

前过渡族金属掺杂对 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 纳米晶合金结构和磁性能的影响

孙 毓¹, 李艳辉¹, 朱正旺², 蒋 丽¹, 张海峰², 张 伟^{1,2}

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

(2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了添加1at%前过渡族金属 ($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$) 对 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ 合金快淬结构、晶化组织以及磁性能的影响规律, 探讨了不同 M 影响合金结构及其磁性能的机理。结果表明, 除 $M=\text{Zr}$ 快淬合金为完全非晶态外, 其余合金均有平均晶粒尺寸 ($d_{\alpha\text{-Fe}}$) 小于10 nm的高数密度 (N_d) 的预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒弥散分布于非晶基体中; M 掺杂可不同程度降低合金中预存 $\alpha\text{-Fe}$ 的 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$, 降幅顺次为 $\text{Cr}<\text{V}<\text{Mo}<\text{Nb}<\text{Ti}<\text{Zr}$, 与 M 元素增大合金的原子尺寸错配度和负混合焓值而提升非晶形成能力的程度呈正相关。 M 掺杂对热处理后获得的 $\alpha\text{-Fe}$ 相/非晶纳米复相组织和磁性能影响显著, 相较于 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$, $M=\text{V/Cr/Nb/Mo}$ 合金的 $\alpha\text{-Fe}$ 平均晶粒尺寸 ($D_{\alpha\text{-Fe}}$) 和矫顽力 (H_c) 降低, 而 $M=\text{Ti/Zr}$ 合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 H_c 增加; 掺杂合金的饱和磁感应强度 (B_s) 均略有减小; 其中, $M=\text{Mo}$ 合金具有最佳的纳米晶组织和软磁性能, 其 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 、 H_c 和 B_s 分别为14.9 nm、8.3 A/m和1.84 T, 显著优于 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 合金的17.9 nm、22.1 A/m和1.90 T。掺杂 Mo 实现了快淬合金中预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 的优化匹配, 增强了热处理晶化过程中的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶间协调竞争生长效应, 有效细化了纳米晶组织, 因而降低磁晶各向异性, 提高软磁性。

关键词: Fe-B-Cu纳米晶合金; 前过渡族金属掺杂; 预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒; 非晶形成能力; 软磁性能; 竞争生长效应

中图分类号: TG132.2⁷¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)07-1733-08

1 引言

软磁材料作为电力电子设备磁芯的核心组件, 在能量转换过程中发挥着至关重要的作用^[1-2]。当前电力电子设备向小型化、节能化和高频化方向的快速发展, 对软磁材料的综合性能提出了更高的要求^[1,3]。在众多软磁材料中, Fe基纳米晶合金因其低矫顽力(H_c)、高磁导率、极低高频损耗、远超铁氧体的饱和磁感应强度(B_s)、和接近零的磁致伸缩系数等特性, 在中高频领域占据重要市场地位^[4-6]。Fe基纳米晶软磁合金通过对其非晶前驱体进行结晶化热处理, 形成由纳米尺度的 $\alpha\text{-Fe}$ 相和残余非晶相组成的均匀微细纳米晶复相组织。当 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒尺寸低于铁磁交换关联长度(L_{ex} : 30~40 nm)时, 晶粒间可产生交换耦合效应, 从而显著降低合金的平均磁晶各向异性(K_1), 获得优异软磁性^[6]。目前, 以 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 纳米晶合金为典型成分的Finemet合金, 凭借其优良的软磁性能和生产工艺性, 成为铁基纳米晶材料中应用最广泛的合金体系。然而, Finemet合金的 B_s 仅为1.24 T, 难以满足现代器件小型化的需求^[7]。尽管在Finemet合金

的基础上通过成分优化, 如提高Fe含量和/或改变Si和Nb的比例等, 将合金的 B_s 提高至1.5 T^[8], 但与硅钢等高 B_s 软磁合金相比仍有显著差距。

自2007年以来, 一系列 B_s 超过1.8 T的Fe-B-Cu^[9]、Fe-Si-B-Cu^[10]和Fe-Si-B-P-Cu^[11]纳米晶软磁合金相继被开发出来, 在高功率密度器件中发挥重要作用^[12]。然而, 由于这些高 B_s 纳米晶合金不含抑制 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒长大的前过渡族金属元素(M), 需要在快速升温($\sim 400\text{ K/s}$)或高温高压等热处理条件下才能获得均匀细小的纳米晶组织^[11,13], 这在工业生产中难以实现。近年, Li等人^[14]研究发现, Cu含量为1.7at%~2.0at%的Fe-Si-B-Cu合金在快淬态可获得非晶基体中均匀分散高数密度(N_d)的平均尺寸小于7 nm的预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的结构。热处理晶化过程中, 这些预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒与到达 $\alpha\text{-Fe}$ 大规模形核临界温度(T_{cn})时新生的大量 $\alpha\text{-Fe}$ 晶(核), 通过强烈的竞争生长效应, 在低升温速率(20 K/min)热处理条件下即可获得均匀细微的纳米晶组织和良好的软磁性能。高Cu纳米晶合金良好的热处理工艺性在Fe-Si-B-P-Cu系合金也得到了证实^[15-16]。Wu等人^[17]研究Cu含量对 $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ 纳米晶合

收稿日期: 2025-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(52171153, 52371149); 国家重点研发计划(2022YFB3804100)

作者简介: 孙 毓, 男, 1998年生, 硕士, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, E-mail: 15940760152@163.com

金的结构和软磁性能影响发现,高 Cu 量的 $\text{Fe}_{85.3}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.7}$ 快淬合金中也含有较高 N_d 的预存 α -Fe 晶粒,在常规热处理条件下也获得了良好纳米晶组织和软磁性能,且其 B_s 可达 1.87 T。然而,过高的 Cu 含量易导致快淬合金中预存 α -Fe 晶粒的 N_d 和晶粒尺寸不易控制而弱化预存与新生晶粒间竞争生长效应,降低纳米晶带材组织均匀性,不利于性能稳定性^[13]。朱春健等人^[18]通过降低 Cu 并优化 B 含量,获得了 B_s 超过 1.90 T 的 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 纳米晶合金,并发现适当降低 Cu 含量可在获得高 N_d 预存 α -Fe 晶粒的同时使其晶粒尺寸保持较好可控性。不过, $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 合金的 H_c 仍高达 22.7 A/m^[18],如实现对其快淬态结构的调控、优化,有望在维持高 B_s 的同时,提升软磁性。

