



Politechnika
Śląska

Wydział Mechaniczny Technologiczny

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Tymon Warski

Dyscyplina: Inżynieria Materiałowa

Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach
naukowych

Promotor: dr hab. Łukasz Hawełek

Opiekun pomocniczy: dr inż. Marcin Polak

Gliwice 2025

Prace badawcze, będące podstawą publikacji cyklu, zostały zrealizowane w ramach projektu OPUS 14 (grant nr 2017/27/B/ST8/01601, kierownik projektu dr hab. Łukasz Hawełek) pt. „Nowej generacji wysokoindukcyjne nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Praca doktorska została zrealizowana w ramach IV edycji Programu „Doktorat Wdrożeniowy” nr DWD/4/21/2020-70/003, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Część realizowanych badań była współfinansowana ze środków subwencyjnych podmiotu zatrudniającego doktoranta: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych.



Łukasiewicz

Instytut Metali Nieżelaznych

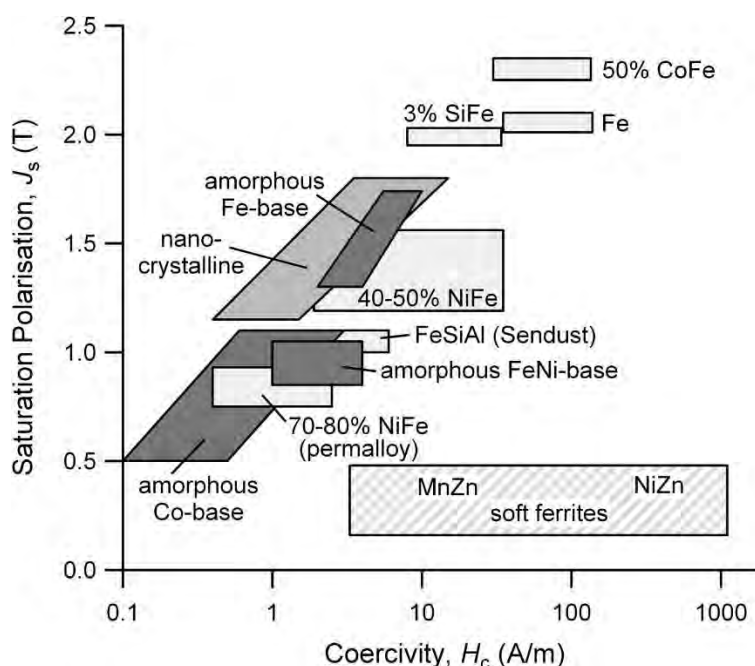
Serdeczne podziękowania składam
Panu dr hab. Łukaszowi Hawełkowi
Panu dr inż. Marcinowi Polakowi
oraz współautorom publikacji
za inspirację, opiekę naukową, a także wielowymiarowe wsparcie
udzielane mi w trakcie prowadzenia badań.

SPIS TREŚCI

1.	Wstęp	5
2.	Cele i zakres pracy	8
3.	Teza badawcza	11
4.	Stopy wysokoindukcyjne na bazie żelaza	13
4.1.	Skład chemiczny wysokoindukcyjnych stopów na bazie żelaza	14
4.1.1.	Żelazo	15
4.1.2.	Bor.....	16
4.1.3.	Miedź.....	18
4.1.4.	Kobalt	19
4.1.5.	Niob i Molibden.....	21
4.1.6.	Chrom	22
4.2.	Proces wytwarzania oraz obróbki cieplnej	24
4.2.1.	Proces wytwarzania szkieł metalicznych	24
4.2.2.	Otrzymywanie amorficznych taśm metalicznych	28
4.2.3.	Obróbka cieplna i proces krystalizacji.....	30
4.2.4.	Korelacja struktury krystalicznej i właściwości magnetycznych.....	32
4.2.5.	Korelacja struktury krystalicznej i właściwości elektrochemicznych i katalitycznych.....	35
4.3.	Metody badań taśm na bazie żelaza	36
4.3.1.	Metody badań struktury krystalicznej oraz składu fazowego.....	36
4.3.2.	Analiza termiczna materiałów amorficznych	41
4.3.3.	Badanie właściwości magnetycznych	45
4.3.4.	Badania właściwości elektrochemicznych oraz aktywności katalitycznej na przykładzie procesu foto-Fentona.....	48
5.	Omówienie wyników badań	53
5.1.	Publikacje	54
5.2.	Prace wdrożeniowe	71
6.	Podsumowanie.....	73
7.	Bibliografia.....	82
8.	Streszczenie	99
9.	Abstract.....	111
10.	Pełne teksty publikacji cyklu	123
11.	Oświadczenia współautorów	213
12.	Dorobek naukowy	235

1. WSTĘP

Materiały magnetycznie miękkie to klasa materiałów o właściwościach ferromagnetycznych lub ferrimagnetycznych, które charakteryzują się niską wartością natężenia pola koercji (koercja, H_c , umownie poniżej 1000 A/m), wysoką przenikalnością magnetyczną (μ , wielokrotnie wyższą od 1), a także relatywnie niskimi stratami magnetycznymi [1]. Głównymi pierwiastkami, które są fundamentem tej grupy materiałów, są trzy metale przejściowe – Fe, Co oraz Ni. To właśnie od ich momentów magnetycznych zależą właściwości magnetyczne materiału, w szczególności indukcja nasycenia (B_s) [2]. Zestawienie obecnie najczęściej stosowanych materiałów magnetycznie miękkich w zależności od wartości koercji oraz polaryzacji nasycenia J_s (moment magnetyczny jednostkowej objętości materiału) przedstawiono na rysunku 1 [3].



Rysunek 1. Zestawienie materiałów magnetycznie miękkich w zależności od koercji oraz polaryzacji nasycenia (Przedruk z [3] © 2025 za zgodą Elsevier).

Jedną z kluczowych grup materiałów magnetycznie miękkich są wysokoindukcyjne ($B_s > 1,5$ T) amorficzne i nanokrystaliczne stopy na bazie Fe w postaci taśm, które z powodzeniem znajdują zastosowanie w energoelektronice jako materiały na rdzenie transformatorów mocy, statory silników elektrycznych czy elementy magnetyczne w magazynach energii [4–6]. Szeroki wachlarz zastosowań tych materiałów możliwy jest dzięki możliwości modyfikacji składu chemicznego oraz warunków obróbki cieplnej stopów, co pozwala na uzyskanie optymalnych

właściwości magnetycznych - określanymi parametrami takimi jak: indukcja nasycenia (B_s), koercja (H_c), straty mocy w rdzeniu (P_s) czy przenikalność magnetyczna (μ) - będących rezultatem współistnienia odpowiedniej struktury domenowej i krystalicznej.

Od ponad 30 lat znane są komercyjnie dostępne stopy na bazie Fe w postaci taśm takie jak METGLAS® [7], FINEMET® (Fe-Si-B-Nb-Cu) [8], NANOPERM® (Fe-M-B-Cu, M = Ti, Zr, Hf, Nb i Ta) [9] czy HITPERM® ((Fe, Co)-M-B-Cu, M = Zr i Hf) [10]. W pierwszych pracach Yoshizawy, opisujących zmodyfikowane stopy FINEMET, wartość B_s wynosiła 1,0 - 1,2 T [8]. Od tego czasu opracowano wiele nowych wysokoindukcyjnych stopów, m.in. z grupy Fe-B-Cu [11], Fe-Si-B-Cu [12] i Fe-Si-B-P-Cu [13]. Wykazują one wyjątkowo wysoką wartość B_s przekraczającą 1,8 T przy zachowaniu doskonałych właściwości magnetycznie miękkich. Rozwój nowych technologii produkcji, zwłaszcza obróbki cieplnej (m.in. ultraszybką obróbką cieplną), zwiększył zainteresowanie stopami dwuskładnikowymi i, takimi jak Fe-B, cechującymi się wysoką zdolnością do tworzenia fazy amorficznej GFA (z ang. Glass Forming Ability) oraz możliwością uzyskania indukcji nasycenia $B_s > 1,9$ T przy zachowaniu niskiej koercji H_c [14,15]. Dodatkowo, ze względu na wysoką zawartość Fe w swoim składzie, materiały te mogą znaleźć zastosowanie jako katalizatory w zaawansowanych procesach utleniania AOP (z ang. Advanced Oxidation Processes) zanieczyszczeń organicznych ścieków [16-19].

Według raportów w 2024 roku rynek materiałów magnetycznie miękkich wynosił około 32,5-34,1 miliardów dolarów [20,21], z czego udział amorficznych i nanokrystalicznych materiałów w tym rynku wahał się od 3,2 do 5,2 miliarda dolarów. Prognozowany jest jego dalszy wzrost o 5,5-7,5% rocznie ze względu na wzmożone zainteresowanie rozwiązaniami redukującymi straty energii traconej w trakcie działania zmiennego pola magnetycznego [22,23]. Prace nad rozwojem tej grupy materiałów wpisują się w strategię Ministerstwa Klimatu i Środowiska (Polityka energetyczna Polski do 2040 roku) związanej z rozbudową infrastruktury wytwórczej i sieciowej energii elektrycznej [24], a także cele i misje głównych polskich jednostek naukowych w tym Sieci Badawczej Łukasiewicza w zakresie transformacji energetycznej [25]. Komisja Europejska oraz państwa członkowskie wyszczególniają rolę niektórych pierwiastków krytycznych (akt o surowcach krytycznych) stosowanych obecnie w energoelektronice (takich jak Co, Nb, Cu, B) [26,27]. W związku z tym kluczowe jest opracowanie materiałów o małym udziale tych pierwiastków w swoim składzie chemicznym

przy jednoczesnym zachowaniu niskiego kosztu produkcji oraz wysokich parametrach użytkowych (m.in. właściwości magnetycznie miękkich, wysokoindukcyjnych, antykorozyjnych, wytrzymałościowych). Potrzeba prowadzenia prac związanych z optymalizacją składu chemicznego, procesu otrzymywania oraz obróbki cieplnej omawianej grupy materiałów znajduje także potwierdzenie w nowych międzynarodowych konkursach na projekty badawczo-rozwojowe, takich jak: „Horyzont Europa”, „M.ERA.NET”, „Pathfinder” czy „KIC Raw Materials”. Zainteresowanie magnetycznie miękkimi materiałami jest także zauważalne w badaniach naukowych, gdzie widać ciągły wzrost ilości publikacji związanych z tą tematyką – 33 848 rekordów za rok 2023 oraz 37 313 rekordów za rok 2024 w bazie Scopus na zapytanie „soft magnetic materials”.

Niniejsza rozprawa doktorska w formie przewodnika reprezentuje cykl ośmiu publikacji naukowych, które w sposób kompleksowy przedstawiają wpływ małej ilości dodatków stopowych (M = Cu, Co, Nb, Mo, Cr) na proces krystalizacji, strukturę krystaliczną oraz właściwości magnetyczne stopów Fe-M-B ($\text{Fe}_{86-x}\text{M}_x\text{B}_{14}$ oraz $\text{Fe}_{85-x}\text{M}_x\text{B}_{15}$). Dla wybranych materiałów określono parametry termodynamiczne oraz właściwości elektrochemiczne i katalityczne w zaawansowanych procesach utleniania zanieczyszczeń organicznych. Zebrane prace przedstawiają wyniki badań podstawowych i przemysłowych, które pozwalają zidentyfikować ich potencjalne zastosowanie w energoelektronice oraz w procesach katalitycznych. Aplikacyjnym efektem tych prac są cztery uzyskane patenty bazujące na rezultatach otrzymanych w trakcie realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowego.

2. CELE I ZAKRES PRACY

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie technologii wytwarzania wysokoindukcyjnych ($> 1,5$ T) amorficznych i nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich z grupy Fe-M-B w postaci taśm metalicznych oraz wyznaczenie korelacji pomiędzy wpływem wybranych dodatków stopowych ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Cr}$) i obróbki cieplnej, a parametrami termodynamicznymi, procesem krystalizacji, strukturą krystaliczną oraz wybranymi właściwościami magnetycznymi, elektrochemicznymi oraz katalitycznymi. Aby osiągnąć ten cel zdefiniowano następujące cele szczegółowe:

- opracowanie składów chemicznych stopów z wykorzystaniem obliczeń termodynamicznych poprzez zmodyfikowanie dwuskładnikowego stopu Fe-B ($\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ oraz $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$) o dodatki stopowe takie jak Cu, Co, Mo, Nb oraz Cr, zastępując atomy Fe;
- opracowanie metody wytwarzania taśm amorficznych przy wykorzystaniu metody szybkiego schładzania ciekłego stopu na wirującym bębnie (z ang. melt-spinning);
- wyznaczenie korelacji pomiędzy składem chemicznym, a procesem i kinetyką krystalizacji amorficznych taśm;
- opracowanie technologii obróbki cieplnej (w próżni oraz powietrzu) amorficznych taśm w oparciu o proces krystalizacji materiału;
- wyznaczenie korelacji pomiędzy procentowym udziałem dodatków stopowych i temperaturą obróbki cieplnej, a strukturą krystaliczną oraz właściwościami magnetycznymi (dodatkowo dla wybranych stopów także z właściwościami elektrochemicznymi i katalitycznymi) materiałów.

Metodyka oraz zakres prac zostały dobrane tak, aby otrzymane materiały i wyniki badań mogły zostać skorelowane między sobą oraz z innymi materiałami obecnie stosowanymi w energoelektronice. W tym celu opracowano 7 grup materiałów (31 składów chemicznych). Zawartość Cu została wyznaczona w oparciu o obliczenia parametrów termodynamicznych, takich jak: entropia konfiguracyjna (ΔS^{conf}), swobodna energia Gibbsa mieszania (ΔG^{mix}) oraz swobodna energia Gibbsa tworzenia się fazy amorficznej (ΔG^{amorph}). Stopy wstępne zostały przygotowane przy użyciu indukcyjnego pieca próżniowego wykorzystując czyste pierwiastki (Cu, Co, Cr, Mo) oraz zaprawy stopowe (Fe-B, Fe-Nb). Za pomocą różnicowej analizy termicznej DTA (z ang. Differential Thermal Analysis) określono temperatury solidus-

likwidus, na podstawie których wyznaczona została temperatura procesu odlewania taśm metodą szybkiego schładzania ciekłego stopu na wirującym bębnie (z ang. melt-spinning). Parametry procesu odlewania taśmy (ciśnienie wypychające, temperatura odlewania, wysokość tygla nad bębniem, długość szczeliny tygla, prędkość liniowa bębna) zostały dobrane w celu uzyskania taśm o strukturze amorficznej i grubości w zakresie 15 – 30 μm . Amorficzność taśm po odlaniu została potwierdzona z wykorzystaniem szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (promieniowania X) XRD (z ang. X-Ray Diffraction). Przy zastosowaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC (z ang. Differential Scanning Calorimetry) określono charakterystyczne temperatury krystalizacji (temperaturę początku krystalizacji T_x oraz temperaturę odpowiadającą maksymalnej szybkości tego procesu T_p) fazy α -Fe oraz faz Fe-B w celu określenia stabilności termicznej fazy amorficznej (maksymalnej temperatury w jakiej w materiał zachowuje strukturę w pełni amorficzną) oraz fazy α -Fe (ΔT_x - różnice pomiędzy temperaturą początku krystalizacji faz Fe-B oraz fazy α -Fe). Następnie wyznaczono parametry kinetyki procesu krystalizacji fazy α -Fe z zastosowaniem różnych modeli teoretycznych (m.in. energię aktywacji obliczoną metodą Kissingera czy Ozawa-Flynn-Walla, a także współczynnik Avramiego). Dodatkowo przy wykorzystaniu dynamicznej analizy mechanicznej DMA (z ang. Dynamic Mechanical Analysis) dla części amorficznych materiałów określono dynamiczno-mechaniczne właściwości materiału w funkcji temperatury (moduł magazynowania (E') moduł strat (E'') oraz współczynnik strat ($\text{tg}\delta$)).

Dla każdej z 7 grup materiałów przeprowadzono serie obróbek cieplnych rdzeni toroidalnych uformowanych uprzednio z odlanych taśm. Proces obróbki cieplnej przebiegał w próżni lub w powietrzu od temperatury pokojowej do zadanej temperatury z prędkością grzania 10°C/min oraz czasem izotermicznego wygrzewania równym 20 minut w temperaturach wynikających z pomiarów DSC. Dodatkowo, dla wybranego materiału czas izotermicznego wygrzewania został wydłużony. Dla każdego rdzenia po obróbce cieplnej przeprowadzono pomiar pętli histerezy (przy częstotliwości prądu $f = 50$ Hz oraz wartości pola magnetycznego H umożliwiającego nasycenie próbki) oraz wartości P_s przy $f = 50$ Hz i indukcji magnetycznej $B = 1$ T – $P_{10/50}$. Dla części materiałów wyznaczono także zależność P_s w funkcji f oraz B . Struktura krystaliczna materiału po obróbce cieplnej została określona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i neutronów, transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (z ang. Transmission Electron Microscopy) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (z ang.

Scanning Electron Microscope). Na podstawie tych badań określona została zależność między H_c , B_s , P_s oraz strukturą krystaliczną i temperaturą obróbki cieplnej.

W celu pełniejszego opisanie zmian wynikających z modyfikacji składu chemicznego oraz obróbki cieplnej przeprowadzono dodatkowe badania dla wybranych materiałów: wyznaczono wartość magnetyzacji taśmy amorficznej w funkcji temperatury przy wykorzystaniu magnetometru wibracyjnego VSM (z ang. Vibrating Sample Magnetometer) w celu określenia temperatury Curie; wyznaczono rzeczywistą μ' oraz urojoną μ'' składową przenikalności magnetycznej rdzeni toroidalnych przy wykorzystaniu analizatora impedancji w celu opisanie zmian właściwości magnetycznie miękkich w funkcji częstotliwości; wyznaczono wartość magnetostrykcji w funkcji pola magnetycznego przy wykorzystaniu tensometrów; wykonano badania przy wykorzystaniu spektroskopii Mössbauera w celu określenia lokalnego pola magnetycznego przy jądrze atomu Fe, a także wykonano pomiary potencjału obwodu otwartego OCP (z ang. Open Circuit Potential) oraz testy dynamiczne w celu określenia właściwości elektrochemicznych (przy wykorzystaniu roztworu 3,5% NaCl). Potencjał katalityczny materiałów w zaawansowanych procesach utleniania AOP został określony w procesie foto-Fentona degradacji barwników organicznych (błękitu metylenowego oraz rodaminę B), których rozkład był rejestrowany przy wykorzystaniu spektroskopii w ultrafiolecie i świetle widzialnym UV-VIS (z ang. Ultraviolet-Visible spectroscopy).

Rezultaty badań przedstawiono w formie cyklu ośmiu publikacji naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach z dziedziny Inżynierii Materiałowej o sumarycznym współczynniku Impact Factor (IF) za rok 2024 wynoszącym 28,5, Cite Score za rok 2024 wynoszącym 53,6 oraz liczbie punktów MNiSW równą 1110. Na moment składania pracy, publikacje zostały zacytowane 38 razy (na dzień 01.09.2025), co potwierdza aktualność problemu badawczego niniejszej dysertacji.

3. TEZA BADAWCZA

Przegląd literatury tematu wskazuje, że skład chemiczny odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości fizykochemicznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów magnetycznie miękkich na bazie Fe [28]. Nawet niewielkie zmiany w składzie mogą znacząco wpływać na wymianę magnetyczną między atomami [29], zdolność do otrzymania fazy amorficznej w trakcie procesu odlewania taśmy czy przebieg procesu krystalizacji, zmieniając energię swobodną układu [30] oraz kinetykę nukleacji i wzrostu krystalitów fazy α -Fe z matrycy amorficznej [31]. Skład chemiczny stopu pozwala również kontrolować wielkość krystalitów fazy α -Fe oraz ich rozmieszczenie w matrycy amorficznej [32]. Badania własne opublikowane w pracach [33,34] potwierdzają powyższe stwierdzenie i wskazują, że skład chemiczny oraz struktura krystaliczna (wynikająca ze składu chemicznego i obróbki cieplnej) są głównie odpowiedzialne za właściwości magnetycznie miękkie oraz wartość indukcji nasycenia materiału. Wpływają one także na inne właściwości takie jak: potencjał elektrochemiczny i podatność na utlenianie warstwy powierzchniowej [35], czy aktywność katalityczną materiału w AOP [36,37]. Wpływ składu chemicznego i struktury krystalicznej na właściwości fizykochemiczne jest szczególnie zauważalny, gdy zawężymy grupę analizowanych materiałów do wysokoindukcyjnych stopów na bazie Fe-B w postaci taśm.

W związku z powyższym sformułowano następującą tezę badawczą: **Właściwości fizykochemiczne (stabilność termiczna, indukcja nasycenia, koercja, straty mocy w rdzeniu, wartość zespolonej przenikalności magnetycznej, odporność korozyjna, aktywność katalityczna) stopów na bazie Fe-B w postaci taśm zależą głównie od ich składu chemicznego oraz struktury krystalicznej. Obecność dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) oraz proces obróbki cieplnej umożliwia sterowanie tymi właściwościami pod określoną aplikację.**

W celu potwierdzenia tej tezy, sformułowano pytania badawcze:

1. Czy i jak optymalizacja składu chemicznego w oparciu o obliczenia parametrów termodynamicznych może wpłynąć na końcowe właściwości materiału?
2. Jak podstawienie za Fe małej ilości dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) wpływa na proces krystalizacji stopów z grupy Fe-B?
3. Jak parametry obróbki cieplnej wpływają na strukturę krystaliczną, a tym samym na właściwości magnetyczne taśm metalicznych?

4. Czy i jak proces obróbki cieplnej w powietrzu wpływa na strukturę krystaliczną oraz właściwości fizykochemiczne materiałów?

5. Czy poprzez modyfikację składu chemicznego oraz kontrolowaną obróbkę cieplną możliwe jest uzyskanie rdzeni magnetycznych o indukcji nasycenia powyżej 1,5 T przy zachowaniu niskich strat mocy w rdzeniu?

6. Czy wytworzone materiały na bazie Fe mogą być użyte jak katalizatory w zaawansowanych procesach utleniania?

7. Jak dodatek Cr wpływa na właściwości antykorozyjne materiału oraz czy jego obecność umożliwia bardziej kontrolowany sposób prowadzenia procesu degradacji zanieczyszczeń organicznych?

W celu odpowiedzi na postawione pytania badawcze, przeprowadzono obliczenia parametrów termodynamicznych, zaprojektowano i wytworzono szereg materiałów i przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem odpowiednio dobranych metod badawczych. Wyniki tych badań, wraz z ich szczegółową analizą i interpretacją, zostały przedstawione w cyklu publikacji naukowych stanowiących podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej. Uzupełnieniem części doświadczalnej jest obszerna analiza literatury, zawarta w rozdziale czwartym. Jej celem jest pokazanie zależności między obecnością dodatków stopowych, strukturą krystaliczną a właściwościami fizykochemicznymi (w tym zwłaszcza magnetycznymi) taśm na bazie Fe.

4. STOPY WYSOKOINDUKCYJNE NA BAZIE ŻELAZA

Proces projektowania wysokoindukcyjnych stopów na bazie Fe rozpoczyna się od określenia ich docelowego zastosowania. Na tej podstawie, w oparciu o dostępne dane literaturowe, dane teoretyczne symulacji komputerowych oraz dane eksperymentalne, dobierany jest odpowiedni skład chemiczny stopu. Kolejnym etapem jest optymalizacja procesu wytwarzania oraz parametrów obróbki cieplnej, której przebieg wspierany jest kompleksowymi badaniami obejmującymi m.in. analizę termiczną, badania struktury krystalicznej, a także charakterystykę właściwości magnetycznych, elektrochemicznych i katalitycznych. Taka zintegrowana metodologia umożliwia nie tylko precyzyjne kształtowanie mikrostruktury, lecz także świadome sterowanie właściwościami fizykochemicznymi otrzymanego materiału.

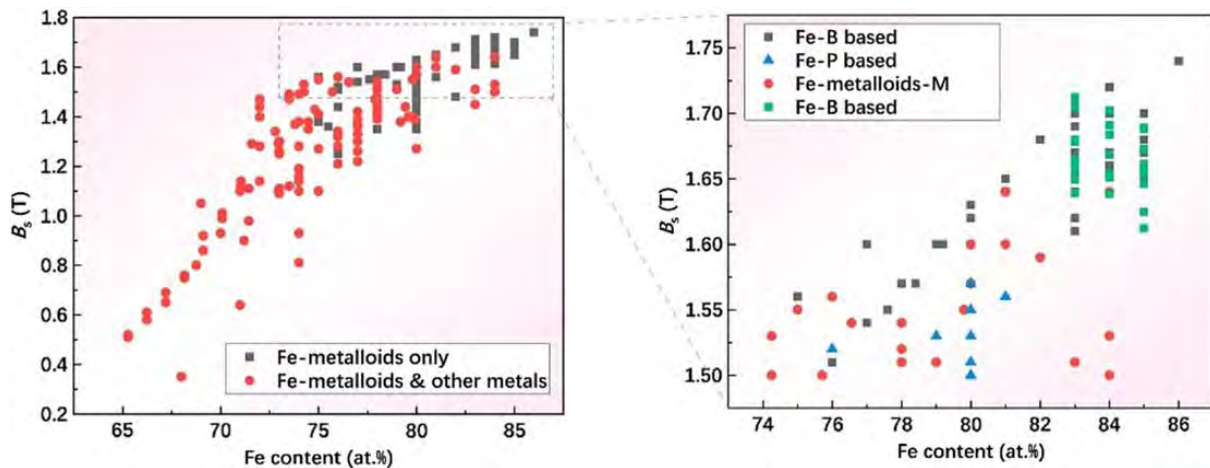
W niniejszym rozdziale przedstawiono kluczowe zależności pomiędzy składem chemicznym, strukturą krystaliczną a właściwościami – w szczególności magnetycznymi – amorficznych i nanokrystalicznych stopów wysokoindukcyjnych na bazie Fe. Rozdział został podzielony na trzy zasadnicze części. W pierwszym podrozdziale omówiono rolę składu chemicznego i wpływ poszczególnych dodatków stopowych na proces krystalizacji oraz właściwości fizykochemiczne materiałów. Drugi podrozdział poświęcony został procesowi wytwarzania materiałów o strukturze amorficznej oraz dalszej ich obróbki cieplnej, w tym roli mikrostruktury na końcowe właściwości materiału. W ostatnim podrozdziale zaprezentowano metodologię badań taśm na bazie Fe.

4.1. Skład chemiczny wysokoindukcyjnych stopów na bazie żelaza

Kluczowym etapem projektowania wysokoindukcyjnych stopów jest określenie jego składu chemicznego, który ma fundamentalne znaczenie nie tylko na właściwości fizykochemiczne, ale także na sam proces wytwarzania i obróbki cieplnej samego materiału. Możemy wymienić kilka grup pierwiastków, które są stosowane do produkcji wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich: pierwiastki ferromagnetyczne: Fe, Co, Ni (głównie odpowiadają za właściwości magnetyczne); pierwiastki szkłotwórcze, metaloidy: B, Si, P, C, (odpowiadają za poprawę zdolności do uzyskania fazy amorficznej GFA (z ang. Glass Forming Ability)); pierwiastki kontrolujące rozrost ziaren: Nb, Mo, Zr, Ti, Cr, Hf, Ta, W oraz pierwiastki wspierający proces nukleacji fazy α -Fe: Cu, Ag, Au [4]. W tabeli 1 zestawiono główne właściwości oraz rolę atomów w stopie wykorzystanych w publikacjach dołączonych do przewodnika. W kolejnych podrozdziałach omówiono szerzej wpływ poszczególnych atomów na właściwości materiału.

Tabela 1. Zestawienie właściwości pierwiastków: promień atomowy, entalpia mieszania ΔH^{mix} z Fe, konfiguracja elektronowa, gęstość oraz rola pierwiastka w stopie [32,38,39].

Pierwiastek	Promień atomowy [pm]	ΔH^{mix} z Fe [kJ/mol]	Konfiguracja elektronowa	Gęstość [g/cm ³]	Rola w stopie
Fe	124	-	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	7,87	Główny nośnik momentu magnetycznego
B	88	-26	[He] 2s ² 2p ¹	2,46	Metaloid, silnie szkłotwórczy, podnosi GFA
Cu	128	+13	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	8,96	Katalizator zarodkowania, wspomaga równomierne rozdrobnienie i ułożenie ziaren α -Fe w osnowie amorficznej
Co	125	-1	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	8,90	Podnosi wartość temperatury Curie, zwiększa stabilność magnetyczną, podnosi wartość B_s
Nb	143	-16	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	8,57	Inhibitor wzrostu ziaren, stabilizuje osnowę amorficzną
Mo	136	-2	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	10,28	Inhibitor wzrostu ziaren, zwiększa odporność termiczną
Cr	125	-1	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	7,19	Zmniejsza straty prądów wirowych, właściwości antykorozyjne



Rysunek 3. Wartość B_s w funkcji zawartości Fe dla stopów amorficznych na bazie Fe (Przedruk z [29]
© 2025 za zgodą Elsevier).

Ze względu na swoje właściwości elektrochemiczne i oddziaływanie z otoczeniem Fe jest silnie podatne na korozję. Fe łatwo utlenia się w obecności wody i tlenu, co prowadzi do powstania niemagnetycznych związków np. Fe_2O_3 . Warstwa tlenkowa na powierzchni materiału jest porowata i pozwala na dalszy dostęp wody oraz tlenu do nieprzereagowanego wnętrza, co sprzyja powstawaniu dalszych ogniw galwanicznych [44]. Niska odporność korozyjna umożliwia zastosowanie materiałów na bazie Fe w AOP. Zawartość Fe bezpośrednio decyduje o zdolności materiału do generowania jonów $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, które katalizują rozkład nadtlenku wodoru (H_2O_2) i tym samym wpływają na efektywność reakcji Fentona [45].

4.1.2. Bor

B odgrywa kluczową rolę w projektowaniu szybkooschładzanych materiałów na bazie Fe będąc razem z Si jednym z najczęściej używanych pierwiastków szkłotwórczych (efekt B na GFA jest 5-krotnie większy od Si) [46]. Wysoki wpływ B na GFA wynika z małego promienia atomowego, a także silnych oddziaływań i ujemnej entalpii mieszania z pierwiastkami metalicznymi w stopie [47]. Dodatkowo, B w trakcie obróbki cieplnej i procesu krystalizacji nie wbudowuje się w strukturę krystaliczną fazy α -Fe (bcc) i pozostaje w reszkowej osnowie amorficznej. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie wyższych wartości B_s w porównaniu ze stopami z dodatkiem Si (Si wbudowuje się w strukturę krystaliczną fazy α -Fe) [48]. Główną wadą dodatku B jest tendencja do tworzenia się związków Fe-B w trakcie obróbki cieplnej wraz ze wzrostem jego udziału [49]. Krystalizacja faz Fe-B (faz magnetycznie twardych) jest szczególnie niekorzystne dla właściwości magnetycznie miękkich stopu. Za ten fakt odpowiada

duża wartość anizotropii magnetokrystalicznej faz Fe-B, które skutecznie ograniczają/blokują obrót (reorientację) domen magnetycznych w trakcie magnesowania materiału [50].

Dla stopów dwuskładnikowych Fe-B przy zawartości B w zakresie od 11% do 25% at. możliwe jest uzyskanie struktury amorficznej po odlaniu stopu w postaci taśmy metodą „melt-spinning”. Poniżej tej zawartości B (< 11% at.), wartość GFA jest zbyt niska by uzyskać strukturę w pełni amorficzną (współwystępują fazy α -Fe oraz Fe₃B), a powyżej (> 25% at.) zawartość B jest na tyle duża, że w stanie po odlaniu występują fazy Fe-B (Fe₃B, Fe₂B) [51]. Badania nad procesem krystalizacji materiałów Fe-B wskazują, że aby uzyskać jak najlepsze właściwości magnetycznie miękkie, zawartość B powinna mieścić się w zakresie od 13% at. do 17% at. Dla materiałów nanokrystalicznych o zawartości poniżej 13% at. zaobserwowano, że faza α -Fe zawiera śladowe ilości B (badania Pokatolova pokazały obecność B w fazie α -Fe od 0,1 do 0,8% at. dla Fe₈₇B₁₃ i Fe₈₈B₁₂). Autor wnioskuje, że powstaje super przesycona faza α -Fe(B), która wpływa na właściwości magnetyczne materiału [52,53]. W zakresie od 13% at. do 17% at. widoczne są dwa procesy krystalizacji –fazy α -Fe (w niższych temperaturach) oraz faz Fe-B (wyższych temperaturach), gdzie wraz ze zwiększonym udziałem B różnica temperatur początku krystalizacji ΔT_x pomiędzy tymi procesami zmniejsza się [54]. Górna granica zawartości B, odpowiadająca eutektyce układu Fe-B, wynosi około 17% at. Dla tej zawartości B procesy krystalizacji fazy α -Fe oraz faz Fe-B współwystępują. Prowadzi to do jednoczesnej krystalizacji obu tych faz [51,55].

Z punktu widzenia właściwości magnetycznych, B nie wnosi momentu magnetycznego, ale poprzez modyfikację mikrostruktury wpływa na ograniczenie strat histerezowych i prądów wirowych oraz na wartość temperatury Curie (poprzez stabilizację struktury amorficznej/nanokrystalicznej) [29,40]. Stopy Fe-B cechują się najwyższymi wartościami B_s wśród dwuskładnikowych stopów Fe-metaloid (rysunek 3). Wykorzystując izotermiczną obróbkę cieplną stopy Fe-B są w stanie uzyskać wartości B_s do 1,7 T, przy H_c na poziomie około 10 A/m [49]. Poprzez ultraszybką obróbkę cieplną URA (z ang. Ultra Rapid Annealing) możliwe jest uzyskanie jeszcze wyższych wartości B_s , które są porównywalne do B_s stali krzemowej, przy jednoczesnym zmniejszeniu o 60-80% strat mocy w rdzeniu. Zostało to osiągnięte dla składu Fe₈₇B₁₃ ($B_s = 1,92$ T, $H_c = 6,7$ A/m) [54] oraz Fe₈₆B₁₄ ($B_s = 1,89$ T, $H_c = 6,8$ A/m) [56].

Mała ilość B w stopach na bazie Fe wpływa pozytywnie na właściwości antykorozyjne [57]. Wynika to głównie z właściwości elektrochemicznych fazy Fe₂B [58]. Tak jak zostało to opisane

wcześniej, obecność faz Fe-B jest niekorzystna dla właściwości magnetycznie miękkich, a obecność B w materiałach o wysokiej zawartości Fe jest niewystarczająca by całkowicie zatrzymać procesy korozyjne.

4.1.3. Miedź

Cu odgrywa kluczową rolę w kontrolowaniu procesu krystalizacji amorficznych stopów na bazie Fe. Jej obecność wpływa na kinetykę krystalizacji oraz mikrostrukturę materiału. W porównaniu ze stopami nanokrystalicznymi bez udziału Cu, stopy nanokrystaliczne zawierające Cu wykazują niższą wartość H_c i P_s , wyższą przenikalność magnetyczną oraz mniejszy średni rozmiar ziaren w swojej strukturze [59].

Cu charakteryzuje się ograniczoną rozpuszczalnością w stopach na bazie Fe i ma tendencje do segregacji już na wstępnym etapie odlewania szkieł metalicznych, tworząc klastry Cu o rozmiarze kilku nanometrów (tzw. nanoklastry Cu). Nanoklastry te cechują się uporządkowaniem bliskiego zasięgu o strukturze krystalicznej typu fcc. Klastry te stanowią efektywne miejsca zarodkowania dla krystalitów fazy α -Fe (bcc). Ze względu na dodatnią wartość ΔH^{mix} Cu z Fe, atomy Fe są blokowane/wypychane z granic nanoklastrów Cu w trakcie ich powstawania i aglomerują się na granicy nanoklastrów Cu/faza amorficzna. Istnieje także dobre dopasowanie między płaszczyznami (111) fcc-Cu i (011) bcc-Fe, które prowadzi do niższej energii międzyfazowej. W związku z powyższym heterogeniczne zarodkowanie fazy α -Fe na obszarach bogatych w Cu i/lub na granicy klastrów Cu/faza amorficzna jest bardziej energetycznie korzystne niż zarodkowanie jednorodne wewnątrz fazy amorficznej [50,60–62].

Obecność Cu pomaga separować procesy krystalizacji fazy α -Fe oraz faz Fe-B od siebie, zapewniając szersze tzw. „okno temperaturowe” procesu wymaganej obróbki cieplnej [63]. Dla stopów Fe-Nb-Si-B dodatek 1% at. Cu wystarczył aby zwiększyć różnicę pomiędzy temperaturami początku procesu krystalizacji α -Fe i Fe₂B o prawie 100°C, które w przypadku materiału bez dodatku Cu współwystępowały [64]. Cu wpływa także na właściwości elektrochemiczne stopów Fe-B, poprawiając ich właściwości antykorozyjne [65]

Zawartość Cu w stopach na bazie Fe waha się w zależności od składu chemicznego stopu i wynosi najczęściej maksymalnie do 1,2-1,7% at. Powyżej tej wartości udział fazy fcc-Cu jest już na tyle znaczący, że wpływa na pogorszenie właściwości magnetycznych materiału [66]. Fanli zaobserwował znaczącą poprawę właściwości magnetycznie miękkich poprzez dodanie

0,5% at. Cu do stopu $\text{Fe}_{84}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4$. Dodatek Cu zmniejszył wartość H_c z ponad 500 A/m na poniżej 10 A/m oraz średnią wielkość ziaren z ponad 50 nm na 23 nm [67]. Podobne zależności zaobserwowano także dla stopów dwuskładnikowych Fe-B. Zang w swojej pracy dotyczącej taśm $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ oraz $\text{Fe}_{85,5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1,5}$, po klasycznej obróbce cieplnej, zauważył obniżenie wartości H_c z 25 A/m na 14,5 A/m. Stosując proces URA (3 sekundowa obróbka cieplna w temperaturze 485°C z prędkością nagrzewania 150°C/s) właściwości magnetyczne zmieniły się z odpowiednio $H_c = 6,7$ A/m i $B_s = 1,92$ T dla próbki bez Cu do $H_c = 3$ A/m i $B_s = 1,86$ T dla próbki z dodatkiem Cu [54]. Podobne wyniki wykazał w swoich badaniach Suzuki, gdzie taśmy $\text{Fe}_{86}\text{B}_{13}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ poddane procesowi URA charakteryzowały się odpowiednio wartościami H_c w zakresie 3,5–6,4 A/m, B_s w zakresie 1,89 - 1,92 T i $P_{15/50}$ w zakresie 0,19 - 0,25 W/kg [53].

4.1.4. Kobalt

Co jest pierwiastkiem ferromagnetycznym o momencie magnetycznym równym około 1,7 μ_B /atom ($\approx 1,8$ T) [42]. Jego zawartość w stopie bezpośrednio wpływa na właściwości magnetyczne amorficznych i nanokrystalicznych stopów na bazie Fe. Ze względu na wysoką rozpuszczalność Co w Fe oraz zbliżony promień atomowy (kolejno 125 i 124 pm), Co (do określonego udziału atomowego) wbudowuje się w komórkę bcc w trakcie procesu krystalizacji tworząc fazę $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ [68]. Zgodnie z wcześniej przedstawioną zależnością gęstości elektronów na zewnętrznych powłokach ($n = (3d+4s)$ /elektron na atom), a momentem magnetycznym dla dwuskładnikowych stopów (rysunek 2) można zaobserwować, że wraz ze wzrostem udziału Co w zestawieniu Fe-Co wartość całkowitego momentu magnetycznego wzrasta (z maksimum przy około 30% at. Co) [69]. Li wyznaczył korelacje indukcji nasycenia w funkcji ilość elektronów (3d+4s) dla amorficznych i nanokrystalicznych materiałów $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{87}\text{B}_{13}$ w temperaturze pokojowej. Wyniki wskazują, że maksymalną wartość B_s można otrzymać przy $n = 8,2$ dla materiałów amorficznych oraz $n = 8,3$ dla materiałów nanokrystalicznych [70].

Wzrost wartości B_s przy niskiej zawartości Co można przypisać także wzrostem temperatury Curie T_c . Dla stopów $\text{Fe}_{86-x}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1\text{Co}_x$ oraz $(\text{FeCo})_{79}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{12}$ wzrost ten wynosił około 14°C na 1% at. Co [71,72]. Parsons wykazał zbliżoną zmianę T_c dla stopu $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$, z 224°C dla stopu bez Co oraz 370°C przy zawartości Co = 8,7% at [73]. Sugerowany wpływ T_c na B_s znajduje odzwierciedlenie w krzywej Bethego-Slatera, przedstawiający zależność pomiędzy energią magnetycznych oddziaływań wymiennych, a stosunkiem odległości

międzyatomowych do promienia powłoki elektronowej 3d. Krzywa wskazuje, że dodatek Co skutkuje powiększeniem odległości międzyatomowej, co w konsekwencji podwyższa energię magnetycznych oddziaływań wymiennych [74]. Wzrost T_c pozwala na rozszerzenie zakresu zastosowań materiałów magnetycznych do pracy w podwyższonych temperaturach [75]. Oprócz wzrostu wartości B_s występuje znaczący wzrost wartości H_c oraz P_s , co jest niekorzystne w niektórych zastosowaniach. Wzrost ten wynika ze zmiany wartości anizotropii indukowanej polem magnetycznym K_u , która wzrasta kwadratowo wraz z udziałem Co [76]. Przypisać to można wzmocnieniu magnetostrykcji nasycenia (λ_s) [72]. Zaobserwowano również negatywny wpływ dodatku Co na wartość przenikalności magnetycznej w niskich temperaturach, a pozytywny w podwyższonych temperaturach [75]. Parsons badając stopy $(Fe_{1-x}Co_x)_{87}B_{13}$ (po procesie URA) wykazał wzrost wartości B_s i H_c z 1,86 T oraz 6,5 A/m dla $x = 0$ do 2,04 T oraz 10,2 A/m dla $x = 0,25$. Dalszy wzrost udziału Co do $x = 0,5$ skutkowało wzrostem wartości H_c do 24 A/m oraz spadkiem wartości B_s do około 1,85 T. Pokazano również wpływ dodatku Cu do stopu o optymalnej wartości Co – $(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{87-y}B_{13}Cu_y$. Zaobserwowano obniżenie wartości H_c (o około 2 A/m dla $Cu = 0,5\%$ at.) przy jednoczesnym minimalnym obniżeniu wartości B_s (o około 0,01 T) [73]. Wpływ Cu jest jednak o wiele mniejszy niż w przypadku materiałów Fe-B bez dodatku Co [56]. Hawełek określił wpływ dodatku Co do stopów Fe-Mo-Cu-Si-B po obróbce cieplnej i pokazał, że podstawiając 2% at. Co za Fe w $Fe_{81,3}Mo_{0,2}Cu_{0,5}Si_4B_{14}$ możliwe jest zwiększenie wartości B_s z 1,48 T na 1,58 T przy zachowaniu wartości H_c poniżej 10 A/m. Dalszy dodatek Co powodował wzrost wartości H_c przy jednoczesnym spadku B_s [77]. Jiang pokazał, że dodatek Co do stopu $Fe_{83,2}Si_{2,5}B_{9,5}P_4Cu_{0,8}$ powoduje podwyższenie wartości H_c oraz B_s po izotermicznej obróbce cieplnej. Jednakże, przy zastosowaniu obróbki cieplnej w podłużnym polu magnetycznym zaobserwowano znaczny spadek wartości H_c [78].

Dodatek Co wpływa również na proces krystalizacji szkieł metalicznych, podwyższając temperaturę krystalizacji fazy α -Fe oraz faz Fe-B, a także zwiększając stabilność termiczną fazy α -Fe ΔT_x [79,80]. Proces krystalizacji zależy także od innych pierwiastków w stopie i w niektórych przypadkach zaobserwowano obniżenie temperatury T_x krystalizacji fazy α -Fe wraz z dodatkiem Co [81]. Ze względu na zbliżony promień atomowy Co i Fe oraz zbliżoną wartość entalpii mieszania z innymi pierwiastkami, Co może tworzyć z B fazy typu: CoB, CoB₂ czy CoB₃ [82]. Dodatek Co do 15% at. wpływa pozytywnie na GFA układu (m.in. poprzez

zwiększenie temperatury przejścia szklanego T_g) [83]. Obecność Co w strukturze krystalicznej fazy α -Fe pozytywnie wpływa na właściwości antykorozyjne materiałów w postaci taśm [65].

4.1.5. Niob i Molibden

Nb oraz Mo są pierwiastkami o dużo większym promieniu atomowym niż Fe czy Co ($R_{Nb} = 143$ pm, $R_{Mo} = 136$ pm). Duży promień atomowy tych dodatków ogranicza ruchliwość atomów podczas krystalizacji, prowadząc do wolniejszej dyfuzji i hamowania rozrostu ziaren, co ułatwia uzyskanie drobnoziarnistej mikrostruktury fazy α -Fe [84]. Mo i Nb są pierwiastkami paramagnetycznymi i wpływają na lokalne oddziaływania wokół atomów Fe. Większy rozmiar promienia atomowego od atomów Fe, powoduje zmniejszenie odległości Fe-Fe, a tym samym osłabienie oddziaływań między nimi. Zgodnie z krzywą Bethgo-Slatera powoduje to m.in. obniżenie temperatury Curie fazy amorficznej [85,86]. Ze względu na negatywny wpływ na właściwości magnetyczne stopu (m.in. wartość B_s) dla stopów wysokoindukcyjnych nie zaleca się stosowania ich w ilości większej niż 5% at. [87,88].

Kumar wyznaczył wpływ Nb w taśmach $Fe_{76-x}B_{18}Nb_{6+x}$ na GFA i pokazał podwyższenie temperatury T_x fazy α -Fe, przy jednocześnie braku większego wpływu na temperaturę T_g [89]. Zachowanie to zostało także potwierdzone dla innych stopów na bazie Fe [90]. Podczas obróbki cieplnej stopów amorficznych atomy Nb są wypychane z miejsc nukleacji fazy α -Fe i pozostają w matrycy amorficznej. Proces wypychania i segregacji Nb w matrycy amorficznej przyczynia się do utrudniania rozrostu krystalitów fazy α -Fe oraz stabilizowania pozostałej fazy amorficznej [91]. Lee opisał wpływ dodatku Nb oraz obróbki cieplnej na strukturę krystaliczną, właściwości magnetyczne oraz wyniki badań spektroskopii Mössbauera dla stopów $Fe_{85-x}Si_2B_8P_4Cu_1Nb_x$. Obecność dodatku Nb (0,5% at.) poprawiło wartości H_c (z 29,3 do 27,7 A/m) oraz B_s (z 1,9 do 1,94 T) po obróbce cieplnej w 460°C. Dalszy wzrost udziału Nb powodował jednak spadek wartości H_c i B_s [92]. Badania wskazują, że współobecność atomów Nb i Cu w stopie może dodatkowo ujednorodnić mikrostrukturę materiału i ułatwić powstawanie ultradrobnych krystalitów α -Fe w matrycy amorficznej. Obecność Nb sprzyja nukleacji klastrów Cu o jeszcze mniejszych rozmiarach niż normalnie, co pokazał Mattern dla stopu $Fe_{77,5}Si_{15,5}B_7$ zmodyfikowanego o Cu oraz Nb [93]. Maksymalna zalecana ilość dodatku Nb w celu dobrego ujednorodnienia mikrostruktury wynosi około 3% at. Powyżej tej wartości nie widać znaczącej zmian w wielkości ziaren ani przebiegu procesu krystalizacji, a zauważalne jest obniżenie wartości B_s [94]. Niewielki dodatek Nb stosuje się także w celu poprawy właściwości

antykorozyjnych (m.in. z powodu stabilizacji fazy amorficznej) szkieł metalicznych na bazie Fe. Zostało to potwierdzone dla materiałów Fe-Cr-Mo-B-C-Nb oraz Fe-Si-B-P-Cu-C-(Mo,Nb), umożliwiając ich zastosowanie biomedyczne [95–97]

Mo charakteryzuje się podobnym wpływem na proces krystalizacji oraz właściwości magnetyczne jak Nb. Ze względu na mniejszy rozmiar promienia atomowego od Nb, jego dodatek jest mniej skuteczny w hamowaniu dyfuzji atomów Fe, w związku z czym wzrost krystalitów fazy α -Fe zachodzi łatwiej. Wpływa to na właściwości magnetyczne materiału [98,99]. Mo ma o wiele wyższą entalpię mieszania z Fe (-2 kJ/mol) w porównaniu z Nb (-25 kJ/mol), przez co w mniejszym stopniu poprawia GFA. Potwierdzają to badania Ramasamy, który zaobserwował znaczne pogorszenie GFA i wartości H_c (o 30%), przy jednoczesnej poprawie wartości B_s (o 10%) poprzez podstawienie Mo za Nb w stopie $[(Fe_{0,5}Co_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$. Dalszy wzrost udziału Mo powodował dalszy spadek GFA bez innych znaczących zmian we właściwościach materiału [100]. Podobne wyniki osiągnął Müller dla stopów Fe-B-Cu zmodyfikowanych dodatkiem Nb i Mo [98]. Dla stopów typu Finemet obecność Mo powoduje rozkład fazy Fe_3B na dwie fazy $Fe_{23}B_6$ oraz Fe_2B [85]. Badanie dla tego rodzaju stopów wskazują, że dodatek Mo obniża wartość H_c [101]. Mo jest także pierwiastkiem, który stosuje się w celu poprawy właściwości antykorozyjne szkieł metalicznych na bazie Fe i jest głównym składnikiem stopów Fe-Cr-Mo-B-C (razem z Cr) [102,103].

4.1.6. Chrom

Cr stosuje się głównie jako dodatek poprawiający właściwości antykorozyjnych materiału. Zostało to pokazane dla szkieł metalicznych na bazie Fe [103,104]. Właściwości antykorozyjne Cr są związane z wysoką zdolnością do pasywacji warstwy powierzchniowej materiału bogatej w Cr. Badania pokazały, że minimalna zawartość Cr wymagana do utworzenia stabilnej warstwy ochronnej w szklach metalicznych różni się w zależności od składu chemicznego, ale najczęściej jest ona niższa niż w przypadku krystalicznej stali nierdzewnej [105]. Niektóre masywne amorficzne stopy Fe-Cr mają lepszą odporność na korozję w określonym środowisku niż komercyjnie stosowane materiały o wysokiej odporności na korozję, takie jak stal nierdzewna 316 [106] lub stop Ti-6Al-4V [107]. Dodatek Cr umożliwia rozszerzenie możliwości zastosowań szkieł metalicznych na bazie Fe m.in. w systemach monitorowania elementów konstrukcyjnych budynków [108].

Niewielki dodatek Cr poprawia GFA i przesuwa temperatury krystalizacji zarówno fazy α -Fe i faz Fe-B do wyższych temperatur [109]. Cr wpływa także na zmniejszenie średniego rozmiaru krystalitów α -Fe. Potwierdzają to badania opisujące wpływ dodatku Cr w stopie $\text{Fe}_{73,5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x = 1 - 5$) przeprowadzone przez Le. Najlepsze właściwości magnetycznie miękkie zostały zaobserwowane dla Cr = 3% at., co wynikało ze zmniejszenia średniego rozmiaru krystalitów fazy α -Fe w matrycy amorficznej oraz obniżeniu wartości anizotropii magnetokrystalicznej i magnetosprężystej [110]. W przypadku stopów $\text{Fe}_{65-x}\text{Cr}_x\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ [109] i $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_8\text{B}_{14}$ [111] wraz ze wzrostem udziału Cr stabilność termiczna fazy α -Fe ΔT_x maleje. Inne wyniki otrzymał Long. i wykazał zwiększenie wartości ΔT_x po dodaniu Cr dla szkielec z grupy Fe-Co-B-Si-Nb [112].

Jedną z istotnych wad dodawania Cr do stopów na bazie Fe jest istotne obniżenie wartości B_s materiału. Jest to związane z zastąpieniem Fe (pierwiastka ferromagnetycznego) przez Cr (pierwiastek antyferromagnetyczny), co wiąże się ze słabszym sprzężeniem wymiany magnetycznej [113]. Oddziaływania antyferromagnetyczne są indukowane przez wzrost zawartości Cr, co powoduje zmiany parametrów komórki elementarnej fazy krystalicznej i w konsekwencji zmniejszenie odległości międzyatomowych Fe-Fe (wpływając m.in. na temperaturę Curie) [114]. Zgodnie z krzywą Slater-Paulinga, gdy ilość zewnętrznych elektronów metali przejściowych maleje (konfiguracja elektronowa Fe - $3d^64s^2$, Cr - $3d^54s^1$), średni moment magnetyczny maleje, a tym samym zmniejsza się również indukcja nasycenia [115,116]. Mimo to zaobserwowano zmniejszenie wartości koercji przy zwiększonej zawartości Cr [117,118].

4.2. Proces wytwarzania oraz obróbki cieplnej

Koncepcja struktury amorficznej, czyli struktury cieczy w ciele stałym, była w przeszłości niemożliwa do otrzymania dla materiałów metalicznych ze względu na zbyt dużą niestabilność (tendencja do krystalizacji) ciekłego metalu w temperaturach poniżej temperatury krzepnięcia. Dopiero w 1960 roku pierwszy amorficzny stop z grupy Au-Si [119], a następnie w 1967 roku pierwszy amorficzny magnetycznie miękki stop z grupy Fe-C-P [120] został z sukcesem wytworzony przy wykorzystaniu techniki szybkiego schłodzenia ze stanu ciekłego (metoda witrifikacji). Od tego czasu zdołano opracować wiele magnetycznie miękkich amorficznych stopów w postaci taśm czy masywnych szkieł. Nowe technologie ich wytwarzania, a także dobrany do nich proces nanokrystalizacji przyczyniły się do poszerzenia ich zastosowań w szeroko pojętej energoelektronice.

W tym rozdziale przedstawione zostały wymagania potrzebne do uzyskania szkieł metalicznych, proces wytwarzania taśm metalicznych oraz ich obróbki cieplnej. Omówiono także wpływ struktury krystalicznej na właściwości szkieł metalicznych.

4.2.1. Proces wytwarzania szkieł metalicznych

Struktura amorficzna to uporządkowanie atomowe ciała stałego, które nie posiada dalekozasięgowych korelacji (charakterystyczne dla struktury krystalicznej), a występują jedynie korelacje bliskiego zasięgu (charakterystyczne dla cieczy). Oznacza to, że atomy są rozmieszczone w sposób przypadkowo, a jedynie lokalnie mogą tworzyć uporządkowane, bardziej zagęszczone obszary. Metale o takiej strukturze atomowej często nazywa się szklami metalicznymi. Otrzymuje się je najczęściej poprzez bardzo szybkie chłodzenie ciekłego stopu z szybkością powyżej krytycznej szybkości chłodzenia R_c . W momencie, gdy temperatura stopu obniża się poniżej temperatury likwidusu stopu T_l , siła napędowa krystalizacji wzrasta, co prowadzi do jego szybkiej krystalizacji. Jednak w miarę dalszego obniżania temperatury szybkość krystalizacji ulega spowolnieniu, ponieważ ruchliwość atomów w cieczy stopniowo maleje, stając się nieistotna poniżej temperatury przejścia w stan szklisty, T_g (temperatury, w której struktura o charakterze cieczy ulega „zamrożeniu”, a procesy relaksacyjne szkła przebiegałyby w skali czasowej praktycznie w nieskończoność) [121]. W ten sposób powstaje charakterystyczny diagram Czas-Temperatura-Przemiana (CTP) (Rysunek 4).

zasada, charakteryzują się wyższą temperaturą zeszklenia i tworzą tzw. „głęboką eutektykę” o niższej temperaturze topnienia, co skutkuje wyższym parametrem T_{rg} . Dalsze badania Takeuschiego oraz Inouego pokazały, że dla osiągnięcia wysokiego GFA konieczne jest by entalpia mieszania miała wartość poniżej - 15 kJ/mol. W stopach na bazie Fe, obecność pierwiastków, które znacząco różnią się od siebie średnicą atomową, powodują spadek wartości R_c o 10^1 - 10^2 °C/s [130]. Nowsze badania nad stopami na bazie Fe wskazują, że korzystne jest projektowanie składu chemicznego w pobliżu punktu eutektycznego, przy jednoczesnym doborze dodatków stopowych o różnych strukturach krystalicznych. Takie podejście ogranicza tendencję materiału do tworzenia rozbudowanych diagramów fazowych z obszarami roztworów stałych [131].

Najczęściej stosowaną metodą określenia wpływu poszczególnych dodatków stopowych na współczynnik GFA jest metoda prób i błędów (z ang. trial and error method), gdzie GFA określane jest bezpośrednio z wyników doświadczalnych. Wymaga to jednak dużo nakładu pracy oraz dużej ilości wytworzonych materiałów. W związku z tym, w celu określenia GFA w nieopracowanych wcześniej składach chemicznych, coraz częściej wyznacza się parametry termodynamiczne [30]. Parametry te można wyznaczyć poprzez różne metody teoretyczne (obliczeniowe) jak i eksperymentalne, m.in. ab initio, teorie funkcjonału gęstości, symulacje dynamiki molekularnej, metody Monte Carlo, ekstrapolacja danych doświadczalnych czy metody półempiryczne [132–134]. W publikacjach będących podstawą rozprawy doktorskiej, określono wpływ wybranych dodatków stopowych na 3 parametry termodynamiczne: entropię konfiguracyjną (ΔS^{conf}), swobodną energię Gibbsa mieszania (ΔG^{mix}) oraz swobodną energię Gibbsa tworzenia się fazy amorficznej (ΔG^{amorph}).

ΔS^{conf} stanowi składnik całkowitej entropii układu, wynikający z rozmieszczenia różnych atomów w sieci krystalicznej lub strukturze amorficznej. Parametr ten opisuje liczbę możliwych konfiguracji atomowych, a tym samym opisuje stopień nieuporządkowania struktury chemicznej. Wyższa jego wartość informuje o silniejszej stabilizacji faz wieloskładnikowych. Obliczyć ją można na podstawie hipotezy Boltzmana [135]:

$$\Delta S^{conf} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1)$$

gdzie: R jest stałą gazową, c_i jest molowym udziałem i -tego pierwiastka, a n jest liczbą składników w stopie.

Kolejnym parametrem jest swobodna energia Gibbsa mieszania (ΔG^{mix}). Parametr ten opisuje całkowitą zmianę energii układu podczas tworzenia mieszaniny z jego czystych składników w określonej temperaturze i ciśnieniu. Parametr ten stanowi kluczowy wskaźnik stabilności fazowej – im niższa wartość ΔG^{mix} , tym większa termodynamiczna skłonność do samorzutnego tworzenia się stabilnego stopu. W celu obliczenia tego współczynnika należy posłużyć się następującymi wzorami (2-4) [136]:

$$\Delta H_k^{mix} = 4\Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j, \quad (2)$$

$$\Delta H^{mix} = \sum_{k=1}^N \Delta H_k^{mix}, \quad (3)$$

$$\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T\Delta S^{conf}, \quad (4)$$

gdzie: H_{ij}^{mix} jest to entalpia mieszania między i -tym a j -tym pierwiastkiem chemicznym dla składu równoatomowego w układzie dwuskładnikowym, c_i oraz c_j są to molowe udziały i -tego oraz j -tego pierwiastka, k jest to liczba par atomowych, N jest to liczba różnych par atomowych ij , ΔS^{conf} jest to entropia konfiguracyjna obliczona ze wzoru (1), a T jest to średnia temperatura odlewania stopu ze stanu ciekłego.

Analogicznie do poprzedniego parametru wyznaczyć można swobodną energię Gibbsa tworzenia się fazy amorficznej (ΔG^{amorph}), która opisuje czy i w jakich warunkach powstanie struktury amorficznej jest korzystne energetycznie, czyli spontaniczne (im mniejsza wartość tym większa skłonność do powstania fazy amorficznej). Można obliczyć ją przy pomocy poniższych wzorów [136]:

$$\Delta H_k^{amorph} = 4\Delta H_{ij}^{amorph} c_i c_j, \quad (5)$$

$$\Delta H^{amorph} = \sum_{k=1}^N \Delta H_k^{amorph}, \quad (6)$$

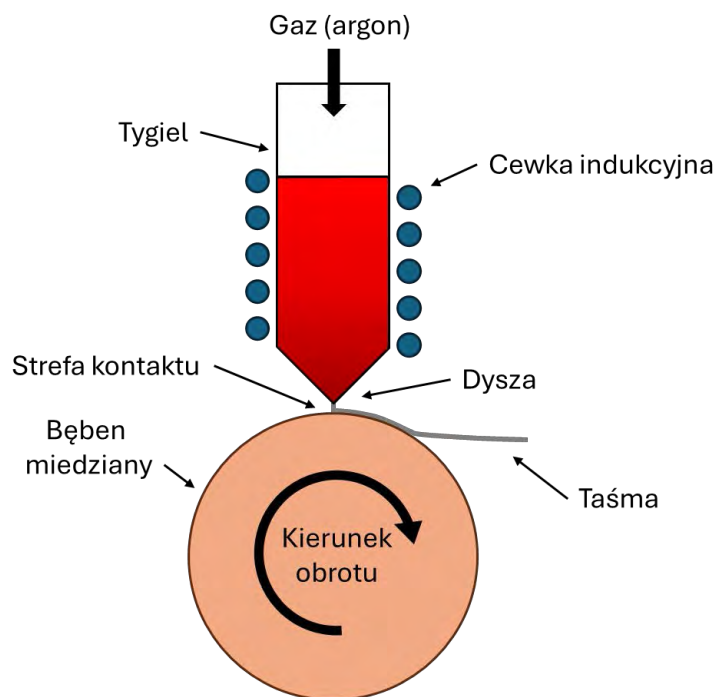
$$\Delta G^{amorph} = \Delta H^{amorph} - T\Delta S^{conf}, \quad (7)$$

gdzie: H_{ij}^{amorph} jest to entalpia stopu amorficznego obliczonego na podstawie modelu Miedemy [137], c_i oraz c_j są to molowe udziały i -tego oraz j -tego pierwiastka, k jest to liczba par atomowych, N jest to liczba różnych par atomowych ij , ΔS^{conf} jest to entropia konfiguracyjna obliczona ze wzoru (1), a T jest to średnia temperatura odlewania stopu ze stanu ciekłego.

4.2.2. Otrzymywanie amorficznych taśm metalicznych

Najpowszechniejszymi metodami wytwarzania stopów amorficznych na bazie Fe są metody szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego (proces witrifikacji), w których to ciekły stop jest chłodzony z dużą szybkością (powyżej 10^6 °C/s) [138]. Zaliczyć do nich można takie techniki jak „melt-spinning” [139–141], formowanie natryskowe [142] czy atomizacja gazowa [143]. Ze względu na powtarzalność oraz możliwość przeskalowania produkcji, pierwsza z wymienionych metod jest najczęściej używana i została wykorzystana do otrzymywania materiałów w ramach tej pracy.

Proces „melt-spinning” umożliwia otrzymywanie amorficznych materiałów na bazie Fe dla których konieczne jest uzyskanie R_c w zakresie $10^5 - 10^7$ °C/s [144]. Materiał przeznaczony do wytopu umieszczany jest w tyglu odlewniczym (najczęściej kwarcowym), gdzie poprzez zastosowanie grzania indukcyjnego w atmosferze ochronnej, zostaje stopiony. Ciekły metal pod wpływem nadciśnienia zadanego w tyglu kwarcowym nad ciekłym metalem zostaje wypchany przez dysze (uformowaną szczelinę o odpowiednich wymiarach) na powierzchnie wirującego chłodzonego bębna miedzianego. Ciekły stop w kontakcie z obracającym się bębniem ulega natychmiastowemu przechłodzeniu z szybkością umożliwiającą uniknięcie zajścia procesu krystalizacji. W wyniku szybkiego chłodzenia materiał krzepnie w postaci ciągłych taśm (najczęściej o grubości 15–30 μm). Na wymiary oraz stan amorficzny otrzymanej taśmy istotny wpływ ma: prędkość obrotowa bębna, temperatura ciekłego stopu, wartość nadciśnienia, a także kształt i rozmiar szczeliny dyszy oraz jej odległość od bębna [145]. Na rysunku 5 umieszczono uproszczony schemat procesu „melt spinning”.



Rysunek 5. Schemat procesu „melt-spinning” (opracowanie własne na podstawie [145]).

Szybkość chłodzenia jest określana głównie przez prędkość obrotową bębna (ciśnienie wypychające jak i temperatura ciekłego stopu wpływa na nią w mniejszym stopniu). Gdy prędkość obrotowa spada, grubość taśmy wzrasta, co prowadzi do mniejszej szybkości chłodzenia [146]. Temperatura ciekłego stopu wpływa na lepkość, a ta bezpośrednio na grubość taśmy (im wyższa temperatura to tym bardziej lejący stop i cieńsza taśma). Badania wskazują, że dla wyższych temperatur odlew taśma posiada bardziej jednorodną grubość na całej swojej długości [147]. Jednakże, zbyt wysoka temperatura ciekłego stopu może skutkować zmniejszeniem powierzchni styku między stopem a bębniem, co prowadzi do zwiększonej chropowatości taśmy [148]. Zwiększenie ciśnienia wypychającego, prowadzi do mniejszego kąta styku między taśmą a powierzchnią bębna, co skutkuje lepszymi warunkami chłodzenia. Z drugiej strony grubość taśmy wzrasta pod wpływem ciśnienia wypychającego, co prowadzi do niższych szybkości chłodzenia [149]. W procesie „melt-spinning” wykorzystywane są dysze o dwóch kształtach: okrągłej umieszczonej kilka milimetrów nad bębniem, umożliwiającej otrzymanie taśmy o kilku milimetrach szerokości oraz prostokątnej z bardzo małą odległością szczeliny (< 1 mm), dzięki której możliwe jest otrzymanie taśmy o szerokości kilkudziesięciu centymetrów. Podczas odlewu ciekły stop jest ograniczony krawędziami dyszy i powierzchnią bębna. Badania wskazują, że mniejsza odległość między

dyszą a bębniem prowadzi do uzyskania lepszej jakości powierzchni taśmy i mniejszej chropowatość obu stron taśmy [150].

4.2.3. Obróbka cieplna i proces krystalizacji

Materiał w stanie amorficznym ma wyższą energię wewnętrzną niż odpowiadający mu materiał o strukturze krystalicznej. Faza amorficzna jest mniej stabilna energetycznie (jest w tzw. stanie metastabilnym) i dąży do obniżenia tej energii. Pod wpływem czynników zewnętrznych, takich jak temperatura lub ciśnienie, materiał amorficzny może ulec z czasem krystalizacji [151]. W przypadku izotermicznej obróbki cieplnej proces krystalizacji jest zależny w głównej mierze od składu chemicznego, temperatury oraz czasu wygrzewania.

Podczas obróbki cieplnej w temperaturach poniżej temperatury krystalizacji, zaobserwować można proces relaksacji. Zgodnie z klasyfikacją Egamięgo istnieją dwie główne grupy procesów relaksacji szkła metalicznego. Pierwsza grupa, relaksacja strukturalna, wykazuje nieodwracalne przemiany relaksacyjne, które obejmują zmiany objętości, gęstości, dyfuzyjności i/lub lepkości. Zachodzą one blisko lub powyżej temperatury T_g . Druga grupa, nazywana odwracalnymi zjawiskami relaksacji, obejmuje relaksację w zakresie sprężystości, temperatury Curie, anizotropii magnetycznej czy oporu cieplnego. Odwracalne zjawiska relaksacji charakteryzują się nasyceniem zmian po długotrwałej obróbce cieplnej, wskazującym na osiągnięcie stanu quasi-równowagowego (jest on nadal metastabilny względem globalnego stanu stabilnego – struktury krystalicznej). Zjawiska relaksacyjne zwykle zależą od temperatury obróbki cieplnej i wraz z jej zmianą układ może przechodzić z jednego stanu równowagi w drugi. Różnice między tymi procesami relaksacyjnymi są często trudne do zdefiniowania. W szklach metalicznych o niskiej stabilności termicznej fazy amorficznej proces relaksacji może zostać przerwany przez proces krystalizacji [152]. Badania Egamięgo dla magnetycznego stopu $Fe_{27}Ni_{53}P_{14}B_6$ wykazały, że proces uporządkowania bliskiego zasięgu i dyfuzji bliskozasięgowej zachodzi w temperaturze powyżej $100^\circ C$. Następnie, w wyniku relaksacji, materiał przechodzi do stanu równowagi, przy czym czas osiągnięcia tego stanu zależy od temperatury obróbki cieplnej – im wyższa temperatura, tym proces przebiega szybciej [153]. W pracy Alvesa oraz Perrona, dotyczącej procesu relaksacji izotermicznej amorficznych materiałów z grupy Fe-Si-B, pokazano, że w niskich temperaturach (poniżej $200^\circ C$) dochodzi do reorientacji par atomowych w wyniku dyfuzji defektów międzywęzłowych. Skutkuje to stabilizacją struktury domenowej wynikającej z powstania lokalnej indukowanej

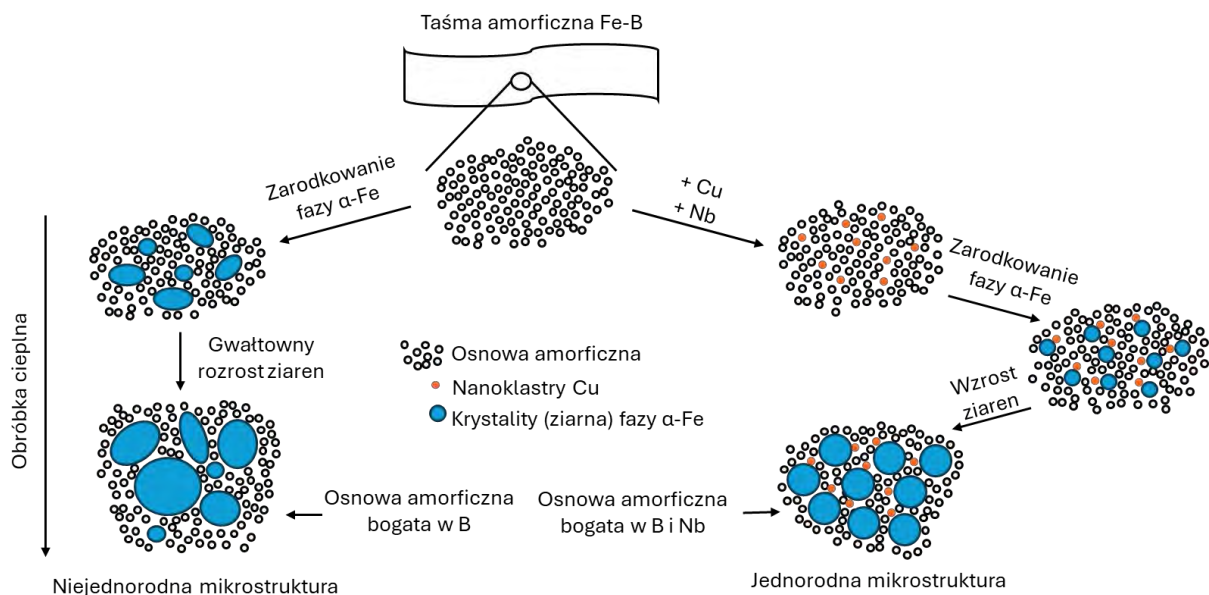
anizotropii. W wyższych temperaturach (powyżej 200°C) dochodzi do relaksacji strukturalnej i reorganizacji struktury atomowej i magnetycznej, co w konsekwencji wpływa na ruch ścian domen magnetycznych [154]. Warto zaznaczyć, że obróbka cieplna nawet w niskich temperaturach (znacznie poniżej T_{x1}) doprowadza do relaksacji naprężeń wprowadzonych przez proces wytwarzania materiału (odlewanie taśmy), poprzez redukcję anizotropii układu [155].

Po dostarczeniu wystarczającej energii do układu dochodzi do procesu dewitryfikacji, który można podzielić na 3 kategorie ze względu na skład chemiczny stopu oraz końcowy skład fazowy:

- krystalizacja polimorficzna – faza amorficzna krystalizuje w jedną, termodynamicznie stabilną fazę krystaliczną o identycznym składzie chemicznym [156],
- krystalizacja eutektyczna – faza amorficzna krystalizuje na dwie fazy krystaliczne jednocześnie o takim samym składzie chemicznym jak osnowa amorficzna, zachodzi ona głównie w zakresie stężeń wokół punktu eutektycznego [156],
- krystalizacja pierwotna – proces dewitryfikacji fazy amorficznej zachodzi wieloetapowo, co skutkuje powstaniem faz krystalicznych o różnym składzie chemicznym, które osadzone są w matrycy amorficznej; w pierwszym etapie tworzy się gradient stężeń pomiędzy powstającymi krystalitami i matrycą amorficzną, aż do utworzenia się równowagi metastabilnej; w drugim etapie pozostała faza amorficzna krystalizuje poprzez mechanizm krystalizacji polimorficznej lub eutektycznej [156,157].

Proces krystalizacji pierwotnej jest charakterystyczny dla amorficznych stopów na bazie Fe i dzięki odpowiedniej kontroli procesu obróbki możliwe jest wytworzenie jednofazowej struktury nanokrystalicznej osadzonej w osnowie amorficznej [156,157]. Po przekroczeniu temperatury początku krystalizacji (T_x), rozpoczyna się proces nukleacji, w wyniku, którego pojawiają się pierwsze zarodki faz krystalicznych. W niezmodyfikowanych układach dwuskładnikowych Fe–B proces ma charakter jednoczesnego zarodkowania i wzrostu krystalitów fazy α -Fe (bcc). Zarodki tworzą się w całej objętości materiału. Wzrost ich jest procesem dyfuzyjnym i zachodzi przez przemieszczanie się atomów Fe w kierunku zarodków.

W trakcie zarodkowania fazy α -Fe atomy pierwiastków o niskiej rozpuszczalności w sieci krystalicznej bcc są odrzucane do otaczającej osnowy amorficznej, co może prowadzić do ich lokalnej koncentracji. Krystality fazy α -Fe wzrastają kosztem otaczającej jej osnowy amorficznej, a po zakończeniu krystalizacji materiał traci swoją jednorodność strukturalną. Pojawia się mikrostruktura z granicami ziaren i segregacją atomów boru. W zależności od zawartości B w stopie, może wystąpić proces krystalizacji eutektycznej, w którym faza α -Fe oraz fazy o strukturze typu Fe_3B , Fe_2B , Fe_{23}B tworzą się jednocześnie. Proces ten może zostać istotnie zmodyfikowany przez obecność dodatków stopowych np. Cu, który tworzy nanoklastry, będącymi miejscami nukleacji zarodków fazy α -Fe (bcc). Sprzyja to utworzeniu się jednorodnej struktury nanokrystalicznej. Poglądowy proces krystalizacji przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Przykładowy proces krystalizacji dla amorficznych taśm na bazie Fe-B oraz Fe-Cu-Nb-B (opracowanie własne na podstawie [158]).

4.2.4. Korelacja struktury krystalicznej i właściwości magnetycznych

W porównaniu do powszechnie stosowanych krystalicznych materiałów magnetycznie miękkich (jak stal krzemowa), stopy amorficzne i nanokrystaliczne na bazie Fe wykazują znacznie lepsze właściwości magnetycznie miękkie (mniejsze wartości H_c , P_s). Kluczem do zrozumienia omawianych właściwości jest zależność struktury krystalicznej i anizotropii magnetycznej. Anizotropia magnetyczna to zjawisko polegające na tym, że materiał wykazuje różne właściwości magnetyczne w zależności od kierunku działania pola magnetycznego.

Oznacza to, że istnieją w nim określone kierunki, w których proces magnesowania przebiega łatwiej oraz takie, w których jest on utrudniony. Wartość anizotropii magnetycznej można kontrolować poprzez zmianę składu chemicznego materiału, a także zmianę struktury krystalicznej. Wraz ze wzrostem wartości anizotropii magnetycznej wartość H_c materiału wzrasta, a początkowa przenikalność magnetyczna maleje. Zatem podstawowymi warunkami dobrych właściwości magnetycznie miękkich jest na ogół niska anizotropia rzędu zaledwie kilku J/m^3 , ponieważ rozkład kątowy osi anizotropii ostatecznie wpływa na kształt pętli histerezy magnetycznej. Na wartość ogólnej anizotropii wpływa odpowiednio: anizotropia magnetokrystaliczna, anizotropia magnetoelastyczna, anizotropia kształtu i powierzchni, anizotropia oddziaływań wymiennych oraz anizotropia indukowana polem magnetycznym [64].

Zależność pomiędzy wartością H_c , a strukturą krystaliczną dla materiałów amorficznych oraz nanokrystalicznych (do 100 nm) przedstawił Herzer w swoim modelu, zgodnie z poniższym wzorem [64]:

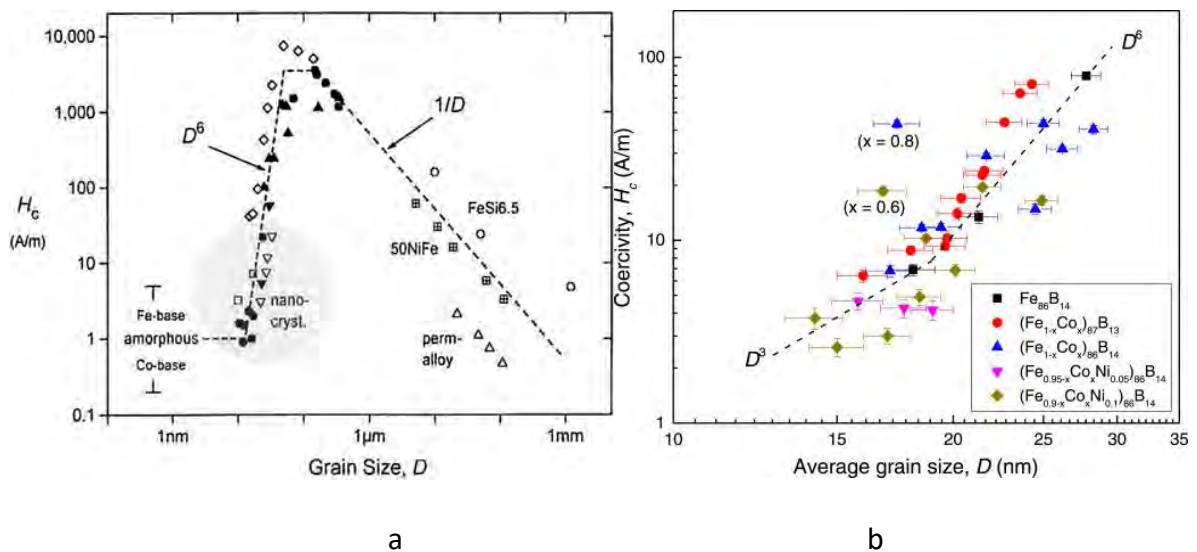
$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} = p_c \frac{v_{cr}^2 D^6 K_1^4}{J_s A^3}, \quad (8)$$

gdzie: p_c jest to współczynnik zależny od mikrostruktury, $\langle K \rangle$ jest to efektywna (uśredniona) anizotropia magnetyczna, J_s jest to średnia indukcja przy nasyceniu, v_{cr} jest to objętościowy udział ziaren krystalicznych, D jest to średnica ziaren, K_1 jest to stała anizotropii magnetokrystalicznej ziaren, A jest to stała sztywności wymiany.

Zgodnie z powyższym modelem na wartość H_c największy wpływ ma rozmiar ziaren. Jeśli rozmiar ziarna D jest znacznie mniejszy niż grubość ściany domeny magnetycznej, określanej najczęściej przez długość korelacji wymiany magnetycznej (dla stopów na bazie Fe wynosi 20 - 40 nm), to anizotropia magnetokrystaliczna K_1 poszczególnych ziaren uśrednia się statystycznie do bardzo małej wartości. Model ten nie bierze pod uwagę innych rodzajów anizotropii. W celu ich uwzględnienia należy rozważyć zastosowanie rozwiniętego modelu RAM (z ang. Random Anisotropy Model) [159,160].

Rysunek 7a. przedstawia diagram wartości H_c w funkcji średnicy ziarna D . Dla niewielkich rozmiarów ziaren (poniżej 100 nm) wartość H_c wzrasta wraz z D , zgodnie z zależnością $H_c \sim D^6$. Optymalne właściwości magnetyczne wykazują stopy, w których ziarna ferromagnetyczne mają średnicę w zakresie 5 – 20 nm (w zależności od składu chemicznego) [161,162]. Co istotne,

zależność $H_c \sim D^6$ jest zachowana jedynie w przypadku, gdy anizotropia indukowana polem magnetycznym jest pomijalna. W sytuacji, gdy jej udział staje się porównywalny z uśrednioną wartością K_1 — co występuje w przypadku bardzo małych ziaren i/lub w obecności pierwiastków wzmacniających anizotropię (np. Co) — zależność zmienia się na $H_c \sim D^3$ [3]. Badania Li oraz Parsonsa wskazują, że wartości $H_c(D)$ dla nanokrystalicznych materiałów Fe(Co,Ni)-B można dobrze dopasować zależnością $\sim D^6$ i $\sim D^3$, z punktem zmiany tych zależności w pobliżu $D = 19$ nm, co można zaobserwować na rysunku 7b [70,73].



Rysunek 7. Diagram wartości H_c materiału w funkcji D (Przedruk z [64] © 2025 za zgodą Elsevier) (a) oraz zależność między D i H_c dla stopów nanokrystalicznych na bazie Fe-B (Przedruk z [70] © 2025 za zgodą Elsevier) (b).

Indukcja nasycenia (B_s) materiału zależy od struktury krystalicznej materiału, a głównie od procentowego udziału objętościowego poszczególnych faz w materiale. Warto zaznaczyć, że wartość B_s fazy α -Fe jest wyższa niż B_s struktury amorficznej stopu Fe-B [163]. Wartość B_s , w materiałach Fe-B, można wyrazić jako [67]:

$$B_s = \frac{B_{s\alpha-Fe} \cdot V_{s\alpha-Fe}}{100} + \frac{B_{sa} \cdot V_{sa}}{100} + \dots, \quad (9)$$

gdzie: $B_{s\alpha-Fe}$ jest to B_s fazy $\alpha - Fe$, B_{sa} jest to B_s fazy amorficznej, $V_{s\alpha-Fe}$ jest to % objętość fazy $\alpha - Fe$, a V_{sa} jest to % objętość fazy amorficznej.

4.4.5. Korelacja struktury krystalicznej i właściwości elektrochemicznych i katalitycznych

Struktura krystaliczna ma wpływ na właściwości elektrochemiczne materiału (oraz tym samym na właściwości katalityczne w reakcjach Fentona i procesie foto-Fentona). Efekt obróbki cieplnej szkieł metalicznych na bazie Fe możemy rozważyć w dwóch kategoriach: pozytywny - redukcje naprężeń wewnętrznych, wzrost hydrofobowości indukowanej przez nanostrukturę, a także stabilizację warstwy ochronnej oraz negatywny – związany z oddziaływaniem między fazą krystaliczną i amorficzną, zdestabilizowaniem składu chemicznego matrycy amorficznej i wzrostem podatności na korozję galwaniczną. Podczas krystalizacji tworzą się objętości bogate bądź uboższe w określone pierwiastki, co sprzyja tworzeniu się lokalnych ogniw korozji [164,165].

Tang w swoich badaniach nad właściwościami katalitycznymi materiałów Fe-B wykazał, że wydajność procesu degradacji barwnika „direct blue six” z wykorzystaniem jako katalizatora amorficznego stopu $Fe_{84}B_{16}$ jest odpowiednio 89 oraz 1,8 razy wyższa niż w przypadku komercyjnych proszków Fe oraz krystalicznego stopu $Fe_{84}B_{16}$ [60]. Z kolei Wang uzyskał przeciwne wyniki badań dla stopu $Fe_{82,65}Si_4B_{12}Cu_{1,35}$, wskazując na przewagę stosowania stopów nanokrystalicznych nad amorficznymi w procesach degradacji barwnika „direct blue 2”. W jego badaniach czas procesu degradacji przy użyciu stopu $Fe_{82,65}Si_4B_{12}Cu_{1,35}$ o strukturze nanokrystalicznej jako katalizatora procesu, był o 28 minut krótszy niż dla tego samego stopu w stanie amorficznym [45].

4.3. Metody badań taśm na bazie żelaza

Współczesna inżynieria materiałowa dysponuje szerokim wachlarzem nowoczesnych metod badawczych, które umożliwiają wszechstronną i precyzyjną charakterystykę materiałów zarówno pod względem ich struktury krystalicznej, jak i właściwości fizykochemicznych. W tym podrozdziale przedstawione zostały metody charakteryzacji amorficznych i nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich na bazie Fe, skupiając się głównie na metodach wykorzystanych w publikacjach dołączonych do niniejszego przewodnika.

4.3.1. Metody badań struktury krystalicznej oraz składu fazowego

Badania struktury krystalicznej, w tym te umożliwiające identyfikację składu fazowego, wykorzystywane są na każdym etapie optymalizacji właściwości materiału. Badania te są realizowane poprzez techniki pomiarowe polegające na zjawisku dyfrakcji (promieniowania X, neutronów, elektronów), techniki spektroskopowe (spektroskopia Mössbauera, spektroskopia dyspersji energii EDS/EDX, spektroskopia fotoelektronów promieniowania X, spektroskopia Ramana), a także obserwacje struktury, mikro- i nanostruktury przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej oraz optycznej [166,167].

Najpopularniejszą metodą badań amorficznych oraz nanokrystalicznych materiałów na bazie Fe, jest szerokokątowa dyfrakcja promieniowania X. Badanie to umożliwia identyfikację faz krystalicznych, określenie parametrów sieci krystalicznej, stopnia krystaliczności oraz oszacowanie wielkości kryształitów. W publikacjach niniejszej rozprawy doktorskiej metoda ta wykorzystana została do potwierdzenia amorficzności stopów w stanie po odlaniu, a także do określenia składu fazowego materiałów po obróbce cieplnej. Metoda ta oparta jest na zjawisku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (promieniowania X) na płaszczyznach sieci krystalicznej, co opisuje równanie Bragga (10) [168,169]:

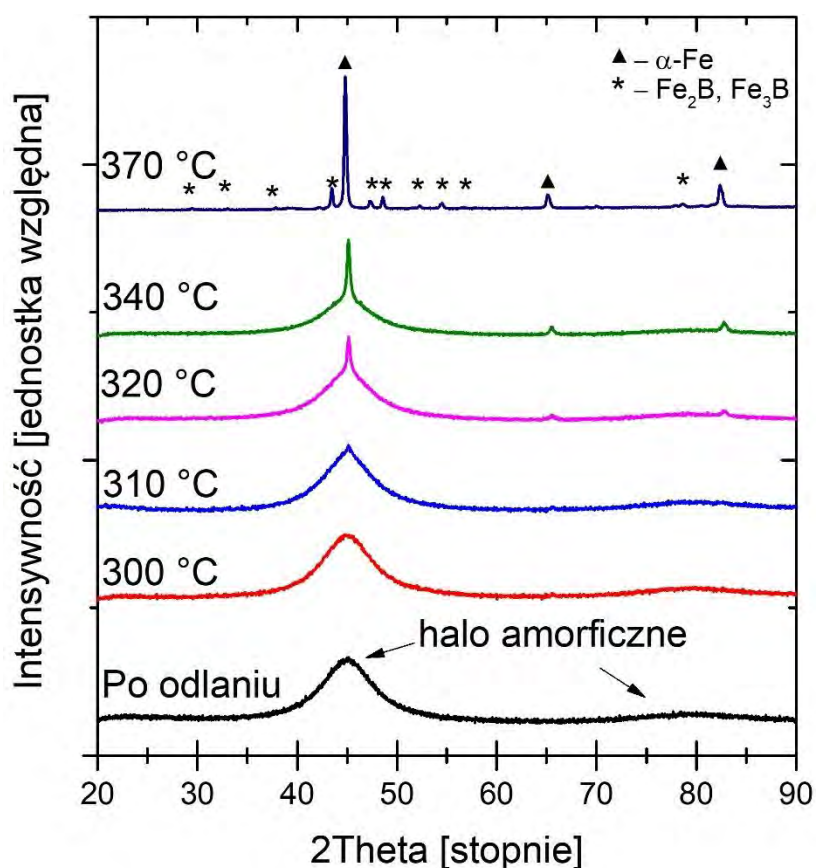
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (10)$$

gdzie: n jest to rząd ugięcia fali, λ jest to długość fali promieniowania padającego na materiał, d_{hkl} jest to odległość międzypłaszczyznowa, a θ jest to kąt, pod którym dochodzi do dyfrakcji promieniowania na płaszczyznach sieci krystalicznej badanego materiału.

