔体急冷方式等的研究。

6、为降低成本,需研究各种杂质元素对带质和性能的影响,以利于选用低品位纯 Fe、廉价 B-Fe 和母合金,混杂返回料的再利用等。

2007 年 11 月日立金属的“非晶合金用母合金制造方法”获日本发明协会发明奖(内容不详),可见有工作可做。

7、加强对淬态高磁性非晶纳米晶合金的开发,突破不同形状和尺寸的“大块叠合铁芯”和多层复合粘结薄带(与 PET、电导薄膜等复合)的制作技术,以利于扩大非晶纳米晶软磁合金的应用范围。

### References (参考文献)

- [1] Guo Jun Chen et al. Advances in High  $B_s$  Fe-Based Amorphous soft Magnetic Alloys. Metal Material Research, 2010, 36(1): 25. 陈国钧 等. 高磁感 Fe 基非晶软磁合金的进展. 金属材料研究, 2010, 36(1): 25.
- [2] Motoki Ohta et al. Development of High  $B_s$  Fe Based Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys. 2009, 48(3): 126.
- [3] Motoki Ohta et al. High  $B_s$  Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys. Hitachi Metals Technical Review. 2008, 24:22.
- [4] Hitachi Metals. Nanocrystalline Magnetic Alloys, Method for Producing same, Alloy Thin Band, and Magnetic Component. CN101263240 (Publication Date 2008.9.10).
- [5] Hitachi Metals. Soft Magnetic Ribbon, Magnetic Core, Magnetic Part and Process for Producing Soft Magnetic Ribbon. WO 2008114605 (Publication Date 2008.9.25).
- [6] Hitachi Metals. Soft Magnetic thin Strip, Process for Production of the Same, Magnetic Parts, and Amorphous thin Strip. CN101663410A (Publication Date 2010.3.3).
- [7] Motoki Ohta et al. Cu addition effect on Soft Magnetic Properties in Fe-Si-B Alloy System. JAP 2008, 103, 07E722.
- [8] Akihiro Makino et al. FeSiBPCu Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys with high  $B_s$  of 1.9 Tesla Produced by Crystallizing Hetero-amorphous Phase. Mater. Trans. 2009, 50(1): 204
- [9] Motoki Ohta et al. Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe<sub>82.65</sub>Cu<sub>1.35</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>16-x</sub> Alloys (x=1~7). Appl.Phys.Letters, 2007, 91, 062517.
- [10] Motoki Ohta et al. Effect of Heating Rate on Soft Magnetic Properties in Nanocrystalline Fe<sub>80.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> and Fe<sub>82</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>1</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>12</sub> Alloys. Appl. phys. Express, 2009, 2, 023005.
- [11] Y. M. Chen et al. Structure Analysis on the Nanocrystalline Fe<sub>82.65</sub>Cu<sub>1.35</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>16-x</sub> (x=1~5) Alloys. Speeches from the 44th Fall Convention of Japan Institute of Metals, 2008, 316.
- [12] Motoki Ohta et al. Improvement of Soft Magnetic Properties in (Fe<sub>0.85</sub>B<sub>0.15</sub>)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> Melt-Spun Alloys. Mater. Trans. 2007, 48(9): 2378
- [13] Liying Cui et al. High  $B_s$  FeBSiPCu nanocrystalline Soft Magnetic Alloys with higher Fe content than 85 at.%. Speeches from the 44th Fall Convention of Japan Institute of Metals, 2009, 281.
- [14] Akihiro Makino et al. Soft Magnetic FeSiBPCu heteroamorphous Alloys with high Fe content. JAP 2009, 105, 013922.
- [15] Men He et al. Fe-rich soft Magnetic FeSiBPCu hetero-amorphous Alloys with high Saturation Magnetization. Mater.Trans. 2009,

- 50(6): 1330.
- [16] Akihiro Makino et al. New Excellent Soft Magnetic FeSiBPCu Nanocrystallized Alloys with high Bs of 1.9T from Nanohetero-amorphous Phase. IEEE. Mag. 2009, 45(10), 4302 Mater.Trans. 2009, 50(1): 204.
- [17] Hitachi Metals. Iron-based soft Magnetic Alloy, thin Ribbon of Amorphous Alloy, and Magnetic Part. CN101627141 (Publication Date 2010.1.13).
- [18] Akihisa Inoue et al. Magnetic Properties of Nanocrystalline Materials. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Application. Edited by Carl.C.Koch.2007, 487-520.