Jia 等人^[19]研究了前过渡族金属元素 (M) 种类对 $\text{Fe}_{79.3}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.7}\text{M}_2$ 合金的结构和磁性能的影响,发现添加 2at% 的 M 显著提高了合金的非晶形成能力 (AFA),使快淬非晶基体中预存 α -Fe 晶粒的 N_d 和平均尺寸 ($d_{\alpha\text{-Fe}}$) 明显降低,导致热处理过程中 α -Fe 晶粒间的竞争生长效应被削弱,不利于获得更微细的纳米晶组织;进一步提高 M 含量,依靠其抑制原子扩散作用,虽可进一步细化纳米组织,但严重降低了合金的 B_s ^[17,20]。考虑到添加不同 M 对合金 AFA 的提升程度相异,微量添加 M 有望在不大幅降低 B_s 的前提下,调控快淬合金结构,实现其纳米晶组织和软磁性的优化。本工作在 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 合金中添加 1at% 的 M 元素 ($M=\text{Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$),研究了 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ 合金快淬态与退火态结构和磁性能,探讨了不同 M 影响合金结构及其磁性能的机理。

2 实验

按照合金名义组分 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 和 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ ($M=\text{Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$) 称重配料,所用原料纯度不低于 99.9wt%。采用非自耗电弧炉在 Ar 气保护下熔炼母合金锭。每个合金锭反复熔炼 4 遍以保证成分均匀,总质量损失不超过 0.2wt%。通过单辊甩带法在 Ar 气保护下制备宽度约为 1 mm、厚度为 15~18 μm 的合金带材,铜辊

线速度约为 50 m/s。将快淬合金带材真空封装在石英管中,通过箱式退火炉以 20 K/min 的升温速率在 623~743 K 的温度范围等温热处理 60 min 后水淬。使用差式扫描量热仪 (DSC, TA Q20) 在 0.67 K/s 的升温速率下评价快淬合金的热性能。利用 X 射线衍射仪 (XRD, Cu $K\alpha$, Bruker D8 Discover) 对样品进行物相分析。根据 Scherrer 公式估算热处理后 α -Fe 相的平均晶粒尺寸 ($D_{\alpha\text{-Fe}}$);利用 Pseudo-Voigt 函数拟合 α -Fe(110) 衍射峰估算 α -Fe 相的体积分数 ($V_{\alpha\text{-Fe}}$)^[21]。使用透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-2010) 表征热处理前后合金的微观结构。根据正态分布函数拟合 α -Fe 晶粒尺寸分布,获得预存 α -Fe 晶粒平均尺寸 ($d_{\alpha\text{-Fe}}$) 和 $D_{\alpha\text{-Fe}}$;预存 α -Fe 晶粒 N_d 利用公式 $N_d=N/(A \times D)$ 估算,其中 N 为 TEM 图像选区内 α -Fe 晶粒数, A 为选区面积, D 为平均晶粒尺寸。分别采用振动样品磁强计 (VSM, Lake Shore 7410, 最大外加磁场 800 kA/m) 和直流 B - H 回线仪 (Linkjoin MATS-2010SD) 测定带材的 B_s 和 H_c 。利用 Archimedes 法测定合金密度以进行磁性能单位换算。

3 结果与讨论

由 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$) 快淬合金的 XRD 谱 (图 1a) 可见, $M=\text{Fe}$ (即 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$) 快淬合金在 $2\theta=45^\circ$ 附近呈现漫散峰叠加 α -Fe(110) 衍射峰特征,表明其存在晶化现象;而其余掺杂 M 元素的合金均仅显示宽泛的漫散射峰,表明其为非晶结构。由该系快淬合金的 DSC 曲线 (图 1b) 可见,所有合金均存在先后分离的两个晶化放热峰,分别对应 α -Fe 相的析出和 Fe-B 化合物的形成^[22]。掺杂 M 元素后,合金的第一晶化峰起始温度 (T_{x1}) 和第二晶化峰起始温度 (T_{x2}) 均有不同程度的提高,增幅依次为 $\text{Cr} < \text{V} < \text{Mo} < \text{Nb} < \text{Ti} < \text{Zr}$, 具体数值见表 1。注意到,除 $M=\text{Zr}$ 合金外,其他合金的第一晶化放热峰均由两峰叠加构成;该类叠加放热峰的低温侧和高温侧分别对应着热处理过程中预存 α -Fe 晶的生长和新生 α -Fe 的形核及其生长^[20],其结果反映出这些快淬合金非

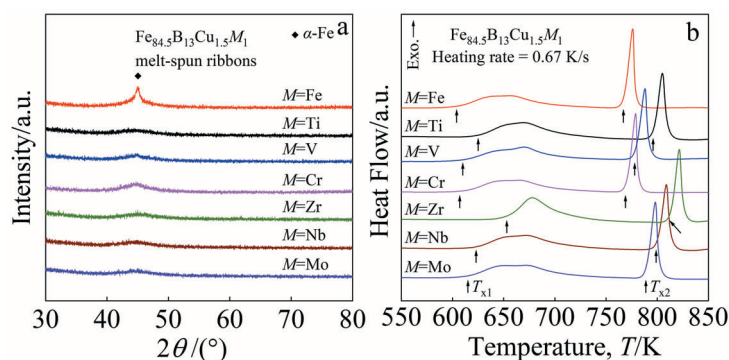


图 1 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$) 快淬合金的 XRD 图谱和 DSC 曲线

Fig.1 XRD patterns (a) and DSC curves (b) of melt-spun $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$) alloys