Pomiar wykonywany jest poprzez skierowanie wiązki promieniowania o określonej długości λ na próbkę. Zjawisko dyfrakcji promieniowania X zachodzi na chmurze elektronów

atomów materiału. W tym samym czasie detektor rejestruje natężenie rozproszonej fali promieniowania w funkcji podwojonego kąta rozpraszania 2θ , co przedstawiane jest w formie natężenia dyfrakcji promieniowania X (nazywanego także często „dyfraktogramem”). Dla określonych wartości kątów w skali 2θ , dla których spełnione jest prawo Bragga, dochodzi do wzmocnienia interferencyjnego (gdy droga wiązki ugiętej jaką pokonuje względem pierwotnej jest równa całkowitej wielokrotności długości fali), co przedstawiane jest jako zbiór maksimów natężenia promieniowania X. Poprzez porównywanie zmierzonego natężenia dyfrakcji promieniowania X z danymi baz krystalograficznych (ICDD PDF czy COD) możliwa jest identyfikacja faz krystalicznych obecnych w próbce.

Materiały otrzymane metodą „melt-spining” otrzymuje się najczęściej w stanie amorficznym. Następnie poprzez obróbkę cieplną dochodzi do procesu krystalizacji fazy α -Fe oraz faz Fe-B w materiale. Przykład dyfraktogramu rentgenowskiego stopu $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ w stanie po odlaniu oraz po obróbce cieplnej w różnych temperaturach przedstawia rysunek 8. W przypadku materiałów amorficznych, których struktura atomowa nie posiada dalekozasięgowego uporządkowania, brak jest periodyczności sieci krystalicznej koniecznej do spełnienia warunku Bragga. W rezultacie, zamiast ostrych natężeń dyfrakcji promieniowania X obserwuje się szerokie, rozmyte maksima – tzw. „hala amorficzne”. W przypadku materiałów nanokrystalicznych, których struktura składa się z bardzo drobnych krystalitów (o rozmiarze zazwyczaj poniżej 100 nm) na dyfraktogramie obserwuje się obecność szerokich, ale wyraźnie zdefiniowanych maksimów dyfrakcyjnych. Na podstawie szerokości połówkowej tych maksimów możliwe jest wyznaczenie średniej wielkości krystalitów [170].



Rysunek 8. Natężenie dyfrakcyjne promieniowania X dla taśm $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ w stanie po odlaniu oraz po obróbce cieplnej przeprowadzonej w różnej temperaturze (opracowanie własne).

Kolejną metodą dyfrakcyjną, która została wykorzystana w pracach przedstawionych w przewodniku jest dyfrakcja neutronów (ang. *neutron diffraction*). Polega ona na rozpraszaniu wiązki neutronów przez jądra atomowe próbki. Neutrony wykorzystywane w badaniu uzyskiwane są w reaktorach jądrowych lub źródłach spalacyjnych, a następnie kierowane na próbkę za pomocą układów kolimacyjnych i monochromatorów, w celu uzyskania odpowiedniej długości fali. W badaniu tym wykorzystuje się falową naturę neutronów. Detektor rejestruje neutrony rozproszone jako natężenia dyfrakcji neutronów, z występującymi zgodnie z prawem Bragga (10) wzmocnieniami sygnału w postaci maksimów. Neutrony nie posiadają ładunku elektrycznego co umożliwia im wniknięcie do wnętrza atomu. Oddziaływanie neutronów z atomami materiału zachodzą poprzez dwa mechanizmy: oddziaływanie z jądrem atomu (jądra atomowe są dla padających neutronów lokalnymi ośrodkami rozpraszania) oraz oddziaływanie magnetyczne dipolowego momentu magnetycznego neutronu z momentami magnetycznymi atomów badanego materiału. Dzięki tym mechanizmom metoda ta jest szczególnie użyteczną do badania materiałów

zawierających lekkie pierwiastki (np. wodór, bor) oraz do precyzyjnego określania położenia atomów w sieci krystalicznej [171,172].

Do badań struktury krystalicznej w skali atomowej zaliczane są też metody obrazowania z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (z ang. Transmission Electron Microscopy). W technice tej, przez bardzo cienką próbkę (najczęściej o grubości < 100 nm) przeprowadzana jest wiązka wysokoenergetycznych elektronów (100 – 300 keV), generowanych przez działło elektronowe (np. LaB_6 , FEG). Elektrony oddziałują z próbką w sposób elastyczny i nieelastyczny, a następnie są rejestrowane i przekształcane w obraz. W zależności od konfiguracji kolumny mikroskopowej oraz rodzaju sygnału rejestrowanego przez detektory, możliwe są różne tryby pracy TEM, które stosuje się komplementarnie. Zaliczyć do nich można: obserwacje w jasnym polu (BF, z ang. Bright Field) i ciemnym polu (DF, z ang. Dark Field), dyfrakcję elektronów wybranego obszaru (SAED, z ang. Selected Area Electron Diffraction), wysokorozdzielcze obrazowanie (HRTEM, z ang. High Resolution Transmission Electron Microscopy) czy spektrometrię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS, z ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) [173].

Dwa pierwsze wymienione tryby, BF i DF, należą do głównych i najczęściej używanych metod obserwacji TEM. Oba tryby bazują na wyborze konkretnych elektronów przechodzących przez próbkę w celu uzyskania informacji o jej strukturze, w przypadku BF nierozproszonych elektronów z centralnej wiązki, a w przypadku DF elektronów rozproszonych pod określonym kątem. Tryby te umożliwiają obserwację morfologii i struktury krystalicznej materiału w rozdzielczości 0,2 – 0,3 nm oraz określenie orientacji krystalograficznej ziaren i lokalizacji wtrąceń lub zarodków krystalizacji w osnowie amorficznej. W niektórych mikroskopach (wyposażonych m.in. w korektor aberracji sferycznej) możliwe jest uzyskanie obrazów o jeszcze większej rozdzielczości wykorzystując tryb pracy HRTEM. Umożliwia on uzyskanie obrazów w rozdzielczości 0,1 nm lub lepszej. W tym trybie obraz jest efektem interferencji fali wiązki elektronów przechodzących przez różne fragmenty próbki, przez to jest on projekcją periodycznych płaszczyzn sieci krystalicznej, zawierająca zarówno informacje o strukturze, jak i lokalnych defektach. [173].

Obserwacje TEM są często wspierane technikami dyfrakcyjnymi – SAED. Technika ta umożliwia rejestrację obrazów dyfrakcyjnych z wybranego obszaru próbki (zwykle 0,5 – 2,0 μm) oraz identyfikację faz krystalicznych i odpowiadających im refleksów. Do utworzenia

strat energii związanych z odrzutem atomu. Technika ta umożliwia dokładną analizę oddziaływań jądrowych w otoczeniu lokalnym atomu sondy, najczęściej izotopu ^{57}Fe . W tym badaniu źródło promieniowania gamma emituje fotony gamma o ściśle określonej energii, które padają na badaną próbkę zawierającą jądra tego samego izotopu. Aby doszło do rezonansowego pochłonięcia promieniowania gamma, energia emitowanego fotonu musi dokładnie odpowiadać różnicy poziomów energetycznych jądra w próbce. W tym celu wykorzystuje się efekt przesunięcia Dopplera. Na podstawie natężenia promieniowania gamma przechodzącego przez próbkę w funkcji prędkości źródła powstaje widmo Mössbauera. W zależności od lokalnego otoczenia atomowego jądra, na widmie możliwe jest zaobserwowanie 3 rodzajów oddziaływań (tzw. oddziaływań nadsubtelnych): monopolowych oddziaływań pomiędzy ładunkiem powłoki elektronowej z niepunktowym ładunkiem jądra atomowego, skutkujące pojawieniem się singletu (pojedynczej linii); kwadrupolowe oddziaływanie pomiędzy momentem kwadrupolowym jądra a gradientem pola elektrycznego generowanym przez niesymetryczne otoczenie elektronowe, które prowadzi do powstania dubletu kwadrupolowego (dwóch linii) oraz oddziaływanie magnetyczne pomiędzy momentem magnetycznym jądra a lokalnym polem magnetycznym w obszarze jądra, objawiające się jako sextet (sześć linii). Wartości parametrów składowych widma dostarczają informacji o m.in. stanach walencyjnych i rodzaju wiązań chemicznych; symetrii otoczenia elektronowego; obecności naprężeń, deformacji sieci oraz zaburzeń w otoczeniu atomowym, a także wartości lokalnych pól magnetycznych i właściwości magnetycznych analizowanego materiału [175,176].

4.3.2. Analiza termiczna materiałów amorficznych

Jedną z kluczowych grup badań materiałów na bazie Fe jest analiza termiczna. Badania te umożliwiają określenie stabilności termicznej (stabilności fazy amorficznej oraz fazy $\alpha\text{-Fe}$) oraz charakterystycznych temperatur przemian fazowych w materiale. W niniejszej dysertacji wykorzystano dwie najczęściej stosowane techniki: różnicową kalorymetrię skaningową DSC oraz różnicową analizę termiczną DTA. Obie metody polegają na pomiarze oddanej lub pobranej energii w postaci ciepła w trakcie przemian zachodzących w próbce podczas kontrolowanego nieizotermicznego procesu (o określonej szybkości) nagrzewania lub chłodzenia albo wygrzewania izotermicznego [177].

DTA to technika rejestrująca różnicę temperatury w próbce względem materiału odniesienia (zazwyczaj pustego tygielka) podczas nieizotermicznego lub izotermicznego procesu nagrzewania/chłodzenia. Gdy w próbce zachodzi przemiana egzotermiczna lub endotermiczna, wymiana energii cieplnej z otoczeniem ulega zmianie i powoduje różnicę między temperaturą próbki, a materiałem odniesienia. Badanie to pozwala na określenie charakterystycznych temperatur przemian, jednakże bez możliwości pomiaru ich entalpii. W związku z tym technika ta była wykorzystywana w pracy głównie do określenia temperatur solidus-likwidus stopów wstępnych.

DSC jest bliźniaczą do DTA metodą badawczą, jednakże charakteryzuje się większą czułością oraz umożliwia obliczenie entalpii zarejestrowanej przemiany. Pomiar przebiega podobnie jak w przypadku DTA, lecz w przypadku DSC mierzoną wartością jest różnica szybkości przepływu ciepła między próbką a materiałem odniesienia. Umożliwia to dokładne określenie charakterystycznych temperatur jak: temperatura zeszklenia (T_g), temperatura początku krystalizacji (T_x), temperatura maksymalnej szybkości przemiany, w której materiał pochłania lub wydziela najwięcej ciepła w jednostce czasu (T_p), a także entalpia przemiany (ΔH) [178]. Dla amorficznych taśm Fe-B możliwe jest najczęściej zidentyfikowanie dwóch charakterystycznych przemian na sygnale DSC. Pierwsza odpowiada krystalizacji fazy α -Fe, druga jest związana z krystalizacją fazy lub faz Fe-B (np. Fe_2B , Fe_3B)

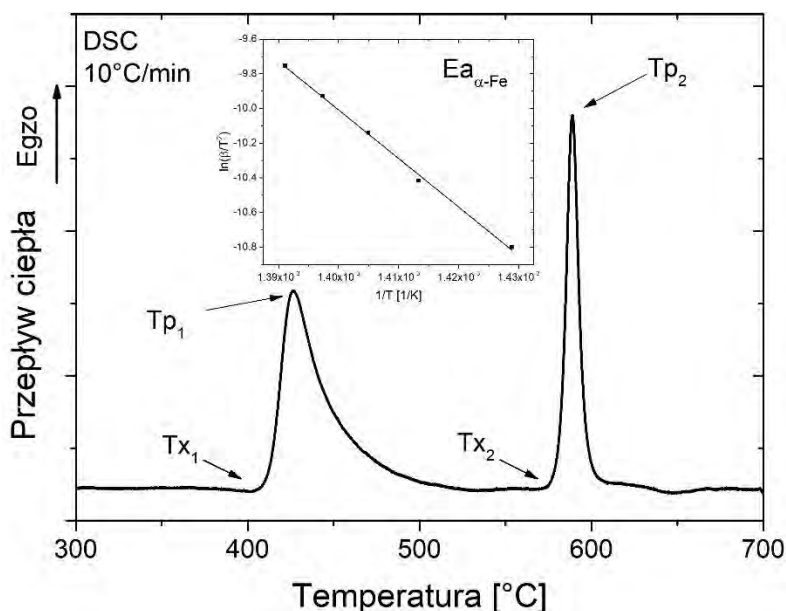
W celu przeprowadzenia badania procesu krystalizacji materiałów w pracach wykonano pomiary oraz analizy dla izotermicznych i nieizotermicznych procesów wygrzewania.

Jednym z głównych parametrów, które można wyznaczyć na podstawie nieizotermicznych badań DSC jest energia aktywacji (E_a) procesu krystalizacji metodą Kissingera [179]. Można ją obliczyć według wzoru:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_1, \quad (11)$$

gdzie: β jest to szybkość grzania, E_a jest to energia aktywacji procesu, R jest to stała gazowa, T_p jest to temperatura w Kelwinach odpowiadająca maksymalnej szybkości procesu krystalizacji, a C_1 jest to stała. Wartość E_a jest uzyskiwana z nachylenia liniowo dopasowanych krzywych $\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $1/T_p$.

Uzyskana w ten sposób wartość E_a odpowiada minimalnej ilości energii, którą należy dostarczyć, by proces krystalizacji mógł się rozpocząć [180]. Energia aktywacji wyprowadzona z modelu Kissingera jest uśrednioną wartością energii. Oznacza to, że uwzględnia ona zarówno proces nukleacji, jak i wzrostu kryształitów. Przykładowy pomiar DSC wraz z wykresem $\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ dla amorficznej taśmy $\text{Fe}_{77,3}\text{Co}_5\text{Nb}_3\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 10. Wykres przepływu ciepła w funkcji temperatury dla amorficznej taśmy $\text{Fe}_{77,3}\text{Co}_5\text{Nb}_3\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ przeprowadzony dla szybkości grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ wraz z wykresem $\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ dla szybkości $10\text{-}30^\circ\text{C}/\text{min}$ wymaganych do obliczeń E_a procesu krystalizacji fazy $\alpha\text{-Fe}$ (opracowanie własne).

W celu określenia zmian energii aktywacji podczas procesu krystalizacji należy zastosować metodę Ozawy-Flynn-Walla (OFW) [181,182]. Metoda ta umożliwia wyznaczenie E_a dla różnych etapów przemiany, co jest w szczególności istotne, gdy energia aktywacji zmienia się w trakcie krystalizacji. Wzór prezentuje się następująco:

$$\ln(\beta) = -\frac{1,052E_a}{RT_\alpha} + C_2, \quad (12)$$

gdzie: β jest to szybkość grzania, E_a jest to energia aktywacji odpowiadająca danemu stopniowi przemiany α , R jest to stała gazowa, T_α jest to temperatura przy danym stopniu przemiany, a C_2 jest to stała, niezależna od temperatury.

Kolejnym ważnym parametrem, który wykorzystywany jest w analizie procesów krystalizacji jest współczynnik Avramiego (n). Dla szkielek metalicznych współczynnik ten opisuje

mechanizm procesu krystalizacji z fazy amorficznej. Augis i Bennett w 1978 zaproponowali praktyczną metodę szacowania tego współczynnika dla określonej szybkości grzania na podstawie analizy przemiany egzotermicznej. Rozwinięty wzór łączący podejście Augis-Bennetta z analizą kinetyki dla procesów nieizotermicznych prezentuje się następująco [183]:

$$n = \frac{2,5}{FWHM} \cdot \frac{T_p^2}{\frac{E_a}{R}}, \quad (13)$$

gdzie: n jest to wykładnik Avramiego, $FWHM$ jest to szerokość połówkowa maksimum przepływu ciepła procesu krystalizacji, T_p jest to temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości procesu krystalizacji, E_a jest to energia aktywacji procesu, R jest to stała gazowa.

Na podstawie wartości tego współczynnika możliwe jest określenie sposobu zarodkowania (ciągłe lub natychmiastowe), w ilu wymiarach zachodzi wzrost krystalitów (1D – wzrost ciągły, 2D – wzrost powierzchniowy, 3D – wzrost objętościowy), i czy występują procesy temu towarzyszące jak hamowanie procesu krystalizacji poprzez wzajemne blokowanie się krystalitów [183].

Tak jak w przypadku badań procesów krystalizacji w warunkach nieizotermicznych, analizę kinetyki tego procesu można także przeprowadzić dla procesów zachodzących w warunkach izotermicznych. Wykonując pomiary kalorymetryczne (np. DSC) w warunkach izotermicznych, przemiany fazowe (jak krystalizacja) w materiale zachodzą przez określony czas. W rezultacie procentowa zawartość frakcji krystalicznej α jest wprost proporcjonalna do procentowej wartości pola powierzchni przepływu ciepła przemiany. Na podstawie tego można wyznaczyć zależność objętości fazy krystalicznej w materiale względem czasu. W celu interpretacji omawianych krzywych wykorzystywany jest model Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami-Evans (KJMAE), pozwalający wyznaczyć dwa parametry: k - stałą szybkości krystalizacji i n – współczynnik Avramiego (średni indeks opisujący mechanizm krystalizacji, tak jak dla przemian nieizotermicznych). Model prezentują następujące wzory (14-15) [184]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-k(t)^n], \quad (14)$$

$$\ln(-\ln[1 - \alpha(t)]) = \ln(k) + n \ln(t), \quad (15)$$

gdzie: α jest to określona ilość frakcji krystalicznej α odpowiadająca procentowej wartości powierzchni pola przepływu ciepła przemiany, k jest to stała szybkości krystalizacji, n jest to współczynnik Avramiego, t jest to czas.

Ze względu na to, że proces nukleacji oraz wzrostu krystalitów może zmieniać się w czasie, możliwe jest wyznaczenie lokalnego współczynnika Avramiego, zależnego od stopnia krystalizacji, według wzoru [185]:

$$n(\alpha) = \frac{\partial \ln(-\ln[1-\alpha])}{\partial \ln(t)}, \quad (16)$$

gdzie: α jest to określona ilość frakcji krystalicznej α odpowiadający procentowej wartości powierzchni pola przepływu ciepła przemiany, n jest to lokalny współczynnik Avramiego, t jest to czas.

Analogicznie do procesów nieizotermicznych, dla procesów izotermicznych możliwe jest także wyznaczenie lokalnej energii aktywacji w zależności od stopnia krystalizacji. Do opisu tego może zostać wykorzystany m.in. wzór Arrheniusa [186]:

$$t(\alpha) = t_o \exp \left[\frac{E_a(\alpha)}{RT} \right], \quad (17)$$

gdzie: $t(\alpha)$ jest to czas, w którym zarejestrowano określoną ilość frakcji krystalicznej α , t_o jest to stała czasowa, R jest to stała gazowa, T jest to temperatura pomiaru izotermicznego, $E_a(\alpha)$ jest to lokalna energia aktywacji przy określonej ilości frakcji krystalicznej. $E_a(\alpha)$ odczytywane jest z nachylenia wykresu $\ln[t(\alpha)]$ vs $1/T$.

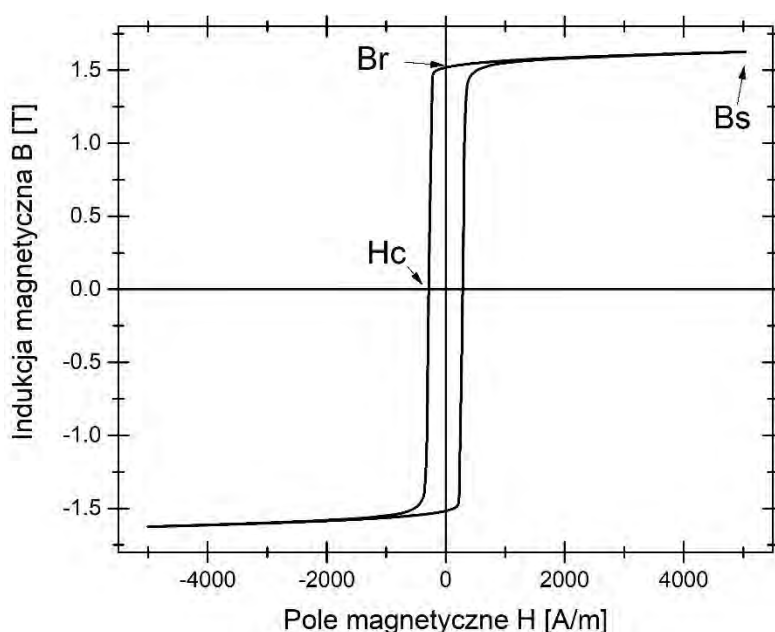
Dodatkowo, do kompleksowej charakteryzacji próbek wygrzewanych izotermicznie, przeprowadzono badania przy wykorzystaniu dynamicznej analizy mechanicznej DMA. Technika ta służy do pomiarów dynamiczno-mechanicznych właściwości materiałów w funkcji temperatury, częstotliwości i czasu, przy zastosowaniu oscylacyjnego (dynamicznego) naprężenia. Możliwe są pomiary w różnych trybach pracy, lecz dla próbek w postaci taśm najczęściej używanym trybem jest rozciąganie. Parametrami mierzonymi w trakcie pomiaru jest moduł magazynowania E' (moduł sprężystości, odzwierciedlający zdolność materiału do magazynowania energii odkształcenia sprężystego), moduł strat E'' (moduł lepkości, określa wartość energii traconej podczas odkształcania materiału), a także współczynnik strat $tg\delta = \frac{E''}{E'}$ (zapewnia wgląd w związek między reakcjami sprężystymi i lepкими) [187,188].

4.3.3. Badanie właściwości magnetycznych

Właściwości magnetyczne omawianych materiałów stanowią jeden z kluczowych czynników determinujących możliwości ich praktycznego zastosowania, szczególnie w obszarze energoelektroniki. Do badania tych właściwości wykorzystuje się, m.in.:

magnetometrię wibracyjną (VSM), pomiar pętli histerezy metodą statyczną (B–H loop tracer), magnetometrię SQUID, a także analizatory impedancji służące do badania właściwości magnetycznych (np. przenikalności magnetycznej) w szerokim zakresie częstotliwości [189].

W publikacjach załączonych do tego przewodnika główną metodą określenia właściwości magnetycznych materiałów był pomiar pętli histerezy magnetycznej, czyli zależności indukcji magnetycznej (B) od zadanego natężenia pola magnetycznego (H). Realizowany jest on poprzez cykliczne magnesowanie materiału. W przypadku pomiaru pętli histerezy metodą statyczną w pracach wykorzystano system Remacomp C-1200. W metodzie tej na próbkę w formie rdzenia toroidalnego (o określonej geometrii) nawija się dwie cewki: pierwotną - odpowiadającą za przepływ prądu i wygenerowania pola magnetycznego oraz wtórną - w której indukowane jest napięcie proporcjonalne do zmiennego strumienia magnetycznego. Następnie przez cewkę pierwotną przepuszcza się prąd zmienny o określonej częstotliwości, który poprzez cyklicznie zmieniające się natężenie pola H , doprowadza do magnetyzacji próbki w obu kierunkach pola. Zmiana strumienia magnetycznego wywołuje napięcie w cewce pomiarowej, co następnie jest rejestrowane w formie pętli histerezy jako zmiana B w funkcji H [189,190]. Przykład takiej pętli przedstawiono na rysunku 11 dla taśmy $\text{Fe}_{77,3}\text{Co}_5\text{Nb}_3\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ po obróbce cieplnej w temperaturze 400°C w czasie 20 minut.



Rysunek 11. Pętla histerezy magnetycznej dla taśmy $\text{Fe}_{77,3}\text{Co}_5\text{Nb}_3\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ po obróbce cieplnej w temperaturze 400°C i czasie 20 minut (opracowanie własne).

Zarejestrowana pętla histerezy odzwierciedla odpowiedź materiału na zmianę pola magnetycznego. Analizując pętle histerezy można wyznaczyć charakterystyczne parametry jak: indukcję nasycenia B_s , remanencję B_r czy natężenie pola koercji H_c . Dodatkowo, dla określonych parametrów pomiaru (indukcji magnetycznej oraz częstotliwości pola), można wyznaczyć straty mocy w rdzeniu P_s . Na podstawie zmierzonej wartości H_c możliwe jest określenie czy materiał jest magnetycznie miękki ($H_c \leq 1000 \text{ A/m}$) czy magnetycznie twardy ($H_c \geq 1000 \text{ A/m}$) [1].

Kolejnym ważnym analizowanym parametrem jest przenikalność magnetyczna ($\mu = \mu' + i\mu''$), która opisuje jak materiał reaguje na zewnętrzne pole magnetyczne. W przypadku pól magnetycznych o zmiennej częstotliwości f wartość tą należy traktować jako złożoną – składającą się z rzeczywistej μ' oraz urojonej μ'' części. Wartość μ' określa zdolność materiału do magnetyzacji (przechowywania energii) i do reorientacji domen magnetycznych względem zewnętrznego pola magnetycznego. Wartość μ'' odpowiada za straty energii magnetycznej w materiale, spowodowanymi stratami histerezowymi, prądami wirowymi oraz tłumieniem drgań domen magnetycznych. Warto zwrócić uwagę, że wartość przenikalności magnetycznej materiału jest zmienna w zależności od częstotliwości zmian pola magnetycznego. Dla materiałów wysokoindukcyjnych na bazie Fe przy wyższych częstotliwościach (powyżej 10^5 Hz) wartość μ' zmniejsza się. Możemy wtedy zaobserwować, że materiał traci właściwości magnetyczne, które posiada przy niższych częstotliwościach. W miarę jak wartość maleje μ' , μ'' wzrasta do wartości maksymalnej przy tzw. częstotliwości odcięcia. Jest to częstotliwość, przy której domeny magnetyczne w materiale wykazują niezdolność do przeorientowania się względem zmieniającego się szybko pola magnetycznego. Do pomiaru zespolonej przenikalności magnetycznej w funkcji częstotliwości służy analizator impedancji. Urządzenie to działa na zasadzie pomiaru prądu, napięcia oraz rezystancji w funkcji częstotliwości pola magnetycznego f badanego obiektu o określonej geometrii umieszczonego w cewce magnetycznej. Następnie korzystając z opracowanych modeli elektromagnetycznych oblicza się parametry materiałowe, czyli $\mu'(f)$ oraz $\mu''(f)$ [191–193]

Kolejnym istotnym zjawiskiem towarzyszącym magnetyzacji materiałów magnetycznych jest magnetostrykcja. Polega ona na zmianie wymiarów liniowych lub objętościowych materiału pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. Zmiana ta wynika z przemieszczenia się domen magnetycznych i uporządkowania momentów magnetycznych

w materiale, co prowadzi do zmian naprężeń sieci krystalicznej i efektywnego odkształcenia magnetomechanicznego. Pomiar magnetostrykcji ma istotne znaczenie w ocenie właściwości użytkowych taśm magnetycznie miękkich, zwłaszcza tych stosowanych w transformatorach, dławikach i czujnikach. Magnetostrykcja wpływa bezpośrednio na straty energetyczne, hałas, podatność na naprężenia mechaniczne i jakość pracy urządzeń wykorzystujących te materiały. Dla tych zastosowań dąży się do opracowywania taśm o możliwie niskiej lub bliskiej zeru magnetostrykcji. Wartość magnetostrykcji można określić metodami optycznymi, dynamicznymi czy tensometrycznymi. Ostatnia wymieniona metoda została wykorzystana w pracy. W ramach niej do próbki przymocowuje się tensometr oporowy, a następnie magnesuje się próbkę zmiennym polem magnetycznym. Tensometr rejestruje zmiany długości próbki w funkcji natężenia pola magnetycznego. W zależności od materiału wartość ta może być dodatnia (wydłużenie) lub ujemna (skurcz) [194].

Ostatnim parametrem omówionym w tym podrozdziale jest temperatura Curie (T_c). Jest to charakterystyczna temperatura dla materiałów ferromagnetycznych, powyżej której materiał traci swoje właściwości ferromagnetyczne i staje się paramagnetyczny. Oznacza to, że powyżej T_c domeny magnetyczne przestają istnieć, a materiał nie wykazuje już spontanicznej magnetyzacji. Zjawisko to jest wynikiem przewyższenia oddziaływań wymuszających równoległe ustawienie momentów magnetycznych przez energię cieplną. Zmiany T_c mogą wskazywać także na przemiany fazowe, rozpuszczanie lub segregację składników stopowych. Jedną z najpowszechniejszych metod jej pomiaru jest pomiar magnetyzacji w funkcji temperatury ($M-T$), np. przy wykorzystaniu magnetometru VSM lub SQUID [195].

4.3.4. Badania właściwości elektrochemicznych oraz aktywności katalitycznej na przykładzie procesu foto-Fentona

Jednym z potencjalnych obszarów zastosowań omawianych materiałów, niezwiązanych bezpośrednio z właściwościami magnetycznymi, jest wykorzystanie ich jako katalizatory w procesach oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń organicznych.

Większość barwników i innych zanieczyszczeń organicznych jest łatwo rozpuszczalna w wodzie, co utrudnia ich usuwanie za pomocą konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków [196]. Jednym z najpopularniejszych sposobów usuwania ze ścieków chemicznie

stabilnych organicznych zanieczyszczeń, takich jak barwniki [197,198], antybiotyki [199,200] i hormony [201,202], są procesy zaawansowanego utleniania (AOP), w szczególności heterogeniczna reakcja Fentona [45]. Ze względu na nienasyconą koordynację atomową, szybki transfer elektronów oraz strukturę bogatą w Fe omawiane materiały mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie we wspomnianych procesach [16]. Poprzez zmianę składu chemicznego oraz struktury krystalicznej materiału możliwe jest kontrolowanie jego właściwości katalitycznych, a właściwości ferromagnetyczne umożliwiają odbieranie nieprzereagowanego katalizatora przy wykorzystaniu pola magnetycznego. W ostatnim podrozdziale dedykowanym metodom badawczym opisane zostały metody badań właściwości elektrochemicznych oraz katalitycznych w kontekście potencjalnego wykorzystania badanych materiałów w heterogenicznych procesach bazujących na reakcji Fentona.

Badania właściwości elektrochemicznych pozwalają ocenić, w jaki sposób dany materiał zachowuje się w kontakcie z roztworem elektrolitu podczas przykładania zewnętrznego napięcia lub przepływu prądu. Analiza ta dostarcza informacji o reaktywności powierzchni materiału, zdolności do wymiany elektronów, a także o potencjalnej aktywności katalitycznej danego układu. Do określenia tych właściwości wykorzystuje się pomiary potencjału obwodu otwartego OCP (z ang. Open Circuit Potential) oraz dynamiczne testy elektrochemiczne. Badania te można przeprowadzić z użyciem potencjostatu/galwanostatu w klasycznym trójelektrodowym układzie pomiarowym, składającym się z elektrody roboczej – badanego materiału, elektrody odniesienia oraz elektrody pomocniczej w środowisku roztworu elektrolitu (najczęściej używany jest roztwór 3,5% NaCl) [203,204].

Pomiar OCP polega na rejestracji potencjału elektrody roboczej względem elektrody odniesienia, gdy nie przepływa przez nią żaden prąd zewnętrzny. Oznacza to, że materiał znajduje się w równowadze elektrochemicznej z otoczeniem. W trakcie badania otrzymujemy wartość potencjału obwodu otwartego E_{ocp} , który jest termodynamicznym potencjałem równowagi elektrochemicznej między materiałem a roztworem elektrolitu. E_{ocp} rejestrowane jest w funkcji czasu, dzięki czemu można określić czy powierzchnia materiału się stabilizuje (np. wskutek pasywacji czy adsorpcji). Wartość ta jest także używana jako punkt odniesienia do dalszych badań dynamicznych. Po pomiarach OCP i ustaleniu warunków równowagi elektrochemicznej wykonywane są najczęściej dynamiczne testy elektrochemiczne, takie jak polaryzacja liniowa lub analiza krzywych Tafelowskich. Testy te są standardowymi metodami

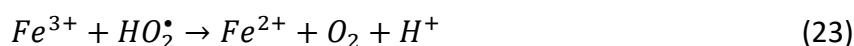
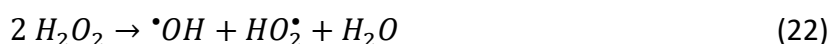
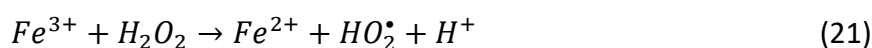
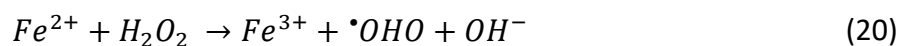
służącymi do ilościowej oceny odporności korozyjnej materiałów w roztworach przewodzących. Pomiary polegają na rejestracji krzywej prąd–potencjał ($J-E$). W tym przypadku mierzony jest prąd przepływający przez układ jako funkcja przyłożonego napięcia, tworząc charakterystyczną krzywą, a następnie odczytuje się parametry kinetyczne. Najważniejszym z nich jest wartość potencjału korozji E_{corr} . Jest to potencjał, przy którym natężenie prądu na powierzchni elektrody wynosi zero i informuje o termodynamicznej skłonności do korozji materiału (im bardziej dodatni potencjał, tym większa odporność materiału) [203,204]. Do celów dokładniejszego opisu właściwości elektrochemicznych wykorzystuje się obliczenia gęstości prądu korozji (J_{corr}) oraz oporu polaryzacyjnego (R_p), które informują o szybkości korozji. Wyliczyć je można przy wykorzystaniu metody Stern-Geary'a [205]:

$$J_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|) R_p} \frac{1}{R_p}, \quad (19)$$

gdzie: J_{corr} jest to gęstości prądu korozji, R_p jest to opór polaryzacyjny, β_a oraz β_c uzyskuje się na podstawie krzywych polaryzacyjnych poprzez ekstrapolację nachyleń anody i katody.

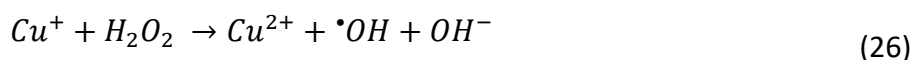
Zaawansowane procesy utleniania (AOP) stanowią grupę technologii skupiających się na wygenerowaniu, a następnie wykorzystaniu wysoko reaktywnych rodników (takich jak rodników hydroksylowych $\cdot OH$) w procesie degradacji zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach (głównie organicznych) do dwutlenku węgla, wody i nieorganicznych związków. Do utworzenia rodników w AOP wykorzystuje się m.in. procesy fotokatalityczne i elektrochemiczne, reakcje Fentona i jego modyfikację czy ozonowanie [206].

Reakcja Fentona jest procesem polegającym na generowaniu rodników hydroksylowych ($\cdot OH$) w reakcji nadtlenu wodoru H_2O_2 z jonami Fe^{2+} . Wytworzone w ten sposób silnie reaktywne rodniki zdolne są do utleniania większości związków organicznych aż do CO_2 i H_2O . Reakcja ta została po raz pierwszy opisana przez H.J. Fentona w 1894 roku. Wykazał on poprawę potencjału utleniania kwasu winowego z H_2O_2 w obecności jonów żelaza jako katalizatora. Huber i Weiss kontynuowali jego badania i uwzględnili w reakcji proces regeneracji jonów żelaza, w którym to jony Fe^{3+} służą jako katalizator [207]. Ogólny zapis reakcji Fentona oraz reakcji mu towarzyszących w trakcie rozkładu zanieczyszczeń organicznych (R) prezentuje się następująco [45]:

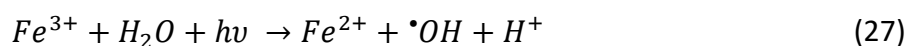


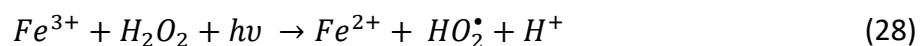
Na wydajność reakcji wpływa wiele czynników, takich jak, pH, temperatura oraz stężenie utleniacza (H_2O_2) i katalizatora. Najlepszą jej wydajność można uzyskać przy niskim pH, poniżej 4 (optymalnie 2,8-3). Zapobiega to wytrącaniu się wodorotlenku żelaza $Fe(OH)_3$ i rozpadu H_2O_2 do O_2 i H_2O , a także zapewnia zwiększoną szybkość regeneracji jonów Fe^{2+} [208]. Optymalna wartość pH może się jednak różnić w zależności od struktury rozkładanego związku. Wyższa temperatura zwiększa szybkość reakcji Fentona, ale również wpływa na szybkość rozpadu H_2O_2 . Stężenia H_2O_2 oraz katalizatora mają nieliniowy wpływ na przebieg reakcji. W przypadku utleniacza, zbyt wysokie jego stężenie prowadzi do reakcji H_2O_2 z rodnikami hydroksylowymi $\cdot OH$. Skutkuje to zmniejszeniem stężenia H_2O_2 w roztworze wskutek powstania $HO_2\cdot$ oraz H_2O . Podobne obniżenie efektywności reakcji zachodzi w przypadku przekroczenia optymalnego stężenia katalizatora, którego obecność normalnie indukuje powstawanie rodników $\cdot OH$, to w przypadku zbyt dużego stężenia powoduje niekorzystne reakcje jonów Fe^{2+} z H_2O_2 . W skutek czego produktami tej reakcji zostaje FeO^{2+} i H_2O lub Fe^{3+} i OH^- [45,209].

Warto wspomnieć, że inne jony metali o niskim stopniu utlenienia, jak Cu [210], Ni [211], Co [212], Mn [213], Al, [214] czy Zn [215], mogą być również stosowane jako katalizatory w reakcjach generowania rodników hydroksylowych. Reakcje z ich wykorzystaniem często charakteryzują się gorszą efektywnością niż reakcje oparte na jonach Fe. Przykład takiej reakcji dla jonów Cu^+ jest następujący:



Jednym ze sposobów zwiększenia wydajności reakcji Fentona jest użycie promieniowania (głównie UV) w procesie foto-Fentona. Poprawa efektywności tego procesu możliwa jest dzięki fotochemicznym właściwościom związków metali (np. Fe^{3+}), zgodnie z reakcjami:





Właściwości katalityczne materiałów otrzymanych w ramach rozprawy doktorskiej zostały określone na przykładzie procesu foto-Fentona degradacji wybranych barwników organicznych – błękitu metylenowego oraz rodaminy B. Jedną z metod pozwalających monitorować reakcje rozkładu takich związków są badania przy wykorzystaniu spektroskopii w ultrafiolecie i świetle widzialnym UV-VIS (z ang. Ultraviolet–Visible spectroscopy). Technika ta służy do pomiaru współczynnika pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego przez próbkę w zakresie bliskiego ultrafioletu, światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni (zwykle w zakresie długości fal 200 - 1100 nm). Pomiar opiera się na zjawisku absorpcji energii promieniowania przez elektrony badanego materiału, które ulegają wzbudzeniu z poziomów podstawowych do wyższych stanów energetycznych. W praktyce badanie przeprowadza się, umieszczając niewielką ilość próbki (roztworu) w kwarcowej kuwecie, przez którą przepuszczane jest promieniowanie o zmiennej długości fali. Urządzenie rejestruje intensywność promieniowania padającego i przechodzącego przez próbkę, dzięki czemu możliwe jest obliczenie absorbancji. Wynikiem pomiaru jest widmo UV-VIS. Analiza zarejestrowanego widma umożliwia określenie czy w danym roztworze dochodzi do rozpadu danego zanieczyszczenia (spadek absorbancji), dochodzi do powstania produktów pośrednich lub zmiany struktury chemicznej związku (zmiana kształtu widma) lub reakcja nie zachodzi (brak zmian widma) [216,217]. Stałą szybkości takiej reakcji (zakładając reakcje 1-rzędu) można wyliczyć z następującego wzoru:

$$\ln(Ct) = \ln(C0) - k, \quad (29)$$

gdzie: Ct jest to stężenie substancji degradowanej po określonym czasie, $C0$ jest to początkowe stężenie substancji, a k jest to stała szybkości reakcji.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W tym rozdziale zestawiono osiem publikacji stanowiących spójny tematycznie cykl prac naukowych opublikowanych w międzynarodowych, recenzowanych czasopismach. Zgodnie z celem i zakresem niniejszej rozprawy doktorskiej cykl ten prezentuje wyniki badań dotyczących wpływu dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) oraz obróbki cieplnej na strukturę krystaliczną, właściwości magnetyczne oraz aktywność katalityczną wysokoindukcyjnych amorficznych i nanokrystalicznych taśm na bazie Fe-B. Spis publikacji przedstawiony w tabeli 2 został podzielony na dwie grupy modyfikowanych składów chemicznych Fe₈₆B₁₄ [art. 1-5] oraz Fe₈₅B₁₅ [art. 6-8]. W rozdziale tym omówiono również cztery uzyskane patenty, w których zostały wykorzystane częściowo efekty prac wdrożeniowych otrzymanych w trakcie realizacji doktoratu.

Tabela. 2. Spis publikacji.

Dana bibliograficzne	IF (2024)	CiteScore (2024)	Punktacja MNiSW	Cytowania (01.09.2025)
[art. 1] Warski T. , Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; <i>Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ Alloys</i> ; Materials 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451	3,2	6,4	140	15
[art. 2] Hawełek Ł., Warski T. , Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; <i>Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45x}Co_xCu_{0.55}B₁₄ Metallic Glass</i> ; Materials 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919	3,2	6,4	140	7
[art. 3] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gaweł M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., Warski T. ; <i>Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified Fe_{85.3}Cu_{0.7}B₁₄ alloy</i> ; Archives of Civil and Mechanical Engineering 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y	4,4	7,7	140	1
[art. 4] Hawełek Ł., Warski T. , Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; <i>Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy</i> ; Scientific Report 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5	3,9	6,7	140	3

[art. 5] Warski T. , Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; <i>Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy</i> ; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpccs.2025.112687	4,9	9,2	70	0
[art. 6] Hawełek L., Warski T. , Radon A., Pilsniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kadziolka-Gawel M., Kolano-Burian A.; <i>Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ Alloys</i> ; Materials 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807	3,2	6,4	140	11
[art. 7] Warski T. , Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; <i>Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB₁₅ Alloys With Enhanced Magnetic Properties</i> ; Metallurgical and Materials Transactions A 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y	2,5	4,4	200	0
[art. 8] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Wójcik A., Hudecki J., Warski T. ; <i>Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe_{79.4}Co₅Cu_{0.6}B₁₅ Alloy</i> ; Materials 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288	3,2	6,4	140	1
Suma	28,5	53,6	1 110	38

5.1. Publikacje

Praca „Hawełek Ł., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., **Warski T.**, Wójcik A., Maziarz W., Kolano-Burian A.; *Influence of Substitution on Structure and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe₈₆B₁₄ Alloy*; Acta Physica Polonica A 2020, tom 137, wydanie 5, strony 811 – 814, DOI:10.12693/aphyspola.137.811”, choć nie jest wliczona w cykl publikacji, była punktem początkowym w omawianych w przewodniku pracach. W publikacji tej przedstawiony został wpływ podstawienia Si i Co za Fe na proces krystalizacji, strukturę krystaliczną oraz właściwości magnetyczne szkieł metalicznych Fe-B. W ramach niej otrzymano i scharakteryzowano taśmę metaliczną o składzie chemicznym Fe₈₆B₁₄ (a także dwie inne Fe₈₄Si₂B₁₄ oraz Fe₈₀Co₄Si₂B₁₄). Dodatkowo na podstawie tego artykułu opracowano później uwspólniony we wszystkich publikacjach proces wytwarzania amorficznych materiałów w formie taśm, optymalizację obróbki cieplnej oraz metodykę części badań, takich jak analiza procesu krystalizacji, badania struktury krystalicznej czy badania właściwości magnetycznych.

W cyklu ośmiu prac opublikowanych w ramach doktoratu przygotowano w sumie 31 materiałów amorficznych w postaci taśm o różnych składach chemicznych, które następnie zostały poddane obróbce cieplnej. Proces wytwarzania materiałów do badań oraz metodyka badawcza została opisana w rozdziale 3. *Cele i zakres pracy*. W pierwszej kolejności omówione zostały publikacje opisujące materiały bazujące na stopie Fe₈₆B₁₄, czyli prace [art. 1-5].

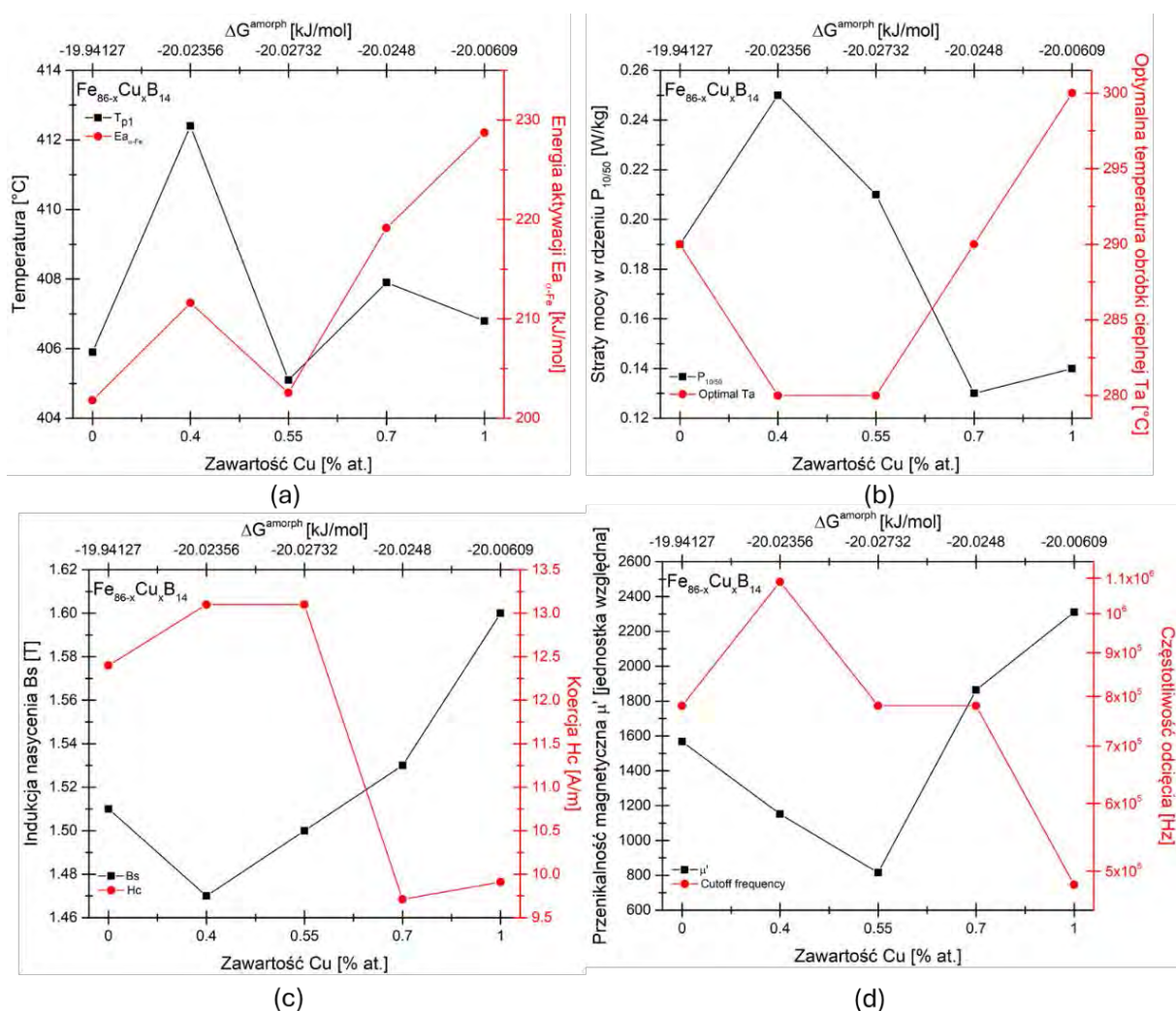
Wpływ małej ilości Cu na parametry termodynamiczne, kinetykę krystalizacji, strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne stopów Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ (x = 0, 0,4, 0,55, 0,7, 1) został przedstawiony w publikacji pt. „***Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ Alloys***” [art. 1]. Badania te wykazały korelacje między parametrami termodynamicznymi, a procesem krystalizacji oraz właściwościami magnetycznymi stopów.

Obliczenia parametrów termodynamicznych wykazały, że dodatek Cu wpływał nieliniowo na wartość swobodnej energii Gibbsa tworzenia się fazy amorficznej ΔG^{amorph} . Wartość ta początkowo malała, z minimum równym 20,03 kJ/mol przy 0,55% at. Cu, a następnie rosła wraz ze wzrostem udziału Cu. Przy czym wartość entropii konfiguracyjnej ΔS^{conf} rosła, a wartość swobodnej energii Gibbsa mieszania ΔG^{mix} malała w całym badanym zakresie zawartości Cu. Przygotowano 5 składów chemicznych stopów do badań w oparciu o minimalną wartość ΔG^{amorph} .

W części doświadczalnej, analiza procesu krystalizacji amorficznych taśm wykazała charakterystyczne dla materiału Fe-B dwa procesy krystalizacji (fazy α -Fe w niższej temperaturze oraz faz Fe-B w wyższych temperaturach). Wartość średniej $Ea_{\alpha-Fe}$ wynosiła od 201,8 do 228,7 kJ/mol, a wartość współczynnika Avramiego wynosiła n 1,54-1,7, co świadczy o kontrolowanym dyfuzyjnie wzroście ze zmniejszającą się szybkością nukleacji fazy α -Fe. Warto jednak zaznaczyć, że proces ten dla taśmy Fe_{84,45}Cu_{0,55}B₁₄ różnił się od procesu krystalizacji innych amorficznych materiałów z tej serii. Dla tego materiału zaobserwowano dwa procesy krystalizacji w wyższych temperaturach (proces krystalizacji fazy Fe₂B oraz Fe₃B). Materiał ten charakteryzował się także najniższą temperaturą początku krystalizacji T_{x1} fazy α -Fe, prawie najniższą wartością średniej $Ea_{\alpha-Fe}$ (zaraz po Fe₈₆B₁₄), a także najniższą wartością $Ea_{\alpha-Fe}$ dla frakcji krystalicznej 0,1-0,6, co można skorelować z minimum wartości ΔG^{amorph} .

Aby uzyskać jak najniższe wartości straty mocy w rdzeniu Ps , proces izotermicznej obróbki cieplnej zoptymalizowano w zakresie temperatur od 260 do 400°C. Badania właściwości

magnetycznych wykazały, że niewielki dodatek Cu pogarsza właściwości magnetyczne miękkie stopów. Jednak powyżej 0,55% at. Cu właściwości magnetyczne próbek uległy poprawie w porównaniu z stopem Fe₈₆B₁₄. Materiały po obróbce cieplnej w optymalnej temperaturze (odpowiadającej minimum wartości $P_{10/50}$) miały wartości $P_{10/50}$ w zakresie 0,13 – 0,25 W/kg, B_s w zakresie 1,47 – 1,6 T i H_c w zakresie 9,71 – 13,1 A/m. Próbki te charakteryzowały się strukturą amorficzną z pojedynczymi nanokrystalitami fazy α -Fe. Optymalizacja temperatury obróbki cieplnej wykazała, że materiał Fe_{85,3}Cu_{0,7}B₁₄ po obróbce w 290°C ma najniższą wartość $P_{10/50} = 0,13$ W/kg przy $B_s = 1,53$ T i $H_c = 9,71$ A/m. Kompleksowy pomiar przenikalności magnetycznej próbek po obróbce cieplnej wykazał, że próbka Fe_{85,45}Cu_{0,55}B₁₄ charakteryzuje się najmniejszymi wartościami μ' i μ'' . Wpływ zawartości Cu i odpowiadającej jej wartości ΔG^{amorph} na kinetykę krystalizacji i parametry magnetyczne próbek po obróbce cieplnej przy optymalnym T_a pokazano na rysunku 12.



Rysunek 12. Wpływ zawartości procentowego udziału Cu i ΔG^{amorph} na temperaturę maksymalnej

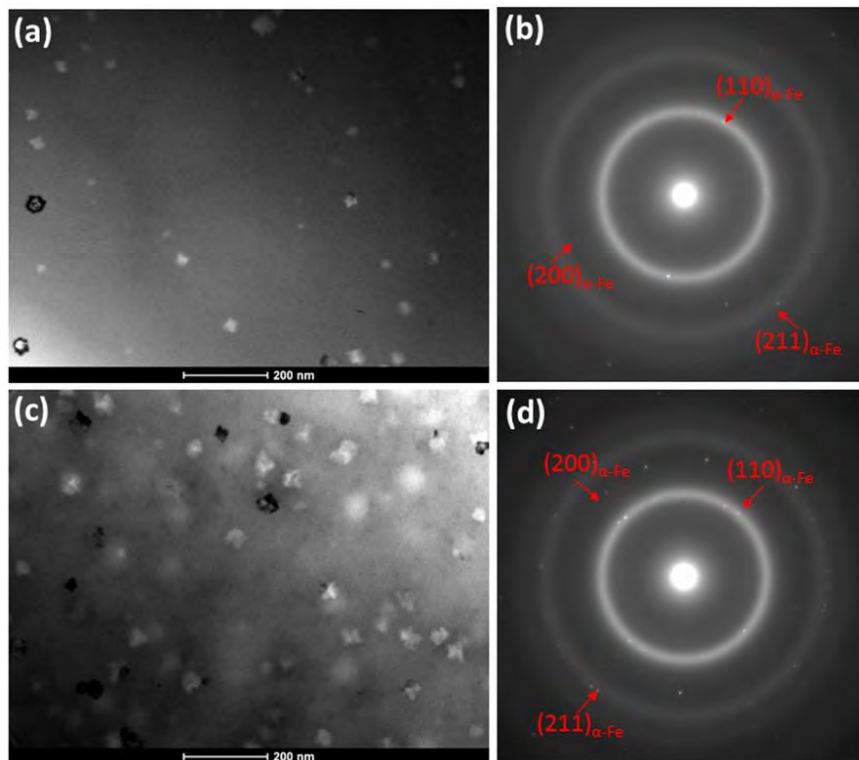
szybkości procesu krystalizacji fazy α -Fe przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$ T_{p1} i średniej $Ea_{\alpha\text{-Fe}}$ (a), optymalną temperaturę obróbki cieplnej Ta oraz straty mocy w rdzeniu $P_{10/50}$ (b), indukcję nasycenia B_s oraz koercję H_c (c), rzeczywistą część przenikalności magnetycznej μ' oraz częstotliwość odcięcia (d) (przedruk z publikacji własnej [218]).

Wpływ dodatku Co na parametry termodynamiczne, stabilność termiczną, strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne stopów $\text{Fe}_{85,45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$ ($x = 0, 2,5, 5, 7,5, 10$) został przedstawiony w publikacji pt. „**Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of $\text{Fe}_{85,45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$ Metallic Glass**” [art. 2]. Zawartość Cu = 0,55% at. została wytypowana na podstawie minimum wartości ΔG^{amorph} , określonej w poprzednim artykule [art. 1]. Celem tych badań była optymalizacja składu chemicznego oraz obróbki cieplnej, aby uzyskać materiał o zwiększonej wartości indukcji nasycenia przy jednoczesnym zachowaniu jak najniższych wartości strat mocy w rdzeniu.

Część obliczeniowa pracy dotyczyła analizy parametrów termodynamicznych w funkcji Co. Wykazała ona, że podstawienie Co za Fe w zakresie 0-10% at. zmniejsza wartość ΔG^{amorph} (a także podwyższa wartość ΔS^{conf} oraz obniża ΔG^{mix}), a tym samym poprawia GFA. Na podstawie tych obliczeń wyznaczono i wytworzono 4 amorficzne taśmy o różnej zawartości Co.

Badania przy wykorzystaniu DSC wykazały zmiany temperatury T_{x1} oraz entalpii procesu krystalizacji fazy α -Fe wraz ze wzrostem zawartości Co, z lokalnym minimum T_{x1} przy Co = 5% at. Dla tej wartości Co zaobserwowano także minimum wartości $Ea_{\alpha\text{-Fe}}$. Proces obróbki cieplnej w próżni dla uformowanych przez zwinięcie taśmy rdzeni toroidalnych został zoptymalizowany w zakresie temperatur Ta od 280 do 430°C . Optymalna temperatura obróbki cieplnej oparta na zależnościach $B_s(Ta)$ i $H_c(Ta)$ wszystkich stopów mieści się w zakresie temperatur Ta od 280 do 320°C . Zaobserwowano tendencję wzrostu wartości B_s oraz H_c , a także spadku wartości μ' oraz przesunięcie częstotliwości odcięcia do wyższych wartości wraz ze wzrostem zawartości Co w materiale. Stop $\text{Fe}_{75,45}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$ wykazuje najwyższą indukcję nasycenia B_s na poziomie $1,79$ T przy stratach mocy w rdzeniu $P_{10/50} = 0,37$ W/kg. Obserwacje nanostruktury dla próbek z Co = 0% at. oraz Co = 10% at. po obróbce w temperaturze 310°C przy wykorzystaniu TEM (rysunek 13) wykazały występowanie 20-30 nm nanokrystalitów fazy α -Fe otoczonych fazą amorficzną (przy czym ich ilość była większa dla próbki z dodatkiem Co). Analiza obrazów TEM i dyfrakcji elektronów potwierdziła, że optymalne właściwości

magnetycznie miękkie są bezpośrednio związane ze współistnieniem fazy amorficznej i nanokrystalicznej oraz wielkością krystalitów.



Rysunek 13. Obrazy TEM próbek po obróbce cieplnej w temperaturze 310°C: obraz BF (a) oraz SAED (b) dla $\text{Fe}_{85,45}\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$, obraz BF (c) oraz SAED (d) dla $\text{Fe}_{75,45}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$ (przedruk z publikacji własnej [219]).

Wpływ dodatku Co i Mo oraz obróbki cieplnej w próżni i powietrzu na strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne stopów $\text{Fe}_{85,3}\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ został przedstawiony w publikacji pt. „*Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified $\text{Fe}_{85,3}\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ alloy*” [art. 3]. Zawartość Cu, równa 0,7% at., została wybrana w oparciu o najniższą wartość $P_{10/50}$, określoną w pierwszym omawianym artykule [art. 1]. Celem pracy było uzyskanie niskostratnych i wysokoindukcyjnych materiałów o podwyższonej odporności na utlenianie. Uzyskano to poprzez optymalizację obróbki cieplnej (w tym obróbki cieplnej w powietrzu) amorficznych taśm o składzie chemicznym zmodyfikowanym Co oraz Mo: $\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{80,3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ i $\text{Fe}_{75,3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$.

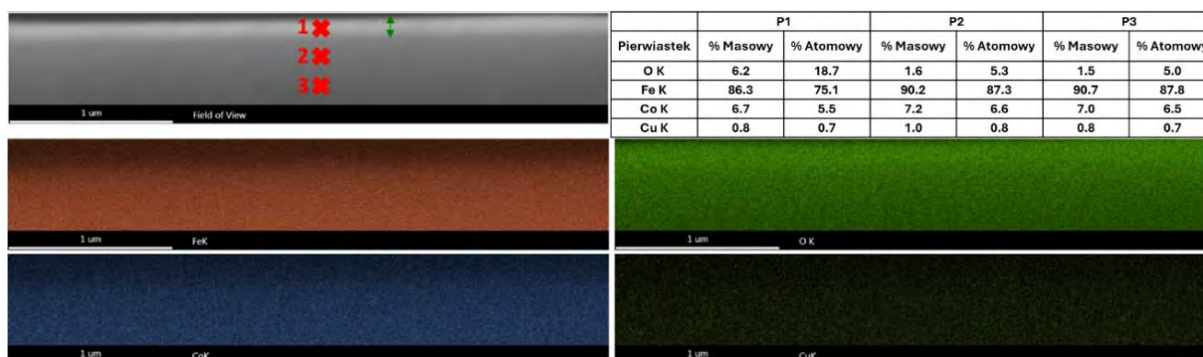
Badania DSC wykazały, że obie próbki z dodatkiem Mo charakteryzowały się zbliżoną temperaturą T_{x1} oraz T_{x2} . Przy czym wartości obu tych temperatur były znacząco wyższe od tych zarejestrowanych dla próbki $\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$. Wskazuje to na wyższą stabilność

termiczną fazy α -Fe próbek z dodatkiem Mo, poprzez kontrolę wzrostu ziarna i uniknięcie wczesnej krystalizacji faz Fe-B. Dodatek Mo zwiększył wartość energii aktywacji krystalizacji fazy α -Fe jak i faz Fe-B. Mo stabilizował także proces krystalizacji fazy α -Fe niezależnie od obecności Co.

Bazując na zaobserwowanym procesie krystalizacji przy wykorzystaniu analizy termicznej, proces obróbki cieplnej został zoptymalizowany w zakresie temperatur od 280 do 540°C. Pomiar właściwości magnetycznych wykazały dwa odmienne trendy parametrów magnetycznych dla próbki $\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ oraz próbek z dodatkiem Mo. Dla materiału $\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ proces krystalizacji zachodził tak jak we wcześniej badanych taśmach Fe-Cu-B [art. 1] oraz Fe-Co-Cu-B [art. 2], czyli po początkowej relaksacji naprężeń pochodzących z procesu odlewania taśmy, rozpoczynał się proces powolnej krystalizacji (z minimum wartości H_c w temperaturze 310°C). Następnie wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej, średni rozmiar ziarna wzrastał. Powyżej temperatury 440°C dochodziło do krystalizacji faz Fe-B. Natomiast dla materiałów z dodatkiem Mo zauważalne były dwa minima wartości H_c . Pierwsze minimum związane było z procesem relaksacji naprężeń (przy temperaturze 330°C), gdzie materiał charakteryzował się strukturą całkowicie amorficzną. Podczas gdy drugie minimum wartości H_c wiązało się z procesem nukleacji i stabilnego, jednorodnego rozrostu krystalitów fazy α -Fe, który był moderowany w zakresie temperatur od 360 do 440°C przez zawartość Mo. Wymiana magnetyczna między nanokrystalitami α -Fe była wzmocniona, co widać po rosnącej wartości B_s . Dalszy wzrost temperatury obróbki powodował wytrącanie się twardej magnetycznej fazy Fe_3B . Zaobserwowano niewielkie obniżenie wartości B_s i znaczny wzrost wartości H_c oraz $P_{10/50}$. Dla wszystkich trzech stopów istniały tylko niewielkie różnice między obserwowaną wartością H_c oraz B_s po obróbce cieplnej w próżni oraz powietrzu, wykazując na nieznacznie lepsze wartości obu tych parametrów dla próbek po obróbce w powietrzu. Warto zwrócić uwagę, że bazując na badaniach przy wykorzystaniu spektroskopii Mössbauera, średnie nadsubtelne pole magnetyczne B_{hf} i I_s pozostawało niezmiennie dla próbek po obróbce w próżni oraz w powietrzu w temperaturach 310°C i 330°C. Prawie stałe wartości B_{hf} i I_s wskazują, że środowisko chemiczne jąder rezonansowych nie uległo zmianie, co oznacza, że zmiany w porządku bliskiego zasięgu były topologiczne, a nie miały pochodzenia chemicznego. Z punktu widzenia możliwych zastosowań, przeprowadzono weryfikację efektu

obróbki cieplnej poprzez pomiar strat mocy rdzenia P_s w funkcji indukcji magnetycznej B przy określonych częstotliwościach od 50 Hz do 400 kHz.

Badania lokalnej oraz uśrednionej struktury krystalicznej dla stopu $Fe_{80,3}Co_5Cu_{0,7}B_{14}$ po obróbce cieplnej w temperaturze $310^\circ C$ dowodziły, że faza nanokrystaliczna była osadzona w amorficznej matrycy, jednak szybkość wzrostu kryształów została ograniczona tylko do wczesnego etapu krystalizacji. Ponadto, lepsze właściwości magnetycznie miękkie uzyskano po obróbce cieplnej w powietrzu niż w próżni. Mapowanie składu chemicznego wzdłuż przekroju poprzecznego taśmy po obróbce w powietrzu wskazywało na bogatą w tlen warstwę powierzchniową o grubości około 140 nm, co przedstawia rysunek 14.



Rysunek 14. Mapa EDX i analiza składu chemicznego wybranych punktów z przekroju poprzecznego taśmy $Fe_{80,3}Co_5Cu_{0,7}B_{14}$ po obróbce w powietrzu w powietrzu ($310^\circ C/20$ minut) (przedruk z publikacji własnej [220]).

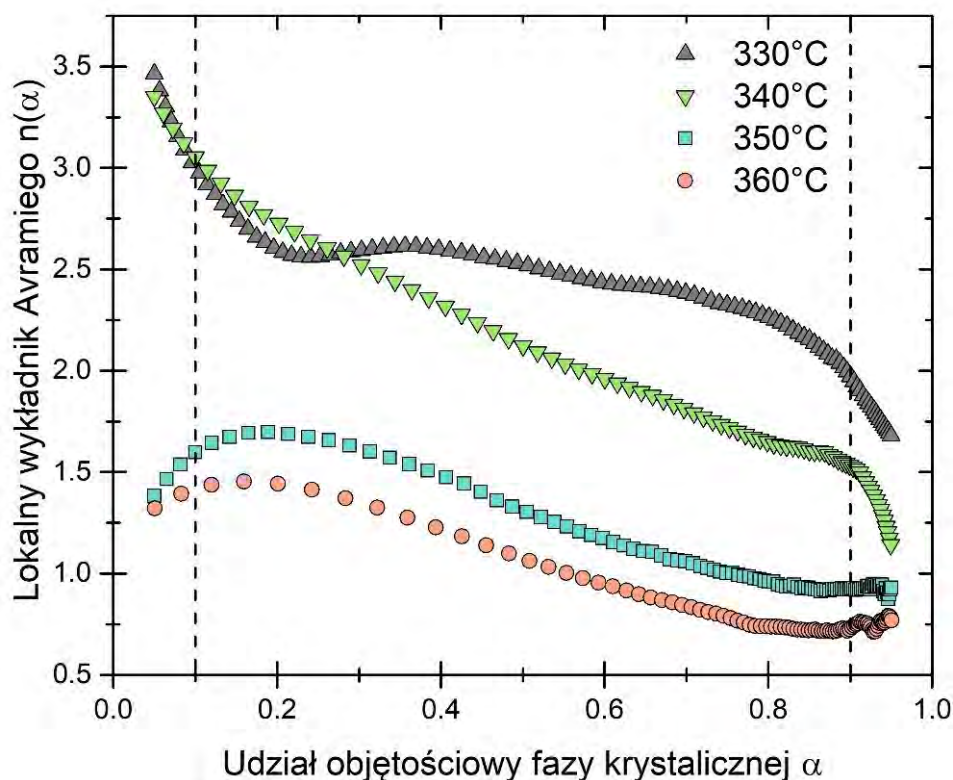
Kolejna omawiana publikacja dotyczy analizy izotermicznego procesu krystalizacji, struktury krystalicznej i ewolucji właściwości magnetycznych w trakcie długotrwałej, niskotemperaturowego procesu obróbki cieplnej stopu $Fe_{80,3}Co_5Cu_{0,7}B_{14}$, przedstawionych w artykule pt. ***Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched $Fe_{80.3}Co_5Cu_{0.7}B_{14}$ alloy.*** Skład chemiczny taśmy przeznaczonej do tych badań został wytypowany na podstawie wyników badań z poprzednio omawianej publikacji [art. 3] ze względu na wysoką wartość B_s oraz stosunkowo niską wartość $P_{10/50}$. Celem tej pracy było określenie wpływu relaksacji uzyskanej izotermiczną obróbką cieplną w próżni oraz powietrzu w temperaturze $210^\circ C$ oraz $260^\circ C$ w czasie do 300 godzin na właściwości magnetyczne, a także określenie zasadności stosowania długotrwałej niskotemperaturowej obróbki cieplnej w porównaniu z klasycznymi (20 minutowymi) obróbkami cieplnymi.

Badania DMA wykazały, że w temperaturach poniżej 250°C obserwowalny jest wzrost wartości E' oraz niewielka zmiana E'' , co wskazuje na proces odprężenia taśmy, który jest niemal niezależny od zmiany częstotliwości i nie wykazywał typowego zachowania relaksacji wtórnej. W wyższych temperaturach zauważalny był wzrost wartości E' oraz E'' , Związany był on ze wzmożoną dyfuzją atomów (zwaną α -relaksacją) z następującą po niej krystalizacją fazy α -Fe(Co), co potwierdziły także badania DSC. Analiza współczynnika Avramiego w trakcie izotermicznego procesu krystalizacji dla temperatur 330°C, 340°C, 350°C i 360°C (przedstawiona na rysunku 15), pokazała, że na początku procesu krystalizacji w materiale dochodzi do jednoczesnego powstawania nowych miejsc nukleacji wraz ze wzrostem istniejących zarodków krystalizacji α -Fe(Co). Następnie wraz z postępem procesu krystalizacji występował jedynie wzrost już występujących krystalitów α -Fe(Co). Wartość lokalnej $E_{\alpha-Fe}$, obliczonej metodą Arrheniusa, malał niemal liniowo wraz ze wzrostem objętości fazy krystalicznej od 205,3 do 87,5 kJ/mol.

Podczas 300 godzinowego procesu izotermicznej obróbki cieplnej w temperaturze 210°C, zaobserwowano nieznaczny trend zmian parametrów magnetycznych. Objawił się on wzrostem wartości $P_{10/50}$ (0,43 – 0,45 W/kg) i B_s (1,71 – 1,75T) oraz początkowym spadkiem wartości maksymalnej przenikalności magnetycznej, a następnie stabilizacją jej wartości na poziomie 14 000. Zauważalna była także nieznaczna poprawa właściwości magnetycznie miękkich dla próbek po obróbce w powietrzu w stosunku do materiałów po obróbce cieplnej w próżni. Jednakże długotrwała obróbka cieplna była energetycznie niewystarczająca, aby doprowadzić układ w stanie szklistym do tak niskiego poziomu strat mocy w rdzeniu, jak w przypadku 20 minutowej obróbki cieplnej w temperaturze 310°C. Proces relaksacji przeprowadzony w temperaturze 210°C przez 300 godzin nie zainicjował procesu krystalizacji.

Obróbka cieplna przez 150 godzin w temperaturze 260°C umożliwiła dostarczenie wystarczającej ilości energii, aby ustabilizować stan szklisty i w pełni zainicjować proces krystalizacji. Ewolucja właściwości strukturalnych i magnetycznych odpowiadała ewolucji przedstawionej podczas izotermicznej 20 minutowej obróbki w temperaturze 310°C. Dla materiału po obróbce cieplnej w czasie od 2 do 30 godzin występował obszar tzw. „plateau” z niską wartością H_c oraz $P_{10/50}$, z minimum przy 5 godzinach obróbki cieplnej w próżni oraz 30 godzinach w powietrzu. Przy dłuższej obróbce cieplnej następował znaczny wzrost wartości H_c oraz $P_{10/50}$. Wartość B_s dla materiału po obróbce cieplnej w próżni stabilizowały się na

poziomie około 1,75 T. Dla materiału po obróbce cieplnej w powietrzu wartość ta wahała się w zakresie 1,74-1,79 T. Właściwości magnetyczne po obróbce cieplnej do 40 godzin były podobne do tych po 20 minutowej obróbce cieplnej w temperaturze 310°C. Jednakże, po bezpośrednim porównaniu wartości strat mocy w rdzeniu w różnych częstotliwościach, wynikało, że długotrwała obróbka cieplna była energetycznie niewystarczająca, aby sprowadzić układ w stanie szklistym do tego samego niskiego poziomu strat mocy w rdzeniu.

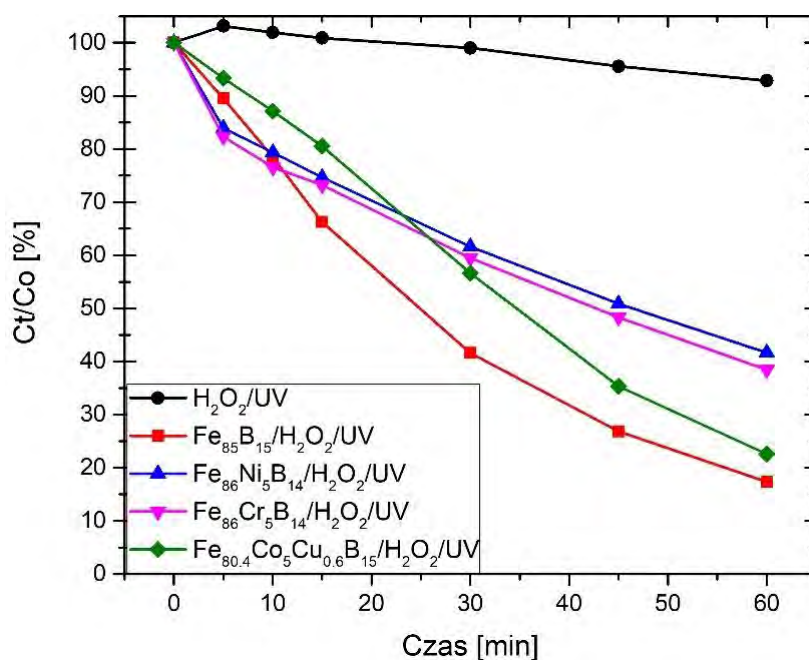


Rysunek 15. Lokalny wykładnik Avramiego w funkcji udziału objętościowego fazy krystalicznej (przedruk z publikacji własnej [221]).

Kolejną i zarazem ostatnią publikacją dotyczącą grupy materiałów będących modyfikacją stopu $Fe_{86}B_{14}$ jest praca pt. „*Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytic properties of high induction $Fe_{86}B_{14}$ alloy*”. W ramach tej pracy określony został wpływ dodatku Cr na proces krystalizacji, właściwości magnetyczne, elektrochemiczne oraz katalityczne w amorficznych i nanokrystalicznych taśmach $Fe_{86-x}Cr_xB_{14}$ ($x = 1, 3, 5$). Celem tej pracy były określenie możliwości otrzymania materiału cechującego się aktywnością katalityczną w procesach foto-Fentona degradacji zanieczyszczeń organicznych oraz poprawioną odpornością na korozję. Umożliwiłoby to

zwiększenie żywotność takiego katalizatora, przy jednoczesnym zachowaniu jego jak najlepszych właściwości magnetycznie miękkich.

Praca ta została poprzedzona szeregiem badań aktywności katalitycznej w procesach foto-Fentona dla taśm amorficznych z grup Fe-B, Fe-Cu-B, Fe-Ni-B, Fe-Co-Cu-B, Fe-Cr-B otrzymanych w trakcie doktoratu wdrożeniowego i zaplanowanych w indywidualnym planie badawczym. Materiały z grupy Fe-Ni-B zostały otrzymane w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, akronim: E-MAGMAT, nr umowy: TECHMATSTRATEG2/410941/4/NCBR/2019. Przykładowe zestawienie efektywności procesu foto-Fentona degradacji błękitu metylenowego przy wykorzystaniu wybranych taśm amorficznych jako katalizatora przedstawiono na rysunku 16. Wyniki z tych badań nie zostały do tej pory w pełni opublikowane, w związku z tym nie zostały umieszczone w całości w niniejszym przewodniku. Badania te wykazały istotną zależność efektywności procesu degradacji barwników organicznych (błękitu metylenowego oraz Rodaminy B) od składu chemicznego taśm. Ponadto zaobserwowano, że materiały o najlepszych właściwościach katalitycznych charakteryzują się znaczącym stopniem korozji po 60 minutowym procesie. Utrudnia to odseparowanie pozostałości katalizatora oraz produktów procesu z oczyszczanego roztworu, a także potencjalnie ogranicza ponowne użycie go w kolejnym procesie. W związku z czym, ze względu na ograniczony czas trwania doktoratu wdrożeniowego oraz fakt, że wpływ małego dodatku Cr w materiałach Fe-B nie został jeszcze pokazany w dostępnej literaturze tematu, zdecydowano się skupić na analizie właściwości katalitycznych materiałów z grupy Fe-Cr-B.



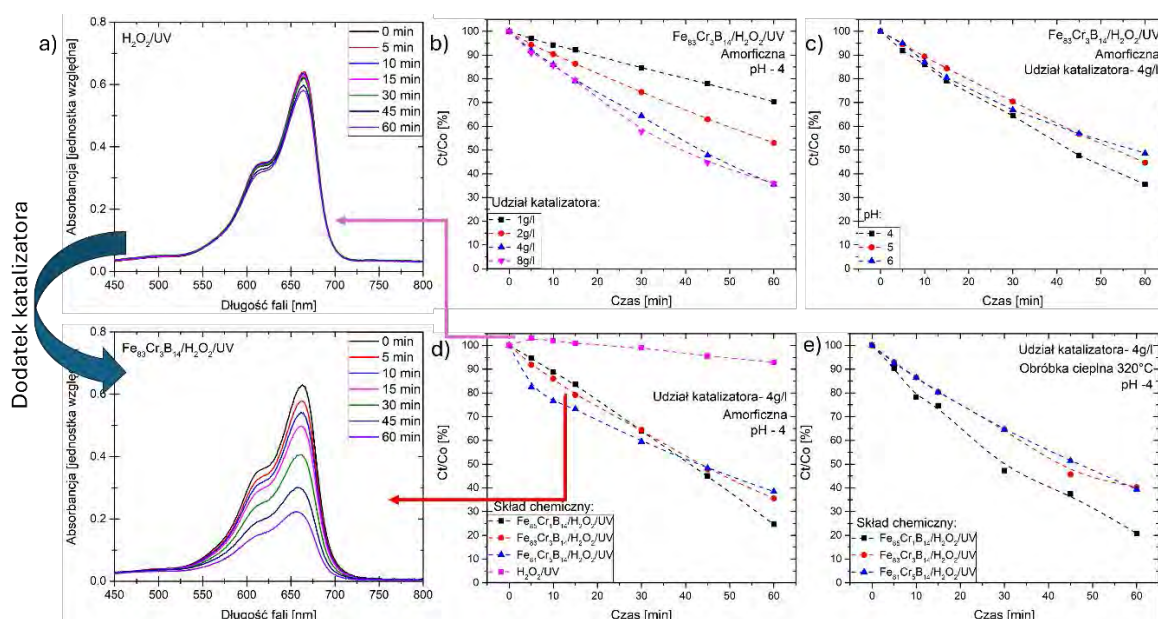
Rysunek 16. Wykres C_t/C_0 przedstawiający efektywność procesu foto-Fentona degradacji błękitu metylenowego w ciągu 60 minut w zależności od zastosowanego katalizatora (opracowanie własne).

Badania amorficznych taśm $Fe_{86-x}Cr_xB_{14}$ pokazały, że dodatek Cr poprawiał stabilność fazy amorficznej, podwyższając temperaturę T_{x1} krystalizacji fazy α -Fe (z $368,8^\circ C$ dla $Fe_{86}B_{14}$ do $421,6^\circ C$ dla $Fe_{81}Cr_5B_{14}$). Nie odnotowano jednak znaczącej zmiany temperatury T_{x2} , co poskutkowało zmniejszeniem stabilności termicznej fazy α -Fe. Początkowy dodatek 1% at. Cr zmniejszył wartość $Ea_{\alpha-Fe}$. Wartość ta następnie wzrosła wraz ze wzrostem udziału Cr i była wyższa od wartości odpowiadającej materiałowi wyjściowemu ($Fe_{86}B_{14}$). Dodatek Cr 1-5% at. istotnie zmniejszył wartość temperatury Curie z $270^\circ C$ dla Cr = 0% at. do $160^\circ C$ dla Cr = 5% at. Spowodowane było to sprzężeniem antyferromagnetycznym pomiędzy 3d elektronami atomów Fe i Cr. Udział Cr w stopie zmniejszał także wartość magnetostrykcji.

Dodatek Cr znacząco wpływał na indukcję nasycenia B_s , zmniejszając jej wartość ze względu na słabsze sprzężenie wymiany magnetycznej i tym samym mniejszy średni moment magnetyczny. Z drugiej strony zaobserwowano również spadek wartości koercji H_c i strat mocy w rdzeniu $P_{10/50}$. Aby zoptymalizować właściwości magnetyczne materiałów, przeprowadzono izotermiczną obróbkę cieplną w próżni amorficznych taśm w postaci nawiniętych rdzeni toroidalnych w temperaturach od 260 do $420^\circ C$. Materiały o najmniejszych stratach mocy w rdzeniu otrzymano po obróbce cieplnej w temperaturze $320^\circ C$, z wartościami: $H_c = 6,51 - 12,9$ A/m, $P_{10/50} = 0,13 - 0,21$ W/kg, $B_s = 1,03 - 1,41$ T oraz $\mu' = 1889$

– 2289. Dla tej temperatury przeprowadzona została także obróbka cieplna w powietrzu pokazując, że nie powoduje ona znacznej zmiany właściwości magnetycznych materiału.

Dodatek Cr poprawił odporność antykorozyjną, zwiększając wartości E_{OCP} and E_{corr} . Wartości te wzrosły również po procesie obróbki cieplnej, co wiąże się z relaksacją materiału, a w przypadku obróbki cieplnej w powietrzu dodatkowo utworzeniem warstwy pasywnej na powierzchni materiału. Dodatek 1% at. Cr był niewystarczający do uzyskania stabilnej warstwy pasywnej. Najlepsze właściwości antykorozyjne z badanych materiałów posiadała taśma $Fe_{81}Cr_5B_{14}$ po obróbce cieplnej w powietrzu w $320^{\circ}C$ z $E_{OCP} = -0,579V$, $E_{corr} = -0,579V$, $J_{corr} = 14,6 \mu A/cm^2$ oraz $R_p = 1850 \Omega cm^2$. Badania aktywności katalitycznej przeprowadzono w procesie foto-Fentona degradacji błękitu metylenowego, wykorzystując jako katalizatora taśmy w stanie amorficznym oraz po obróbce cieplnej w próżni w temperaturze $320^{\circ}C$. Przykładowe widma UV-VIS rozkładu barwnika wraz z wykresami C_t/C_0 dla różnych warunków procesu przedstawiono na rysunku 17. Badania wykazały, że omawiane materiały mogą być z powodzeniem stosowane w procesach foto-Fentona, osiągając wydajność odbarwienia po 60 minutach na poziomie 75 - 62% dla materiałów w stanie po odlaniu i 79 - 60% dla materiałów po obróbce cieplnej (parametry procesu: stężenie barwnika MB = 72 mg/l, dawka katalizatora = 4 g/l, pH = 4, dawka H_2O_2 = 0,9 mol/l, temperatura = $25^{\circ}C$, naświetlanie lampą UV o długości fali $\lambda = 365$ nm). Przeprowadzone badania wskazują na możliwe podwójne zastosowanie (magnetyczno-katalityczne) opracowanych materiałów.

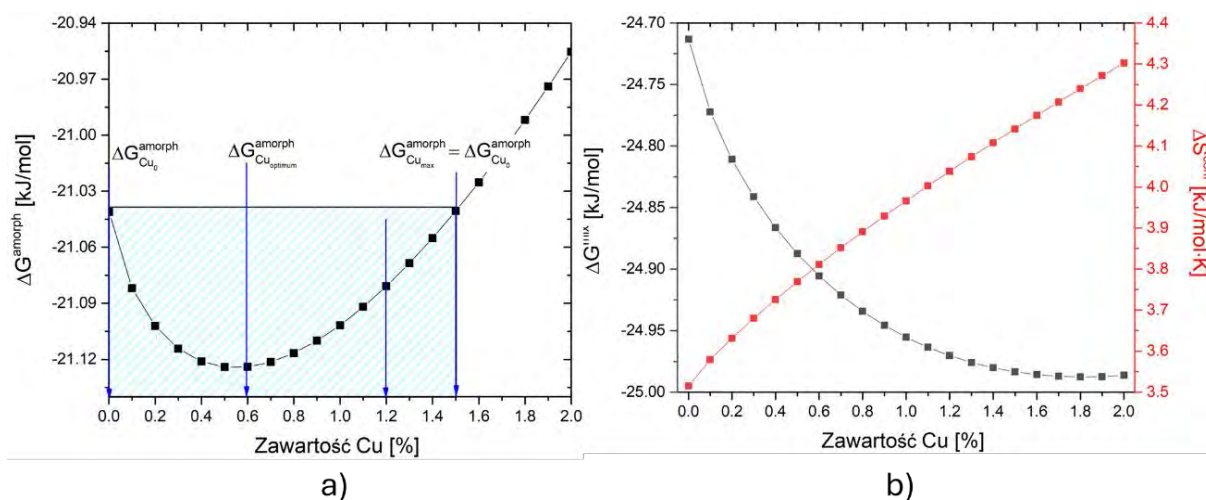


Rysunek 17. Widma UV-VIS barwnika podczas degradacji bez oraz w obecności katalizatora (a); wykresy C_t/C_0 przedstawiające wpływ: początkowego pH (b), dawki katalizatora (c) i dodatku Cr dla katalizatorów amorficznych (d) i po obróbce cieplnej (e) na proces degradacji (przedruk z publikacji własnej [222]).

Kolejne 3 publikacje [art. 6-8] związane są z optymalizacją składu chemicznego $Fe_{85}B_{15}$ poprzez podstawienie za Fe: Cu [art. 6], Co [art. 7], Nb oraz Mo [art. 8].

Pierwsza omawiana dla tej grupy materiałów publikacja, pt. „**Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$ Alloys**” [art. 6], opisuje korelację pomiędzy strukturą krystaliczną oraz właściwościami magnetycznymi taśm metalicznych $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$ ($x = 0, 0,6, 1,2, 1,5$). Cel tej pracy był zbliżony jak w publikacji [art. 1] i polegał na optymalizacji zawartości Cu, poprzedzonej obliczeniami parametrów termodynamicznych.

W części obliczeniowej wyznaczono zależność ΔG^{amorph} , ΔS^{conf} oraz ΔG^{mix} w funkcji zawartości Cu. Dla ΔG^{amorph} zależność ta miała kształt asymetrycznej paraboli, z minimum przy 0,6% at. Cu. Przy zawartości Cu = 0% at. oraz Cu = 1,5% at. ΔG^{amorph} przyjmowała zbliżoną wartość. Zależność ΔS^{conf} oraz ΔG^{mix} w funkcji zawartości Cu był zbliżona do tej w publikacji [art. 1]. Wpływ Cu na obliczone parametry termodynamiczne przedstawiono na rysunku 18. Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń do procesu wytwarzania taśm wytypowano składy chemiczne o zawartość Cu = 0; 0,6; 1,2 oraz 1,5% at.



Rysunek 18. Energia swobodna Gibbsa tworzenia się fazy amorficznej ΔG^{amorph} (a) oraz swobodna energia Gibbsa mieszania ΔG^{mix} i entropia konfiguracyjna ΔS^{conf} (b) w funkcji zawartości Cu (przedruk z publikacji własnej [223]).

Badania struktury krystalicznej metodą XRD taśm w stanie po odlaniu potwierdziły ich amorficzną strukturę. Taśma o składzie $\text{Fe}_{83,5}\text{Cu}_{1,5}\text{B}_{15}$ była dodatkowo w stanie kruchym (w teście zginania taśmy o kąt 90 stopni), przez co niemożliwe było nawinięcie jej do postaci rdzeni toroidalnych oraz przeprowadzenie dalszej optymalizacji procesu obróbki cieplnej i charakteryzacji właściwości magnetycznych z wykorzystaniem układu pomiarowego Remacomp. Przyczyną tego mogła być duża liczba nanoklastrów Cu w strukturze. Analiza termiczna omawianej taśmy wykazała występowanie tylko jednej przemiany w temperaturze około 450°C. Analiza ta dla pozostałych taśm wykazała spadek ΔT_x z 41,3 do 34,2°C oraz wzrost $E_{\alpha\text{-Fe}}$ z 199,1 do 223,4 kJ/mol wraz z początkowym wzrostem zawartości Cu do 0,6% at. Następnie wzrost udziału Cu do 1,2% at. spowodował wzrost ΔT_x do 54,8°C oraz spadek wartości $E_{\alpha\text{-Fe}}$ do 215,1 kJ/mol. Dodatkowo dla próbki $\text{Fe}_{83,8}\text{Cu}_{1,2}\text{B}_{15}$ zaobserwowano podwójną przemianę egzotermiczną w temperaturze odpowiadającej krystalizacji faz Fe-B. Warto zwrócić uwagę, że stabilność termiczna ΔT_x dla serii $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ jest dużo niższa od wartości otrzymanej dla serii $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$, co wynika bezpośrednio z większej ilości B. Wartości $E_{\alpha\text{-Fe}}$ dla obu serii były zbliżone.

Optymalizacja izotermicznej 20 minutowej obróbki cieplnej przeprowadzona została w zakresie temperatur od 260 do 400°C w próżni. Globalne minimum wartości $P_{10/50}$ występowało w temperaturze obróbki cieplnej 300°C ($P_{10/50} = 0,15$ W/kg) dla stopu $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, w temperaturze 330°C ($P_{10/50} = 0,17$ W/kg) dla stopu $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_{0,6}\text{B}_{15}$ i w temperaturze 320°C

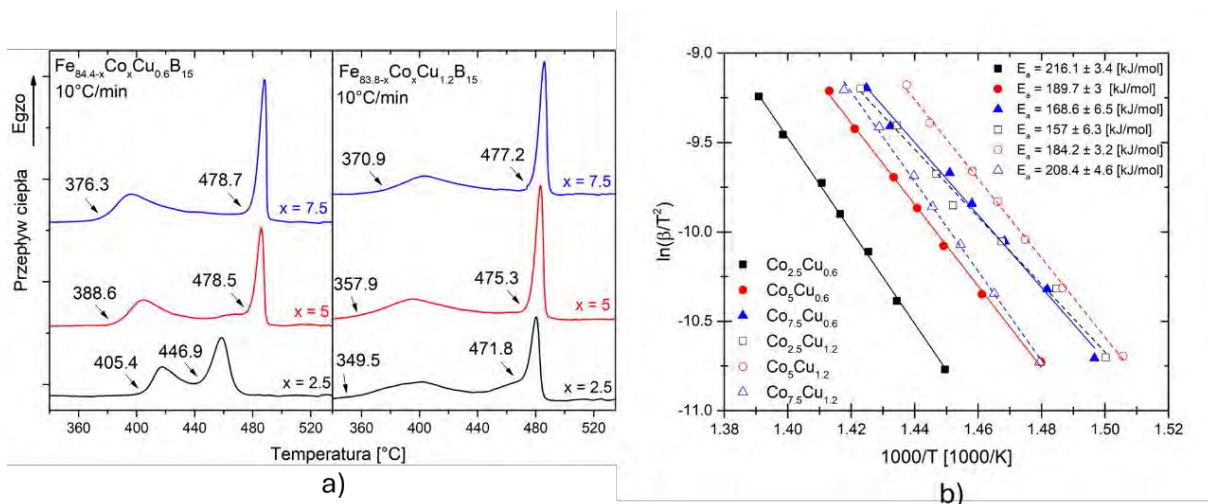
($P_{10/50} = 0,14$ W/kg) dla stopu $Fe_{83,8}Cu_{1,2}B_{15}$. Dla wszystkich stopów poddanych optymalnej obróbce cieplnej wartości H_c były poniżej 10 A/m. Stop z zawartością Cu = 1,2% at. po obróbce cieplnej w temperaturze 360°C charakteryzował się wartością B_s powyżej 1,7 T.

Obserwacje TEM materiałów po obróbce cieplnej w optymalnej T_a wykazały, że stop bez dodatku Cu cechował się obecnością nanokrystalitów fazy α -Fe o wielkości 2 – 3 nm. W strukturze stopu z Cu = 0,6% at. zaobserwowano jedynie ograniczoną ilość nanoziaren α -Fe. Natomiast w przypadku stopu z Cu = 1,2% at. średnia wielkość krystalitów wynosiła około 26 nm i były one losowo rozmieszczone w matrycy amorficznej. Dodatkowo, przeprowadzono obróbkę cieplną w powietrzu przy optymalnej T_a i nie stwierdzono znaczących różnic we właściwościach magnetycznych pomiędzy tymi materiałami, a taśmami po obróbce w próżni. Wyniki spektroskopii Mössbauera wskazywały, że dodatek Cu nie spowodował widocznych zmian parametrów oddziaływań nadsubtelnych omawianych taśm amorficznych po ich obróbce cieplnej. Uzyskane wyniki wskazywały jednak, że obróbka w powietrzu prowadziła do lokalnego uporządkowania struktury krystalicznej badanych stopów.

Kolejna publikacja, pt. **“Optimization of High Induction (> 1.7 T) $Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB_{15}$ Alloys With Enhanced Magnetic Properties”** [art. 7], opisuje wpływ podstawienia Co za Fe na stabilność termiczną ΔT_x , proces krystalizacji, strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne stopów $Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB_{15}$ ($x = 2,5, 5, 7,5$; $y = 0,6, 1,2$). Stopami wyjściowymi do tych badań były otrzymane i opisane we wcześniejszej publikacji taśmy $Fe_{84,4}Co_{0,6}B_{15}$ oraz $Fe_{83,8}Cu_{1,2}B_{15}$ [art. 6]. Celem tej pracy było określenie optymalnych składów chemicznych oraz warunków obróbki cieplnej umożliwiających uzyskanie wysokich wartości B_s przy zachowaniu dobrych właściwości magnetycznie miękkich (niskiej wartości H_c i P_s).

Analiza termiczna wykazała odmienny wpływ dodatku Co na proces krystalizacji w zależności od zawartości Cu. Dla $Fe_{84,4-x}Co_xCu_{0,6}B_{15}$ wraz z dodatkiem Co temperatura T_{x1} malała od 409 do 376,3°C, wzrastała stabilność termiczna ΔT_x od 34,2 do 102,4°C, a także malała wartość $Ea_{\alpha-Fe}$ od 223 do 168,6 kJ/mol. W przypadku serii $Fe_{83,8-x}Co_xCu_{1,2}B_{15}$ materiały charakteryzowały się innym trendem. Początkowo zaobserwowano zmianę zmierzonych parametrów pomiędzy próbką z Co = 0% at. [art. 6] oraz 2,5% at., w tym: spadek temperatury T_{x1} od 395,9 do 349,5°C, wzrost ΔT_x od 54,8 do 122,3°C oraz zmniejszanie wartości $Ea_{\alpha-Fe}$ od 215 do 157 kJ/mol. Następnie zauważalny jest wzrost T_{x1} oraz $Ea_{\alpha-Fe}$ oraz spadek ΔT_x wraz ze wzrostem zawartości Co, do wartości kolejno 370,9°C, 208,4 kJ/mol i 106,3°C dla Co = 7,5% at.

Warto zwrócić uwagę, że dla obu serii przy wartości $Co = 7,5\%$ at. wartości T_{x1} oraz ΔT_x były zbliżone. Jednakże występowała znaczna różnica w wartości $E_{\alpha-Fe}$ i jej mniejszą wartość posiadał materiał z $Cu = 0,6\%$ at. Zmiana przepływu ciepła oraz wykresy $1000/T$ vs $\ln(\beta/T^2)$ wraz z energią aktywacji fazy $\alpha-Fe$ $E_{\alpha-Fe}$ obliczoną metodą Kissingera dla taśm $Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB_{15}$ przedstawiono na rysunku 19.



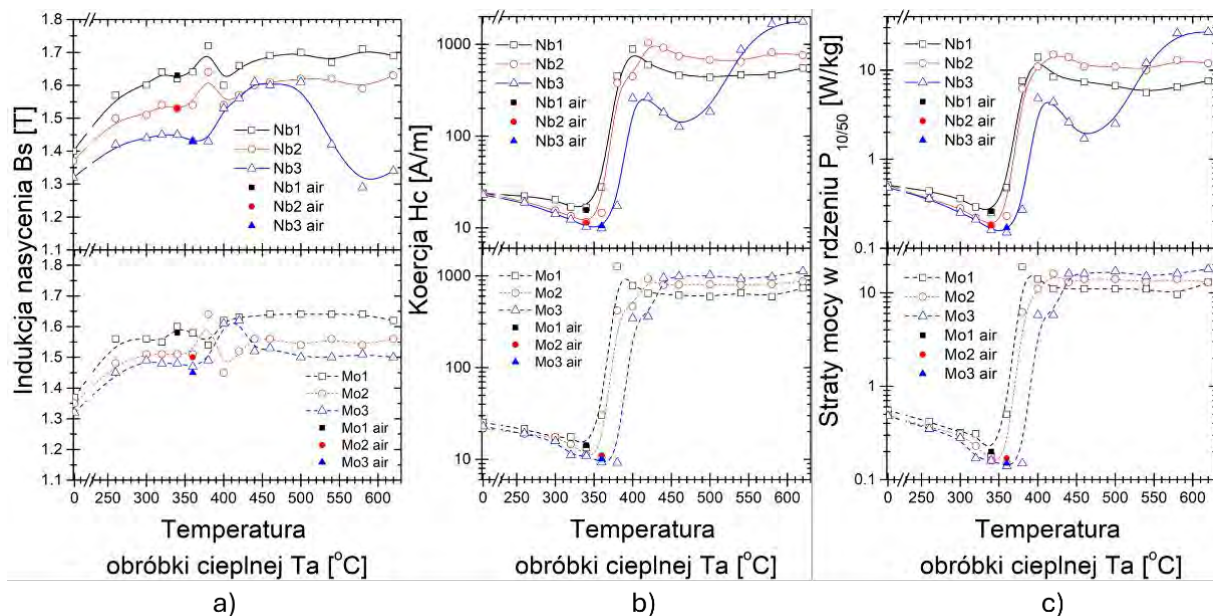
Rysunek 19. Przepływ ciepła przy szybkości grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (a) oraz wykresy $1000/T$ vs $\ln(\beta/T^2)$ uzyskane dla szybkości nagrzewania $10 - 50^\circ\text{C}/\text{min}$ wraz z obliczoną energią aktywacji fazy $\alpha-Fe$ ($E_{\alpha-Fe}$) (b) dla taśm $Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB_{15}$ (przedruk z publikacji własnej [224]).

Zależność między temperaturą izotermicznej obróbki cieplnej w próżni a właściwościami magnetycznymi wyznaczono w zakresie temperatur obróbki T_a od 260 do 440°C . Zastąpienie Co za Fe znacząco zwiększyło wartość B_s jak również zwiększyło wartości H_c oraz $P_{10/50}$. Optymalne warunki obróbki cieplnej, odpowiadające minimalnej wartości $P_{10/50}$, występowały dla temperatur od 300 do 330°C . W mikrostrukturze tych materiałów zaobserwowano pojedyncze krystality fazy $\alpha-Fe$ umieszczone w matrycy amorficznej. Taśmy poddane obróbce cieplnej w tych temperaturach charakteryzowały się wartościami B_s w zakresie $1,67 - 1,78$ T, H_c w zakresie $14,7 - 26,6$ A/m, $P_{10/50}$ w zakresie $0,21 - 0,39$ W/kg oraz μ' w zakresie $250 - 967$. Materiał $Fe_{76,3}Co_{7,5}Cu_{1,2}B_{15}$ po obróbce cieplnej w temperaturze 340°C posiadał największą wartość $B_s = 1,84$ T, lecz także o wiele większe wartości H_c i $P_{10/50}$ oraz charakteryzował się w pełni nanokrystaliczną strukturą fazy $\alpha-Fe(Co)$ otoczoną śladową fazą amorficzną. Tak jak w przypadku wcześniejszych serii materiałów obróbka cieplna w powietrzu w temperaturze odpowiadającej optymalnej wartości $P_{10/50}$ nie wpłynęła znacząco na zmianę właściwości magnetycznych.

Ostatnim artykułem wchodzącym w cykl publikacji tego przewodnika jest praca pt. „*Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe_{79,4}Co₅Cu_{0,6}B₁₅ Alloy*” [art. 8]. Praca ta opisuje wpływ dodatku Nb oraz Mo na proces krystalizacji, strukturę krystaliczną oraz właściwości magnetyczne taśmy Fe_{79,4}Co₅Cu_{0,6}B₁₅.

Badania DSC pokazały wzrost temperatury T_{x1} oraz wartości ΔT_x wraz ze wzrostem zawartości Nb oraz Mo. Wartość ΔT_x była wyższa dla dodatku Nb (114,6 – 154,7°C) niż Mo (90,8 – 100,2°C). Obliczone wartości $Ea_{\alpha-Fe}$ były zbliżone do wcześniej otrzymanych wartości dla stopów Fe-Cu-B, wykazując początkowy spadek wartości przy 1% at. udziale dodawanych pierwiastków. Wartości te następnie wzrastały do wartości zbliżonych dla próbki Fe_{84,6}Cu_{0,6}B₁₅ (223,4 kJ/mol).

Proces 20 minutowej obróbki cieplnej w próżni zoptymalizowano dla szerokiego zakresu temperatur T_a od 260 do 640°C. Zależności $B_s(T_a)$, $H_c(T_a)$ i $P_{10/50}(T_a)$ (rysunek 20) silnie korelowały z ewolucją struktury krystalicznej i zawartością dodatków stopowych. Szczególnie było to widoczne dla próbek z dodatkiem Nb, gdzie zaobserwowano znaczny wzrost B_s dla materiałów nanokrystalicznych, a także podwójne minimum wartości H_c oraz $P_{10/50}$ przy zawartości Nb = 3% at. Pierwsze minimum tych wartości związane było z relaksacją naprężeń materiału, drugie z optymalną strukturą nanokrystaliczną. Dla wszystkich stopów, z wyjątkiem Nb = 3% at., ograniczona stabilność termiczna ($\Delta T_x < 150^\circ\text{C}$) uniemożliwiła otrzymanie jednorodnej nanokrystalicznej struktury fazy $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ w wyższych temperaturach obróbki cieplnej. Krystalizacja twardej magnetycznie fazy Fe₃B spowodowała wzrost wartości B_s , stabilizując jednocześnie H_c i $P_{10/50}$. Taśmy po obróbce cieplej w optymalnej T_a zawierające Mo charakteryzowały się o 20% mniejszymi stratami mocy w rdzeniu od stopów zawierających Nb w całym zakresie B (do 0,8 T) i f (do 400 kHz). Tak jak w przypadku wcześniejszych prac tego cyklu obróbka cieplna w powietrzu nie wpłynęła znacząco na właściwości magnetyczne.



Rysunek 20. Indukcja nasycenia B_s (a), koercja H_c (b) oraz straty mocy w rdzeniu $P_{10/50}$ (c) w funkcji temperatury obróbki cieplnej (przedruk z publikacji własnej [225]).

5.2. Prace wdrożeniowe

Część uzyskanych wyników badań, wraz z rezultatami prac wdrożeniowych, została wykorzystana w zgłoszeniach patentowych, które następnie zostały zatwierdzone przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.

Przykładem zastosowań wyników pracy w działalności wdrożeniowej jest patent nr **Pat.246117** pt. „Sposób wytwarzania materiału kompozytowego warstwowego magnetycznie miękkiego o osnowie izolacyjnej”. Dotyczy on wykorzystaniu stopu opisanego w publikacji [art. 7] $Fe_{79,4}Co_5Cu_{0,6}B_{15}$ w warstwowym kompozycie magnetycznie miękkim, składającym się naprzemiennie z taśmy amorficznej oraz poliimidu (PI). Uzyskano w ten sposób mniejsze straty mocy w rdzeniu w materiale kompozytowym w porównaniu z rdzeniem z czystego materiału magnetycznego. Materiał tego typu może zostać zastosowany w przekształtnikach prądowych.

W patencie nr **Pat.245562** pt. „Kompozyt magnetycznie miękki do zastosowań na dławiki kompensacyjne” zostały wykorzystane wyniki prac dla składu chemicznego $Fe_{80,3}Co_5Cu_{0,7}B_{14}$ [art. 2]. Opracowano kompozyt osnowa polimerowa (Polifluorek winylidenu PVDF) – wypełnienie magnetyczne oraz sposób jego wytworzenia. Rozwiązanie to znajduje zastosowanie jako materiał na rdzenie dławików kompensacyjnych.

W kolejnym patencie nr **Pat.245484** pt. „*Sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznie miękkiego o podwyższonej odporności na utlenianie*”, opracowano sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznego $Fe_{75,3}Co_5Mo_5Cu_{0,7}B_{14}$ [art. 4]. Materiał ten cechował się podwyższoną odpornością na utlenianie, co umożliwiło przeprowadzenie obróbki cieplnej w powietrzu bez deterioracji jego właściwości magnetycznie miękkich. Materiał tego typu może znaleźć zastosowanie na elementy przekształtników prądowych.

Kolejnym wynalazkiem chronionym prawem patentowym nr **Pat.242686** jest „*Sposób wytwarzania kompozytu do druku 3D o wypełnieniu z proszku magnetycznie miękkiego i osnowie mieszaniny polimerów termoplastycznych*”. Wykorzystywał on ten sam skład chemiczny materiału magnetycznego co poprzedni wymieniony wynalazek (czyli $Fe_{75,3}Co_5Mo_5Cu_{0,7}B_{14}$ [art. 4]). Jednakże w tym wypadku skupiał się on na wytworzeniu kompozytu o osnowie polimerowej (wykorzystano dwa polimery: poliuretan termoplastyczny TPU oraz poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren) ABS) w formie filamentu do druku 3D.

6. PODSUMOWANIE

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawiono wpływ małej ilości dodatków stopowych ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cr}$) na proces krystalizacji, strukturę krystaliczną oraz właściwości magnetyczne, elektrochemiczne oraz katalityczne stopów Fe-M-B ($\text{Fe}_{86-x}\text{M}_x\text{B}_{14}$ oraz $\text{Fe}_{85-x}\text{M}_x\text{B}_{15}$). W cyklu ośmiu prac opublikowanych w ramach doktoratu przygotowano w sumie 31 materiałów amorficznych w postaci taśm, które w celu optymalizacji właściwości magnetycznych poprzez kontrolowaną krystalizację, zostały poddane obróbce cieplnej. Główne fizykochemiczne właściwości tych materiałów, mianowicie: T_{x1} oraz ΔT_x ($\Delta T_x = T_{x2} - T_{x1}$) (określone przy użyciu DSC przy szybkości grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$), $E_{a-\text{Fe}}$ (obliczoną metodą Kissingera), T_{opt} (dla której zarejestrowana minimum wartości $P_{10/50}$) oraz parametry magnetyczne B_s , H_c , $P_{10/50}$ dla próbek po obróbce cieplnej w T_{opt} (w czasie obróbki 20 minut i w atmosferze próżni, chyba że zapisano inaczej), zostały zestawione w tabeli 3. W celu porównania ze sobą wyników badań procesu krystalizacji, wykorzystano wyniki z pomiarów DSC przy szybkości grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$, stąd wartości temperatur T_{x1} oraz ΔT_x mogą się różnić z tymi umieszczonymi w publikacjach.

Tabela 3. Zestawienie materiałów i ich wybranych właściwości fizykochemicznych przedstawionych w cyklu publikacji.

Skład chemiczny	T_{x1} [$^\circ\text{C}$]	ΔT_x [$^\circ\text{C}$]	$E_{a-\text{Fe}}$ [kJ/mol]	T_{opt} [$^\circ\text{C}$]	Właściwości magnetyczne			Publikacja
					B_s [T]	H_c [A/m]	$P_{10/50}$ [W/kg]	
$\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$	369,8	106,5	201,8	290	1,51	12,4	0,19	[art. 1]
$\text{Fe}_{85,6}\text{Cu}_{0,4}\text{B}_{14}$	380	103,2	211,6	280	1,47	13,1	0,25	
$\text{Fe}_{85,45}\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$	369,8	79,8	202,5	280	1,5	13,1	0,21	
$\text{Fe}_{85,3}\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$	377,6	97,9	219,1	290	1,53	9,71	0,13	
$\text{Fe}_{85}\text{Cu}_1\text{B}_{14}$	378,9	97,1	228,7	300	1,6	9,91	0,14	
$\text{Fe}_{82,95}\text{Co}_{2,5}\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$	382,9	97,2	187	310	1,6	16,2	0,34	[art. 2]
$\text{Fe}_{80,45}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$	363,7	115,2	177	310	1,73	55,8	1,1	
$\text{Fe}_{77,95}\text{Co}_{7,5}\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$	368,7	113,4	197	310	1,77	26,3	0,43	
$\text{Fe}_{75,45}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$	374,6	109,5	195	310	1,78	23,8	0,37	
$\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$	371,2	101,2	188,7	310/air	1,75	18,9	0,28	[art. 3]
$\text{Fe}_{80,3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$	419,1	135,6	245,7	330/air	0,76	5,79	-	
$\text{Fe}_{75,3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$	419	124,3	247,8	330/air	1,13	6,84	0,11	[art. 4]
$\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$	-	-	-	260/5h	1,77	20	0,34	
$\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$	-	-	-	210/20h	1,71	23,5	0,43	[art. 5]
$\text{Fe}_{85}\text{Cr}_1\text{B}_{14}$	387,8	65,5	190,5	320	1,41	12,5	0,21	
$\text{Fe}_{83}\text{Cr}_3\text{B}_{14}$	403,3	60,3	213,9	320	1,26	8,14	0,14	
$\text{Fe}_{81}\text{Cr}_5\text{B}_{14}$	421,6	45,9	225,9	320	1,03	6,51	0,13	[art. 6]
$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$	410	41,3	199	300	1,59	9,53	0,15	
$\text{Fe}_{84,4}\text{Cu}_{0,6}\text{B}_{15}$	409	34,2	223	330	1,61	10,5	0,17	
$\text{Fe}_{83,8}\text{Cu}_{1,2}\text{B}_{15}$	395,9	54,8	215	320	1,62	9,2	0,14	
$\text{Fe}_{83,5}\text{Cu}_{1,5}\text{B}_{15}$	-	-	-	Materiał zbyt kruchy do uformowania rdzenia				

Fe _{81,9} Co _{2,5} Cu _{0,6} B ₁₅	405,4	41,5	216,1	330	1,69	16	0,21	[art. 7]
Fe _{79,4} Co ₅ Cu _{0,6} B ₁₅	388,6	89,9	189,7	330	1,74	15,1	0,24	
Fe _{76,9} Co _{7,5} Cu _{0,6} B ₁₅	376,3	102,4	168,6	300	1,75	26,4	0,39	
Fe _{81,3} Co _{2,5} Cu _{1,2} B ₁₅	349,5	122,3	157	310	1,67	14,7	0,24	
Fe _{78,8} Co ₅ Cu _{1,2} B ₁₅	357,9	117,4	184,2	300	1,73	18,5	0,3	
Fe _{76,3} Co _{7,5} Cu _{1,2} B ₁₅	370,9	106,3	208,4	310	1,78	23,9	0,31	
Fe _{78,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₁ B ₁₅	398,4	114,6	203,4	340	1,62	16,7	0,25	[art. 8]
Fe _{77,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₂ B ₁₅	417,4	129	230,9	340	1,53	11,5	0,18	
Fe _{76,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₃ B ₁₅	426,9	154,7	231,5	360	1,43	9,9	0,15	
Fe _{78,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₁ B ₁₅	409,5	90,8	219,8	340	1,6	13,4	0,18	
Fe _{77,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₂ B ₁₅	416,6	104,4	229,4	360	1,51	10,5	0,15	
Fe _{76,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₃ B ₁₅	425,3	100,2	236,3	360	1,53	9,3	0,14	

Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono postawioną tezę badawczą, że właściwości fizykochemiczne (stabilność termiczna, indukcja nasycenia, koercja, straty mocy w rdzeniu, wartość zespolonej przenikalności magnetycznej, odporność korozyjna, aktywność katalityczna) stopów na bazie Fe-B w postaci taśm zależą głównie od ich składu chemicznego oraz struktury krystalicznej. Obecność dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) oraz proces obróbki cieplnej umożliwia dostosowanie tychże właściwości do zamierzonej aplikacji. Powyższą tezę badawczą potwierdzono odpowiadając na postawione pytania badawcze.

Pytanie 1. Czy i jak optymalizacja składu chemicznego w oparciu o obliczenia parametrów termodynamicznych może wpłynąć na końcowe właściwości materiału?

Na pierwsze pytanie badawcze uzyskano odpowiedź w trakcie badań przeprowadzonych dla serii stopów Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ (x = 0, 0,4, 0,55, 0,7, 1) [art. 1] oraz Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ (x = 0, 0,6, 1,2, 1,5) [art. 6]. W badaniach tych obliczono parametry termodynamiczne w funkcji zawartości Cu. Na ich podstawie wybrane zostały składy chemiczne do dalszych badań. Następnie skorelowano zawartość Cu w materiale z wynikami badań procesu krystalizacji, struktury krystalicznej oraz właściwości magnetycznych. Część teoretyczna pracy wykazała nieliniową zależność ΔG^{amorph} od zawartości Cu, przyjmującą kształt zbliżony do paraboli z minimum swojej wartości dla stopów Fe_{85,45}Cu_{0,55}B₁₄ oraz Fe_{84,4}Cu_{0,6}B₁₅. Dla tych zawartości Cu w materiałach zaobserwowane zostały wartości graniczne (lokalne minima lub maksima) charakterystycznych temperatur procesu krystalizacji oraz właściwości magnetycznych. Dla serii Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ przy Cu = 0,55% at. występowało minimum wartości temperatury początku krystalizacji T_{x1} i stabilności termicznej ΔT_x oraz wartości energii aktywacji $E_{a\alpha-Fe}$, przy najmniejszej wartości rzeczywistej części przenikalności magnetycznej μ' oraz indukcji nasycenia B_s i najwyższym natężeniem pola koercji H_c . Dodatkowo zaobserwowano podwójną

przemianę egzotermiczną w wyższych temperaturach, niewystępującą w pozostałych próbkach z tej serii. Sugeruje to krystalizację dwóch różnych faz Fe–B. Dla serii $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$ przy $Cu = 0,6\%$ at. odnotowano również najniższą wartość ΔT_x oraz najwyższą wartość H_c . Stop ten charakteryzował się także najwyższą wartością $Ea_{\alpha-Fe}$ oraz μ' .

Pytanie 2. Jak podstawienie za Fe małej ilości dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) wpływa na proces krystalizacji stopów z grupy Fe-B?

Powiązanie zmiany składu chemicznego Fe-M-B poprzez podstawienie za Fe małej ilości dodatków stopowych (M = Cu, Co, Nb, Mo, Cr) z procesem krystalizacji materiałów z grupy Fe-B zostało przedstawione dla dwóch składów bazowych $Fe_{86-x}M_xB_{14}$ oraz $Fe_{85-x}M_xB_{15}$. W ramach przeprowadzonych prac określono wpływ dodatku stopowego dla następujących grup materiałów: Cu dla $Fe_{86-x}Cu_xB_{14}$ ($x = 0, 0,4, 0,55, 0,7, 1$) [art. 1] oraz $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$ ($x = 0, 0,6, 1,2, 1,5$) [art. 6], Co dla $Fe_{85,45}Co_xCu_{0,55}B_{14}$ ($x = 2,5, 5, 7,5, 10$) [art. 2] oraz $Fe_{84,4}Co_xCu_{0,6}B_{15}$ i $Fe_{83,8}Co_xCu_{1,2}B_{15}$ ($x = 2,5, 5, 7,5$) [art. 7], Co i Mo dla $Fe_{85,3-(x+y)}Co_xMo_yCu_{0,7}B_{14}$ ($x = 0, 5; y = 0, 5$) [art. 3], Cr dla $Fe_{86-x}Cr_xB_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) [art. 5], Mo dla $Fe_{79,4-x}Co_5Cu_{0,6}Mo_xB_{15}$ oraz Nb dla $Fe_{79,4-x}Co_5Cu_{0,6}Nb_xB_{15}$ ($x = 1, 2, 3$) [art. 8].

Zawartość Cu w stopach wpływała nieliniowo na proces krystalizacji. Dla $Fe_{86-x}Cu_xB_{14}$ ($x = 0, 0,4, 0,55, 0,7, 1$) [art. 1] początkowy dodatek Cu do 0,4% at. spowodował wzrost T_{x1} (z 369,7 do 380°C) oraz $Ea_{\alpha-Fe}$ (z 201,8 do 211,6 kJ/mol) oraz nieznaczny spadek wartości ΔT_x (z 106,5 do 103,2°C). Wzrost udziału Cu do 0,55% at. (min. wartości ΔG^{amorph}) skutkowało osiągnięciem lokalnego minimum wartości T_{x1} (369,8°C) i ΔT_x (79,8°C) oraz wartości $Ea_{\alpha-Fe}$ (202,5 kJ/mol). Dla tego materiału zaobserwowano dwa procesy krystalizacji w wyższych temperaturach (proces krystalizacji fazy Fe2B oraz Fe3B). Dalszy wzrost zawartości Cu przyczynił się do wzrostu T_{x1} , ΔT_x i $Ea_{\alpha-Fe}$ w zakresie odpowiednio 377,8 - 378,9°C, 97,9 - 97,1°C oraz 219,1 - 228,7 kJ/mol. Wartość współczynnika Avramiego dla tej serii materiałów była w zakresie 1,54 - 1,7, co wskazuje na obecność kontrolowanego dyfuzyjnie wzrostu kryształitów ze zmniejszającą się szybkością nukleacji fazy $\alpha-Fe$. Zaobserwowano również wzrost lokalnej energii aktywacji fazy $\alpha-Fe$ (obliczonej metodą Ozawa-Flynn-Walla) wraz ze wzrostem objętości fazy krystalicznej w materiale. Nieliniowa zależność zawartości Cu od wartości ΔT_x i $Ea_{\alpha-Fe}$ występowała także dla serii $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$ ($x = 0, 0,6, 1,2, 1,5$) [art. 6]. Początkowy dodatek Cu do 0,6% at. (min. wartości ΔG^{amorph}) spowodował spadek ΔT_x (z 41,3 do 34,2°C) i wzrost wartości $Ea_{\alpha-Fe}$ (z 199 do 223 kJ/mol). Następnie zaobserwowano wzrost ΔT_x do 54,8°C

i zmniejszenie wartości $Ea_{\alpha-Fe}$ do 215 kJ/mol dla Cu = 1,2% at. Wartość T_{x1} malała dla wszystkich 3 próbek (z 410 do 395,9°C). Analiza termiczna dla próbki z zawartością Cu = 1,5 % at. wykazała jedynie jedną krystalizację w temperaturze krystalizacji faz Fe-B.

Dodatek Co do $Fe_{85,45}Co_xCu_{0,55}B_{14}$ ($x = 2,5, 5, 7,5, 10$) powodował początkowy wzrost T_{x1} do 382,9°C przy Co = 2,5% at., a następnie spadek jej wartości do 363,7°C przy Co = 5% at. Dalszy wzrost zawartości Co skutkował nieznacznym wzrostem wartości T_{x1} do 368,7°C i 374,6°C dla odpowiednio 7,5 oraz 10% at. zawartością Co. Wraz ze wzrostem zawartości Co wzrosła także temperatura początku krystalizacji faz Fe-B, co skutkowało poprawą stabilności termicznej fazy $\alpha-Fe$ do 115,2°C przy Co = 5% at. Dla tej zawartości Co wartość $Ea_{\alpha-Fe}$ była najmniejsza dla tej serii materiałów i była równa 177 kJ/mol. Dalszy wzrost udziału Co powodował nieznaczny spadek tej temperatury do 109,5°C oraz wzrost wartości $Ea_{\alpha-Fe}$ do 195 kJ/mol przy Co = 10% at. Dodatek Co dla grupy $Fe_{84,4}Co_xCu_{0,6}B_{15}$ ($x = 2,5, 5, 7,5$) [art. 7] powodował pogorszenie stabilności termicznej fazy amorficznej zmniejszając T_{x1} z 409,0 do 376,3°C przy jednoczesnej poprawie stabilności termicznej fazy $\alpha-Fe$ wraz ze wzrostem ΔT_x z 34,2 do 102,4°C. Energia aktywacji procesu krystalizacji $\alpha-Fe$ malała z 223 do 168,6 kJ/mol. Przy większej zawartości Cu = 1,2% at. wpływ Co był inny. Początkowy wzrost Co skutkował znacznym zmniejszeniem temperatury T_{x1} z 395,9 do 349,5°C i wartości $Ea_{\alpha-Fe}$ z 215 do 157 kJ/mol oraz wzrostem ΔT_x z 54,8 do 122,3°C. Dalszy wzrost zawartości Co powodował wzrost wartości T_{x1} oraz $Ea_{\alpha-Fe}$ do odpowiednio 370,9°C i 208,4 kJ/mol oraz nieznaczny spadek wartości ΔT_x do 106,3°C (wynikający głównie ze wzrostu wartości T_{x1}) dla materiału z Co = 7,5% at. Podsumowując, dodatek Co obniża temperaturę początku procesu krystalizacji fazy $\alpha-Fe$ (wyjątek $Fe_{82,95}Co_{2,5}Cu_{0,55}B_{14}$) i obniża energię aktywacji tego procesu. Poprawia także stabilność termiczną tej fazy.

Dodatek 5% at. Co do $Fe_{85,3}Cu_{0,7}B_{14}$ [art. 3] (w miejsce Fe) skutkował znacznym zmniejszeniem wartości $Ea_{\alpha-Fe}$ z 219,1 do 188,7 kJ/mol przy jednoczesnym nieznacznym zmianie T_{x1} (z 377,6 na 371,2°C) oraz ΔT_x (z 97,9 na 101,2°C). Dodatek Mo = 5% at. do stopu $Fe_{85,3}Cu_{0,7}B_{14}$ oraz $Fe_{80,3}Co_5Cu_{0,7}B_{14}$ zwiększył wartość $Ea_{\alpha-Fe}$ osiągając zbliżone wartości, odpowiednio 245,7 i 247,8 kJ/mol (była to najwyższa wartość $Ea_{\alpha-Fe}$ wśród wszystkich badanych materiałów), a także podniósł T_{x1} , odpowiednio do 419,1 i 419°C, oraz ΔT_x , odpowiednio do 135,6 i 124,3°C.

Dodatek Cr w $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) [art. 5] spowodował poprawę stabilności termicznej fazy amorficznej zwiększając T_{x1} z 369,8 do 421,6°C i pogorszenie stabilności termicznej fazy $\alpha\text{-Fe}$ zmniejszając ΔT_x z 106,5 do 45,9°C. Skutkowało to ograniczeniem „okna temperaturowego” pomiędzy krystalizacją fazy $\alpha\text{-Fe}$ oraz faz Fe-B. Wartość $Ea_{\alpha\text{-Fe}}$ początkowo zmalała z 201,8 kJ/mol dla Cr = 0% at. do 190,5 kJ/mol dla Cr = 1% at., a następnie wzrosła do 225,9 kJ/mol dla Cr = 5% at.

Dodatek 1% at. Nb oraz Mo [art. 8] do $\text{Fe}_{79,4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{B}_{15}$ znacząco zwiększył ΔT_x (głównie ze względu na wzrost wartości T_{x2}), odpowiednio do 114,6°C i 90,8°C, oraz zmniejszył wartość $Ea_{\alpha\text{-Fe}}$, odpowiednio do 203,4 kJ/mol i 219,8 kJ/mol. Dalszy wzrost udziału tych pierwiastków powodował wzrost ΔT_x oraz $Ea_{\alpha\text{-Fe}}$ do odpowiednio 154,7°C i 231,5 kJ/mol dla Nb = 3% at. oraz 100,2°C i 236,3 kJ/mol dla Mo = 3% at. Wartość T_{x1} była w zakresie 398,4 - 426,9°C dla grupy $\text{Fe}_{79,4-x}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$ ($x = 1, 2, 3$) oraz 409,5 – 425,3°C dla grupy $\text{Fe}_{79,4-x}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{Mo}_x\text{B}_{15}$ ($x = 1, 2, 3$). Dodatek Nb poprawia stabilność termiczną fazy $\alpha\text{-Fe}$ bardziej niż dodatek Mo, co koreluje z danymi literaturowymi dla innych stopów na bazie Fe zawierających omawiane dodatki.

Pytanie 3. Jak parametry obróbki cieplnej wpływają na strukturę krystaliczną, a tym samym na właściwości magnetyczne taśm metalicznych?

Dla 30 stopów w stanie amorficznym przeprowadzono 20 minutową obróbkę cieplną w różnych temperaturach. Określono wpływ tej obróbki na strukturę krystaliczną i skorelowano z nią właściwości magnetyczne. Chociaż temperatury przemian są ściśle zależne od składu chemicznego, sam przebieg procesu krystalizacji jest zbliżony dla wszystkich badanych materiałów. W niskich temperaturach izotermicznej obróbki cieplnej (poniżej T_{x1}) zaobserwowano relaksację naprężeń materiału. Skutkowało to obniżeniem wartości H_c i P_s oraz wzrostem B_s . Wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej dochodziło do reorganizacji struktury atomowej i ich korelacji bliskiego zasięgu oraz formowania się nanokrystalitów fazy $\alpha\text{-Fe}$ w amorficznej matrycy. W tym zakresie temperatur obróbki (T_a) materiał posiada mikrostrukturę zapewniającą najniższą wartość strat mocy w rdzeniu $P_{10/50}$. Dalszy wzrost temperatury prowadził do zwiększenia średniego rozmiaru krystalitów, co skutkowało pogorszeniem właściwości magnetycznie miękkich. W zależności od stabilności termicznej stopu (ΔT_x), procesowi temu może towarzyszyć równoczesna krystalizacja magnetycznie twardych faz Fe-B. W przypadku materiałów z dodatkiem Mo oraz Nb, dla

których ΔT_x jest wystarczająco wysoka, zaobserwowano dwa minima wartości $P_{10/50}$. Pierwsze związane jest z procesem relaksacji naprężeń w stanie całkowicie amorficznym. Drugie z nukleacją i jednorodnym rozrostem krystalitów fazy α -Fe, którego przebieg jest moderowany przez obecność Mo i Nb. Przy dalszym wzroście temperatury obróbki cieplnej dochodziło do wytrącania się twardej magnetycznie faz Fe-B, co powoduje niewielkie obniżenie B_s przy jednoczesnym znacznym wzroście wartości H_c oraz $P_{10/50}$. Dodatkowo zbadano wpływ długotrwałej, niskotemperaturowej obróbki cieplnej stopu $Fe_{80,3}Co_5Cu_{0,7}B_{14}$ [art. 4] na proces relaksacji, strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne. Wyniki wskazują, że długotrwała obróbka w temperaturze 210 oraz 260°C jest energetycznie niewystarczająca, aby doprowadzić materiał do tak niskiego poziomu strat mocy w rdzeniu, jaki uzyskuje się po 20 minutowej obróbce cieplnej w wyższej temperaturze.

Pytanie 4. Czy i jak proces obróbki cieplnej w powietrzu wpływa na strukturę krystaliczną oraz właściwości fizykochemiczne materiałów?

W celu odpowiedzi na kolejne pytanie, przeprowadzono szereg obróbek cieplnych w powietrzu w temperaturach odpowiadających tym, które w próżni prowadzą do uzyskania mikrostruktury zapewniającej najniższą wartość $P_{10/50}$. Wyniki badań, opisane w publikacjach [art. 3 - 8] wskazują, że materiały wykazują tendencję do lokalnego uporządkowania struktury krystalicznej, jednak proces ten nie wpływa istotnie na wartości H_c , B_s oraz $P_{10/50}$. Zaobserwowano poprawę właściwości antykorozyjnych wraz z udziałem Cr dla serii $Fe_{86-x}Cr_xB_{14}$, która wynika z powstania warstwy pasywnej na powierzchni materiału.

Pytanie 5. Czy poprzez modyfikację składu chemicznego oraz kontrolowaną obróbkę cieplną możliwe jest uzyskanie rdzeni magnetycznych o indukcji nasycenia powyżej 1,5 T przy zachowaniu niskich strat mocy w rdzeniu?

Wartość indukcji nasycenia B_s oraz strat mocy w rdzeniu P_s zależy bezpośrednio od składu chemicznego oraz struktury krystalicznej materiału, która wynika z odpowiedniej obróbki cieplnej. Wartość B_s powyżej 1,5 T została uzyskana już dla stopów wyjściowych $Fe_{86}B_{14}$ oraz $Fe_{85}B_{15}$, z wartościami B_s oraz $P_{10/50}$ odpowiednio 1,51 T i 0,19 W/kg oraz 1,59 T i 0,15 W/kg. Modyfikacja składu chemicznego oraz właściwie przeprowadzona obróbka cieplna umożliwiły dalszą kontrolę obu parametrów.

Dodatek Cu do $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ skutkował początkowym pogorszeniem właściwości magnetycznie miękkich ($B_s = 1,47 - 1,5 \text{ T}$, $P_{10/50} = 0,25 - 0,21 \text{ W/kg}$ dla $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ ($x = 0,4, 0,55$)). Przy zawartości Cu = 0,7 oraz 1% at. zaobserwowano poprawę wartości $P_{10/50}$ i B_s i były one w zakresie 0,13 – 0,14 W/kg i 1,53-1,6 T [art. 1]. Poprzez wprowadzenie Co do $\text{Fe}_{85,45}\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$ możliwe było uzyskanie wyższych wartości B_s przy jednoczesnych wyższych wartościach $P_{10/50}$. Dla serii stopów $\text{Fe}_{85,45}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$ ($x = 2,5, 5, 7,5, 10$) wartości B_s oraz $P_{10/50}$ były w zakresie 1,6 – 1,78 T oraz 0,34 – 1,1 W/kg [art. 2]. Poprawę wartości B_s zaobserwować można było także dla stopu $\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ (o wartościach $B_s = 1,75 \text{ T}$ oraz $P_{10/50} = 0,28 \text{ W/kg}$). Jednakże dodatek Mo do $\text{Fe}_{85,3-(x+y)}\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ ($x = 0, 5$; $y = 5$) spowodował znaczący spadek wartości B_s poniżej 1,5 T [art. 3]. Poprzez wydłużenie czasu procesu obróbki cieplnej dla $\text{Fe}_{80,3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$ możliwe było uzyskanie wartości B_s i $P_{10/50}$ równych odpowiednio 1,71 T i 0,43 W/kg przy czasie izotermicznego wygrzewania 20 godzin i temperaturze 210°C oraz 1,77 T i 0,34 W/kg przy czasie izotermicznego wygrzewania 5 godzin i temperaturze 260°C [art. 4]. Wyniki badań właściwości magnetycznych dla $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) wskazują, że Cr zmniejsza wartości $P_{10/50}$ (w zakresie 0,21 – 0,13 W/kg) oraz B_s (w zakresie 1,41 – 1,03 T) [art. 5].

Dodatek Cu do $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0, 6, 1,2$) przyniósł podobny efekt jak serii dla $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$. Skutkował on polepszeniem właściwości magnetycznie miękkich i uzyskaniem wartości $B_s = 1,61 - 1,62 \text{ T}$ oraz $P_{10/50} = 0,17 - 0,14 \text{ W/kg}$ [art. 6]. Modyfikacja dwóch powyższych kompozycji ($\text{Fe}_{84,4}\text{Cu}_{0,6}\text{B}_{15}$ i $\text{Fe}_{83,8}\text{Cu}_{1,2}\text{B}_{15}$) o dodatek Co skutkowało wzrostem wartości B_s oraz $P_{10/50}$ w zakresie, odpowiednio 1,69 – 1,75 T i 0,21 – 0,39 W/kg dla $\text{Fe}_{84,4}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,6}\text{B}_{15}$ ($x = 2,5, 5, 7,5$) i 1,67 – 1,78 T i 0,24 – 0,31 W/kg dla $\text{Fe}_{83,8}\text{Co}_x\text{Cu}_{1,2}\text{B}_{15}$ ($x = 2,5, 5, 7,5$) [art. 7]. Dodatek Nb oraz Mo do $\text{Fe}_{79,4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{B}_{15}$ skutkowało jednoczesnemu pomniejszeniu wartości B_s oraz $P_{10/50}$, które były w zakresie 1,62 – 1,43 T i 0,25 – 0,15 W/kg dla $\text{Fe}_{79,4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$ ($x = 1, 2, 3$) oraz 1,6 – 1,53 T i 0,18 – 0,14 W/kg dla $\text{Fe}_{79,4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{Mo}_x\text{B}_{15}$ ($x = 1, 2, 3$) [art. 8].

W związku z powyższym jest możliwe uzyskanie rdzeni magnetycznych o indukcji nasycenia powyżej 1,5 T przy zachowaniu niskich strat mocy w rdzeniu.

Pytanie 6. Czy wytworzone materiały na bazie żelaza mogą być użyte jak katalizatory w zaawansowanych procesach utleniania?

Badania właściwości katalitycznych w zaawansowanych procesach utleniania zostały przeprowadzone dla wybranych taśm amorficznych z grup Fe-B, Fe-Cu-B, Fe-Ni-B, Fe-Co-Cu-B,

Fe-Cr-B. Wyniki potwierdziły, że wszystkie badane materiały wykazują aktywność katalityczną w procesie foto-Fentona. Dodatkowo zaobserwowano istotną zależność składu chemicznego taśm od efektywności procesu degradacji barwników organicznych (błękitu metylenowego oraz rodaminy B). Rozszerzona analiza właściwości katalitycznych została przeprowadzona dla serii $Fe_{86-x}Cr_xB_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) [art. 5].

Pytanie 7. Jak dodatek Cr wpływa na właściwości antykorozyjne materiału oraz czy jego obecność umożliwia bardziej kontrolowany sposób prowadzenia procesu degradacji zanieczyszczeń organicznych?

Odpowiedź na ostatnie pytanie badawcze zostało przedstawione w publikacji „***Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy***”. W ramach niej przeprowadzono badania właściwości elektro-chemicznych oraz aktywności katalitycznej dla materiałów z serii $Fe_{86-x}Cr_xB_{14}$ ($x = 1, 3, 5$). Wyniki badań wskazują na poprawę właściwości antykorozyjnych, poprzez wzrost wartości E_{OCP} i E_{corr} wraz ze wzrostem udziału Cr. Wartości te wzrosły również po procesie obróbki cieplnej, co wiąże się z relaksacją naprężeń materiału, a w przypadku obróbki cieplnej w powietrzu dodatkowo utworzeniem warstwy pasywnej na powierzchni materiału. Badania aktywności katalitycznych wykazały, że omawiane materiały mogą być z powodzeniem stosowane jako katalizatory w procesach foto-Fentona, osiągając wydajność procesu odbarwiania błękitu metylenowego po 60 minutach na poziomie 75 - 62% dla materiałów w stanie po odlaniu i 79 - 60% dla materiałów po obróbce cieplnej. Wskazuje to na możliwe podwójne zastosowanie (magnetyczno-katalityczne) opracowanych materiałów. Co więcej obecność Cr zmniejszyła stopień korozji powierzchni taśmy po procesie foto-Fentona, co sugeruje możliwość ponownego użycia jej w tych procesach.

Podsumowując, zebrane prace przedstawiają wyniki badań podstawowych i przemysłowych, które pozwalają zidentyfikować ich potencjalne zastosowanie w energoelektronice oraz w procesach katalitycznych. Aplikacyjnym efektem tych prac są cztery uzyskane patenty bazujące na rezultatach otrzymanych w trakcie realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowego:

- **Pat.246117** pt. „*Sposób wytwarzania materiału kompozytowego warstwowego magnetycznie miękkiego o osnowie izolacyjnej*”;

- **Pat.245562** pt. „Kompozyt magnetycznie miękki do zastosowań na dławiki kompensacyjne”;
- **Pat.245484** pt. „Sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznie miękkiego o podwyższonej odporności na utlenianie”;
- **Pat.242686** pt. „Sposób wytwarzania kompozytu do druku 3D o wypełnieniu z proszku magnetycznie miękkiego i osnowie mieszaniny polimerów termoplastycznych”.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Chin, G.Y.; Wernick, J.H. *Soft Magnetic Metallic Materials*; Elsevier, 1980; Vol. 2;, doi:10.1016/S1574-9304(05)80103-8.
2. Wohlfarth, E.P. *Iron, Cobalt and Nickel*; Elsevier, 1980; Vol. 1;, doi:10.1016/S1574-9304(05)80116-6.
3. Herzer, G. Modern Soft Magnets: Amorphous and Nanocrystalline Materials. *Acta Mater.* 2013, 61, 3, str. 718–734, doi:10.1016/j.actamat.2012.10.040.
4. McHenry, M.E.; Willard, M.A.; Laughlin, D.E. Amorphous and Nanocrystalline Materials for Applications as Soft Magnets. *Prog. Mater. Sci.* 1999, 44, 4, str. 291–433, doi:10.1016/S0079-6425(99)00002-X.
5. Ding, D.; You, J.; Cui, X.; Xue, Y.; Tan, X.; Zhai, G. Application of Amorphous and Nanocrystalline Soft Magnetic Materials in Balanced-Force-Type Electromagnetic Relay. *Micromachines* 2024, 15, 3, str. 368, doi:10.3390/mi15030368.
6. Wang, W.; Fan, J.; Li, C.; Yu, Y.; Wang, A.; Li, S.; Liu, J. Low-Loss Soft Magnetic Materials and Their Application in Power Conversion: Progress and Perspective. *Energies* 2025, 18, 3, str. 482, doi:10.3390/en18030482.
7. Von Heimendahl, M.; Maussner, G. The Metastable Crystallization Phases in the Amorphous Alloy METGLAS® 2826A. *J. Mater. Sci.* 1979, 14, 5, str. 1238–1244, doi:10.1007/BF00561309.
8. Yoshizawa, Y.; Oguma, S.; Yamauchi, K. New Fe-Based Soft Magnetic Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure. *J. Appl. Phys.* 1988, 64, 10, str. 6044–6046, doi:10.1063/1.342149.
9. Suzuki, K.; Makino, A.; Inoue, A.; Masumoto, T. Soft Magnetic Properties of Nanocrystalline Bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M=transition Metal) Alloys with High Saturation Magnetization (Invited). *J. Appl. Phys.* 1991, 70, 10, str. 6232–6237, doi:10.1063/1.350006.
10. Willard, M.A.; Laughlin, D.E.; McHenry, M.E.; Thoma, D.; Sickafus, K.; Cross, J.O.; Harris, V.G. 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. *J. Appl. Phys.* 1998, 84, 12, str. 6773–6777, doi:10.1063/1.369007.
11. Ohta, M.; Yoshizawa, Y. Improvement of Soft Magnetic Properties in $(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.15})_{100-x}\text{Cu}_x$ Melt-Spun Alloys. *Mater. Trans.* 2007, 48, 9, str. 2378–2380, doi:10.2320/matertrans.MAW200730.
12. Ohta, M.; Yoshizawa, Y. Magnetic Properties of Nanocrystalline $\text{Fe}_{82.65}\text{Cu}_{1.35}\text{Si}_x\text{B}_{16-x}$ Alloys ($X = 0-7$). *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 6, str. 062517, doi:10.1063/1.2769956.
13. Makino, A.; Kubota, T.; Yubuta, K.; Inoue, A.; Urata, A.; Matsumoto, H.; Yoshida, S. Low Core Losses and Magnetic Properties of $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ Nanocrystalline Alloys with High B for Power Applications. *J. Appl. Phys.* 2011, 109, 7, doi:10.1063/1.3535169.
14. Geng, Y.; Wang, Y.; Qiang, J.; Zhang, G.; Dong, C.; Häussler, P. Composition Formulas of Fe–B Binary Amorphous Alloys. *J. Non. Cryst. Solids* 2016, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.004.

15. Suzuki, K.; Parsons, R.; Zang, B.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Shoji, T.; Kato, A. Nano-Crystallization of Amorphous Alloys by Ultra-Rapid Annealing: An Effective Approach to Magnetic Softening. *J. Alloys Compd.* 2018, doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.110.
16. Wang, X.; Zhang, Q.; Liang, S.-X.; Jia, Z.; Zhang, W.; Wang, W.; Zhang, L.-C. Fe-Based Metallic Glasses and Dyes in Fenton-Like Processes: Understanding Their Intrinsic Correlation. *Catalysts* 2020, 10, 1, doi:10.3390/catal10010048.
17. Jia, Z.; Kang, J.; Zhang, W.C.; Wang, W.M.; Yang, C.; Sun, H.; Habibi, D.; Zhang, L.C. Surface Aging Behaviour of Fe-Based Amorphous Alloys as Catalysts during Heterogeneous Photo Fenton-like Process for Water Treatment. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, doi:10.1016/j.apcatb.2016.12.001.
18. Jia, Z.; Duan, X.; Zhang, W.; Wang, W.; Sun, H.; Wang, S.; Zhang, L.C. Ultra-Sustainable Fe₇₈Si₉B₁₃ Metallic Glass as a Catalyst for Activation of Persulfate on Methylene Blue Degradation under UV-Vis Light. *Sci. Rep.* 2016, doi:10.1038/srep38520.
19. Xie, J.; Hu, S.; Wei, M.; Xie, S. Degradation Efficiency and Mechanism Exploration of an Fe₇₈Si₉B₁₃ Metallic Glass Cathode in the Electro-Fenton Degradation of p-NP. *Materials (Basel)*. 2025, 18, 5, str. 930, doi:10.3390/ma18050930.
20. MMR Soft Magnetic Materials Market- Analysis and Forecast Adres online: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-soft-magnetic-materials-market/31477/> (dostęp: 06.05.2025).
21. IMARC - Transforming Ideas Into Impact Soft Magnetic Materials Market Size, Share | Overview 2033 Adres online: <https://www.imarcgroup.com/soft-magnetic-materials-market> (dostęp: 06.05.2025).
22. Market Research Intellect Amorphous and Nanocrystalline Soft Magnetic Materials Market Size and Projections Adres online: <https://www.marketresearchintellect.com/product/amorphous-and-nanocrystalline-soft-magnetic-materials-market/> (dostęp: 06.05.2025).
23. Verified Market Reports Amorphous and Nanocrystalline Soft Magnetic Materials Market Size, Market Trends, Development & Forecast 2033 Adres online: <https://www.verifiedmarketreports.com/product/amorphous-and-nanocrystalline-soft-magnetic-materials-market/> (dostęp: 06.05.2025).
24. Polityka Energetyczna Polski Do 2040 r. - Ministerstwo Klimatu i Środowiska - Portal Gov.Pl Adres online: <https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski> (dostęp 25.06.2025).
25. Kierunki Badawcze - Sieć Badawcza Łukasiewicz Adres online: <https://lukasiewicz.gov.pl/4-kierunki-badawcze/> (dostęp: 25.06.2025).
26. Tiismus, H.; Kallaste, A.; Vaimann, T.; Rassõlkin, A. State of the Art of Additively Manufactured Electromagnetic Materials for Topology Optimized Electrical Machines. *Addit. Manuf.* 2022, 55, str. 102778, doi:10.1016/j.addma.2022.102778.
27. Critical Raw Materials - European Commission Adres online: https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en?prefLang=it (dostęp 25.06.2025).

28. Qi, X.; You, J.; Zhou, J.; Qiu, K.; Cui, X.; Tian, J.; Li, B. A Review of Fe-Based Amorphous and Nanocrystalline Alloys: Preparations, Applications, and Effects of Alloying Elements. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2023, 220, 14, str. 2300079, doi:10.1002/pssa.202300079.
29. Shi, L.; Hu, X.; Li, Y.; Yuan, G.; Yao, K. The Complementary Effects of Fe and Metalloids on the Saturation Magnetization of Fe-Based Amorphous Alloys. *Intermetallics* 2021, 131, str. 107116, doi:10.1016/j.intermet.2021.107116.
30. Axinte, E. Metallic Glasses from “Alchemy” to Pure Science: Present and Future of Design, Processing and Applications of Glassy Metals. *Mater. Des.* 2012, 35, str. 518–556, doi:10.1016/j.matdes.2011.09.028.
31. Suzuki, K.; Parsons, R.; Zang, B.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Shoji, T.; Kato, A. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials from Binary Alloy Precursors with High Saturation Magnetization. *AIP Adv.* 2019, doi:10.1063/1.5079778.
32. Lashgari, H.R.; Chu, D.; Xie, S.; Sun, H.; Ferry, M.; Li, S. Composition Dependence of the Microstructure and Soft Magnetic Properties of Fe-Based Amorphous/Nanocrystalline Alloys: A Review Study. *J. Non. Cryst. Solids* 2014, 391, str. 61–82, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.010.
33. Hawelek, L.; Warski, T.; Wlodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Maziarz, W.; Wojcik, A.; Steczkowska-Kempka, M.; Kolano-Burian, A. The Structure and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe₇₂Ni₈Nb₄Si₂B₁₄ Alloy. *Materials (Basel)*. 2021, 14, 1, str. 1–10, doi:10.3390/ma14010005.
34. Warski, T.; Radon, A.; Zackiewicz, P.; Wlodarczyk, P.; Polak, M.; Wojcik, A.; Maziarz, W.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, L. Influence of Cu Content on Structure, Thermal Stability and Magnetic Properties in Fe_{72-x}Ni₈Nb₄Cu_xSi₂B₁₄ Alloys. *Materials (Basel)*. 2021, 14, 4, str. 1–13, doi:10.3390/ma14040726.
35. Huang, P.; Wang, D.; Cui, J.; Liu, J.; Zhang, S.; Ren, Y.; Qiu, K.; Wang, J. Potential-Dependent Cr/Mo Ratio Effect on the Passivity of Fe-Based Metallic Glass in Simulated Wet Storage Environment of Spent Nuclear Fuels. *Corros. Sci.* 2025, 249, str. 112862, doi:10.1016/j.corsci.2025.112862.
36. Wang, K.; Wei, X.; Li, X.; Feng, Q.; Shi, G.; Duan, Y.; Wang, Y.; Li, J.; Sun, H.; Wang, L. Construction of Fe-Based Amorphous Active Surface Microenvironment and Its Synergistic Fenton-like Treatment of Organic Pollutants. *J. Alloys Compd.* 2024, 994, str. 174723, doi:10.1016/j.jallcom.2024.174723.
37. Pei, L.; Zhang, X.; Yuan, Z. Application of Fe-Based Amorphous Alloy in Industrial Wastewater Treatment: A Review. *J. Renew. Mater.* 2022, 10, 4, str. 969–991, doi:10.32604/JRM.2022.017617.
38. Dayah, M. Periodic Table - Ptable Adres online: <https://ptable.com>.
39. Takeuchi, A.; Inoue, A. Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys. *Mater. Trans. JIM* 2000, 41, 11, str. 1372–1378, doi:10.2320/matertrans1989.41.1372.
40. Shen, N.; Dou, Z.; Li, Y.; Lv, K.; Wu, Y.; Li, F.; Hui, X. Effect of Fe Content on Crystallization

- Behavior and Soft Magnetic Properties in FINEMET-Type Alloys. *Mater. Lett.* 2021, 305, str. 130759, doi:10.1016/j.matlet.2021.130759.
41. Bowen Dong Development of Nanostructured Soft Magnetic Composite Materials Using the Field Assisted Sintering Technique, Doctoral Thesis, 2021.
 42. Mashimo, T.; Huang, X.; Fan, X.; Koyama, K.; Motokawa, M. Slater-Pauling Curve of Fe-Cu Solid Solution Alloys. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2002, 66, 13, str. 1–4, doi:10.1103/PhysRevB.66.132407.
 43. Xu, J.; Liu, X.; Wang, G.; Luo, T.; Wang, J.; Lu, K.; Yang, Y. Crystallization Behavior, Soft Magnetic Properties and Good Bending Ductility of High Fe Content FeSiBCuPC Alloys Induced by Composition Design. *J. Alloys Compd.* 2021, 859, str. 157850, doi:10.1016/j.jallcom.2020.157850.
 44. Cleary, H.J.; Greene, N.D. Electrochemical Properties of Fe and Steel. *Corros. Sci.* 1969, 9, 1, str. 3–13, doi:10.1016/S0010-938X(69)80062-4.
 45. Ameta, R.; Chohadia, A.K.; Jain, A.; Punjabi, P.B. Fenton and Photo-Fenton Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*; 2018, doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6.
 46. Suryanarayana, C.; Inoue, A. *Bulk Metallic Glasses: Second Edition*; CRC Press, 2017; 9781498763684;, doi:10.1201/9781315153483.
 47. Zhao, M.; Pang, J.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Xiang, Q.; Ren, Y.; Li, X.; Qiu, K. Optimization of Crystallization, Microstructure and Soft Magnetic Properties of $(\text{Fe}_{0.83}\text{B}_{0.11}\text{Si}_{0.02}\text{P}_{0.03}\text{Co}_{0.01})_{99.5}\text{Cu}_{0.5}$ Alloy by Rapid Annealing. *J. Non. Cryst. Solids* 2022, 579, str. 121380, doi:10.1016/j.jnoncrsol.2021.121380.
 48. Suzuki, K.; Kataoka, N.; Inoue, A.; Makino, A.; Masumoto, T. High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of Bcc Fe-Zr-B Alloys with Ultrafine Grain Structure. *Mater. Trans. JIM* 1990, 31, 8, str. 743–746, doi:10.2320/matertrans1989.31.743.
 49. Ohta, M.; Yoshizawa, Y. Recent Progress in High Bs Fe-Based Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2011, 44, 6, str. 064004, doi:10.1088/0022-3727/44/6/064004.
 50. Fan, X.D.; Men, H.; Ma, A.B.; Shen, B.L. Soft Magnetic Properties In $\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_x$ Nanocrystalline Alloys. *J. Magn. Mater.* 2013, 326, str. 22–27, doi:10.1016/j.jmmm.2012.08.045.
 51. Takahashi, M.; Koshimura, M.; Abuzuka, T. Phase Diagram of Amorphous and Crystallized Fe-B Alloy System. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981, 20, 10, str. 1821–1832, doi:10.1143/JJAP.20.1821.
 52. Pokatilov, V.S. 57Fe NMR Study of Amorphous and Rapidly Quenched Crystalline Fe-B Alloys. *Phys. Solid State* 2009, 51, 1, str. 143–149, doi:10.1134/S1063783409010181.
 53. Suzuki, K.; Parsons, R.; Zang, B.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Shoji, T.; Kato, A. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials from Binary Alloy Precursors with High Saturation Magnetization. *AIP Adv.* 2019, 9, 3, str. 35311, doi:10.1063/1.5079778.

54. Zang, B.; Parsons, R.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Kato, A.; Liu, A.C.Y.; Suzuki, K. Effect of Heating Rate during Primary Crystallization on Soft Magnetic Properties of Melt-Spun Fe-B Alloys. *Scr. Mater.* 2017, doi:10.1016/j.scriptamat.2017.01.030.
55. Suslov, A.A.; Lad'Yanov, V.I. Effect of Quenching Temperature on Orthorhombic Boride Formation at Crystallization of Amorphous Ribbons Fe₈₂B₁₈. *AIP Conf. Proc.* 2015, 1673, doi:10.1063/1.4928275.
56. Parsons, R.; Zang, B.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Shoji, T.; Kato, A.; Suzuki, K. Core Loss of Ultra-Rapidly Annealed Fe-Rich Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys. 2018, doi:10.1016/j.jmmm.2018.12.053.
57. Ma, S.; Xing, J.; Fu, H.; Yi, D.; Zhi, X.; Li, Y. Effects of Boron Concentration on the Corrosion Resistance of Fe-B Alloys Immersed in 460 °C Molten Zinc Bath. *Surf. Coatings Technol.* 2010, 204, 14, str. 2208–2214, doi:10.1016/j.surfcoat.2009.12.010.
58. Zhang, J.; Liu, J.; Liao, H.; Zeng, M.; Ma, S. A Review on Relationship between Morphology of Boride of Fe-B Alloys and the Wear/Corrosion Resistant Properties and Mechanisms. *J. Mater. Res. Technol.* 2019, 8, 6, str. 6308–6320, doi:10.1016/j.jmrt.2019.09.004.
59. Li, Y.; Jia, X.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Xie, G.; Qiu, Z.; Luan, J.; Jiao, Z. Formation and Crystallization Behavior of Fe-Based Amorphous Precursors with Pre-Existing α -Fe Nanoparticles—Structure and Magnetic Properties of High-Cu-Content Fe-Si-B-Cu-Nb Nanocrystalline Alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021, 65, str. 171–181, doi:10.1016/j.jmst.2020.05.049.
60. Urata, A.; Matsumoto, H.; Yoshida, S.; Makino, A. Fe-B-P-Cu Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys with High B S. *J. Alloys Compd.* 2011, 509, str. 431–433, doi:10.1016/j.jallcom.2010.12.104.
61. Hono, K.; Ping, D.H.; Ohnuma, M.; Onodera, H. Cu Clustering and Si Partitioning in the Early Crystallization Stage of an Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ Amorphous Alloy. *Acta Mater.* 1999, 47, 3, str. 997–1006, doi:10.1016/S1359-6454(98)00392-9.
62. Ayers, J.D.; Harris, V.G.; Sprague, J.A.; Elam, W.T.; Jones, H.N. On the Formation of Nanocrystals in the Soft Magnetic Alloy Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉. *Acta Mater.* 1998, 46, 6, str. 1861–1874, doi:10.1016/S1359-6454(97)00436-9.
63. Fan, X.; Ma, A.; Men, H.; Xie, G.; Shen, B.; Makino, A.; Inoue, A. Fe-Based Nanocrystalline FeBCCu Soft Magnetic Alloys with High Magnetic Flux Density. *J. Appl. Phys.* 2011, 109, 7, doi:10.1063/1.3549439.
64. Herzer, G. *Chapter 3 Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys*; Elsevier, 1997; Vol. 10;; doi:10.1016/S1567-2719(97)10007-5.
65. Sunbul, S.E.; Akyol, S.; Onal, S.; Ozturk, S.; Sozeri, H.; Icin, K. Effect of Co, Cu, and Mo Alloying Metals on Electrochemical and Magnetic Properties of Fe-B Alloy. *J. Alloys Compd.* 2023, 947, str. 169652, doi:10.1016/j.jallcom.2023.169652.
66. Wu, L.; Li, Y.; Yubuta, K.; He, A.; Zhang, Y.; Zhang, W. Optimization of the Structure and Soft Magnetic Properties of a Fe₈₇B₁₃ Nanocrystalline Alloy by Additions of Cu and Nb. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020, 497, doi:10.1016/j.jmmm.2019.166001.

67. Kong, F.; Wang, A.; Fan, X.; Men, H.; Shen, B.; Xie, G.; Makino, A.; Inoue, A. High Bs Fe_{84-x}Si₄B₈P₄Cu_x (x = 0-1.5) Nanocrystalline Alloys with Excellent Magnetic Softness. *J. Appl. Phys.* 2011, 109, 7, str. 07A303, doi:10.1063/1.3535290.
68. Ohnuma, I.; Enoki, H.; Ikeda, O.; Kainuma, R.; Ohtani, H.; Sundman, B.; Ishida, K. Phase Equilibria in the Fe-Co Binary System. *Acta Mater.* 2002, 50, 2, str. 379–393, doi:10.1016/S1359-6454(01)00337-8.
69. Bozorth, R.M. *Ferromagnetism*; 1993; 9780470544624; doi:10.1109/9780470544624.
70. Li, Z.; Parsons, R.; Kishimoto, H.; Shoji, T.; Kato, A.; Karel, J.; Suzuki, K. Nanocrystalline (Fe,Co,Ni)₈₆B₁₄ Soft Magnetic Alloys Prepared by Ultra-Rapid Annealing. *J. Alloys Compd.* 2022, 902, str. 162544, doi:10.1016/j.jallcom.2021.162544.
71. Conde, C.F.; Conde, A.; Janičkovič, D.; Švec, P. Composition Dependence of Curie Temperature and Microstructure in Amorphous Fe-Co-Mo-Cu-B Metallic Glasses. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 304, 2, str. e739–e742, doi:10.1016/j.jmmm.2006.02.208.
72. Müller, M.; Grahl, H.; Mattern, N.; Kühn, U.; Schnell, B. The Influence of Co on the Structure and Magnetic Properties of Nanocrystalline FeSiB-CuNb and FeZrBCu-Based Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 1996, 160, str. 284–286, doi:10.1016/0304-8853(96)00196-5.
73. Parsons, R.; Li, Z.; Suzuki, K. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials with a Saturation Magnetization Greater than 2 T. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019, 485, str. 180–186, doi:10.1016/j.jmmm.2019.04.052.
74. Gallagher, K.A.; Willard, M.A.; Zabenkin, V.N.; Laughlin, D.E.; McHenry, M.E. Distributed Exchange Interactions and Temperature Dependent Magnetization in Amorphous Fe_{88-x}Co_xZr₇B₄Cu₁ Alloys. *J. Appl. Phys.* 1999, 85, 8 II A, str. 5130–5132, doi:10.1063/1.369100.
75. Wang, J.; Wang, Z.; Jia, Y.Y.; Shi, R.M.; Wen, Z.P. High Temperature Soft Magnetic Properties of (Fe_xCo_{1-x})_{73.5}Cu₁Mo₃Si_{13.5}B₉ (X = 0.5,1) Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2013, 328, str. 62–65, doi:10.1016/j.jmmm.2012.09.068.
76. Suzuki, K.; Ito, N.; Garitaonandia, J.S.; Cashion, J.D.; Herzer, G. Local Random Magnetocrystalline and Macroscopic Induced Anisotropies in Magnetic Nanostructures. *J. Non. Cryst. Solids* 2008, 354, 47–51, str. 5089–5092, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.118.
77. Hawelek, L.; Wlodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Warski, T.; Wojcik, A.; Maziarz, W.; Kolano-Burian, A. Influence of Substitution on Structure and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe₈₆B₁₄ Alloy. *Acta Phys. Pol. A* 2020, 137, 5, str. 811–814, doi:10.12693/APhysPolA.137.811.
78. Jiang, M.; Wang, J.; Cai, M.; Li, J.; Dong, W.; Guo, Z.; Shen, B. Improvement of Soft Magnetic Properties for Fe-Based Amorphous/Nanocrystalline Alloy by Longitudinal Magnetic Field Annealing. *J. Non. Cryst. Solids* 2025, 650, str. 123382, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2024.123382.
79. Liu, T.; Kong, F.; Xie, L.; Wang, A.; Chang, C.; Wang, X.; Liu, C.T. Fe(Co)SiBPCCu Nanocrystalline Alloys with High Bs above 1.83 T. *J. Magn. Magn. Mater.* 2017, 441, str.

- 174–179, doi:10.1016/j.jmmm.2017.05.072.
80. Škorvánek, I.; Marcin, J.; Turčanová, J.; Wójcik, M.; Nesteruk, K.; Janičkovič, D.; Švec, P. Field Induced Anisotropy and Stability of Soft Magnetic Properties towards High Temperature in Co-Rich Nanocrystalline FeCoNbB Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, 310, 2 SUPPL. PART 3, str. 2494–2496, doi:10.1016/j.jmmm.2006.11.092.
 81. Torrens-Serra, J.; Bruna, P.; Roth, S.; Rodriguez-Viejo, J.; Clavaguera-Mora, M.T. Effect of Minor Co Additions on the Crystallization and Magnetic Properties of Fe(Co)NbBCu Alloys. *J. Alloys Compd.* 2010, 496, 1–2, str. 202–207, doi:10.1016/j.jallcom.2010.02.126.
 82. Panda, A.K.; Mohanta, O.; Kumar, A.; Ghosh, M.; Mitra, A. A Potential $\text{Co}_{36}\text{Fe}_{36}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ Nanocrystalline Alloy for High Temperature Soft Magnetic Applications. *Philos. Mag.* 2007, 87, 11, str. 1671–1682, doi:10.1080/14786430600965099.
 83. Parra, C.; Perea C, D.; Bolivar, F.J. Effect of Cobalt Addition on the Microstructural Evolution, Thermal Stability and Magnetic Properties of Fe-Based Amorphous Alloys. *Vacuum* 2019, 169, str. 108911, doi:10.1016/j.vacuum.2019.108911.
 84. Luo, T.; Xu, J.; Wang, G.; Cai, W.; Yang, Y. Composition Dependence of Amorphous Forming, Crystallization Behavior, Magnetic and Electronic Properties of Silicon-Rich FeSiBCuNb Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020, 505, str. 166714, doi:10.1016/j.jmmm.2020.166714.
 85. Silveyra, J.M.; Illeková, E.; Švec, P.; Janičkovič, D.; Rosales-Rivera, A.; Cremaschi, V.J. Phase Transformations in Mo-Doped FINEMETs. *Phys. B Condens. Matter* 2010, 405, 12, str. 2720–2725, doi:10.1016/j.physb.2010.03.061.
 86. Lu, W.; Fan, J.; Wang, Y.; Yan, B. Microstructure and Magnetic Properties of $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_{1}\text{M}_2\text{V}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (M=Nb, Mo, (NbMo), (MoW)) Nanocrystalline Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2010, 322, 19, str. 2935–2937, doi:10.1016/j.jmmm.2010.05.008.
 87. Tinh, N.H.; Dung, N. V.; Nghi, N.H.; Phan, M.H. Influence of Nb Substitution for Fe on the Magnetic and Magneto-Impedance Properties of Amorphous and Annealed $\text{Fe}_{76.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ (X = 0-7) Ribbons. *Phys. B Condens. Matter* 2012, 407, 18, str. 3790–3796, doi:10.1016/j.physb.2012.05.062.
 88. Kraus, L.; Hašlar, V.; Duhaj, P.; Švec, P.; Studnička, V. The Structure and Magnetic Properties of Nanocrystalline $\text{Co}_{21}\text{Fe}_{64-x}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$ Alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 1997, 226–228, str. 626–630, doi:10.1016/s0921-5093(96)10696-1.
 89. Kumar, A.; Murugaiyan, P.; Panda, A.K.; Roy, R.K. Effect of Compositional Elements and Processing Routes on Structural and Thermal Response in Fe-Based Metallic Glasses. *J. Alloys Compd.* 2020, 821, str. 153279, doi:10.1016/j.jallcom.2019.153279.
 90. Yoshizawa, Y.; Yamauchi, K. Magnetic Properties of Fe–Cu–M–Si–B (M = Cr, V, Mo, Nb, Ta, W) Alloys. In *Rapidly Quenched Materials*; Elsevier, 1991; pp. 176–179, doi:10.1016/b978-0-444-89107-5.50045-9.
 91. Wu, Y.Q.; Bitoh, T.; Hono, K.; Makino, A.; Inoue, A. Microstructure and Properties of Nanocrystalline Fe-Zr-Nb-B Soft Magnetic Alloys with Low Magnetostriction. *Acta Mater.* 2001, 49, 19, str. 4069–4077, doi:10.1016/S1359-6454(01)00274-9.

92. Lee, H.; Choi, H.; Uhm, Y.R.; Choi-Yim, H. Structural, Magnetic, and Mössbauer Study on Nb and Heat Treatment of Fe-Si-B-P-Cu-Nb Ribbons. *Metals (Basel)*. 2024, 14, 12, str. 1381, doi:10.3390/met14121381.
93. Mattern, N.; Danzig, A.; Müller, M. Effect of Cu and Nb on Crystallization and Magnetic Properties of Amorphous Fe_{77.5}Si_{15.5}B₇ Alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 1995, 194, 1, str. 77–85, doi:10.1016/0921-5093(94)09666-X.
94. Ziółkowski, G.; Chrobak, A.; Klimontko, J. Phase Structure and Magnetic Properties of Fe-Nb-B-Nd Type of Bulk Nanocrystalline Alloys. *Solid State Phenom.* 2013, 203–204, str. 302–305, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.203-204.302.
95. Zohdi, H.; Shahverdi, H.R.; Hadavi, S.M.M. Effect of Nb Addition on Corrosion Behavior of Fe-Based Metallic Glasses in Ringer's Solution for Biomedical Applications. *Electrochem. commun.* 2011, 13, 8, str. 840–843, doi:10.1016/j.elecom.2011.05.017.
96. Yamazaki, T.; Tomita, T.; Uji, K.; Kuwata, H.; Sano, K.; Oka, C.; Sakurai, J.; Hata, S. Combinatorial Synthesis of Nanocrystalline FeSiBPCuC–Ni–(Nb,Mo) Soft Magnetic Alloys with High Corrosion Resistance. *J. Non. Cryst. Solids* 2021, 563, str. 120808, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.120808.
97. Jia, C.G.; Pang, J.; Pan, S.P.; Zhang, Y.J.; Kim, K.B.; Qin, J.Y.; Wang, W.M. Tailoring the Corrosion Behavior of Fe-Based Metallic Glasses through Inducing Nb-Triggered Netlike Structure. *Corros. Sci.* 2019, 147, str. 94–107, doi:10.1016/j.corsci.2018.11.008.
98. Müller, M.; Grahl, H.; Mattern, N.; Schnell, B. The Influence of M = Mo, Nb in Fe₈₀(B,M,Cu)₂₀-Type Alloys on the Crystallization Behaviour and on the Magnetic Properties. *Mater. Sci. Eng. A* 2001, 304–306, 1–2, str. 353–356, doi:10.1016/S0921-5093(00)01529-X.
99. Jia, X.; Li, Y.; Xie, G.; Qi, T.; Zhang, W. Role of Mo Addition on Structure and Magnetic Properties of the Fe₈₅Si₂B₈P₄Cu₁ Nanocrystalline Alloy. *J. Non. Cryst. Solids* 2018, 481, str. 590–593, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.003.
100. Ramasamy, P.; Stoica, M.; Bera, S.; Calin, M.; Eckert, J. Effect of Replacing Nb with (Mo and Zr) on Glass Forming Ability, Magnetic and Mechanical Properties of FeCoBSiNb Bulk Metallic Glass. *J. Alloys Compd.* 2017, 707, str. 78–81, doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.408.
101. Chakraborty, S.; Mandal, K.; Sakar, D.; Cremaschi, V.J.; Silveyra, J.M. Dynamic Coercivity of Mo-Doped FINEMETs. *Phys. B Condens. Matter* 2011, 406, 10, str. 1915–1918, doi:10.1016/j.physb.2011.02.054.
102. Pang, S.; Zhang, T.; Asami, K.; Inoue, A. Formation of Bulk Glassy Fe_{75-x-y}Cr_xMo_yC₁₅B₁₀ Alloys and Their Corrosion Behavior. *J. Mater. Res.* 2002, 17, 3, str. 701–704, doi:10.1557/JMR.2002.0100.
103. Jayaraj, J.; Kim, Y.C.; Kim, K.B.; Seok, H.K.; Fleury, E. Corrosion Behaviors of Fe_{45-x}Cr₁₈Mo₁₄C₁₅B₆Y₂M_x (M = Al, Co, Ni, N and x = 0, 2) Bulk Metallic Glasses under Conditions Simulating Fuel Cell Environment. *J. Alloys Compd.* 2007, 434–435, SPEC. ISS., str. 237–239, doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.288.
104. Pang, S.J.; Zhang, T.; Asami, K.; Inoue, A. Bulk Glassy Fe-Cr-Mo-C-B Alloys with High

- Corrosion Resistance. *Corros. Sci.* 2002, 44, 8, str. 1847–1856, doi:10.1016/S0010-938X(02)00002-1.
105. Souza, C.A.C.; Ribeiro, D. V.; Kiminami, C.S. Corrosion Resistance of Fe-Cr-Based Amorphous Alloys: An Overview. *J. Non. Cryst. Solids* 2016, 442, str. 56–66, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009.
 106. Guo, S.F.; Chan, K.C.; Xie, S.H.; Yu, P.; Huang, Y.J.; Zhang, H.J. Novel Centimeter-Sized Fe-Based Bulk Metallic Glass with High Corrosion Resistance in Simulated Acid Rain and Seawater. *J. Non. Cryst. Solids* 2013, 369, 369, str. 29–33, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.02.026.
 107. Tsai, P.H.; Xiao, A.C.; Li, J.B.; Jang, J.S.C.; Chu, J.P.; Huang, J.C. Prominent Fe-Based Bulk Amorphous Steel Alloy with Large Supercooled Liquid Region and Superior Corrosion Resistance. *J. Alloys Compd.* 2014, 586, str. 94–98, doi:10.1016/j.jallcom.2013.09.186.
 108. Sagasti, A.; Palomares, V.; Porro, J.M.; Orúe, I.; Sánchez-Ilárduya, M.B.; Lopes, A.C.; Gutiérrez, J. Magnetic, Magnetoelastic and Corrosion Resistant Properties of (Fe-Ni)-Based Metallic Glasses for Structural Health Monitoring Applications. *Materials (Basel)*. 2020, 13, 1, doi:10.3390/ma13010057.
 109. Madinehei, M.; Bruna, P.; Duarte, M.J.; Pineda, E.; Klemm, J.; Renner, F.U. Glass-Formation and Corrosion Properties of Fe-Cr-Mo-C-B Glassy Ribbons with Low Cr Content. *J. Alloys Compd.* 2014, 615, S1, str. S128–S131, doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.245.
 110. Le, A.T.; Kim, C.O.; Chau, N.; Duy Cuong, N.; Duc Tho, N.; Quang Hoa, N.; Lee, H. Soft Magnetic Properties and Giant Magneto-Impedance Effect of $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x = 1-5$) Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 307, 2, str. 178–185, doi:10.1016/j.jmmm.2006.03.066.
 111. Mendes, M.A.B.; Melle, A.K.; Souza, C.A.C. de; Kiminami, C.S.; Cava, R.D.; Bolfarini, C.; Botta Filho, W.J. The Effect of Cr Content on the Glass Forming Ability of $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ ($x = 8,10,12$) Alloys. *Mater. Res.* 2016, 19, suppl 1, str. 92–96, doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0290.
 112. Long, Z.L.; Shao, Y.; Deng, X.H.; Zhang, Z.C.; Jiang, Y.; Zhang, P.; Shen, B.L.; Inoue, A. Cr Effects on Magnetic and Corrosion Properties of Fe-Co-Si-B-Nb-Cr Bulk Glassy Alloys with High Glass-Forming Ability. *Intermetallics* 2007, 15, 11, str. 1453–1458, doi:10.1016/j.intermet.2007.05.002.
 113. Schwarz, R.B.; Shen, T.D.; Harms, U.; Lillo, T. Soft Ferromagnetism in Amorphous and Nanocrystalline Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, 283, 2–3, str. 223–230, doi:10.1016/j.jmmm.2004.05.026.
 114. Álvarez-Alonso, P.; Santos, J.D.; Pérez, M.J.; Sánchez-Valdes, C.F.; Sánchez Llamazares, J.L.; Gorria, P. The Substitution Effect of Chromium on the Magnetic Properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ Metallic Glasses ($0.02 \leq x \leq 0.14$). *J. Magn. Magn. Mater.* 2013, 347, str. 75–78, doi:10.1016/j.jmmm.2013.07.048.
 115. Xu, M.; Wang, Q. Thermal Stability and Magnetic Properties of Fe-Co-M-Zr-Nb-Ge-B (M=Mo, Cr) Bulk Metallic Glasses. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2014, 24, 2, str. 116–120,

doi:10.1016/j.pnsc.2014.03.004.