晶基体中可能含有预存 α -Fe晶粒。对于 $M=\text{Zr}$ 快淬合金,其第一晶化放热峰呈现单一峰形,推测该合金非晶基体中无预存 α -Fe晶的存在。

用TEM表征了各快淬合金的结构(图2)。从 $M=\text{Fe}$ 合金的TEM明场像(见图2a)可观察到大量纳米尺度的晶态颗粒,相应的选区电子衍射(SAED)花样的晕状衍射环中有 α -Fe(110)晶面衍射斑点,其为随机取向的 α -Fe相;由明场像估算出合金中预存 α -Fe晶的 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 分别为 $6.3\times10^{22}\text{ m}^{-3}$ 和 9.1 nm 。 $M=\text{Ti/V/Cr/Nb/Mo}$ 合金中也存在预存 α -Fe晶粒(见图2b、2d~2h),但各合金的 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 均有不同程度降低(见表1);其中, $M=\text{Cr}$ 合金中 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 分别为 $5.6\times10^{22}\text{ m}^{-3}$ 和 7.0 nm (图2e),较 $M=\text{Fe}$ 合金略有降低。 $M=\text{Ti}$ 合金中 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 分别为 $1.7\times10^{22}\text{ m}^{-3}$ 和 3.3 nm (图2b),降幅最大;通过对其高分辨透射电镜(HRTEM)像的标定,晶相的晶面间距为 0.201 nm ,与 α -Fe(110)晶面间距极为接近,相应的快速傅里叶变换(FFT)图案也与 α -Fe $\langle111\rangle$ 晶带轴相符,进一步确认快淬合金中存在着预存 α -Fe晶粒。而 $M=\text{Zr}$ 合金的明场像和SAED花样均显示无预存 α -Fe晶粒存在(图2f),为非晶

态结构,这与DSC分析结果一致。以上结果表明,在 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 合金中掺杂 M 元素均在不同程度上抑制了快淬合金中 α -Fe晶的形成,预存 α -Fe晶的 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 的降幅依次为 $\text{Cr}<\text{V}<\text{Mo}<\text{Nb}<\text{Ti}<\text{Zr}$ 。

$\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ 合金的快淬态结构与其AFA密切相关。合金原子尺寸错配度(δ)和混合焓(ΔH_{mix})是影响AFA的两个关键因素^[23-24]。大的 δ 值有利于提高合金中原子堆垛密度, ΔH_{mix} 值越负则组元间相互作用越强,这可提高合金熔体黏度,阻碍快淬过程中原子的有序扩散,抑制晶体相的形成而提高AFA^[23-24]。 δ 和 ΔH_{mix} 值可以由以下公式计算^[25]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i [1 - r_i / (\sum_{i=1}^n c_i r_i)]^2}$$

(1)

$$\Delta H_{\text{mix}} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^n c_i c_j \Delta H_{\text{mix}}^{ij}$$

(2)

其中, c_i 和 r_i 分别是 i 元素的原子分数和原子半径, $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ 是 i - j 等原子比二元体系的混合焓。通过计算 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ 合金的 δ 和 ΔH_{mix} 值可知,掺杂 M 元素使合金的 δ 值不同程度增大,同时使 ΔH_{mix} 值更负(具体数值见表1)。

表1 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$)快淬合金的 T_{x1} 、 T_{x2} 、 N_d 、 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 、 T_{0a} 、 δ 和 ΔH_{mix} 以及经 T_{0a} 热处理后的 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 、 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 、 B_s 和 H_c
Table 1 T_{x1} , T_{x2} , N_d , $d_{\alpha\text{-Fe}}$, T_{0a} , δ and ΔH_{mix} of melt-spun $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$) alloys and $V_{\alpha\text{-Fe}}$, $D_{\alpha\text{-Fe}}$, B_s and H_c of the alloys after annealing at T_{0a}

Alloy	T_{x1}/K	T_{x2}/K	$N_d/\times10^{22}\text{ m}^{-3}$	$d_{\alpha\text{-Fe}}/\text{nm}$	T_{0a}/K	$\delta/\%$	$\Delta H_{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_{\alpha\text{-Fe}}/\%$	$D_{\alpha\text{-Fe}}/\text{nm}$	B_s/T	$H_c/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$
$M=\text{Fe}$	604	767	6.3	9.1	668	11.94	-10.89	64.8	17.9	1.90	22.1
$M=\text{Ti}$	625	796	1.7	3.3	683	12.13	-11.65	60.3	20.6	1.81	31.6
$M=\text{V}$	610	778	4.5	6.3	683	11.97	-11.22	61.4	16.9	1.84	16.4
$M=\text{Cr}$	607	769	5.6	7.0	668	11.94	-10.95	60.8	17.7	1.85	21.0
$M=\text{Zr}$	653	813	-	-	713	12.39	-11.99	61.7	26.8	1.80	97.2
$M=\text{Nb}$	623	799	2.7	4.1	698	12.08	-11.59	62.1	15.6	1.82	10.6
$M=\text{Mo}$	615	789	3.8	4.6	653	12.01	-11.00	61.5	14.9	1.84	8.3