116. Luborsky, F.E. *Amorphous Metallic Alloys*; Butterworth and Co (Publishers): London, UK, 1983; Vol. 1, 0408110309;
117. Han, Y.; Ding, J.; Kong, F.L.; Inoue, A.; Zhu, S.L.; Wang, Z.; Shalaan, E.; Al-Marzouki, F. FeCo-Based Soft Magnetic Alloys with High Bsapproaching 1.75 T and Good Bending Ductility. *J. Alloys Compd.* 2017, 691, str. 364–368, doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.250.
118. Shen, B.; Akiba, M.; Inoue, A. Effect of Cr Addition on the Glass-Forming Ability, Magnetic Properties, and Corrosion Resistance in FeMoGaPCBSi Bulk Glassy Alloys. *J. Appl. Phys.* 2006, 100, 4, str. 043523, doi:10.1063/1.2335393.
119. Klement, W.; Willens, R.H.; Duwez, P. Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature* 1960, 187, 4740, str. 869–870, doi:10.1038/187869b0.
120. Duwez, P.; Lin, S.C.H. Amorphous Ferromagnetic Phase in Iron-Carbon-Phosphorus Alloys. *J. Appl. Phys.* 1967, 38, 10, str. 4096–4097, doi:10.1063/1.1709084.
121. Greer, A.L. Metallic Glasses. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier, 2001; pp. 5529–5537, doi:10.1016/B0-08-043152-6/00967-0.
122. Long, Z.; Xie, G.; Wei, H.; Su, X.; Peng, J.; Zhang, P.; Inoue, A. On the New Criterion to Assess the Glass-Forming Ability of Metallic Alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 2009, 509, 1–2, str. 23–30, doi:10.1016/j.msea.2009.01.063.
123. Davies, H.A.; Gibbs, M.R.J. Amorphous Alloys. In *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*; Wiley, 2007, doi:10.1002/9780470022184.hmm401.
124. Gross, O. Precious Metal Based Bulk Glass-Forming Liquids: Development, Thermodynamics, Kinetics and Structure. *Saarl. Univ.* 2018, doi:10.22028/D291-27993.
125. Inoue, A.; Zhang, W.; Zhang, T.; Kurosaka, K. Formation and Mechanical Properties of Cu-Hf-Ti Bulk Glassy Alloys. *J. Mater. Res.* 2001, 16, 10, str. 2836–2844, doi:10.1557/JMR.2001.0391.
126. Lu, Z.P.; Liu, C.T. A New Glass-Forming Ability Criterion for Bulk Metallic Glasses. *Acta Mater.* 2002, 50, 13, str. 3501–3512, doi:10.1016/S1359-6454(02)00166-0.
127. Mondal, K.; Murty, B.S. On the Parameters to Assess the Glass Forming Ability of Liquids. *J. Non. Cryst. Solids* 2005, 351, 16–17, str. 1366–1371, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.006.
128. Chen, Q.; Shen, J.; Zhang, D.; Fan, H.; Sun, J.; McCartney, D.G. A New Criterion for Evaluating the Glass-Forming Ability of Bulk Metallic Glasses. *Mater. Sci. Eng. A* 2006, 433, str. 155–160, doi:10.1016/j.msea.2006.06.053.
129. Inoue, A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys. *Acta Mater.* 2000, 48, 1, str. 279–306, doi:10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
130. Takeuchi, A.; Inoue, A. Quantitative Evaluation of Critical Cooling Rate for Metallic Glasses. *Mater. Sci. Eng. A* 2001, 304–306, 1–2, str. 446–451, doi:10.1016/S0921-5093(00)01446-5.
131. Gheiratmand, T.; Hosseini, H.R.M. Finemet Nanocrystalline Soft Magnetic Alloy:

- Investigation of Glass Forming Ability, Crystallization Mechanism, Production Techniques, Magnetic Softness and the Effect of Replacing the Main Constituents by Other Elements. *J. Magn. Magn. Mater.* 2016, 408, str. 177–192, doi:10.1016/j.jmmm.2016.02.057.
132. Cui, Y.Y.; Wang, T.L.; Li, J.H.; Dai, Y.; Liu, B.X. Thermodynamic Calculation and Interatomic Potential to Predict the Favored Composition Region for the Cu-Zr-Al Metallic Glass Formation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 9, str. 4103–4108, doi:10.1039/c0cp01722a.
 133. Ji, X.; Pan, Y.; Ni, F. A Thermodynamic Criterion for Predicting Glass-Forming Ability in Binary Metallic Glasses. *Mater. Des.* 2009, 30, 3, str. 842–845, doi:10.1016/j.matdes.2008.05.075.
 134. Shirasawa, N.; Takigawa, Y.; Uesugi, T.; Higashi, K. Calculation of Alloying Effect on Formation Enthalpy of TiCu Intermetallics from First-Principles Calculations for Designing Ti-Cu-System Metallic Glasses. *Philos. Mag. Lett.* 2016, 96, 1, str. 27–34, doi:10.1080/09500839.2015.1134833.
 135. Yeh, J.W.; Chen, S.K.; Lin, S.J.; Gan, J.Y.; Chin, T.S.; Shun, T.T.; Tsau, C.H.; Chang, S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 5, str. 299–303, doi:10.1002/adem.200300567.
 136. Radoń, A.; Włodarczyk, P.; Hawełek, Ł.; Kądziołka-Gaweł, M.; Gębara, P.; Nowosielski, R.; Babilas, R. Thermodynamic Approach for Determining Chemical Composition of Fe-Co Based Amorphous Alloys with High Thermal Stability and Glass Forming Ability. *J. Alloys Compd.* 2018, 763, str. 141–152, doi:10.1016/j.jallcom.2018.05.242.
 137. Boer, F. De; Mattens, W.; Boom, R.; Miedema, A. *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys, Cohesion and Structures*; North Holland: Amsterdam, 1988; 0444870989(U.S.);
 138. Srivastava, A.; Navaneetha, C.; Kadhim Abed, N.; Singh, N.; Chandrashekar, R.; Singh, H. Rapid Solidification Techniques for Metal Processing: Microstructure and Properties., doi:10.1051/e3sconf/202450501020.
 139. Pagnola, M.R.; Vivero, J.U.; Marrugo, A.G. Magnetic Materials by Melt Spinning Method, Structural Characterization, and Numerical Modeling. In *New Uses of Micro and Nanomaterials*; InTech, 2018, doi:10.5772/intechopen.77368.
 140. Russev, K.; Stojanova, L. Most Important Methods for Production of Amorphous Metallic Alloys. In *Glassy Metals*; Springer Berlin Heidelberg, 2016; pp. 9–29, doi:10.1007/978-3-662-47882-0_2.
 141. El-Eskandarany, M.S. Introduction. In *Mechanical Alloying*; Elsevier, 2015; pp. 1–12, doi:10.1016/b978-1-4557-7752-5.00001-2.
 142. Catto, F.L.; Yonamine, T.; Kiminami, C.S.; Afonso, C.R.M.; Botta, W.J.; Bolfarini, C. Amorphous Phase Formation by Spray Forming of Alloys [(Fe 0.6Co0.4)0.75B0.2Si 0.05]96Nb4 and Fe66B 30Nb4 Modified with Ti. *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 1, str. 148–154, doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.026.
 143. Shi, Y.; Lu, W.; Sun, W.; Zhang, S.; Yang, B.; Wang, J. Impact of Gas Pressure on Particle

- Feature in Fe-Based Amorphous Alloy Powders via Gas Atomization: Simulation and Experiment. *J. Mater. Sci. Technol.* 2022, 105, str. 203–213, doi:10.1016/j.jmst.2021.06.075.
144. Donald, I.W.; Davies, H.A. Prediction of Glass-Forming Ability for Metallic Systems. *J. Non. Cryst. Solids* 1978, 30, 1, str. 77–85, doi:10.1016/0022-3093(78)90058-3.
145. Ouyang, G.; Chen, X.; Liang, Y.; Macziewski, C.; Cui, J. Review of Fe-6.5 Wt%Si High Silicon Steel-A Promising Soft Magnetic Material for Sub-KHz Application. 2019, doi:10.1016/j.jmmm.2019.02.089.
146. Gheiratmand, T.; Hosseini, H.R.M.; Davami, P.; Ostadhossein, F.; Song, M.; Gjoka, M. On the Effect of Cooling Rate during Melt Spinning of FINEMET Ribbons. *Nanoscale* 2013, 5, 16, str. 7520–7527, doi:10.1039/c3nr01213a.
147. Zhang, S.; Wang, D.; Wang, T.; Wu, S.; Li, F. Tailoring the Structure and Properties of Fe-Based Amorphous Ribbons via Melt Temperature. *J. Alloys Compd.* 2025, 1022, str. 179808, doi:10.1016/j.jallcom.2025.179808.
148. Ferrara, E.; Stantero, A.; Tiberto, P.; Baricco, M.; Janickovic, D.; Kubicar, L.; Duhaj, P. Magnetic Properties and Surface Roughness of Fe₆₄Co₂₁B₁₅ Amorphous Ribbons Quenched from Different Melt Temperatures. *Mater. Sci. Eng. A* 1997, 226–228, str. 326–330, doi:10.1016/s0921-5093(96)10639-0.
149. Fiedler, H.; Mühlbach, H.; Stephani, G. The Effect of the Main Processing Parameters on the Geometry of Amorphous Metal Ribbons during Planar Flow Casting (PFC). *J. Mater. Sci.* 1984, 19, 10, str. 3229–3235, doi:10.1007/BF00549809.
150. Tkatch, V.I.; Limanovskii, A.I.; Denisenko, S.N.; Rassolov, S.G. The Effect of the Melt-Spinning Processing Parameters on the Rate of Cooling. *Mater. Sci. Eng. A* 2002, 323, 1–2, str. 91–96, doi:10.1016/S0921-5093(01)01346-6.
151. Dong Yuting; Ma Guofeng Research Progress of Fe-Based Amorphous / Nanocrystalline Alloys . *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2020, 565, 012048, doi:10.1088/1755-1315/565/1/012048.
152. Egami, T. Magnetic Amorphous Alloys: Physics and Technological Applications. *Reports Prog. Phys.* 1984, 47, 12, str. 1601–1725, doi:10.1088/0034-4885/47/12/002.
153. Egami, T. Structural Relaxation in Amorphous Alloys - Compositional Short Range Ordering. *Mater. Res. Bull.* 1978, 13, 6, str. 557–562, doi:10.1016/0025-5408(78)90178-2.
154. Alves, F.; Perron, J.C. Study of Structural Relaxation in Ferromagnetic Amorphous Fe-Si-B Ribbons by MAE Investigations. *IEEE Trans. Magn.* 1996, 32, 3 PART 2, str. 1946–1951, doi:10.1109/20.492891.
155. Blázquez, J.S.; Franco, V.; Conde, A.; Gibbs, M.R.J.; Davies, H.A.; Wang, Z.C. The Evolution of Magnetostriction and Coercivity with Temperature in the Early Stages of Nanocrystallisation in FeCoNbB(Cu) Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002, 250, str. 260–266, doi:10.1016/S0304-8853(02)00406-7.
156. Zhang, L.-C. *Crystallization Behavior and Control of Amorphous Alloys*; 2012; 978-953-

- 51-0581-7;
157. Lu, K. Nanocrystalline Metals Crystallized from Amorphous Solids: Nanocrystallization, Structure, and Properties. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 1996, 16, 4, str. 161–221, doi:10.1016/0927-796X(95)00187-5.
 158. Chu, D.; Lashgari, H.; Jiang, Y.; Ferry, M.; Laws, K.; Xie, S.; Sun, H.; Li, S. Recent Progress in High Bs and Low Hc Fe-Based Nanocrystalline Alloys. *Nanotechnol. Rev.* 2014, 3, 2, str. 153–159, doi:10.1515/ntrev-2013-0030.
 159. Herzer, G. The Random Anisotropy Model. In *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*; Springer-Verlag, 2005; pp. 15–34, doi:10.1007/1-4020-2965-9_2.
 160. Alouhmy, M.; Moubah, R.; Yamkane, Z.; Abid, M.; Lassri, H. Random Magnetic Anisotropy Approach in Amorphous Fe_{88.4}Zr_{11.6} Films: Effects of Hydrogen Implantation. *J. Non. Cryst. Solids* 2021, 566, str. 120876, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.120876.
 161. Willard, M.A.; Daniil, M.; Kniping, K.E. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials at High Temperatures: A Perspective. *Scr. Mater.* 2012, 67, 6, str. 554–559, doi:10.1016/j.scriptamat.2011.12.043.
 162. Herzer, G. Magnetization Process in Nanocrystalline Ferromagnets. *Mater. Sci. Eng. A* 1991, 133, str. 1–5, doi:10.1016/0921-5093(91)90003-6.
 163. Ohta, M.; Yoshizawa, Y. Cu Addition Effect on Soft Magnetic Properties in Fe-Si-B Alloy System. *J. Appl. Phys.* 2008, 103, 7, doi:10.1063/1.2829240.
 164. Yang, Y.; Zhang, C.; Peng, Y.; Yu, Y.; Liu, L. Effects of Crystallization on the Corrosion Resistance of Fe-Based Amorphous Coatings. *Corros. Sci.* 2012, 59, str. 10–19, doi:10.1016/j.corsci.2012.02.003.
 165. Xie, T.; Li, Y.; Kong, F.; Cheng, C.; Wang, H.; Liu, Z.; Wang, A. Outstanding Corrosion Resistance of an Fe-Based Crystalline-Amorphous Nano-Composite Alloy. *J. Alloys Compd.* 2025, 1010, str. 178298, doi:10.1016/j.jallcom.2024.178298.
 166. Callister, W.D.; Rethwisch, D.G. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 10th Edition*; Willey, 2022; 978-1119722101;
 167. Dobrzański, L.A. *Materiały Inżynierskie i Projektowanie Materiałowe* ; WNT, 2006; 83-2043-249-9;
 168. Cullity, B.D.; Stock, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*; Pearson, 2014; 1269374508;
 169. Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography; Introduction, Examples and Solved Problems*; 2011; 9783642166341;, doi:10.1007/978-3-642-16635-8.
 170. Mittemeijer, E.J.; Scardi, P. *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*; Springer, 2004; 978-3-642-07352-6;
 171. Frauenfelder, H. Neutron Diffraction. In; Springer, New York, NY, 2010; pp. 437–440, doi:10.1007/978-1-4419-1044-8_30.
 172. Bacon, G.E. *Neutron Diffraction, (Third Edition)*; Oxford University Press, 1976; Vol. 33,

- 978-0198513537;, doi:10.1016/0022-2860(76)85130-7.
173. Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Springer US, 2009; 9780387765006;, doi:10.1007/978-0-387-76501-3.
 174. Boryło, P.; Sobel, B. *LAB - Laboratoria Aparatura Badania - Techniki i Metody*. 2018, pp. 24–32.
 175. Greenwood, N.N.; Gibb, T.C. *Mössbauer Spectroscopy*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1971; 978-94-009-5699-5;, doi:10.1007/978-94-009-5697-1.
 176. Gütlich, P.; Bill, E.; Trautwein, A.X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*; Springer Berlin Heidelberg, 2011; 9783540884279;, doi:10.1007/978-3-540-88428-6.
 177. Brown, M.E. *Introduction to THERMAL ANALYSIS - Techniques and Applications*; Chapman and Hall, 1988; 9789401070423;, doi:10.1007/978-94-009-1219-9.
 178. Weldon, D.G. *Differential Scanning Calorimetry*; Springer, 2014; Vol. 31;, doi:10.1007/978-3-662-06710-9.
 179. Kissinger, H.E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*. 1956, doi:10.6028/jres.057.026.
 180. Opitek, B.; Gracz, B.; Lelito, J.; Krajewski, W.K.; Łucarz, M.; Bała, P.; Koziel, T.; Gondek, Ł.; Szucki, M. Crystallization Kinetics Analysis of the Binary Amorphous Mg₇₂Zn₂₈ Alloy. *Materials (Basel)*. 2023, 16, 7, str. 2727, doi:10.3390/ma16072727.
 181. Ozawa, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965, 38, 11, str. 1881–1886, doi:10.1246/bcsj.38.1881.
 182. Flynn, J.H.; Wall, L.A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 1966, 4, 5, str. 323–328, doi:10.1002/pol.1966.110040504.
 183. Augis, J.A.; Bennett, J.E. Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method. *J. Therm. Anal.* 1978, 13, 2, str. 283–292, doi:10.1007/BF01912301.
 184. Paul, T.; Loganathan, A.; Agarwal, A.; Harimkar, S.P. Kinetics of Isochronal Crystallization in a Fe-Based Amorphous Alloy. *J. Alloys Compd.* 2018, 753, str. 679–687, doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.133.
 185. Mandal, S.; Lee, D.E.; Park, T. Isothermal Crystallization Kinetics of (Cu₆₀Zr₂₅Ti₁₅)_{99.3}Nb_{0.7} Bulk Metallic Glass. *Sci. Rep.* 2020, 10, 1, str. 1–10, doi:10.1038/s41598-020-67390-y.
 186. Xu, T.; Jian, Z.; Chang, F.; Zhuo, L.; Zhang, T. Isothermal Crystallization Kinetics of Fe₇₅Cr₅P₉B₄C₇metallic Glass with Cost-Effectiveness and Desirable Merits. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, 133, 3, str. 1309–1315, doi:10.1007/s10973-018-7208-9.
 187. Menard, K.P. *Dynamic Mechanical Analysis*; CRC Press, 2008; 9780429190162;, doi:10.1201/9781420053135.
 188. Ebnesajjad, S.; Khaladkar, P.R. Failure Analysis. In *Fluoropolymers Applications in the Chemical Processing Industries*; Elsevier, 2005; pp. 315–357, doi:10.1016/B978-

- 081551502-9.50013-2.
189. Tumanski, S. *Handbook of Magnetic Measurements*; CRC Press, 2016; 9781439829523;; doi:10.1201/b10979.
 190. Magnet-Physik Dr. Steingroever GmbH – REMACOMP System - Manual Adres online: www.magnet-physik.de (dostęp 28.05.2025).
 191. Agilent Technologies Agilent 85071E Materials Measurement Software Adres online: www.agilent.com/find/materials (dostęp 29.05.2025).
 192. Nicolson, A.M.; Ross, G.F. Measurement of the Intrinsic Properties Of Materials by Time-Domain Techniques. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 1970, 19, 4, str. 377–382, doi:10.1109/TIM.1970.4313932.
 193. Żurek, Z.H.; Solecka, B.; Wolnik, P.; Chmiela, B. Selekcjonowanie Mocy Strat Blach Transformatorowyc... — Biblioteka Nauki. *Napędy i Sterow.* 2018, 20, 5, str. 90–96.
 194. Dapino, M.J. Magnetostrictive Materials. In *Encyclopedia of Smart Materials*; Wiley, 2002, doi:10.1002/0471216275.esm051.
 195. Fiorillo, F. Measurements of Magnetic Materials. *Metrologia* 2010, 47, 2, doi:10.1088/0026-1394/47/2/S11.
 196. Shamey, R.; Zhao, X. *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process*; 2014; 9780857097583;; doi:10.1016/C2013-0-16170-3.
 197. Ma, J.; Song, W.; Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J.; Tang, Y. Fenton Degradation of Organic Compounds Promoted by Dyes under Visible Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 15, str. 5810–5815, doi:10.1021/es050001x.
 198. Xu, X.R.; Li, H. Bin; Wang, W.H.; Gu, J.D. Degradation of Dyes in Aqueous Solutions by the Fenton Process. *Chemosphere* 2004, 57, 7, str. 595–600, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.07.030.
 199. Trovó, A.G.; Pupo Nogueira, R.F.; Agüera, A.; Fernandez-Alba, A.R.; Malato, S. Degradation of the Antibiotic Amoxicillin by Photo-Fenton Process - Chemical and Toxicological Assessment. *Water Res.* 2011, 45, 3, str. 1394–1402, doi:10.1016/j.watres.2010.10.029.
 200. Jiang, Y.; Ran, J.; Mao, K.; Yang, X.; Zhong, L.; Yang, C.; Feng, X.; Zhang, H. Recent Progress in Fenton/Fenton-like Reactions for the Removal of Antibiotics in Aqueous Environments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2022, 236, str. 113464, doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113464.
 201. Frontistis, Z.; Xekoukoulotakis, N.P.; Hapeshi, E.; Venieri, D.; Fatta-Kassinou, D.; Mantzavinos, D. Fast Degradation of Estrogen Hormones in Environmental Matrices by Photo-Fenton Oxidation under Simulated Solar Radiation. *Chem. Eng. J.* 2011, 178, str. 175–182, doi:10.1016/j.cej.2011.10.041.
 202. Sun, M.; Xu, D.; Ji, Y.; Liu, J.; Ling, W.; Li, S.; Chen, M. Using Fenton Oxidation to Simultaneously Remove Different Estrogens from Cow Manure. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2016, 13, 9, doi:10.3390/ijerph13090917.

203. Wang, J. *Analytical Electrochemistry, 3rd Edition* |; Wiley, 2006; 978-0-471-79030-3;
204. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*; John Wiley & Sons, 2001; 0-471-04372-9;
205. McCafferty, E. Validation of Corrosion Rates Measured by the Tafel Extrapolation Method. *Corros. Sci.* 2005, 47, 12, str. 3202–3215, doi:10.1016/j.corsci.2005.05.046.
206. Babu Ponnusami, A.; Sinha, S.; Ashokan, H.; V Paul, M.; Hariharan, S.P.; Arun, J.; Gopinath, K.P.; Hoang Le, Q.; Pugazhendhi, A. Advanced Oxidation Process (AOP) Combined Biological Process for Wastewater Treatment: A Review on Advancements, Feasibility and Practicability of Combined Techniques. *Environ. Res.* 2023, 237, str. 116944, doi:10.1016/j.envres.2023.116944.
207. Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, doi:10.1016/j.jece.2013.10.011.
208. Plgnatello, J.J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 5, str. 944–951, doi:10.1021/es00029a012.
209. Barb, W.G.; Baxendale, J.H.; George, P.; Hargrave, K.R. Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide. Part I. - The Ferrous Ion Reaction. *Trans. Faraday Soc.* 1951, 47, 0, str. 462–500, doi:10.1039/TF9514700462.
210. Kremer, M.L. Promotion of the Fenton Reaction by Cu²⁺ Ions: Evidence for Intermediates. *Int. J. Chem. Kinet.* 2006, doi:10.1002/kin.20205.
211. Malakootian, M.; Yousefi, N.; Fatehizadeh, A.; Van Ginkel, S.W.; Ghorbani, M.; Rahimi, S.; Ahmadian, M. Nickel (II) Removal from Industrial Plating Effluent by Fenton Process. *Environ. Eng. Manag. J.* 2015, doi:10.30638/eemj.2015.093.
212. Kadiiska, M.B.; Maples, K.R.; Mason, R.P. A Comparison of Cobalt(II) and Iron(II) Hydroxyl and Superoxide Free Radical Formation. *Arch. Biochem. Biophys.* 1989, doi:10.1016/0003-9861(89)90354-8.
213. Li, S.; Zhang, G.; Wang, P.; Zheng, H.; Zheng, Y. Microwave-Enhanced Mn-Fenton Process for the Removal of BPA in Water. *Chem. Eng. J.* 2016, doi:10.1016/j.cej.2016.03.006.
214. Mujika, J.I.; Dalla Torre, G.; Lopez, X. Aluminum and Fenton Reaction: How Can the Reaction Be Modulated by Speciation? A Computational Study Using Citrate as a Test Case. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, doi:10.1039/c8cp02962h.
215. Friedrich, L.C.; Mendes, M.A.; Silva, V.O.; Zanta, C.L.P.S.; Machulek, A.; Quina, F.H. Mechanistic Implications of Zinc(II) Ions on the Degradation of Phenol by the Fenton Reaction. *J. Braz. Chem. Soc.* 2012, doi:10.1590/S0103-50532012000700022.
216. Amekura, H. Ultraviolet–Visible Spectrophotometry. In *Compendium of Surface and Interface Analysis*; Springer Singapore, 2018; pp. 791–799, doi:10.1007/978-981-10-6156-1_126.
217. Thomas Olivier; Burgess Christopher *UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils*

- 3rd Edition; Elsevier , 2022; 9780323909945;

218. Warski, T.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Radon, A.; Wojcik, A.; Szlezynger, M.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, L. Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe₈₆-XCu_xB₁₄ Alloys. *Materials (Basel)*. 2020, doi:10.3390/ma13061451.
219. Hawelek, L.; Warski, T.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Radon, A.; Wojcik, A.; Kolano-Burian, A. Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45-x}Co_xCu_{0.55}B₁₄ Metallic Glass. *Materials (Basel)*. 2020, 13, 4, doi:10.3390/ma13040919.
220. Hawelek, L.; Zackiewicz, P.; Kadziolka-Gawel, M.; Wojcik, A.; Maziarz, W.; Chulist, R.; Fábíán, M.; Warski, T. Structure and Magnetic Properties of Vacuum- and Air-Annealed Rapidly Quenched Mo- and Co-Modified Fe_{85.3}Cu_{0.7}B₁₄ Alloy. *Arch. Civ. Mech. Eng.* 2025, 25, 4, str. 1–15, doi:10.1007/s43452-025-01238-y.
221. Hawelek, L.; Warski, T.; Zackiewicz, P.; Hudecki, J.; Kolano-Burian, A. Magnetic Properties Evolution and Crystallization Behaviour of Vacuum- and Air-Long-Term-Annealed Rapidly Quenched Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ Alloy. *Sci. Rep.* 2022, 12, 1, str. 21387, doi:10.1038/s41598-022-25925-5.
222. Warski, T.; Gutiérrez, J.; Orue, I.; Zackiewicz, P.; Łoński, W.; Babilas, R.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, Ł. Effect of Minor Cr Addition on the Crystallisation Process, Magnetic, Electrochemical and Catalytical Properties of High Induction Fe₈₆B₁₄ Alloy. *J. Phys. Chem. Solids* 2025, 202, str. 112687, doi:10.1016/j.jpcs.2025.112687.
223. Hawelek, L.; Warski, T.; Radon, A.; Pilśniak, A.; Maziarz, W.; Szlezynger, M.; Kadziolka-Gawel, M.; Kolano-Burian, A. Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ Alloys. *Materials (Basel)*. 2021, 14, 24, str. 7807, doi:10.3390/ma14247807.
224. Warski, T.; Pilśniak, A.; Wójcik, A.; Szlezynger, M.; Dadiel, J.L.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, Ł. Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB₁₅ Alloys With Enhanced Magnetic Properties. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 2024, 55, 4, str. 1174–1182, doi:10.1007/s11661-024-07313-y.
225. Hawelek, L.; Zackiewicz, P.; Wojcik, A.; Hudecki, J.; Warski, T. Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe_{79.4}Co₅Cu_{0.6}B₁₅ Alloy. *Materials (Basel)*. 2023, 16, 18, str. 6288, doi:10.3390/ma16186288.

8. STRESZCZENIE

Streszczenie

„Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”

mgr inż. Tymon Warski

Promotor: dr hab. Łukasz Hawełek

Opiekun pomocniczy: dr inż. Marcin Polak

Wysokoindukcyjne amorficzne i nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie na bazie żelaza znajdują zastosowanie w szeroko pojętej energoelektronice jako materiały na rdzenie transformatorów mocy, statory silników elektrycznych czy elementy magnetyczne w magazynach energii. Ich główne zalety to wysoka indukcja nasycenia, niskie natężenie pola koercji i niewielkie straty energii w zmiennym polu magnetycznym. Właściwości te wynikają z odpowiedniego doboru składu chemicznego stopu oraz warunków obróbki cieplnej, które kontrolują mikrostrukturę materiału. Nawet niewielkie zmiany w składzie stopów mogą istotnie wpływać na wymianę magnetyczną między atomami, zdolność do otrzymania fazy amorficznej w trakcie procesu odlewania taśmy oraz przebieg procesu nukleacji oraz rozrostu krystalitów α -Fe, a także ich rozmiarów oraz rozłożenia w matrycy amorficznej. Dodatkowo skład chemiczny i struktura krystaliczna materiału wpływają na potencjał elektrochemiczny i podatność na utlenianie warstwy zewnętrznej, czy aktywność katalityczną materiału w zaawansowanych procesach utleniania.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie technologii wytwarzania wysokoindukcyjnych ($> 1,5$ T) amorficznych i nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich z grupy Fe-M-B w postaci taśm metalicznych oraz wyznaczenie korelacji pomiędzy wpływem wybranych dodatków stopowych (M = Cu, Co, Mo, Nb, Cr) i obróbki cieplnej, a parametrami termodynamicznymi, procesem krystalizacji, strukturą

krystaliczną oraz wybranymi właściwościami magnetycznymi, elektrochemicznymi oraz katalitycznymi.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, w formie przewodnika po publikacjach, przedstawiono wpływ dodatków stopowych ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cr}$) na proces krystalizacji, strukturę krystaliczną oraz właściwości magnetyczne, elektrochemiczne oraz katalityczne stopów Fe-M-B ($\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{85,45}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{84,4}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,6}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{83,8}\text{Co}_x\text{Cu}_{1,2}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{85,3-(x+y)}\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{79,4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{Mo}_x\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{79,4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$). W ramach prowadzonych prac otrzymano w sumie 31 materiałów amorficznych w postaci taśm metodą „melt-spinning”, które w celu optymalizacji właściwości magnetycznych poprzez kontrolowaną krystalizację, zostały poddane obróbce cieplnej.

Do opisu procesu i kinetyki krystalizacji amorficznych taśm wykorzystano skaningową kalorymetrie różnicowa, dynamiczną analizę mechaniczną oraz modele teoretyczne. Struktura krystaliczna została określona przy wykorzystaniu szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji neutronowej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Właściwości magnetyczne materiałów po odlaniu oraz po obróbce cieplnej określono przy wykorzystaniu systemu Remacomp, magnetometru wibracyjnego, analizatora impedancji oraz tensometrów. Lokalne otoczenie magnetyczne wokół Fe określono przy wykorzystaniu spektroskopii Mössbauera. Właściwości elektrochemiczne wybranych materiałów zostały opisane za pomocą badania potencjału obwodu otwartego oraz testów dynamicznych w 3.5% roztworze NaCl. Aktywność katalityczna taśm została określona w procesie foto-Fentona degradacji barwnika – błękitu metylenowego. Pomiary jego rozkładu wykonano na spektrometrze UV-VIS.

Rezultaty badań przedstawiono w formie cyklu ośmiu publikacji naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach z dziedziny Inżynierii Materiałowej o sumarycznym współczynniku Impact Factor (IF) za rok 2024 wynoszącym 28.5, Cite Score za rok 2024 wynoszącym 53.6 oraz liczbie punktów MNiSW równą 1110. Zebrane prace przedstawiają wyniki badań podstawowych i przemysłowych, które pozwalają zidentyfikować ich potencjalne zastosowanie w energoelektronice oraz w procesach katalitycznych. Obecny efekt tych prac są cztery patenty bazujące na rezultatach otrzymanych w trakcie realizacji doktoratu wdrożeniowego.

Streszczenie - rozszerzone

„Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”

mgr inż. Tymon Warski

Promotor: dr hab. Łukasz Hawełek

Opiekun pomocniczy: dr inż. Marcin Polak

Przedmiotem badań niniejszej dysertacji są wysokoindukcyjne ($>1,5$ T) amorficzne i nanokrystaliczne stopy magnetycznie miękkie Fe-M-B (gdzie M = Cu, Co, Mo, Nb, Cr), otrzymywane w postaci taśm metodą szybkiego schładzania ciekłego stopu na wirującym bębnie. Wysokoindukcyjne amorficzne i nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie na bazie żelaza znajdują zastosowanie w szeroko pojętej energoelektronice jako materiały na rdzenie transformatorów mocy, statory silników elektrycznych czy elementy magnetyczne w magazynach energii. Ich główne zalety to wysoka indukcja nasycenia, niskie natężenie pola koercji i niewielkie straty energii w zmiennym polu magnetycznym. Właściwości te wynikają z odpowiedniego doboru składu chemicznego stopu oraz warunków obróbki cieplnej, które kontrolują mikrostrukturę materiału. Nawet niewielkie zmiany w składzie stopów mogą istotnie wpływać na wymianę magnetyczną między atomami, zdolność do otrzymania fazy amorficznej w trakcie procesu odlewania taśmy oraz przebieg procesu nukleacji oraz wzrostu krystalitów α -Fe, a także ich rozmiarów oraz rozłożenia w matrycy amorficznej. Dodatkowo skład chemiczny i struktura krystaliczna materiału wpływają na potencjał elektrochemiczny i podatność na utlenianie warstwy zewnętrznej, czy aktywność katalityczną materiału w zaawansowanych procesach utleniania.

Przegląd literatury tematu oraz badania własne wskazują, że skład chemiczny oraz struktura krystaliczna (wynikająca ze składu chemicznego i obróbki cieplnej) odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu właściwości fizykochemicznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów magnetycznie miękkich na bazie żelaza. W związku z powyższym **głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie technologii wytwarzania wysokoindukcyjnych (> 1,5 T) amorficznych i nanokrystalicznych materiałów magnetycznie miękkich z grupy Fe-M-B w postaci taśm metalicznych oraz wyznaczenie korelacji pomiędzy wpływem wybranych dodatków stopowych (M = Cu, Co, Mo, Nb, Cr) i obróbki cieplnej, a parametrami termodynamicznymi, procesem krystalizacji, strukturą krystaliczną oraz wybranymi właściwościami magnetycznymi, elektrochemicznymi oraz katalitycznymi.**

Aby osiągnąć ten cel zdefiniowano cele szczegółowe:

- opracowanie składów chemicznych stopów z wykorzystaniem obliczeń termodynamicznych poprzez zmodyfikowanie binarnego stopu Fe-B ($\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ oraz $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$) o dodatki stopowe takie jak Cu, Co, Mo, Nb oraz Cr, zastępując atomy Fe;
- opracowanie metody wytwarzania taśm amorficznych przy wykorzystaniu metody szybkiego schładzania ciekłego stopu na wirującym bębnie (tzw. „melt-spinning”);
- wyznaczenie korelacji pomiędzy składem chemicznym, a procesem i kinetyką krystalizacji amorficznych taśm;
- opracowanie technologii obróbki cieplnej (w próżni oraz powietrzu) amorficznych taśm w oparciu o proces krystalizacji materiału;
- wyznaczenie korelacji pomiędzy procentowym udziałem dodatków stopowych i temperaturą obróbki cieplnej, a strukturą krystaliczną oraz właściwościami magnetycznymi (dodatkowo dla wybranych stopów także z właściwościami elektrochemicznymi i katalitycznymi) materiałów.

Na podstawie przeglądu literatury tematu oraz wyników prac własnych sformułowano następującą tezę badawczą: **Właściwości fizykochemiczne (stabilność termiczna, indukcja nasycenia, koercja, straty mocy w rdzeniu, wartość zespolonej przenikalności magnetycznej, odporność korozyjna, aktywność katalityczna) stopów na bazie Fe-B w postaci taśm zależą głównie od ich składu chemicznego oraz struktury krystalicznej. Obecność dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) oraz proces obróbki cieplnej umożliwia sterowanie tymi właściwościami pod określoną aplikację.**

W celu potwierdzenia tej tezy, sformułowano pytania badawcze:

1. Czy i jak optymalizacja składu chemicznego w oparciu o obliczenia parametrów termodynamicznych może wpłynąć na końcowe właściwości materiału?
2. Jak podstawienie za Fe małej ilości dodatków stopowych (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) wpływa na proces krystalizacji stopów z grupy Fe-B?
3. Jak parametry obróbki cieplnej wpływają na strukturę krystaliczną, a tym samym na właściwości magnetyczne taśm metalicznych?
4. Czy i jak proces obróbki cieplnej w powietrzu wpływa na strukturę krystaliczną oraz właściwości fizykochemiczne materiałów?
5. Czy poprzez modyfikację składu chemicznego oraz kontrolowaną obróbkę cieplną możliwe jest uzyskanie rdzeni magnetycznych o indukcji nasycenia powyżej 1,5 T przy zachowaniu niskich strat mocy w rdzeniu?
6. Czy wytworzone materiały na bazie Fe mogą być użyte jak katalizatory w zaawansowanych procesach utleniania?
7. Jak dodatek Cr wpływa na właściwości antykorozyjne materiału oraz czy jego obecność umożliwia bardziej kontrolowany sposób prowadzenia procesu degradacji zanieczyszczeń organicznych?

W celu odpowiedzi na postawione pytania badawcze, przeprowadzono obliczenia parametrów termodynamicznych, otrzymano szereg materiałów i przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem odpowiednio dobranych metod badawczych. **Wyniki tych badań, wraz z ich szczegółową analizą i interpretacją, zostały przedstawione w formie cyklu ośmiu publikacji naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach z dziedziny Inżynierii Materiałowej o sumarycznym współczynniku Impact Factor (IF) za rok 2024 wynoszącym 28,5, Cite Score za rok 2024 wynoszącym 53,6 oraz liczbie punktów MNiSW równą 1110.** Zebrane prace przedstawiają wyniki badań podstawowych i przemysłowych, które pozwalają zidentyfikować ich potencjalne zastosowanie w energoelektronice oraz w procesach katalitycznych. Obecny efekt tych prac są cztery patenty bazujące na rezultatach otrzymanych w trakcie realizacji doktoratu wdrożeniowego. Uzupełnieniem części doświadczalnej jest obszerna analiza literatury. Jej celem jest pokazanie zależności między

obecnością dodatków stopowych, strukturą krystaliczną a właściwościami fizykochemicznymi (w tym zwłaszcza magnetycznymi) materiałów magnetycznie miękkich na bazie Fe.

Metodyka oraz zakres prac zostały dobrane tak, aby otrzymane materiały i wyniki badań mogły zostać skorelowane między sobą oraz z innymi materiałami obecnie stosowanymi w energoelektronice. W tym celu opracowano 7 grup materiałów (31 składów chemicznych). Zawartość Cu została wyznaczona w oparciu o obliczenia parametrów termodynamicznych, takich jak: entropia konfiguracyjna (ΔS^{conf}), swobodna energia Gibbsa mieszania (ΔG^{mix}) oraz swobodna energia Gibbsa tworzenia się fazy amorficznej (ΔG^{amorph}). Stopy wstępne zostały przygotowane przy użyciu indukcyjnego pieca próżniowego wykorzystując czyste pierwiastki (Cu, Co, Cr, Mo) oraz zaprawy stopowe (Fe-B, Fe-Nb). Za pomocą różnicowej analizy termicznej DTA (z ang. Differential Thermal Analysis) określono temperatury solidus-likwidus, na podstawie których wyznaczona została temperatura procesu odlewania taśm metodą szybkiego schładzania ciekłego stopu na wirującym bębnie (tzw. metoda „melt-spinning”). Parametry procesu odlewania taśmy (ciśnienie wypychające, temperatura odlewania, wysokość tygla nad bębniem, długość szczeliny tygla, prędkość liniowa bębna) zostały dobrane w celu uzyskania taśm o strukturze amorficznej i grubości w zakresie 15 – 30 μm . Amorficzność taśm po odlaniu została potwierdzona z wykorzystaniem szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (promieniowania X) XRD (z ang. X-Ray Diffraction). Przy zastosowaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC (z ang. Differential Scanning Calorimetry) określono charakterystyczne temperatury krystalizacji (temperaturę początku krystalizacji T_x oraz temperaturę odpowiadającą maksymalnej szybkości tego procesu T_p) fazy α -Fe oraz faz Fe-B w celu określenia stabilności termicznej fazy amorficznej (maksymalnej temperatury w jakiej w materiał zachowuje strukturę w pełni amorficzną) oraz fazy α -Fe (ΔT_x - różnice pomiędzy temperaturą początku krystalizacji faz Fe-B oraz fazy α -Fe). Następnie wyznaczono parametry kinetyki procesu krystalizacji fazy α -Fe z zastosowaniem różnych modeli teoretycznych (m.in. energię aktywacji obliczoną metodą Kissingera czy Ozawa-Flynn-Walla, a także współczynnik Avramiego). Dodatkowo przy wykorzystaniu dynamicznej analizy mechanicznej DMA (z ang. Dynamic Mechanical Analysis) dla części amorficznych materiałów określono dynamiczno-mechaniczne właściwości materiału w funkcji temperatury (moduł magazynowania (E') moduł strat (E'') oraz współczynnik strat ($\text{tg}\delta$)).

Dla każdej z 7 grup materiałów przeprowadzono serie obróbek cieplnych rdzeni toroidalnych uformowanych uprzednio z odlanych taśm. Proces obróbki cieplnej przebiegał w próżni lub w powietrzu od temperatury pokojowej do zadanej temperatury z prędkością grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ oraz czasem izotermicznego wygrzewania równym 20 minut w temperaturach wynikających z pomiarów DSC. Dodatkowo, dla wybranego materiału czas izotermicznego wygrzewania został wydłużony. Dla każdego rdzenia po obróbce cieplnej przeprowadzono pomiar pętli histerezy (przy częstotliwości prądu $f = 50$ Hz oraz wartości pola magnetycznego H umożliwiającego nasycenie próbki) oraz wartości P_s przy $f = 50$ Hz oraz indukcji $B = 1$ T – $P_{10/50}$. Dla części materiałów wyznaczono także zależność P_s w funkcji f oraz B . Struktura krystaliczna materiału po obróbce cieplnej została określona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej oraz neutronowej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (z ang. Transmission Electron Microscopy) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (z ang. Scanning Electron Microscope). Na podstawie tych badań określona została zależność między H_c , B_s , P_s oraz strukturą krystaliczną i temperaturą obróbki cieplnej.

W celu pełniejszego opisanie zmian wynikających z modyfikacji składu chemicznego oraz obróbki cieplnej przeprowadzono dodatkowe badania dla wybranych materiałów: wyznaczono wartość magnetyzacji taśmy amorficznej w funkcji temperatury przy wykorzystaniu magnetometru wibracyjnego VSM (z ang. Vibrating Sample Magnetometer) w celu określenia temperatury Curie; wyznaczono rzeczywistą μ' oraz urojoną μ'' składową przenikalności magnetycznej rdzeni toroidalnych przy wykorzystaniu analizatora impedancji w celu opisanie zmian właściwości magnetycznie miękkich w funkcji częstotliwości; wyznaczono wartość magnetostrykcji w funkcji pola magnetycznego przy wykorzystaniu tensometrów; wykonano badania przy wykorzystaniu spektroskopii Mössbauera w celu określenia lokalnego pola magnetycznego przy jądrze atomu Fe, a także wykonano pomiary potencjału obwodu otwartego OCP (z ang. Open Circuit Potential) oraz testy dynamiczne w celu określenia właściwości elektrochemicznych (przy wykorzystaniu roztworu 3,5% NaCl). Potencjał katalityczny materiałów w zaawansowanych procesach utleniania AOP został określony w procesie foto-Fentona degradacji barwników organicznych (błękitu metylenowego oraz rodaminy B), którego rozkład był rejestrowany przy wykorzystaniu spektroskopii w ultrafioletcie i świetle widzialnym UV-VIS (z ang. Ultraviolet-Visible spectroscopy).

Rezultaty badań przedstawiono w formie cyklu ośmiu publikacji naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach z dziedziny Inżynierii Materiałowej. Przewodnik zawiera następujące publikacje naukowe:

- [1] **Warski T.**, Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ Alloys; Materials 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451,
- [2] Hawełek Ł., **Warski T.**, Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45}Co_xCu_{0.55}B₁₄ Metallic Glass; Materials 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919,
- [3] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gaweł M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., **Warski T.**; Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified Fe_{85.3}Cu_{0.7}B₁₄ alloy; Archives of Civil and Mechanical Engineering 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y,
- [4] Hawełek Ł., **Warski T.**, Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy; Scientific Report 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5,
- [5] **Warski T.**, Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687,
- [6] Hawełek L., **Warski T.**, Radon A., Pilsniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kadziolka-Gaweł M., Kolano-Burian A.; Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ Alloys; Materials 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807,
- [7] **Warski T.**, Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB₁₅ Alloys With Enhanced Magnetic Properties; Metallurgical and Materials Transactions A 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y,

- [8] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Wójcik A., Hudecki J., **Warski T.**; Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe79.4Co5Cu0.6B15 Alloy; Materials 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288.

W omawianym cyklu prac opublikowanych w ramach doktoratu przygotowano w sumie 31 materiałów amorficznych w postaci taśm, które w celu optymalizacji właściwości magnetycznych poprzez kontrolowaną krystalizację, zostały poddane obróbce cieplnej. Główne fizykochemiczne właściwości tych materiałów, mianowicie: temperaturę początku krystalizacji fazy α -Fe (T_{x1}) oraz różnice temperatur początku krystalizacji fazy α -Fe i faz Fe-B (ΔT_x) (określone przy użyciu DSC przy szybkości grzania 10°C/min), energię aktywacji procesu krystalizacji fazy α -Fe obliczoną metodą Kissingera ($E_{\alpha-Fe}$), optymalną wartość temperatury obróbki cieplnej (T_{opt}) dla której zarejestrowano minimum wartości strat mocy w rdzeniu (P_s) oraz parametry magnetyczne: indukcję nasycenia (B_s), natężenie pola koercji (H_c) i straty mocy w rdzeniu (zmierzonej w częstotliwości 50 Hz oraz indukcji magnetycznej 1 T - $P_{10/50}$) dla próbek po obróbce cieplnej w T_{opt} , zostały zestawione w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie materiałów i ich wybranych właściwości fizykochemicznych przedstawionych w cyklu publikacji.

Skład chemiczny	T_{x1} [°C]	ΔT_x [°C]	$E_{\alpha-Fe}$ [kJ/mol]	T_{opt} [°C]	Właściwości magnetyczne			Publikacja
					B_s [T]	H_c [A/m]	$P_{10/50}$ [W/kg]	
Fe ₈₆ B ₁₄	369,8	106,5	201,8	290	1,51	12,4	0,19	[1]
Fe _{85,6} Cu _{0,4} B ₁₄	380	103,2	211,6	280	1,47	13,1	0,25	
Fe _{85,45} Cu _{0,55} B ₁₄	369,8	79,8	202,56	280	1,5	13,1	0,21	
Fe _{85,3} Cu _{0,7} B ₁₄	377,6	97,9	219,15	290	1,53	9,71	0,13	
Fe ₈₅ Cu ₁ B ₁₄	378,9	97,1	228,74	300	1,6	9,91	0,14	
Fe _{82,95} Co _{2,5} Cu _{0,55} B ₁₄	382,9	97,2	187	310	1,6	16,2	0,34	[2]
Fe _{80,45} Co ₅ Cu _{0,55} B ₁₄	363,7	115,2	177	310	1,73	55,8	1,1	
Fe _{77,95} Co _{7,5} Cu _{0,55} B ₁₄	368,7	113,4	197	310	1,77	26,3	0,43	
Fe _{75,45} Co ₁₀ Cu _{0,55} B ₁₄	374,6	109,5	195	310	1,78	23,8	0,37	
Fe _{80,3} Co ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	371,2	101,2	188,7	310/air	1,75	18,9	0,28	[3]
Fe _{80,3} Mo ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	419,1	135,6	245,7	330/air	0,76	5,79	-	
Fe _{75,3} Co ₅ Mo ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	419	124,3	247,8	330/air	1,13	6,84	0,11	
Fe _{80,3} Co ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	-	-	-	260/5h	1,77	20	0,34	[4]
Fe _{80,3} Co ₅ Cu _{0,7} B ₁₄	-	-	-	210/20h	1,71	23,5	0,43	
Fe ₈₅ Cr ₁ B ₁₄	387,8	65,5	190,5	320	1,41	12,5	0,21	[5]
Fe ₈₃ Cr ₃ B ₁₄	403,3	60,3	213,9	320	1,26	8,14	0,14	
Fe ₈₁ Cr ₅ B ₁₄	421,6	45,9	225,9	320	1,03	6,51	0,13	

Fe ₈₅ B ₁₅	410	41,3	199	300	1,59	9,53	0,15	[6]
Fe _{84,4} Cu _{0,6} B ₁₅	409	34,2	223	330	1,61	10,5	0,17	
Fe _{83,8} Cu _{1,2} B ₁₅	395,9	54,8	215	320	1,62	9,2	0,14	
Fe _{83,5} Cu _{1,5} B ₁₅	-	-	-	Materiał zbyt kruchy				[7]
Fe _{81,9} Co _{2,5} Cu _{0,6} B ₁₅	405,4	41,5	216,1	330	1,69	16	0,21	
Fe _{79,4} Co ₅ Cu _{0,6} B ₁₅	388,6	89,9	189,7	330	1,74	15,1	0,24	
Fe _{76,9} Co _{7,5} Cu _{0,6} B ₁₅	376,3	102,4	168,6	300	1,75	26,4	0,39	
Fe _{81,3} Co _{2,5} Cu _{1,2} B ₁₅	349,5	122,3	157	310	1,67	14,7	0,24	
Fe _{78,8} Co ₅ Cu _{1,2} B ₁₅	357,9	117,4	184,2	300	1,73	18,5	0,3	[8]
Fe _{76,3} Co _{7,5} Cu _{1,2} B ₁₅	370,9	106,3	208,4	310	1,78	23,9	0,31	
Fe _{78,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₁ B ₁₅	398,4	114,6	203,4	340	1,62	16,7	0,25	
Fe _{77,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₂ B ₁₅	417,4	129	230,9	340	1,53	11,5	0,18	
Fe _{76,4} Co ₅ Cu _{0,6} Nb ₃ B ₁₅	426,9	154,7	231,5	360	1,43	9,9	0,15	
Fe _{78,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₁ B ₁₅	409,5	90,8	219,8	340	1,6	13,4	0,18	
Fe _{77,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₂ B ₁₅	416,6	104,4	229,4	360	1,51	10,5	0,15	[8]
Fe _{76,4} Co ₅ Cu _{0,6} Mo ₃ B ₁₅	425,3	100,2	236,3	360	1,53	9,3	0,14	

Wytworzenie materiałów poprzedzone zostało przeprowadzeniem obliczeń parametrów termodynamicznych w funkcji zawartości Cu dla składów chemicznych Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ [1] oraz Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ [6]. Obliczenia te wykazały nieliniową zależność ΔG^{amorph} od zawartości Cu, przyjmującą kształt zbliżony do paraboli z minimum swojej wartości dla stopów Fe_{85,45}Cu_{0,55}B₁₄ oraz Fe_{84,4}Cu_{0,6}B₁₅. Dla tych zawartości Cu w materiałach zaobserwowane zostały wartości graniczne (lokalne minima lub maksima) charakterystycznych temperatur procesu krystalizacji oraz właściwości magnetycznych.

Powiązanie zmiany składu chemicznego poprzez podstawienie za Fe dodatków stopowych (M = Cu, Co, Nb, Mo, Cr) z procesem krystalizacji i właściwościami fizykochemicznymi materiałów z grupy Fe-B zostało przedstawione dla dwóch składów bazowych Fe_{86-x}M_xB₁₄ oraz Fe_{85-x}M_xB₁₅. W ramach przeprowadzonych prac określono wpływ dodatku stopowego dla następujących grup materiałów: Cu dla Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ (x = 0, 0,4, 0,55, 0,7, 1) [1] oraz Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ (x = 0, 0,6, 1,2, 1,5) [6], Co dla Fe_{85,45}Co_xCu_{0,55}B₁₄ (x = 2,5, 5, 7,5, 10) [2] oraz Fe_{84,4}Co_xCu_{0,6}B₁₅ i Fe_{83,8}Co_xCu_{1,2}B₁₅ (x = 2,5, 5, 7,5) [7], Co i Mo dla Fe_{85,3-(x+y)}Co_xMo_yCu_{0,7}B₁₄ (x = 0, 5; y = 0, 5) [3], Cr dla Fe_{86-x}Cr_xB₁₄ (x = 1, 3, 5) [5], Mo dla Fe_{78,4}Co₅Cu_{0,6}Mo_xB₁₅ oraz Nb dla Fe_{78,4}Co₅Cu_{0,6}Nb_xB₁₅ (x = 1, 2, 3) [8] (tabela 1).

Dla 30 stopów w stanie amorficznym przeprowadzono 20 minutową obróbkę cieplną w różnych temperaturach. Określono wpływ tej obróbki na strukturę krystaliczną i skorelowano z nią właściwości magnetyczne. Chociaż temperatury przemian są ściśle zależne od składu chemicznego, sam przebieg procesu krystalizacji jest zbliżony dla wszystkich

badanych materiałów. W niskich temperaturach izotermicznej obróbki cieplnej (poniżej T_{x1}) zaobserwowano relaksację naprężeń materiału. Skutkowało to obniżeniem wartości H_c i P_s oraz wzrostem B_s . Wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej dochodziło do reorganizacji struktury atomowej i ich korelacji bliskiego zasięgu oraz formowania się nanokrystalitów fazy α -Fe w amorficznej matrycy. W tym zakresie temperatur obróbki materiał posiada mikrostrukturę zapewniającą najniższą wartość strat mocy w rdzeniu $P_{10/50}$. Dalszy wzrost temperatury prowadził do zwiększenia średniego rozmiaru krystalitów, co skutkowało pogorszeniem właściwości magnetycznie miękkich. W zależności od stabilności termicznej stopu (ΔT_x), procesowi temu może towarzyszyć równoczesna krystalizacja magnetycznie twardych faz Fe–B. W przypadku materiałów z dodatkiem Mo oraz Nb, dla których wartość ΔT_x jest wystarczająco wysoka, zaobserwowano dwa minima wartości $P_{10/50}$. Zbadano również wpływ długoterminowej, niskotemperaturowej obróbki cieplnej stopu $Fe_{80,3}Co_5Cu_{0,7}B_{14}$ [4] na proces relaksacji, strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne. Wyniki wskazują, że obróbka ta jest energetycznie niewystarczająca, aby doprowadzić materiał do tak niskiego poziomu strat mocy w rdzeniu, jaki uzyskuje się po 20 minutowej obróbce cieplnej w wyższej temperaturze. Dodatkowo przeprowadzono szereg obróbek cieplnych w powietrzu, przedstawionych w publikacjach [3 - 8]. Wyniki wskazują, że proces ten nie wpływa istotnie na wartości H_c , B_s oraz $P_{10/50}$.

Badania właściwości katalitycznych w zaawansowanych procesach utleniania zostały przeprowadzone dla wybranych taśm amorficznych. Wyniki potwierdziły, że wszystkie badane materiały wykazują aktywność katalityczną w procesie foto-Fentona. Rozszerzona analiza właściwości elektrochemicznych i katalitycznych została przeprowadzona dla serii $Fe_{86-x}Cr_xB_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) [5]. Wykazała ona, że omawiane materiały mogą być z powodzeniem stosowane jako katalizatory w procesach foto-Fentona, osiągając wydajność procesu odbarwiania błękitu metylenowego po 60 minutach na poziomie 75-62% dla materiałów w stanie po odlaniu i 79-60% dla materiałów po obróbce cieplnej. Wskazuje to na możliwe podwójne zastosowanie (magnetyczno-katalityczne) opracowanych materiałów.

Podsumowując, zebrane prace przedstawiają wyniki badań podstawowych i przemysłowych, które pozwalają zidentyfikować ich potencjalne zastosowanie w energoelektronice oraz w procesach katalitycznych. Aplikacyjnym efektem tych prac są cztery uzyskane patenty bazujące na rezultatach otrzymanych w trakcie realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowego:

- **Pat.246117** pt. *„Sposób wytwarzania materiału kompozytowego warstwowego magnetycznie miękkiego o osnowie izolacyjnej”*;
- **Pat.245562** pt. *„Kompozyt magnetycznie miękki do zastosowań na dławiki kompensacyjne”*;
- **Pat.245484** pt. *„Sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznie miękkiego o podwyższonej odporności na utlenianie”*;
- **Pat.242686** pt. *„Sposób wytwarzania kompozytu do druku 3D o wypełnieniu z proszku magnetycznie miękkiego i osnowie mieszaniny polimerów termoplastycznych”*.

Podsumowując wkład własny doktoranta, jego udział polegał na: współudziale w opracowaniu planu badań, współudziale w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji, wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, przeprowadzeniu badań właściwości magnetycznych (magnetostrykcja, temperatura Curie), przeprowadzeniu badań właściwości katalitycznych, analizie i dyskusji wyników badań (analiza termiczna, XRD, TEM, właściwości magnetyczne, właściwości elektrochemiczne, właściwości katalityczne), napisaniu pierwotnej wersji oraz późniejszej korekty manuskryptów. Brał udział również w pracach wdrożeniowych i przygotowaniu zgłoszeń patentowych.

9. ABSTRACT

Abstract

„Influence of alloying additives on the magnetic, catalytic properties and crystalline structure of high-induction iron-based soft magnetic materials”

MSc Eng. Tymon Warski

Supervisor: Dr. Habil. Łukasz Hawełek

Assistant supervisor from industry: Dr. Eng. Marcin Polak

High-induction amorphous and nanocrystalline soft magnetic Fe-based materials are increasingly used in power electronics as materials for magnetic cores in power transformers, stators in electric motors, and magnetic components in energy storage systems. Their main advantages include high saturation induction, low coercive field strength, and minimal energy losses. These properties result from the appropriate selection of alloy chemical composition and heat treatment conditions, which control the material's microstructure. Even slight changes in alloy composition can significantly affect magnetic exchange between atoms, the ability to form an amorphous phase during ribbon casting and the process of nucleation and growth of α -Fe crystallites from the amorphous matrix. Additionally, the chemical composition and crystalline structure influence the electrochemical potential and oxidation susceptibility of the outer layer, as well as the catalytic activity of the material in advanced oxidation processes.

The main objective of this doctoral dissertation was to develop a manufacturing technology for high-induction (> 1.5 T) amorphous and nanocrystalline Fe-M-B soft magnetic materials in the form of metallic ribbons, and to determine the correlations between the influence of selected alloying additions (M = Cu, Co, Mo, Nb, Cr) and heat treatment on

thermodynamic parameters, crystallization processes, crystal structure, and selected magnetic, electrochemical, and catalytic properties.

This dissertation presents the influence of alloying additions ($M = \text{Cu, Co, Nb, Mo, Cr}$) on the crystallization process, crystal structure, and magnetic, electrochemical, and catalytic properties of Fe-M-B alloys ($\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{85,45}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,55}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{84,4}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,6}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{83,8}\text{Co}_x\text{Cu}_{1,2}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{85,3-(x+y)}\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{Cu}_{0,7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{79,4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{Mo}_x\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{79,4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0,6}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$). In total, 31 amorphous ribbon materials were obtained using the *melt-spinning* method. To optimize magnetic properties through controlled crystallization, the alloys were subjected to isothermal heat treatment. The crystallization process of amorphous materials was analyzed using differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), and theoretical models. The crystalline structure was investigated by X-ray diffraction (XRD), neutron diffraction, transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). Magnetic properties of as-cast and annealed samples were characterized using the Remacomp system, vibrating sample magnetometry (VSM), impedance analysis, and strain gauges. The local magnetic environment around Fe atoms was examined using Mössbauer spectroscopy. Electrochemical properties of selected materials were studied by open circuit potential (OCP) measurements and dynamic tests in a 3.5% NaCl solution. The catalytic activity of the ribbons was evaluated in the photo-Fenton degradation of methylene blue dye, monitored using UV-VIS spectroscopy.

The results were presented in a series of eight scientific publications published in peer-reviewed journals in the field of Materials Engineering, with a total Impact Factor (IF) for 2024 of 28.5, a Cite Score for 2024 of 53.6, and a total of 1,110 points according to the Polish Ministry of Science and Higher Education (MNiSW). The collected works present fundamental and applied research results, highlighting the potential applications of the studied alloys in power electronics and catalytic processes. As a current outcome of this work, four patents have been acquired based on the results obtained during the implementation of the industrial PhD project.

Abstract - extended

„Influence of alloying additives on the magnetic, catalytic properties and crystalline structure of high-induction iron-based soft magnetic materials”

MSc Eng. Tymon Warski

Supervisor: Dr. Hab. Łukasz Hawełek

Assistant supervisor from industry: Dr. Eng. Marcin Polak

The subject of this dissertation is high-induction (>1.5 T) amorphous and nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B alloys (where M = Cu, Co, Mo, Nb, Cr) in the form of ribbons obtained using the melt-spinning method. High-induction amorphous and nanocrystalline soft magnetic Fe-based materials are increasingly used in power electronics as materials for magnetic cores in power transformers, stators in electric motors, and magnetic components in energy storage systems. Their main advantages include high saturation induction, low coercive field strength, and minimal energy losses. These properties result from the appropriate selection of alloy chemical composition and heat treatment conditions, which control the material's microstructure. Even slight changes in alloy composition can significantly affect magnetic exchange between atoms, the ability to form an amorphous phase during ribbon casting and the process of nucleation and growth of α -Fe crystallites from the amorphous matrix. Additionally, the chemical composition and crystalline structure influence the electrochemical potential and oxidation susceptibility of the outer layer, as well as the catalytic activity of the material in advanced oxidation processes.

A review of the literature on the subject, combined with the author's own research, suggests that the chemical composition and crystal structure (resulting from both composition and heat treatment) play a crucial role in determining the physicochemical properties of amorphous and nanocrystalline iron-based soft magnetic alloys. In view of the above, **the main objective of this doctoral dissertation was to develop a manufacturing technology for high-**

induction (> 1.5 T) amorphous and nanocrystalline Fe-M-B soft magnetic materials in the form of metallic ribbons, and to determine the correlations between the influence of selected alloying additions (M = Cu, Co, Mo, Nb, Cr) and heat treatment on thermodynamic parameters, crystallisation processes, crystal structure, and selected magnetic, electrochemical, and catalytic properties.

To achieve this goal, the following specific objectives were defined:

- development of alloy compositions using thermodynamic calculations by modifying the binary Fe-B alloys ($\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$) with alloying elements such as Cu, Co, Mo, Nb, and Cr, substituting Fe atoms;
- development of a method for obtaining amorphous ribbons using rapid quenching of the molten alloy on a rotating wheel - melt-spinning method;
- determination of the correlation between chemical composition and the process and kinetics of crystallisation of amorphous ribbons;
- development of a heat-treatment technology (in vacuum and in air) for amorphous ribbons based on the crystallisation process of the material;
- determination of the correlation between the percentage of alloying additions and heat-treatment temperature, and the resulting crystal structure as well as magnetic properties (and, for selected alloys, also electrochemical and catalytic properties) of the materials.

Based on the literature review and the results of the author's own work, the following research hypothesis was formulated:

The physicochemical properties (thermal stability, saturation induction, coercivity, core power losses, complex magnetic permeability, corrosion resistance, and catalytic activity) of Fe-B-based alloys in the form of ribbons depend primarily on their chemical composition and crystal structure. The presence of alloying elements (Cu, Co, Nb, Mo, Cr) and the applied heat treatment process enable the tailoring of these properties for specific applications.

To verify this hypothesis, the following research questions were formulated:

- Can optimisation of chemical composition based on thermodynamic parameter calculations influence the final properties of the material, and if so, how?
- How does the substitution of a small amount of alloying elements (M = Cu, Co, Nb, Mo, Cr) for Fe affect the crystallisation process of Fe-M-B alloys?
- How do heat-treatment parameters affect the crystal structure and, consequently, the magnetic properties of metallic ribbons?
- Does the heat-treatment process in air influence the crystal structure and physicochemical properties of the materials, and if so, how?
- Is it possible, through chemical composition modification and controlled heat treatment, to obtain magnetic cores with a saturation induction above 1.5 T while maintaining low core losses?
- Can the developed Fe-based materials be used as catalysts in advanced oxidation processes?
- How does the addition of Cr affect the corrosion resistance of the material, and does its presence enable a more controlled process of organic pollutant degradation?

To address these research questions, thermodynamic parameter calculations were performed, a series of materials was obtained, and studies were conducted using appropriately selected measurement methods. The results of these studies, along with their detailed analysis and interpretation, were presented as a cycle of eight scientific publications published in peer-reviewed journals in the field of Materials Engineering, with a total Impact Factor (IF) of 28.5 for 2024, a Cite Score of 53.6 for 2024, and a total of 1,110 MNiSW points. The collected works present both fundamental and applied research findings, enabling the identification of potential applications in power electronics and catalytic processes. The current outcome of this work includes four patents based on results obtained during the implementation of this industrial PhD project. Complementing the experimental part is an extensive literature review aimed at illustrating the relationship between the presence of alloying elements, crystal structure, and the physicochemical properties (especially magnetic properties) of Fe-based soft magnetic materials.

The methodology and scope of the work were designed so that the obtained materials and research results could be correlated with each other and with other materials currently used in power electronics. For this purpose, seven groups of materials (31 chemical compositions) were developed. The Cu content was determined based on thermodynamic parameter calculations, such as configurational entropy (ΔS^{conf}), Gibbs free energy of mixing (ΔG^{mix}), and Gibbs free energy of amorphous phase formation (ΔG^{amorph}). Master alloys were prepared using a vacuum induction furnace with pure elements (Cu, Co, Cr, Mo) and alloy precursors (Fe-B, Fe-Nb). Differential thermal analysis (DTA) was used to determine the solidus-liquidus temperatures, which in turn defined the casting temperature for ribbons produced by rapid quenching of the molten alloy on a rotating wheel - melt-spinning method. The casting parameters (ejection pressure, casting temperature, crucible height above the wheel, crucible slit length, wheel linear speed) were selected to obtain ribbons with an amorphous structure and thickness in the range of 15–30 μm . The amorphous structure of the ribbons after casting was confirmed by wide-angle X-ray diffraction (XRD). Differential scanning calorimetry (DSC) was applied to determine the characteristic crystallisation temperatures (the onset temperature of crystallisation process T_x and the peak temperature T_p corresponding to the maximum crystallisation rate) of α -Fe and Fe-B phases, to assess the thermal stability of the amorphous phase (the maximum temperature at which the material remains fully amorphous) and the α -Fe phase (ΔT_x – the difference between the crystallisation onset temperature of Fe-B and α -Fe). Crystallisation kinetics parameters of the α -Fe phase were determined using various theoretical models (e.g., activation energy calculated by Kissinger's and Ozawa-Flynn-Wall methods, Avrami exponent). Additionally, dynamic mechanical analysis (DMA) was used for selected amorphous materials to determine dynamic-mechanical properties as a function of temperature (storage modulus E' , loss modulus E'' , and loss factor $\tan\delta$).

For each of the seven groups of materials, a series of heat treatments was carried out on toroidal cores formed from the cast ribbons. Heat treatment was conducted in vacuum or in air, from room temperature up to the defined temperature, with a heating rate of 10°C/min and an isothermal annealing time of 20 minutes at temperatures derived from DSC measurements. For one selected material, the annealing time was extended. After heat treatment, hysteresis loops were measured (at $f = 50$ Hz and H corresponding to magnetic

saturation of the sample), and the specific core loss P_s was determined at $f = 50$ Hz and $B = 1$ T ($P_{10/50}$). For selected materials, the dependence of P_s on frequency f and induction B was also determined. The crystal structure after heat treatment was analysed by X-ray diffraction, neutron diffraction, transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). Based on these studies, the relationships between H_c , B_s , P_s , crystal structure, and heat-treatment temperature were established.

To further characterise the effects of chemical composition modifications and heat treatment, additional studies were carried out on selected materials: the magnetisation of amorphous ribbons was measured as a function of temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM) to determine the Curie temperature; the real μ' and imaginary μ'' components of magnetic permeability of toroidal cores were determined using an impedance analyser to describe the frequency dependence of soft magnetic properties; magnetostriction was measured as a function of magnetic field using strain gauges; Mössbauer spectroscopy was performed to determine the local magnetic field at the Fe nucleus; and open circuit potential (OCP) measurements as well as dynamic tests were conducted to assess electrochemical properties in a 3.5% NaCl solution. The catalytic potential of the materials in advanced oxidation processes (AOP) was evaluated in the photo-Fenton process of organic dyes degradation (methylene blue and rhodamine B), with decomposition monitored by ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy.

The research results were presented in the form of a cycle of eight scientific publications published in peer-reviewed journals in the field of Materials Engineering. The dissertation includes the following scientific publications:

- [1] **Warski T.**, Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ Alloys; *Materials* 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451,
- [2] Hawełek Ł., **Warski T.**, Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45}Co_xCu_{0.55}B₁₄ Metallic Glass; *Materials* 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919,
- [3] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gaweł M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., **Warski T.**; Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly

quenched Mo- and Co-modified Fe_{85.3}Cu_{0.7}B₁₄ alloy; Archives of Civil and Mechanical Engineering 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y,

- [4] Hawełek Ł., **Warski T.**, Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy; Scientific Report 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5,

- [5] **Warski T.**, Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpccs.2025.112687,

- [6] Hawełek Ł., **Warski T.**, Radon A., Pilsniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kadziolka-Gawel M., Kolano-Burian A.; Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ Alloys; Materials 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807,

- [7] **Warski T.**, Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe_{85-(x+y)}CoxCuyB₁₅ Alloys With Enhanced Magnetic Properties; Metallurgical and Materials Transactions A 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y,

- [8] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Wójcik A., Hudecki J., **Warski T.**; Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe_{79.4}Co₅Cu_{0.6}B₁₅ Alloy; Materials 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288.

In the discussed cycle of works published as part of the doctoral dissertation, a total of 31 amorphous materials in the form of ribbons were prepared. To optimise their magnetic properties through controlled crystallisation, these materials were subjected to heat treatment. The main physicochemical properties of these materials—namely, the onset temperature of α -Fe phase crystallisation (T_{x1}) and the temperature difference between the onset of α -Fe and Fe-B phase crystallisation (ΔT_x) (determined using DSC at a heating rate of 10°C/min), the activation energy of α -Fe crystallisation calculated by the Kissinger method ($E_{a\alpha-Fe}$), the optimal annealing temperature at which the minimum core loss was recorded (T_{opt}), as well as the magnetic parameters saturation induction (B_s), coercive field (H_c), and

core loss (measured at a frequency of 50 Hz and induction of 1 T – $P_{10/50}$) for samples annealed at T_{opt} , are summarised in Table 1.

Table 1. Summary of materials and their selected physicochemical properties presented in the publication cycle.

Chemical composition	T_{x1} [°C]	ΔT_x [°C]	$E_{\alpha-Fe}$ [kJ/mol]	T_{opt} [°C]	Magnetic properties			Publication
					B_s [T]	H_c [A/m]	$P_{10/50}$ [W/kg]	
Fe ₈₆ B ₁₄	369.8	106.5	201.8	290	1.51	12.4	0.19	[1]
Fe _{85.6} Cu _{0.4} B ₁₄	380	103.2	211.6	280	1.47	13.1	0.25	
Fe _{85.45} Cu _{0.55} B ₁₄	369.8	79.8	202.56	280	1.5	13.1	0.21	
Fe _{85.3} Cu _{0.7} B ₁₄	377.6	97.9	219.15	290	1.53	9.71	0.13	
Fe ₈₅ Cu ₁ B ₁₄	378.9	97.1	228.74	300	1.6	9.91	0.14	
Fe _{82.95} Co _{2.5} Cu _{0.55} B ₁₄	382.9	97.2	187	310	1.6	16.2	0.34	[2]
Fe _{80.45} Co ₅ Cu _{0.55} B ₁₄	363.7	115.2	177	310	1.73	55.8	1.1	
Fe _{77.95} Co _{7.5} Cu _{0.55} B ₁₄	368.7	113.4	197	310	1.77	26.3	0.43	
Fe _{75.45} Co ₁₀ Cu _{0.55} B ₁₄	374.6	109.5	195	310	1.78	23.8	0.37	
Fe _{80.3} Co ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	371.2	101.2	188.7	310/air	1.75	18.9	0.28	[3]
Fe _{80.3} Mo ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	419.1	135.6	245.7	330/air	0.76	5.79	-	
Fe _{75.3} Co ₅ Mo ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	419	124.3	247.8	330/air	1.13	6.84	0.11	[4]
Fe _{80.3} Co ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	-	-	-	260/5h	1.77	20	0.34	
Fe _{80.3} Co ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	-	-	-	210/20h	1.71	23.5	0.43	[4]
Fe ₈₅ Cr ₁ B ₁₄	387.8	65.5	190.5	320	1.41	12.5	0.21	[5]
Fe ₈₃ Cr ₃ B ₁₄	403.3	60.3	213.9	320	1.26	8.14	0.14	
Fe ₈₁ Cr ₅ B ₁₄	421.6	45.9	225.9	320	1.03	6.51	0.13	
Fe ₈₅ B ₁₅	410	41.3	199	300	1.59	9.53	0.15	[6]
Fe _{84.4} Cu _{0.6} B ₁₅	409	34.2	223	330	1.61	10.5	0.17	
Fe _{83.8} Cu _{1.2} B ₁₅	395.9	54.8	215	320	1.62	9.2	0.14	
Fe _{83.5} Cu _{1.5} B ₁₅	-	-	-	Material too brittle				
Fe _{81.9} Co _{2.5} Cu _{0.6} B ₁₅	405.4	41.5	216.1	330	1.69	16	0.21	[7]
Fe _{79.4} Co ₅ Cu _{0.6} B ₁₅	388.6	89.9	189.7	330	1.74	15.1	0.24	
Fe _{76.9} Co _{7.5} Cu _{0.6} B ₁₅	376.3	102.4	168.6	300	1.75	26.4	0.39	
Fe _{81.3} Co _{2.5} Cu _{1.2} B ₁₅	349.5	122.3	157	310	1.67	14.7	0.24	
Fe _{78.8} Co ₅ Cu _{1.2} B ₁₅	357.9	117.4	184.2	300	1.73	18.5	0.3	
Fe _{76.3} Co _{7.5} Cu _{1.2} B ₁₅	370.9	106.3	208.4	310	1.78	23.9	0.31	
Fe _{78.4} Co ₅ Cu _{0.6} Nb ₁ B ₁₅	398.4	114.6	203.4	340	1.62	16.7	0.25	[8]
Fe _{77.4} Co ₅ Cu _{0.6} Nb ₂ B ₁₅	417.4	129	230.9	340	1.53	11.5	0.18	
Fe _{76.4} Co ₅ Cu _{0.6} Nb ₃ B ₁₅	426.9	154.7	231.5	360	1.43	9.9	0.15	
Fe _{78.4} Co ₅ Cu _{0.6} Mo ₁ B ₁₅	409.5	90.8	219.8	340	1.6	13.4	0.18	
Fe _{77.4} Co ₅ Cu _{0.6} Mo ₂ B ₁₅	416.6	104.4	229.4	360	1.51	10.5	0.15	
Fe _{76.4} Co ₅ Cu _{0.6} Mo ₃ B ₁₅	425.3	100.2	236.3	360	1.53	9.3	0.14	

The obtaining of the materials was preceded by calculations of thermodynamic parameters as a function of Cu content for the chemical compositions $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ [1] and $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ [6]. These calculations revealed a nonlinear dependence of ΔG^{amorph} on Cu content, showing a parabolic trend with a minimum for the alloys $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{84.4}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$. For these Cu concentrations, critical values (local minima or maxima) of characteristic crystallisation temperatures and magnetic properties were observed.

The relationship between chemical composition modification through substitution of Fe atoms with alloying elements ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cr}$), crystallisation processes, and physicochemical properties of Fe-B alloys was investigated for two base compositions: $\text{Fe}_{86-x}\text{M}_x\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{85-x}\text{M}_x\text{B}_{15}$. The influence of alloying additions was determined for the following groups: Cu in $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ ($x = 0, 0.4, 0.55, 0.7, 1$) [1] and $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0, 0.6, 1.2, 1.5$) [6], Co in $\text{Fe}_{85.45}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ ($x = 2.5, 5, 7.5, 10$) [2], $\text{Fe}_{84.4}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ and $\text{Fe}_{83.8}\text{Co}_x\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ ($x = 2.5, 5, 7.5$) [7], Co and Mo in $\text{Fe}_{85.3-(x+y)}\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ ($x = 0, 5; y = 0, 5$) [3], Cr in $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) [5], Mo in $\text{Fe}_{78.4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.6}\text{Mo}_x\text{B}_{15}$ and Nb in $\text{Fe}_{78.4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$ ($x = 1, 2, 3$) [8] (Table 1).

For 30 amorphous alloys, 20-minute heat treatment processes at different temperatures were carried out. The influence of annealing on the crystalline structure was determined and correlated with magnetic properties. Although transformation temperatures strictly depended on chemical composition, the crystallisation process itself was similar across all materials studied. At low isothermal annealing temperatures (below T_{x1}), stress relaxation was observed, leading to a reduction of H_c and P_s values and an increase in B_s . With increasing annealing temperature, atomic structure reorganisation and short-range order correlations occurred, accompanied by the formation of α -Fe nanocrystallites within the amorphous matrix. In this temperature range, the microstructure ensured the lowest core loss values ($P_{10/50}$). Further temperature increase led to crystal growth, causing deterioration of soft magnetic properties. Depending on the thermal stability of the alloy (ΔT_x), this process could also be accompanied by the crystallisation of magnetically hard Fe–B phases. In alloys containing Mo and Nb, where ΔT_x was sufficiently high, two minima in $P_{10/50}$ were observed.

The effect of long-term low-temperature annealing of $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ [4] was also investigated with respect to relaxation, crystallisation structure, and magnetic properties. The results indicated that such treatment was energetically insufficient to achieve the low core loss levels obtainable after 20-minute annealing at higher temperatures.

Additionally, a series of heat treatments in air was carried out, as described in publications [3–8]. The results showed that this process had no significant impact on H_c , B_s , or $P_{10/50}$ values.

Catalytic properties in advanced oxidation processes were investigated for selected amorphous ribbons. The results confirmed that all studied materials exhibited catalytic activity in the photo-Fenton process. Extended electrochemical and catalytic property analyses were performed for the $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ series ($x = 1, 3, 5$) [5]. These studies demonstrated that the materials could be successfully applied as catalysts in photo-Fenton processes, achieving methylene blue decolourisation efficiencies after 60 minutes of 75–62% for as-cast alloys and 79–60% for heat-treated alloys. This indicates the potential for dual (magnetic and catalytic) applications of the developed materials.

In summary, the collected works present both fundamental and industrial research results, enabling the identification of potential applications in power electronics and catalytic processes. The applied outcomes of this work are four patents obtained based on the results generated during this industrial doctorate project:

- Pat. 246117: *“Method of producing a layered soft magnetic composite material with an insulating matrix”*;
- Pat. 245562: *“Soft magnetic composite for compensating choke applications”*;
- Pat. 245484: *“Method of producing a high-induction soft magnetic metallic composite with enhanced oxidation resistance”*;
- Pat. 242686: *“Method of producing a composite for 3D printing with a filling of soft magnetic powder and a thermoplastic polymer blend matrix”*.

Summary of the doctoral candidate's contribution: The candidate's work involved co-developing the research plan, co-obtaining ribbon materials and conducting their heat treatments, investigating crystallisation processes, determining crystallisation kinetics parameters, examining magnetic properties (magnetostriction, Curie temperature), investigating catalytic properties, analysing and discussing studies results (thermal analysis, XRD, TEM, magnetic, electrochemical, and catalytic properties), writing the original and revised versions of manuscripts, as well as participating in implementation works and preparation of patent applications.



Article

Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ Alloys

Tymon Warski ^{1,*}, Patryk Włodarczyk ¹, Marcin Polak ¹, Przemysław Zackiewicz ¹, Adrian Radon ¹, Anna Wojcik ², Maciej Szlezynger ², Aleksandra Kolano-Burian ¹ and Lukasz Hawelek ^{1,*}

¹ Lukaszewicz Research Network—Institute of Non-Ferrous Metals, 5 Sowinskiegostr., 44-100 Gliwice, Poland; patrykw@imn.gliwice.pl (P.W.); marcin.polak@imn.gliwice.pl (M.P.); przemyslaw.zackiewicz@imn.gliwice.pl (P.Z.); adrian.radon@imn.gliwice.pl (A.R.); olak@imn.gliwice.pl (A.K.-B.)

² Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Sciences, 25 Reymonta str., 30-059 Krakow, Poland; wojcik.a@imim.pl (A.W.); m.szlezynger@imim.pl (M.S.)

* Correspondence: tymon.warski@imn.gliwice.pl (T.W.); lukasz@imn.gliwice.pl (L.H.)

Received: 5 March 2020; Accepted: 20 March 2020; Published: 23 March 2020



Abstract: Influence of Cu content on thermodynamic parameters (configurational entropy, Gibbs free energy of mixing, Gibbs free energy of amorphous phase formation), crystallization kinetics, structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ ($x = 0, 0.4, 0.55, 0.7, 1$) alloys is investigated. The chemical composition has been optimized using a thermodynamic approach to obtain a minimum of Gibbs free energy of amorphous phase formation (minimum at 0.55 at.% of Cu). By using differential scanning calorimetry method the crystallization kinetics of amorphous melt-spun ribbons was analyzed. It was found that the average activation energy of α -Fe phase crystallization is in the range from 201.8 to 228.74 kJ/mol for studied samples. In order to obtain the lowest power core loss values, the isothermal annealing process was optimized in the temperature range from 260 °C to 400 °C. Materials annealed at optimal temperature had power core losses at 1 T/50 Hz—0.13–0.25 W/kg, magnetic saturation—1.47–1.6 T and coercivity—9.71–13.1 A/m. These samples were characterized by the amorphous structure with small amount of α -Fe nanocrystallites. The studies of complex permeability allowed to determine a minimum of both permeability values at 0.55 at.% of Cu. At the end of this work a correlation between thermodynamic parameters and kinetics, structure and magnetic properties were described.

Keywords: soft magnetic materials; metallic glass; crystallization; magnetic properties

1. Introduction

Fe-based alloys, such as METGLAS, FINEMET, NANOPERM or HITPERM are widely used as a replacement for silicon steel in electricity generation and in magnetic, electronic and conversion applications. This is associated with wider usable frequency range, lower coercivity, weight and power losses [1]. For many years the chemical composition of soft magnetic alloys has been modified by various combinations of atomic substitutions, however, the development of new production techniques, especially postprocessing treatment (like ultra-rapid annealing—URA), has increased interest in binary alloys like Fe-B. This binary alloy is known for its superior glass forming ability (GFA) [2]. The high value of GFA parameter is necessary to prepare amorphous alloys by rapid quenching and its further processing. Content of B has a crucial role in that process due to negative mixing enthalpy of Fe-B binary alloy equal to -35.5 kJ/mol [3,4]. The main disadvantage of higher B content is a tendency to formation borides which results in increasing power losses and coercivity. The eutectic point for Fe-B

binary alloys is around 17% B content [5]. By lowering the B content, the crystallization temperatures of α -Fe and Fe_2B phases separate, which is required for a proper annealing process. Obtaining an amorphous alloy with an amount of B below 13% is almost impossible due to the low content of metalloid [6]. Nowadays Fe-B binary alloys are widely tested in URA processes. [7]. Parsons et al. in their work obtained $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ alloy dedicated for URA and studied the influence of annealing time on the structure and properties of alloys [8]. Similar work was presented by K. Suzuki et al. In this work, Fe-B alloys with various amount of Cu and Nb content with high magnetic saturation up to 1.92 T and low coercivity <8 A/m were presented [9].

Influence of Cu content on structure and magnetic properties in Fe-based alloys were widely studied [10–12]. Generally, Cu up to 1.5% plays a role as a grain refiner, providing fine and homogenous structure. Cu nanoclusters act as nucleation sites for the α -Fe crystallites. Additionally, small content of Cu can increase GFA when the main phase is not α -Fe [13]. However in Fe-based alloys, the Cu content reduces GFA due to the positive mixing enthalpy of Fe-Cu system, equal to 13 kJ/mol [14]. Although, there is some data on the effect of Cu content on the Fe-B system, there is no comprehensive study showing the correlation of thermodynamic parameters with crystallization kinetics, structure and magnetic properties as a function of Cu content and annealing temperature. In previous studies, a thermodynamic approach and correlation between thermodynamic calculations and crystallization kinetics, structure and magnetic properties of metallic glass for the Fe-Co-Mo-B-Si system were presented [15,16].

The main aim of this work is to describe the effect of Cu content (0, 0.4, 0.55, 0.7, 1 at.%) on the crystallization kinetics, structure and magnetic properties of Fe-B alloys in order to find correlations between them and thermodynamics parameters. The chemical composition of the alloys has been optimized according to the minimum of the Gibbs free energy value of the amorphous phase formation. Additionally, the annealing process was optimized in accordance with the criterion of the lowest value of core power loss determined for toroidal cores measured at 1T magnetic induction and 50 Hz frequency.

2. Materials and Methods

Precursors for amorphous $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ ($x = 0, 0.4, 0.55, 0.7, 1$) alloys were prepared from pure chemical elements Fe (3N), Cu (4N) and the binary compound FeB_{18} (2.5N) with using induction furnace in an argon atmosphere (heating at 1400–1450 °C for 15 min, casting at 1200–1260 °C). The amorphous alloys in the form of ribbons with 6–7 mm width were obtained by melt spinning technique with use of 30 m/s Cu wheel speed and casting temperature in the range from 1200 to 1260 °C. To optimize (minimum value) the core power loss (P_s), the wound toroidal cores were isothermally annealed in a vacuum furnace (5×10^{-3} mbar) for 20 min at a various temperatures from 260 to 400 °C. The structures of as-spun and annealed materials were verified by X-ray diffraction (XRD) at room temperature using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan) equipped with copper tube $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å). The transmission electron microscopy (TEM) images in the bright-field (BF) mode, dark field (DF) mode and selected area diffraction patterns (SADPs) were recorded for the samples annealed at the temperature of optimal P_s value and 370 °C using Tecnai G2 F20 (200 kV) electron microscope (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The kinetic of crystallization process was determined based on differential scanning calorimetry (DSC) measurements, made at heating rates from 5 to 30 °C/min using Netzsch DSC 404C Pegasus thermal analyzer (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Germany). Magnetic properties studies at room temperature of toroidal cores (20 mm internal diameter, 30 mm outer diameter, 10–12 g weight) at 50 Hz were performed using Remacomp C-1200 magnetic measurement system (MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH, Köln, Germany). Coercivity (H_c), magnetic saturation (B_s), remanence (B_r) and squareness factor (S_f) were obtain from hysteresis loop measured up to saturation state, the P_s were calculated from measurement at $B = 1$ T ($P_{10/50}$). For samples with optimal $P_{10/50}$ value, the measurement of complex magnetic permeability at room temperature and in the frequency range $f = 10^4$ – 10^8 Hz of toroidal cores (8 mm internal

diameter, 20 mm outer diameter) was performed using Agilent 4294A impedance analyzer (Agilent, Santa Clara, CA, USA).

3. Results

3.1. Thermodynamics Calculations

For the better understanding influence of Cu content in $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ on kinetics, structure and magnetic properties three thermodynamics parameters i.e., configurational entropy (ΔS^{conf}), Gibbs free energy of mixing (ΔG^{mix}) and Gibbs free energy of amorphous phase formation (ΔG^{amorph}) were calculated according to Equations (1)–(7) [16]:

$$\Delta H_k^{\text{mix}} = 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (1)$$

$$\Delta H^{\text{mix}} = \sum_{k=1}^N \Delta H_k^{\text{mix}} \quad (2)$$

$$\Delta H_k^{\text{amorph}} = 4\Delta H_{ij}^{\text{amorph}} c_i c_j \quad (3)$$

$$\Delta H^{\text{amorph}} = \sum_{k=1}^N \Delta H_k^{\text{amorph}} \quad (4)$$

$$\Delta S^{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (5)$$

$$G^{\text{mix}} = \Delta H^{\text{mix}} - T\Delta S^{\text{conf}} \quad (6)$$

$$\Delta G^{\text{amorph}} = \Delta H^{\text{amorph}} - T\Delta S^{\text{conf}} \quad (7)$$

where: $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ is the mixing enthalpy between i -th and j -th chemical elements for equiatomic composition in a binary system, c_i and c_j are the concentrations of i -th and j -th elements, k is the atomic pair number, N is the number of different atomic pairs ij ($N = 15$ for $n = 6$), n is the number of chemical elements in alloy (in this study $n = 6$), $\Delta H_{ij}^{\text{amorph}}$ is the amorphization enthalpy between i -th and j -th chemical elements for equiatomic composition in a binary system, R is the gas constant and T is the average casting temperature of alloy from liquid state.

The results of thermodynamic calculations are presented in Figure 1. The stable amorphous phase can be obtained when the ΔS^{conf} parameter is as high as possible whereas G^{mix} and ΔG^{amorph} values are negative. It should be noted, that the addition of copper causes increase in the value of ΔS^{conf} . However, the opposite tendency can be observed for G^{mix} , which is associated with the positive mixing enthalpy of the Fe-Cu system. From the other side, the parabolic changes in the ΔG^{amorph} can be observed. The most negative value of ΔG^{amorph} was observed at 0.55% of Cu. This minimum can be related to the balance between the enthalpy of formation of amorphous phase and the configurational entropy. Although, the $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ composition was found to be optimal for amorphization, the samples prepared for further studies contained from 0 to 1 at.% of Cu. As one can see in Figure 1, the changes in Gibbs free energy of amorphization are small for alloys with Cu content in the range 0.4 to 1 at.%. The most visible changes can be noted for alloys with a copper content in the range 0–0.4 at.%.

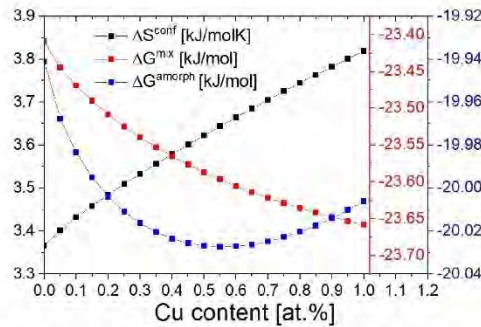


Figure 1. Dependencies of thermodynamic parameters as a function of Cu content.

3.2. Study of as-Spun Materials

To determine the structure of as-spun ribbons XRD was performed. The XRD patterns, presented in Figure 2a, confirmed amorphousness of all materials. Calorimetric study was performed to determine the influence of Cu content on crystallization kinetics and to find a correlation between kinetics and the thermodynamic parameters. Two DSC peaks observed in Figure 2b can be related to the formation of the two phases in the alloys: α -Fe (T_{x1}) and borides (T_{x2}). The exception is the sample with 0.55% of Cu, where two different temperature of borides phase formation can be noticed. The appearance of two peaks can be associated with the smallest ΔG^{amorph} value. The temperatures of α -Fe and boride phases crystallization and the difference between T_{x1} and T_{x2} ($dT_x = T_{x2} - T_{x1}$) determined from DSC curves have been presented in Table 1. The addition of copper generally increases the onset and peak temperatures of crystallization of both phases by approximately 2.5%, however for the alloy with Cu content equal to 0.55% the temperatures remain unchanged. For this material ($\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$) the characteristic splitting of one main second crystallization peak (borides) into two can be observed, which is probably related to the crystallization of two different boride phases (Fe_2B and Fe_3B). Consequently, the boride peak height is much lower for composition with Cu content equal to 0.55%, compared to other studied alloys.

Table 1. The characteristic temperatures of crystallization at heating rate 20 °C/min.

Alloy	T_{onset} (°C)	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	dT_x (°C)
$\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$	382.4	405.9	493.8	87.9
$\text{Fe}_{85.6}\text{Cu}_{0.4}\text{B}_{14}$	391.6	412.4	501.3	88.9
$\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$	380.9	405.1	492.9	87.8
$\text{Fe}_{85.3}\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$	390.4	407.9	494.1	86.2
$\text{Fe}_{85}\text{Cu}_{1}\text{B}_{14}$	391.5	406.8	493.9	87.1

For better understanding crystallization process the crystallization kinetics studies were performed. In order to determine average activation energy of α -Fe phase crystallization process Kissinger model was used (Equation (8)). The results, together with the uncertainty of measurement have been shown in Table 2 and Figure 3a [17].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + C_1 \quad (8)$$

where: β is the heating rate, E_a is the activation energy, R is the gas constant, T is the temperature of maximum of crystallization peak and C_1 is the constant. The E_a is obtained from the slope of linearly fitted $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ curves.

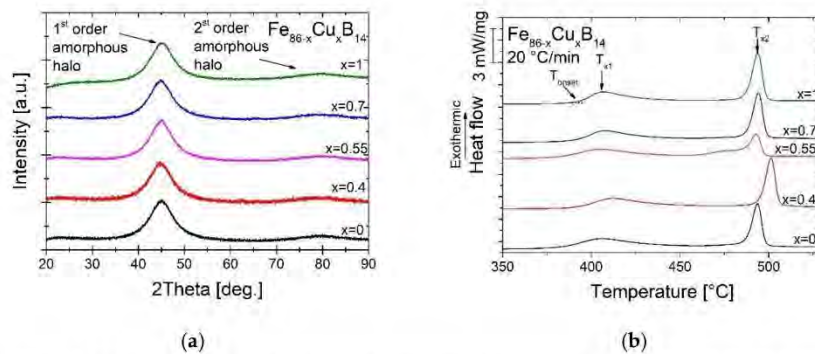


Figure 2. XRD patterns (a) and differential scanning calorimetry (DSC) signals (b) for as-spun metallic glasses.

Table 2. The activation energy E_a calculated from the T_{x1} temperatures with errors.

Alloy	E_a (kJ/mol)	Error (kJ/mol)
$\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$	201.8	2.57
$\text{Fe}_{85.6}\text{Cu}_{0.4}\text{B}_{14}$	211.6	2.12
$\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$	202.56	1.28
$\text{Fe}_{85.3}\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$	219.15	1.3
$\text{Fe}_{85}\text{Cu}_1\text{B}_{14}$	228.74	1.01

The activation energy derived from the Kissinger model is an average activation energy. It means that it takes into account both nucleation and growth process. The addition of Cu generally increases values of E_a . The exception is the composition with 0.55% copper for which the average activation energy is comparable to the composition without copper.

In order to determine changes in activation energy during the crystallization process of α -Fe phase, the Ozawa-Flynn-Wall (OFW) method was applied [17]:

$$\ln(\beta) = -\frac{1.052E_a}{RT_\alpha} + C_2 \quad (9)$$

where: T_α is the temperature corresponding to the certain crystallized fraction (α) and C_2 is constant. The volume of the crystallized fraction α is a ratio of the part area before T_α and total area of DSC peak.

The results of OFW calculation for the crystallization fraction in the range of 0.1–0.9 have been presented in Figure 3b. Low values of the E_a at the start of crystallization is associated with easy and fast nucleation process. With crystallization progress, the E_a increases, which can be connected with slower crystallite growth. In a model compound E_a increases at the beginning of crystallization and decreases during this process. For the studied ribbons with Cu content equal to 0.4%, 0.55% and 1% E_a significantly increases at the end of the process. Only for alloys with 0% and 0.7% of Cu E_a values typically decrease at 0.9 crystallization fraction. This behavior can be associated with the onset of boride crystallization in the final stage of α -Fe crystallization. Moreover, the E_a for alloy with Cu = 0.55% is a linear function of crystallization fraction in the full studied range. This material has also the smallest values of E_a during the whole crystallization process from all studied alloys. This can be related to the ultrafast nucleation of many crystallites of α -Fe, which block the diffusion process of Fe in the amorphous matrix during annealing.

To complete the kinetic studies, the Augis and Bennett formula [18] was used in order to obtain Avrami exponents (n) describing crystallization mechanism:

$$n = \frac{2.5}{FWHM} \cdot \frac{T_{x1}^2}{E_a} \quad (10)$$

where: T_{x1} is the temperature of maximum peak of α -Fe phase crystallization, $FWHM$ is the full width at half maximum of that peak and E_a is the activation energy calculated from Kissinger formula. The average n values for the heating rate equal to 20 °C/min are presented in Figure 3c. The value of n changes from 1.54 to 1.7 for analyzed alloys, which indicates the diffusion controlled growth with decreasing nucleation rate mechanism.

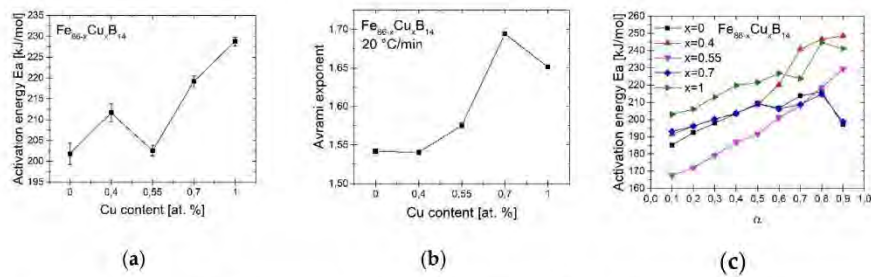


Figure 3. Influence of Cu content on: average activation energy E_a (a), fraction dependent activation energy of α -Fe phase crystallization (b) and Avrami exponent (c).

3.3. Magnetic Properties

The annealing process was carried out in a wide temperature range to determine the optimal temperature, which allows obtaining the best (lowest) value of core power losses. In Figure 4 the core power loss $P_{10/50}$ (a) measurement at the induction of 1T and frequency 50 Hz together with magnetic saturation B_s (b) and coercivity H_c (c) measured at 50 Hz in the function of annealing temperature T_a were presented. The optimal T_a and corresponding magnetic properties have been collected in Table 3.