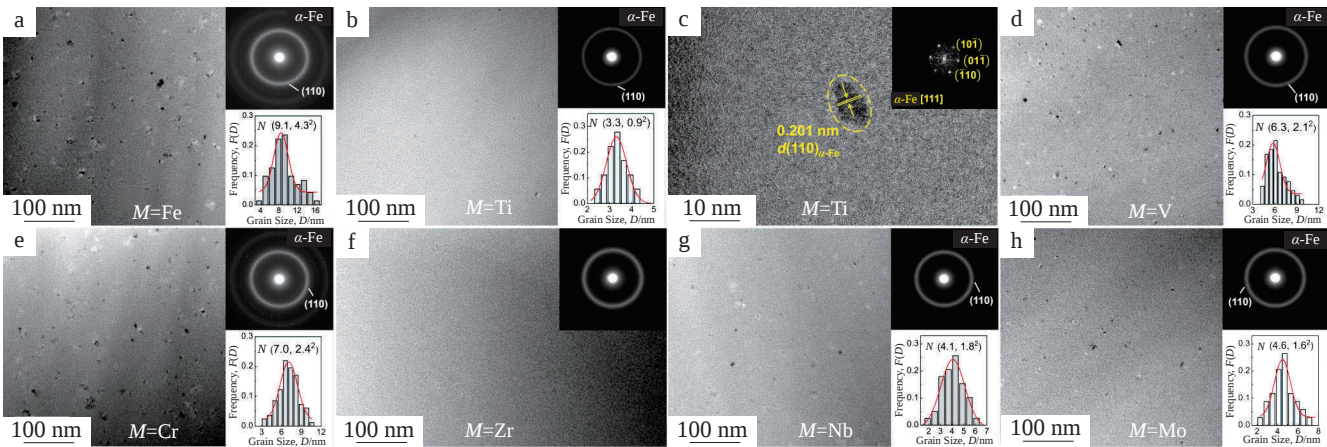


图2 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ 快淬合金的TEM明场像及对应的SAED花样和晶粒尺寸分布图与HRTEM像
Fig.2 Bright-field TEM images with insets corresponding to SAED patterns and grain size distributions with normal fitting (a–b, d–h) and HRTEM image (c) of melt-spun $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ alloys

图3展示了 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ 快淬合金中预存 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 和约化数密度(即 N_d^M/N_d^{Fe} , N_d^M 和 N_d^{Fe} 分别代表掺杂 M 和 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 快淬合金中 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的数密度)与其 δ 和 ΔH_{mix} 的关系。可见, $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 和约化数密度与 δ 和 ΔH_{mix} 呈近似线性相关,均随 δ 和 $-\Delta H_{\text{mix}}$ 值的增加即AFA的提高而降低。相较基础合金, $M=\text{Cr}$ 合金的 δ 值变化不大,仅 ΔH_{mix} 小幅降低,故AFA略微增加, $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 N_d 相应略有降低; $M=\text{Zr}$ 合金的 δ 值大幅提高的同时 ΔH_{mix} 大幅降低,故AFA显著增加,其快淬合金中无预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒生成。注意到, $M=\text{Mo}$ 、 Nb 合金具有适中的AFA,不仅维持了其快淬合金中预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的高 N_d ,还显著降低了 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 。

根据DSC结果,在623~743 K范围内对快淬合金进行等温退火60 min制备纳米晶合金并评价其软磁性能。各合金经最佳热处理温度(T_{oa})退火后的磁滞回线(图4a)均显示典型软磁性特征,插图中的回线局部放大图展示了各合金的 B_s 和 H_c 的差异,相应数值对比在图4b中。掺杂 M 元素均不同程度降低了合金的 B_s ,相较基础合金的1.90 T, $M=\text{Cr}$ 合金的 B_s 为1.85 T,降幅最小; $M=\text{Zr}$ 合金的 B_s 为1.80 T,降幅最大。另一方面,添加V、Cr、Nb和Mo使合金的 H_c 有不同程度的降低,而添加Ti和Zr使 H_c

增大。各合金 H_c 按以下次序依次降低: $\text{Zr}>\text{Ti}>\text{Fe}>\text{Cr}>\text{V}>\text{Nb}>\text{Mo}$ 。 $M=\text{Mo}$ 合金具有最低的 H_c ,为8.3 A/m,远低于基础合金的22.1 A/m;而 $M=\text{Zr}$ 合金的 H_c 高至97.2 A/m,软磁性明显降低。各合金的 T_{oa} 、 B_s 和 H_c 值汇总在表1中。注意到, $M=\text{Mo}$ 合金不仅有最低的软磁性,其 B_s 也达到了1.84 T。

对 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ 合金经 T_{oa} 退火后的微观组织进行了表征。如图5a所示,各合金的XRD谱均在 $2\theta=45^\circ$ 和 65° 附近出现晶体衍射峰,分别对应 $\alpha\text{-Fe}$ 相的(110)和(200)晶面。由Scherrer公式估算可知, $M=\text{Fe}$ 合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 为17.9 nm; $M=\text{V/Cr/Nb/Mo}$ 合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 有不同程度减小,介于15.9~17.7 nm之间,其中 $M=\text{Nb/Mo}$ 合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 分别为15.6和14.9 nm; $M=\text{Ti/Zr}$ 合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 则分别增加至20.6和26.8 nm(图5b,表1)。各合金 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 按以下次序依次降低: $\text{Zr}>\text{Ti}>\text{Fe}>\text{Cr}>\text{V}>\text{Nb}>\text{Mo}$ 。注意到,该次序与合金 H_c 的变化次序完全相同。

使用Pseudo-Voigt函数拟合可知, $M=\text{Fe}$ 合金的 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 为64.8%;掺杂 M 后使得合金的 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 略有降低,介于60.3%~62.1%之间(图5b,表1)。TEM表征结果进一步证实,热处理后合金均具有 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶粒均匀分布于非