Table 3. Magnetic properties of alloys for optimal T_a .

Alloy	T_a (°C)	$P_{10/50}$ (W/kg)	B_s (T)	H_c (A/m)
Fe ₈₆ B ₁₄	290	0.19	1.51	12.4
Fe _{85.6} Cu _{0.4} B ₁₄	280	0.25	1.47	13.1
Fe _{85.45} Cu _{0.55} B ₁₄	280	0.21	1.5	13.1
Fe _{85.3} Cu _{0.7} B ₁₄	290	0.13	1.53	9.71
Fe ₈₅ Cu ₁ B ₁₄	300	0.14	1.6	9.91

Sample with 0.4% of Cu has the worst soft magnetic properties among all alloys. Initial addition of Cu increases the $P_{10/50}$ and H_c values. The T_a initially decreases from 290 °C to 280 °C with 0.4% Cu added to the alloy and then with further copper addition, T_a increases to 300 °C for 1% Cu. The best $P_{10/50}$ parameter has alloy with 0.7% of Cu annealed at 290 °C. However the sample with 1% of Cu has nearly the same $P_{10/50}$ but higher $B_s = 1.6$ T. Even the low annealing temperature T_a provides an improvement in magnetic properties compared to as-spun materials. Alloys annealed at temperatures higher than 310–320 °C have much worse soft magnetic properties, which is caused by the crystallization of Fe₂B and Fe₃B phases. The H_c value increases up to 3884 A/m for alloy without Cu and up to 4517 A/m for the sample with 1% of Cu. For annealed samples at T_a above 320 °C the B_s values fluctuate due to a crystal growth and increase, but level of H_c and P_s values are too high

from the application point of view. Thus the optimal heat treatment conditions are from the Ta range 280–300 °C for all compositions.

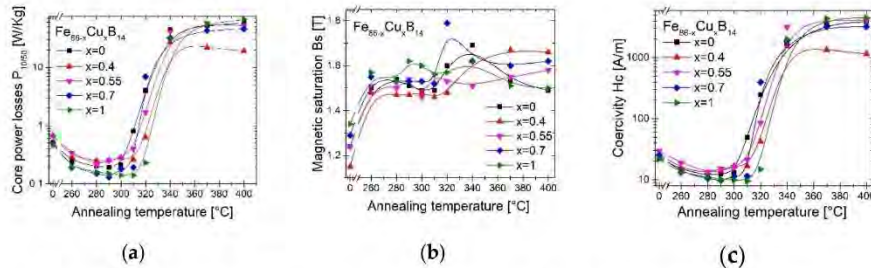


Figure 4. Core power losses $P_{10/50}$ (a), magnetic saturation B_s (b) and coercivity H_c (c) dependence on annealing temperature T_a .

Figure 5 presents remanence B_r (a) and squareness factor S_f (b), calculated from the formula: $B_r/B_s \cdot 100\%$ in the function of annealing temperature T_a . It can be noted, that all of the alloys have similar values of B_r and S_f , where the alloy with 0.55% Cu has the highest both of these values at the lower T_a . The exception is the functional behavior of $B_r(T_a)$ and $S_f(T_a)$, for $Cu = 0.4\%$. At first, both parameters do not increase, but decrease and reach a minimum at 310 °C. The low values of these both parameters can provide application possibility, where the more linear $B(H)$ behavior is desired. Low S_f values are associated with the isotropic nature of the sample and the reduced degree of crystallographic alignment, which significantly changes due to the crystallites growth of boride phases. The hysteresis loop for the sample annealed at the optimum T_a has been shown in Figure 6a and it corresponds to previous results.

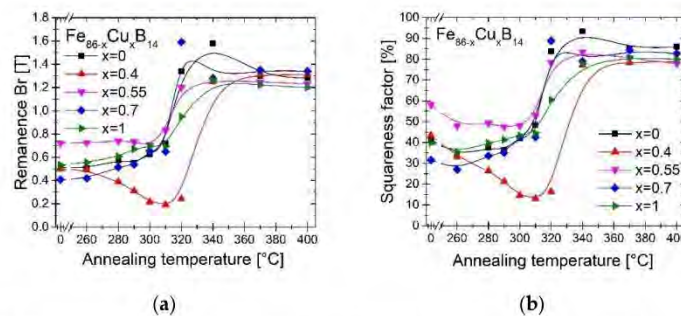


Figure 5. Remanence B_r (a) and squareness factor S_f (b) dependence on annealing temperature T_a .

Magnetic permeability μ' and magnetic permeability loss μ'' dependence in the function of frequency 10^4 – 10^8 Hz for annealed samples at the optimum T_a have been presented in Figure 6b. One can distinguish two permeability behaviors due to the amount of copper. The initial addition of Cu up to an amount of 0.55% causes a decrease in the values of μ' and μ'' . The permeability values for this amount of copper (0.55%) are the lowest (static permeability in the low frequency limit is equal to 750 compared to 1700 for copper-less alloy). Adding Cu above 0.55% causes increase of permeability values. Static permeability for the 0.7% and 1% Cu is equal to 1800 and 2300, respectively. It is worth mentioning, that in a sample with a content of 0.4% Cu the cut-off frequency occurs at a higher frequency than in a sample containing 1% of Cu.

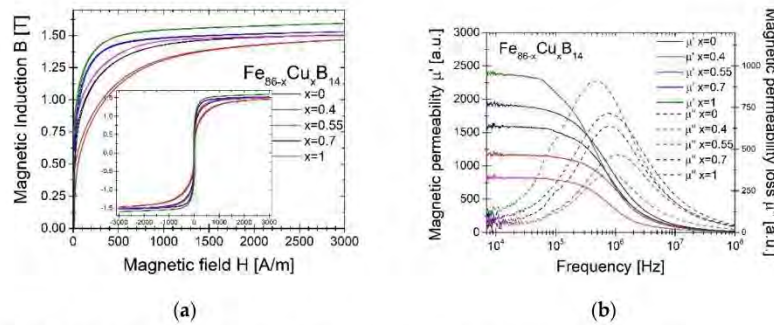


Figure 6. Hysteresis loops: (a) real μ' and imaginary μ'' part of permeability; (b) dependence in the function of frequency 10^4 – 10^8 Hz for samples annealed at the optimum T_a .

3.4. Structure after Annealing

The influence of annealing temperature on crystal structure (visualized by XRD patterns) of $Fe_{86-x}Cu_xB_{14}$ alloys has been presented in Figure 7. There are three scenarios of atomic arrangements in the materials. Initially, as-spun alloys are characterized by amorphous structure with only short-range ordering. With annealing at lower temperatures, the process of spontaneous relaxation is accelerated. Stresses accumulating in the manufacturing process are subject to relaxation—the materials have a relaxed glass structure. As the annealing temperature increases, the first α -Fe nucleation site appears. Materials with α -Fe nanocrystallites in the amorphous matrix have the best soft magnetic properties. At 340 °C and above, crystallization of boride phases occurs. At this temperature, the materials have a full crystalline structure with close-range ordering. The intensity of the boride phase peaks depends on the annealing temperature. At 340 °C mainly the Fe_2B phase occurs, while at higher temperatures Fe_3B phase appears. This is particularly noticeable in samples with the addition of Cu. Samples processed at the optimum T_a are in an amorphous state as relaxed metallic glass.

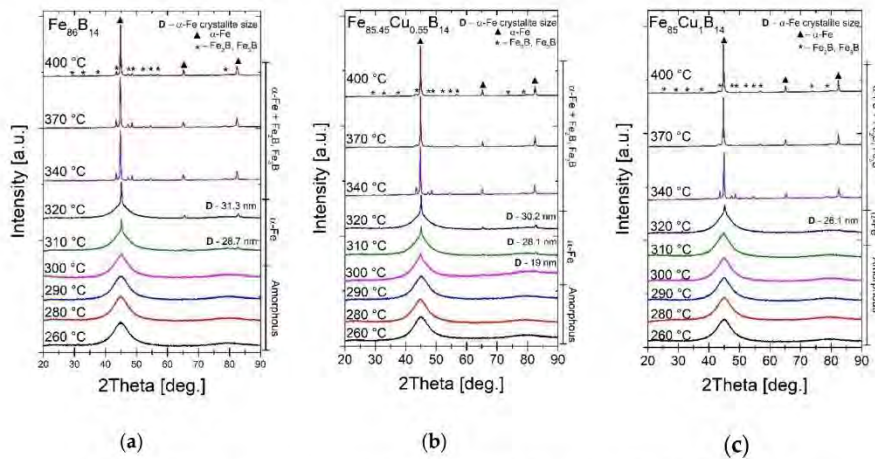


Figure 7. XRD patterns for annealed alloys: $Fe_{86}B_{14}$ (a), $Fe_{85.45}Cu_{0.55}B_{14}$ (b), $Fe_{85}Cu_1B_{14}$ (c).

The BF images and SADPs patterns of the annealed sample at the optimum T_a and at 370 °C recorded by TEM were presented in Figure 8. The TEM studies (a,b,e,f,i,j) confirmed that the alloys annealed at optimal T_a are mainly characterized by an amorphous matrix with a small amount of

α -Fe phase nanocrystals. The TEM studies of samples annealed at 370 °C (c,d,g,h,k,l) showed a fully crystallized structure of the mixture of α -Fe and boride phases. It should be noted, that in the sample without Cu content only α -Fe and Fe_3B phases occur. In both studied samples containing Cu, in addition to previously mentioned Fe_3B phase, there is an additional Fe_2B phase. The Fe_2B crystallites can be distinguished due to stacking faults presence being typical for Fe_2B phase and was reported by Shahri et al. [19] and Goldfarb et al. [20]. These results correlate with XRD studies, where only for $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ alloys annealed at 370 °C the XRD pattern has clearly visible peaks from the Fe_2B phase. The formation of Fe_2B and Fe_3B phases seems to depend on Ta, and the crystallization temperature of both phases is slightly different. Additionally, the mean grain size of α -Fe crystallites for $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ ribbons heat treated at 370 °C has been manually estimated comparing both bright field and dark field images. Measurements have been performed for around 100 crystallites for each sample. The measured values of α -Fe crystallites were found to be 105.5 ± 35.6 nm, 98.9 ± 33.9 nm and 84.6 ± 25.6 nm for $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_1\text{B}_{14}$, respectively. Thus, one can see that with the increase of the amount of Cu, the α -Fe crystallites decrease. Figure 9 shows exemplary bright field and set of dark field images of $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ annealed at 370 °C, taken from a brighter reflections of the hkl rings corresponding to α -Fe phase (marked by red circles in SADP image). To provide the same conditions of acquisition for each sample all DFs were taken from similar areas with respect to a hole in the thin foil. It can be seen that α -Fe crystallites were differentiated and consequently carefully included for the measurement purpose while overlapping crystallites were excluded. It can be stated that observations performed using DF mode were useful to clear distinction of α -Fe crystallites and calculation of their size being simultaneously a supplement of BF images.

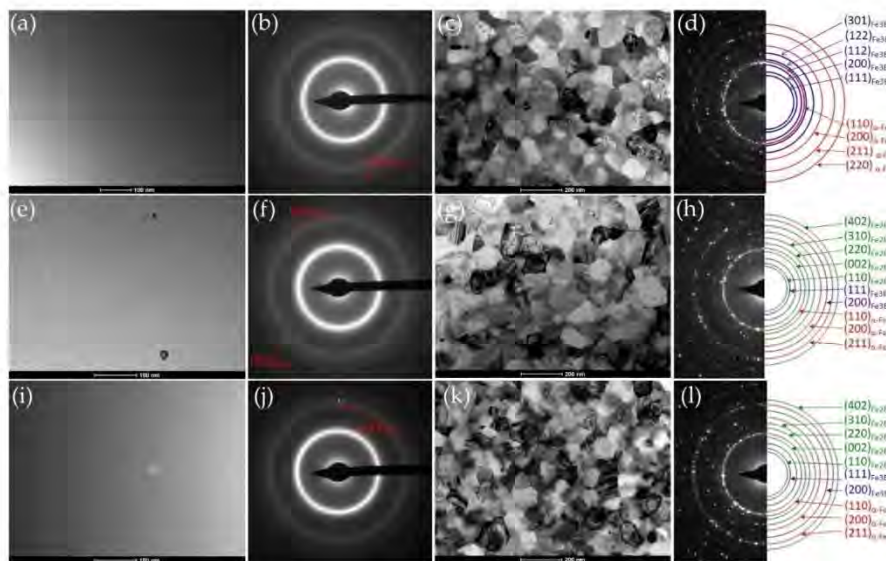


Figure 8. TEM images of annealed at temperatures at optimal $P_{10/50}$ values and full-crystallized samples: $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ at 290 °C bright-field (BF) (a), selected area diffraction patterns (SADP) (b) and at 370 °C BF (c), SADP (d); $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ at 280 °C BF (e), SADP (f) and at 370 °C BF (g), SADP (h); $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ at 300 °C BF (i), SADP (j) and at 370 °C BF (k), SADP (l).

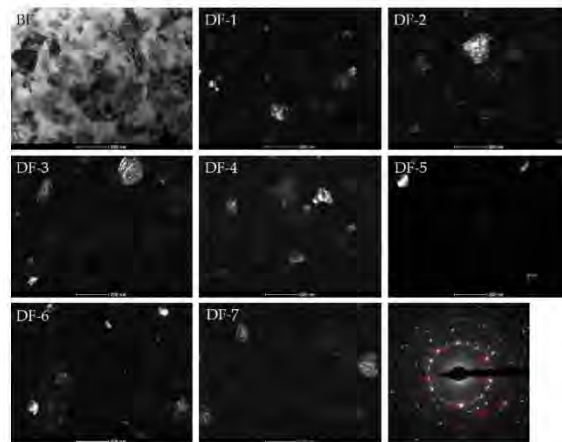


Figure 9. Bright field image, set of dark field images and selected area diffraction patterns of $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ annealed at 370 °C.

3.5. Discussion

The effect of Cu content and Gibbs free energy of amorphous phase formation ΔG^{amorph} on the crystallization kinetics and magnetic parameters for annealed samples at optimal T_a has been shown in Figure 10. There is a correlation between Gibbs free energy of amorphous phase formation ΔG^{amorph} and crystallization kinetics (Figure 10a). The most negative value of ΔG^{amorph} corresponds to the lowest value of crystallization temperature and to the average E_a of α -Fe phase formation. The average activation energy obtained by the Kissinger method for the binary compound $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ equal to 201.8 kJ/mol is lower compared to the literature data. In their work, Parsons et al. have obtained activation energy an amorphous $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ ribbon equal to 2.6 eV \approx 250.9 kJ/mol [8].

Magnetic measurements (Figure 10b–d) showed that a small addition of Cu causes a deterioration of soft magnetic properties ($P_{10/50} \uparrow$, $H_c \uparrow$, $B_s \downarrow$, $\mu' \downarrow$), but shifts the cut-off frequency towards higher frequencies. On the other hand, alloys with Cu content above 0.55% have better soft magnetic properties ($P_{10/50} \downarrow$, $H_c \downarrow$, $B_s \uparrow$, $\mu' \uparrow$) than the sample without Cu. Materials annealed at optimal temperature had $P_{10/50}$ equal to 0.13–0.25 W/kg, B_s equal to 1.47–1.6 T and H_c equal to 9.71–13.1 A/m. Similar Fe-based alloys were investigated by Zang et al. [6]. In a 5 min annealing process with a heating rate 1.7 °C/s the authors have obtained $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ and $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ (at the optimum T_a) H_c values equal to 14.5 A/m and above 25 A/m, respectively. By performing URA process (3 s of annealing at 485 °C with heating rate 150 °C/s) the magnetic properties have been significantly improved and were equal to 3.0 A/m and 1.86 T for $\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{13}\text{Cu}_{1.5}$ and 6.7 A/m and 1.92 T for $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ respectively. Similar results were described by the Suzuki et al., where URA processed $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{86}\text{B}_{13}\text{Cu}_1$ ribbons had parameters equal to 3.5–7.5 A/m, 1.89 T and 0.19–0.38 W/kg at $P_{15/50}$, respectively [7]. The magnetic properties of Fe-B-Cu alloys after the URA process looks promising and further research into our materials in this field should be considered. The correlations between magnetic properties and thermodynamic parameters have been found. The static magnetic permeability clearly corresponds to the Gibbs free energy of amorphous phase formation. For the Cu content equal to 0.55%, the ΔG^{amorph} has lowest value -20.03 kJ/mol. For this composition static permeability is equal to 750. The highest amorphization tendency is probably related to the formation of smaller magnetic domains with smaller resultant magnetic moment.

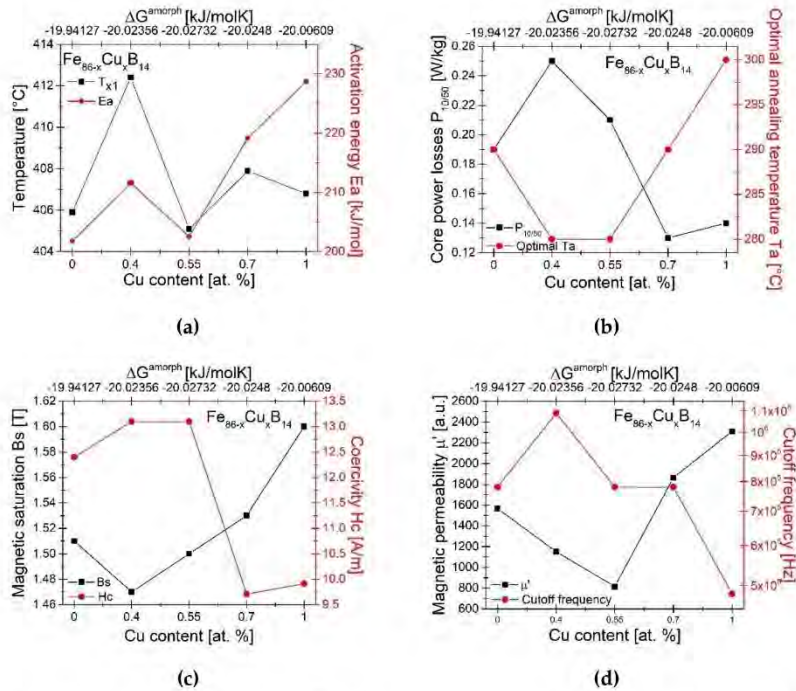


Figure 10. Influence of Cu content and Gibbs free energy of amorphous phase formation ΔG^{amorph} on: characteristic crystallization temperatures at heating rate 20 °C/min and average activation energy E_a (a), optimal annealing temperature T_a and magnetic properties at optimal T_a : core power losses $P_{10/50}$ (b), magnetic saturation B_s and coercivity H_c (c), magnetic permeability μ' and cutoff frequency (d).

4. Conclusions

In this paper the influence of Cu content on Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ alloys was determined. Moreover, our results provide evidence of a correlation between thermodynamic parameters, especially the Gibbs free energy of amorphous phase formation, and the kinetic, structural and magnetic properties of alloys. Thermodynamic calculations have shown that a material with Cu = 0.55% has the lowest energy of amorphous phase formation. This sample is characterized by the lowest onset and peak T_{x1} crystallization temperatures equal to 380.9 °C and 405.1 °C, respectively. Moreover sample with this composition has the lowest average activation energy calculated by Kissinger formula (202.56 ± 1.28 kJ/mol). The activation energy calculated on the basis of the OFW formula is almost lowest for each crystallization fraction. The small addition of Cu deteriorates the soft magnetic properties of the alloy, however above 0.55% Cu magnetic properties of the samples were improved compared to the sample without Cu. The optimization of annealing temperature showed that the material with 0.7% Cu content annealed at 290 °C has the best $P_{10/50} = 0.13$ W/kg with $B_s = 1.53$ T and $H_c = 9.71$ A/m. Complex permeability measurement of samples annealed at optimal $P_{10/50}$ value showed, that the sample with Cu = 0.55% is in the minimum of μ' and μ'' values. XRD and TEM studies of samples annealed at optimal $P_{10/50}$ confirmed its amorphousness with the presence of a small amount of α -Fe nanocrystals.

Author Contributions: Conceptualization, T.W., L.H. and A.K.-B.; investigation, T.W., P.W., M.P., P.Z., A.R., A.W., M.S. and L.H.; writing—original draft preparation, T.W., L.H.; writing—review and editing, T.W., L.H., P.W. and A.R.; supervision, L.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was financed by the National Science Centre OPUS14 Grant no 2017/27/B/ST8/01601.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

- Li, H.; Lu, Z.; Wang, S.; Wu, Y.; Lu, Z. Fe-based bulk metallic glasses: Glass formation, fabrication, properties and applications. *Prog. Mater. Sci.* **2019**, *103*, 235–318. [[CrossRef](#)]
- Geng, Y.; Wang, Y.; Qiang, J.; Zhang, G.; Dong, C.; Häussler, P. Composition formulas of Fe–B binary amorphous alloys. *J. Noncryst. Solids* **2016**, *432*, 453–458. [[CrossRef](#)]
- Dębski, A.; Dębski, R.; Gasior, W. New Features of Entall Database: Comparison of Experimental and Model Formation Enthalpies/ Nowe Funkcje Bazy Danych Entall: Porównanie Doświadczalnych I Modelowych Entalpii Tworzenia. *Arch. Met. Mater.* **2014**, *59*, 1337–1343. [[CrossRef](#)]
- Lashgari, H.; Chu, D.; Xie, S.; Sun, H.; Ferry, M.; Li, S. Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study. *J. Noncryst. Solids* **2014**, *391*, 61–82. [[CrossRef](#)]
- Liu, T.; Wang, A.; Zhao, C.; Yue, S.; Wang, X.; Liu, C.T. Compositional design and crystallization mechanism of High B s nanocrystalline alloys. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *112*, 323–330. [[CrossRef](#)]
- Zang, B.; Parsons, R.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Kato, A.; Liu, A.; Suzuki, K. Effect of heating rate during primary crystallization on soft magnetic properties of melt-spun Fe–B alloys. *Scr. Mater.* **2017**, *132*, 68–72. [[CrossRef](#)]
- Suzuki, K.; Parsons, R.; Zang, B.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Shoji, T.; Kato, A. Nanocrystalline soft magnetic materials from binary alloy precursors with high saturation magnetization. *AIP Adv.* **2019**, *9*, 035311. [[CrossRef](#)]
- Parsons, R.; Zang, B.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Shoji, T.; Kato, A.; Suzuki, K. Nano-crystallisation and magnetic softening in Fe–B binary alloys induced by ultra-rapid heating. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2018**, *51*, 415001. [[CrossRef](#)]
- Suzuki, K.; Parsons, R.; Zang, B.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Shoji, T.; Kato, A. Nano-crystallization of amorphous alloys by ultra-rapid annealing: An effective approach to magnetic softening. *J. Alloy. Compd.* **2018**, *735*, 613–618. [[CrossRef](#)]
- Jiao, Z.; Li, H.; Gao, J.; Wu, Y.; Lu, Z. Effects of alloying elements on glass formation, mechanical and soft-magnetic properties of Fe-based metallic glasses. *Intermetallics* **2011**, *19*, 1502–1508. [[CrossRef](#)]
- Dou, L.; Liu, H.; Hou, L.; Xue, L.; Yang, W.; Zhao, Y.; Chang, C.; Shen, B. Effects of Cu substitution for Fe on the glass-forming ability and soft magnetic properties for Fe-based bulk metallic glasses. *J. Magn. Mater.* **2014**, *358*, 23–26. [[CrossRef](#)]
- Liu, Q.; Mo, J.; Liu, H.; Xue, L.; Hou, L.; Yang, W.; Dou, L.; Shen, B.; Dou, L. Effects of Cu substitution for Nb on magnetic properties of Fe-based bulk metallic glasses. *J. Noncryst. Solids* **2016**, *443*, 108–111. [[CrossRef](#)]
- Yang, W.; Liu, H.; Fan, X.; Xue, L.; Dun, C.; Shen, B. Enhanced glass forming ability of Fe-based amorphous alloys with minor Cu addition. *J. Noncryst. Solids* **2015**, *419*, 65–68. [[CrossRef](#)]
- Takeuchi, A.; Inoue, A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Mater. Trans.* **2005**, *46*, 2817–2829. [[CrossRef](#)]
- Radoń, A.; Babilas, R.; Włodarczyk, P.; Zackiewicz, P.; Łukowiec, D.; Polak, M.; Kądziołka-Gawel, M.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, L. Influence of copper addition and heat treatment parameters on nanocrystallization process of Fe–Co–Mo–B–Si amorphous ribbons with high saturation magnetization about 1.6 T. *J. Magn. Mater.* **2020**, *496*, 165951. [[CrossRef](#)]
- Radoń, A.; Włodarczyk, P.; Hawelek, L.; Kądziołka-Gawel, M.; Gębara, P.; Nowosielski, R.; Babilas, R. Thermodynamic approach for determining chemical composition of Fe–Co based amorphous alloys with high thermal stability and glass forming ability. *J. Alloy. Compd.* **2018**, *763*, 141–152. [[CrossRef](#)]
- Kong, L.; Gao, Y.; Song, T.; Wang, G.; Zhai, Q. Non-isothermal crystallization kinetics of FeZrB amorphous alloy. *Thermochim. Acta* **2011**, *522*, 166–172. [[CrossRef](#)]

18. Augis, J.A.; Bennett, J.E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1978**, *13*, 283–292. [[CrossRef](#)]
19. Shahri, F.; Beitollahi, A.; Shabestari, S.; Kamali, S. Effects of heat treatment on the structure and magnetic properties of Al-Ge added Fe_{73.5-x}Si_{13.5}B₉Nb₃C alloys. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 024434. [[CrossRef](#)]
20. Goldfarb, I.; Kaplan, W.D.; Ariely, S.; Bamberger, M. Fault-induced polytypism in (Cr, Fe)₂B. *Philos. Mag. A* **1995**, *72*, 963–979. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Article

Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of $\text{Fe}_{85.45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ Metallic Glass

Lukasz Hawelek ^{1,*}, Tymon Warski ¹, Patryk Włodarczyk ¹, Marcin Polak ¹, Przemysław Zackiewicz ¹, Adrian Radon ¹, Anna Wojcik ² and Aleksandra Kolano-Burian ¹

¹ Lukaszewicz Research Network—Institute of Non-Ferrous Metals, 44-100 Gliwice, Poland; tymon.warski@imn.gliwice.pl (T.W.); patryk.wlodarczyk@imn.gliwice.pl (P.W.); marcin.polak@imn.gliwice.pl (M.P.); przemyslaw.zackiewicz@imn.gliwice.pl (P.Z.); adrian.radon@imn.gliwice.pl (A.R.); olak@imn.gliwice.pl (A.K.-B.)

² Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Sciences, 30-059 Krakow, Poland; wojcik.a@imim.pl

* Correspondence: lukasz@imn.gliwice.pl

Received: 17 December 2019; Accepted: 14 February 2020; Published: 19 February 2020



Abstract: The effects of Co for Fe substitution on magnetic properties, thermal stability and crystal structure of $\text{Fe}_{85.45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10$) melt spun amorphous alloys were investigated. The Cu content was firstly optimized to minimize the energy of amorphous phase formation by the use of a thermodynamic approach. The formation of crystalline α -Fe type phase has been described using differential scanning calorimetry, X-ray diffractometry and transmission electron microscopy. The classical heat treatment process (with heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$) in vacuum for wound toroidal cores was optimized in the temperature range from 280 to 430°C in order to obtain the best magnetic properties (magnetic saturation B_s and coercivity H_c obtained from the $B(H)$ dependencies) at 50 Hz frequency. For optimal heat-treated samples, the complex magnetic permeability in the frequencies 10^4 – 10^8 Hz at room temperature was measured. Finally, magnetic core losses were obtained for 1 T/50 Hz and 1.5 T/50 Hz values for samples annealed at $T = 310^\circ\text{C}$. An analysis of transmission electron microscope images and electron diffraction patterns confirmed that high magnetic parameters are related to the coexistence of the amorphous and nanocrystalline phases.

Keywords: soft magnetic materials; metallic glass; crystallization; magnetic properties

1. Introduction

The demand for efficient materials for power electronic applications, owing the superior soft magnetic properties and saturation magnetic induction, has been growing for many years. Although the FINEMET type alloys possess high maximum relative permeability $\mu_{\text{max}} = 5 \times 10^5$, they also have poor saturation magnetic induction ($B_s = 1.24$ T), which limits their industrial application [1–3]. On the other hand, NANOPERM alloys have enhanced saturation magnetization, but their soft magnetic properties are deteriorated ($\mu_{\text{max}} = 5 \times 10^4$, $B_s = 1.52$ T) [1]. As it was previously shown, Si has a detrimental effect on saturation magnetization in Co content alloys due to the formation of Fe_3Si -type phase [4]. It was also shown by Ohta and Yoshizawa in [5,6] that there is possible development of magnetic materials (Fe-Cu-B and Fe-Cu-Si-B) with a high magnetic saturation up to 1.8 T and relatively low coercivity H_c . They show that amount of Cu should be increased together with the Si content and for Si = 4 at.% optimal chemical composition is $\text{Fe}_{80.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4\text{B}_{14}$. Moreover, for Fe-Si-B-Nb-Cu alloys Ohnuma shown that the kinetics for Cu clustering varies depending on the Cu content, by which the final grain size of Fe-Si crystal is influenced [7].

In the present study, we proposed firstly a thermodynamic approach to optimize Cu content in the binary $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ alloy in the context of minimum amorphization energy. Then, the effect of varying Co content on magnetic properties, Bs, Hc and magnetic permeability, was investigated. The aim of this study was to optimize the alloy composition and annealing treatment to obtain satisfactory magnetic properties.

2. Thermodynamic Approach

The optimal content of Cu in the sense of minimum value of amorphous phase formation energy, was determined on the basis of optimization of thermodynamic parameters. Three different parameters, i.e., configurational entropy (ΔS^{config}), Gibbs free energy of mixing (ΔG^{mix}) and Gibbs free energy of amorphous phase formation (ΔG^{amorph}) were calculated for different copper contents in $\text{Fe}_{86-y}\text{Cu}_y\text{B}_{14}$ alloys [8]. The analysis results are presented in Figure 1. It can be noticed, that with the increasing copper content, the configurational entropy increases, however, the ΔG^{mix} decreases. The changes in Gibbs free energy of mixing can be negligible, which is associated with the positive enthalpy of mixing of binary Fe-Cu system (13 kJ/mol). As can be seen, the changes in the ΔG^{amorph} are different and minimum can be observed when Cu content is equal to 0.55 at.%. This can be related to the balance between configurational entropy and enthalpy of formation of amorphous phase in this system. According to that, this Cu content was marked as optimal of amorphous phase formation energy and further calculations were performed for $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ alloys. It is a well known fact that the small cobalt addition enhances the magnetic saturation and deteriorates the magnetic permeability of amorphous and nanocrystalline alloys [9–12]. Therefore, the same procedure was applied to determine the influence of Co content on the thermodynamic properties of $\text{Fe}_{85.45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ alloys. The same tendency as for copper was observed in the case of ΔS^{config} and ΔG^{mix} ; however, introduction of the higher content of Co results in decreasing ΔG^{amorph} . Therefore, the alloys with higher Co content and Cu content equal to 0.55 should be characterized by a higher glass forming ability.

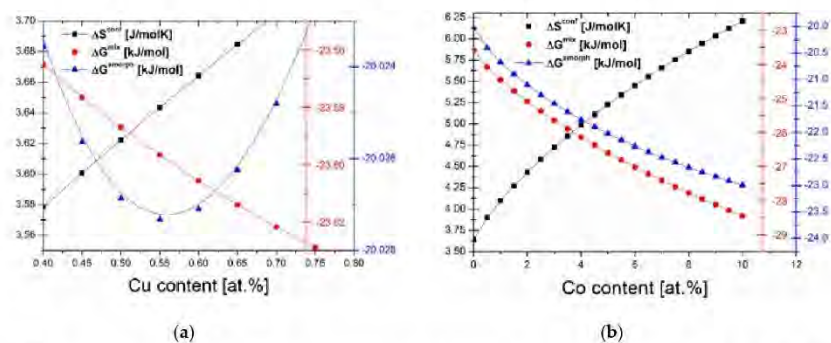


Figure 1. The thermodynamic parameters dependences in the function of Cu ($\text{Fe}_{86-y}\text{Cu}_y\text{B}_{14}$) (a) and Co ($\text{Fe}_{85.45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$) (b) content.

3. Materials and Methods

Amorphous alloys with nominal compositions of $\text{Fe}_{85.45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ ($x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10$) in the form of ribbons with a 20–28 μm thickness and 6–7 mm width were obtained by melt spinning technique (at 30 m/s Cu wheel speed). To achieve the optimal magnetic parameters, the toroidal cores were isothermally annealed for 20 min in vacuum furnace (5×10^{-4} mbar) at different temperatures, i.e., from 280 to 430 $^{\circ}\text{C}$. Amorphousness of the as-spun and annealed ribbons was confirmed by X-ray diffraction (XRD) at room temperature using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ radiation, Tokyo, Japan). The crystallization processes were monitored by differential scanning calorimetry (DSC) with a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ using thermal analyzer Netzsch DSC 214 Polyma (Selb, Germany).

The transmission electron microscopy (TEM) images in the bright-field (BF) mode and selected area diffraction patterns (SADPs) were recorded using Tecnai G2 F20 (200 kV, Waltham, MA, USA) electron microscope. The Remacom C-1200 (MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH, Köln, Germany) magnetic measurement system was used to determine $B(H)$, then for optimal annealed samples the magnetic core losses P_s at 1 T/50 Hz ($P_{10/50}$) and 1.5 T/50 Hz ($P_{15/50}$) were obtained. The complex magnetic permeability in the frequency range $f = 10^4$ – 10^8 Hz at room temperature of the toroidal cores was measured using the impedance analyzer Agilent 4294A (Santa Clara, CA, USA).

4. Results

The X-ray diffraction patterns presented in Figure 2a of as-spun ribbons show only broad amorphous halos that prove the amorphous state of all melt spun alloys. The crystallization temperatures of alloys are marked on DSC thermograms in Figure 2b. The onset of primary crystallization temperatures T_{x1} of α -Fe phase for Co-free alloy equals 369.8 °C and fluctuates for Co content alloys. Firstly, increases up to 382.9 °C for Co = 2.5% then decreases to 363.7 °C for Co = 5% and slowly increases for alloys containing 7.5% and 10% of cobalt.

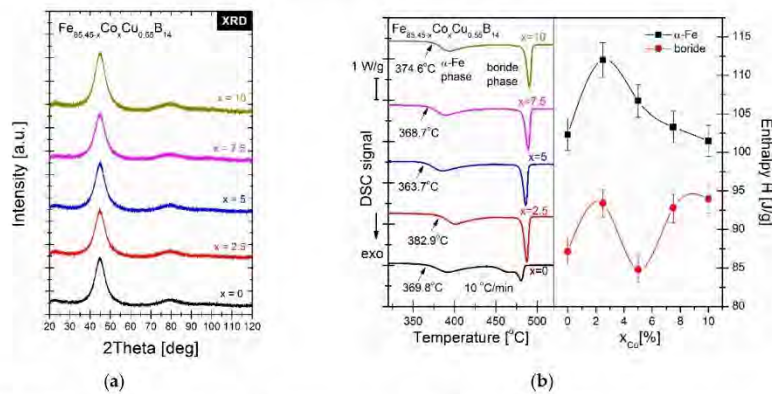


Figure 2. XRD patterns (a) and DSC signals together with enthalpy from Co content dependence (b) for as-spun metallic glasses.

On the right panel of Figure 2b, enthalpies of crystallization of both phases, i.e., α -Fe and boride are shown. The enthalpy of crystallization of boride phase varies with the cobalt content between 85 and 95 J/g. Much more interesting is the anomalous behavior of crystallization enthalpy of α -Fe phase. The maximum of crystallization enthalpy of α -Fe phase equal to 112.5 J/g has been observed for Co = 2.5%. For higher cobalt amounts enthalpy decreases slowly. Similar characteristics of enthalpy as a function of cobalt content was observed in the work by Kolano-Burian et al., where firstly, for increasing Co content, enthalpy is increasing while for farther Co substitution, enthalpy is decreasing [13]. The kinetics of α -Fe type phase crystallization has been studied by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) by performing heating runs with rates from 5 to 50 °C/min. For such non-isothermal crystallization process, the Kissinger model [14] was used in order to determine the average activation energies. This method is based on the equation:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A_0 R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$

where ϕ is a heating rate, T_p —temperature of the crystallization peak, E_a —activation energy, R —gas constant and A_0 —pre-exponential factor. By linear fitting of $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ curves the average

activation energy E_a of the process can be determined from the slopes of these curves. The calculated E_a values for the ribbons in the function of Co content are gathered in Figure 3. For the Co-free ribbon, average activation energy is equal to 191 kJ/mol. Adding cobalt to the ribbon up to 5% reduces activation energy to 177 kJ/mol (Co = 5.0%). When the cobalt content reaches 7.5%, activation energy jumps to 197 kJ/mol. Therefore, there is a minimum of activation energy for the composition with cobalt content Co = 5% at. Moreover, for this composition (Co = 5%), there is also a minimum value of α -Fe onset temperature T_{x1} of crystallization (Figure 2b).

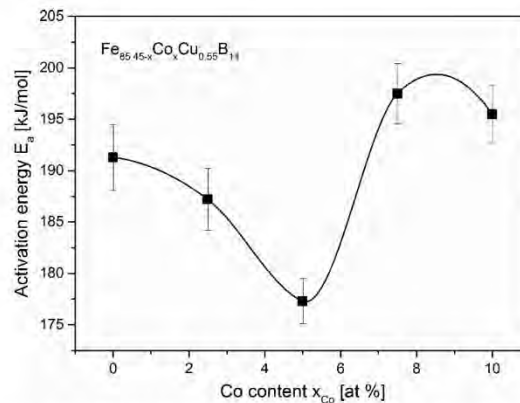


Figure 3. Activation energy E_a of α -Fe phase crystallization in the function of Co content. The plotted line is a guide for the eye.

In Figure 4, the annealing temperature T_a dependences of the magnetic saturation B_s and the coercivity H_c taken from the hysteresis loops measured up to 3000 A/m for melt-spun $Fe_{85.45-x}Co_xCu_{0.55}B_{14}$ alloys are shown. The T_a dependence of B_s for all the cobalt content alloys prove, that the T_a limitations of the B_s value decreases just above the temperature 310–320 °C. The Co content markedly enhance the B_s value from 1.55 T for Co-free alloy up to 1.79 T for Co = 10%. For samples annealed at 340 °C and higher temperatures the disproportion of the B_s value is much stronger and for Co-free alloy B_s falls to 0.2 T, while for alloys with Co, it is always higher than 1 T. For Co = 10% B_s value is always higher than 1.6 T even for $T_a = 430$ °C, where boride phase coexists. A very similar situation is in T_a dependence of H_c , where in the temperature range of 310–320 °C, the significant decrease in H_c values is clearly seen. The minimum value of H_c is for Co-free alloy and equals 12 A/m, while for Co = 5% it is above 30 A/m. For Co = 7.5% and Co = 10% the minimum value of H_c is equal to 25 A/m. Basing on both T_a dependences, the optimal annealing temperature has been set to 310 °C. For $T_a = 310$ °C the first quarters of $B(H)$ curves are shown in Figure 5a.

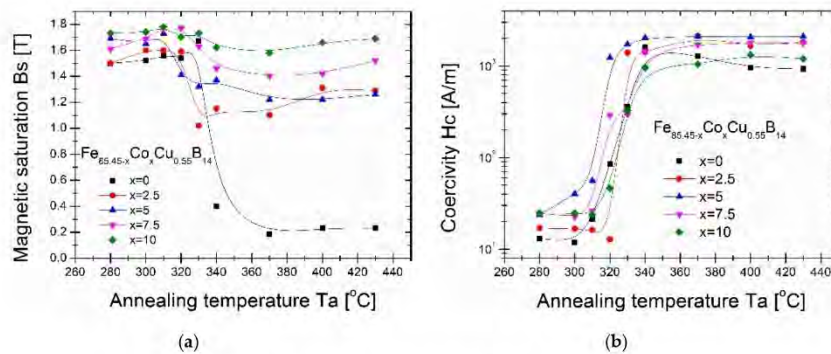


Figure 4. B_s (a) and H_c (b) from T_a dependences.

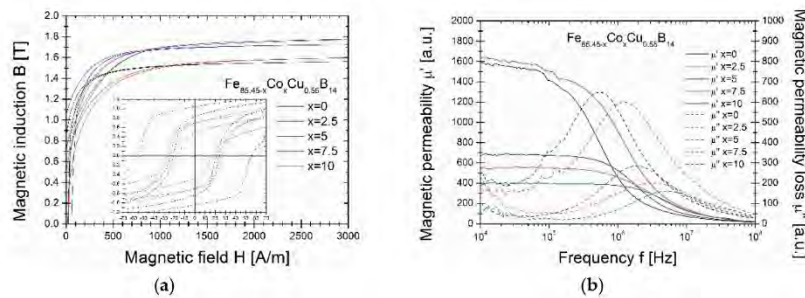


Figure 5. B First quarters of $B(H)$ curves for annealed samples at 310 °C (a). Magnetic permeability μ' and magnetic permeability loss μ'' dependence in the function of frequency 10^4 – 10^8 Hz for annealed samples at 310 °C (b).

In Figure 5b, the real and imaginary parts of magnetic permeability (μ' and μ'') as a function of frequency for toroidal cores of $\text{Fe}_{85.45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ alloys annealed at 310 °C have been shown. The most broadened hysteresis loop for $\text{Co} = 5\%$ in the inset of Figure 5 corresponds to highest coercivity value. The frequency dependent μ' and μ'' permeabilities are gathered in Figure 5b. For binary Co-free alloy μ' reaches 1600 for $f = 10^4$ – 10^5 Hz and the maximum value of losses (μ'') is observed at 5×10^5 Hz. For $\text{Co} = 2.5\%$ alloy small enhance of the μ' up to 1650 is clearly seen, along with a shift of the μ'' maximum at 10^6 Hz. For higher Co containing alloys, deterioration of soft properties is visible through the decrease of μ' to the value 700, 550 and 400 for alloys containing 5%, 7.5% and 10% of Co, respectively. The maximum of μ'' for these alloys are subsequently shifted into higher frequencies with higher amount of cobalt and are observed at $f = 2 \times 10^6$ Hz for $\text{Co} = 5\%$, $f = 4 \times 10^6$ Hz for $\text{Co} = 7.5\%$ and $f = 6 \times 10^6$ Hz for $\text{Co} = 10\%$. From the application point of view, one of the most crucial parameter is core power losses P_s obtained from hysteresis loop at given frequency and magnetic induction. Thus, for heat-treated at optimal conditions, toroidal cores P_s were measured in 50 Hz at 1 T and 1.5 T. Additionally, the saturation magnetization B_s and coercivity H_c have been acquired from the hysteresis loops and all data have been gathered in Table 1. The minimum P_s value measured for 50 Hz/1 T is equal to 0.34 for $\text{Co} = 2.5\%$ alloy, while for 50 Hz/1.5 T the minimum P_s value is observed for an alloy containing 10% of cobalt.

Table 1. Core power losses for annealed at 310 °C toroidal cores measured at 1 T/50 Hz (P10/50), 1.5 T/50 Hz (P15/50), saturation magnetization Bs and coercivity Hc.

Co content [at.%]	0	2.5	5	7.5	10
P _{10/50} [W/kg]	0.4	0.34	1.1	0.43	0.37
P _{15/50} [W/kg]	0.88	0.99	1.9	0.86	0.84
B _s [T]	1.56	1.6	1.73	1.77	1.78
H _c [A/m]	21.1	16.2	55.8	26.3	23.8

For the Cu containing alloys, Cu plays a crucial role in the formation of the nanocrystalline state and the existence of soft magnetism is related to the appearance of the nanocrystalline state. Thus, the TEM observations in BF mode (Figure 6a,c) and SADPs (Figure 6b,d) for samples with Co = 0 and Co = 10%, respectively, proved the presence of ~20–30 nm α -Fe nanocrystals. From the TEM observations, it is clearly seen that for annealed Co-free ribbon the number of nanocrystals is much lower than for annealed alloy with 10 wt.% of Co. The amorphous state and nanocrystals coexist and such local atomic arrangement is responsible for optimum magnetic properties.

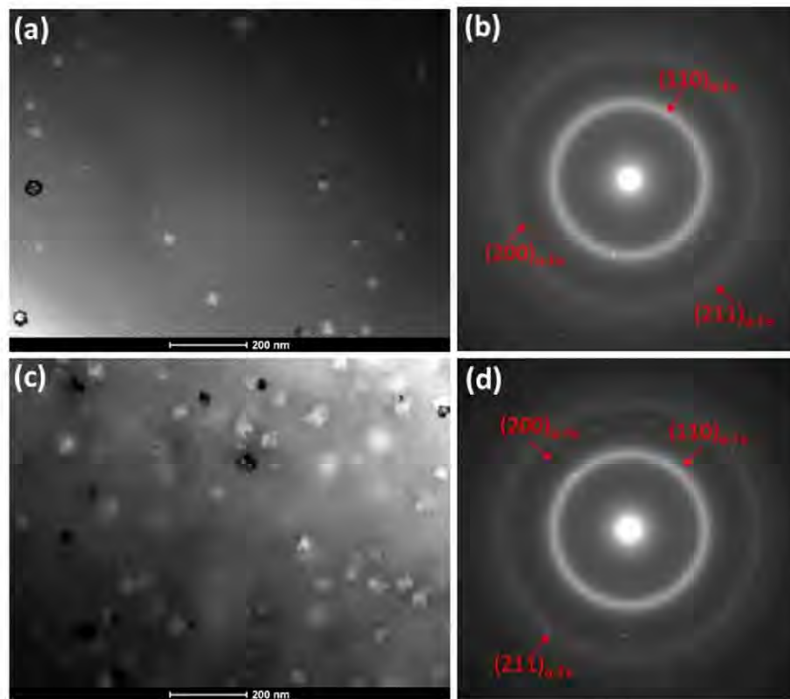


Figure 6. TEM images of annealed at 310 °C samples: (a) BF of Fe_{85.45}Cu_{0.55}B₁₄, (b) SADP of Fe_{85.45}Cu_{0.55}B₁₄ at 310 °C, (c) BF of Fe_{75.45}Co₁₀Cu_{0.55}B₁₄, (d) SADP of Fe_{75.45}Co₁₀Cu_{0.55}B₁₄ at 310 °C.

5. Conclusions

The ribbons of nominal composition Fe_{85.45-x}Co_xCu_{0.55}B₁₄ show enhancement of the soft magnetic properties with small Co addition (2.5 at.%) with $\mu' = 1650$ Bs = 1.6 T and P_{10/50} = 0.34 W/kg. The optimal annealing temperature based on Bs(Ta) and Hc(Ta) dependences of all the alloys are in the range

310–320 °C. The alloy with 10% Co addition shows promising saturation induction 1.79 T with still reasonable magnetic core losses of $P_{10/50} = 0.37$ W/kg, while the soft magnetic properties are deteriorated with $\mu' = 400$. Additional calorimetric studies revealed that the composition with best soft magnetic properties (Co = 2.5%), is characterized by the maximum of crystallization enthalpy, however the minimum of activation energy of crystallization of α -Fe phase occurs for alloy with Co = 5%. Deeper studies on the atomistic level of this nanocrystallization process should explain this effect.

Author Contributions: Conceptualization, L.H. and A.K.-B.; investigation, T.W., P.W., M.P., P.Z., A.R., A.W. and L.H.; writing—original draft preparation, L.H. and P.W.; writing—review and editing, L.H. and P.W.; supervision, L.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the National Science Centre OPUS14 Grant no 2017/27/B/ST8/01601.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Webster, J.G. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA, 2016.
2. Yoshizawa, Y.; Oguma, S.; Yamauchi, K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 6044–6046. [CrossRef]
3. Yoshizawa, Y.; Yamauchi, K.; Yamane, T.; Sugihara, H. Common-mode choke cores using the new Fe-based alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 6047–6049. [CrossRef]
4. Willard, M.A.; Daniil, M.; Kniping, K.E. Nanocrystalline soft magnetic materials at high temperatures: A perspective. *Scr. Mater.* **2012**, *67*, 554–559. [CrossRef]
5. Ohta, M.; Yoshizawa, Y. New High-Bs Fe-Based Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L477. [CrossRef]
6. Ohta, M.; Yoshizawa, Y. Magnetic properties of high-Bs Fe–Cu–Si–B nanocrystalline soft magnetic alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, e750–e753. [CrossRef]
7. Ohnuma, M.; Hono, K.; Linderoth, S.; Pedersen, J.S.; Yoshizawa, Y.; Onodera, H. Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the copper clustering stage of Fe-Si-B-Nb nanocrystalline alloys. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 4783–4790. [CrossRef]
8. Radoń, A.; Włodarczyk, P.; Hawelek, Ł.; Kądziołka-Gaweł, M.; Gębara, P.; Nowosielski, R.; Babilas, R. Thermodynamic approach for determining chemical composition of Fe-Co based amorphous alloys with high thermal stability and glass forming ability. *J. Alloys Compd.* **2018**, *763*, 141–152. [CrossRef]
9. Zhang, Y.; Sharma, P.; Makino, A. Effects of Cobalt Addition in Nanocrystalline $Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$ Soft Magnetic Alloy. *IEEE Trans. Magn.* **2014**, *50*, 1–4.
10. Kolano-Burian, A.; Kolano, R.; Varga, L.K. Magnetically induced anisotropy in Co rich Finemet type nanocrystalline alloys. *J. Alloys Compd.* **2009**, *483*, 560–562. [CrossRef]
11. Kolano-Burian, A. Magnetic domain structure and transverse induced magnetic anisotropy in CoFeCuNbSiB alloys. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 153911. [CrossRef]
12. Kolano-Burian, A.; Kolano, R.; Hawelek, Ł.; Szyrowski, J.; Włodarczyk, P. Correlation between nanocrystalline and magnetic structure of Co-based alloys with the induced transverse magnetic anisotropy. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 183904. [CrossRef]
13. Kolano-Burian, A.; Kulik, T.; Vlasak, G.; Ferenc, J.; Varga, L.K. Effect of Co addition on nanocrystallization and soft magnetic properties of $(Fe_{1-x}Co_x)_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ alloys. *J. Magn. Magn. Mat.* **2004**, *272*, 1447. [CrossRef]
14. Kissinger, H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702–1706. [CrossRef]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ORIGINAL ARTICLE

Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified $\text{Fe}_{85.3}\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy

Lukasz Hawelek¹  · Przemyslaw Zackiewicz¹ · Mariola Kadziolka-Gawel² · Anna Wojcik³ · Wojciech Maziarz⁴ · Robert Chulist³ · Margit Fábrián⁵ · Tymon Warski^{6,1}

Received: 7 February 2025 / Revised: 5 May 2025 / Accepted: 16 May 2025
© The Author(s) 2025

Abstract

In the present work, comprehensive structural and magnetic studies of the vacuum- and air-annealed, followed by rapid quenching $\text{Fe}_{85.3}\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ ribbons, modified by Co and Mo, have been reported. Three different alloys, i.e. $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, were first produced in the pure amorphous state via melt-spinning technique and then characterised by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods. Based on these results, the annealing process has been optimised in the temperature range between 280 and 540 °C towards improving the magnetic properties (saturation induction (Bs), coercivity (Hc), core power losses at 1 T and 50 Hz ($P_{10/50}$)). For the optimal conditions (at the minimum value of $P_{10/50}$), the complex permeability in the 10^4 – 10^8 Hz frequency range, together with the core power losses obtained from magnetic induction dependence up to the frequency of 400 kHz, was successfully measured. The local and average crystal structures were investigated by the X-ray and neutron diffraction complemented by transmission electron microscopy observations proving for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy, the nanocrystalline phase embedded in the glassy matrix, however with the crystal growth rate restricted to only an early stage of crystallisation. In addition, better magnetic parameters of $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy were obtained for optimal air-annealing conditions than those of the vacuum-annealed sample. The chemical composition mapping along the air-annealed ribbon cross-section indicated an oxygen-rich layer with a thickness of about 140 nm. As shown, oxygenation has a positive impact on magnetic properties. Finally, the vacuum- and air-annealed alloys have been characterised using ^{57}Fe Mössbauer spectrometry and transmission electron microscopy.

Keywords Soft magnetic materials · Metallic glass · Crystallization · Magnetic properties · Air-annealing

1 Introduction

For over a century, soft magnetic materials have been widely used in electric power generation, energy conversion technology, and related applications [1–3]. From the application point of view, there are different groups of magnetic materials such as Si steels, permalloy, soft ferrites, Fe and Co-based amorphous alloys, nanocrystalline alloys, and soft magnetic composites (SMC) [4]. Amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials have attracted much attention for many years. Some of them are already commercialised: METGLAS (Fe-based family alloys), FINEMET ($\text{Fe}_{73}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.5}\text{Cu}_1$), HITPERM ($\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_{15}$), NANOPERM



(Fe₈₀Nb_{3.5}Zr_{3.5}B₁₂Cu₁), etc. whilst their compositional variations and various treatment procedures allow modifying their crucial magnetic properties such as magnetic permeability (μ'), saturation magnetisation (Bs), coercivity (Hc), magnetostriction coefficient and core power losses (Ps).

From the chemical point of view, there are three kinds of elements (ferromagnetic, metalloid, and nucleation motivating elements) that are used in terms of soft magnetic properties for optimal nanocrystallisation process control of α -Fe—type phase [5]. Metalloids (Si, B) enhance the glass-forming ability, and Cu decreases the barriers for nucleation and Fe-crystal segregation. At the same time, Nb and Mo atoms control grain growth and prevent the boride phases' crystallisation. On the other hand, Co increases the Curie temperature of both amorphous and crystalline phases, decreases magnetostriction, and improves ductility [6]. Similar to Co, Ni tunes magnetic saturation and Curie temperature but also drops power losses, which is suitable for power applications [7].

The heat treatment procedure and its various combinations of annealing parameters, such as time, temperature, and heating rate, play an essential role. At the same time, structural relaxation and crystallisation may properly tune magnetic parameters. It has been shown that for selected chemical compositions, long-term isothermal ageing process at relatively low temperature [8], as well as 10 min to 1 h of classical isothermal annealing with a heating rate of 1.7 K/s [9] or seconds of ultra-rapid annealing (with a heating rate of 1.4×10^2 K/s) [10] may optimise magnetic properties in glassy and nanocrystalline alloys, respectively. Typically, heat treatment is performed in either vacuum or inert gas to avoid oxidation, which deteriorates soft magnetic properties [11]. Nevertheless, some previous studies have shown the effect of air-annealing on the stability of soft magnetic amorphous and nanocrystalline alloys [12, 13]. It was found that Nb addition impedes grain boundary motion and protects the material from oxidation [14]. It has already been reported that Cr and Mo addition substantially increases the corrosion resistance of metallic alloys [15, 16]. In the work of Sunbul et al. the effect of Co and Mo additions to Fe–Cu–B-based alloys was presented, demonstrating a significant improvement in corrosion resistance whilst maintaining the soft magnetic properties of ribbons [17]. It has also been shown that Mo improves the oxidation resistance in Finemet-type alloys. Generally, the magnetic permeability is smaller for alloys crystallised in the air atmosphere than for vacuum-annealed alloys. For instance, it reduced by approximately 41.3% in Nb-alloys, whilst for Mo-alloy, this value decreased only by 8.5% [18].

In our previous study, we reported an optimisation procedure allowing the obtaining of a material with desired magnetic properties in combination with thermodynamic calculations using classical isothermal vacuum-annealing treatment [19, 20]. This work aims to investigate the effect of Mo or/and Co on magnetic properties, crystal structure, and nanocrystallisation process in a vacuum, but also for optimised heat treatment conditions in the air.

2 Materials and methods

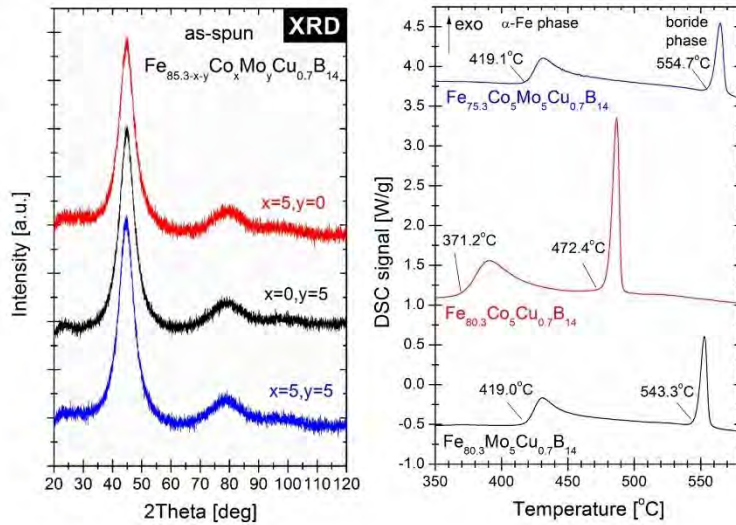
The amorphous alloys with nominal composition Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄, Fe_{80.3}Mo₅Cu_{0.7}B₁₄ and Fe_{75.3}Co₅Mo₅Cu_{0.7}B₁₄ (at.%) in ribbon form with a thickness of approximately 21–24 μm and width of 5–6 mm were obtained via melt-spinning technique on a 650 mm diameter Cu wheel in a protective atmosphere (at 30 m/s wheel speed, casting at 1250–1260 °C). The primary alloys were produced from pure chemical elements (Fe(3N), Co(3N), Mo(3N), Cu(4N)) and FeB₁₈(2.5N) alloy using induction furnace SecoWarwick VIM-LAB 50–60. For magnetic measurements, the amorphous ribbons were wound into a toroidal core with an inner diameter of about 20 mm and an outer diameter of about 30 mm. Then, to achieve the nanocrystalline state, the toroidal cores were isothermally annealed for 20 min in a vacuum furnace (3×10^{-3} mbar) at different temperatures (280–540 °C). Structural properties of the as-spun and heat-treated ribbons were studied using the X-ray diffraction (XRD) method. XRD measurements were performed at room temperature using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer equipped with CuK α radiation ($\lambda = 1.5406$ Å), K β Ni filter and the D/teX Ultra high-speed silicon strip detector. From XRD patterns, the crystallisation process of studied alloys was determined. For selected samples, the neutron diffraction experiment has been performed on the PSD Neutron Diffractometer at Budapest Neutron Centre in Hungary. The wavelength is $\lambda = 1.069$ Å, for which, in the case of Cu(111) monochromator single crystal (with a mosaic

spread of 16°), a neutron flux density of about $10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ can be achieved in the sample position. The thin-walled cylindrical vanadium with 8-mm diameter was used as a sample holder. Data were corrected for detector efficiency, background scattering and absorption effects. The crystallisation processes have been monitored using differential scanning calorimetry (DSC). DSC thermal analyses have been performed with a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate using the thermal analyser Netzsch DSC 214 Polyma. The bright field (BF) images, together with selected area electron diffraction patterns (SAEDPs), were recorded using a transmission electron microscope (TEM)—Tecnai G2 F20 (200 kV) electron microscope. To determine the coercivity (H_c) and the magnetic saturation (B_s) hysteresis loops were obtained up to $H = 5000 \text{ A/m}$ at 50 Hz with the Remacomp C-1200 magnetic measurement system (MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH). The measured H_c value accuracy is 0.2% of the reading value. The values of power losses for all annealed samples were measured with magnetic induction $B = 1 \text{ T}$ and $f = 50 \text{ Hz}$ ($P_{10/50}$). In addition, for samples annealed at optimum conditions, the core power losses ($P_s = P_{0.1-10/50-400k}$) were measured in the frequency range $f = 50 \text{ Hz} - 400 \text{ kHz}$ and the magnetic induction $B = 0.01 - 1 \text{ T}$. For samples annealed at characteristic temperatures, the complex magnetic permeability at room temperature and in the frequency range $f = 10^4 - 10^8 \text{ Hz}$ was determined with the Agilent 4294A impedance analyser. The ^{57}Fe Mössbauer spectra (MS) were recorded at room temperature with a constant acceleration spectrometer with $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ source (activity—10 mCi), a multichannel analyser with 1024 channels and a linear arrangement of the ^{57}Co source, absorber and detector. A metallic iron foil ($\alpha\text{-Fe}$) absorber was used for velocity and isomer shift (I_s) calibration of the Mössbauer spectrometer. The ^{119}Sn MS were registered in the transmission geometry at room temperature using the ^{119}Sn source in the $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ matrix (7 mCi). The 23.875 keV gamma-rays were detected using proportional counter LND-45431. A palladium foil of 0.05-mm thickness was used to reduce the tin X-rays concurrently emitted by this source. The velocity scale was calibrated by taking spectra of $\alpha\text{-Fe}$. The ^{119}Sn isomer shifts are referenced to BaSnO_3 ($I_s = 0.0 \text{ mm/s}$). The numerical analysis of the Mössbauer spectrum was performed using MossWinn software. The microstructure of a cross-section and chemical composition analysis was performed by scanning electron microscope (SEM): Dual-beam high-resolution Scanning Electron Microscopy FEI Quanta 3D FEGSEM integrated with the EDAX Trident system (Apollo 40 EDS spectrometer, TEXS WDXS spectrometer and Hikari EBSD camera). Samples were prepared by mechanical polishing using sandpapers with different grit sizes and diamond suspensions.

3 Results and discussion

The XRD patterns of the melt-spun $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ ribbons presented in Fig. 1(left) show that there are no typical sharp peaks of crystalline phase and only amorphous halos exist. It proves the amorphous nature of the samples. Figure 1(right) presents the amorphous ribbons' DSC signals recorded at $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Two exothermic peaks with marked onset temperatures correspond to two stages of different crystallisation phases. Both onsets correspond to the precipitation of the $\alpha\text{-Fe}$ type ($\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$) and Fe–B phases. Obtained data show that for both Mo-containing alloys, the $\alpha\text{-Fe}$ phase starts to form at the same temperature (419°C), whilst the second crystallisation peak of the Fe–B phase exists at a higher temperature for $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy (555°C) in comparison with $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ (543°C). The higher temperature of the second peak reduces the possibility of forming Fe–B phases during the annealing process. For $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy, the crystallisation process starts at a lower temperature (371°C). For the boride phase, it occurs at 472°C . The effect of Co substitution on the crystallisation process in $\text{Fe}_{85.45}\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ alloys has been shown previously [20]. The onset of $\alpha\text{-Fe}$ —type phase crystallisation slightly fluctuated with the increase of Co content, and for $\text{Fe}_{80.45}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$, it was equal to 364°C (7°C lower than obtained here for $\text{Cu} = 0.7$ alloy). As mentioned in the introduction section, Mo substitution controls grain growth and prevents the boride phases crystallisation seen here, as delays of all the crystallisation processes. Interestingly, the Mo addition stabilised $\alpha\text{-Fe}$ —type phase crystallisation process regardless of Co presence, whilst for $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy, boride phase crystallisation is substantially delayed.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ribbons in as-spun state (left). DSC scans for as-spun ribbons were recorded with a heating rate of 10 °C/min (right). The onset temperatures of α -Fe and boride phases crystallisation have been marked



The crystallisation kinetics studies were performed to understand the crystallisation process better. The Kissinger model was used to determine the average activation energy of the α -Fe phase crystallisation process (Eq. 1). The results, together with the measurement uncertainty, are shown in Fig. 2 [21].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + C_1 \tag{1}$$

where β is the heating rate, E_a is the activation energy, R is the gas constant, T is the temperature of the maximum crystallisation peak obtained from the DSC signal with a heating rate of 5–30 °C/min and C_1 is the constant. The

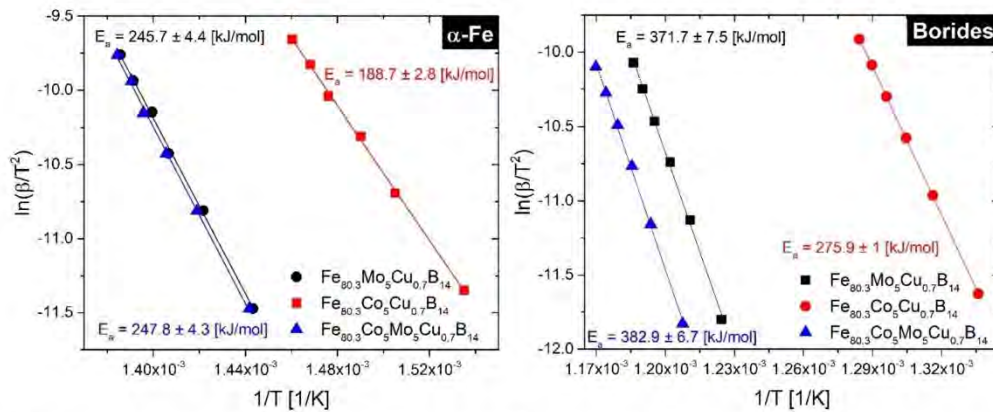


Fig. 2 Kissinger plots with the calculated activation energy of the α -Fe (left) and borides (right) crystallisation process

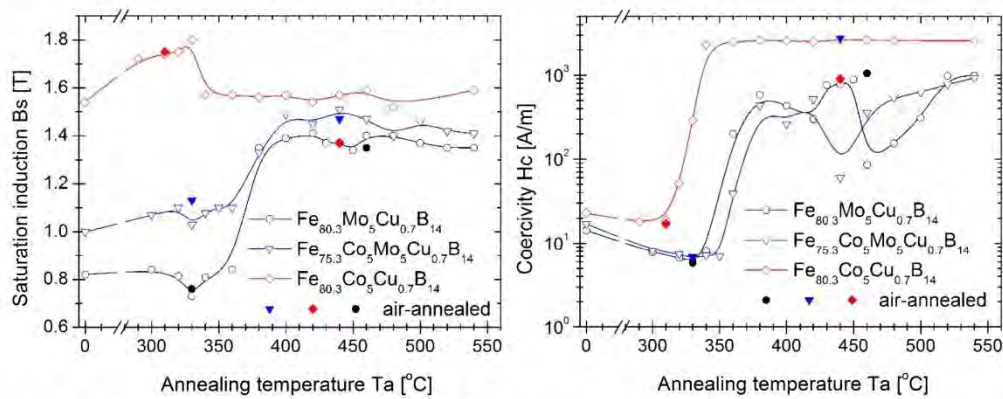
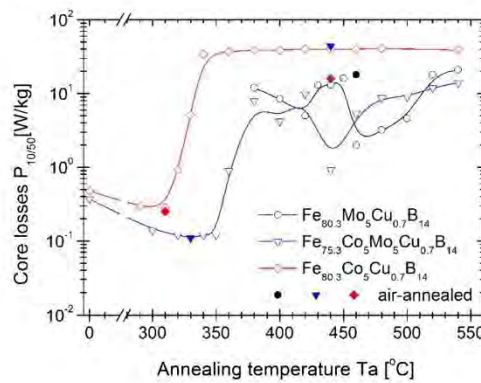


Fig. 3 Saturation induction Bs (left) and coercivity Hc (right) on annealing temperature dependences

Fig. 4 The dependence of core losses $P_{10/50}$ on annealing temperature



E_a is obtained from the slope of linearly fitted $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ curves. The activation energy derived from the Kissinger model is the average activation energy, which means that both nucleation and growth processes are considered. The Mo substitution substantially increases the values of E_a of α -Fe phase crystallisation from 189 kJ/mol to 246 and 248 kJ/mol for $\text{Fe}_{80.45}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, respectively. A similar effect is specified for the boride phase, whereas the E_a increases for Mo substituted alloys from 276 kJ/mol to 372 kJ/mol and 383 kJ/mol for $\text{Fe}_{80.45}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, respectively.

Figures 3 and 4 show characteristic magnetic parameters (H_c , B_s , $P_{10/50}$) depending on annealing temperature T_a , where H_c and B_s (Fig. 3) were obtained from hysteresis loops measured up to saturation, whilst $P_{10/50}$ (Fig. 4) from hysteresis loops measured up to magnetic induction $B = 1$ T. From Fig. 3 right, it can be determined that the range of H_c values of the $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ vacuum-annealed alloy decreases to $T_a = 310$ °C where $H_c = 18.9$ A/m, then drastically increases in the T_a range 340–550 °C the stable H_c plateau on 2500–2600 A/m level occurs. Interestingly, for an air-annealed sample at two selected temperatures (with a minimum of H_c and one point from the plateau at $T_a = 440$ °C). H_c value is lower than vacuum-annealed and equalled to 17.2 and 901 A/m, respectively, for $T_a = 310$ °C and $T_a = 440$ °C. For the $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ vacuum-annealed alloy, the first decrease of the H_c value range is observed at $T_a = 350$ °C with the minimum at 330 °C, where $H_c = 6.06$

A/m. For higher Ta values, Hc substantially increases and fluctuates with two local minima, from which the second at Ta=460 °C takes the Hc value of 85.9 A/m. The air-annealing treatment was performed for these two annealing temperatures at both minima and Hc, reaching values of 5.79 A/m and 1046 A/m, respectively. It is worth noting that for such an air-annealed sample at 330 °C, coercivity Hc=5.79 A/m takes the lowest value of all samples annealed under all processing conditions. For the Fe_{75.3}Mo₅Co₅Cu_{0.7}B₁₄ vacuum-annealed alloy, the first Hc minimum exists at Ta=330 °C with the value of 6.61 A/m, whilst the second-local minimum occurs at 440 °C with Hc=359 A/m. Air-annealing at these temperatures causes changes in the Hc value to 6.84 and 2762 A/m, respectively. For all three alloys at Ta, specified by global minima of Hc, there are only slight differences between the observed coercivity of the vacuum- and air-annealing process. In contrast, for higher Ta, these differences are significant. From the inspection of Fig. 3left, it is clearly seen that the level of Bs value strongly depends on chemical composition, e.g. the presence of Co or/and Mo. This effect is significant in the Ta range up to about 350 °C. For higher annealing temperatures, the differences between annealed alloys are reduced. For the Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ vacuum-annealed alloy, the magnetic saturation induction raises to 1.8 T at Ta=330 °C and then fluctuates around 1.58 T level in the higher Ta range. Bs minima values exist at Ta=330 °C for both Mo-containing alloys, e.g. for Ta where Hc minima coexist. Raising the annealing temperature increases the Bs value to 1.5 T level for Fe_{75.3}Mo₅Co₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy and up to 1.4 T level for Fe_{80.3}Mo₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy. Interestingly, the saturation induction value is not lower for air-annealed samples heat-treated at lower temperatures than for vacuum-annealed samples. However, the air-annealed Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy at Ta=440 °C Bs value is almost 0.2 T lower than that of the vacuum-annealed counterpart. Figure 4 presents the core losses $P_{10/50}$ from Ta dependence for three studied alloys.

As it is shown, for Fe_{80.3}Mo₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy, the $P_{10/50}$ (Ta) curve is only measured from Ta=380 °C and above because the Bs value does not reach 1 T at $f=50$ Hz (according to the definition of $P_{10/50}$) for lower temperatures. The $P_{10/50}$ curve recreates the Hc shape and possesses double minimum at Ta=420 °C and 460 °C with $P_{10/50}=5$ and 2 W/kg, respectively. For the sample air-annealed at 460 °C, the $P_{10/50}$ value is much higher than the vacuum-annealed one and equals 18 W/kg. The minimum $P_{10/50}$ value calculated for Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ occurs at Ta=310 °C and equals 18.9 W/kg, whilst for air-annealed $P_{10/50}=17.2$ W/kg. The $P_{10/50}$ (Ta) dependence strongly correlates with this alloy's Hc(Ta) curve. For the Ta range between 350 and 550 °C, the $P_{10/50}$ takes the value of around 2500 W/kg. The ribbon air-annealed at Ta=440 °C has a substantially lower value of $P_{10/50}$ and is 901 W/kg. For Fe_{75.3}Mo₅Co₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy, the minimum of $P_{10/50}=0.11$ W/kg is for both air- and vacuum-annealed samples at Ta=330 °C, whilst for higher Ta range, in the second-local minimum at Ta=440 °C the big difference between annealing time takes place. Vacuum-annealing contributes to the lower $P_{10/50}=0.92$ W/kg than air-annealing $P_{10/50}=44$ W/kg. Magnetic parameters (Bs, Hc, $P_{10/50}$) of the studied air- and vacuum-annealed samples have been gathered in Table 1.

From the application point of view, additional interesting verification of the annealing effect has been performed by measuring core power losses Ps from magnetic induction B at defined frequencies from 50 Hz to 400 kHz. The results are presented as log–log plots in Fig. 5. This comparison is shown for air- and vacuum-annealed cores at global minima of $P_{10/50}$, it means at Ta=310 °C for Fe_{80.3}Co₅Cu_{0.7}B₁₄ and Ta=330 °C for Mo-containing alloys. It is clearly seen in Fig. 5(middle) that for Fe_{80.3}Mo₅Cu_{0.7}B₁₄ alloy, the air-annealing

Table 1 Magnetic parameters for vacuum- and air-annealed samples

Sample	Annealing conditions	Hc [A/m]		Bs [T]		$P_{10/50}$ [W/kg]	
		Vac-	Air-	Vac-	Air-	Vac-	Air-
Fe _{80.3} Mo ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	(330 °C/20 min)	6.06	5.79	0.73	0.76	—	—
Fe _{80.3} Mo ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	(460 °C/20 min)	85.9	1046	1.4	1.35	2	18
Fe _{80.3} Co ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	(310 °C/20 min)	18.9	17.2	1.74	1.75	0.28	0.25
Fe _{80.3} Co ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	(440 °C/20 min)	2642	901	1.57	1.37	39	16
Fe _{75.3} Co ₅ Mo ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	(330 °C/20 min)	6.61	6.84	1.03	1.13	0.11	0.11
Fe _{75.3} Co ₅ Mo ₅ Cu _{0.7} B ₁₄	(440 °C/20 min)	359	2762	1.47	1.47	5.3	44

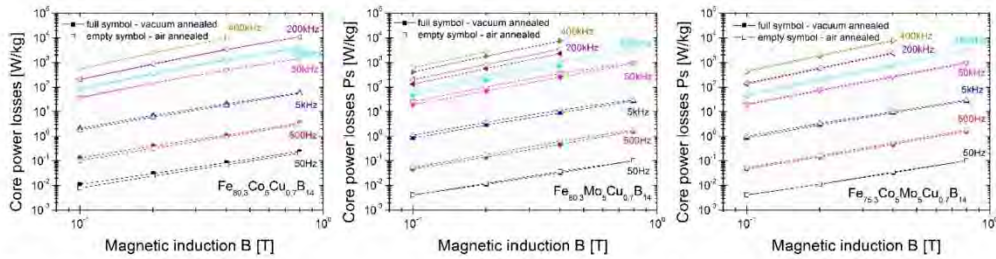


Fig. 5 Core power losses of annealed metallic ribbons: $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ (left), $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ (middle), and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ (right) at 50 Hz–400 kHz in function of magnetic induction

gives more lossy materials in the whole frequency range, especially over 50 kHz. For air- and vacuum-annealed $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy, there are no significant differences in the $P_s(B)$ in the entire frequency range. Interestingly, as shown for the $P_{10/50}(T_a)$ dependence in Fig. 4, the air-annealed $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy has a lower P_s value up to 5 kHz than vacuum annealed. At the same time, for higher frequencies, both annealing types give similarly lossy materials. A comparison of these three materials shows that, independently of the treatment conditions, the P_s values are the highest for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy. However, this alloy saturated higher. It results directly from its saturation induction, determined at the optimum T_a value (Fig. 3).

Magnetic permeability μ' dependence in the function of frequency 10^4 – 10^8 Hz for air- and vacuum-annealed samples at the optimum T_a and selected higher T_a have been presented in Fig. 6. In our previous studies, the $\text{Fe}_{85.3}\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy [19] and Cu-free $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ [22] μ' reach the maximum value of 1900 and 1200, respectively. This work clearly shows that Mo=5% substitution does not change this value substantially for optimally annealed ($T_a = 330$ °C) cores and takes the value of 2100 for vacuum annealed and 1900 for air-annealed ones. The annealing process at a higher local minimum of $H_c(T_a)$ dependence for $T_a = 460$ °C deteriorated soft magnetic properties, and the μ' value is below 100. Co for Fe substitution in $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy contributes to deteriorating soft magnetic properties, decreasing the μ' value to 1800 for vacuum annealed and 1470 for air-annealed samples at $T_a = 330$ °C. For high-temperature annealing ($T_a = 440$ °C) μ' is below 150. The most substantial effect on the magnetic permeability value is seen for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, where the vacuum-annealed sample has μ' close to 720, whilst air-annealed close to 770, both at $T_a = 310$ °C. For a high-temperature annealing sample, the magnetic permeability goes down to 50. From the analysis of the imaginary part (μ'') of the complex permeability value and the frequencies where their maxima occur (defined as cut-off frequencies), $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy has the least frequency-stable soft magnetic properties, and cut-off

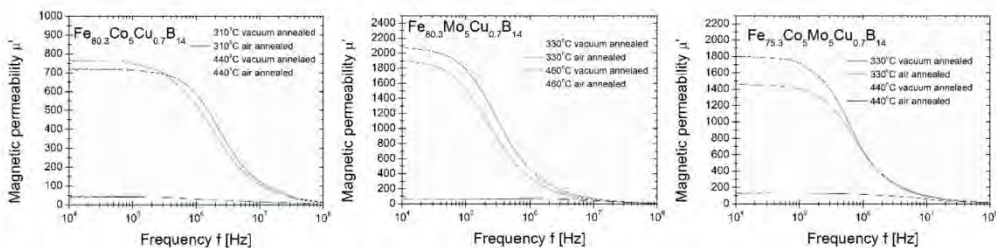


Fig. 6 Magnetic permeability μ' dependence as a function of frequency for annealed samples: $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ (left) $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ (middle) and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ (right)

frequency is determined for 253 kHz, whilst for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ is 2.5 MHz and 625 kHz, respectively. This is a crucial value from the application point of view.

Crystal structure studies have been performed to explain the differences in magnetic properties of air- and vacuum-annealed alloys. The influence of annealing temperature on crystal structure verified by the XRD method has been presented in Fig. 7. In optimum annealing, the low-temperature annealing does not initiate the crystallisation process of Mo-containing alloys, and only amorphous diffraction halos in XRD patterns are recorded. For air- and vacuum annealed at 310 °C $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloys, the small α -Fe phase peak appears in XRD patterns at 45° in the 2Theta scale. It proves that the nanocrystallisation process of the α -Fe phase began and is more pronounced for vacuum-annealed samples. The high-temperature annealing process contributed to the strong growth of the α -Fe phase crystallites, and sharp diffraction peaks are shown on XRD patterns.

For the selected sample of vacuum-annealed $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy, XRD data have been compared with neutron diffraction results in the Q-scale representation. The obtained results gave additional proof of the glassy nature of the annealed sample; only diffused intensity in the form of the amorphous halo is clearly seen. Deeper insight into a local atomic arrangement of its glassy state needs an additional computer simulation approach in the real space representation and is beyond the scope of this work (Fig. 8).

Room temperature MS of the $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloys annealed under different conditions are presented in Fig. 9. The wide and asymmetrical sextets demonstrate the amorphous nature of all investigated alloys [23–25]. The Mössbauer data were fitted using a hyperfine magnetic field (HMF) distribution with the quadrupole splitting averaged to zero. A linear correlation between the hyperfine magnetic field (B_{hf}) and the I_s of the components of the distribution was introduced. Several local picks or swells can be distinguished in the HMF distributions, reflecting iron atoms' preferential surroundings. The hyperfine parameters of fitted MS are given in Table 2. The average magnetic hyperfine field is a parameter to describe the average hyperfine interaction and is proportional to the spin–exchange interaction between magnetic atoms in each sample. Notably, the average hyperfine magnetic field and I_s remain unchanged for samples vacuum annealed and air annealed at 310 °C and 330 °C. The almost constant values B_{hf} and I_s indicate that the chemical environment of the resonant nuclei is not altered, which means that changes in the short-range order are topological and not of a chemical origin. It is noted that for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy, the

Fig. 7 XRD patterns of annealed samples under different conditions

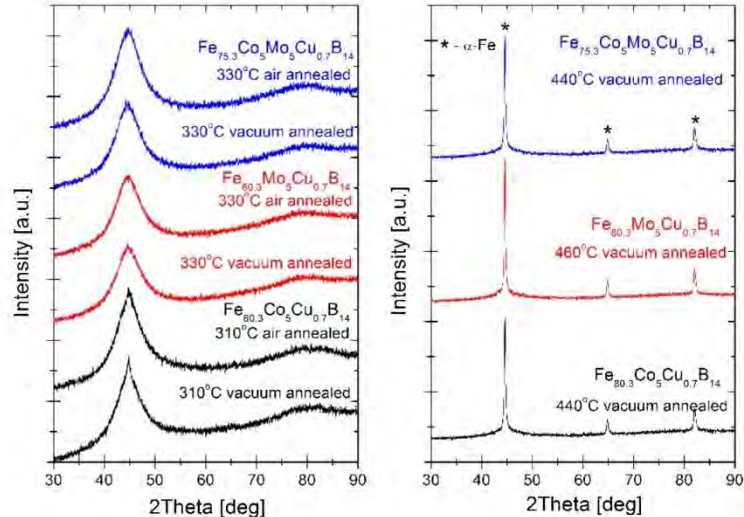


Fig. 8 XRD and ND patterns for vacuum-annealed $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy at 330 °C in 20 min

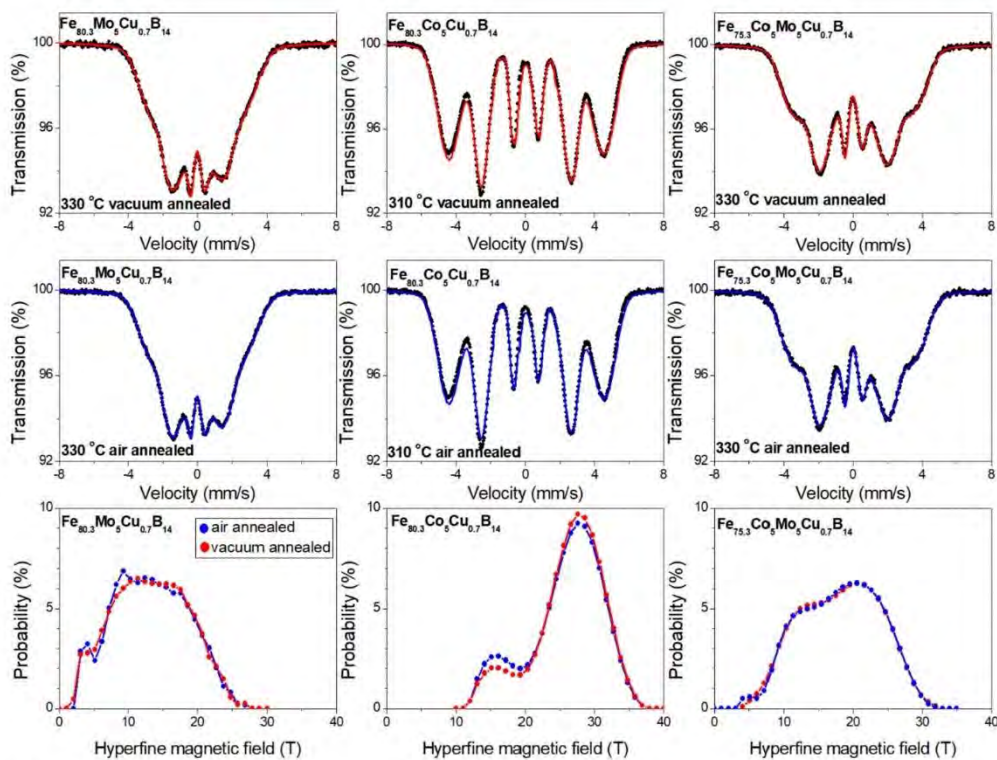
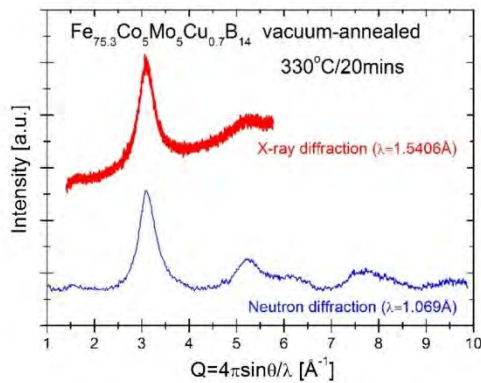


Fig. 9 The room temperature Mössbauer spectra and corresponding distributions of hyperfine magnetic fields of air- and vacuum annealed $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloys

Table 2 Calculated values of the hyperfine interaction parameters obtained for the annealed alloys: $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ compounds annealed in a vacuum and air; Is—average isomer shift, B_{hf} —average hyperfine magnetic field

	$\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$		$\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$		$\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$	
	Vacuum	Air	Vacuum	Air	Vacuum	Air
Is (mm/s)	0.000	0.005	0.051	0.052	0.012	0.022
B_{hf} (T)	13.25	13.21	26.23	25.80	18.14	18.12

average B_{hf} value is relatively high compared with the other alloys, which suggests enhanced magnetic interactions. The strengthened magnetic interaction can be ascribed to increased order in the topological structure.

Two components are distinguishable on the hyperfine field distributions for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy air and vacuum annealed at 310 °C. The low-field component is within B_{hf} from 11 to 20 T, and the high-field component is within B_{hf} from 20 T to about 37 T. The presence of two separated components can be attributed to the presence of two different iron atom surroundings representing magnetically distinct regions inside the amorphous structure. Low-field components can be associated with those Fe atoms primarily having Cu and B as nearest neighbours [26]. In contrast, the high-field component is ascribed to the Fe atoms surrounded by Fe and Co atoms. It should be noted that the effective magnetic field at iron nuclei is 33 T for α -Fe and increases with Co addition up to about 37 T. However, this B_{hf} decreases to 30 T without ferromagnetic atoms in the first and the second coordination spheres [27]. As can be seen, the high-field component is the main component of the HMF distribution for the sample annealed in air, and a vacuum and its maximum is close to 28 T. The contribution of the high-field component connected with the Fe–Co fraction is slightly higher in the vacuum-annealed sample compared to the sample annealed in air.

Partially substituting Fe by Mo led to a visible change of MS and correlated with HMF distributions obtained for air and vacuum-annealed $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy at temperature 330 °C. The hyperfine magnetic field distributions extend over a broad range of B_{hf} values, from about 4 T to 32 T. The movement of the hyperfine magnetic fields towards lower values, compared to $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy, may have been due to the incorporation of the Mo atoms into its structure that prevents the α -Fe nanocrystallisation process. Two broad maxima close to 13 T and 21 T are visible on HMF distributions for this compound. The maximum located at 21 T can be ascribed to sites where Fe atoms are preferentially surrounded by Fe, Co and B atoms and the maximum at 13 T to Fe atoms surrounded mainly by B, Mo and Cu atoms, the presence of Mo and B atoms as nearest neighbours of Fe significantly reduces the hyperfine field of Fe atoms. After air-annealing on the hyperfine magnetic field, a small peak at 6 T is visible. Values of B_{hf} below 6 T could be ascribed to Fe atoms in paramagnetic sites, as the fitting method used cannot distinguish between low hyperfine values and paramagnetic contributions.

MS and related hyperfine magnetic field distributions for $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloys significantly differ from those obtained for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloys. Hyperfine magnetic field distribution is very broad without distinct maxima. The values of B_{hf} are in the range of about 2 T to 26 T. The absence of Co in the structure of this alloy led to the absence of high values of B_{hf} on HMF distribution in comparison to HMF distributions obtained for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloys. The small peak at B_{hf} about 4 T indicates Fe atoms in paramagnetic sites due to the fact that it is surrounded mainly by Cu and B atoms.

Figure 10 shows a set of BF (SAEDP as inserts) as images for $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ ribbons after both air- and vacuum heat treatments performed under various conditions: 330 °C/20 min, 330 °C/20 min, 310 °C/20 min, respectively. The Mo-containing alloys annealed at 330 °C/20 min exist in a fully amorphous state. At the same time, both air- and vacuum-annealed samples of $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ show the α -Fe type crystallites with the average crystal size of 33.2 ± 9.5 nm for air-annealed and 30.2 ± 12.9 nm for vacuum annealed, randomly distributed in the amorphous matrix. The TEM observation results agree with

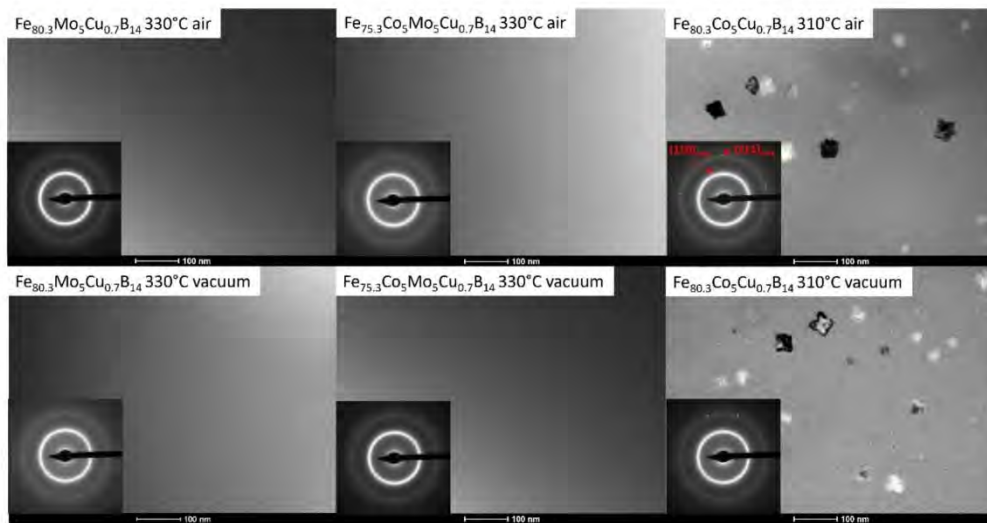


Fig. 10 Set of BF (SAEDP as inserts) images for heat-treated ribbons under various conditions for 20 min related to optimal magnetic properties

the XRD patterns presented in Fig. 7. However, XRD gives the averaged structural information of the crystal structure compared with local structural information obtained from TEM observations.

The Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) compositional maps taken from the cross-section of air-annealed $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ ribbon in the region close to the air side of the ribbon is shown in Fig. 11. The point chemical composition analysis performed at three different points (1, 2, 3) is also demonstrated in Fig. 11. However, the quantitative analysis does not include boron due to a detection limit. Moreover, oxygen analysis should also be treated cautiously and have an informative character. It can be observed that the external layer possesses high oxygen content and decreases moving away from the edge of the sample. Fe and Co concentration changes are inversely proportional from point to point compared to the O content. From the chemical composition maps, the thickness of the oxygen-rich layer has been estimated to be ~ 140 nm.

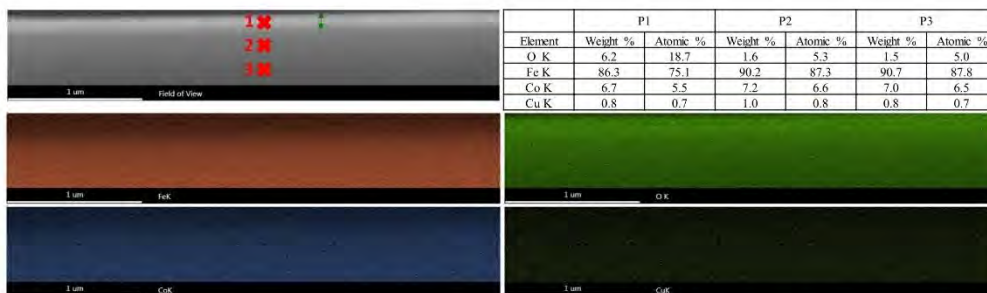


Fig. 11 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) mapping and chemical point analyses taken from the air-annealed (310 °C/20 min) $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ ribbon cross-section

Going into a deeper interpretation of crystal structure and magnetic properties evolution for the Co and Mo-doped alloys, the Random Anisotropy Model (RAM) has been recalled [28]. The random anisotropy model provides the theoretical basis for understanding the soft magnetic properties of nanocrystalline ferromagnets, especially the soft magnetic materials. According to such a model, the magnetic properties of the studied Fe-based alloy can be improved with a decrease in grain size below the exchange length (5–20 nm in diameter). Then, the induced anisotropies are sufficiently small. Not only the grain size but also their distribution plays a crucial role in the magnetic properties. For inhomogeneous distribution and large grains, the coercivity is increased. Thus, alloying additives and heat treatment conditions influence final magnetic properties [5]. As shown in Fig. 1 on the DSC signal, two crystallisation processes (of α -Fe—type phase and borides) have been recorded. The α -Fe—type phase is identified here as the soft magnetic phase, whilst the Fe_3B phase belongs to the hard magnetic counterpart [29, 30]. For $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy during the annealing process at the temperature 310 °C, after initial quenched-in stresses relaxation, the atoms rearrange locally in a short-range order and form clusters immersed in the amorphous matrix. The coupling of these clusters leads to magneto-crystalline anisotropy. With the increase of annealing temperature, the mean grain size increases, and up to 440 °C, the boride phase does not appear (Fig. 7). For higher annealing temperatures, no significant changes in magnetic properties exist. Therefore, any changes in B_s and H_c values come from the α -Fe phase for this alloy, and thus, only one minimum of H_c exists. The double minima $H_c(\text{Ta})$ dependencies exist for both Mo-doped alloys. The first minimum is related to quenched-in stress relaxation, whilst the second one with nanocomposite structure relaxation and crystallisation process is positively moderated in the temperature range 360–440 °C by Mo content. This affects the stable coarsening of the α -Fe phase. The ferromagnetic exchange between the α -Fe nanocrystals is enhanced, as seen in the increasing value of saturation induction in Fig. 3 left. Further increase of the annealing temperature causes the hard magnetic Fe_3B phase precipitation, and a slight decrease in the $B_s(\text{Ta})$ and substantial rise in $H_c(\text{Ta})$ and $P_s(\text{Ta})$ dependencies are seen. According to the random anisotropy model proposed by Herzer [31], the H_c is proportional to the fourth power of magneto-crystalline anisotropy. As previously reported, this value for the Fe_3B phase equals 430 kJ/m³ and is substantially larger than for the α -Fe—type phase [32].

4 Conclusions

The vacuum-annealing process has been optimised for three amorphous alloys obtained by the melt-spinning method with nominal compositions $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, and $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$, resulting in low-loss, highly inductive materials. The key findings can be summarised as follows:

For $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy annealed at optimal conditions (310 °C for 20 min) achieved a magnetic saturation (B_s) of 1.74 T, Coercivity (H_c) of 18.9 A/m, core power losses ($P_{10/50}$) of 0.28 W/kg, and a cut-off frequency of 2.5 MHz. The Mössbauer studies prove the high magnetic saturation by the presence of the highly effective magnetic field at iron nuclei of 33 T for α -Fe and α -(Fe, Co) nuclei up to about 37 T. Structural characterisation revealed nanocrystallisation of the α -Fe phase with an average grain size of 30 nm.

For Mo-containing alloys, optimal vacuum-annealing (330 °C for 20 min) maintained a fully amorphous state, with Mo substitution increasing activation energy and blocking nanocrystallisation. $\text{Fe}_{75.3}\text{Co}_5\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy showed decreased B_s (1.03 T) but enhanced soft magnetic properties ($H_c = 6.61$ A/m, $P_{10/50} = 0.11$ W/kg, $\mu' = 1800$, cut-off frequency 625 kHz). $\text{Fe}_{80.3}\text{Mo}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy exhibited further enhanced soft magnetic properties ($H_c = 6.06$ A/m, $\mu' = 2100$) but reduced B_s (0.73 T). The Mössbauer studies for both Mo-containing alloys prove the higher contribution of lower hyperfine magnetic field (13 T) of Fe in ferromagnetic sites within the amorphous matrix and low field (4–6 T) Fe in the paramagnetic sites.

Air-annealing improved magnetic properties for $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy ($B_s = 1.75$ T, $H_c = 17.2$ A/m, $P_{10/50} = 0.25$ W/kg, $\mu' = 770$). Structural studies showed an external oxidation layer of 140 nm in thickness and α -(Fe, Co) nanocrystals with an average grain size of 33 nm, contributing to improved core power losses up to

400 kHz. The positive impact of surface oxidation on magnetic properties suggests a new technological path for optimising highly inductive soft magnetic materials, warranting further investigation.

Acknowledgements This work was financed by the National Science Centre OPUS14 Grant no 2017/27/B/ST8/01601. The neutron experiment was realised in the Budapest Neutron Centre on PSD Neutron Diffractometer within the experimental number BRR_621. Tymon Warski thanks the Ministry of Education and Science of Poland for funding his PhD programme Grant no DWD/4/21/2020 – 70/003.

Funding This article is funded by Narodowe Centrum Nauki, OPUS14 Grant no 2017/27/B/ST8/01601, Lukasz Hawelek, Ministerstwo Edukacji i Nauki, DWD/4/21/2020 – 70/003., Tymon Warski.

Data availability The authors declare that the data supporting the findings of this study are available within the paper. The authors are available for further clarifications.

Declarations

Conflict of interest The data presented in this study are available on request from the authors. The authors declare no conflict of interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Ethical approval The article follows the guidelines of the Committee on Publication Ethics (COPE) and involves no studies on human or animal subjects.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

1. Silveyra JM, Xu P, Keylin V, DeGeorge V, Leary A, McHenry ME. Amorphous and nanocomposite materials for energy-efficient electric motors. *J Electron Mater.* 2015;45:219–25. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3968-1>.
2. Kolano R, Kolano-Burian A, Polak M, Szyrowski J. Application of rapidly quenched soft magnetic materials in energy-saving electric equipment. *IEEE Trans Magn.* 2014;50:1–4. <https://doi.org/10.1109/tmag.2013.2283918>.
3. Theisen E. Development of new amorphous and nanocrystalline magnetic materials for use in energy-efficient devices. *MRS Adv.* 2017;2:3409–14. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.552>.
4. Silveyra JM, Ferrara E, Huber DL, Monson TC. Soft magnetic materials for a sustainable and electrified world. *Science.* 2018. <https://doi.org/10.1126/science.aao0195>.
5. Lashgari HR, Chu D, Xie S, Sun H, Ferry M, Li S. Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: a review study. *J Non-Cryst Solids.* 2014;391:61–82. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.010>.
6. Pavlík G, Sovák P, Konč M, Szumiata T, Brzózka K, Górka B. Magnetostriction and other properties of alloys. *J Magn Mater.* 2006;304:e681–3. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.02.169>.
7. Aronhime N, DeGeorge V, Keylin V, Ohodnicki P, McHenry ME. The effects of Strain-Annealing on tuning permeability and lowering losses in FE-NI-based metal amorphous nanocomposites. *JOM.* 2017;69:2164–70. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2480-x>.
8. Hawelek L, Warski T, Włodarczyk P, Polak M, Zackiewicz P, Maziarz W, et al. The structure and magnetic properties of rapidly quenched FE72Ni8Nb4Si2B14 alloy. *Materials.* 2020;14:5. <https://doi.org/10.3390/ma14010005>.
9. Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J Appl Phys.* 1988;64:6044–6. <https://doi.org/10.1063/1.342149>.
10. Suzuki K, Parsons R, Zang B, Onodera K, Kishimoto H, Shoji T, et al. Nano-crystallization of amorphous alloys by ultra-rapid annealing: an effective approach to magnetic softening. *J Alloy Compd.* 2017;735:613–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.110>.

11. Moulin J, Kaviraj B, Oubensaid EH, Alves F, Deshpande UP, Gupta A, et al. Influence of oxygen contamination on magnetic properties of amorphous and nanocrystallized FECUSINBB thin films diffusion and defect data, solid state data. Part B, Solid State Phenomena. 2009;152–153:3–6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.152-153.3>.
12. Mariano NA, Souza CAC, May JE, Kuri SE. Influence of Nb content on the corrosion resistance and saturation magnetic density of FeCuNbSiB alloys. Mater Sci Eng, A. 2003;354:1–5. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(02\)00032-1](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(02)00032-1).
13. Li L-J, Wang Z, Han Y. Effect of Mo addition on high-temperature soft magnetic properties for air annealed FeCo-based nanocrystalline alloys. Mater Lett. 2016;185:235–8. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.146>.
14. Šitek J, Sedláčková K, Seberfni M. Atmospheric corrosion of different Fe-based alloys in nanocrystalline state. Czech J Phys. 2005;55:883–91. <https://doi.org/10.1007/s10582-005-0090-2>.
15. Beltrami LVR, Kunst SR, Birriel EJ, Malfatti CDF. Magnetoelastic biosensors: corrosion protection of an FeNiMoB alloy from alkoxide precursors. Thin Solid Films. 2017;624:83–94. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.026>.
16. Souza CAC, Ribeiro DV, Kiminami CS. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: an overview. J Non-Cryst Solids. 2016;442:56–66. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009>.
17. Sunbul SE, Akyol S, Onal S, Ozturk S, Sozeri H, Icin K. Effect of Co, Cu, and Mo alloying metals on electrochemical and magnetic properties of Fe-B alloy. J Alloy Compd. 2023;947: 169652. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169652>.
18. Silveyra JM, Illeková E. Effects of air annealing on Fe–Si–B–M–Cu (M=Nb, Mo) alloys. J Alloy Compd. 2014;610:180–3. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.147>.
19. Warski T, Włodarczyk P, Polak M, Zackiewicz P, Radon A, Wojcik A, et al. Influence of CU content on structure and magnetic properties in FE86-XCUXB14 alloys. Materials. 2020;13:1451. <https://doi.org/10.3390/ma13061451>.
20. Hawelek L, Warski T, Włodarczyk P, Polak M, Zackiewicz P, Radon A, et al. Effect of co substitution on crystallization and magnetic behavior of FE85.45–XCOCU0.55B14 metallic glass. Materials. 2020;13:919. <https://doi.org/10.3390/ma13040919>.
21. Kong LH, Gao YL, Song TT, Wang G, Zhai QJ. Non-isothermal crystallization kinetics of FeZrB amorphous alloy. Thermochim Acta. 2011;522:166–72. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.013>.
22. Hawelek L, Włodarczyk P, Polak M, Zackiewicz P, Warski T, Wojcik A, et al. Influence of substitution on structure and magnetic properties of rapidly quenched FE86B14 alloy. Acta Physica Polonica A. 2020;137:811–4. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.137.811>.
23. Liang XB, Kulik T, Ferenc J, Erenc-Sedziak T, Xu BS, Grabias A, et al. Mössbauer study on amorphous and nanocrystalline (Fe_{1-x}Cox)₈₆Hf₇B₆Cu₁ alloys. Mater Charact. 2006;58:143–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.04.011>.
24. Conde CF, Borrego JM, Blázquez JS, Conde A, Švec P, Janičkovič D. Magnetic and structural characterization of Mo-Hitperm alloys with different Fe/Co ratio. J Alloy Compd. 2010;509:1994–2000. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.113>.
25. Radoń A, Babilas R, Włodarczyk P, Zackiewicz P, Łukowiec D, Polak M, et al. Influence of copper addition and heat treatment parameters on nanocrystallization process of Fe-Co-Mo-B-Si amorphous ribbons with high saturation magnetization about 1.6 T. J Magn Magn Mater. 2019;496:165951. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165951>.
26. Babilas R, Mariola K-G, Burian A, Temleitner L. A short-range ordering in soft magnetic Fe-based metallic glasses studied by Mössbauer spectroscopy and Reverse Monte Carlo method. J Magn Magn Mater. 2015;406:171–8. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.068>.
27. Maklakov SS, Maklakov SA, Ryzhikov IA, Amelichev VA, Pokholok KV, Lagarkov AN. Mössbauer study of disordering in thin sputtered FeCo–SiO₂ and FeCo films. J Alloy Compd. 2012;536:33–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.022>.
28. Bitoh T, Makino A, Inoue A, Masumoto T. Random anisotropy model for nanocrystalline soft magnetic alloys with grain-size distribution. Mater Trans. 2003;44:2011–9. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2011>.
29. Stoica M, Kumar S, Roth S, Ram S, Eckert J, Vaughan G, et al. Crystallization kinetics and magnetic properties of Fe₆₆Nb₄B₃₀ bulk metallic glass. J Alloy Compd. 2008;483:632–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.150>.
30. Xue L, Liu H, Dou L, Yang W, Chang C, Inoue A, et al. Soft magnetic properties and microstructure of Fe₈₄–Nb₂B₁₄Cu nanocrystalline alloys. Mater Des (1980–2015). 2013;56:227–31. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.008>.
31. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. IEEE Trans Magn. 1990;26:1397–402. <https://doi.org/10.1109/20.104389>.
32. Hoque SM, Hakim MA, Dhar U, Saha DK, Nordblad P, Paul DP. Detailed study of ultra-soft magnetic properties of Fe₇₄Cu_{0.8}Nb_{2.7}Si_{15.5}B₇. Philos Mag J Theor Exp Appl Phys. 2011;91:2117–39. <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.548835>.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Authors and Affiliations

Lukasz Hawelek¹  · Przemyslaw Zackiewicz¹ · Mariola Kadziolka-Gawel² · Anna Wojcik³ · Wojciech Maziarz⁴ · Robert Chulist³ · Margit Fábrián⁵ · Tymon Warski^{6,1}

✉ Lukasz Hawelek
lukasz.hawelek@imn.lukasiewicz.gov.pl

¹ Lukasiewicz Research Network - Institute of Non-Ferrous Metals, Sowinskiego 5 St., 44-100 Gliwice, Poland

² A. Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1 St., 41-500 Chorzow, Poland

³ AGH University of Krakow, Mickiewicza 30 St., 30-059 Krakow, Poland

⁴ Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Sciences, Reymonta 25 St., 30-059 Krakow, Poland

⁵ Centre for Energy Research, Konkoly Thege 29-33 St., Budapest 1121, Hungary

⁶ Silesian University of Technology, Akademicka 2a St., 44-100 Gliwice, Poland



OPEN Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy

L. Hawelek^{1✉}, T. Warski^{1,2}, P. Zackiewicz¹, J. Hudecki³ & A. Kolano-Burian¹

This work aims to investigate the isothermal crystallization behaviour, crystal structure and magnetic properties evolution of long-term (up to 300 h) low temperature (210 and 260 °C) vacuum- and air-annealed $\text{Fe}_{80.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy. Before the α -Fe(Co) phase crystallization, the primary relaxation process has been identified at a temperature range up to 340 °C. The relaxation process performed under 210 °C for 300 h did not initiate the crystallization process. However, the topological and compositional short-range rearrangements improved magnetic properties remarkably. Annealing 150 h at 260 °C helps to deliver enough energy to stabilize the glassy state and initiate the crystallization process fully. Structural and magnetic properties evolution of 150 h annealing at 260 °C corresponds to the evolution presented during isochronal 20 min annealing at 310 °C. Magnetic properties $B_s = 1.75\text{--}1.79\text{ T}$, $H_c < 20\text{ A/m}$ and $P_{10/50}$ are similar to those for 20 min of annealing at 310 °C. Comparison of core power losses from up to 400 kHz frequency dependences of long-term low temperature annealed alloy with 20 min classical annealing at 310 °C shown that presented here long-term annealing is energetically insufficient to bring the glassy state system into the same low level of core power losses efficiency.

There are many possibilities of improving soft magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe-based alloys^{1–3}. Their magnetic properties are tuned by variation of the chemical composition and diverse methods of annealing process of previously obtained metallic glasses⁴. One of the very interesting Fe-based alloys groups is Co-substituted high saturation induction (B_s) nanocrystalline alloy systems⁵. For all of these alloys, two aspects are mainly taken into account: total magnetic moment per unit volume (high Fe content and Co addition to increasing the magnetic exchange interaction) and thermal stability linked with proper nanocrystallization evolution (proper Cu content)^{6–9}. From the application point of view, high B_s alloys are influenced by properties of a low amorphous forming ability and relatively poor high-frequency magnetic softness (at 100 kHz and higher) that is highly desired. Lastly, many improvements in magnetic performances have been achieved by the rapid annealing process (with the heating rate of up to 1000 K/s, while standard annealing is conducted with the heating rate of 10 K/min with subsequent isothermal annealing in tenths of minutes). It has been found as an effective strategy for reducing coercivity (H_c) and core power losses (P_s) in the high- B_s alloys^{10–12}. However, some Fe-based alloys have achieved optimal magnetic performance at the early stage of the crystallization process¹³, where initial α -Fe nanoclusters start to form. From this point of view, it may be concluded that some Fe-based soft magnetic materials have the best magnetic performance in the so-called relaxed state with short-ordered clusters. The question of when the glass relaxation is interrupted by crystallization and how magnetic properties evaluate is to be discussed.

According to T. Egami classification of metallic glass relaxation phenomena and description of the short-range ordering, there are two main relaxation groups. The first group shows irreversible relaxation behaviour that comprises changes in the volume, diffusivity and/or viscosity. Egami pointed out that this group of phenomena

¹Lukasiewicz Research Network—Institute of Non-Ferrous Metals, 5 Sowinskiego St., 44-100 Gliwice, Poland. ²Faculty of Mechanical Engineering, PhD School, Silesian University of Technology, Akademicka 2a St, 44-100 Gliwice, Poland. ³Laryngology Department, School of Medicine in Katowice, Medical University of Silesia, Katowice, 20-24 Francuska, 40-027 Katowice, Poland. ✉email: lukasz.hawelek@imn.lukasiewicz.gov.pl

causes changes in topological short-range order. Saturation of the change characterizes the second group of relaxation phenomena after prolonged annealing. This saturated state is called the pseudo-equilibrium state since it is only metastable against crystallization¹⁴. T. Egami also showed it for Fe₂₇Ni₅₃P₁₄B₆ alloy for which the presence of compositional short-range ordering during relaxation and short-range diffusion starts to take place above 100 °C and then relaxes into equilibrium, very slowly at low temperatures, and more rapidly at higher temperatures. The reversibility of the Curie temperature (T_c) change in the temperature range of 250–300 °C has been shown during cyclic alloy annealing¹⁵. The changes in magnetic properties are closely related to the second group of relaxation phenomena.

The typical optimization procedure of the conventional vacuum-annealing process of Co containing Fe-Cu-B system was previously reported in¹⁶. In the present work, the long-term (up to 300 h) low temperature (210 and 260 °C) vacuum- and the air-annealing process is verified to determine the effects of the relaxation process on magnetic properties of high-Bs alloy Fe_{30.3}Co₂Cu_{0.7}B₁₄. The obtained results are also compared with optimally annealed alloy at 310 °C for 20 min. The annealing temperature was more than 30 °C below the α-Fe phase crystallization temperature onset (Tx1).

The dynamic mechanical analysis (DMA) and isothermal kinetics study have firstly been performed. Then the step-by-step long-term annealing process on toroidal cores wound from Fe_{30.3}Co₂Cu_{0.7}B₁₄ amorphous ribbons was optimized to find the evolution of magnetic parameters like magnetic saturation, coercivity, core power losses, maximum permeability and additionally the core power losses for frequencies up to 400 kHz. This long-term annealing approach is not currently in the leading group of soft magnetic materials researchers' interest however, it appears to be an interesting processing method.

Materials and methods

The amorphous alloy with nominal composition Fe_{30.3}Co₂Cu_{0.7}B₁₄ (at.%) in the form of ribbon with a thickness of approximately 21 μm and width of 5.6 mm were obtained via melt spinning technique on a 650 mm diameter Cu wheel in an air atmosphere (at 30 m/s wheel speed, casting at 1250–1260 °C). The primary alloys were produced from pure chemical elements (Fe(3 N), Co(3 N), Cu(4 N)) and FeB₁₈(2.5 N) alloy using induction furnace SecoWarwick VIM-LAB 50–60. For magnetic measurements, the amorphous ribbon was wound into a toroidal core with an inner diameter of about 20 mm and an outer diameter of about 30 mm. Then, the long-term annealing of the toroidal cores was isothermally performed over up to 300 h both in a vacuum furnace (5 × 10⁻³ mbar) and in the air at two different temperatures: 210 and 260 °C. The conventional vacuum annealing process took 20 min at 310 °C. Structural properties of annealed alloys were studied by the X-ray diffraction (XRD) method. XRD measurements were performed at room temperature using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer equipped with CuK_α radiation (λ = 1.5406 Å), K_β Ni filter and the D/teX Ultra high-speed silicon strip detector.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was utilized to verify the presence of primary, secondary relaxation and crystallization, storage modulus, and loss modulus variation versus temperature using Netzsch DMA242E Artemis. Deformation mode, frequency and heating rate were tensile, 1–10 Hz and 2 K/min, respectively.

The differential scanning calorimetry (DSC) was conducted using Netzsch DSC 214 Polyma to measure the crystallization peaks at a 2 K/min heating rate. The isothermal kinetics study of primary crystallization (α-Fe(Co)) has been performed by isothermal measurements at four different temperatures: 330, 340, 350 and 360 °C, where the crystallization process is evident on DSC signal. For temperatures 210 and 260 °C, this process is extremely extended in time, and process is explained only at higher temperatures.

To determine the coercivity and the magnetic saturation hysteresis loops were obtained up to 5000 A/m (defined here as B_s) at 50 Hz, and the Remacomp C-1200 magnetic measurement system (MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH) was used. Additionally, this system was used to find the maximum magnetic permeability value (μ_{max}). The values of core power losses (P_{10/50}) for all annealed samples were measured with a magnetic induction B = 1 T and frequency f = 50 Hz. Therefore, for samples annealed at optimum conditions, the core power losses (P_s) were measured under the frequency range of 50 Hz–400 kHz and magnetic induction range of 0.1–0.5 T.

Results and discussion

The isothermal crystallization DSC signals of the kinetics of amorphous ribbon at four different annealing temperatures are shown in Fig. 1a. The single exothermic peaks follow a particular incubation period that decreases with the increase in the annealing temperature from 330 to 360 °C. It is usually explained by the higher mobility of atoms at a higher temperature that contributes to a critical fluctuation in concentration to order atoms in the long-range scale for a large scale crystallization process¹⁷. As a result, the crystallization volume fraction α is directly proportional to the fractional area of the heat flow peak. Based on this calculation, the progression of the crystalline volume fraction versus the annealing time has been presented in Fig. 1b. The curves show the typical sigmoidal shape with their interpretation within the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami-Evans (KJMAE) model by two parameters: k—crystallization rate constant and n—Avrami exponent (average index describing the mechanism of crystallization). Both parameters were calculated using the equation¹⁸:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-k(t)^n], \quad (1)$$

where: α—degree of crystallization, k—crystallization rate constant, n—Avrami exponent, t—time.

This equation can be rewritten as:

$$\ln(-\ln[1 - \alpha(t)]) = \ln(k) + n \ln(t). \quad (2)$$

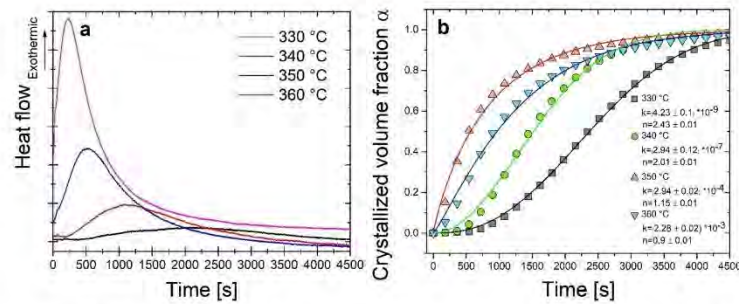


Figure 1. Isothermal kinetics results: (a) heat flows; (b) Avrami plot with calculated kinetic parameters n and k .

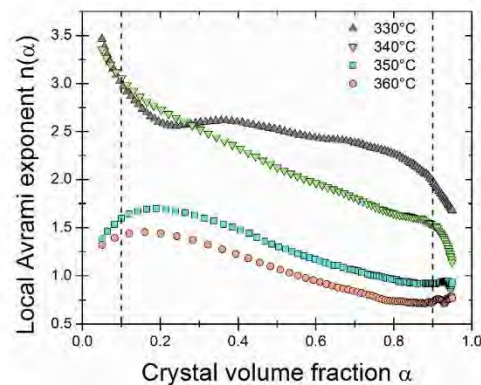


Figure 2. Local Avrami exponents in the function of the crystallized fraction.

A decrease of the Avrami exponent n value from 2.43 to 0.9 and an increase in the k value from 4.23×10^{-9} to $2.28 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with an increase in isothermal annealing temperature were observed. Similar results have already been observed by V.I. Tkatch et al. for the α -Fe phase crystallization in $\text{Fe}_{65}\text{B}_{15}$ amorphous alloy¹⁹. The value of $2.5 > n > 1.5$ at lower temperatures (330 and 340 °C) indicates a growth of crystallites with a decreasing nucleation rate. For temperatures of 350 and 360 °C, the value of $n < 1.5$ means only diffusion-controlled pre-existing nuclei growth²⁰. It may be related to the too intensive growth of crystallites and the rapid blocking of the possibility of forming new nucleation place from the amorphous matrix. The k value is related to the rate of crystallization. Therefore its higher value at higher temperatures means a fast process of crystallization caused by the introduction of a higher energy into the system¹⁸. Because nucleation and growth change over time, the local Avrami exponent was calculated according to the formula²¹:

$$n(\alpha) = \frac{\partial \ln(-\ln[1 - \alpha])}{\partial \ln(t)}. \quad (3)$$

The local Avrami exponent n depending on the crystallized fraction is shown in Fig. 2. The values of the local Avrami exponent coincide with the Avrami exponent calculated earlier. In the analyzed range (0.1–0.9 α) for temperature 350 and 360 °C, an initial increase (for $\alpha < 0.2$) of the n can be noticed, followed by a slight decrease of this value along with further crystallization process. It means that at the beginning of the crystallization process, additional nuclei could be formed in the material, and then only the existing ones grow. For the temperatures of 330 and 340 °C, a high value of $n > 3$ can be noticed in the initial stage of crystallization, which is related to crystallite growth with an increasing nucleation rate. In the isothermally annealed material at 340 °C, there was an almost linear decrease in the n value with the crystallization progress due to the slower appearance of new nuclei from the amorphous phase. However, for the ribbon annealed at 330 °C, the n value stabilized at 2.5, which means growth with a constant nucleation rate. For both temperatures, a sudden drop in the value of n was observed at the final stage of crystallization. T. Paul et al. observed a similar behaviour of

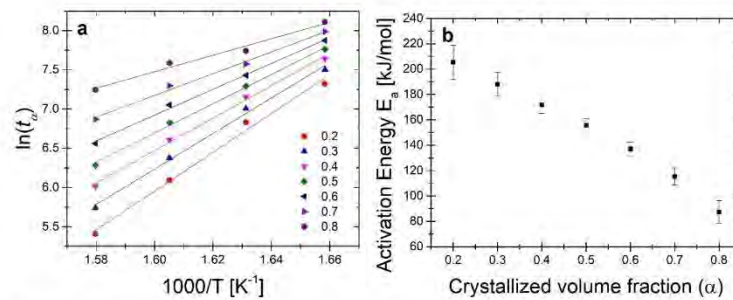


Figure 3. (a) Isothermal kinetics results: Arrhenius plots for activation energy determination; (b) local activation energy from crystallized volume fraction dependence.

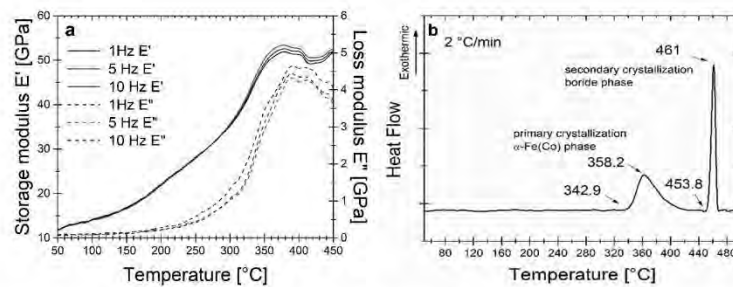


Figure 4. (a) DMA results of storage modulus E' and loss modulus E'' at the heating rate $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (b) DSC signal at the heating rate of $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

changes in the n exponent with an increase in the crystalline fraction for the primary isochronal crystallization of $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{13}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{13}\text{B}_6$ amorphous alloys²⁰.

To better understand the α -Fe(Co) phase crystallization process, the local crystallization energy ($E_a(\alpha)$) was calculated using the Arrhenius equation²².

$$t(\alpha) = t_0 \exp \left[\frac{E_a(\alpha)}{RT} \right], \quad (4)$$

where $t(\alpha)$ is the isothermal annealing time at the crystalline volume fraction α , t_0 is a time constant, R is the gas constant, and T is the isothermal annealing temperature. $E_a(\alpha)$ were obtained from the slope of the linear fitting plots of $\ln[t(\alpha)]$ versus $1000/T$ for 0.2 – 0.8 α presented in Fig. 3a. Figure 3b shows the activation energy E_a as a function of the crystallized volume fraction α . An almost linear decrease in the E_a value from 205.3 to 87.5 kJ mol^{-1} can be seen with the progress of crystallization. This behaviour should be explained by reducing the energy barrier needed for the crystallization process to take place along with the progress of this process. Similar relationships were observed for $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{15}\text{P}_9\text{B}_4\text{C}_7$ amorphous ribbons with E_a changing from 412 to 383 kJ mol^{-1} ²². It is worth noting that the material tested is characterized by over 2 times lower E_a and a much greater change in its value during the crystallization process.

Dynamic mechanical analysis was used to verify the presence of relaxation processes in the glassy state during annealing. There is a well-known problem of finding the glass transition temperature (T_g) in Fe-based amorphous ribbons in the heat flow signal. It is usually unidentified because of the very weak effect, and materials crystallize almost immediately after the glass transition is passed¹³. There is only very limited number of ferromagnetic glassy alloys with a wide supercooled liquid region²⁴. Figure 4a shows the temperature dependence of the storage modulus E' and loss modulus E'' . For temperatures below $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, the ribbon is slightly stress relieved with increasing value of E' with the minor change of E'' . However, this relieving is almost independent of frequency change and does not possess the typical behaviour of secondary relaxation. At a temperature from 250 to $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ the substantial increase of both E' and E'' takes place what is usually explained by the large scale atoms displacement (named as α -relaxation) with subsequent crystallization process of α -Fe(Co) phase, that is proved by DSC results presented in Fig. 4b. The onset temperature of α -Fe(Co) phase crystallization exists at $343\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finally, brittleness increases during the crystallization process until the sample breaks. Amorphous materials are generally

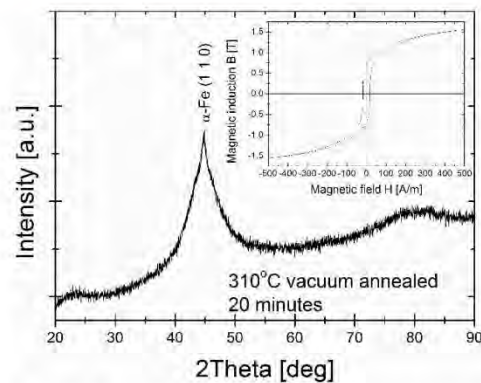


Figure 5. X-ray diffraction pattern and B-H hysteresis loop as the figure inset of conventionally vacuum annealed sample at 310 °C for 20 min.

isotropic and homogenous on a macroscale. However, going into microscale, many heterogeneities occur that is usually detected by diversity in density. Such a non-equilibrium state is compositionally short-range ordered while annealing by Cu-clustering^{25,26} before the crystallization process leading to an increase in the local concentration of Fe in the vicinity of these clusters and the formation of bcc-Fe crystals. Previously presented study for Si-content²⁹ alloys showed that storage modulus E' in the amorphous state before α -relaxation and crystallization process is much higher $E' = 40\text{--}50$ GPa in the wide range of temperature than for Si-free alloy presented here and increase with Si content up to 120 GPa²⁶. Co for Fe substitution substantially changes the mechanical properties, including hardness and elastic modulus, which also decreases the storage modulus E' of the studied material.

The optimal, from a magnetic point of view (the least lossy magnetic state with minimum value of $P_{10/50}$), the 20 min isothermal annealing process has been found at 310 °C. The crystal structure study performed via the XRD method proved the presence of an early-stage crystallization process (Fig. 5). In this work, the B(H) hysteresis loops (Fig. 6) and resulting therefrom saturation induction B_s (Fig. 7), coercivity H_c (Fig. 8) and core power losses $P_{10/50}$ (Fig. 9) of $\text{Fe}_{30.3}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ alloy long-term up to 300 h vacuum- and air-annealed at two different temperatures 210 and 260 °C are presented. It can be seen that the as-quenched alloy is on the initial B_s level of 1.5–1.6 T. B_s values for both temperatures and air- and vacuum-annealing substantially increase with annealing time (t_a) up to first B_s maximum state, then fluctuate. The air-annealing process at both temperatures allows to obtain higher B_s values. However, because of the surface oxidation process, the annealing process seems to be slightly delayed compared to vacuum annealing. First $B_s = 1.77$ T maximum state for air-annealed alloy at 260 °C exists after $t_a = 5$ h, while the second $B_s = 1.79$ T after 40 h. For vacuum-annealed alloy, the $B_s(t_a)$ dependence is much more flat after 2 h of annealing and fluctuates later around 1.75 T. For alloy annealed at 210 °C, B_s increases during the first 20 h of air- (up to 1.75 T) and vacuum-process (up to 1.72 T). After 20 h of annealing up to 300 h, the B_s value stabilizes around 1.74 T in an air and around 1.71 T in a vacuum.

Going into more profound insight into $H_c(t_a)$ and $P_{10/50}(t_a)$ (Figs. 8, 9) dependences it can be seen the relatively wide t_a range (2–30 h) plateau of low H_c and $P_{10/50}$ values for air- and vacuum-annealed alloy at 260 °C with a minimum value of $P_{10/50} = 0.34$ W/kg after 5 h annealing in vacuum, and after 30 h annealing in air. Coercivity value fluctuates in the plateau region on the level 20–21 A/m. For more extended heat treatment, the substantial increase of H_c and $P_{10/50}$ values take place. However, for air-annealed alloy, this increase is delayed in time. For annealing at 210 °C, $H_c(t_a)$ and $P_{10/50}(t_a)$ dependences show the relatively fast stabilization of both values on coercivity levels at about 23–24 A/m and core power losses at 0.43–0.45 W/kg. Such values are higher than those obtained for alloy annealed at 260 °C. For minimum values of core power losses obtained at 260 °C after 5 h in a vacuum and 30 h in the air, the heat treatment process has been repeated as one-step isothermal annealing for 5 h in a vacuum and 30 h in the air. Results are marked on pictures by full symbols. H_c and $P_{10/50}$ are on the same level of value, and only B_s for the vacuum-annealed alloy is 0.05 T lower than for the multi-step annealing process.

The comprehensive studies of long-term annealing influence on maximum permeability findings correlate with magnetic induction at frequency 50 Hz. Figure 10 shows maximum magnetic permeability μ_{\max} from annealing time, while Fig. 11 the magnetic induction B at μ_{\max} from annealing time dependence. As it is clearly shown in Fig. 10 the initial value of μ_{\max} for cores before annealing is between 17,000–18,000. For both annealing temperatures, μ_{\max} value firstly decreases what suggests the initial quench-in stress relief. However, this decrease is two times greater for $T_a = 210$ °C. After the initial decrease of μ_{\max} related with stress relief for both alloys, air- and vacuum-annealed μ_{\max} successively increases during 300 h of annealing up to μ_{\max} close to 14,000. Some values' fluctuation can also be observed. For $T_a = 260$ °C after initial stress relief in the first step of annealing, there is a substantial increase for vacuum-annealed sample after 5 h up to 20,000, then μ_{\max} slowly decreases with t_a during the next 25 h of annealing followed by a significant drop in μ_{\max} dependence with annealing time up to $\mu_{\max} = 2000$ for 150 h of annealing. For the air-annealing process, the $\mu_{\max}(t_a)$ dependence there is local maximum

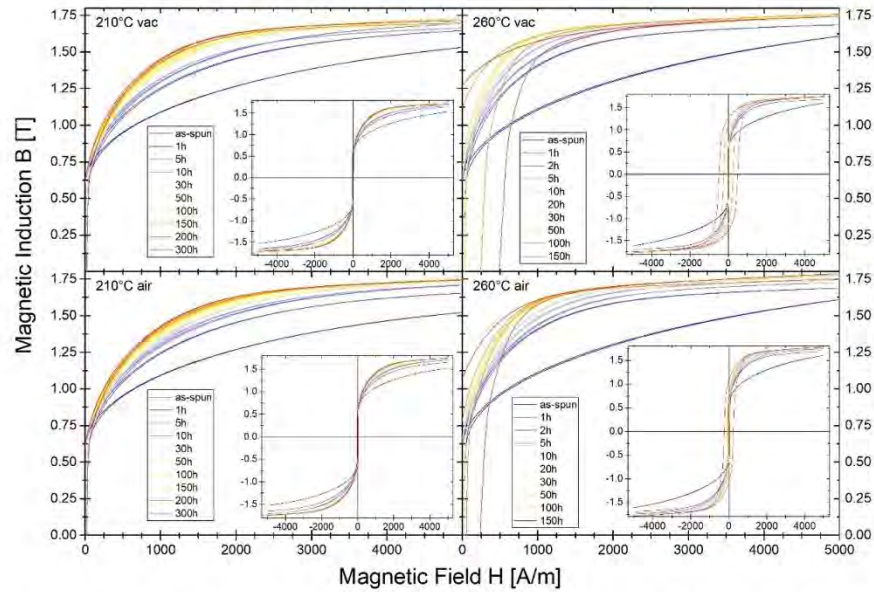


Figure 6. Evolution of hysteresis loops $B(H)$ for vacuum and air annealed materials at 210 °C and 260 °C in different processing time.

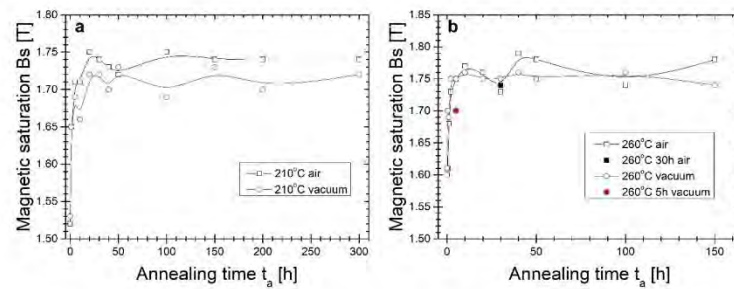


Figure 7. Magnetic saturation on the annealing time of the isothermal process at (a) 210 °C and (b) 260 °C.

$\mu_{\max} = 18,000$ after 5 h of annealing and a global maximum of $\mu_{\max} = 22,000$ after 40 h of annealing. For t_a from 50 to 150 h, a significant drop in μ_{\max} is seen, similarly to vacuum-annealed alloy. Soft magnetic properties strongly deteriorate in this annealing period. The one-step annealing process performed for 5 and 30 h in vacuum and air respectively proves that surface oxidation limits the formation of soft magnetic properties in the one-step air-annealing process.

In Fig. 11 the magnetic induction value at μ_{\max} ($B(\mu_{\max})$) from annealing time dependences are presented. Both annealing processes performed at lower temperature maximum magnetic permeability measured at 50 Hz are measured for magnetic induction range of 0.4–0.6 T. It is positively assessed that maximum of magnetic permeability shifts to a lower B value. For $T_a = 260$ °C for the same annealing period up to 50 h where high μ_{\max} exists in Fig. 10 the magnetic induction varies from 0.4 to 0.55 T. However, the minimum value exists for annealing time with the highest μ_{\max} value. For annealing time 100 and 150 h, the magnetic induction at the maximum permeability value is closer to the saturation induction up to 1.2 T for vacuum-annealed for 150 h.

All magnetic parameters mentioned above have been measured for frequency $f = 50$ Hz. From the application point of view, especially for high-Bs alloys studied in this work, the crucial is knowledge of magnetic parameters in the frequency range up to middle and high frequencies. Thus additional measurements have been performed

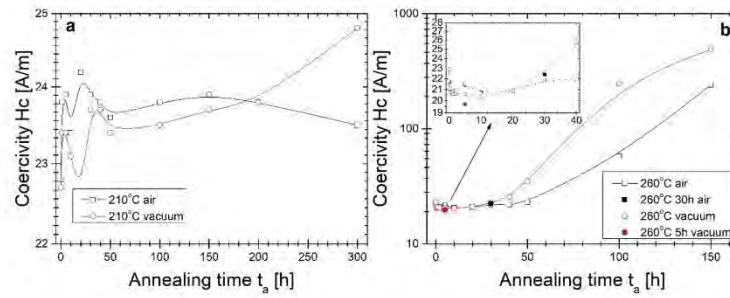


Figure 8. Coercivity on the annealing time of the isothermal process at (a) 210 °C and (b) 260 °C.

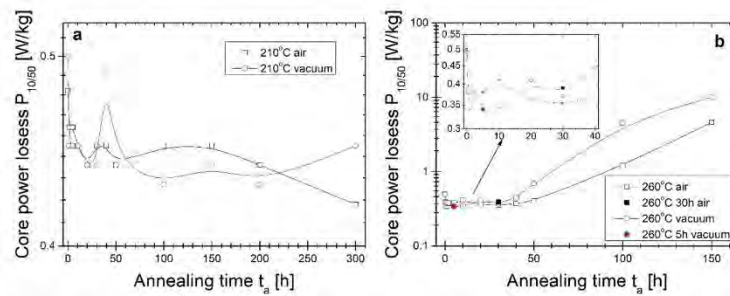


Figure 9. Core power losses $P_{10/50}$ on annealing time of isothermal annealing process at (a) 210 °C and (b) 260 °C.

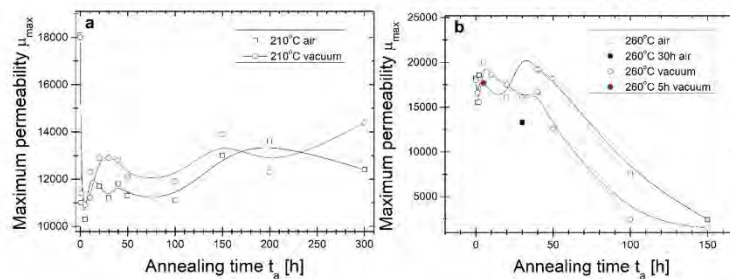


Figure 10. Maximum magnetic permeability on the annealing time of the isothermal process at (a) 210 °C and (b) 260 °C.

at two selected states of annealing: final state after 300 h of annealing at 210 °C (presented in Fig. 12a) and in the least lossy state at 260 °C determined from Fig. 9 (e.g. after 5 h of vacuum annealing and 30 h of air-annealing) (presented in Fig. 12b). From the figures inspection, it can be noticed that there are almost no differences between the air- and vacuum-annealing. Because of log-log scales, the direct visual comparison between both temperatures is complex. In Table 1 the core power losses of the vacuum-annealed alloy at 210 and 260 °C studied in this work are compared with annealed alloy at 310 °C for 20 min. This comparison shows that the minor lossy state comes from 20 min of annealing at 310 °C. The optimal annealing at 260 °C gives almost two times higher lossy material in the frequency range from 100 to 400 kHz, and also in lower frequency range lower temperature

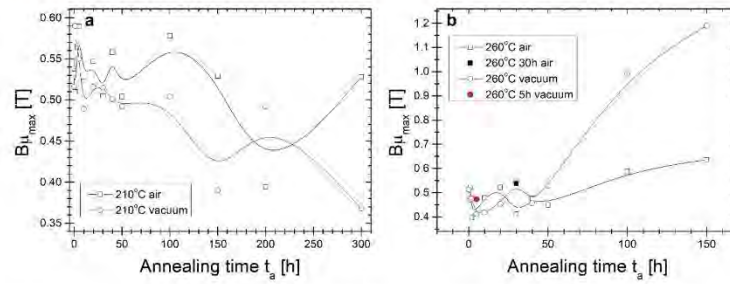


Figure 11. $B_{\mu_{max}}$ on the annealing time of the isothermal process at (a) 210 °C and (b) 260 °C.

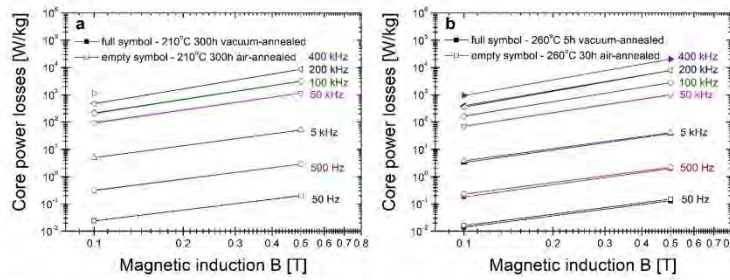


Figure 12. Core power losses in the function of magnetic induction for annealed metallic ribbons at (a) 210 °C and (b) 260 °C.

Frequency	P_s [W/kg] 210 °C/300 h	P_s [W/kg] 260 °C/5 h	P_s [W/kg] 310 °C/20 min
50 Hz	0.024	0.014	0.011
500 Hz	0.32	0.18	0.13
5 kHz	5	3.3	2.1
50 kHz	92	70	38
100 kHz	207	168	82
200 kHz	477	394	200
400 kHz	1124	941	534

Table 1. Comparison of core power losses measured at $B=0.1$ T in the frequency range from 50 Hz to 400 kHz.

of annealing gives higher lossy material. For $T_a = 210$ °C, the P_s values are even higher. However, the difference between P_s values for 210 and 260 °C is not very substantial.

To verify the crystal structure state for both annealing temperatures the XRD measurements have been performed at final states of multi-step annealing (after 300 h at 210 °C, after 150 h at 260 °C) and also for optimally one-step annealed (after 5 h of vacuum-annealing at 260 °C, after 30 h of air-annealing at 260 °C) alloy. From the inspection of XRD patterns gathered in Fig. 13a the final state of the crystal structure annealed at 210 °C (after 300 h) exists still in the amorphous state, and only diffused amorphous diffraction halos are seen. Similarly, for optimally annealed at 260 °C alloys (Fig. 13b), the diffraction patterns prove the amorphousness of the materials within the method accuracy. The XRD patterns (Fig. 13b) of 150 h air- and vacuum-annealed alloys at 260 °C prove the presence of well-crystallized the α -Fe(Co) phase with a small contribution of the amorphous matrix as a residual diffused diffraction halos.

From the correlation of magnetic properties and crystal structure changes during long-term low-temperature annealing, it has to be noticed that the first process of isothermal annealing at 210 and 260 °C is related with

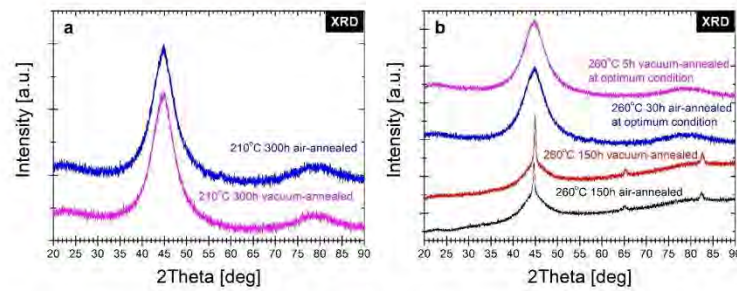


Figure 13. X-ray diffraction patterns of annealed ribbons at (a) 210 °C and (b) 260 °C.

quenched-in stress relief that is related to a substantial initial increase of B_s with simultaneous decrease of $P_{10/50}$ and μ_{max} . From the magnetic point of view, eliminating internal quenched-in stresses can improve the mobility of the Bloch wall of the magnetic domain²⁷, and the magnetic anisotropy starts to fluctuate during the change of the topological short-range order²⁸. From the point of view of the crystal structure, ageing in metastable quenched metallic glasses induces a lower enthalpy, a smaller volume, a more stable glassy state, and changes the topological short-range order, which is characteristic for the glass structure^{29,30}. During 300 h isothermal annealing process at 210 °C, the slight trend of magnetic parameters changes is seen as a decrease in core power losses, increased maximum permeability, and decreased magnetic induction for which its maximum occurs. XRD studies proved the presence of only a glassy state after 300 h of annealing. However, slow changes in magnetic properties mentioned above suggest changes in compositional short-range order. Some of the previous studies have shown that the relaxation process of FeNiSiB systems can be divided into two stages: the first—metalloid atoms movement, the second—diffusion of the constituent atoms³¹. According to the Fe-Co-Cu-B system study with relatively high B = 15% content and the highest mobility of its atom in the system, its migration plays a crucial role in the first step of glass relaxation, density equalization, volume minimization. Then the Cu clustering process was slightly reduced by less favourable Cu and Co mixing enthalpy (6.5 kJ/mol) than for Cu and Fe (13 kJ/mol)³². Additionally, the Co atom has a lower radius than the Fe atom and is more mobile during atomic rearrangement. Going into an interpretation of magnetic properties evolution during long-term annealing at 260 °C it is seen that after the first step quenched-in stress relief during the next 30 h of annealing, the glass relaxation in an amorphous state takes place. From 40 to 50 h of annealing, the substantial change of magnetic parameters is seen in $H_c(t_a)$, $P_{10/50}(t_a)$, $\mu_{max}(t_a)$ dependences. The soft magnetic character deteriorates. However, the B_s value remains on the level 1.75–1.77 T. According to the random anisotropy model (RAM) proposed by Herzer³³, the H_c is proportional to the fourth power of magneto-crystalline anisotropy and six power of mean grain size. Based on information from XRD measurements, in the final state, after 150 h of annealing, only α -Fe(Co) exists with the dominant content of the amorphous matrix. The compositional short-range ordering occurs during the annealing process, and atomic clusters are formed within the amorphous matrix. The coupling of these clusters leads to anisotropy. However, it should be noticed that air-annealing by the presence of oxidized coating formed during annealing leads to higher B_s values up to 1.79 T, and the surface oxidized alloy is more resistant to soft magnetic properties deterioration. Magnetic properties and crystal structure evolution investigated here during 150 h of annealing correspond approximately to the ones presented during isochronal 20 min of annealing at 310 °C. However, by directly comparing core power losses from frequency dependences, the long-term annealing is energetically insufficient to bring the glassy state system into the same low level of core power losses. To understand all the correlations between the structural details and magnetic behaviour a deeper insight into a local short-range atomic-scale order via in-situ temperature transmission electron microscopy and magnetic domain observations should be taken.

Conclusions

Isothermal kinetics of crystallization process, crystal structure and magnetic properties (B_s , H_c , $P_{10/50}$, μ_{max} and $B\mu_{max}$) evolution during long-term low-temperature annealing were investigated using DSC, DMA, XRD and magnetic measurements. As a result, the following conclusions are drawn:

- (1) The parameters of crystallization α -Fe(Co) phase kinetics for isothermal annealing have been determined. With a decrease in isothermal annealing temperature, the growth of crystallites occurs with a decreasing nucleation rate. The calculated activation energy of this crystallization process decreases almost linearly with crystallized volume fraction from 205.3 to 87.5 kJ/mol.
- (2) In temperature range from 250 to 380 °C a substantial increase of both E' and E'' takes place that is usually described by the large scale atoms displacement (named as α -relaxation) with subsequent crystallization process of α -Fe(Co) phase, DSC results prove that. Below 250 °C, the material is stress-relieved with increasing value of E' and the minor change of E'' .

(3) Magnetic properties and crystal structure evolution investigated here during 150 h of annealing at 260 °C correspond approximately to the ones presented during isochronal 20 min of annealing at 310 °C. Magnetic properties $B_s = 1.75\text{--}1.79$ T, $H_c < 20$ A/m, and $P_{10/50}$ are similar to those for optimum classical annealing.

(4) During 300 h isothermal annealing process at 210 °C, the slight trend of magnetic parameters' changes is seen as a decrease of core power losses, increased maximum permeability, and decreased magnetic induction for which its maximum occurs. The long-term annealing is energetically insufficient to bring the glassy state system into the same low level of core power losses efficiency as for 20 min annealing at 310 °C.

Data availability

The datasets used and/or analysed during the current study available from the corresponding author on reasonable request.

Received: 10 May 2022; Accepted: 7 December 2022

Published online: 10 December 2022

References

1. Yoshizawa, Y. A., Oguma, S. & Yamauchi, K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.* **64**(10), 6044–6046 (1988).
2. Suzuki, K., Makino, A., Inoue, A. & Masumoto, T. Soft magnetic properties of bcc Fe-MB-Cu (M = Ti, Nb or Ta) alloys with nanoscale grain size. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**(10A), L1729 (1991).
3. Willard, M. A. *et al.* Structure and magnetic properties of (Fe 0.5 Co 0.5) 88 Zr 7 B 4 Cu 1 nanocrystalline alloys. *J. Appl. Phys.* **84**(12), 6773–6777 (1998).
4. Masumoto, T. & Egami, T. Designing the composition and heat treatment of magnetic amorphous alloys. *Mater. Sci. Eng.* **48**(2), 147–165 (1981).
5. Shi, R. M., Wang, Z., & Duan, H. J. Effect of heat treatment on the microstructure and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe_{80.5-x}Co_xCu_{1.5}Si_{1.4}B_{1.4} alloys (x = 0, 2, 4, 10). *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **32**, 19110–19116 (2021).
6. Ohta, M., & Yoshizawa, Y. Improvement of soft magnetic properties in (Fe_{0.85}B_{0.15})_{100-x}Cu_x melt-spun alloys. *Mater. Trans.* **48**(9), 2378–2380 (2007).
7. Warski, T. *et al.* Influence of Cu content on structure and magnetic properties in Fe86-xCuxB14 alloys. *Materials* **13**(6), 1451 (2020).
8. Hawelek, L. *et al.* Influence of substitution on structure and magnetic properties of rapidly quenched Fe86B14 alloy. *Acta Phys. Pol. A* **137**(5), 811–814 (2020).
9. Ohta, M. & Yoshizawa, Y. Magnetic properties of nanocrystalline Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_{1.6}B_{16-x} alloys (x = 0–7). *Appl. Phys. Lett.* **91**(6), 062517 (2007).
10. Zhang, B. *et al.* Rapid annealing optimizing magnetic softness and thermal stability of Mn-substituted Fe-based nanocrystalline alloys. *Metals* **11**(1), 20 (2021).
11. Parsons, R. *et al.* Core loss of ultra-rapidly annealed Fe-rich nanocrystalline soft magnetic alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **476**, 142–148 (2019).
12. Jiang, L., Zhang, Y., Tong, X., Suzuki, T. & Makino, A. Unique influence of heating rate on the magnetic softness of Fe81.5Si0.5B4.5P11Cu0.5C2 nanocrystalline alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* **471**, 148–152 (2019).
13. Hawelek, L. *et al.* Influence of substitution on structure and magnetic properties of rapidly quenched Fe86B14 alloy. *Acta Phys. Pol. A* **137**, 811–814 (2020).
14. Egami, T. Magnetic amorphous alloys: Physics and technological applications. *Rep. Prog. Phys.* **47**(12), 1601 (1984).
15. Egami, T. Structural relaxation in amorphous alloys-compositional short range ordering. *Mater. Res. Bull.* **13**(6), 557–562 (1978).
16. Hawelek, L. *et al.* Effect of Co substitution on crystallization and magnetic behavior of Fe85.45-xCoxCu0.55B14 metallic glass. *Materials* **13**(4), 919 (2020).
17. Zhang, L. K., Chen, Z. H., Zheng, Q. & Chen, D. Isochronal and isothermal phase transformation of Cu45Zr45Ag7Al3 bulk metallic glass. *Phys. B* **411**, 149–153 (2013).
18. Opitek, B. *et al.* Analysis of the crystallization kinetics and thermal stability of the amorphous Mg72Zn24Ca4 alloy. *Materials* **14**(13), 3583 (2021).
19. Tkatch, V. I., Rassolov, S. G., Moiseeva, T. N. & Popov, V. V. Analytical description of isothermal primary crystallization kinetics of glasses: Fe85B15 amorphous alloy. *J. Non-Cryst. Solids* **351**(19–20), 1658–1664 (2005).
20. Paul, T., Loganathan, A., Agarwal, A. & Harimkar, S. P. Kinetics of isochronal crystallization in a Fe-based amorphous alloy. *J. Alloy Compd.* **753**, 679–687 (2018).
21. Mandal, S., Lee, D. E. & Park, T. Isothermal crystallization kinetics of (Cu 60 Zr 25 Ti 15) 99.3 Nb 0.7 bulk metallic glass. *Sci. Rep.* **10**(1), 1–10 (2020).
22. Xu, T., Jian, Z., Chang, F., Zhuo, L. & Zhang, T. Isothermal crystallization kinetics of Fe75Cr5P9B4C7 metallic glass with cost-effectiveness and desirable merits. *J. Therm. Anal. Calorim.* **133**(3), 1309–1315 (2018).
23. Gheiratmand, T. & Hosseini, H. M. Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: Investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, 19 magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements. *J. Magn. Magn. Mater.* **408**, 177–192 (2016).
24. Inoue, A. & Gook, J. S. Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region. *Mater. Trans. JIM* **36**(9), 1180–1183 (1995).
25. Pradeep, K. G., Herzer, G., Choi, P. & Raabe, D. Atom probe tomography study of ultrahigh nanocrystallization rates in FeSiNbCu soft magnetic amorphous alloys on rapid annealing. *Acta Mater.* **68**, 295–309 (2014).
26. Lashgari, H. R. *et al.* Thermal stability, dynamic mechanical analysis and nanoindentation behavior of FeSiB (Cu) amorphous alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **626**, 480–499 (2015).
27. Escobar, M. A., Yavari, A. R., Barrue, R. & Perron, J. C. On the optimization of soft-magnetic properties of metallic glasses by dynamic current annealing. *IEEE Trans. Magn.* **28**(4), 1911–1916 (1992).
28. Ri, M. C. *et al.* Serrated magnetic properties in metallic glass by thermal cycle. *Chin. Phys. B* **26**(6), 066101 (2017).
29. Komatsu, T., Matusita, K. & Yokota, R. Volume changes during the structural relaxation and crystallization in FeNi based metallic glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **69**(2–3), 347–359 (1985).
30. Nagel, C., Rätzke, K., Schmidtke, E., Faupel, F. & Ulfert, W. Positron-annihilation studies of free-volume changes in the bulk metallic glass Zr65Al7.5Ni10Cu17.5 during structural relaxation and at the glass transition. *Phys. Rev. B* **60**(13), 9212 (1999).
31. Miyazaki, T., Hisatake, K. & Takahashi, M. Magnetic relaxation in amorphous (Fe1-xNi_x)77Si10B13 alloys. *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**(8R), 1277 (1983).

32. Dębski, A., Dębski, R. & Gąsior, W. New features of Entall database: Comparison of experimental and model formation enthalpies. *Arch. Metall. Mater.* **59**(4), 1337–1343 (2014).
33. Herzer, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Trans. Magn.* **26**(5), 1397–1402 (1990).

Acknowledgements

This research was funded by the National Science Centre OPUS14 Grant no 2017/27/B/ST8/01601. Tymon Warski thanks the Ministry of Education and Science of Poland for funding his PhD programme Grant no DWD/4/21/2020 – 70/003.

Author contributions

L.H., T.W., P.Z., J.H., A.K.-B. designed, performed, evaluated, and discussed the experiments. L.H. and T.W. wrote the paper. All authors reviewed the manuscript and agreed to the final version.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to L.H.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2022



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcsEffect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytic properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloyTymon Warski^{a,b,*}, Jon Gutiérrez^c, Iñaki Orue^c, Przemysław Zackiewicz^{a,b}, Wojciech Łoński^d, Rafał Babilas^a, Aleksandra Kolano-Burian^b, Łukasz Hawelek^b^a Silesian University of Technology, Akademicka 2a St., 44-100, Gliwice, Poland^b Lukaszewicz Research Network - Institute of Non Ferrous Metals, Sowinskiego 5 St., 44 100, Gliwice, Poland^c University of the Basque Country (UPV/EHU), Leioa, 48940, Spain^d Lukaszewicz Research Network - Institute for Sustainable Technologies, K. Pułaskiego 6/10 St., 26 600, Radom, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Soft magnetic materials
Metallic glasses
Amorphous and nanocrystalline magnetic catalyst
Annealing process
Photo-Fenton-like processes

ABSTRACT

In this work, the effect of minor Cr addition on the thermal stability, crystallisation process, crystal structure, catalytic, magnetic and anti-corrosion properties of Fe_{86-x}Cr_xB₁₄ (x = 1, 3, 5) melt-spun metallic ribbons has been studied. The thermal analysis determined the characteristic crystallisation temperatures, thermal stability and average activation energy of the α-Fe phase crystallisation. To optimise the magnetic properties (magnetic induction Br, coercivity Hc, core power losses Ps), the amorphous ribbons in the form of wounded toroidal cores were subjected to 20 min of isothermal annealing (260–420 °C). The least lossy materials were obtained at 320 °C with Hc = 6.51–12.9 A/m, Ps(1T@50Hz) = 0.13–0.21 W/kg, Bs = 1.03–1.41T, μ' = 1889–2289 and characterised as nanocomposite where α-Fe nanocrystals are immersed in the amorphous matrix. Magnetic properties deteriorate due to successive Cr additions. However, the electrochemical studies confirmed the enhance effect of Cr on the anti-corrosion properties. Moreover, due to the relaxation process and the formation of a passivating layer, the anti-corrosion properties improved even more after the vacuum- and air-annealing process. Lastly, the materials exhibit catalytic properties in the photo-Fenton-like process of Methylene Blue degradation, achieving a dye reduction of 60–80 % after 60 min, enabling their dual-use as magnetic-catalytic materials.

1. Introduction

Highly inductive amorphous and nanocrystalline Fe-based materials are commonly used in power electronics, among others, in industrial transformers [1], stator cores [2] or induction devices [3]. Many applications are associated with high saturation induction Bs, low coercivity Hc and core power losses Ps of materials [4]. Recent research in the field of soft magnetic materials obtained by the melting method has revealed some particularly interesting new variations of Fe–B system such as (Fe₆₄Co₂₁B₁₅)₉₉Cu₁ [5], (Fe₃Ni)₈₁Nb₇B₁₂ [6], Fe_{82–84}B_{13–15}Si₁C_{1–2}Cu₁ [7] or (Fe_{0.8}Co_{0.2})₈₃Si₁B₁₆ [8]. The high concentration of Fe and the appropriate crystal structure influence the beneficial soft magnetic properties. However, the high Fe content is associated with one of the most critical application risks - corrosion resistance reduction [9,10]. The corrosion resistance reduction limits the production techniques and application possibilities. For this reason, many scientists and engineers optimise the

chemical composition of Fe-based metallic glasses to increase their anti-corrosion resistance while maintaining the soft magnetic properties of the material and the glass formation ability (GFA). Research shows that the addition of elements such as Cr [11], Nb [12,13], Ni [14,15], and Zr [16] or increasing the content of metalloids like Si, B or P [17,18] leads to the improvement of corrosion resistance, of which Cr gives the most promising results.

The positive effect of Cr on the anti-corrosion properties of iron-based metallic glasses has been studied many times [19–22]. The anti-corrosion properties of Cr are related to the high passivation capacity of the surface layer. Based on the research on the corrosive behaviour of Fe-based metallic glasses, it was observed that the minimum content of Cr required to form a stable protective layer differs depending on the chemical composition, but most often, it is lower than crystalline stainless steels [23]. Moreover, studies show that some bulk amorphous Fe–Cr alloys have better corrosion resistance in a specific

* Corresponding author. Silesian University of Technology, Akademicka 2a St., 44-100, Gliwice, Poland.

E-mail address: tymon.warski@imn.lukasiewicz.gov.pl (T. Warski).<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.112687>

Received 28 January 2025; Received in revised form 3 March 2025; Accepted 7 March 2025

Available online 8 March 2025

0022-3697/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

environment than commercially used materials with high corrosion resistance, such as 316 stainless steel [24] or Ti–6Al–4V alloy [25]. This enables the expansion of application possibilities of these materials, e.g. in structural health monitoring systems [26].

One of the significant drawbacks of adding Cr to Fe-based metallic glasses is the deterioration in thermal stability (defined as the difference in the temperature distance between the α -Fe and the boride phases crystallisation). A decrease in the temperature change between the first and second crystallisation with adding Cr was observed for the $\text{Fe}_{69-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_3\text{B}_{14}$ [19] and $\text{Fe}_{65-x}\text{Cr}_x\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ [20] alloys. However, Z.L. Long et al. reported an increase in thermal stability with the addition of Cr for Fe-based Si-content glasses $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\}_{100-x}\text{Cr}_x$ [21]. The slight difference between the crystallisation of the α -Fe and the boride phase temperatures makes it difficult to properly carry out the heat treatment processes, which significantly affects the magnetic properties optimisation. Adding Cr causes deterioration of the material's soft magnetic properties (such as saturation induction). It is related to the replacement of Fe (ferromagnetic element) with Cr (antiferromagnetic element), which is associated with a weaker coupling of the ferromagnetic exchange [27]. Antiferromagnetic interactions are induced by increasing the Cr content, which causes a reduction of crystalline cell parameters and, consequently, decreases the Fe–Fe interatomic distances (which is crucial, among others, for the Curie temperature) [28]. Moreover, according to the Slater-Pauling curve, when the average outer electron concentration of transition metals decreases (electron configuration Fe - $3d^64s^2$, Cr - $3d^54s^1$), the mean magnetic moment diminishes and thus the saturation induction also decreases [29,30]. However, a positive effect on reducing the coercivity value was observed with increased Cr content [31,32]. The scientific literature lacks information about the influence of Cr addition on the crystallisation processes and the magnetic and electrochemical properties of binary alloys such as Fe–B. Moreover, due to zero-electron metal ions, high chemical stability and an acceptable specific surface area, this group of materials can work great as catalysts for the degradation of organic pollutants. The excellent effectiveness of Fe-based metal ribbons on the degrading properties of dye contamination has been proven many times [33–37]. In addition, the unique soft magnetic properties also allow a simple way to recycle catalysts, significantly reducing operating costs [38]. However, the topic has not been completely exhausted, and there is a lack of more detailed information on non-commercially available materials from the Fe–B group and the influence of heat treatment on these properties.

In this work, the effect of the minor Cr for Fe substitution on the crystallisation process, magnetic, anti-corrosion and catalytic properties of $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) metallic ribbons obtained by the melt-spinning method was investigated. In order to determine the effect of the heat treatment temperature on the crystal structure and magnetic properties (saturation induction B_s , coercivity H_c , core power losses $P_{10/50}$, remanence B_r and complex magnetic permeability μ' , μ''), the amorphous ribbons wound into a toroidal core were subjected to isothermal vacuum-annealing process. Moreover, to determine the influence of oxidation on the discussed properties, the air-annealing process was carried out at the temperature corresponding to the lowest core power losses $P_{10/50}$ value. The as-spun, vacuum- and air-annealed samples were subjected to an electrochemical test. Finally, the catalytic properties of obtained materials in the photo-Fenton processes of methyl blue degradation were investigated.

2. Materials and methods

Ingot of $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ ($x = 1, 3, 5$) were prepared by melting of the chemical elements Fe (3 N), Cr (3 N) and binary compound FeB_{18} (2.5 N) using an induction furnace in an argon atmosphere (heating at 1400–1450 °C for 15 min, casting at 1260 °C). The alloys in the form of ribbons with 6–7 mm width and 20–24 μm thickness were obtained by a melt-spinning technique using 30 m/s Cu wheel speed and casting in the temperature range from 1250 to 1260 °C. In order to monitor the

crystallisation process, the calorimetric study was performed using differential scanning calorimetry (DSC) Netzsch DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) with a heating rate of 10–50 °C/min. The magnetostriction coefficients were determined by using strain gauges KOYWA KFL-02-120-C1-11 (Japan) and an electronic Wheatstone bridge working in a half-bridge configuration, including a passive gauge. The Curie temperature (T_C) was determined in a Vibrating Sample Magnetometer (VSM). To assess the effect of heat treatment on the crystal structure's magnetic and electrochemical properties a 20-min isothermal heat treatment process of toroidal cores was carried out in a temperature range of 260–420 °C in a vacuum furnace ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Moreover, an additional air-annealing process was conducted at the temperature corresponding to the lowest core power losses $P_{10/50}$ (core power losses measured under magnetic induction $B = 1\text{ T}$ and frequency $f = 50\text{ Hz}$) value (320 °C). Magnetic properties of toroidal cores were determined from $B(H)$ hysteresis loops recorded at room temperature using the Remacomp C-1200 magnetic measurement system (MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH, Köln, Germany). The magnetic properties, magnetic saturation (B_s), coercivity (H_c), and remanence (B_r) were obtained from hysteresis loops measured up to the saturation state. The core power loss was measured at $B = 1\text{ T}$ and frequency $f = 50\text{ Hz}$ ($P_{10/50}$). Additionally, for vacuum- and air-annealed samples at 320 °C, the complex magnetic permeability at room temperature and in the frequency range $f = 10^3$ – 10^8 Hz was measured using an Agilent 4294A impedance analyser (Agilent, Santa Clara, CA, USA).

The amorphousness of as-spun ribbons and crystal structure evolution of vacuum- and air-annealed materials have been verified by X-ray diffraction (XRD) method at room temperature using Rigaku MiniFlex 600 diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan) equipped with copper tube $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$). The electrochemical properties were investigated at room temperature in 3.5 % NaCl solution using an Autolab 302 N potentiostat (Metrohm AG, Herisau, Switzerland) controlled by the NOVA software (version 1.11). The measurements were performed in a cell with a water jacket equipped with a saturated calomel electrode (SCE), a platinum counter electrode, and a working electrode (sample). Corrosion tests included measurement value of the open potential for 3600s and electro-dynamic tests. Using measured parameters the corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (j_{corr}) and polarisation resistance (R_p) were determined.

Catalytic properties of metallic ribbons were examined in the Photo-Fenton degradation process of methyl blue (MB). For this purpose, a mixture of 5 ml of 30 % H_2O_2 solution (hydrogen peroxide, p. grade, WARCHEM Ltd), 20 ml of 0.25 mM dye solution (methyl blue, p. a. grade, WARCHEM Ltd), and 30 ml of H_2O was prepared. Degradation of dyes was performed under UV irradiation using a UV lamp with $\lambda = 365$ nm at ambient temperature. The initial pH = 3 (unless otherwise stated) was controlled by adding H_2SO_4 (Sulfuric acid, p. a. grade, WARCHEM Ltd). To the prepared solution (final dye content = 29 mg/l, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.9$ mol/l) constant value of 4 g/l (unless otherwise noted) of catalyst in the form of ribbon (55–57 mm x 4.7–4.9 mm x 20–24 μm) was added. Throughout the process, the solution was stirred on a magnetic stirrer. The analysis of the dye degradation process was carried out using an Evolution 220 UV–visible spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, USA) by taking 1 ml of solution at 0, 5, 10, 15, 30, 45 and 60 min of the process and analysing the absorbance in the wavelength range of 450–800 nm.

3. Results and discussion

3.1. As-spun ribbons studies

The crystal structure of all as-spun ribbons was verified using the X-ray diffraction method; the results are shown in Fig. 1. Only the 1st and 2nd order amorphous halo can be seen in the XRD patterns, confirming the materials' amorphousness.

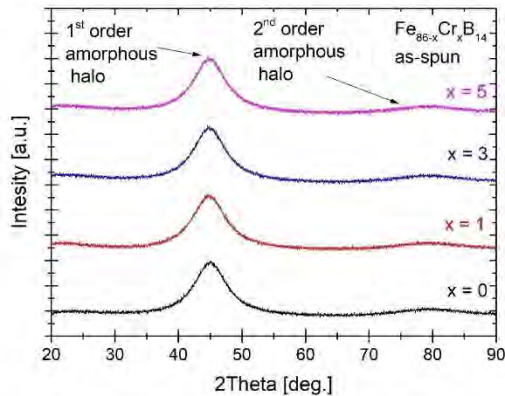


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ [39] as-spun alloys.

The addition of Cr and its impact on the crystallisation process was investigated using the differential scanning calorimetry DSC. Fig. 2 (a) presents the DSC signals at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The thermograms show two crystallisation processes: primary corresponding to α -Fe crystallisation and secondary related to crystallisation of rest amorphous matrix (e.g. borides phases). Characteristic temperatures: the crystallisation beginning of the α -Fe phase named “onset temperature” of crystallisation process (T_{x1}), maximum of α -Fe (T_{p1}) and second (T_{p2}) crystallisation peak, difference between temperatures of the crystallisation maxima ($dT_p = T_{p2} - T_{p1}$), as well as average crystallisation energy (E_a) of the α -Fe phase were summarised in Table 1. The results are compared with those for $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ alloy [39]. Almost linear increases of the T_{x1} and T_{p1} temperatures are observed with increased Cr content. The initial increase in Cr content to 1% caused the T_{p2} value to drop by 13.1°C . A further increase in Cr content slowly increased the T_{p2} value until it was almost the same for Cr = 5 at.% as for Cr = 0 at.%. Moreover, increased Cr content significantly reduces dT_p value and thermal stability. It is worth noting that with increased Cr content, the onset temperature of second crystallisation increasingly overlaps with the α -Fe phase crystallisation process. For this reason, it can be assumed that further substituting Cr for Fe may lead to a total overlap of these processes. It is worth noting that for Fe-based metallic glasses with a more complex chemical composition, the effect of Cr on the α -Fe phase crystallisation temperature is less noticeable [21,40].

In order to better understand the influence of Cr on the crystallisation process, the average activation energy E_a of the α -Fe phase crystallisation was calculated. For this purpose, the Kissinger model for non-isothermal crystallisation was used [41]:

Table 1

Thermal parameters: T_{x1} , T_{p1} , T_{p2} , dT_p at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and E_a value of the α -Fe phase crystallisation.

Alloy	T_{x1} [$^\circ\text{C}$]	T_{p1} [$^\circ\text{C}$]	T_{p2} [$^\circ\text{C}$]	dT_p [$^\circ\text{C}$]	E_a [kJ/mol]
$\text{Fe}_{86}\text{Cr}_1\text{B}_{14}$	387.8	409	469.6	60.6	190.5
$\text{Fe}_{83}\text{Cr}_3\text{B}_{14}$	403.3	423.3	477	53.7	213.9
$\text{Fe}_{81}\text{Cr}_5\text{B}_{14}$	421.6	440.2	479.4	39.2	225.9
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}$ [39]	368.8	394.2	482.7	88.5	201.8

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_1 \quad (1)$$

where: β is the heating rate, E_a is the activation energy, R is the gas constant, T_p is the temperature of a maximum of crystallisation peak, and C_1 is the constant.

The E_a is received from the slope of linearly fitted $\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $1/T$ curves, which were presented in Fig. 2 (b). The initial increase in Cr content causes a decrease in the E_a value. Reducing this energy means that a small addition of Cr facilitates the nucleation and progress of the crystallisation process in Fe-B alloys [42,43]. However, a further increase in Cr content resulted in an increase in E_a value.

Relative magnetisation dependences ($M/M_{25^\circ\text{C}}$) on the temperature of the amorphous samples were determined for the Curie temperature evaluation (Fig. 3 a). As the Cr content increases, the material's paramagnetic transition temperature decreases from 270°C for Cr = 0 at.%, through 245°C for Cr = 1 at.% and 205°C for Cr = 3 at.%, to 160°C for Cr = 5 at.%. Similar behaviour has already been observed for $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ metallic ribbons ($x = 5, 10, 15$ and 20 at.%), resulting in antiferromagnetic coupling between the 3d-electrons of Fe and Cr atoms [44].

In order to determine the effect of Cr on the magnetostriction of amorphous samples, the extension as a function of the magnetic field was determined (Fig. 3 right), and the saturation magnetostriction constant λ_s was recorded (maximum elongation in the saturation state relative to the demagnetised state). Additionally, measurements were performed to observe the initial effect of Cr addition for the $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ amorphous ribbon discussed in the previous work [39]. All samples were characterised by a positive magnetostriction value (extension) in the range of 10^{-5} - 10^{-6} , which is characteristic of metal-metalloid amorphous alloys rich in Fe [45]. Adding Cr caused a significant decrease in λ_s value from 16.6 ppm for $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ to 11 ppm for $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_1\text{B}_{14}$. However, a further increase in the Cr content did not result in a remarkable change in the λ_s value, which was 10.4 ppm for $\text{Fe}_{83}\text{Cr}_3\text{B}_{14}$ and 8.8 ppm for $\text{Fe}_{81}\text{Cr}_5\text{B}_{14}$. Adding Cr (antiferromagnetic element) results in weaker ferromagnetic exchange coupling, leading to a weaker magnetostriction response in a magnetic field. These λ_s values are lower than for amorphous ribbons with similar chemical compositions $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ – 33 ppm and $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{4.3}\text{B}_{15.7}$ – 15 ppm described in the literature [46].

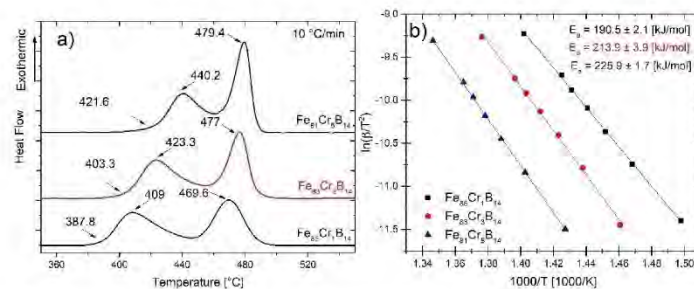


Fig. 2. The DSC thermograms at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (a) and Kissinger plot for α -Fe phase crystallisation (b).

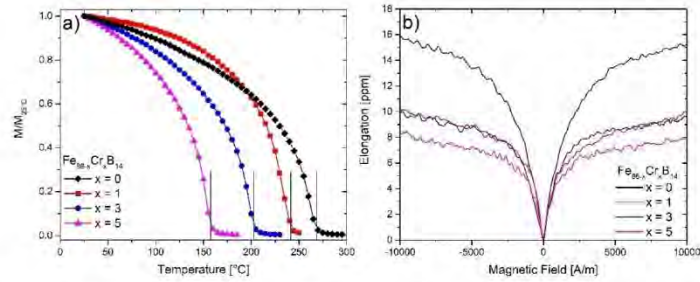


Fig. 3. Temperature dependence of the magnetisation (a) and elongation in the function of magnetic field (b) for a $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_{14}$ and $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ [39] as-spun alloys.

3.2. Magnetic properties of annealed samples studies

The effect of the 20 min isothermal heat treatment at varying annealing temperature (T_a) on the coercivity H_c , saturation induction B_s , core power losses $P_{10/50}$ and residual induction (remanence) B_r as well as the corresponding crystal structure state determined using XRD method is shown in Fig. 4. The crystal structure evolution investigated by the XRD on the example of $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_3\text{B}_{14}$ ribbons is presented in Fig. 5 (a). Magnetic properties (H_c , B_s , $P_{10/50}$) for as-spun and optimal vacuum- and air-annealed ribbons were presented in Table 2.

The increase in the Cr content causes a decrease in the B_s as well as H_c and $P_{10/50}$ values (except for the comparison between as-spun $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_1\text{B}_{14}$ and as-spun $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ [39]). It can be related to weaker ferromagnetic exchange coupling by replacing Fe with Cr [27]. A similar relationship was observed by J. Han et al. for the $[\text{Co}_{0.075}\text{Fe}_{0.675}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{100-x}\text{Cr}_x$ alloys [47]. It is worth noting that for as-spun materials, the value of B_s , H_c and $P_{10/50}$ for $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_1\text{B}_{14}$ is higher than that of $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$. It may be related to more minor internal stresses in the material [48].

A vacuum heat treatment, even at low temperatures (260 °C), noticeably decreases the value of H_c and $P_{10/50}$ and increases the materials' B_s value. This effect is related to the relaxation of as-spun ribbons and has already been observed many times in Fe-based ribbons [48,49]. It is worth noting that for $\text{Fe}_{81}\text{Cr}_3\text{B}_{14}$, no increase in the B_s value was

observed after the material relaxation, and it remained almost the same value until the beginning of α -Fe grain growth. The lowest $P_{10/50}$ values were recorded for samples annealed at 320 °C. Heat treatment at this temperature improves B_s by 0–15 %. However, it decreases H_c by 51–62 % and $P_{10/50}$ by 65–68 % compared to the amorphous materials. For the $\text{Fe}_{85}\text{Cr}_1\text{B}_{14}$ ribbon, there is a minimum B_r value at this temperature, which may be related to the appearance of nanograins of the α -Fe phase in the amorphous matrix and, thus, more free rotation of the magnetic moment vector [50]. In order to determine the influence of surface oxidation on the magnetic properties, the amorphous materials were air-annealed at a temperature corresponding to the $P_{10/50}$ minimum value. In most cases, the oxide layer strongly weakens the magnetic properties of Fe-based metallic ribbons [51]. However, as can be seen, the values of B_s , H_c and $P_{10/50}$ for the air-annealed samples did not deteriorate, and the magnetic properties are similar to the values for the vacuum-annealed samples. The XRD patterns for vacuum- and air-annealed samples at 320 °C were presented in Fig. 5 (b). Only a small diffraction peak in the 1st amorphous halo can be seen ($2\theta = 43$ –45 deg). All materials are mainly amorphous, but the early stage of the α -Fe phase crystallisation process is observed. At higher annealing temperatures, an increase in values of all the discussed magnetic parameters is noticeable, which is related to the increase of magneto-crystalline anisotropy caused initially by the growth of the soft magnetic α -Fe phase grains in the amorphous matrix (at 330–340 °C) and then by the

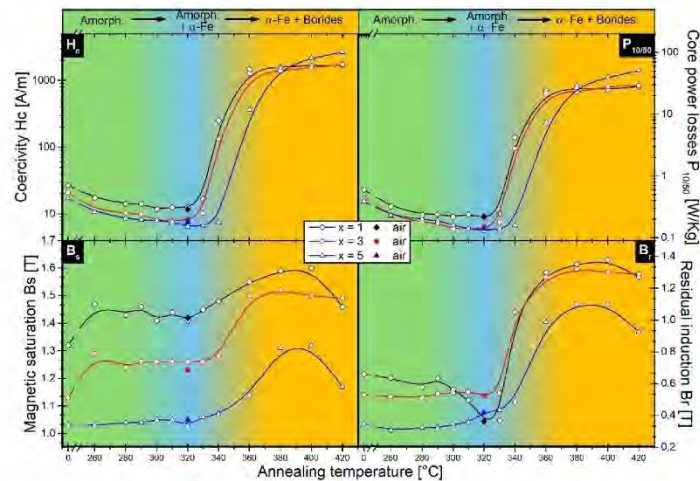


Fig. 4. Saturation induction B_s , coercivity H_c , core power losses $P_{10/50}$, residual induction B_r in a function of annealing temperature.

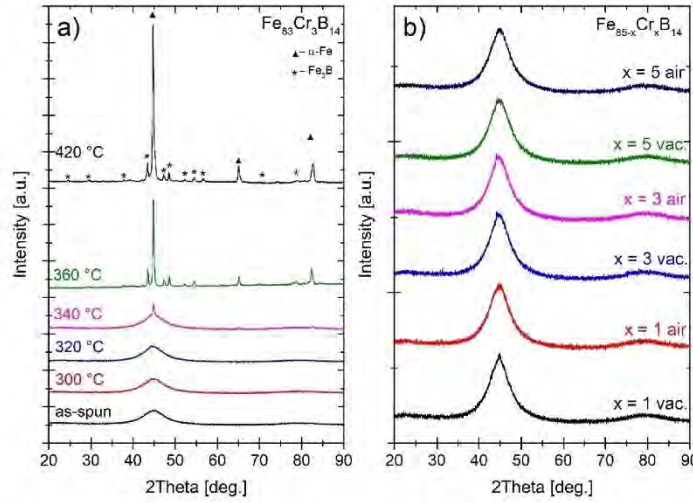


Fig. 5. The XRD patterns of crystal structure evolution of $Fe_{83}Cr_xB_{14}$ alloys (a) and annealed samples at 320 °C (b).

Table 2
Saturation induction B_s , coercivity H_c and core power losses $P_{10/50}$ for as-spun, vacuum- and air-annealed ribbons.

Alloy	Annealing condition	B_s [T]	H_c [A/m]	$P_{10/50}$ [W/kg]
$Fe_{85}Cr_1B_{14}$	As spun	1.32	27	0.6
	320 °C - vacuum	1.41	12.5	0.21
	320 °C - air	1.42	11.9	0.22
$Fe_{83}Cr_3B_{14}$	As spun	1.13	21.1	0.44
	320 °C - vacuum	1.26	8.14	0.14
	320 °C - air	1.23	8.28	0.15
$Fe_{81}Cr_5B_{14}$	As spun	1.03	17.3	0.39
	320 °C - vacuum	1.03	6.51	0.13
	320 °C - air	1.05	7.55	0.14
$Fe_{86}B_{14}$ [39]	As-spun	1.24	22.9	0.51
	290 °C - vacuum	1.51	12.4	0.19

commensurate crystallisation of the α -Fe phase and the hard magnetic Fe_3B phase [52,53]. The visible decrease in the B_s and B_r values at 420 °C is caused by the higher content of the Fe_3B phase than the α -Fe phase due to the relatively low value of thermal stability dT_p , e.g. a very narrow temperature window of singular α -Fe phase precipitation and coarsening.

Fig. 6 shows real μ' (a) and imaginary μ'' (b) part of complex magnetic

permeability dependence in the function of frequency 10^3 – 10^8 Hz for vacuum- and air-annealed samples at 320 °C. The real part of permeability μ' at 10^4 Hz and cut-off frequency (defined as the frequency at the maximum value of $\mu'' - f_{cut-off}$) are gathered in Table 3. The addition of Cr does not significantly affect the μ' value, which remains in the range of 1889–2298. Compared to $Fe_{86}B_{14}$, the addition of Cr = 1 at. % shifted the $f_{cut-off}$ value to lower frequencies. The further increase in Cr content did not significantly affect the $f_{cut-off}$. Air-annealed ribbons have similar μ' and $f_{cut-off}$ values to their counterparts annealed in a vacuum.

Table 3
The real part of magnetic permeability μ' at 10^4 Hz and cut-off frequency for vacuum- and air-annealed materials.