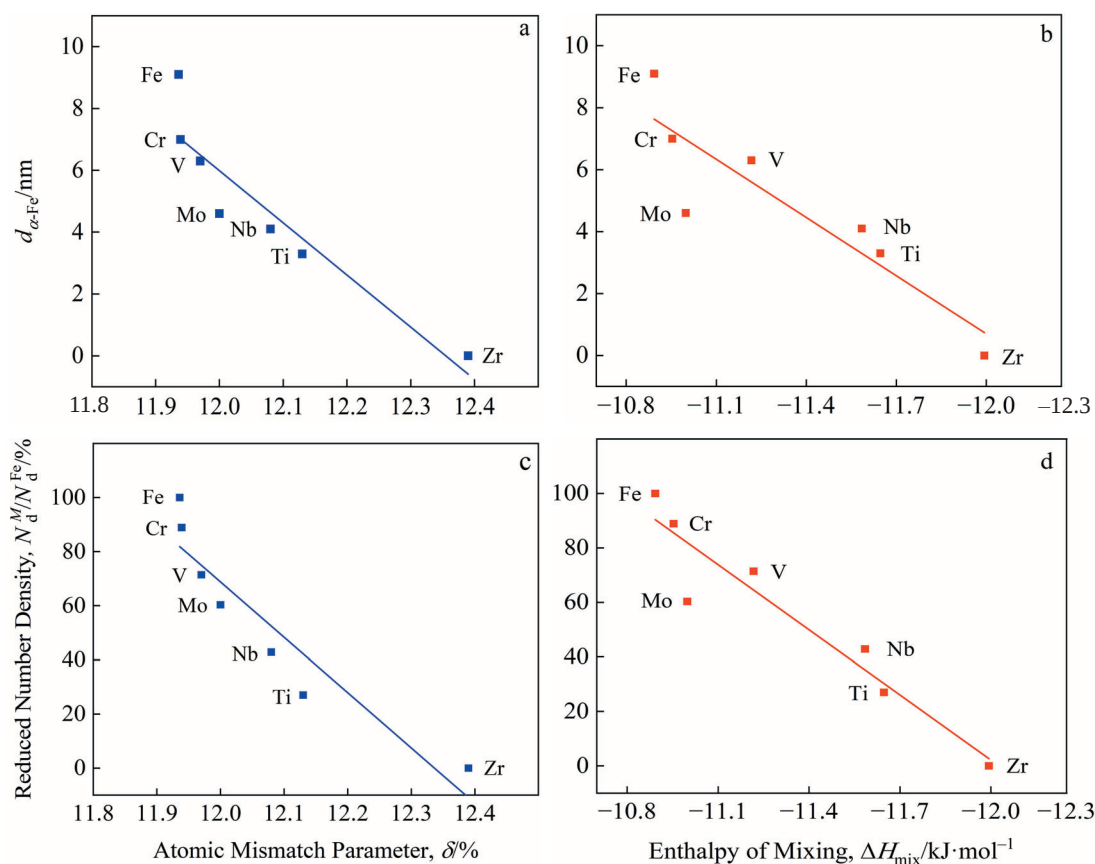


图3 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ ($M=\text{Fe}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$) 快淬合金中预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 N_d^M/N_d^{Fe} 与 δ 和 ΔH_{mix} 的关系

Fig.3 Correlations of $d_{\alpha\text{-Fe}}$ and N_d^M/N_d^{Fe} of pre-existing $\alpha\text{-Fe}$ grains in melt-spun $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ ($M=\text{Fe}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$) alloys with δ and ΔH_{mix} : (a) $d_{\alpha\text{-Fe}}$ vs. δ ; (b) $d_{\alpha\text{-Fe}}$ vs. ΔH_{mix} ; (c) N_d^M/N_d^{Fe} vs. δ ; (d) N_d^M/N_d^{Fe} vs. ΔH_{mix}

晶基体中的非晶/ α -Fe纳米晶复相结构,如图6a~6e所示。由TEM图像统计得到 $M=\text{Fe}$ 、Ti、V、Cr、Zr、Nb和Mo合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 分别为16.4、19.6、15.5、16.0、24.8、15.1和14.4 nm,与Scherrer公式估算结果基本吻合。此外, M 元素掺杂均降低了 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 的标准差。特别是 $M=\text{Mo}$ 合金,

$D_{\alpha\text{-Fe}}$ 的标准差为2.7,远低于 $M=\text{Fe}$ 合金的5.7,表明其纳米晶组织的均匀性也最佳。

为说明 M 掺杂对 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ 纳米晶组织的影响机制,基于合金热处理前后的结构,构建了不同 M 快淬合金热处理过程的结构演化模型,如图7所示。对于 $M=$

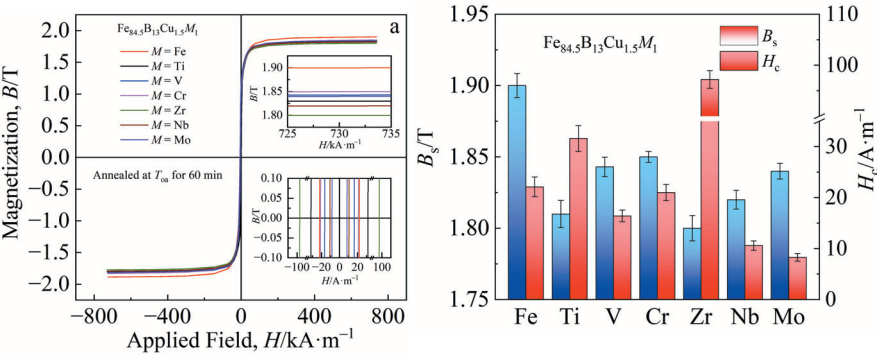


图4 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$)合金经 T_{oa} 热处理60 min后的磁滞回线及对应的近饱和及零外加磁场附近回线局部放大图和合金的 B_s 和 H_c

Fig.4 Hysteresis loops with insets of partial enlarged curves near saturation and zero applied fields (a) as well as B_s and H_c results (b) of $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$) alloys after annealing at T_{oa} for 60 min

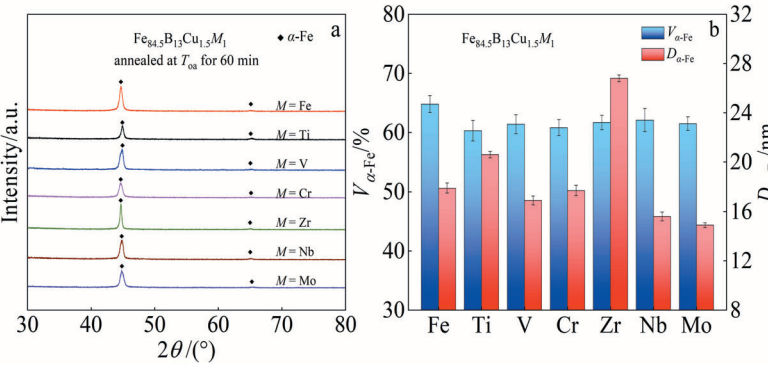


图5 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$)合金经 T_{oa} 热处理60 min后的XRD图谱和合金的 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 值

Fig.5 XRD patterns (a) and $V_{\alpha\text{-Fe}}$ and $D_{\alpha\text{-Fe}}$ results (b) of $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ ($M=\text{Fe, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$) alloys after annealing at T_{oa} for 60 min

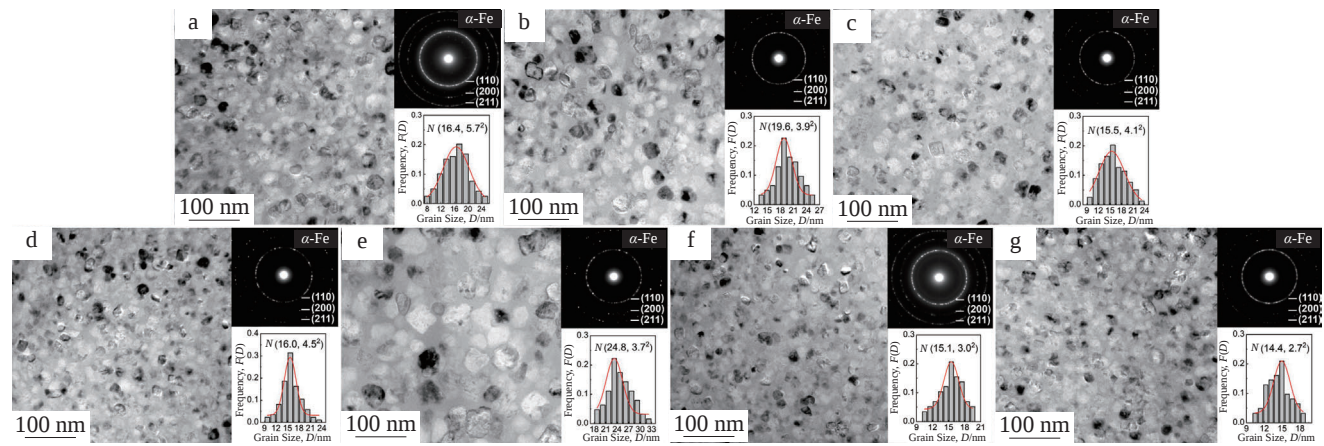


图6 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ 合金经 T_{oa} 热处理60 min后的TEM明场像及相应的SAED花样和晶粒尺寸分布图

Fig.6 Bright-field TEM images with insets of corresponding SAED patterns and grain size distributions with normal fitting of $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ alloys after annealing at T_{oa} for 60 min: (a) $M=\text{Fe}$; (b) $M=\text{Ti}$; (c) $M=\text{V}$; (d) $M=\text{Cr}$; (e) $M=\text{Zr}$; (f) $M=\text{Nb}$; (g) $M=\text{Mo}$

Fe 快淬合金,其非晶基体中存在较高 N_d 且 $d_{\alpha-Fe}$ 较大的预存 α -Fe 晶粒;随着热处理温度的升高,高 N_d 的预存 α -Fe 晶粒间的竞争生长效应可抑制其过度长大;当温度升至 T_{cn} 时,新生 α -Fe 晶析出并参与竞争生长,但新生 α -Fe 与预存 α -Fe 晶粒尺寸差异显著导致竞争生长效应减弱,最终形成的纳米晶组织的 $D_{\alpha-Fe}$ 较大、均匀性较差。 $M=Cr$ 快淬合金中预存 α -Fe 晶粒的 N_d 和 $d_{\alpha-Fe}$ 略低于 $M=Fe$ 合金,热处理过程中 α -Fe 间的竞争生长效应的增幅不大,最终纳米晶合金的 $D_{\alpha-Fe}$ 的下降空间有限; $M=V$ 合金也属于类似情形。

$M=Mo$ 快淬合金的 $d_{\alpha-Fe}$ 有较大程度减小,而其 N_d 仍保持较高值;热处理时预存 α -Fe 晶粒间的竞争生长效应仍存在;预存 α -Fe 与新生 α -Fe 晶粒间的尺寸差异减小,其间竞争生长效应增强,最终获得了均匀微细的纳米晶组织。 $M=Nb$ 合金类似 $M=Mo$ 合金,其 N_d 和 $d_{\alpha-Fe}$ 同步降低,晶粒间竞争生长效应有所减弱,最终获得纳米晶合金的 $D_{\alpha-Fe}$ 小于基础合金,但大于 $M=Mo$ 合金。 $M=Ti$ 快淬合金中更低的 N_d 使得预存 α -Fe 晶粒间竞争生长效应进一

步减弱,热处理过程中晶粒长大难以得到有效抑制,最终获得的纳米晶合金的 $D_{\alpha-Fe}$ 大于基础合金。

$M=Zr$ 快淬合金为完全非晶态,不存在预存 α -Fe 晶粒间竞争生长效应,在热处理过程中无法阻碍 α -Fe 晶粒的过度生长,最终获得了粗大的纳米晶组织。通过合理选择掺杂元素(如 Mo/Nb),在保持预存 α -Fe 晶粒较高 N_d 的同时减小 $d_{\alpha-Fe}$,有利于协调增强热处理过程中 α -Fe 晶粒间的竞争生长效应,从而获得微细、均匀的纳米晶组织。然而,若掺杂的元素(如 Ti/Zr)过度降低快淬合金中预存 α -Fe 晶粒的 N_d ,则会大幅削弱 α -Fe 晶粒竞争生长效应,导致热处理后晶粒粗大,无法获得良好纳米晶组织。

根据纳米晶合金的随机各向异性模型,合金的 K_1 随 $D_{\alpha-Fe}$ 减小而降低,使得 H_c 减小。Herzer^[6] 总结了 Finemet 等第一代纳米晶合金 H_c 与 $D_{\alpha-Fe}$ 的关系为 $H_c \propto D_{\alpha-Fe}^6$ 。图 8 展示了 $Fe_{84.5}B_{13}Cu_{1.5}M_1$ 纳米晶合金的 H_c 与 $D_{\alpha-Fe}$ 的关系,经线性拟合可知, H_c 与 $D_{\alpha-Fe}^3$ 呈正相关;该系合金的 $D_{\alpha-Fe} < 30$ nm,其结果与 Zang 等人^[26]报道的高 B_s 纳