Alloy	Annealing Condition	Magnetic permeability μ' at 10^4 Hz	Cut-Off Frequency $f_{cut-off}$ [Hz]
$Fe_{85}Cr_1B_{14}$	320 °C - vacuum	2124	$4.3 \cdot 10^5$
$Fe_{83}Cr_3B_{14}$	320 °C - vacuum	1889	$3.77 \cdot 10^5$
$Fe_{81}Cr_5B_{14}$	320 °C - vacuum	2289	$4.02 \cdot 10^5$
$Fe_{85}Cr_1B_{14}$	320 °C - air	1804	$4.68 \cdot 10^5$
$Fe_{83}Cr_3B_{14}$	320 °C - air	2280	$3.37 \cdot 10^5$
$Fe_{81}Cr_5B_{14}$	320 °C - air	2472	$3.31 \cdot 10^5$
$Fe_{86}B_{14}$ [39]	290 °C - vacuum	1571	$8.06 \cdot 10^5$

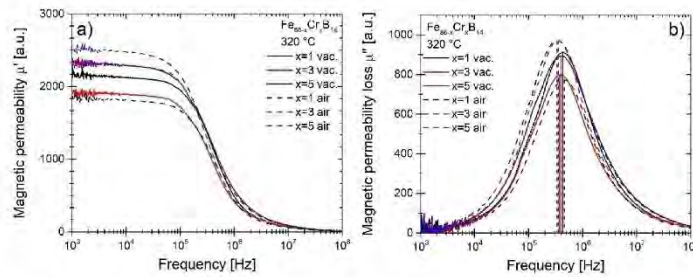


Fig. 6. The real μ' and imaginary μ'' part of complex magnetic permeability dependence in the function of frequency 10^4 – 10^8 Hz for vacuum- and air-annealed samples at 320 °C.

3.3. Electrochemical and catalytic properties studies

In Fig. 7 (a, c, e) the open circuit potential with time and (b, d, f) polarisation curves measurement in 3.5 % NaCl solution at 25 °C for as-spun, vacuum- and air-annealed at 320 °C ribbons are presented. It was observed that the E_{OCP} values of nearly all samples displayed unstable behaviour during the immersion time. The greatest instability of E_{OCP} value characterised the Fe₈₃Cr₃B₁₄ and Fe₈₁Cr₅B₁₄ as-spun as well as vacuum-annealed materials. The decreasing of the E_{OCP} value in the initial immersion time (up to 500 s for as-spun ribbons, 2000 s for vacuum-annealed) for these materials may be due to an initial interaction (surface potential stabilisation) between the 3.5 % NaCl solution and cannot be deeply interpreted. The increase in the value of E_{OCP} during further immersion results from slower corrosion caused by the formation of a passivation layer supported by higher Cr content [54]. The E_{OCP} value for as-spun and vacuum-annealed ribbons with Cr = 0 and 1 at. % is relatively constant. For the air-annealed ribbons with Cr = 3 and 5 at. %, there was no significant change in the E_{OCP} value, which proves the formation of a stable oxide layer after heat treatment in the air. However, the decreases in the E_{OCP} value for the sample with Cr = 1 at.% is worth noting. It may be caused by the degradation of the unstable oxide layer over time or by the presence of the local corrosion-prone region on the material's surface. In order to explain

these dependencies in detail, further studies of the influence of the thickness of the oxide layer and its composition on E_{OCP} are needed.

The results from the open circuit potential and polarisation curves measurement are summarised in Table 4. As the addition of Cr increases, the E_{OCP} and E_{corr} values of the materials increase, which confirms its positive effect on anti-corrosion properties. Moreover, an increase in

Table 4

Electrochemical test results: open circuit potential recorded after 3600 s E_{OCP}, corrosion potential E_{corr}, corrosion current density J_{corr}, polarisation resistance R_p for as-spun, vacuum- and air-annealed at 320 °C ribbons.

Alloy	Annealing Condition	E _{OCP} [V]	E _{corr} [V]	J _{corr} [μA/cm ²]	R _p [Ω cm ²]
Fe ₈₃ B ₁₄	As-spun	-0.763	-0.776	30.3	679
Fe ₈₃ Cr ₁ B ₁₄	As-spun	-0.741	-0.750	56.3	740
Fe ₈₃ Cr ₃ B ₁₄	As-spun	-0.679	-0.729	72.7	1052
Fe ₈₁ Cr ₅ B ₁₄	As-spun	-0.616	-0.677	62.1	1141
Fe ₈₃ Cr ₁ B ₁₄	320 °C - vac.	-0.723	-0.741	102.4	670
Fe ₈₃ Cr ₃ B ₁₄	320 °C - vac.	-0.663	-0.733	95.6	901
Fe ₈₁ Cr ₅ B ₁₄	320 °C - vac.	-0.601	-0.617	47.4	1811
Fe ₈₃ Cr ₁ B ₁₄	320 °C - air	-0.698	-0.734	264.3	511
Fe ₈₃ Cr ₃ B ₁₄	320 °C - air	-0.601	-0.613	99.5	1506
Fe ₈₁ Cr ₅ B ₁₄	320 °C - air	-0.579	-0.579	14.6	1850

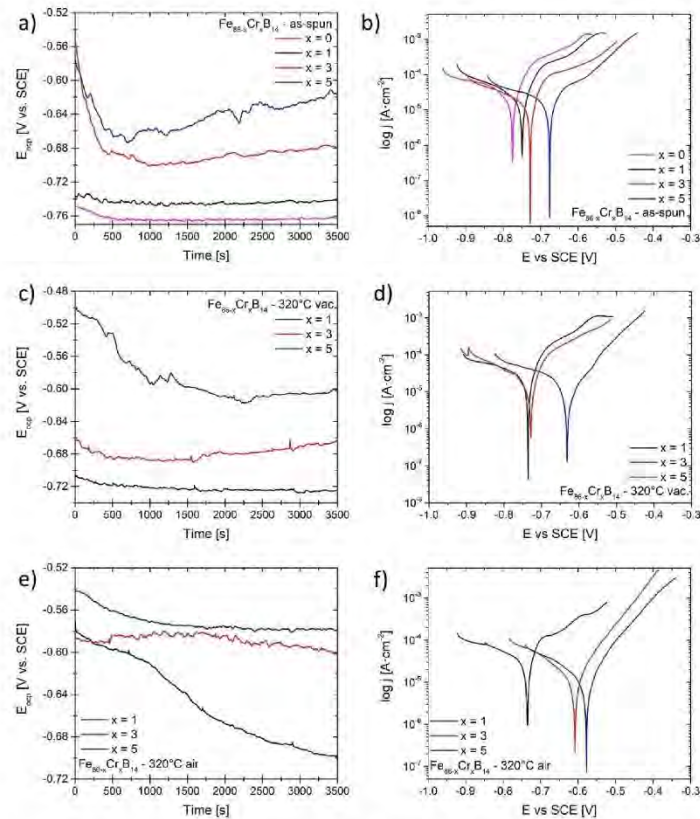


Fig. 7. Changes of the open circuit potential with time (a,c,e) and polarisation curves (b,d,f) in 3.5 % NaCl solution at 25 °C for as-spun(a,b), vacuum- (c,d) and air- (e,f) annealed at 320 °C ribbons.

these values was noticed along with the heat treatment process. The improvement of anti-corrosion properties after the vacuum-annealing process at 320 °C is mainly related to the material's structure - relaxed glass with single α -Fe phase nanocrystallites. As-spun material exhibited internal stresses due to the manufacturing process. Relaxing these stresses through the annealing process implies an increase in the activation energy of the chemical elements redistribution on the surface, improving anti-corrosive properties [55,56]. Although the presence of α -Fe phase nanocrystallites reduces the material's corrosion resistance [57], the small content of this phase compared to the amorphous phase does not significantly affect the anti-corrosion properties. The air-annealing process allows the formation of a stable passivation layer, which leads to further reduction in the E_{OCP} and E_{CORR} values.

In order to better understand the influence of Cr and heat treatment on the electrochemical properties of materials, the corrosion current density J_{CORR} and polarisation resistance R_p were obtained. For this purpose, the Stern-Geary method was used [58]:

$$J_{CORR} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + |\beta_c|)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

where: β_a and β_c , β_a and β_c are obtained based on polarisation curves by the extrapolation of the Tafel anode and cathode slopes

J_{CORR} recorded for as-spun samples has relatively low values in the 30.3–72.7 $\mu A/cm^2$ range. The R_p value for as-spun ribbons increased with increasing Cr content and ranged from 679 Ωcm^2 for Cr = 0 at. % to 1141 Ωcm^2 for Cr = 5 at. %. The heat treatment process of the material with Cr = 1 at. % resulted in a 2- and almost 5-fold increase in the J_{CORR} value for vacuum- and air-annealing and a slight decrease in the R_p value. This means a 1 % addition of Cr is insufficient to produce a stable oxide film and improve anti-corrosion properties. The enhancement of anti-corrosion properties after heat treatment is already noticeable for materials with a higher Cr content. It is evident after the air annealing process for Cr = 5 at. % ribbons, for which J_{CORR} decreased almost 4 times, and R_p increased almost 60 % compared to the as-spun sample.

The degradation of organic pollutants in Fenton-like processes is due to the redox reaction, where the ability of the reducing agent to lose electrons partially determines the degradation efficiency [59]. Although the addition of Cr improves the anti-corrosion properties and thus the oxidised layer can hinder the transfer of electrons from Fe^0 to the solution, which can result in a deterioration of the catalytic activity in the

Fenton and photo-Fenton processes of organic pollutants degradation [60], the Cr content in the produced materials is low enough to be successfully used as catalysts for this kind reaction. Adjusting the anti-corrosion properties makes it possible to model the catalytic properties and extend the material's life while maintaining sufficient magnetically soft properties. The possibility of using the obtained materials and the influence of Cr content and optimal heat treatment in the photo-Fenton processes of methyl blue degradation was investigated. Fig. 8a shows the UV-VIS spectra of MB without and using a catalyst (as-spun $Fe_{83}Cr_3B_{14}$) as a function of time. A drastic decrease in absorbance can be observed over time after adding the ribbon, which confirms its catalytic properties.

In order to optimise the process, measurements of the photo-Fenton process were performed using an as-spun amorphous $Fe_{83}Cr_3B_{14}$ ribbon as a catalyst at an initial pH of 4–6 (Fig. 8b) and a catalyst content of 1–8 g/l (Fig. 8c), presented as a dependence of the dye concentration after specific time intervals (Ct) on the initial dye concentration (CO) as a function of time (t). Assuming the 1st order reaction, the reaction rate constants (k) can be determined according to the formula:

$$\ln(Ct) = \ln(CO) - k \quad (3)$$

Table 5 presents the influence of initial pH and catalytic dosage on both parameters (Ct/CO and k) after 60 min of reaction. Initial pH at the beginning of the reactions did not significantly affect the MB decomposition process, which may be due to the absence of the pH-induced activation of the alloy surface. However, after 60 min, significant differences were observed at Ct/CO 35 % for pH = 4 and 44 % and 48 % for pH = 5 and 6, respectively. The best efficiency was observed for initial

Table 5
Influence of initial pH and catalytic dosage (as-spun amorphous $Fe_{83}Cr_3B_{14}$) on Ct/CO and k after 60 min of reaction.

pH	Catalytic dosage [g/l]	Cr/CO [%]	k [min ⁻¹]
4	4	35	0.0173
5	4	44	0.0134
6	4	48	0.012
4	1	70	0.006
4	2	53	0.011
4	4	35	0.0171
4	8	36	0.0170

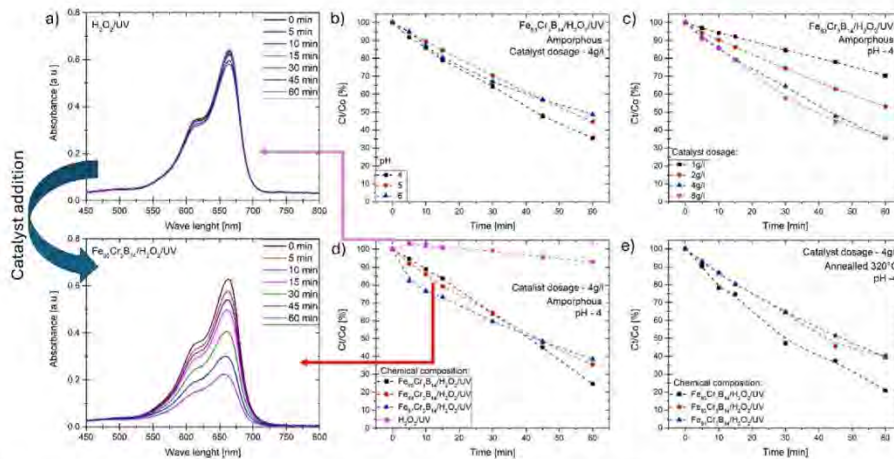


Fig. 8. UV-VIS spectra of dye during degradation (a); Influence of initial pH (b), catalyst dosage (c) and Cr addition for amorphous (d) and annealed (e) ribbons on the degradation process.

pH = 4, which provides the most stable environment for hydroxyl radicals and is small enough to prevent excessive precipitation of iron(II) in the form of hydroxide [61]. In Fig. 7c, it can be observed that with the increase of the catalyst dose, the MB decolourisation rate increases due to the rise in the number of process activation sites, reaching maximum efficiency after 60 min at a content of 4 g/l equal to Ct/CO = 35 % and $k = 0.0171 \text{ min}^{-1}$. No significant difference was observed at a catalyst dose of 3 g/l compared to the catalyst content of 4 g/l. This may be caused by the phenomenon of light scattering and its reduction in penetration in the solution caused by the light-impermeable reaction products in the solution [62]. Due to the above optimisation, pH = 4 and catalyst dosage = 4 g/l were selected for further studies.

Fig. 8d and e shows the influence of Cr content on the degree of decolourisation for catalysts in the form of ribbons after casting (8d) and after heat treatment at 320 °C (8e). Table 6 presents a summary of the efficiency of the catalysts used in this publication and compares them with the other examples from the literature.

A relatively similar decolourisation process can be observed for amorphous as-spun catalysts for Cr = 1 and 3 at. % up to 30 min of the process, where later the decolourisation process slowed down for Cr = 3 at. %. For the material with Cr = 5 at. %, a sudden decrease in Ct/CO to 80 % was observed in the first 5 min of the process, after which the further reaction stabilised. This may be related to the initial oxidation of the outer surface of the ribbon and then the stabilised process of further oxidation of the catalyst. After 60 min of reaction, the degree of decolourisation Ct/CO using amorphous catalysts was 25, 35 and 38 %, respectively, for ribbons with Cr = 1, 3 and 5 at. %.

For MB degradation processes using catalysts after heat treatment, the ribbon with Cr = 1 at. % content obtains the lowest Ct/CO value after 60 min, equal to 21 %, even lower than the as-spun catalyst. This means that the heat treatment process promotes the improvement of the catalytic properties of the ribbon with a small Cr content. This may be due to the crystallites present in the structure (sharper ending of the amorphous halo visible in the diffraction pattern in Fig. 4). P. Wang et al. came to similar results presenting the superiority of nanocrystalline to amorphous in degradation direct blue 2. In their work, the degradation time constant between nanocrystalline and amorphous $\text{Fe}_{82.65}\text{Si}_4\text{B}_{12}\text{Cu}_{1.35}$ alloys was equal to 28 min [35]. For catalysts with Cr = 3 and 5 at. %, the decolourisation process progresses similarly with Ct/CO values after 60 min. Equal to 40 % and 39 %, respectively. These values are similar to

amorphous samples after casting. In this case, heat treatment did not affect the structure of the material but only led to its relaxation, which does not significantly affect the decolourisation process. It is worth noting that the ribbons (both as-spun and annealed) after degradation processes with Cr content = 1 at. % were strongly corroded over their entire surface. The surface of the ribbons with a higher content of Cr (both as-spun and annealed) was corroded only pointwise, which would also explain their lower decolourisation efficiency. This may result from the local inhomogeneous distribution of Cr atoms and the existence of Cr-poor regions caused by too small amounts of this element in the materials as well as better anti-corrosion properties.

As can be observed, there is a significant decrease in the reaction efficiency with the increase of Cr content from 1 to 3 at.% for both groups of samples. The improvement of the anti-corrosion properties of the alloy can explain this. However, no significant difference in the decolourisation efficiency was observed after 60 min between the Cr = 3 and 5 at. %. It should be noted, however, that in all cases, the Cr content was insufficient to provide complete anti-corrosion protection, which would exclude the use of the discussed materials as catalysts. C. Zhang et al. investigated the catalytic properties of materials with a similar chemical composition but higher Cr content. In their work, they described the decolourisation process of Acid Orange II solution (without the use of H_2O_2 and radiation) using an amorphous $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{10}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ ribbon as a catalyst, and neither physical adsorption nor chemical degradation occurs during the decolourisation process [69]. Therefore, in order to determine the Cr content limit that would prevent the use of these materials in AOP processes, further research would be needed for Fe-B materials. As can be seen in Table 6, the catalytic properties of the materials developed in this work are characterised by worse catalytic properties than other catalysts in similar reaction conditions. However, they are still sufficient to be used as a catalytic material in Fenton-like processes. Moreover, they are distinguished by much better magnetic-soft properties (such as higher saturation induction). These properties allow them to have several indirectly related applications, such as materials for use on magnetic cores, and then, after their usage period, to use them for AOP degradation processes of organic pollutants.

4. Conclusions

In this work, the effect of Cr addition on the crystallisation process

Table 6
Comparison of the properties of the tested materials with examples of other catalysts used for MB degradation in Fenton-like processes.

Catalyst	Form/structure	Reaction condition	Ct/CO	Time	Magnetic properties	Ref.
$\text{Fe}_{95}\text{Cr}_1\text{B}_4$	As spun ribbon	[dye] = 29 mg/L [catalyst] = 4.0 g/L pH = 4 [H ₂ O ₂] = 0.9 mol/L Temperature = 25 °C	25 %	60 min	Bs = 1.32T Hc = 27 A/m Bs = 1.13T Hc = 21.1 A/m Bs = 1.03T Hc = 17.3A/m Bs = 1.41T Hc = 12.5 A/m Bs = 1.26T Hc = 8.14 A/m Bs = 1.03T Hc = 6.51 A/m Bs ≈ 0.2T	This work
$\text{Fe}_{93}\text{Cr}_3\text{B}_4$			36 %			
$\text{Fe}_{91}\text{Cr}_5\text{B}_4$			38 %			
$\text{Fe}_{85}\text{Cr}_1\text{B}_4$	Annealed ribbons 320 °C - vac.	[dye] = 29 mg/L [catalyst] = 4.0 g/L pH = 4 [H ₂ O ₂] = 0.9 mol/L Temperature = 25 °C	21 %	60 min		This work
$\text{Fe}_{83}\text{Cr}_3\text{B}_4$			40 %			
$\text{Fe}_{81}\text{Cr}_5\text{B}_4$			39 %			
$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_5\text{Nb}_4\text{V}_6\text{B}_{22}$	Amorphous ribbon	[dye] = 100 mg/L [catalyst] = 0.5 g/L pH = 3 [H ₂ O ₂] = 0.008 mol/l Temperature = 25 °C	12 %	30 min		[63]
$\text{Fe}_{80}\text{P}_x\text{C}_{20-x}$ (x = 4, 7, 13)	Amorphous ribbons	[dye] = 100 mg/L [catalyst] = 0.3 g/L pH = 3 [H ₂ O ₂] = 1 mM Temperature = 25 °C	<20 %	17 min	Bs = 165-180 emu/g (≈1.632-1.781 mT) Hc ≈ 1600-3200 A/m	[64]
1K101 ($\text{Fe}_{78-80}\text{Si}_{10}\text{B}_{12-14}$)	Amorphous ribbons	[dye] = 20 mg/L [catalyst] = 0.5 g/L pH = 5 [H ₂ O ₂] = 0.015 mol/l Temperature = 25 °C	<5 %	50 min	Bs ≈ 1.56T Hc ≈ 2.4 A/m	[65,66]
Fe_{25}O_4	Particle	[dye] = 100 mg/L pH = 6.8 [H ₂ O ₂] = 0.3 mol/l Temperature = 25 °C	80 %	60 min	-	[67]
$\text{Fe}_{2.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_4$			10 %			
H_2SO_4	Powder	[dye] = 30.6 mg/L pH = 2.5 [H ₂ O ₂] = 4.41×10^{-4} mol/l Temperature = 25 °C	<5 %	120 min		[68]

and the magnetic, electrochemical, and catalytic properties of $\text{Fe}_{86-x}\text{Cr}_x\text{B}_{14}$ metallic ribbons were investigated. The main results can be summarised as follows.

1. With the increase of Cr content, the temperature of the onset and maximum of α -Fe phase crystallisation and the temperature of maximum of borides phase crystallisation increase (T_{x1} , T_{p1} , T_{p2} ↑). Cr addition negatively affects thermal stability (which reduces the temperature range where only α -Fe phase crystallisation takes place). It increases the activation energy of crystallisation of the α -Fe phase (dT_p ↓, E_a ↑).
2. The addition of Cr significantly decreases the saturation induction and remanence (B_s , B_r ↓) due to the narrow temperature range of α -Fe phase crystallisation and weaker coupling of the ferromagnetic exchange, and the mean magnetic moment diminishes. On the other hand, a decrease in the coercivity and core power loss values (H_c , $P_{10/50}$ ↓) is also observed.
3. With the increase of the heat treatment temperature, three different annealing zones can be distinguished: 1st - relaxed glass (260–300 °C), 2nd - nanocomposite composed of α -Fe nanocrystals immersed in an amorphous matrix (310–340 °C) and 3rd - the fully crystalline structure of α -Fe and Fe_3B phases (360–420 °C). The ribbons annealed at 320 °C have the lowest coercivity $H_c = 6.51$ – 12.9 A/m and core power losses $P_{10/50} = 0.13$ – 0.21 W/kg with the saturation induction $B_s = 1.03$ – 1.41 T and magnetic permeability $\mu' = 1889$ – 2289 .
4. Air-annealing did not significantly deteriorate the magnetic properties.
5. Increasing the Cr content increases the E_{OCP} and E_{corr} values. Moreover, these values were also increased after the vacuum- and air-annealing process, which is related to the relaxation of the material (vacuum) and the formation of a passive layer on the material surface (air). Addition of Cr = 1 at. % is insufficient to obtain a stable passivating layer. The best anti-corrosion properties were obtained for air-annealed $\text{Fe}_{81}\text{Cr}_5\text{B}_{14}$ ribbon with $E_{\text{OCP}} = -0.579\text{V}$, $E_{\text{corr}} = -0.579\text{V}$, $J_{\text{corr}} = 14.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $R_p = 1850 \Omega \text{ cm}^2$.
6. The materials can be successfully used in photo-Fenton-like processes, achieving decolourisation efficiency after 60 min at the level of 75–62 % for as-spun materials and 79–60 % for materials after heat treatment (process parameters: MB dye concentration = 72 mg/L, catalyst dosage = 4 g/L, pH = 4, H_2O_2 dosage = 0.9 mol/L, Temperature = 25°, UV irradiation using a UV lamp with $\lambda = 365$ nm). This allows dual use in magnetic-catalytic applications.

CRedit authorship contribution statement

Tymon Warski: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Jon Gutiérrez:** Investigation. **Inaki Orue:** Investigation. **Przemysław Zackiewicz:** Investigation. **Wojciech Łoński:** Investigation. **Rafał Babilas:** Investigation. **Aleksandra Kolano-Burian:** Investigation. **Łukasz Hawelek:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

This work was financed by the National Science Centre OPUS14 Grant no 2017/27/B/ST8/01601. Tymon Warski thanks the Ministry of Education and Science of Poland for funding his PhD programme Grant

no DWD/4/21/2020–70/003.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] Y. Ogawa, M. Naoe, Y. Yoshizawa, R. Hasegawa, Magnetic properties of high B_s Fe-based amorphous material, *J. Magn. Magn. Mater.* 304 (2006) 675–677, <https://doi.org/10.1016/j.jmms.2006.02.167>.
- [2] J.F. Li, J.W. Leng, C.N. Qu, Research on a novel Fe-based amorphous electric motor, in: Proc. - 2010 3rd IEEE Int. Conf. Comput. Sci. Inf. Technol. ICCSIIT, 2010, 2010, pp. 184–187, <https://doi.org/10.1109/ICCSIIT.2010.5564613>.
- [3] A. Inoue, F.L. Kong, Y. Han, S.L. Zhu, A. Churyumov, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, Development and application of Fe based soft magnetic bulk metallic glassy inductors, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 1303–1309, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.240>.
- [4] A. Krings, A. Boglietti, A. Cavagnino, S. Sprague, Soft magnetic material status and trends in electric machines, *IEEE Trans. Ind. Electron.* (2017), <https://doi.org/10.1109/TIE.2016.2613844>.
- [5] B. Kunca, J. Marcin, P. Svec, I. Skovranek, Thermal stability and magnetic properties of the nanocrystalline $(\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{B}_{15})_{99}\text{Cu}_1$ high B_s alloy at elevated temperatures, *J. Magn. Magn. Mater.* 591 (2024) 171679, <https://doi.org/10.1016/j.jmms.2023.171679>.
- [6] D. González-Alonso, L. González-Legarreta, J. Marcin, P. Svec, I. Skovranek, Tailoring magnetic properties and magnetotimpedance response in nanocrystalline $(\text{Fe}_3\text{Ni})_{81}\text{Nb}_7\text{B}_{12}$ ribbons for sensor applications, *Chemosensors* 11 (2023), <https://doi.org/10.3390/chemosensors11020148>.
- [7] C. Liu, A. Inoue, F.L. Kong, E. Zanaeva, A. Bazlov, A. Churyumov, S.L. Zhu, F. Al Marzouki, R.D. Shull, Fe-B-Si-Cu amorphous and nanocrystalline alloys with ultrahigh hardness and enhanced soft magnetic properties, *J. Non Cryst. Solids* 554 (2021) 120606, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120606>.
- [8] F. Wang, A. Inoue, Y. Han, F.L. Kong, S.L. Zhu, E. Shalaan, F. Al Marzouki, A. Obaid, Excellent soft magnetic Fe-Co-B-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization above 1.85 T and low coercivity below 3 A/m, *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 132–142, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.341>.
- [9] A. Baron, D. Szewieczek, G. Nawrat, Corrosion of amorphous and nanocrystalline Fe based alloys and its influence on their magnetic behavior, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5690–5695, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.042>.
- [10] J. Garcia, A. Piera, Influence of the corrosion on the surface magnetic properties in amorphous and nanocrystalline materials, *Recent Pat. Mater. Sci.* 3 (2010) 13–25, <https://doi.org/10.2174/1874464811006010013>.
- [11] J.A. Verdunzo, I. Betancourt, F. Saavedra, E. Reynoso, Mechanical properties of amorphous Fe-based melt spun ribbons with Cr additions, *J. Non Cryst. Solids*, North Holland (2003) 163–166, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.033>.
- [12] C.G. Jia, J. Pang, S.P. Pan, Y.J. Zhang, K.B. Kim, J.Y. Qin, W.M. Wang, Tailoring the corrosion behavior of Fe-based metallic glasses through inducing Nb-triggered netlike structure, *Corros. Sci.* 147 (2019) 94–107, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.008>.
- [13] H. Zoladi, H.R. Shahverdi, S.M.M. Hadavi, Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer's solution for biomedical applications, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 840–843, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.05.017>.
- [14] Z.L. Long, C.T. Chang, Y.H. Ding, Y. Shao, P. Zhang, B.L. Shen, A. Inoue, Corrosion behavior of Fe-based ferromagnetic (Fe, Ni)-B-Si-Nb bulk glassy alloys in aqueous electrolytes, *J. Non Cryst. Solids* 354 (2008) 4609–4613, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.009>.
- [15] X.H. Ma, L. Zhang, X.H. Yang, Q. Li, Y.D. Huang, Effect of Ni addition on corrosion resistance of FePC bulk glassy alloy, *Corrosion Eng. Sci. Technol.* 50 (2015) 433–437, <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000242>.
- [16] C.A.C. Souza, M.F. De Oliveira, J.E. May, W.J. Botta, F. N.A. Mariano, S.E. Kuri, C. S. Kiminami, Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline Fe-M-B (M=Zr, Nb) alloys, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 282–288, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00174-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00174-5).
- [17] Y. Han, F. Kong, C. Chang, S. Zhu, A. Inoue, E.S. Shalaan, F. Al-Marzouki, Syntheses and corrosion behaviors of Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high-saturation magnetization near 1.7 T, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 547–555, <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.389>.
- [18] S.J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue, Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1847–1856, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00002-1).
- [19] M.A.B. Mendes, A.R. Melle, C.A.C. de Souza, C.S. Kiminami, R.D. Cava, C. Boffarini, W.J. Botta Filho, The effect of Cr content on the glass forming ability of $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{8}\text{B}_{24}$ ($x = 8, 10, 12$) alloys, *Mater. Res.* 19 (2016) 92–96, <https://doi.org/10.1590/1980-5373.mr.2016.0290>.
- [20] M. Madinehei, P. Bruna, M.J. Duarte, E. Pineda, J. Klenm, F.U. Renner, Glass-formation and corrosion properties of Fe-Cr-Mo-C-B glassy ribbons with low Cr content, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) S128–S131, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.245>.
- [21] Z.L. Long, Y. Shao, X.H. Deng, Z.C. Zhang, Y. Jiang, P. Zhang, B.L. Shen, A. Inoue, Cr effects on magnetic and corrosion properties of Fe-Co-Si-B-Nb-Cr bulk glassy

- alloys with high glass forming ability. *Intermetallics* 15 (2007) 1453–1458, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.05.002>.
- [22] I. Chatteraj, S. Baumack, M. Stoica, A. Gebert, Electrochemical response of Fe_{65.5}Cr₄Mo₄Ga₄P₁₂C₅B_{5.5} bulk amorphous alloy in different aqueous media, *Mater. Corros.* 55 (2004) 36–42, <https://doi.org/10.1002/maco.200303693>.
- [23] C.A.C. Souza, D.V. Ribeiro, C.S. Kiminami, Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: an overview, *J. Non-Cryst. Solids* 442 (2016) 56–66, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009>.
- [24] S.F. Guo, K.C. Chan, S.H. Xie, P. Yu, Y.J. Huang, H.J. Zhang, Novel centimeter-sized Fe-based bulk metallic glass with high corrosion resistance in simulated acid rain and seawater, *J. Non-Cryst. Solids* 369 (2013) 29–33, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.02.026>.
- [25] P.H. Tsai, A.C. Xiao, J.B. Li, J.S.C. Jang, J.P. Chi, J.C. Huang, Prominent Fe-based bulk amorphous steel alloy with large supercooled liquid region and superior corrosion resistance, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 94–98, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.186>.
- [26] A. Sagasti, V. Palomares, J.M. Porro, I. Orié, M.B. Sánchez-Illarduya, A.C. Lopes, J. Gutiérrez, Magnetic, magnetoelastic and corrosion resistant properties of (Fe-Ni) based metallic glasses for structural health monitoring applications, *Materials* 13 (2020), <https://doi.org/10.3390/ma13010057>.
- [27] R.B. Schwarz, T.D. Shen, U. Harms, T. Lillo, Soft ferromagnetism in amorphous and nanocrystalline alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 283 (2004) 223–230, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.05.026>.
- [28] P. Alvarez-Alonso, J.D. Santos, M.J. Pérez, C.F. Sánchez-Valdes, J.L. Sánchez Llamazares, P. Gorria, The substitution effect of chromium on the magnetic properties of (Fe_{1-x}Cr_x)₈₀Si₁₆B₄ metallic glasses (0.02 < x < 0.14), *J. Magn. Magn. Mater.* 347 (2013) 75–78, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.07.048>.
- [29] M. Xu, Q. Wang, Thermal stability and magnetic properties of Fe-Co-M-Zr-Nb-Ge-B (M=Mo, Cr) bulk metallic glasses, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24 (2014) 116–120, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.03.004>.
- [30] P.E. Litorsky, Amorphous metallic alloys, *Amorph. Met. Alloy* 1 (1983).
- [31] Y. Han, J. Ding, F.L. Kong, A. Inoue, S.L. Zhu, Z. Wang, E. Shalaan, F. Al Marzouki, Fe-Co-based soft magnetic alloys with high Bs approaching 1.75 T and good bending ductility, *J. Alloys Compd.* 691 (2017) 364–368, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.250>.
- [32] B. Shen, M. Akiba, A. Inoue, Effect of Cr addition on the glass-forming ability, magnetic properties, and corrosion resistance in FeMoGaP₂Si₂ bulk glassy alloys, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 043523, <https://doi.org/10.1063/1.2335393>.
- [33] X. Wang, Y. Pan, Z. Zhu, J. Wu, Efficient degradation of rhodamine B using Fe-based metallic glass catalyst by Fenton-like process, *Chemosphere* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.055>.
- [34] Y. Tang, Y. Shao, N. Chen, K.F. Yao, Rapid decomposition of Direct Blue 6 in neutral solution by Fe-B amorphous alloys, *RSC Adv.* (2015), <https://doi.org/10.1039/c4ra10000j>.
- [35] P.P. Wang, J.Q. Wang, J.T. Huo, W. Xu, X.M. Wang, G. Wang, Fast degradation of azo dye by nanocrystallized Fe-based alloys, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* (2017), <https://doi.org/10.1007/s11433-017-9034-5>.
- [36] Z. Jia, W.C. Zhang, W.M. Wang, D. Habibi, L.C. Zhang, Amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy: an efficient and reusable photo enhanced Fenton like catalyst in degradation of cibacron brilliant red 3B A dye under UV vis light, *Appl. Catal. B Environ.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.048>.
- [37] Z. Jia, S.X. Liang, W.C. Zhang, W.M. Wang, C. Yang, L.C. Zhang, Heterogeneous photo Fenton-like degradation of cibacron brilliant red 3B A dye using amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ and Fe₇₃Si₁₃B₉Cu₁Nb₃ alloys: the influence of adsorption, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.021>.
- [38] Z. Jia, J. Kang, W.C. Zhang, W.M. Wang, C. Yang, H. Sun, D. Habibi, L.C. Zhang, Surface aging behaviour of Fe-based amorphous alloys as catalysts during heterogeneous photo Fenton like process for water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.001>.
- [39] T. Warski, P. Włodarczyk, M. Polak, P. Zackiewicz, A. Radon, A. Wojcik, M. Szlezinger, A. Kolano-Burian, L. Hawelek, Influence of Cu content on structure and magnetic properties in Fe₈₆xCu₁₄ alloys, *Materials* (2020), <https://doi.org/10.3390/ma13061451>.
- [40] M.A.B. Mendes, A.K. Melle, C.A.C. de Souza, C.S. Kiminami, R.D. Cava, C. Bolfarini, W.J. Botta Filho, The effect of Cr content on the glass forming ability of Fe₆₈xCr₁₆Nb₈B₂₄ (x = 8, 10, 12) alloys, *Mater. Res.* 19 (2016) 92–96, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0290>.
- [41] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1956) 2195, <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>.
- [42] S. Mandal, D.F. Lee, T. Park, Isothermal crystallization kinetics of (Cu₆₀Zr₂₅Ti₁₅)_{99.3}Nb_{0.7} bulk metallic glass, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67390-x>.
- [43] L.H. Kong, Y.L. Gao, T.T. Song, G. Wang, Q.J. Zhai, Non isothermal crystallization kinetics of Fe₂B amorphous alloy, *Thermochim. Acta* (2011), <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.013>.
- [44] H.J.V. Nielsen, The influence of Cr content on curie temperature, crystallization temperature and room temperature electrical resistivity of Fe₈₅xCr₁₅ metallic glasses, *J. Magn. Magn. Mater.* 12 (1979) 187–190, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(79\)90014-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(79)90014-3).
- [45] J.M. Barandiarán, J. Gutiérrez, A. García Arribas, Magneto elasticity in amorphous ferromagnets: basic principles and applications, *Phys. Status Solidi* 208 (2011) 2258–2264, <https://doi.org/10.1002/pssa.2011000738>.
- [46] M. Kováčková, P. Kollár, L. Novák, L. Ševčović, Magnetic properties and stress distribution in hydrogenated FeCrB amorphous ribbons, *J. Magn. Magn. Mater.* 304 (2006) e648–e650, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.02.159>.
- [47] J. Han, J. Hong, S. Kwon, H. Choi, Yim, Effect of Cr addition on magnetic properties and corrosion resistance of optimized Co and Fe-based amorphous alloys, *Metals* 11 (2021) 304, <https://doi.org/10.3390/met11020304>.
- [48] M.C. Ri, D.W. Ding, B.A. Sun, J.Q. Wang, X.S. Zhu, B.B. Wang, T.L. Wang, Q.Q. Qin, L.S. Hno, W.H. Wang, Stress effects on magnetic property of Fe based metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 495 (2018) 54–58, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.017>.
- [49] T. Liu, A. Wang, C. Zhao, S. Yue, X. Wang, C.T. Liu, Compositional design and crystallization mechanism of High B s nanocrystalline alloys, *Mater. Res. Bull.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.01.007>.
- [50] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler, Grain size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 153 (1996) 35–49, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00494-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00494-7).
- [51] K. Peng, Y. Tang, L. Zhou, J. Tang, F. Xu, Y. Du, Influence of corrosion on the magnetic properties of amorphous and nanocrystalline FeZrNbCu alloy, *Phys. B Condens. Matter* 366 (2005) 110–115, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.05.035>.
- [52] G. Herzer, Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets, *IEEE Trans. Magn.* 26 (1990) 1397–1402, <https://doi.org/10.1109/20.104389>.
- [53] S.M. Hoque, M.A. Hakim, U. Dhar, D.K. Saha, P. Nordblad, D.P. Paul, Detailed study of ultra soft magnetic properties of Fe₇₄Co_{0.8}Ni_{2.7}Si_{1.5}Si_{5.7}B₇, *Philos. Mag.* 91 (2011) 2117–2139, <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.548835>.
- [54] L. Reclaur, L.C. Ardelean, Evaluation of passivation process for stainless steel hypotubes used in coronary angioplasty technique, *Coatings* 11 (2021) 448, <https://doi.org/10.3390/coatings11040448>.
- [55] C.A.C. Souza, D. V Ribeiro, C.S. Kiminami, Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys, An overview (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009>.
- [56] I. Chatteraj, S. Baumack, M. Stoica, A. Gebert, Electrochemical response of Fe_{65.5}Cr₄Mo₄Ga₄P₁₂C₅B_{5.5} bulk amorphous alloy in different aqueous media, *Mater. Corros.* 55 (2004) 36–42, <https://doi.org/10.1002/maco.200303693>.
- [57] G.Y. Koga, R.P. Nogueira, V. Rochie, A.R. Yavari, A.K. Melle, J. Gallego, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings, *Surf. Coating. Technol.* 254 (2014) 238–243, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.022>.
- [58] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3202–3215, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>.
- [59] Z. Xiong, B. Lai, P. Yang, Y. Zhou, J. Wang, S. Fang, Comparative study on the reactivity of Fe/Cu bimetallic particles and zero valent iron (ZVI) under different conditions of N₂, air or without aeration, *J. Hazard Mater.* 297 (2015) 261–268, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.006>.
- [60] Z. Jia, J. Kang, W.C. Zhang, W.M. Wang, C. Yang, H. Sun, D. Habibi, L.C. Zhang, Surface aging behaviour of Fe based amorphous alloys as catalysts during heterogeneous photo Fenton like process for water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 537–547, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.001>.
- [61] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944–951, <https://doi.org/10.1021/es00029a012>.
- [62] C. Zhai, L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi, H. Zong, Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution, *Chemosphere* 41 (2000) 303–309, [https://doi.org/10.1016/S0945-6535\(99\)00487-7](https://doi.org/10.1016/S0945-6535(99)00487-7).
- [63] W. Yang, Q. Wang, W. Li, L. Xue, H. Liu, J. Zhou, J. Mo, B. Shen, A novel thermal tuning Fe-based amorphous alloy for automatically recycled methylene blue degradation, *Mater. Des.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.031>.
- [64] Z.G. Qi, Q. Chen, Y. Feng, H.Z. Liu, Z.X. Wang, Z.Q. Song, Z.C. Yan, L.Y. Guo, X. H. Zhang, W.M. Wang, Light activated methylene blue degradation by magnetic Fe₈₀Px₂₀-x (x = 0, 4, 7 and 13) glassy ribbons, *J. Alloys Compd.* 953 (2023) 170135, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170135>.
- [65] C. Li, W. Zhai, L. Tian, Y. Lu, J. Zhai, Y. Wang, X. Li, S. Kou, Adsorption and degradation of methylene blue aqueous solution by Fe-based amorphous alloy, *Phys. Status Solidi* 220 (2023) 2300297, <https://doi.org/10.1002/pssa.202300297>.
- [66] Shanghai Malio Industrial Ltd., Fe-Based 1K101 Amorphous Ribbon Brochure, (n.d.), <https://www.maliotech.com/fe-based-1k101-amorphous-ribbon-product/> (accessed January 9, 2025).
- [67] S. Yang, H. He, D. Wu, D. Chen, X. Liang, Z. Qin, M. Fan, J. Zhu, P. Yuan, Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using Fe₃xTi_{1-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.78) at neutral pH values, *Appl. Catal. B Environ.* (2009), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.012>.
- [68] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *J. Hazard Mater.* 84 (2001) 57–71, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00202-3).
- [69] C. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang, Effects of the addition of Co, Ni or Cr on the decolorization properties of Fe-Si-B amorphous alloys, *J. Phys. Chem. Solid.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.06.010>.

Article

Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ Alloys

Lukasz Hawelek ^{1,*}, Tymon Warski ^{1,2}, Adrian Radon ¹, Adam Pilsniak ^{1,3}, Wojciech Maziarz ⁴,
Maciej Szlezzynger ⁴, Mariola Kadziolka-Gawel ⁵ and Aleksandra Kolano-Burian ¹

- ¹ Lukaszewicz Research Network-Institute of Non-Ferrous Metals, 5 Sowinskiego St., 44-121 Gliwice, Poland; tymon.warski@imn.lukasiewicz.gov.pl (T.W.); adrian.radon@imn.lukasiewicz.gov.pl (A.R.); adam.pilsniak@imn.lukasiewicz.gov.pl (A.P.); aleksandra.kolano-burian@imn.lukasiewicz.gov.pl (A.K.-B.)
 - ² PhD School, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 2a St., 44-100 Gliwice, Poland
 - ³ Department of Measurement Science Electronics and Control, Silesian University of Technology, 10 Akademicka St., 44-100 Gliwice, Poland
 - ⁴ Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Sciences, 25 Reymonta St., 30-059 Krakow, Poland; w.maziarz@imim.pl (W.M.); m.szlezzynger@imim.pl (M.S.)
 - ⁵ A. Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia, 1 75 Pulku Piechoty St., 41-500 Chorzow, Poland; mariola.kadziolka-gawel@us.edu.pl
- * Correspondence: lukasz.hawelek@imn.lukasiewicz.gov.pl



Citation: Hawelek, L.; Warski, T.; Radon, A.; Pilsniak, A.; Maziarz, W.; Szlezzynger, M.; Kadziolka-Gawel, M.; Kolano-Burian, A. Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ Alloys. *Materials* **2021**, *14*, 7807. <https://doi.org/10.3390/ma14247807>

Academic Editor: Joan-Josep Suñol

Received: 5 November 2021

Accepted: 14 December 2021

Published: 16 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: In this work, based on the thermodynamic prediction, the comprehensive studies of the influence of Cu for Fe substitution on the crystal structure and magnetic properties of the rapidly quenched $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ alloy in the ribbon form are performed. Using thermodynamic calculations, the parabolic shape dependence of the ΔG^{amorph} with a minimum value at 0.6% of Cu was predicted. The ΔG^{amorph} from the Cu content dependence shape is also asymmetric, and, for Cu = 0% and Cu = 1.5%, the same ΔG^{amorph} value is observed. The heat treatment optimization process of all alloys showed that the least lossy (with a minimum value of core power losses) is the nanocomposite state of nanocrystals immersed in an amorphous matrix obtained by annealing in the temperature range of 300–330 °C for 20 min. The minimum value of core power losses $P_{10/50}$ (core power losses at 1T@50Hz) of optimally annealed $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ $x = 0, 0.6, 1.2\%$ alloys come from completely different crystallization states of nanocomposite materials, but it strongly correlates with Cu content and, thus, a number of nucleation sites. The TEM observations showed that, for the Cu-free alloy, the least lossy crystal structure is related to 2–3 nm short-ordered clusters; for the Cu = 0.6% alloy, only the limited value of several α -Fe nanograins are found, while for the Cu-rich alloy with Cu = 1.2%, the average diameter of nanograins is about 26 nm, and they are randomly distributed in the amorphous matrix. The only high number of nucleation sites in the Cu = 1.2% alloy allows for a sufficient level of grains' coarsening of the α -Fe phase that strongly enhances the ferromagnetic exchange between the α -Fe nanocrystals, which is clearly seen with the increasing value of saturation induction up to 1.7T. The air-annealing process tested on studied alloys for optimal annealing conditions proves the possibility of its use for this type of material.

Keywords: soft magnetic materials; materials characterization; toroidal cores; crystal structure; magnetic properties

1. Introduction

Nanocrystalline and amorphous Fe-based soft magnetic materials have been known for many years [1–3]. They are still promising for power electronics applications. The magnetic properties of soft magnetic materials depend on the chemical composition and proper annealing process [4]. The high saturation induction nanocrystalline alloy systems including FeBCu [5–7], FeSiBCu [8], and FeSiBPCu [9] were successfully developed over the last two decades. For all of these alloys, the maximum values of magnetic saturation

were obtained for Cu content chemical compositions using the conventional heating rate of 10–40 °C/min and subsequent isothermal annealing. As it was shown by T. Liu et al. [10] for the conventional annealing, the appropriate addition of Cu synchronizes the process of crystallization, leading to the uniform microstructures with fine grains formation. This is essential for excellent magnetic properties. They also showed that for these alloys, the microstructure evolves during the annealing process via three stages: the stress relief stage, nanocrystallization stage, and second phase precipitation stage.

Lastly, starting from the binary $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ alloy by use of the thermodynamic calculation approach, comprehensive thermal analysis, crystal structure, and magnetic studies, a full conventional annealing optimization of $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ alloys was presented [6]. From the investigations of the thermodynamic parameters, it was found that for the $x = 0.55$ alloy, the Gibbs free energy of amorphous phase formation has a global minimum value. Calculated from the thermal analysis, the average activation energy of α -Fe phase crystallization also showed a minimum value similar to the Cu-free $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ alloy. From the annealing optimization process, optimal soft magnetic properties were obtained for the nanocrystalline structure for the annealed sample in the temperature range 290–320 °C for 20 min with α -Fe crystal grains of 19–30 nm in diameter. A minimum coercivity value was observed for two of the most Cu-rich alloys: $\text{Fe}_{85.3}\text{Cu}_{0.7}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_1\text{B}_{14}$, which is in general agreement with the Random Anisotropy Model (RAM).

According to such a model, the decrease in grains' size (below the exchange length) can improve alloys' magnetic properties. For Fe-based alloys, the exchange length minimum value is equal to 20–40 nm. The grain size of magnetically soft nanocrystalline alloys is 5–20 nm in diameter [11]. The grains' size and also their distribution are responsible for magnetic properties. For example, the coercivity is increased by nonhomogeneous distribution and large grains. Therefore, many different alloying additives are used to control grains' growth. It means that the glass forming ability, heat treatment parameters, and consequently magnetic properties are determined by alloys' chemical composition. The influence of different chemical elements' addition on the formation of the amorphous and nanocrystalline phase in Fe-based alloys is described by Lashgari et al. [12]. They concluded that boron and silicon improve the GFA (Glass Forming Ability); however, the addition of B above 10 at.% has a negative impact on the magnetic properties. On the other hand, the controlled Cu addition has a positive impact on the grains' size and their uniform distribution formed during the crystallization process.

In 2007, M. Ohta and Y. Yoshizawa [5] presented magnetic results for $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ melt-spun alloys after conventional annealing. One hour of annealing at 390 °C and subsequent magnetic properties' measurements were performed for a single sheet of ribbons and showed the relatively very high coercivity value (>200 A/m) up to the Cu = 1% content alloy and then drastically decreased for the Cu = 1.5% alloy. By comparison with crystal structure studies, the magnetic results were explained within the RAM model. The high Cu addition brought a high number density of nucleation centers of primary crystals in the as-quenched state and a reduction in the average grain size by the simultaneous grain growth by annealing.

In this work, the thermodynamic calculation approach and comprehensive studies to verify the Cu influence on the $\text{Fe}_{86}\text{B}_{15}$ binary are performed. The 20 min conventional annealing optimization and magnetic properties (magnetic saturation, coercivity, core losses, complex magnetic permeability) are investigated on the wound toroidal cores, which is especially crucial from the application point of view. The effect of Cu on the thermal stability, nanocrystallization process, and local atomic structure, by using the thermal analysis, X-ray diffractometry, microscopy observations, and Mössbauer spectrometry, is also discussed.

2. Materials and Methods

The amorphous alloys with nominal composition $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$, $x = 0, 0.6, 1, 2, 1.5$ (at.%), in the form of a ribbon with a thickness of approximately 18–23 μm and width of 5–6 mm,

were obtained using the melt spinning technique on a Cu wheel (650 mm diameter) in a protective atmosphere. The master alloys were prepared from pure chemical elements (Fe 3N and Cu 4N) and the FeB₁₈ 2.5N alloy by use of the vacuum induction furnace SecoWarwick VIM-LAB 50-60 (SecoWarwick S.A., Swiebodzin, Poland). For magnetic measurements, the obtained amorphous ribbons were wound into toroidal cores (except the Cu = 1.5% alloy where the as-spun ribbon was amorphous but brittle) with an inner and outer diameter of about 20 mm and 30 mm, respectively. Then, the isothermal annealing process for 20 min in a vacuum furnace (1·10⁻³ mbar) at different temperatures (260–460 °C) of wound toroidal cores was performed to achieve the nanocrystalline state. For the as-spun and heat-treated ribbons, the crystal structure was studied via the X-ray diffraction (XRD) method. XRD measurements were performed at room temperature using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan) equipped with CuK_α radiation (λ = 0.1542 nm), the K_β Ni filter, and the D/teX ultra-high-speed silicon strip detector. The crystallization processes were monitored using the differential scanning calorimetry (DSC). DSC thermal analyses were performed with a heating rate of 10–50 °C/min using a thermal analyzer Netzsch DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Germany). The transmission electron microscopy (TEM) images in the bright-field (BF) mode and selected area electron diffraction (SAED) patterns were recorded for selected annealed samples using the Tecnai G2 F20 (200 kV) electron microscope (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Additionally, for the local atomic arrangement of selected crystal structure objects, the HREM (High Resolution Electron Microscopy) observations with FFT (Fast Fourier Transform) and IFFT (Inverse Fast Fourier Transform) image conversions were performed. The Remacomp C-1200 (MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH, Köln, Germany) magnetic measurement system was used to determine hysteresis and magnetic properties (saturation induction B_s, coercivity H_c, core power losses P_{10/50}, i.e., in B = 1 T and f = 50 Hz) of the annealed samples. The measured H_c value accuracy is 0.2% of the reading value. For calculation, the specific losses P_s, the specimen mass (m), or the density (ρ) are used. The obtained values are automatically recalculated using the measurement control software. The relations between the quantities are:

$$P_s = \frac{P}{\rho} = \frac{P_c}{m} = \frac{f \cdot N_1}{\rho \cdot N_2} \oint U_1 \cdot I \quad (1)$$

where: P_s means specific loss, P—loss, P_c—core loss, f—frequency, ρ—density, N₁—magnetizing winding (also named as primary winding), N₂—secondary winding, U₁—voltage on the secondary winding, I—current on magnetizing winding. For samples annealed at characteristic temperatures, the complex magnetic permeability at room temperature, and in the frequency range f = 10⁴–10⁸ Hz, was determined with the Agilent 4294A impedance analyzer (Agilent, Santa Clara, CA, USA). ⁵⁷Fe Mössbauer transmission spectra were recorded at room temperature using a MS96 spectrometer and a linear arrangement of a ⁵⁷Co:Rh (25 mCi) source, an absorber, a detector, and a multichannel analyzer. The spectrometer was calibrated at room temperature with a 30 μm thick α-Fe foil. A numerical analysis of the Mössbauer spectra was performed using the MossWinn program (ver. 4.0). All measurements were performed at room temperature.

3. Results and Discussion

A thermodynamic calculation approach was performed to understand better the influence of Cu content in Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ on crystallization kinetics, crystal structure, and magnetic properties. The trial-and-error method can be applied to understand the influence of different chemical elements on amorphous phase formation and crystallization mechanisms for various alloying systems. Accordingly, many experiments are necessary to provide a comprehensive analysis. The thermodynamic approach was recently proposed and validated for different alloys based on the Fe, Fe-Co, and even Al to avoid this situation. Interestingly, this approach can obtain information about the formation of amorphous and quasicrystalline phases and crystallization from the liquid state, avoiding numerous

experiments [13–15]. Three thermodynamics parameters, configurational entropy (ΔS^{conf}), Gibbs free energy of amorphous phase formation (ΔG^{amorph}), and Gibbs free energy of mixing (ΔG^{mix}), were calculated according to the Equations (2)–(4) (for more details and explanations, see [15]):

$$\Delta S^{conf} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

$$\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T \Delta S^{conf} \quad (3)$$

$$\Delta G^{amorph} = \Delta H^{amorph} - T \Delta S^{conf} \quad (4)$$

where: ΔH^{mix} is the mixing enthalpy; c_i is the concentration of i -th elements; n is the number of chemical elements in the alloy (in this study, $n = 3$); ΔH^{amorph} is the amorphization enthalpy; R is the gas constant; and T is the average casting temperature of the alloy from a liquid state.

Figure 1 presents the results of the thermodynamic calculations. The most stable amorphous state can be obtained when the ΔS^{conf} parameter is as high as possible, whereas ΔG^{mix} and ΔG^{amorph} values are negative. From the inspection of Figure 1, it can be noted that the Cu addition causes a significant increase in ΔS^{conf} , a decrease in ΔG^{mix} related to the positive mixing enthalpy of the Fe-Cu system. Both tendencies contribute to the parabolic change in the ΔG^{amorph} with a minimum value at 0.6% of Cu. The ΔG^{amorph} from the Cu content dependence shape is asymmetric, and, for Cu = 0% and Cu = 1.5%, the same ΔG^{amorph} value is observed. It was also noticed that, obtained in this work, the minimum value $\Delta G^{amorph} = -21.12$ kJ/mol at Cu = 0.6% is more negative than for the Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ system with $\Delta G^{amorph} = -20.03$ kJ/mol at Cu = 0.55% studied previously [6]. Basing on obtained thermodynamic calculation results, four selected compositions were taken into consideration in the experimental part: Fe_{85-x}Cu_xB₁₅, $x = 0, 0.6, 1.2, 1.5$.

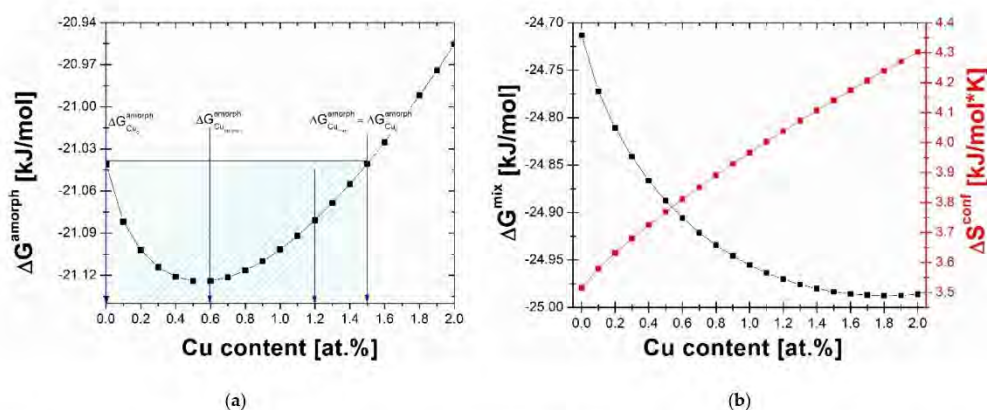


Figure 1. (a) The Gibbs free energy of amorphization (ΔG^{amorph}); (b) the Gibbs free energy of mixing (ΔG^{mix}) and configurational entropy (ΔS^{conf}) in the function of Cu concentration.

The XRD patterns presented in Figure 2 confirmed the amorphous state of all the studied as-spun alloys and only diffused maxima named as the amorphous halos are seen. Figure 3a depicts the DSC heat flows of the as-spun alloys. Besides the Cu = 1.5% alloy, the DSC heat flows prove the two-stage crystallization process: primary crystallization of the α -Fe phase and secondary crystallization of the borides phases. For the Cu = 1.5% alloy, the primary crystallization is unseen on the DSC curve measured with a heating rate of 10 °C/min because of the scale effect. This process is extremely diffused with a low DSC signal in the temperature range of 375–450 °C. Additionally, as it was mentioned in the experimental section, the as-spun Cu = 1.5% ribbon was very brittle and that may come

from the high amount of the Cu nanoclusters as nucleation sites and the co-existence of the initial Fe clusters that tend to arrange within the α -Fe phase symmetry. Therefore, for $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ with $x = 0, 0.6, 1.2$, the kinetics of α -Fe type phase crystallization (primary crystallization peak) were studied with the use of the DSC method by performing measurements with heating rates in the range from 10 to 50 °C/min. In order to determine the average activation energies of such a non-isothermal crystallization process, the Kissinger model [16] was used. This method is based on the equation:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A_0 R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{(RT_p)} \quad (5)$$

where: T_p —temperature of the crystallization peak; ϕ —a heating rate; E_a —activation energy; R —gas constant; and A_0 —pre-exponential factor. The average activation energy E_a of the process is determined from the slopes of linearly fitted $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ curves. The Kissinger plots, as well as calculated E_a values, are presented in Figure 3b. From the inspection of the thermal analysis, it is clearly seen that for all samples, the thermal stability (referred here as the temperature difference between the primary and secondary crystallization peaks) is relatively low of about 40–50 °C. This value is about two times smaller than what was measured previously for the $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ system [6]. This is in agreement with the general tendency of the Fe-B system where the thermal stability leads to 0 in the eutectic point for the $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ alloy. The E_a values fluctuate from 199 kJ/mol for the Cu = 0% alloy to 223 kJ/mol for the Cu = 0.6% alloy and 215 kJ/mol for the Cu = 1.2% alloy. Calculated E_a values are of the same energy range as for the $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ system [6].

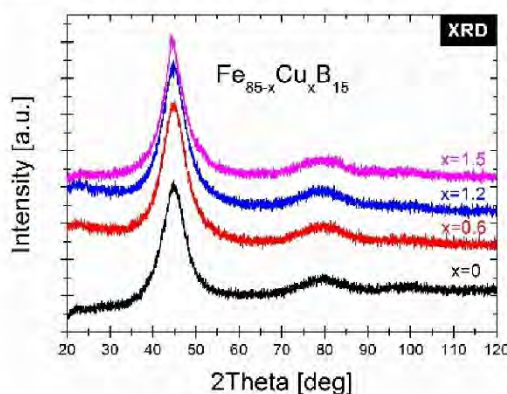


Figure 2. The X-ray diffraction patterns of as-spun ribbons.

The saturation induction B_s (Figure 4a), coercivity H_c (Figure 4b), and core power losses $P_{10/50}$ (Figure 5) of the $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ alloys annealed for 20 min at varying annealing temperatures (T_a) are presented. It can be seen that for as-quenched alloys, saturation induction increases from 1.4 T to 1.47 T with the Cu content. B_s values of all three alloys rise substantially even at $T_a = 260$ °C and then slightly decrease with increasing T_a up to 330 °C. Then, from $T_a = 340$ °C, saturation induction drastically changes with a strong drop at 400 °C to 0.9–1 T. The maximum induction saturation value reaches ~1.7 T for the Cu = 1.2% alloy at $T_a = 360$ °C. Taking a deeper insight into $H_c(T_a)$ and $P_{10/50}(T_a)$ (Figures 4b and 5, respectively) dependences, a strong jump can be observed in both values (log scale) in the same T_a region (340–400 °C) where B_s values decrease. The global minimum of the $P_{10/50}$ values is found at 300 °C ($P_{10/50} = 0.15$ W/kg) for the $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ alloy, at 330 °C ($P_{10/50} = 0.17$ W/kg) for the $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ alloy, and at 320 °C ($P_{10/50} = 0.14$ W/kg) for the

$\text{Fe}_{83.8}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ alloy. For all optimally annealed alloys, the H_c value is below 10 A/m. By increasing the annealing temperature to 380 °C, the H_c value achieves over 2000 A/m and $P_{10/50}$ over 10 W/kg. The optimal soft magnetic properties are strongly deteriorated for $T_a > 340$ °C. Additionally, for optimal annealing conditions defined by T_a with a global minimum $P_{10/50}$ value, the air-annealing process was performed as a test. Presented results of magnetic properties proved that all studied materials are sufficiently resistant to oxygen content during annealing in the temperature range 300–330 °C for 20 min. It might be a useful and alternative annealing process option applicable on an industrial scale.

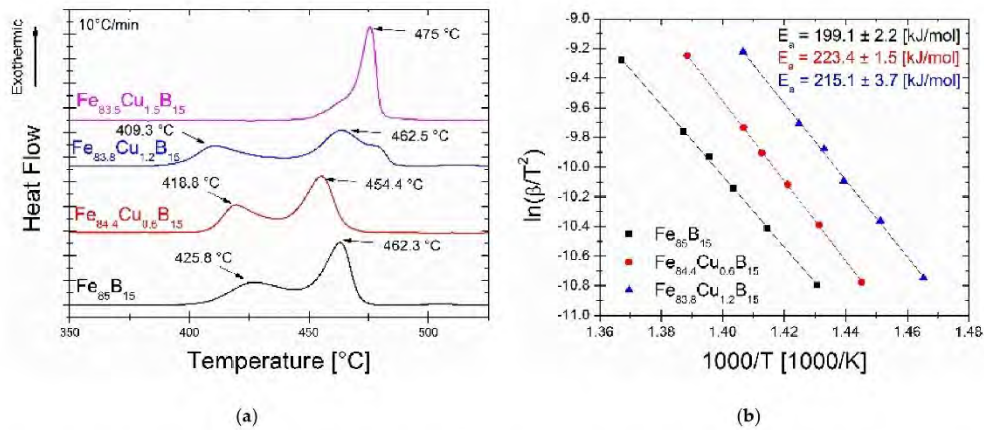


Figure 3. (a) The DSC signals of as-spun ribbons; (b) The Kissinger plots with the calculated activation energy of the α -Fe phase.

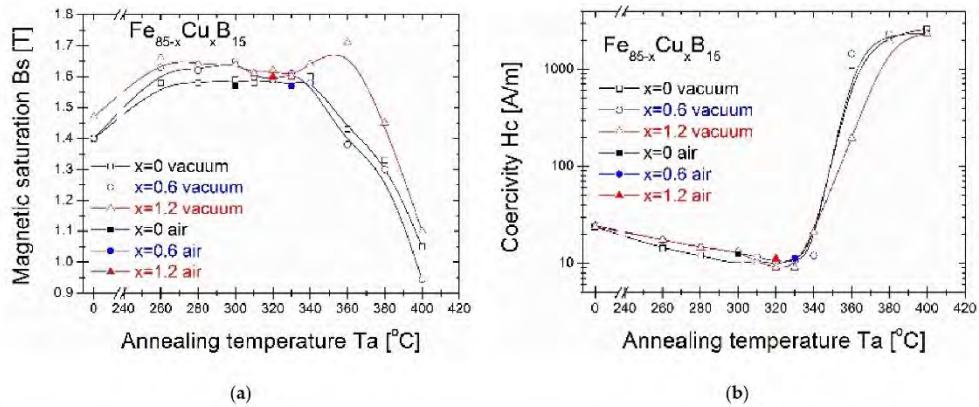


Figure 4. (a) Magnetic saturation from annealing temperature dependence; (b) Coercivity from annealing temperature dependence.

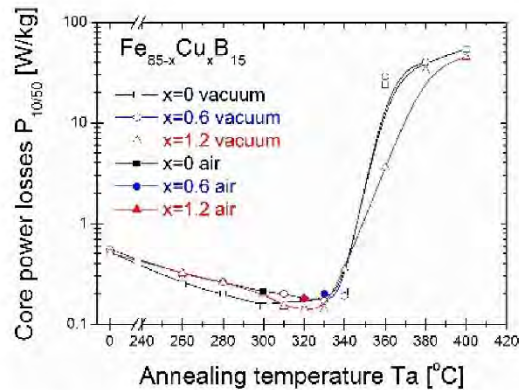


Figure 5. Core power losses from annealing temperature dependence.

Figure 6a shows real part μ' of the complex magnetic permeability, while Figure 6b shows the μ'' defined as the magnetic loss permeability of alloys at optimally annealed stages (both in vacuum and air) (a) and for annealing close to the second–local minimum of $P_{10/50}(T_a)$ dependence at 460 and 500 °C in vacuum (right panel). The vacuum-annealed has a slightly lower μ' value than their air-annealed counterparts. The vacuum-annealed binary $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ alloy has $\mu' = 1000$; then, with an increasing Cu content to 0.6%, μ' increases over 1750 and then decreases with a Cu content of 1.2% to less over 1500. This is generally in agreement with optimally annealed other Si-free Fe-based soft magnetic materials where the level of magnetic permeability μ' is less than 10^4 [6,7,17]. For air-annealed samples, this value is 250–500 higher than for vacuum-annealed samples. Maximum values of μ'' named as the cut-off frequency are defined usually as the working frequency of materials and are in the frequency range from $4 \cdot 10^5$ to 10^6 Hz.

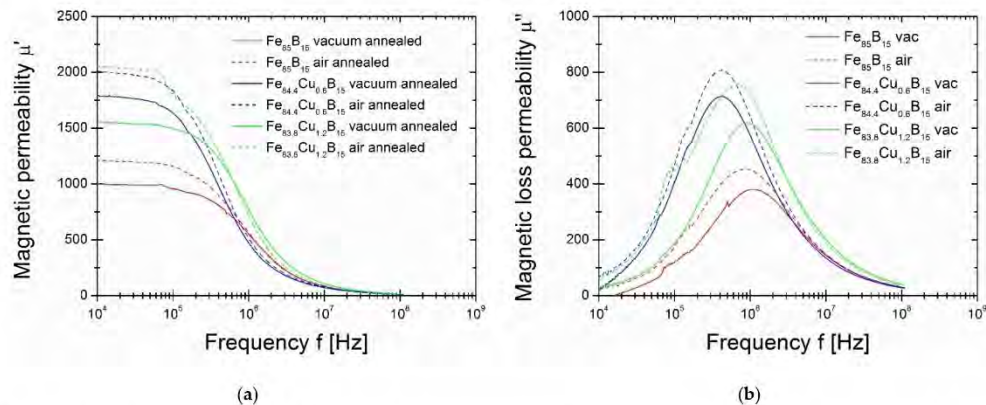


Figure 6. (a) Magnetic permeability for air- and vacuum-annealed at $P_{10/50}$ optimum conditions of three different alloys; (b) Magnetic loss permeability for air- and vacuum-annealed at $P_{10/50}$ optimum conditions of three different alloys.

As it was mentioned in the introduction section, according to the RAM model, the magnetic properties strongly correlate with the magneto-crystalline anisotropy value of the recrystallized phase and diameters of the crystal grains. To verify the crystal structure evolution, the XRD measurements were performed at an optimally annealed state and also

at two higher temperatures: 360 and 400 °C. From the inspection of XRD patterns recorded for optimal annealing temperatures (Figure 7), the fully amorphous state is confirmed. This is reflected in XRD patterns as a diffused diffraction halo. The crystal structure of vacuum-annealed alloys at 360 °C proves the presence of a well-crystallized α -Fe phase with a small contribution of the amorphous matrix for Cu = 0% and Cu = 1.2% alloys, while for the Cu = 0.6% alloy, the two-phase (α -Fe + Fe₃B) system exists. Both phases' peaks were identified in XRD patterns of all alloys annealed at 400 °C.

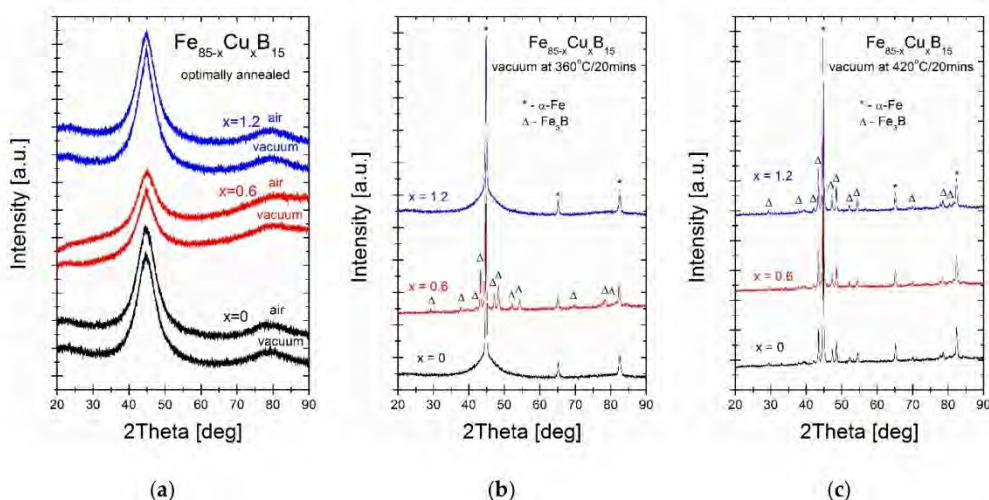


Figure 7. The X-ray diffraction patterns of alloys air- and vacuum-annealed at different temperatures: (a) annealed at optimal temperatures; (b) annealed at 360 °C; (c) annealed at 420 °C. The α -Fe and boride phase was identified and marked on patterns.

A more detailed crystal structure analysis focused on a local structural arrangement brought on by the TEM observations. Bright-field (BF) images and selected area electron diffraction (SAED) patterns for optimally annealed samples are shown in Figure 8. It can be seen from the BF TEM images and SAED patterns that there is a fully amorphous structure in the optimally annealed Fe₈₅B₁₅ alloy, whereas a low volume fraction of α -Fe nanocrystals in Fe_{84.4}Cu_{0.6}B₁₅, and significantly more of the α -Fe nanocrystals are randomly distributed within the residual amorphous matrix. A statistical analysis and the careful crystal size determination by using the Gatan Digital Microscopy suite help to determine the average nanocrystals' size of about 26 nm. To verify the local atomic arrangement of selected crystal structure objects, the high-resolution TEM with FFT (Fast Fourier Transform) and IFFT (Inverse Fast Fourier Transform) image conversions were performed. The deeper insight into an optimally annealed Fe₈₅B₁₅, shown in Figure 9, confirmed the presence of short/medium range order areas (3–4 nm) indicating the early stage of the nanocrystallization process. One can see two types of ordering: (i) nanoclusters (indicated dotted line) and (ii) an onion-like (indicated by arrows) contrast creating a specific pattern, aligned in one dominating direction. However, in some places, nanocrystals with well-defined cross-grating of crystallographic planes can be distinguished. The measured interplanar spacing of about 2.1 Å very well fits to (110) _{α -Fe} crystallographic planes. Thus, it can be stated that only the atomistic level observations helped to find the real origin of good magnetic properties of the Fe₈₅B₁₅ alloy. The HREM image together with FFT and IFFT of the selected nanograin of the Fe_{83.8}Cu_{1.2}B₁₅ alloy is presented also in Figure 9. A 15 nm nanograin was identified in detail by FFT and IFFT within the symmetry of the α -Fe phase.

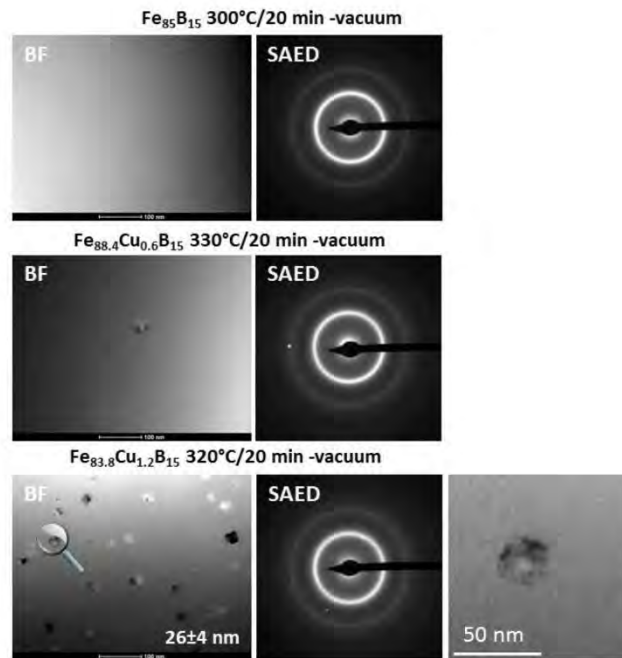


Figure 8. Set of BF images and SAED patterns for optimally annealed ribbons. The selected nanocrystal is magnified for the $\text{Fe}_{83.8}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ alloy.

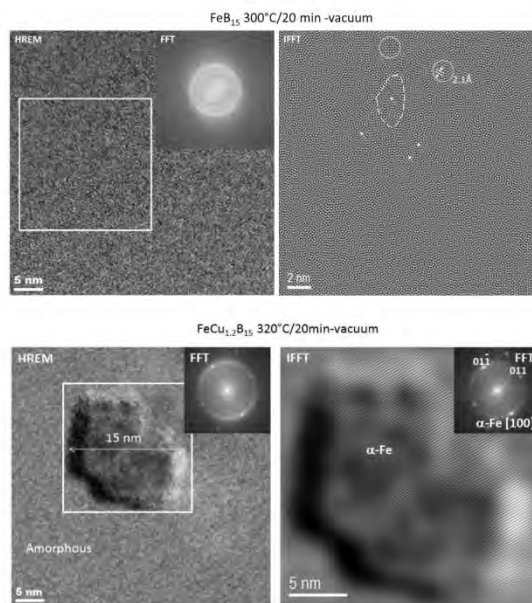


Figure 9. HREM and IFFT images for optimally annealed $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ and $\text{Fe}_{83.8}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ alloys.

Based on detailed crystal structure studies and observations, it is possible to interpret the magnetic properties at different annealing states. Identified at an optimally annealed state, the α -Fe phase is ferromagnetic, while identified at higher temperatures, the Fe_3B phase belongs to the hard-magnetic phase [18,19]. During the annealing process, the atoms rearrange locally and form atomic short-range ordered clusters that are immersed in the amorphous matrix. The coupling of formed clusters leads to anisotropy. In this work, the optimal annealing process, defined at the least lossy materials state, was performed at different temperatures for different Cu for Fe substitution. As it was mentioned in the introduction section, Cu atoms play a crucial role as nucleation centers for α -Fe phase formation. Results presented in this work showed that for optimally annealed samples, the α -Fe phase exists in a completely different state of the nanocrystallization process. For the Cu-free alloy, the least lossy crystal structure is related with 3–4 nm short-ordered clusters; for the Cu = 0.6% alloy, only the limited value of several α -Fe nanograins are found, while for the Cu-rich alloy with Cu = 1.2%, the average diameter of nanograins is about 26 nm, and they are randomly distributed in the amorphous matrix. Coercivity values for all of these samples were at a similar level, 9.5–10 A/m. It means that there should be a proper balance between the amount and size of formed nanograins (or even atomic clusters) of differently recrystallized nanocomposite material. It has to be noticed that, for all the samples at optimally annealed states, the XRD patterns did not show any evidence (within the method accuracy) of the crystallization process. Only atomistic level observations proved the local structural arrangement. Going to the higher temperature of annealing crystal state, at 360 °C, the high number of nucleation sites in the Cu = 1.2% alloy allows for further grains' coarsening of the α -Fe phase that is seen on the increasing value of H_c and $P_{10/50}$ in Figures 3b and 4, but also strongly enhanced the ferromagnetic exchange between the α -Fe nanocrystals, what is clearly seen on the increasing value of saturation induction in Figure 3a. For the Cu-free alloy, due to a lack of proper amounts of nucleation sites, the improper α -Fe coarsening decreases the saturation induction as well as the Fe_3B phase co-precipitated in the limited Cu content Cu = 0.6% alloy, where calculated thermal stability was extremely low at 35 °C. For samples annealed at $T_a = 400$ °C, the strong deterioration of magnetic properties is related to high boride phase content with improperly formed α -Fe grains in a very narrow temperature window of thermal stability.

Mössbauer spectra measured at room temperature of the $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ with $x = 0, 0.6, 1.2$ alloys annealed under different conditions are presented in Figure 10. Obtained Mössbauer spectra are characteristic for ferromagnetic amorphous metallic alloys and exhibit overlapped and broadened sextets of absorption lines [20,21]. The average local hyperfine magnetic field as well as the position of the net magnetic moment of the samples can be determined from absorption lines (from intensities of the second and the fifth lines). The number of B atoms can be derived from parameters of hyperfine interactions at the ^{57}Fe nucleus (n_B) of the Fe atom, since, in the Fe–B system, the hyperfine magnetic field B_{hf} is a linear function of B atoms that form the nearest neighborhood (n_B). The Mössbauer data were fitted using a hyperfine magnetic field distribution with the quadrupole splitting averaged to zero. A linear correlation between the isomer shift (IS) and the hyperfine magnetic field (B_{hf}) and of the distribution components was introduced. The hyperfine parameters of fitted Mössbauer spectra are gathered in Table 1.

The average magnetic hyperfine field is a parameter to describe the average hyperfine interaction and is proportional to the spin-exchange interaction between magnetic atoms in each sample. It is noteworthy that the average hyperfine magnetic field and isomer shift remain practically unchanged for vacuum-annealed samples and air-annealed ones. Moreover, these parameters practically did not change with different Cu contents in the investigated alloys. The almost constant values B_{hf} and IS indicate that the chemical environment of the resonant nuclei is not altered, which means that changes in the short-range order are of a topological and not of a chemical origin. The range of hyperfine magnetic fields for all the spectra is between 15 T and 34 T, and obtained distributions are almost symmetrical with the highest probability of B_{hf} located at about 25.5 T, which

suggests that the Fe atom has seven to zero B atoms as nearest neighbors, but the most preferential local surrounding is three boron atoms in the nearest neighborhood of the Fe atom [22].

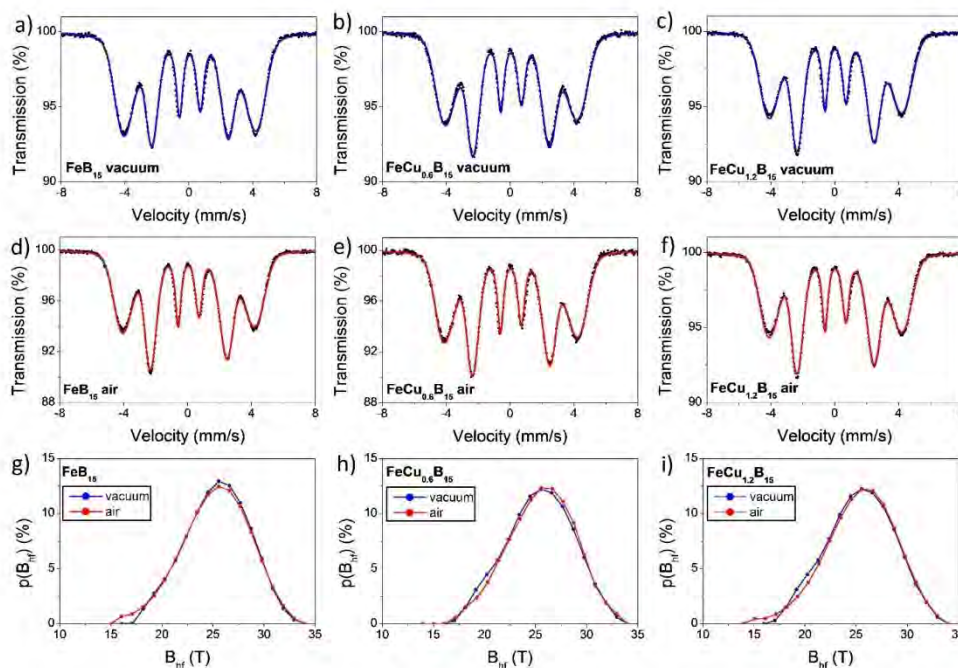


Figure 10. The room temperature Mössbauer spectra: (a) vacuum-annealed $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ alloy; (b) vacuum-annealed $\text{Fe}_{84.4}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ alloy; (c) vacuum-annealed $\text{Fe}_{83.8}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ alloy; (d) air-annealed $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ alloy; (e) air-annealed $\text{Fe}_{84.4}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ alloy; (f) air-annealed $\text{Fe}_{83.8}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ alloy. Corresponding hyperfine magnetic fields distributions of air- and vacuum-annealed alloys: (g) $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$; (h) $\text{Fe}_{84.4}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$; (i) $\text{Fe}_{83.8}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$.

Table 1. Mean values of the hyperfine parameters for vacuum- and air-annealed $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ with $x = 0, 0.6, 1.2$ alloys. IS—*isomer shift*, B_{hf} —*hyperfine magnetic field*, FWHM—*full line width at half maximum*, Θ —*angle between the direction of the gamma beam and the vector of net magnetization*.

Hyperfine Parameters	$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$		$\text{Fe}_{84.4}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$		$\text{Fe}_{83.8}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$	
	Vacuum	Air	Vacuum	Air	Vacuum	Air
IS (mm/s)	0.051	0.048	0.057	0.053	0.052	0.050
B_{hf} (T)	25.41	25.27	25.38	25.55	25.43	25.42
FWHM (mm/s)	0.47	0.41	0.47	0.43	0.44	0.42
Θ (deg)	57.9	66.5	63.9	63.9	66.5	67.8

Obtained Mössbauer spectra and corresponding hyperfine magnetic fields distributions of investigated alloys indicate an absence of components related to pure α -Fe. The full line width at half maximum (FWHM) is related both to the chemical and topological disorder in the crystal lattice, manifested by the existence of many inequivalent positions of iron atoms with slightly different values of hyperfine parameters. It can be observed (Table 1) that the value of this parameter decreases after air-annealing for all investigated alloys, indicating a tendency to local ordering during this heat treatment.

The sextets of Mössbauer lines deliver information on the orientation of the net magnetic moment of the studied sample via their mutual intensities ratios, which are quantified by the angle (Θ) between the direction of the gamma beam and the vector of net magnetization in a Mössbauer effect experiment. The latter can be derived from the z value, which represents the relative intensity of the second and the fifth spectral line with respect to the first, sixth, and the third, fourth lines ($I_1:I_2:I_3:I_4:I_5:I_6 = 3:z:1:1:z:3$) [23,24]. It can vary between 0° and 90° , which corresponds to $z = 0$ and $z = 4$, respectively. In the case of randomly oriented spins (e.g., in powder), $\Theta = 54.7^\circ$, the so-called magic angle, and $z = 2$. It should be noted that measured samples were in the form of the ribbon; hence, the effect of texture was visible on the obtained Mössbauer spectra. Determined Θ values are presented in Table 1.

4. Conclusions

In this work, based on the thermodynamic prediction, the comprehensive studies of the influence of Cu for Fe substitution on the crystal structure and magnetic properties of the rapidly quenched $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ alloy were performed. The research results can be summarized as follows:

1. From thermodynamic calculations, the parabolic shape dependence of the ΔG^{amorph} with a minimum value at 0.6% of Cu was predicted. The ΔG^{amorph} from the Cu content dependence shape is also asymmetric and for Cu = 0% and Cu = 1.5%; the same ΔG^{amorph} value is observed.
2. The as-spun $\text{Fe}_{83.5}\text{Cu}_{1.5}\text{B}_{15}$ ribbon crystal structure was identified in the amorphous state (within XRD method accuracy) but also very brittle. Therefore, the obtained ribbon cannot be wound into the toroidal cores and used for a further annealing optimization process and magnetic properties' characterization.
3. The minimum value of core power losses $P_{10/50}$ of optimally annealed $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ $x = 0, 0.6, 1.2$ alloys comes from a completely different crystallization state of nanocomposite materials, but it strongly correlates with Cu content and thus the number of nucleation sites. The TEM observations showed that for the Cu-free alloy, the least lossy crystal structure is related with 2–3 nm short-ordered clusters; for the Cu = 0.6% alloy, only the limited value of several α -Fe nanograins are found, while for the Cu-rich alloy with Cu = 1.2%, the average diameter of nanograins is about 26 nm, and they are randomly distributed in the amorphous matrix.
4. Because of the very low thermal stability of as-spun alloys, only the high number of nucleation sites in the Cu = 1.2% alloy allows for sufficient grains' coarsening of the α -Fe phase that strongly enhances the ferromagnetic exchange between the α -Fe nanocrystals, which is clearly seen on the increasing value of saturation induction up to 1.7T.
5. For optimal annealing conditions (20 min annealing), there are no differences in magnetic properties between the vacuum- and air-annealed materials.
6. Mössbauer spectroscopy results indicate that Cu content did not cause visible changes in hyperfine parameters of $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ with $x = 0, 0.6, 1.2$ alloys annealed under different conditions. However, obtained results show that annealing in air leads to local ordering in investigated alloys.