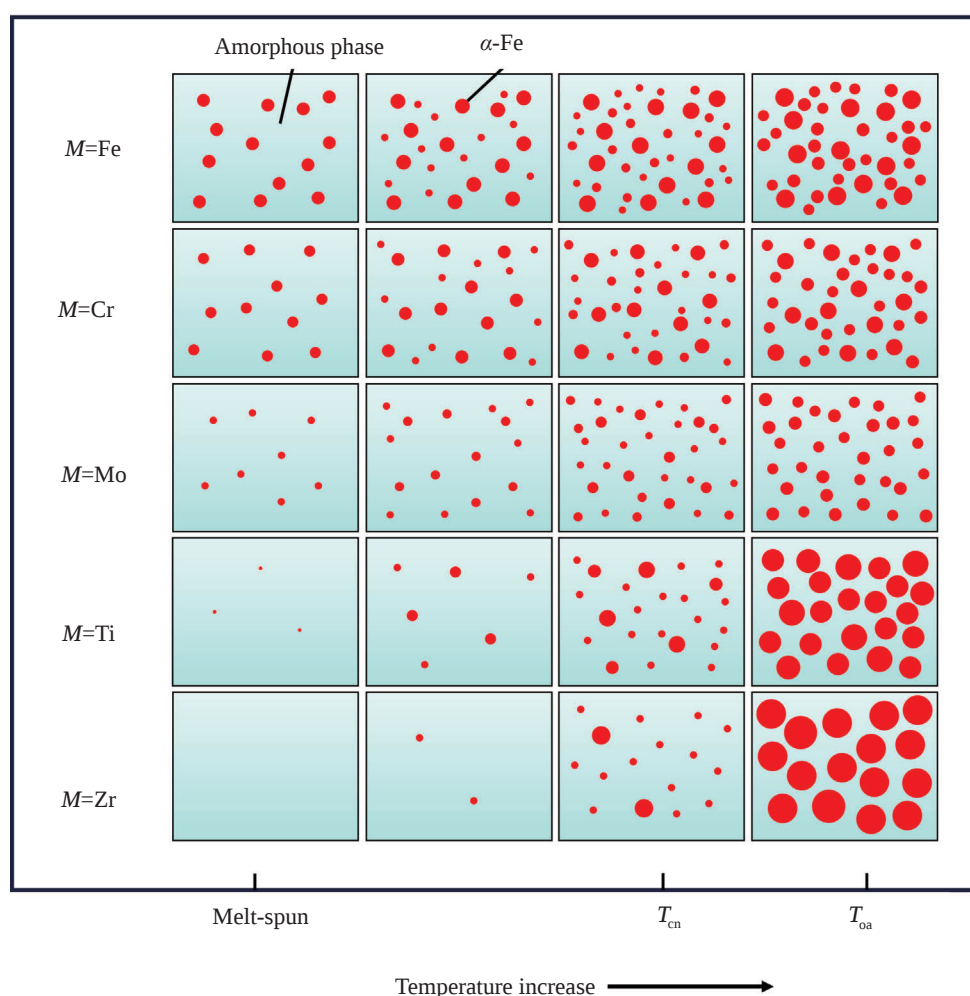


图 7 $Fe_{84.5}B_{13}Cu_{1.5}M_1$ ($M = Fe, Cr, Mo, Ti, Zr$) 快淬合金热处理过程中的微结构演化示意图

Fig.7 Schematics of structure evolution of melt-spun $Fe_{84.5}B_{13}Cu_{1.5}M_1$ ($M=Fe, Cr, Mo, Ti, Zr$) alloys

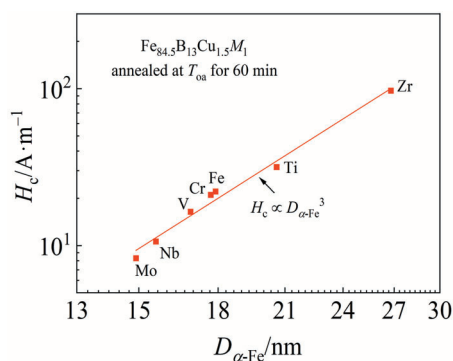


图8 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ ($M=\text{Fe}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$) 纳米晶合金的 H_c 与 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 之间的关系

Fig.8 Correlations between H_c and $D_{\alpha\text{-Fe}}$ of $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ ($M=\text{Fe}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$) nanocrystalline alloys

米晶 H_c 与 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 的关系相一致。这可能是由于 $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ 合金不含易固溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 的 Si 元素, 尽管 B 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度非常有限, 少量 B 原子间隙固溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 晶也将产生较大感生磁各向异性, 而部分抵消由 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 减小而增强交换耦合效应的结果^[27]。另一方面, 由图4和表1可见, 掺杂 M 元素合金的 B_s 均低于基础合金。这可能是由于大原子半径的非磁性 M 元素固溶在合金中, 使其单位体积的 Fe 原子数相对减少, 降低了单位体积的总磁矩数, 而导致合金 B_s 下降^[28]。 M 掺杂也会给合金体系带来多余的价电子, 而引起 Fe 3d 轨道膨胀, 而降低合金的 B_s ^[29]。此外, 掺杂 M 合金的 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 均低于基础合金 (见图5和表1), 由于 $\alpha\text{-Fe}$ 相的 B_s 远高于非晶基体, 这也是其 B_s 较低的原因之一。

4 结论

1) M 掺杂可抑制或消除 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 快淬合金非晶基体中的预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒, 其效果与合金的 δ 和 $-\Delta H_{\text{mix}}$ 值呈正相关, 顺次为: $\text{Cr} < \text{V} < \text{Mo} < \text{Nb} < \text{Ti} < \text{Zr}$ 。预存 $\alpha\text{-Fe}$ 的 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 值分别从 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 合金的 $6.3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 和 9.1 nm , 减少到 $M=\text{Ti}$ 合金的 $1.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 和 3.3 nm , 而 $M=\text{Zr}$ 合金为完全非晶态。

2) 热处理后, 各合金均形成了非晶/ $\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶双相结构。较 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 合金, M 掺杂合金的 B_s 均有小幅减少; $M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}$ 和 Mo 合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 H_c 减小, 而 $M=\text{Ti}$ 和 Zr 合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 H_c 增大; 其中, $M=\text{Mo}$ 合金的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 H_c 分别为 14.9 nm 和 8.3 A/m , 明显优于 $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ 合金的 17.9 nm 和 22.1 A/m 。

3) $\text{Fe}_{84.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}\text{M}_1$ 纳米晶合金组织的微细化程度与其快淬非晶基体中预存 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 密切相关。 $M=\text{Mo}$ 合金的 N_d 和 $d_{\alpha\text{-Fe}}$ 实现了较好的匹配, 增强了晶化过程中 $\alpha\text{-Fe}$ 晶间竞争生长效应, 形成了均匀、微细纳米晶组织而提升了软磁性。

参考文献 References

- [1] Silveyra J M, Ferrara E, Huber D L et al. *Science*[J], 2018, 362(6413): 418
- [2] Krings A, Boglietti A, Cavagnino A et al. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*[J], 2017, 64(3): 2405
- [3] Luo Q, Li D H, Cai M J et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 116: 72
- [4] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. *Journal of Applied Physics*[J], 1988, 64(10): 6044
- [5] Chen Y M, Ohkubo T, Ohta M et al. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(15): 4463
- [6] Herzer G. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 718
- [7] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E et al. *Advanced Materials*[J], 2010, 23(7): 821
- [8] Yoshizawa Y. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(8-9): 1321
- [9] Ohta M, Yoshizawa Y. *Materials Transactions*[J], 2007, 48(9): 2378
- [10] Ohta M, Yoshizawa Y. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(6): 062517
- [11] Makino A, Men H, Kubota T et al. *Materials Transactions*[J], 2009, 50(1): 204
- [12] Makino A, Kubota T, Yubuta K et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(7): 5
- [13] Sharma P, Zhang X, Zhang Y et al. *Scripta Materialia*[J], 2015, 95: 3
- [14] Li Y H, Jia X J, Xu Y Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 722: 859
- [15] Jia X, Li Y, Wu L et al. *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(5): 4400
- [16] Fan X D, Zhang T, Yang W M et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 147: 124
- [17] Wu L C, Li Y H, Yubuta K et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 497: 166001
- [18] Zhu Chunjian(朱春健), Li Yanhui(李艳辉), Zhu Zhengwang(朱正旺) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2025, 61(8): 1174
- [19] Jia X J, Dong Y Q, Zhang W et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 184: 157
- [20] Li Y H, Jia X J, Zhang W et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 65: 171
- [21] Allia P, Baricco M, Tiberto P et al. *Journal of Applied Physics*[J], 1993, 74(5): 3137
- [22] Takahashi M, Koshimura M, Abuzuka T. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1981, 20(10): 1821
- [23] Senkov O N, Miracle D B. *Materials Research Bulletin*[J], 2001, 36(12): 2183
- [24] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2007, 52(4): 540
- [25] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [26] Zang B, Parsons R, Onodera K et al. *Scripta Materialia*[J], 2017, 132: 68

[27] Suzuki K, Herzer G. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(6): 548
 [28] Suzuki K, Parsons R, Zang B *et al. AIP Advances*[J], 2019, 9(3):
 035311

[29] Wang Y C, Zhang Y, Takeuchi A *et al. IEEE Transactions on
 Magnetism*[J], 2015, 51(11): 2006504

Effects of Early Transition Metal Doping on Structure and Magnetic Properties of $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ Nanocrystalline Alloy

Sun Yu¹, Li Yanhui¹, Zhu Zhengwang², Jiang Li¹, Zhang Haifeng², Zhang Wei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The effects of adding 1at% early transition metals ($M=\text{Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo}$) on the melt-spun structure, crystallized microstructure, and magnetic properties of $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}M_1$ alloys were investigated. The mechanisms of different M elements in regulating the alloy structure and magnetic performance were also discussed. Results show that except for the $M=\text{Zr}$ alloy presenting fully amorphous state in the as-spun condition, other alloys all contain pre-existing α -Fe grains dispersed in amorphous matrix with average grain sizes ($d_{\alpha\text{-Fe}}$) smaller than 10 nm and high numerical density (N_d). M doping can reduce both N_d and $d_{\alpha\text{-Fe}}$ of pre-existing α -Fe phases to varying degrees, with reduction effectiveness following the sequence: $\text{Cr}<\text{V}<\text{Mo}<\text{Nb}<\text{Ti}<\text{Zr}$. This trend positively correlates with the enhanced amorphous-forming ability derived from increased atomic size mismatch and negative mixing enthalpy induced by M elements. M doping significantly influences the α -Fe phase/amorphous-nanocrystalline composite structure and magnetic properties after heat treatment. Compared with $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ alloy, alloys with $M=\text{V/Cr/Nb/Mo}$ exhibit reduced average grain size ($D_{\alpha\text{-Fe}}$) and coercivity (H_c) of α -Fe, while alloy counterparts with $M=\text{Ti/Zr}$ show increased $D_{\alpha\text{-Fe}}$ and H_c . All doped alloys demonstrate slightly decreased saturation magnetic induction (B_s). Notably, the Mo-doped alloy achieves optimal nanocrystalline structure and soft magnetic properties, showing $D_{\alpha\text{-Fe}}=14.9$ nm, $H_c=8.3$ A/m and $B_s=1.84$ T, which significantly outperforms the results as 17.9 nm, 22.1 A/m and 1.90 T of reference alloy, respectively. Mo doping attains optimized matching between N_d and $d_{\alpha\text{-Fe}}$ of pre-existing α -Fe grains in melt-spun alloys, which enhances the coordinated intergranular competitive growth effects during thermal crystallization. This mechanism effectively refines the nanocrystalline structure, reduces magnetocrystalline anisotropy, and consequently improves soft magnetic properties.

Key words: Fe-B-Cu nanocrystalline alloy; early transition metal doping; pre-existing α -Fe grains; amorphous-forming ability; soft magnetic properties; competitive growth effect

Corresponding author: Zhang Wei, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: wzhang@dlut.edu.cn