Author Contributions: Conceptualization, L.H. and A.K.-B.; investigation, T.W., A.R., A.P., M.S., W.M., M.K.-G. and L.H.; writing—original draft preparation, L.H. and T.W.; writing—review and editing, L.H.; supervision, L.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was financed by the National Science Centre OPUS14 Grant no 2017/27/B/ST8/01601. Tymon Warski thanks the Ministry of Education and Science of Poland for funding his Ph.D. program, Grant no DWD/4/21/2020–70/003.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

1. Yoshizawa, Y.A.; Oguma, S.; Yamauchi, K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 6044–6046. [\[CrossRef\]](#)
2. Suzuki, K.; Makino, A.; Inoue, A.; Masumoto, T. Soft magnetic properties of bcc Fe-MB-Cu (M=Ti, Nb or Ta) alloys with nanoscale grain size. *Jap. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1729. [\[CrossRef\]](#)
3. Willard, M.A.; Laughlin, D.E.; McHenry, M.E.; Thoma, D.; Sickafus, K.; Cross, J.O.; Harris, V.G. Structure and magnetic properties of (Fe 0.5 Co 0.5) 88 Zr 7 B 4 Cu 1 nanocrystalline alloys. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6773–6777. [\[CrossRef\]](#)
4. Masumoto, T.; Egami, T. Designing the composition and heat treatment of magnetic amorphous alloys. *Mater. Sci. Eng.* **1981**, *48*, 147–165. [\[CrossRef\]](#)
5. Ohta, M.; Yoshizawa, Y. Improvement of Soft Magnetic Properties in (Fe_{0.85}B_{0.15})_{100-x}Cu_x Melt-Spun Alloys. *Mater. Trans.* **2007**, *48*, 2378–2380.
6. Warski, T.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Radon, A.; Wojcik, A.; Szlezzynger, M.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, L. Influence of Cu content on structure and magnetic properties in Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ alloys. *Materials* **2020**, *13*, 1451. [\[CrossRef\]](#)
7. Hawelek, L.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Warski, T.; Wojcik, A.; Maziarz, W.; Kolano-Burian, A. Influence of Substitution on Structure and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe₈₆B₁₄ Alloy. *Acta Phys. Pol. A* **2020**, *137*, 811–814. [\[CrossRef\]](#)
8. Ohta, M.; Yoshizawa, Y. Magnetic properties of nanocrystalline Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x} alloys (x=0–7). *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 062517. [\[CrossRef\]](#)
9. Makino, A.; Kubota, T.; Yubuta, K.; Inoue, A.; Urata, A.; Matsumoto, H.; Yoshida, S. Low core losses and magnetic properties of Fe_{85.86}Si_{1.2}B₈P₄Cu₁ nanocrystalline alloys with high B for power applications. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 07A302. [\[CrossRef\]](#)
10. Liu, T.; Zhang, H.; Kong, F.; Wang, A.; Dong, Y.; He, A.; Wang, X.; Ni, H.; Yang, Y. Grain refinement mechanism of soft-magnetic alloys with nanocrystals embedded in amorphous matrix. *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 3558–3565. [\[CrossRef\]](#)
11. Bitoh, T.; Makino, A.; Inoue, A.; Masumoto, T. Random anisotropy model for nanocrystalline soft magnetic alloys with grain-size distribution. *Mater. Trans.* **2003**, *44*, 2011–2019. [\[CrossRef\]](#)
12. Lashgari, H.R.; Chu, D.; Xie, S.; Sun, H.; Ferry, M.; Li, S. Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study. *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, *391*, 61–82. [\[CrossRef\]](#)
13. Babilas, R.; Łoński, W.; Młynarek, K.; Bajorek, A.; Radoń, A. Relationship Between the Thermodynamic Parameters, Structure, and Anticorrosion Properties of Al-Zr-Ni-Fe-Y Alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **2020**, *51*, 4215–4227. [\[CrossRef\]](#)
14. Babilas, R.; Młynarek, K.; Łoński, W.; Lis, M.; Łukowiec, D.; Kądziołka-Gawel, M.; Radoń, A. Analysis of thermodynamic parameters for designing quasicrystalline Al-Ni-Fe alloys with enhanced corrosion resistance. *J. Alloys Compd.* **2021**, *868*, 159241. [\[CrossRef\]](#)
15. Radoń, A.; Włodarczyk, P.; Hawelek, L.; Kądziołka-Gawel, M.; Gębara, P.; Nowosielski, R.; Babilas, R. Thermodynamic approach for determining chemical composition of Fe-Co based amorphous alloys with high thermal stability and glass forming ability. *J. Alloys Compd.* **2018**, *763*, 141–152. [\[CrossRef\]](#)
16. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702–1706. [\[CrossRef\]](#)
17. Hawelek, L.; Warski, T.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Radon, A.; Wojcik, A.; Kolano-Burian, A. Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45-x}CoxCu_{0.55}B₁₄ Metallic Glass. *Materials* **2020**, *13*, 919. [\[CrossRef\]](#)
18. Stoica, M.; Kumar, S.; Roth, S.; Ram, S.; Eckert, J.; Vaughan, G.; Yavari, A.R. Crystallization kinetics and magnetic properties of Fe₆₆Nb₄B₃₀ bulk metallic glass. *J. Alloys Compd.* **2009**, *483*, 632–637. [\[CrossRef\]](#)
19. Xue, L.; Liu, H.; Dou, L.; Yang, W.; Chang, C.; Inoue, A.; Wang, X.; Li, R.-W.; Shen, B. Soft magnetic properties and microstructure of Fe_{84-x}Nb₂B₁₄Cu_x nanocrystalline alloys. *Mater. Des.* **2014**, *56*, 227–231. [\[CrossRef\]](#)
20. Gu, B.X.; Xue, D.S.; Shen, B.G.; Li, F.S. Influence of a small addition of Nd on Mössbauer spectra of amorphous FeB alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *167*, 105–108. [\[CrossRef\]](#)
21. Pokatilov, V.; Dmitrieva, T. Short Range Order in Amorphous Ferromagnetic Fe-B Alloys. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **2009**, *73*, 1097–1100. [\[CrossRef\]](#)
22. Kutashova, E.; Pyataev, A.; Shkodich, N.; Rogachev, A.; Scheck, Y. Fe-B nanomaterials by mechanochemical synthesis: A Mössbauer study. *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, *492*, 165663. [\[CrossRef\]](#)
23. Szymański, K.; Olszewski, W.; Satuła, D.; Gawryluk, D.; Krzton-Maziopa, A.; Kalska-Szostko, B. Determination of hyperfine fields orientation in nuclear probe techniques. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *173*, 827–831. [\[CrossRef\]](#)
24. Miglierini, M. Radiation Effects in Amorphous Metallic Alloys as Revealed by Mössbauer Spectrometry: Part I. Neutron Irradiation. *Metals* **2021**, *11*, 845. [\[CrossRef\]](#)

Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) $\text{Fe}_{85-(x+y)}\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{B}_{15}$ Alloys With Enhanced Magnetic Properties



TYMON WARSKI, ADAM PILŚNIAK, ANNA WÓJCIK, MACIEJ SZLEZYNGER, JOSEPH LONGJI DADIEL, ALEKSANDRA KOLANO-BURIAN, and ŁUKASZ HAWELEK

In this work, the influence of the substitution of Co and Cu for Fe on the thermal stability, crystallization process, crystal structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{85-(x+y)}\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{B}_{15}$ ($x = 2.5, 5, 7.5; y = 0.6, 1.2$) as-quenched alloys in the form of the ribbons have been studied. Thermal analysis showed that the average activation energy of the α -Fe phase crystallization decreases from 216.1 to 168.6 kJ/mol for $\text{Fe}_{84.4-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ and increases from 157 to 208.4 kJ/mol for $\text{Fe}_{84.8-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$. The relationship between the annealing temperature (260 °C to 440 °C for 20 minutes in vacuum) and magnetic properties (saturation induction, coercivity and core power losses) was determined for isothermally vacuum-annealed. The optimal annealing conditions corresponding to the minimum value of power core losses were found for temperatures between 300 °C and 330 °C. Optimally vacuum-annealed alloys are characterized by high saturation induction of 1.67 to 1.78 T, a relatively low coercivity of 14.7 to 26.4 A/m, core power losses at 1 T/50 Hz of 0.21 to 0.39 W/kg and magnetic permeability μ' up to 250 to 967. The X-ray diffraction was used to monitor the crystal structure evolution during annealing. It confirmed the occurrence of three stages: glass relaxation, early α -Fe(Co) crystallization stage for the minimum value of core power losses and extensive two-phase crystal growth stage with high saturation induction and deteriorated coercivity and core power losses. Transmission electron microscopy examination verified that optimally annealed alloy was the composite nanomaterial built of α -Fe(Co) nanocrystals immersed in an amorphous matrix.

<https://doi.org/10.1007/s11661-024-07313-y>

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2024

TYMON WARSKI is with the Lukaszewicz Research Network-Institute of Non-Ferrous Metals, Sowinskiego 5, 44-100 Gliwice, Poland and also with the Faculty of Mechanical Engineering, PhD School, Silesian University of Technology, Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, Poland. Contact e-mail: tymon.warski@imn.lukasiewicz.gov.pl ADAM PILŚNIAK is with the Lukaszewicz Research Network-Institute of Non-Ferrous Metals and also with the Department of Measurement Science, Electronics and Control, Faculty of Electrical Engineering, Silesian University of Technology, Akademicka 10, 44-100 Gliwice, Poland. ANNA WÓJCIK and MACIEJ SZLEZYNGER are with the Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Sciences, Reymonta 25, 30-059 Krakow, Poland. JOSEPH LONGJI DADIEL is with the Superconducting Materials Laboratory, Graduate School of Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-Ku, 135-8548 Tokyo, Japan and also with the System Engineering Division (R&D), Taiyo Electric Co., Ltd 726 Yattajimamachi, Isesaki, Gunma 372-0827, Japan. ALEKSANDRA KOLANO-BURIAN and ŁUKASZ HAWELEK is with the Lukaszewicz Research Network-Institute of Non-Ferrous Metals.

Manuscript submitted June 29, 2023; accepted January 6, 2024.

Article published online February 16, 2024

I. INTRODUCTION

IN recent years, amorphous and nanocrystalline magnetically soft materials have made a significant contribution to the global market, being valued in 2019 at 522.4 million USD for amorphous^[1] and 241.8 USD million for nanocrystalline^[2] materials. This market value further increased during the COVID pandemic. Among these materials, Fe-based metallic ribbons should be distinguished, which, due to the high saturation induction above 1.7 T and low core power losses, are successfully used in electrical machines and power electronics.^[3-5] The excellent soft magnetic properties of Fe-based ribbons result from an appropriately selected chemical composition and microstructure of the material.

One of the most interesting and promising groups of highly inductive materials are alloys containing Co. Reports have shown that a minor substitution of Fe for Co improves the saturation induction (although it also increases core power losses and coercivity), increases the Curie temperature, improves glass forming ability GFA, and has a positive effect on the thermal stability of the

ribbons by slowing down the crystallization of boride phases.^[6-13] To better control the crystallization process and, thus, the magnetic properties, adding of α -Fe(Co) crystallization phase stimulating elements, such as Cu, is recommended.^[14] The Cu nanoclusters provide nucleation sites for the α -Fe(Co) phase during the annealing process, resulting in a homogeneous crystal structure and, thus, an improvement in the thermal stability as well as soft magnetic properties.^[15-19] Although the influence of Co and Cu has been described many times in the literature, due to ambiguous changes in the properties of Fe-based ribbons caused by a minor substitution of Co for Fe, as well as the lack of correlation between Cu and Co in Fe-Co-Cu-B alloys, a deeper study of these relationships is necessary. In our recent work, the influence of Cu on the thermodynamic parameters for the $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ metallic ribbons was presented. The studies showed that for the content of Cu $0 < x < 1.5$ at. pct (with a minimum at 0.6 at. pct), Gibbs free energy of amorphous phase formation (ΔG^{amorph}) is lower than for material without Cu addition. It follows that in this range of Cu content, its addition positively affects obtaining the amorphous phase during the melt-spinning process.^[20]

In this work, the influence of simultaneous replacement of Fe by Co and Cu on thermal stability, crystallization process, crystal structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{85-(x+y)}\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{B}_{15}$ ($x = 2.5, 5, 7.5$; $y = 0.6, 1.2$) alloys were determined. The Cu content ($y = 0.6$ and 1.2 at. pct) was selected in accordance with the characteristic of the dependence for Gibbs free energy of amorphous phase formation (ΔG^{amorph}) for $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$. Therefore, for such Cu contents, the effect of the Co for Fe substitution effect was investigated.^[20] The materials were subjected to an isothermal vacuum heat treatment to find out the annealing effect on crystal structure evolution and magnetic properties such as saturation induction (B_s), coercivity (H_c), core power losses at 1 T and 50 Hz ($P_{10/50}$) and real part of permeability μ' . Additionally, the samples were air-annealed at a selected temperature corresponding to the lowest $P_{10/50}$ value to determine the influence of the surface oxide layer on the magnetic properties.

II. MATERIALS AND METHODS

The amorphous materials in the form of ribbons were obtained from master alloys of nominal composition $\text{Fe}_{85-(x+y)}\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{B}_{15}$ ($x = 2.5, 5, 7.5$; $y = 0.6, 1.2$) using the melt-spinning method (at 30 m/s Cu wheel speed, casting at 1250 °C to 1260 °C). The obtained amorphous ribbons were wound into toroidal cores of 20 mm internal diameter and 30 mm outer diameter for hysteresis loop measurements and 8 mm inner diameter and 20 mm outer diameter for magnetic permeability measurements as a function of frequency. To optimize magnetic properties, 20-minute isothermal annealing processes of toroidal cores were carried out in the temperature range of 260 °C to 440 °C in a vacuum furnace (5×10^{-3} mbar). Additionally, heat treatment in the air was carried out at a temperature

corresponding to the lowest core power losses $P_{10/50}$ value. X-ray diffraction (XRD) at room temperature using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer (Cu K α radiation, $\lambda = 1.5406$ Å) verified the crystal structure of as-spun and vacuum-annealed ribbons at room temperature. For selected samples, images of transmission electron microscopy (TEM) in bright field (BF) mode and selected area diffraction patterns (SADP) were recorded using Tecnai G2 F20 (200 kV) electron microscope. The average size of α -Fe crystallites was calculated using ImageJ software using the secant method.

The crystallization process has been monitored by the differential scanning calorimetry (DSC) using Netzsch DSC 214 Polyma with a heating rate of 10 to 50 °C/min. To better understand the crystallization kinetics of the α -Fe(Co) phase, the average activation energy (E_a) was determined. For this purpose, the Kissinger model for non-isothermal crystallization was used^[21]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + C_1, \quad [1]$$

where β is the heating rate, E_a is the activation energy, R is the gas constant, T is the temperature of the maximum crystallization peak, and C_1 is the constant. The E_a is obtained from the slope of linearly fitted $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ curves.

To determine the magnetic properties of toroidal cores at room temperature, the hysteresis loops were obtained at 50 Hz using the Remacomp C-1200 magnetic measurement system. Coercivity (H_c) and saturation induction (B_s) were obtained from $B(H)$ dependences measured up to magnetic field $H = 5000$ A/m (saturation state for all annealed samples), the core power loss (P_s) was calculated from measurement at $B = 1$ T and frequency $f = 50$ Hz ($P_{10/50}$). Additionally, using the Agilent 4294A impedance analyzer, the complex magnetic permeability in the frequency range $f = 10^4$ to 10^8 Hz was captured for toroidal cores annealed in vacuum at optimal temperature (minimum of $P_{10/50}$ value).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. As-spun Ribbons Study

The XRD studies were performed to determine the crystal structure of each casted ribbon. Figure 1(a) shows the XRD diffraction patterns. The 1st and 2nd amorphous halos can be observed, confirming the completely amorphous state of all as-spun materials. The crystallization process of the α -Fe(Co) and the boride phases was identified on the DSC signal. An example of a DSC thermograph with matched XRD patterns of crystallized phases up to 600 °C is shown in Figure 1(b).

The crystallization process of the α -Fe(Co) and boride phases was identified on the DSC signal and shown in Figure 2(a). The characteristic temperatures (T_{x1} , T_{x2} , dT_x) and average activation energy value of the α -Fe(Co) phase crystallization are presented in Table I.

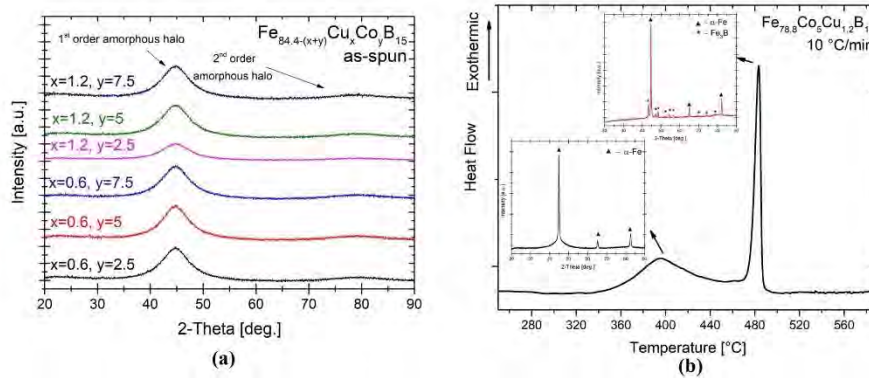


Fig. 1—The XRD patterns of as-spun ribbons (a) and the DSC thermograms of $\text{Fe}_{78.8}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ with XRD patterns corresponding to the crystallization process (b).

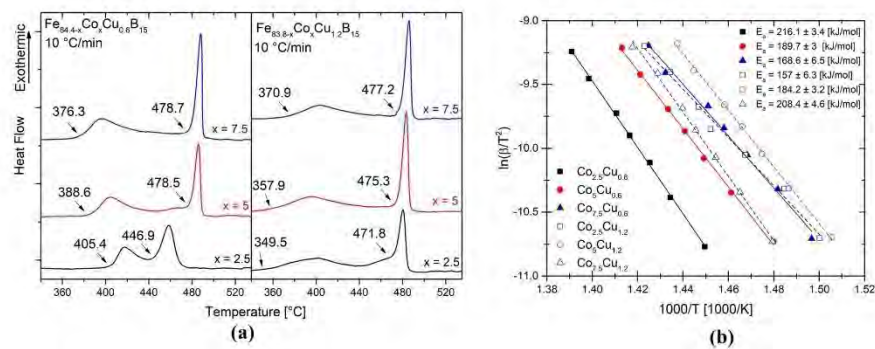


Fig. 2—The DSC thermograms for 10 °C/min heating rate (a) and Kissinger plots determined the crystallization peak in 10 to 50 °C/min heating rate (b) of as-spun amorphous alloys.

Table I. Temperatures T_{x1} , T_{x2} , dT_x and the Average Activation Energy E_a of the α -Fe Phase Crystallization Process

Alloy	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	dT_x (°C)	E_a (kJ/mol)
$\text{Fe}_{84.4}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ ^[20]	409	443.2	34.2	223.4 + 2.2
$\text{Fe}_{81.9}\text{Co}_{2.5}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$	405.4	446.9	41.5	216.1
$\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$	388.6	478.5	89.9	189.7
$\text{Fe}_{76.9}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$	376.3	478.7	102.4	168.6
$\text{Fe}_{83.8}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ ^[20]	395.9	450.7	54.8	215.1 + 3.7
$\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_{2.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$	349.5	471.8	122.3	157
$\text{Fe}_{78.8}\text{Co}_5\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$	357.9	475.3	117.4	184.2
$\text{Fe}_{76.3}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$	370.9	477.2	106.3	208.4

Moreover, to better understand the α -Fe(Co) phase crystallization process, calculations of the average activation energy (E_a) of this process were performed using the Kissinger method for non-isothermal processes (Eq. 1). The Kissinger plots determined for the α -Fe(Co) crystallization peak temperatures are presented in Figure 2(b). In addition, the results from previous work

for materials without the addition of Co have been added.^[20]

For samples containing Cu = 0.6 at. pct, a decrease in the temperature of the crystallization beginning of the α -Fe(Co) phase (T_{x1}) and an increase in the temperature of the crystallization beginning of the boride phase (T_{x2}) can be noticed with the increase of Co content. The difference between these temperatures ($dT_x = T_{x2} -$

T_{x1}) substantially increases, which means that the substitution of Co for Fe positively affects the thermal stability of the α -Fe(Co) phase but reduces it for the amorphous phase. The most significant change in these temperatures is noticeable with increases of Co content from 2.5 to 5 at. pct, where T_{x1} decreased from 405.4 °C to 388.6 °C and T_{x2} increased from 446.9 °C to 478.5 °C, thereby increasing dT_x from 41.5 °C to 89.9 °C. The E_a value decreased from 216.1 to 168.6 kJ/mol, with the increase of the Co content for the sample with Cu = 0.6 at. pct means that minor Co substitution promotes the formation of the α -Fe(Co) phase. This implies that adding of Co can positively impact the formation and stability of the α -Fe(Co) phase in the Fe-Cu-B system with a small addition of Cu, which can be advantageous for developing new soft magnetic materials. The above-mentioned behaviour has already been observed for a small substitution of Fe for Co, e.g., by J. Torrens-Serra et al. Fe_{77-x}Co_xNb₇Cu₁B₁₅ ($x = 0, 2, 4, 8$)^[11] ribbons may be characteristic of Fe-based alloys with a limited Cu content. However, for the alloy with Nb content, the substitution of Fe for Co leads to a less significant effect in the crystallization temperature (T_{x1} from 501 °C to 483 °C and T_{x2} from 699 °C to 711 °C) and activation energy (from 559.6 to 521 kJ/mol).

For samples containing Cu = 1.2 at. pct non-linear behaviour in characteristic temperature is observed. Initial addition caused a significant decrease in the T_{x1} (from 395.9 °C to 349.5 °C), T_{x2} (from 450.7 °C to 471.8 °C) and E_a (from 215.1 to 157 kJ/mol). However, an inverse relationship was observed for samples with the content of Co = 5 and 7.5 at. pct. With the further increase in Co content, the T_{x1} , T_{x2} and E_a increased, and the dT_x value decreased to 370 °C, 477.2 °C, 208.4 kJ/mol and 106.3 °C, respectively. This means a further increase in Co content hinders the α -Fe crystallization process. Similar fluctuations associated with a small addition of Co have already been observed in our earlier work for Fe_{85.45-x}Co_xCu_{0.55}B₁₄.^[8] In this case, the initial addition of Co caused a noticeable decrease in the activation energy from 191 kJ/mol for Co-free to 177 kJ/mol for Co = 5 at. pct, and then increased to 197 kJ/mol at Co = 10 at. pct.

Usually, for Fe-based amorphous alloys, a Co additive facilitates the process of α -Fe(Co) phase crystallization (lowering T_{x1} and E_a).^[22,23] However, for supersaturated Cu alloys, it was observed that the crystallization process of the α -Fe(Co) phase becomes more difficult with increasing Co content. This phenomenon has been observed for Nb-free alloys with higher Cu content like Fe_{80.5-x}Co_xCu_{1.5}Si₄B₁₄ ($x = 0, 2, 4, 10$).^[24]

For the chemical compositions discussed in the article, the critical value of Cu is 1.5 at. pct. At this value, the α -Fe crystallization process is not visible on the DSC signal, and the material in the amorphous state loses its elastic properties.^[20] The effect of high Cu content is also visible in the flattening of α -Fe(Co) crystallization exothermic peaks for samples with Cu = 1.2 at. pct. This can be related to the presence of Cu nuclei in the structure, which facilitates the initial stage

of the α -Fe(Co) phase crystallization process but delays grain growth and further crystallization itself.^[25,26] In addition, the increase in the share of Co (and Cu > 0.6 at. pct) affects the increase in configurational entropy (ΔS^{conf}) and the decrease in Gibbs free energy of mixing (ΔG^{mix}), which may explain the abnormal crystallization behaviour of samples with Cu = 1.2 at. pct.^[8]

The above results show that even minor changes in Co and Cu content significantly impact the crystallization process of the α -Fe(Co) phase. It is worth mentioning that all materials with Cu = 1.2 at. pct have enhanced thermal stability than materials with Cu = 0.6 at. pct. The large difference between the T_{x1} temperature, 405.4 °C and 349.5 °C, and E_a , 216.1 and 157 kJ/mol for the Fe_{81.9}Co_{2.5}Cu_{0.6}B₁₅ and Fe_{81.3}Co_{2.5}Cu_{1.2}B₁₅ alloys, respectively.

B. Magnetic Properties Optimization

In order to improve the magnetic properties of materials, an annealing process was carried out in a wide temperature range. The effect of annealing temperature on magnetic properties (coercivity H_c , saturation induction B_s and core power losses $P_{10/50}$) is shown in Figure 3. The evolution of the crystal structure, determined by the XRD, on the example of alloy Fe_{76.3}Co_{7.5}Cu_{1.2}B₁₅, is presented in Figure 4(a). The improvement of the magnetic properties (decreasing H_c and $P_{10/50}$, increasing B_s values) can already be seen after heat treatment at the lowest temperature (260 °C). It is related to the relaxation of material stresses resulting from the ribbons casting process by reducing the anisotropy of the system.^[14,27,28] However, for samples with Co = 7.5 at. pct, an increase in the H_c value was observed after the initial annealing. The lowest $P_{10/50}$ values were recorded after annealing at 300 °C to 330 °C. The XRD patterns of these materials are presented in Figure 4(b). The materials consisted of α -Fe nanocrystals in an amorphous matrix. This is confirmed by the observations in the bright field (BF) and the selected area electron diffraction patterns (SAEDP) for the Fe_{76.9}Co_{7.5}Cu_{0.6}B₁₅ and Fe_{76.3}Co_{7.5}Cu_{1.2}B₁₅ alloys recorded by transmission electron microscope (TEM), shown in Figure 5. The observed α -Fe(Co) nanograins have a size of 20.1 ± 3.8 nm and 18.5 ± 5.7 nm, respectively, for samples with Cu = 0.6 and 1.2 at. pct. Fully α -Fe(Co) nanocrystalline ribbons had the highest B_s values, where Fe_{76.3}Co_{7.5}Cu_{1.2}B₁₅ annealed at 340 °C had the highest among all materials ($B_s = 1.82$ T, $H_c = 102$ A/m, $P_{10/50} = 1.8$ W/kg). Above these temperatures, a sudden deterioration of the soft magnetic properties associated with the crystallization of the hard magnetic Fe₃B phase leads to an increase in magneto-crystalline anisotropy.^[29]

Table II summarizes the magnetic properties of as-spun, vacuum- and air-annealed materials at temperatures corresponding to the lowest $P_{10/50}$ value. The results from previous work for materials without Co substitution have been added.^[20] As Co increases, the value of B_s increases, and it is worth noting that for Co = 2.5 and 5 at. pct materials with Cu = 0.6 at. pct

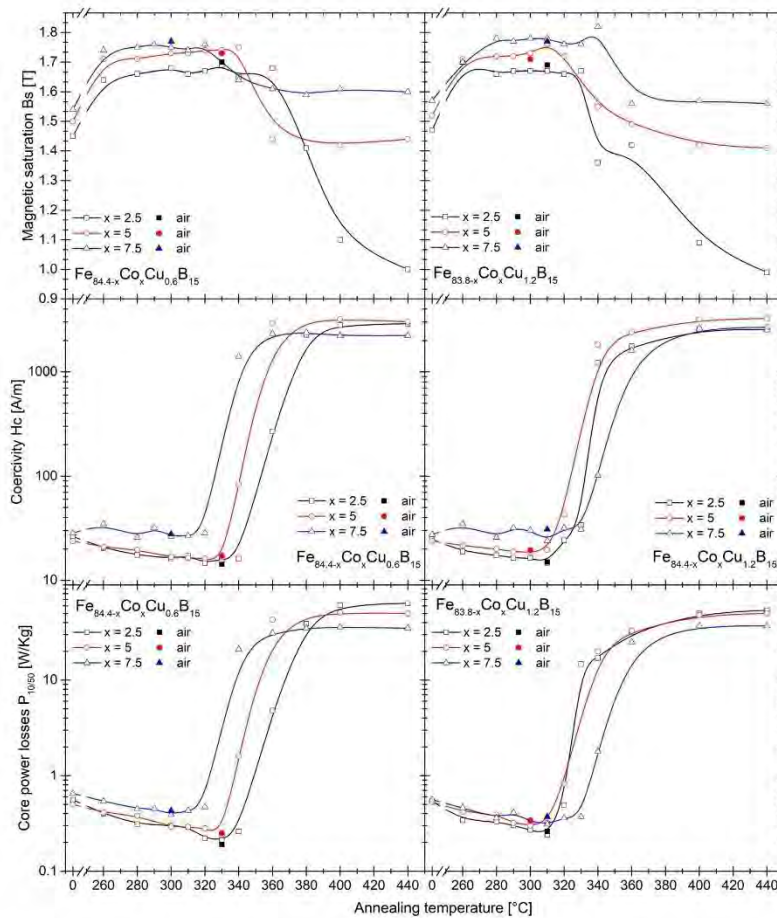


Fig. 3—Magnetic properties: saturation induction B_s , coercivity H_c and core power losses $P_{10/50}$ in a function of annealing temperature.

have better soft magnetic properties than alloys with $\text{Cu} = 1.2$ at. pct with the same amount of Co. However, $\text{Fe}_{76.3}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ has a higher B_s value and lower H_c and $P_{10/50}$ values than $\text{Fe}_{76.9}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$. According to the G. Herzer anisotropy model, the H_c value, among others, depends on the second power of the volume of the magnetic phase and the sixth power of the crystallite size.^[30,31] Due to that, the difference in magnetic properties may result from the density of α -Fe(Co) phase crystallites in the amorphous matrix and their smaller size, confirmed by TEM images (Figure 5). The heat treatment in the air (slightly oxidized) did not significantly change the magnetic properties of the materials and can be successfully used for such a group of alloys. Moreover, for the $\text{Fe}_{81.9}\text{Co}_{2.5}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ ribbon, air-annealing improved B_s , H_c and $P_{10/50}$, making it the sample with the lowest $P_{10/50}$ value.

The optimal annealed materials have a much higher B_s value (about 0.1 to 0.4 T) at the cost of a higher H_c value (about 9 to 20 A/m) than Fe-based amorphous and nanocrystalline ribbons without Co addition.^[32–35] Comparing with the recently developed Fe-based ribbons with a small addition of Co (e.g. $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{83+(xy)}\text{B}_{9-x}\text{Si}_{5-y}\text{P}_3$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{83}\text{Si}_1\text{B}_{16}$ or $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Ni}_1\text{B}_{13}$ ^[36–38]), our materials have similar B_s value with a slightly higher H_c value. However, attention should be paid to the differences in the measurements of magnetic properties methods (the difference between the measurement of flat ribbon pieces and the entire toroidal core). On the other hand, from the comparison of $\text{Fe}_{85.45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ ribbons with the Co-containing counterparts (B_s 1.56 to 1.78 T, H_c 16.2 to 55.8 A/m and $P_{10/50}$ 0.34 to 1.1 W/kg) it should be noted that the

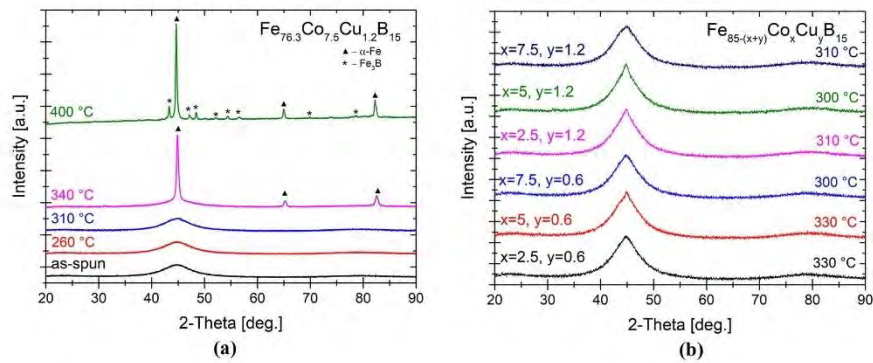


Fig. 4—The XRD patterns of $\text{Fe}_{76.3}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ with different annealing temperatures (a) and samples annealed temperatures corresponding to the lowest $P_{10/50}$ value (b).

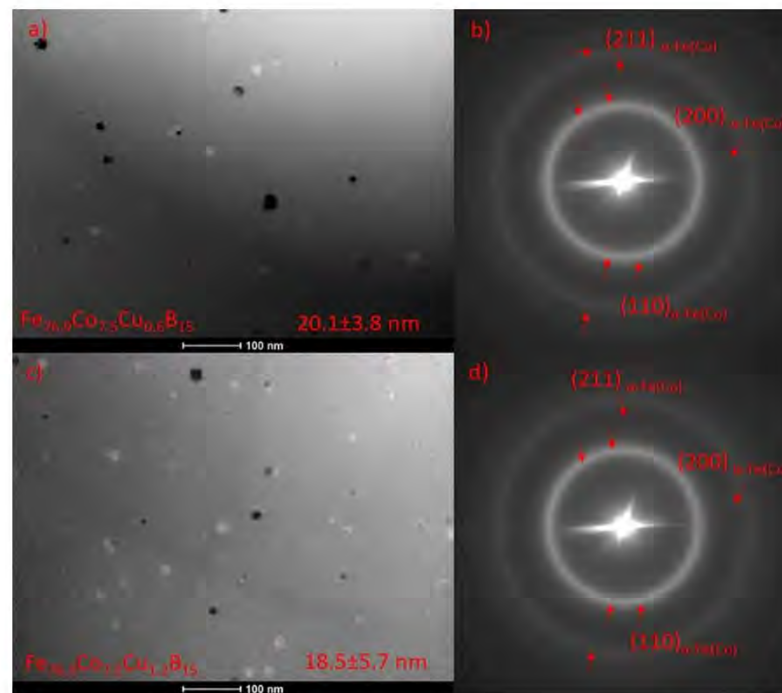


Fig. 5—BF and SAEDP images of vacuum-annealed $\text{Fe}_{76.9}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ at 300 °C (a, b) and $\text{Fe}_{76.3}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ at 310 °C (c, d) alloys.

materials discussed in this work have lower P_s and H_c values, as well as slightly higher B_s values.^[8]

Magnetic permeability μ' and magnetic loss permeability μ'' dependence in the function of frequency $f = 10^4$ to 10^5 Hz for vacuum-annealed samples at the temperature corresponding to the lowest $P_{10/50}$ are presented in Figure 6. Table III shows the magnetic

permeability μ' values at 10^5 Hz and the cut-off frequency (defined as the frequency at a maximum value of $\mu'' - f_{\text{cut-off}}$). For the series with $\text{Cu} = 0.6$ at. pct, the initial increase in Co content causes an increase to 967 at 10^5 Hz for $\text{Co} = 5$ at. pct (the highest value of all samples). Then, at $\text{Co} = 7.5$ at. pct, the value of μ' drops significantly almost four times to 250. There is an

Table II. Magnetic Properties of As-spun, Vacuum- and Air-Annealed Alloys

Alloy	Annealing Condition	B_s (T)	H_c (A/m)	$P_{10/50}$ (W/kg)
$Fe_{84.4}Cu_{0.6}B_{15}$ ^[20]	330 °C-vacuum	1.61	10.5	0.17
	as-spun	1.45	26.4	0.56
$Fe_{81.9}Co_{2.5}Cu_{0.6}B_{15}$	330 °C-vacuum	1.69	16	0.21
	330 °C-air	1.7	14.2	0.19
$Fe_{79.4}Co_5Cu_{0.6}B_{15}$	as-spun	1.5	23.8	0.5
	330 °C-vacuum	1/74	15.1	0.24
$Fe_{76.9}Co_{7.5}Cu_{0.6}B_{15}$	330 °C-air	1.73	17.2	0.25
	as-spun	1.54	28.4	0.65
$Fe_{83.8}Cu_{1.2}B_{15}$ ^[20]	300 °C-vacuum	1.75	26.4	0.39
	300 °C-air	1.77	27.8	0.43
$Fe_{81.3}Co_{2.5}Cu_{1.2}B_{15}$	320 °C-vacuum	1.62	9.02	0.14
	as-spun	1.47	24.7	0.54
$Fe_{78.8}Co_5Cu_{1.2}B_{15}$	310 °C-vacuum	1.67	14.7	0.24
	310 °C-air	1.69	15	0.26
$Fe_{76.3}Co_{7.5}Cu_{1.2}B_{15}$	as-spun	1.52	23.9	0.53
	300 °C-vacuum	1.73	18.5	0.3
$Fe_{76.3}Co_{7.5}Cu_{1.2}B_{15}$	300 °C-air	1.71	19.4	0.34
	as-spun	1.57	27.5	0.56
$Fe_{76.3}Co_{7.5}Cu_{1.2}B_{15}$	310 °C-vacuum	1.78	23.9	0.31
	310 °C-air	1.77	30.9	0.37

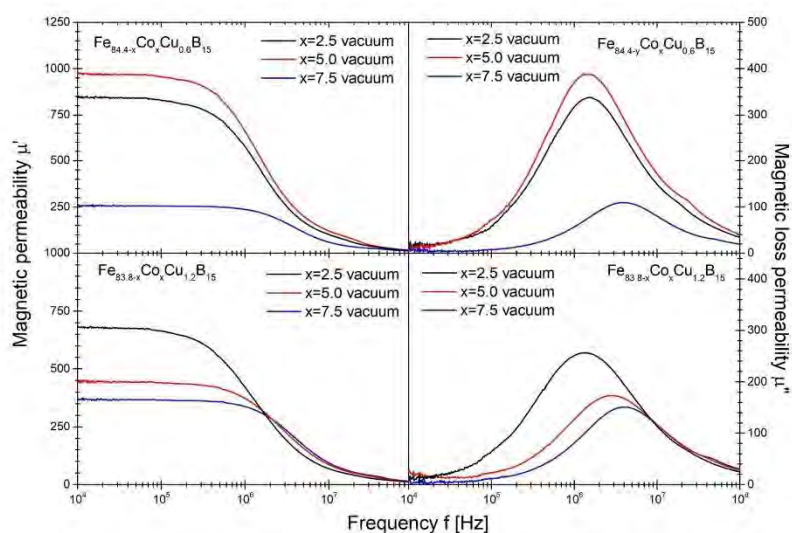


Fig. 6—The real μ' and imaginary μ'' part of complex permeability dependence in the function of frequency 10^4 to 10^8 Hz for samples annealed under vacuum at the temperature corresponding to the lowest $P_{10/50}$ value.

Table III. Magnetic Permeability μ' at 10^5 Hz and Cut-Off Frequency $f_{\text{cut-off}}$ for Vacuum-Annealed Toroidal Cores

Alloy	Annealing Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Magnetic Permeability μ' at 10^5 Hz	Cut-Off Frequency $f_{\text{cut-off}}$ (Hz)
$\text{Fe}_{81.9}\text{Co}_{2.5}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$	330	836	1.61×10^6
$\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$	330	967	1.32×10^6
$\text{Fe}_{76.9}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$	300	250	3.88×10^6
$\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_{2.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$	310	677	1.27×10^6
$\text{Fe}_{78.8}\text{Co}_5\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$	300	443	2.74×10^6
$\text{Fe}_{76.3}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$	310	367	3.95×10^6

increase in the Co content in materials with $\text{Cu} = 1.2$ at. pct resulted in a decrease of the μ' values and shifted the $f_{\text{cut-off}}$ to higher frequencies.

IV. CONCLUSIONS

This work investigated the effect of Co and Cu substitution on the structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{85-(x+y)}\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{B}_{15}$ metallic ribbons. The main results can be summarized as follows:

- (1) The substitution of Co for Fe in the $\text{Fe}_{84.4-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ alloys positively affects the thermal stability and decreases the activation energy of the α -Fe(Co) crystallization. ($\Delta T_x \uparrow$, $E_a \downarrow$). However, the increase in Co content in the $\text{Fe}_{83.8-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ alloys has the opposite effect ($\Delta T_x \downarrow$, $E_a \uparrow$).
- (2) The substitution of Co for Fe significantly increases the saturation induction value ($B_s \uparrow$) as well as the coercivity and core power loss values (H_c , $P_{10/50} \uparrow$).
- (3) Composite nanomaterials of α -Fe(Co) nanocrystals immersed in an amorphous matrix annealed in the temperature range of $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ have optimal magnetic properties with B_s 1.67 to 1.78 T, H_c 14.7 to 26.4 A/m and $P_{10/50}$ 0.21 to 0.39 W/kg. The material with the highest saturation induction $B_s = 1.84$ T ($\text{Fe}_{76.3}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{1.2}\text{B}_{15}$ annealed at $340\text{ }^{\circ}\text{C}$) has a fully α -Fe(Co) nanocrystalline structure.
- (4) Air-annealing has no significant effect on magnetic properties (B_s , H_c or $P_{10/50}$) and may be used as a cheaper alternative to heat treatment on an industrial scale.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financed by the National Science Centre OPUS14 Grant No. 2017/27/B/ST8/01601. Tymon Warski thanks the Ministry of Education and Science of Poland for funding his PhD Programme Grant No. DWD/4/21/2020-70/003.

CONFLICT OF INTEREST

On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

REFERENCES

1. Fortune Business Insights: *Amorphous Soft Magnetic Materials Market Size, Share and COVID-19 Impact Analysis, by Application (Electronic Article Surveillance, Flexible Antenna, Magnetic Sensors, Magnetic Shielding, Transformers, and Other), and Regional Forecast, 2020–2027*, Fortune Business Insights, 2020. <https://www.fortunebusinessinsights.com/amorphous-soft-magnetic-materials-market-103526>. Accessed 28 June 2023.
2. Market Reports World: *2021–2027 Global and Regional Nanocrystalline Soft Magnetic Material Industry Status and Prospects*, Market Reports World, 2021. <https://www.marketreportsworld.com/TOC/18111435>. Accessed 28 June 2023.
3. J.M. Silveyra, E. Ferrara, D.L. Huber, and T.C. Monson: *Science*, 2018, <https://doi.org/10.1126/science.aao0195>.
4. S. Yurekten, A. Kara, and K. Mardikyan: *2013 International Conference on Renewable Energy Research and Applications*, 2013, pp. 534–36. <https://doi.org/10.1109/ICRERA.2013.6749812>.
5. M. Ferch: *21st Soft Magnetic Materials Conference (SMM 2013)*, Paper No. A2-01, 1–4 September 2013, Budapest, Hungary, Corpus ID 201695381.
6. I. Škorvānek, J. Marcin, J. Turčanová, M. Wójcik, K. Nesteruk, D. Janičkovič, and P. Švec: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, vol. 310, pp. 2494–96. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.092>.
7. C. Parra, D.C. Perea, and F.J. Bolivar: *Vacuum*, 2019, vol. 169, p. 108911. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108911>.
8. L. Hawelek, T. Warski, P. Włodarczyk, M. Polak, P. Zackiewicz, A. Radon, A. Wojcik, and A. Kolano-Burian: *Materials*, 2020, vol. 13(4), p. 919. <https://doi.org/10.3390/ma13040919>.
9. T. Liu, F. Kong, L. Xie, A. Wang, C. Chang, X. Wang, and C.T. Liu: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 441, pp. 174–79. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.072>.
10. D. Mishra, A. Perumal, P. Saravanan, D. Arvindha Babu, and A. Srinivasan: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, vol. 321, pp. 4097–4102. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.08.013>.
11. J. Torrens-Serra, P. Bruna, S. Roth, J. Rodríguez-Viejo, and M.T. Clavaguera-Mora: *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 496, pp. 202–07. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.126>.
12. J. Zbrozczyk, K. Narita, J. Olszewski, W. Czurzyńska, W. Lijun, B. Wysłocki, S. Szymura, and M. Hasiak: *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, vol. 160, pp. 281–83. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(96\)00199-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(96)00199-0).
13. J.S. Blázquez, V. Franco, C.F. Conde, and A. Conde: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, vol. 254–255, pp. 460–62. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00883-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00883-1).
14. M.E. McHenry, M.A. Willard, and D.E. Laughlin: *Prog. Mater. Sci.*, 1999, vol. 44, pp. 291–433. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00002-X).
15. T. Warski, A. Radon, P. Zackiewicz, P. Włodarczyk, M. Polak, A. Wojcik, W. Maziarz, A. Kolano-Burian, and L. Hawelek: *Materials*, 2021, vol. 14(4), p. 726. <https://doi.org/10.3390/ma14040726>.

16. W. Li, Y.Z. Yang, J. Xu, and C.X. Xie: *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2017, vol. 30, pp. 1877–82. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-3980-1>.
17. X. Yang, T. Wang, Q. Li, R. Wu, B. Gao, and Q. Yang: *J. Non-Cryst. Solids*, 2020, vol. 546, p. 120274. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120274>.
18. Y. Jia, S. Zeng, S. Shan, L. Zhang, C. Fan, B. Zhang, Z. Zhan, R. Liu, and W. Wang: *J. Alloys Compd.*, 2007, vol. 440(1–2), pp. 113–16. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.018>.
19. T. Warski, P. Włodarczyk, M. Polak, P. Zackiewicz, A. Radon, A. Wojcik, M. Szezynger, A. Kolano-Burian, and L. Hawelek: *Materials*, 2020, vol. 13(6), p. 1451. <https://doi.org/10.3390/ma13061451>.
20. L. Hawelek, T. Warski, A. Radon, A. Pilsniak, W. Maziarz, M. Szezynger, M. Kadziolka-Gawel, and A. Kolano-Burian: *Materials*, 2021, vol. 14(24), p. 7807. <https://doi.org/10.3390/ma14247807>.
21. H.E. Kissinger: *J. Res. Natl Bur. Stand.*, 1956, vol. 57(4), pp. 2712, 217–21. <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>.
22. J.S. Blázquez, V. Franco, and A. Conde: *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, vol. 14, pp. 11717–27. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/45/313>.
23. A. Kolano-Burian, T. Kulik, G. Vlasak, J. Ferenc, and L.K. Varga: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, vol. 272–276, pp. 1447–48. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.1349>.
24. R. Min Shi, Z. Wang, and H. Jun Duan: *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2021, vol. 32, pp. 19110–16. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06429-w>.
25. Y. Yoshizawa and M. Ohta: *J. Phys. Conf. Ser.*, 2009, vol. 144, p. 012071. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/144/1/012071>.
26. A. Radoń, R. Babilas, P. Włodarczyk, P. Zackiewicz, D. Łukowiec, M. Polak, M. Kadziolka-Gawel, A. Kolano-Burian, and L. Hawelek: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, vol. 496, p. 165951. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165951>.
27. T. Liu, A. Wang, C. Zhao, S. Yue, X. Wang, and C.T. Liu: *Mater. Res. Bull.*, 2019, vol. 112, pp. 323–30. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.01.007>.
28. J.S. Blázquez, V. Franco, A. Conde, M.R.J. Gibbs, H.A. Davies, and Z.C. Wang: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, vol. 250, pp. 260–66. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00406-7).
29. S.M. Hoque, M.A. Hakim, U. Dhar, D.K. Saha, P. Nordblad, and D.P. Paul: *Philos. Mag.*, 2011, vol. 91, pp. 2117–39. <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.548835>.
30. G. Herzer: *Handb. Magn. Mater.*, 1997, vol. 10, pp. 415–62. [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(97\)10007-5](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(97)10007-5).
31. G. Herzer: *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*. Springer, Berlin, 2005, pp. 15–34. https://doi.org/10.1007/1-4020-2965-9_2.
32. S. Yue, H. Zhang, R. Cheng, A. Wang, Y. Dong, A. He, H. Ni, and C.T. Liu: *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 776, pp. 833–38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.331>.
33. A. He, A. Wang, S. Yue, C. Zhao, C. Chang, H. Men, X. Wang, and R.W. Li: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, vol. 408, pp. 159–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.068>.
34. A. Wang, C. Zhao, H. Men, A. He, C. Chang, X. Wang, and R.W. Li: *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 630, pp. 209–13. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.056>.
35. C. Liu, A. Inoue, F.L. Kong, E. Zanaeva, A. Bazlov, A. Churyumov, S.L. Zhu, F. Al Marzouki, and R.D. Shull: *J. Non-Cryst. Solids*, 2021, vol. 554, p. 120606. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120606>.
36. Y. Han, J. Ding, F.L. Kong, A. Inoue, S.L. Zhu, Z. Wang, E. Shalaan, and F. Al-Marzouki: *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 691, pp. 364–68. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.250>.
37. Y. Fan, S. Zhang, J. Miao, X. Zhang, C. Chen, W. Zhang, R. Wei, T. Wang, and F. Li: *Intermetallics*, 2020, vol. 127, p. 106959. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106959>.
38. F. Wang, A. Inoue, Y. Han, F.L. Kong, S.L. Zhu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, and A. Obaid: *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 711, pp. 132–42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.341>.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Article

Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched $\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ Alloy

Lukasz Hawelek ^{1,*}, Przemyslaw Zackiewicz ¹, Anna Wojcik ², Jacek Hudecki ³ and Tymon Warski ^{1,4}

¹ Lukaszewicz Research Network—Institute of Non-Ferrous Metals, 5 Sowinskiego St., 44-100 Gliwice, Poland; przemyslaw.zackiewicz@imn.lukasiewicz.gov.pl (P.Z.); tymon.warski@imn.lukasiewicz.gov.pl (T.W.)

² Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences, 25 Reymonta St., 30-059 Krakow, Poland; wojcik.a@imim.pl

³ Laryngology Department, School of Medicine in Katowice, Medical University of Silesia in Katowice, 20-24 Francuska St., 40-027 Katowice, Poland; jacek.hudecki@gmail.com

⁴ Faculty of Mechanical Engineering, PhD School, Silesian University of Technology, 18A Konarskiego St., 44-100 Gliwice, Poland

* Correspondence: lukasz.hawelek@imn.lukasiewicz.gov.pl

Abstract: The importance of amorphous and nanocrystalline Fe-based soft magnetic materials is increasing annually. Thus, characterisation of the chemical compositions, alloying additives, and crystal structures is significant for obtaining the appropriate functional properties. The purpose of this work is to present comparative studies on the influence of Nb (1, 2, 3 at.%) and Mo (1, 2, 3 at.%) in Fe substitution on the thermal stability, crystal structure, and magnetic properties of a rapidly quenched $\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ alloy. Additional heat treatments in a vacuum (260–640 °C) were performed for all samples based on the crystallisation kinetics. Substantial improvement in thermal stability was achieved with increasing Nb substitution, while this effect was less noticeable for Mo-containing alloys. The heat treatment optimisation process showed that the least lossy states (with a minimum value of coercivity below 10 A/m and high saturation induction up to 1.7 T) were the intermediate state of the relaxed amorphous state and the nanocomposite state of nanocrystals immersed in the amorphous matrix obtained by annealing in the temperature range of 340–360 °C for 20 min. Only for the alloy with the highest thermal stability (Nb = 3%), the $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ nanograin grows, without the co-participation of the hard magnetic Fe_3B , in a relatively wide range of annealing temperatures up to 460 °C, where the second local minimum in coercivity and core power losses exists. For the remaining annealed alloys, due to lower thermal stability than the Nb = 3% alloy, the Fe_3B phase starts to crystallise at lower annealing temperatures, making an essential contribution to magneto-crystalline anisotropy, thus the substantial increase in coercivity and induction saturation. The air-annealing process tested on the studied alloys for optimal annealing conditions has potential use for this type of material. Additionally, optimally annealed Mo-containing alloys are less lossy materials than Nb-containing alloys in a frequency range up to 400 kHz and magnetic induction up to 0.8 T.

Keywords: soft magnetic materials; materials characterisation; toroidal cores; crystal structure



Citation: Hawelek, L.; Zackiewicz, P.; Wojcik, A.; Hudecki, J.; Warski, T. Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched $\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ Alloy. *Materials* **2023**, *16*, 6288. <https://doi.org/10.3390/ma16186288>

Academic Editor: Jana Bidulska

Received: 7 August 2023

Revised: 13 September 2023

Accepted: 14 September 2023

Published: 19 September 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Although amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials have been studied for many years, they are constantly being developed and underestimated. The (Fe, Co)-based alloys have constituted an important group of soft magnetic materials where applications for high magnetic flux densities are required (data storage, pole tips for high-field magnets, and transformers) [1,2]. Their magnetic properties are tailored by compositional variation and structure induced by the annealing process [3,4]. The combination of superior

soft magnetic properties, low power losses, and high saturation magnetisation has fueled interest in Fe-based nanocrystalline materials. Today, Finemet alloys have excellent soft magnetic properties [5], while Nanoperm alloys were developed to achieve high saturation magnetisation [6]. Moreover, by introducing Co to Nanoperm, Hitperm alloys were developed to increase the Curie temperature [7]. Many other studies have shown that a small amount of Co-doping coupled with appropriate annealing is an effective method of improving the saturation magnetisation of many Fe-based alloys [8–11]. Co leads to the alignment of Fe moments, thus increasing the atomic magnetic moment of individual Fe atoms [12]. Unfortunately, high Co addition deteriorates soft magnetic properties due to its large magneto-crystalline anisotropy, which is in accordance with the Slater-Pauling curves [13,14].

Cu is insoluble in Fe-based alloys and can refine the primary particles and promote the uniformity of grain dispersion. In Fe-based alloys, during the annealing process, Cu atoms agglomerate in clusters and act as nucleation sites for the α -Fe particles. The crystallisation behaviour of Cu-free alloys is completely different from that of Cu-containing alloys. Additionally, the appropriate amount of Cu addition can optimise and allow the highest possible magnetic properties [15,16]. The co-presence of Nb and Cu can further refine the microstructure. Nb promotes the Cu cluster's nucleation on a much finer scale, impacts the grain size, and hinders the growth of the α -Fe particles [17].

Additionally, 3% Nb is the maximum limit of effective grain refining [18]. For Si-containing alloys, Mo and W are less effective than Nb in limiting grain growth [19]. Both elements (Mo and Nb) are good grain growth inhibitors in Si-containing alloys [20,21]. Moreover, both elements provide improved GFA, thermal stability, and a shift to higher temperatures at the beginning of the α -Fe phase crystallisation [22–24]. For this reason, they are crucial to obtaining amorphous materials and enabling proper, controlled processing. However, Mo and Nb are paramagnetic elements and magnetically affect the local atomic environment around Fe. A larger addition of these elements may negatively affect the magnetic properties of the alloy (e.g., saturation induction); hence, it is not recommended to use < 5 at.% Mo or Nb for materials that require a high B_s value [25–27]. It is worth noting that, currently, a large proportion of commercially available Fe-based metallic ribbons contain the addition of Nb to obtain the appropriate structure and magnetic properties.

Zhu et al. reported the possibility of partial Nb replacement by Mo in $\text{Fe}_{80}(\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{B}_{15}$ alloys, which improved the material's thermal stability and magnetic properties. Similar work was carried out by Ramasamy et al., comparing the effect of Mo and Nb addition on $\text{Fe}_{37.5}\text{Co}_{37.5}\text{B}_{20}\text{Si}_5$ alloy in the form of rods, showing that at 4 at.% Mo addition, the material has better soft magnetic properties and retains similar thermal stability as the material with Nb addition. However, a further increase in Mo reduced the magnetic and thermal properties [25]. Therefore, it is necessary to study the effect of minor additions of Nb and Mo on the magnetic properties, thermal stability, and crystallisation kinetics of the Si-free Fe-B metallic ribbons.

This work comparatively studies the influence of Nb and Mo additions on the B-rich $\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_5\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ alloy. The effect of the increase in the amount of grain refining elements (Nb and Mo) for Fe up to 3 at.% on magnetic properties, such as the B(H) relationship, core losses, and complex magnetic permeability as a function of annealing temperature during the conventional isothermal annealing process, is evaluated. For optimised heat-treated conditions, the crystal structure is then verified by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. This information provides deeper insight into the impact of grain refining on comprehensive magnetic properties.

2. Materials and Methods

The amorphous alloys with nominal composition $\text{Fe}_{79.4-x}\text{Co}_5\text{M}_x\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$, M = Nb, Mo, $x = 1, 2, 3$ at.% in the form of a ribbon with a thickness of approximately 18–23 μm and a width of 5–7 mm were obtained via the melt spinning technique on a 650 mm diameter Cu wheel in an air atmosphere. The primary alloys were produced from pure chemical ele-

ments (Fe (3N), Co (3N), and Cu (3N)) and FeNb₆₅ (2.5N) and FeB₁₈ (2.5N) alloys using the induction furnace SecoWarwick VIM-LAB 50–60 (SecoWarwick S.A., Swiebodzin, Poland). For the annealing process and subsequent magnetic measurements, the amorphous ribbon was wound into toroidal cores with an inner diameter of ~20 mm and an outer diameter of ~30 mm. The toroidal cores were isothermally annealed for 20 min in a vacuum furnace (10⁻³ mbar) at different temperatures (260–640 °C) to achieve the nanocrystalline state. The structural properties of the as-spun and heat-treated ribbons were studied by X-ray diffraction (XRD). XRD measurements were performed at room temperature using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer (Rigaku Co., Tokyo, Japan) equipped with CuK_α radiation ($\lambda = 0.1542$ nm), K_β Ni filter, and the D/teX Ultra-high-speed silicon strip detector. The crystallisation processes were monitored using differential scanning calorimetry (DSC) performed with a 10 °C/min heating rate using the thermal analyser Netzsch DSC 214 Polyma (NETZSCH, Houston, TX, USA). Transmission electron microscopy (TEM) images in the bright-field (BF) mode and selected area diffraction patterns (SADPs) were recorded for the selected annealed samples using the Tecnai G2 F20 (200 kV) electron microscope (FEI, Hillsboro, OR, USA). The Remacomp C-1200 (MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH) magnetic measurement system was used to determine hysteresis and magnetic properties (saturation induction B_s, coercivity H_c, core power losses P_{10/50}, i.e., in B = 1 T and f = 50 Hz) of the annealed samples. Additionally, for samples annealed at optimum conditions, the P_s parameter was measured in the frequency range f = 50 Hz–400 kHz and the magnetic induction B = 0.1–0.8 T. For samples annealed at characteristic temperatures, the complex magnetic permeability at room temperature in the frequency range f = 10⁴–10⁸ Hz was determined using the Agilent 4294A impedance analyser (Agilent, Santa Clara, CA, USA).

3. Results and Discussion

The X-ray diffraction method verified the amorphousness of the quenched as-spun ribbons; all recorded patterns possessed only diffused maxima characteristics for a fully amorphous state. Figure 1a depicts the DSC curves of the as-spun alloys, showing that the crystallisation of all ribbons proceeded in two stages: primary crystallisation of α -Fe(Co) and secondary Fe-B phase crystallisation. The onset of the primary crystallisation peak (T_{x1}) value and both crystallisation peaks (T_{p1}, T_{p2}) were marked in the figure, while all crystallisation temperatures with the temperature interval ($\Delta T_x = T_{x2} - T_{x1}$) were gathered in Table 1. Nb and Mo for Fe substitution increased the primary crystallisation temperature (T_{x1}) with substitution content. However, the temperature interval (ΔT_x) increased substantially for Nb-containing alloys. The effect of Mo substitution on ΔT_x was lower than for Nb. This indicates that Nb substitution might enhance the thermal stability of the alloy matrix, which is beneficial for crystallisation heat treatment.

Table 1. Characteristic crystallisation temperatures: T_{p1}, T_{p2}, T_{x1}, T_{x2}, ΔT_x .

Composition	T _{x1} [°C]	T _{p1} [°C]	T _{x2} [°C]	T _{p2} [°C]	$\Delta T_x = T_{x2} - T_{x1}$ [°C]
Fe _{78.4} Co ₅ Nb ₁ Cu _{0.6} B ₁₅	398.4	411	513	520.7	114.6
Fe _{77.4} Co ₅ Nb ₂ Cu _{0.6} B ₁₅	417.4	428.6	546.4	554.2	129
Fe _{76.4} Co ₅ Nb ₃ Cu _{0.6} B ₁₅	426.9	438.2	581.6	589.7	154.7
Fe _{78.4} Co ₅ Mo ₁ Cu _{0.6} B ₁₅	409.5	421.4	500.3	508.5	90.8
Fe _{77.4} Co ₅ Mo ₂ Cu _{0.6} B ₁₅	416.6	427	521	528.6	104.4
Fe _{76.4} Co ₅ Mo ₃ Cu _{0.6} B ₁₅	425.3	435.2	525.5	534.8	100.2

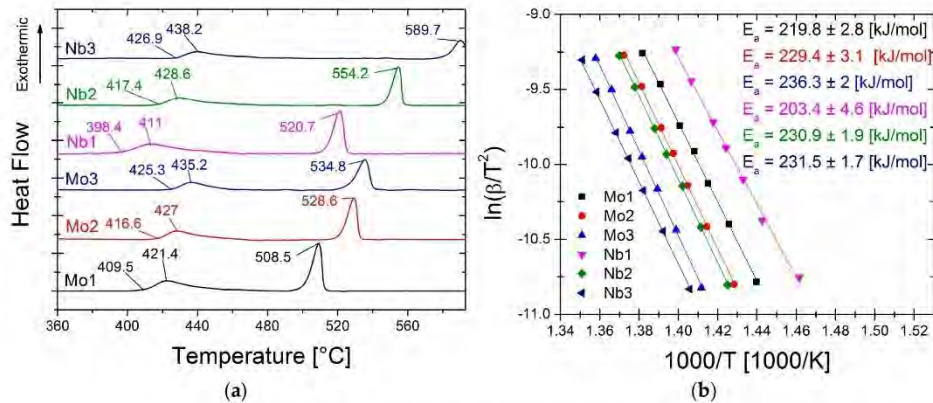


Figure 1. (a) DSC signals for as-spun alloys. (b) Kissinger plots with calculated activation energy for as-spun alloys.

The kinetics of α -Fe type phase crystallisation (primary crystallisation peak) were studied using the DSC method by performing measurements with heating rates ranging from 10 to 50 °C/min. The Kissinger model [28] was used to determine the average activation energies for such a non-isothermal crystallisation process. This method is based on Equation (1):

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A_0 R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{(RT_p)}, \quad (1)$$

where ϕ is the heating rate, T_p is the temperature of the crystallisation peak, E_a is the activation energy, R is the gas constant, and A_0 is the pre-exponential factor. By linear fitting of $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ curves, the average activation energy E_a of the process was determined from the slopes of these curves. The Kissinger plots and calculated E_a values are presented in Figure 1b. The E_a values correlated positively with T_{x1} for the Mo-containing ribbons, where E_a increased with T_{x1} from 219.8 kJ/mol for Mo = 1% up to 236.3 kJ/mol for Mo = 3%. There was some peculiar behaviour for the Nb-containing alloys, where ribbons with Nb = 2% and Nb = 3% E_a values were similar ($E_a = 231$ kJ/mol), while there were no changes in the T_{x1} increase. Calculated E_a values, as an extension of the values obtained for Fe₈₅B₁₅ (199.1 kJ/mol) and Fe_{84.6}Cu_{0.6}B₁₅ (223.4 kJ/mol) alloys, fit into the obtained trend of values [29].

The saturation induction B_s (Figure 2), coercivity H_c (Figure 3), and core power losses $P_{10/50}$ (Figure 4) of Nb- and Mo-containing alloys were assessed after annealing for 20 min at varying annealing temperatures (T_a). For as-quenched alloys, saturation induction decreased from 1.4 T to 1.3 T with Nb content, which can be attributed to the weaker ferromagnetic exchange coupling. Mo-containing alloys did not exhibit such an effect, and B_s was equal to 1.35 T for all studied samples. The B_s values of all alloys (except an Nb = 3% alloy) increased with increasing T_a , with noticeable fluctuations in the 350–420 °C temperature range. The maximum value of induction saturation for all samples was detected for annealed alloys with a T_a over 400 °C. The maximum induction saturation value reached ~1.7 T for Nb = 1% alloy and ~1.6 T for Nb = 2% and Nb = 3% alloys. However, the Nb = 3% alloy had a significant drop in B_s values for $T_a > 500$ °C, usually as a deterioration effect. For Mo-containing alloys, a rather flat plateau occurred in $B_s(T_a > 420$ °C) dependence, and B_s decreased with Mo content from ~1.64 T for Mo = 1% to ~1.56 T for Mo = 2% and ~1.53 T for Mo = 3%. This $B_s(T_a)$ behaviour is completely different from previously studied Fe₈₅B₁₅ and Fe_{84.6}Cu_{0.6}B₁₅ alloys, where the saturation induction deteriorated substantially just over the temperature value of optimal annealing (at 330 °C) [29]. Herein, for Nb and

Mo-containing alloys, such a high induction region was broadened to 600 °C. Regarding $H_c(T_a)$ and $P_{10/50}(T_a)$ (Figures 3 and 4, respectively) dependences, a large increase in both values (log scale) was observed in the same T_a region (350–420 °C) where B_s values fluctuated. Additionally, for the Nb = 3% alloy, a strong “double-minima shape” dependence was identified, while for other alloys, this dependence shape was rather weak (in log-scale) or unidentified, like for Mo = 1% and Mo = 2% alloys. The global minimum of the H_c and $P_{10/50}$ values were identified for $T_a = 340$ °C (for Nb = 1%, Nb = 2%, and Mo = 1% alloys) and $T_a = 360$ °C (for the remaining alloys). The least lossy alloy content was obtained for 3% Nb or Mo with $P_{10/50} = 0.15$ W/kg and $P_{10/50} = 0.14$ W/kg, respectively. For the Nb = 3% alloy second-local minimum in $H_c(T_a)$ and $P_{10/50}(T_a)$, dependencies existed for $T_a = 460$ °C. However, H_c and $P_{10/50}$ were approximately ten times greater. By comparing with the previously studied $Fe_{85}B_{15}$ and $Fe_{84.6}Cu_{0.6}B_{15}$ alloys, the Nb- and Mo- addition extended the relatively narrow thermal stability window of the optimal annealing process; however, the $H_c(T_a)$ and $P_s(T_a)$ first minima had similar values and shapes as the minima for $Fe_{85}B_{15}$ and $Fe_{84.6}Cu_{0.6}B_{15}$ alloys [29]. For optimal annealing conditions defined by T_a with a global minimum $P_{10/50}$ value, an additional test for the air-annealing process was performed. As shown in Figures 2–4, results presented for magnetic properties confirmed that all study materials were sufficiently resistant to oxygen content during annealing in the temperature range of 340–360 °C for 20 min. This seems to be a cheaper, less demanding alternative manufacturing process option that may be used on an industrial scale.

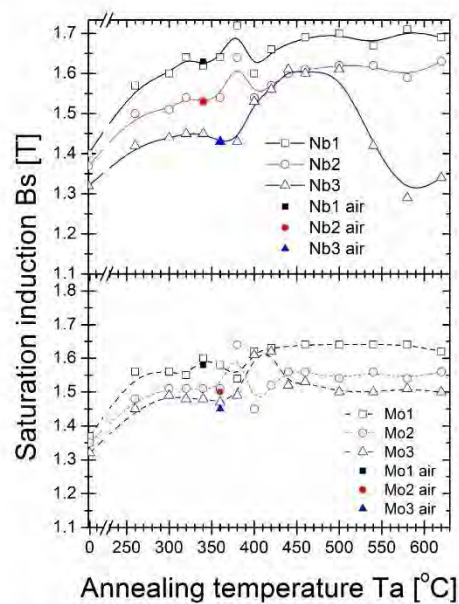


Figure 2. Saturation induction from annealing temperature dependence.

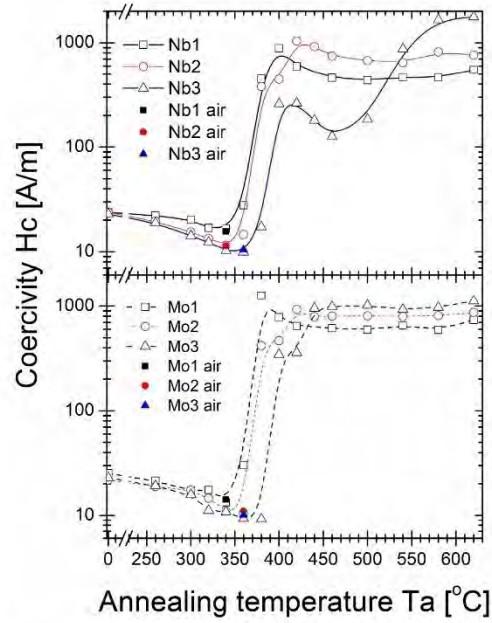


Figure 3. Coercivity from annealing temperature dependence.

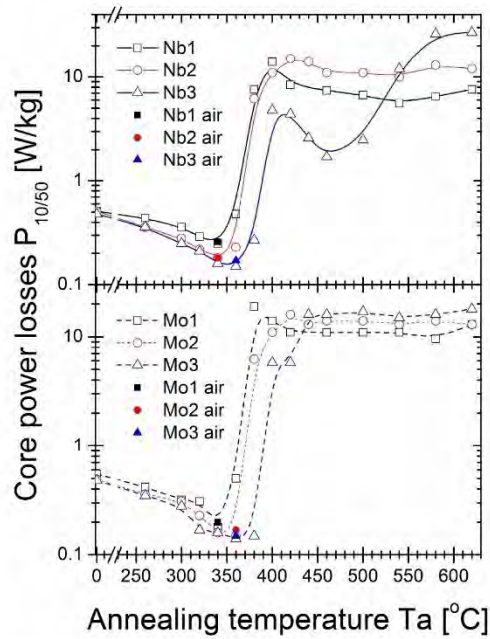


Figure 4. Core power losses from annealing temperature dependence.

Figure 5 shows the μ' of the alloy complex permeability at two different stages: in optimal annealing conditions at $T_a = 340$ °C and $T_a = 360$ °C in a vacuum and air (Figure 5a) and for annealing close to the second-local minimum of $P_{10/50}(T_a)$ dependence at 460 and 500 °C in a vacuum (Figure 5b). Figure 5a shows that vacuum-annealed Mo and Nb samples influence μ' , increasing from 631 for Nb = 1% alloy to 1746 for Nb = 3% alloy and from 907 for Mo = 1% alloy to 2543 for Mo = 3% alloy. For air-annealed samples, similar increases in μ' were observed for Nb, while the Mo content effect was similar with small differences in values. The magnetic permeability of vacuum-annealed alloys at higher temperatures (Figure 5b) shows a significant drop in values up to $\mu' = 100$ –300 for all samples. Similar effects have previously been observed for $Fe_{85}B_{15}$ and $Fe_{84.6}Cu_{0.6}B_{15}$ alloys [29]. Additionally, the abrupt change in the μ' slopes shifts into lower frequency values for Nb-containing alloys. These frequencies are identified from maximum μ' values, designated as the cut-off frequency ($f_{cut-off}$), and strongly depend on the crystal structure (grain size and phase content). The μ' values, together with the rest of the magnetic parameter values, are presented in Table 2. For the interpretation of all the magnetic property fluctuations, it is necessary to verify the crystal structure at both states: optimal annealing temperature (340–360 °C) and second-local minimum (460–500 °C).

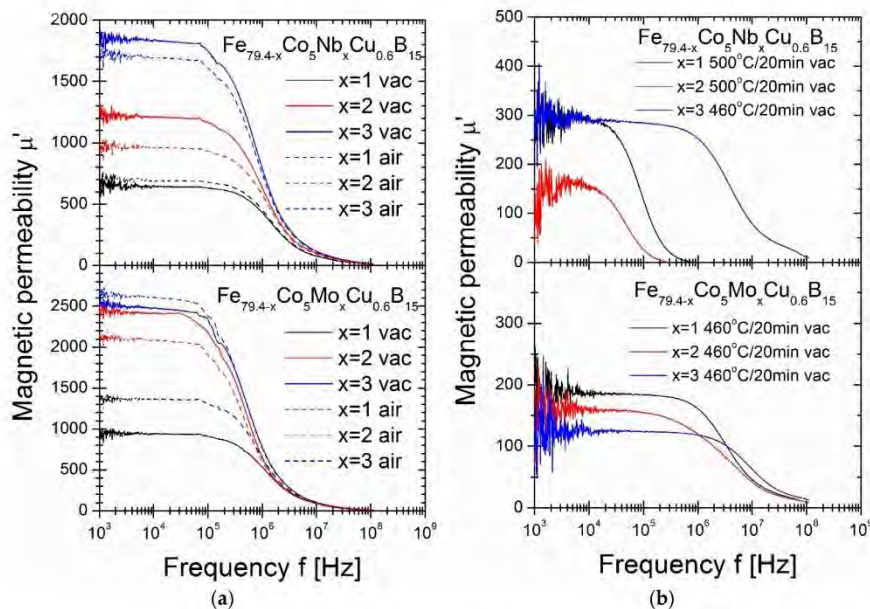


Figure 5. (a) Magnetic permeability for air- and vacuum-annealed samples under $P_{10/50}$ optimum conditions. (b) Magnetic permeability for vacuum-annealed samples at a second-local minimum of $P_{10/50}(T_a)$ dependence.

Table 2. Magnetic properties for selected heat-treated samples (vac—vacuum-annealing, air—air-annealing).

Composition	Ta [°C]	Bs [T]	H _c [A/m]	P _{10/50} [W/kg]	μ'	f _{cut-off} [kHz]
Fe _{78.4} Co ₅ Nb ₁ Cu _{0.6} B ₁₅	340 vac	1.62	16.7	0.25	631	1472
	340 air	1.63	15.6	0.26	678	1394
	500 vac	1.7	437	6.7	287	78
Fe _{77.4} Co ₅ Nb ₂ Cu _{0.6} B ₁₅	340 vac	1.53	11.5	0.18	1165	1022
	340 air	1.53	11.4	0.18	932	1472
	500 vac	1.62	675	11	150	45
Fe _{76.4} Co ₅ Nb ₃ Cu _{0.6} B ₁₅	360 vac	1.43	9.9	0.15	1746	791
	360 air	1.43	10.5	0.17	1614	791
	460 vac	1.6	126	1.7	291	3951
Fe _{78.4} Co ₅ Mo ₁ Cu _{0.6} B ₁₅	340 vac	1.6	13.4	0.18	907	1182
	340 air	1.58	14.2	0.2	1306	867
	460 vac	1.64	615	11	187	3351
Fe _{77.4} Co ₅ Mo ₂ Cu _{0.6} B ₁₅	360 vac	1.51	10.5	0.15	2416	519
	360 air	1.5	11	0.17	1904	483
	460 vac	1.56	801	14	159	3950
Fe _{76.4} Co ₅ Mo ₃ Cu _{0.6} B ₁₅	360 vac	1.47	9.3	0.14	2543	529
	360 air	1.45	10.1	0.15	2681	483
	460 vac	1.53	989	16	119	8993

From inspection of the XRD patterns for the optimal annealing temperature (Figure 6a), the initial state of the α -Fe(Co) phase crystallisation with the dominant contribution of the amorphous state as an amorphous diffraction halo. Only a small diffraction peak emerging from the first-order amorphous halo at $2\theta = 43\text{--}45^\circ$ is seen. The crystal structure of annealed alloys at higher temperatures (Figure 6b) shows an almost fully crystalline two-phase (α -Fe(Co) + Fe₃B) system structure for all alloys except the Nb = 3% alloy, where only the α -Fe(Co) phase exists as a dominant contribution with a small amount of amorphous diffused content. A bright-field (BF) image and selected area electron diffraction (SAED) pattern are shown in Figure 7. It can be seen from the BF TEM image that nanoscale grains precipitate randomly, and the residual amorphous matrix is the minority component. Statistical analysis and careful grain size determination using the Gatan Digital Microscopy suite helped to determine the average nanograin size of ~50 nm. The SAED pattern indicated that only the α -Fe(Co) phase existed with randomly oriented nanocrystals. TEM observations agree with the XRD results presented in Figure 6. Based on structural studies and thermal analysis, we can interpret the origin of the changes in magnetic properties. The α -Fe(Co) phase is identified here as the soft magnetic phase, while the Fe₃B phase belongs to the hard magnetic counterpart [30,31]. During the annealing process in the temperature range of 340–380 °C, the atoms rearrange locally in a short-range order and form clusters immersed in the amorphous matrix. The coupling of these clusters leads to magnetocrystalline anisotropy. With increased annealing temperature, the mean grain size decreases, and only for the Nb = 3% alloy, the crystallisation products remain the same up to 460–500 °C. The ferromagnetic exchange between the α -Fe(Co) nanocrystals is enhanced, as seen in the increasing value of saturation induction in Figure 2. A further increase in the annealing temperature causes further grain coarsening, hard magnetic Fe₃B phase precipitation, and a strong drop in the Bs(Ta) dependence. This effect of stably coarsening the α -Fe(Co) phase is only possible thanks to the high thermal stability ΔT_x of 155 °C shown in the DSC studies. For all other alloys with lower thermal stability, the hard magnetic Fe₃B phase co-precipitates with α -Fe(Co), blocking the stable α -Fe(Co) coarsening. According to the random anisotropy model proposed by Herzer [32], the H_c is proportional to the fourth power of magneto-crystalline anisotropy. As previously reported, this value for the Fe₃B phase is equal to 430 kJ/m³ and is substantially larger than for the α -Fe(Co) phase [33]. High-induction soft magnetic materials are especially used in high-frequency applications where the core power losses of the materials are significant. Thus, for samples

annealed at optimum conditions, the P_s parameters were measured in the frequency range $f = 50 \text{ Hz}–400 \text{ kHz}$ and the magnetic induction $B = 0.1–0.8 \text{ T}$. Table 3 presents results for four different f and B measurement combinations: $50 \text{ Hz}/0.8 \text{ T}$, $50 \text{ kHz}/0.8 \text{ T}$, $100 \text{ kHz}/0.4 \text{ T}$, and $400 \text{ kHz}/0.1 \text{ T}$. The core power losses decrease with increasing Mo and Nb content. Moreover, the Mo-containing alloys are $\sim 20\%$ less lossy than the Nb-containing ones, which agrees with the change tendency of the coercivity values.

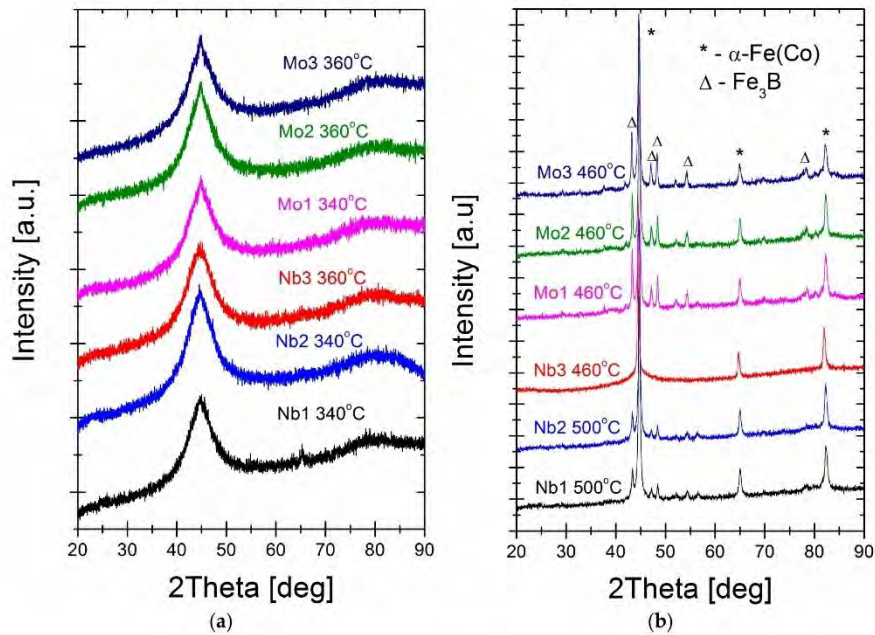


Figure 6. XRD patterns for annealed alloys: (a) at $P_{10/50}$ optimum conditions; (b) at a second-local minimum of $P_{10/50}(\text{Ta})$ dependence.

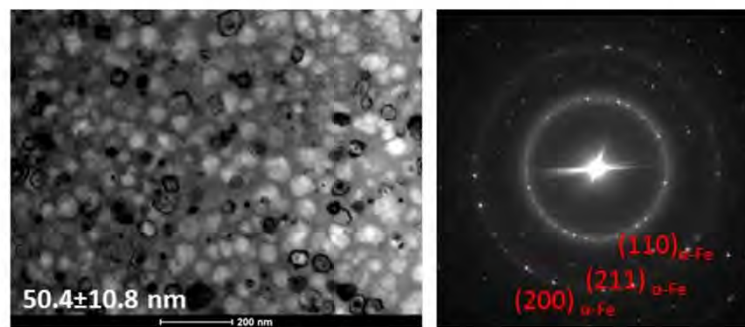


Figure 7. Set of BF image and SAED pattern for vacuum-annealed $\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Nb}_3\text{Cu}_{0.6}\text{B}_{15}$ at $460 \text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min.

Table 3. Core losses Ps measured at selected f and B.

Composition	Ta [°C]	50 Hz/0.8 T [W/kg]	50 kHz/0.8 T [W/kg]	100 kHz/0.4 T [W/kg]	400 kHz/0.1 T [W/kg]
Fe _{78.4} Co ₅ Nb ₁ Cu _{0.6} B ₁₅	340 vac	0.0025	15	13	7.3
Fe _{77.4} Co ₅ Nb ₂ Cu _{0.6} B ₁₅	340 vac	0.0018	13	11	6.6
Fe _{76.4} Co ₅ Nb ₃ Cu _{0.6} B ₁₅	360 vac	0.0015	11	8.8	4.7
Fe _{78.4} Co ₅ Mo ₁ Cu _{0.6} B ₁₅	340 vac	0.0018	12	10	5.5
Fe _{77.4} Co ₅ Mo ₂ Cu _{0.6} B ₁₅	360 vac	0.0014	9.1	7.6	5.0
Fe _{76.4} Co ₅ Mo ₃ Cu _{0.6} B ₁₅	360 vac	0.0012	7.4	5.9	3.6

4. Conclusions

In this work, comparative studies on the influence of Nb (1, 2, 3 at.%) and Mo (1, 2, 3 at.%) for Fe substitution on the thermal stability, crystal structure, and magnetic properties of a rapidly quenched Fe_{79.4}Co₅Cu_{0.6}B₁₅ alloy were performed. The research results can be summarised as follows:

- Successive Nb substitution enhances thermal stability more efficiently than Mo, which is beneficial for crystallisation heat treatment.
- The 20-min vacuum-annealing process was optimised for a wide temperature range from 260 to 640 °C. For the Nb = 3% alloy, the highest thermal stability favours the precipitation of only α -Fe(Co) nanograins in the amorphous matrix at a broadened annealing temperature range of up to 460 °C. Hc(Ta) and P_{10/50}(Ta) dependences correlate strongly with crystal structure evolution. For example, the α -Fe(Co) grain growth and Fe₃B phase precipitation significantly increase the magneto-crystalline anisotropy, leading to an increase in the Hc value. A double minimum of Hc(Ta) dependence exists with different α -Fe(Co) nanograin contents. The first minimum is related to a relaxed amorphous state, while the second is related to a relaxed α -Fe(Co)/amorphous nanocomposite.
- For all alloys except Nb = 3%, the limited thermal stability of <150 °C does not only allow for α -Fe(Co) nanograins to precipitate at higher temperatures. Rather, the fast co-precipitation of the hard magnetic Fe₃B phase also substantially increases magnetic saturation while stabilising Hc and P_{10/50}.
- Optimally vacuum-annealed alloys (when the P_{10/50} is at a minimum) exhibit excellent magnetic properties with high saturation induction up to 1.7 T and low coercivity below 10 A/m. Optimally vacuum-annealed Mo-containing alloys are 20% less lossy than Nb-containing alloys in the whole B (up to 0.8 T) and f (up to 400 kHz) ranges.
- The air-annealing process may be an alternative and effective heat treatment process for use on an industrial scale. There are no significant differences in magnetic properties between the vacuum- and air-annealed materials under optimal annealing conditions.

Author Contributions: Conceptualisation, L.H.; investigation, T.W., P.Z., A.W., J.H. and L.H.; writing—original draft preparation, L.H.; writing—review and editing, L.H., T.W. and J.H.; supervision, L.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was financed by the National Science Centre OPUS14 Grant No. 2017/27/B/ST8/01601. Tymon Warski thanks the Ministry of Education and Science of Poland for funding his PhD programme, Grant No. DWD/4/21/2020–70/003.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of this study, in the collection, analysis, or interpretation of data, in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

- Naitoh, Y.; Bitoh, T.; Hatanai, T.; Makino, A.; Inoue, A. Application of nanocrystalline soft magnetic Fe–M–B (M = Zr, Nb) alloys to choke coils. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 6332–6334. [\[CrossRef\]](#)
- Hasegawa, R. Advances in amorphous and nanocrystalline materials. *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 3555–3557. [\[CrossRef\]](#)
- Masumoto, T.; Egami, T. Designing the composition and heat treatment of magnetic amorphous alloys. *Mater. Sci. Eng.* **1981**, *48*, 147–165. [\[CrossRef\]](#)
- Herzner, G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials. *Acta Mater.* **2013**, *61*, 718–734. [\[CrossRef\]](#)
- Yoshizawa, Y.A.; Oguma, S.; Yamauchi, K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 6044–6046. [\[CrossRef\]](#)
- Suzuki, K.; Makino, A.; Inoue, A.; Masumoto, T. Soft magnetic properties of bcc Fe–MB–Cu (M = Ti, Nb or Ta) alloys with nanoscale grain size. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1729. [\[CrossRef\]](#)
- Willard, M.A.; Laughlin, D.E.; McHenry, M.E.; Thoma, D.; Sickafus, K.; Cross, J.O.; Harris, V.G. 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. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6773–6777. [\[CrossRef\]](#)
- Blázquez, J.S.; Franco, V.; Conde, C.F.; Conde, A. Microstructure and magnetic properties of $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ ($x = 18, 39, 60$) alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *254*, 460–462. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, Y.; Sharma, P.; Makino, A. Effects of Cobalt Addition in Nanocrystalline $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ Soft Magnetic Alloy. *IEEE Trans. Magn.* **2014**, *50*, 2003004. [\[CrossRef\]](#)
- Hawelek, L.; Warski, T.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Radon, A.; Wojcik, A.; Kolano-Burian, A. Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of $\text{Fe}_{85.45-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0.55}\text{B}_{14}$ Metallic Glass. *Materials* **2020**, *13*, 919. [\[CrossRef\]](#)
- Hawelek, L.; Polak, M.; Włodarczyk, P.; Zackiewicz, P.; Radon, A.; Lukowiec, D.; Hreczka, M.; Kolano-Burian, A. Influence of Co substitution for Fe on magnetic properties and crystal structure of soft magnetic $\text{Fe}_{81.3}\text{Mo}_{0.2}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* **2020**, *512*, 166681. [\[CrossRef\]](#)
- Victoria, R.H.; Falicov, L.M. Calculated magnetization of iron-cobalt disordered alloys. *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 259. [\[CrossRef\]](#)
- Slater, J.C. Electronic structure of alloys. *J. Appl. Phys.* **1937**, *8*, 385–390. [\[CrossRef\]](#)
- Pauling, L. The nature of the interatomic forces in metals. *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 899. [\[CrossRef\]](#)
- Warski, T.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Radon, A.; Wojcik, A.; Szlezzynger, M.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, L. Influence of Cu content on structure and magnetic properties in $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ alloys. *Materials* **2020**, *13*, 1451. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Warski, T.; Radon, A.; Zackiewicz, P.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Wojcik, A.; Maziarz, W.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, L. Influence of Cu Content on Structure, Thermal Stability and Magnetic Properties in $\text{Fe}_{72-x}\text{Ni}_8\text{Nb}_4\text{Cu}_x\text{Si}_2\text{B}_{14}$ Alloys. *Materials* **2021**, *14*, 726. [\[CrossRef\]](#)
- Ohta, M.; Yoshizawa, Y. Recent progress in high Bs Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2011**, *44*, 064004. [\[CrossRef\]](#)
- Lashgari, H.R.; Chu, D.; Xie, S.; Sun, H.; Ferry, M.; Li, S. Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study. *J. Non Cryst. Solids* **2014**, *391*, 61–82. [\[CrossRef\]](#)
- Lu, W.; Fan, J.; Wang, Y.; Yan, B. Microstructure and magnetic properties of $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{M}_2\text{V}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (M = Nb, Mo, (NbMo), (MoW)) nanocrystalline alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 2935–2937. [\[CrossRef\]](#)
- Yoshizawa, Y.; Yamauchi, K. Magnetic properties of Fe Cu M Si B (M = Cr, V, Mo, Nb, Ta, W) alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **1991**, *133*, 176–179. [\[CrossRef\]](#)
- Tsepelev, V.S.; Starodubtsev, Y.N. Nanocrystalline soft magnetic iron-based materials from liquid state to ready product. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 108. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Li, H.X.; Kim, K.B.; Yi, S. Enhanced glass-forming ability of Fe-based bulk metallic glasses prepared using hot metal and commercial raw materials through the optimization of Mo content. *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 1035–1038. [\[CrossRef\]](#)
- Jiao, Z.; Li, H.; Wu, Y.; Gao, J.; Wang, S.; Yi, S.; Lu, Z. Effects of Mo additions on the glass-forming ability and magnetic properties of bulk amorphous Fe–C–Si–BP–Mo alloys. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **2010**, *53*, 430–434. [\[CrossRef\]](#)
- Kumar, A.; Murugaiyan, P.; Panda, A.K.; Roy, R.K. Effect of compositional elements and processing routes on structural and thermal response in Fe-based metallic glasses. *J. Alloys Compd.* **2020**, *821*, 153279. [\[CrossRef\]](#)
- Ramasamy, P.; Stoica, M.; Bera, S.; Calin, M.; Eckert, J. Effect of replacing Nb with (Mo and Zr) on glass forming ability, magnetic and mechanical properties of FeCoBSiNb bulk metallic glass. *J. Alloys Compd.* **2017**, *707*, 78–81. [\[CrossRef\]](#)
- Kraus, L.; Hašlar, V.; Duhaj, P.; Švec, P.; Studnička, V. The structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Co}_{21}\text{Fe}_{64-x}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$ alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **1997**, *226*, 626–630. [\[CrossRef\]](#)
- Tinh, N.H.; Dung, N.V.; Nghi, N.H.; Phan, M.H. Influence of Nb substitution for Fe on the magnetic and magneto-impedance properties of amorphous and annealed $\text{Fe}_{76.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x = 0-7$) ribbons. *Phys. B Condens.* **2012**, *407*, 3790–3796. [\[CrossRef\]](#)
- Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702–1706. [\[CrossRef\]](#)
- Hawelek, L.; Warski, T.; Radon, A.; Pilsniak, A.; Maziarz, W.; Szlezzynger, M.; Kolano-Burian, A. Structure and magnetic properties of thermodynamically predicted rapidly quenched $\text{Fe}_{85-x}\text{Cu}_x\text{B}_{15}$ alloys. *Materials* **2021**, *14*, 7807. [\[CrossRef\]](#)
- Stoica, M.; Kumar, S.; Roth, S.; Ram, S.; Eckert, J.; Vaughan, G.; Yavari, A.R. Crystallization kinetics and magnetic properties of $\text{Fe}_{66}\text{Nb}_4\text{B}_{30}$ bulk metallic glass. *J. Alloys Compd.* **2009**, *483*, 632–637. [\[CrossRef\]](#)

31. Xue, L.; Liu, H.; Dou, L.; Yang, W.; Chang, C.; Inoue, A.; Wang, X.; Li, R.-W.; Shen, B. Soft magnetic properties and microstructure of $\text{Fe}_{84-x}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Cu}_x$ nanocrystalline alloys. *Mater. Des.* **2014**, *56*, 227–231. [[CrossRef](#)]
32. Herzer, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Trans. Magn.* **1990**, *26*, 1397–1402. [[CrossRef](#)]
33. Hoque, S.M.; Hakim, M.A.; Dhar, U.; Saha, D.K.; Nordblad, P.; Paul, D.P. Detailed study of ultra-soft magnetic properties of $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_{0.8}\text{Nb}_{2.7}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$. *Philos. Mag.* **2011**, *91*, 2117–2139. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

11. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW

mgr inż. Tymon Warski

Gliwice, 01.09.2025

Politechnika Śląska

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawetek Ł.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in $Fe_{86-x}Cu_xB_{14}$ Alloys*; Materials 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – **55%**

[2] Hawetek Ł., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of $Fe_{85.45x}Co_xCu_{0.55}B_{14}$ Metallic Glass*; Materials 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919 – **45%**

[3] Hawetek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gawet M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., Warski T.; *Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified $Fe_{85.3}Cu_{0.7}B_{14}$ alloy*; Archives of Civil and Mechanical Engineering 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y – **45%**

[4] Hawetek Ł., Warski T., Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; *Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched $Fe_{80.3}Co_5Cu_{0.7}B_{14}$ alloy*; Scientific Report 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5 – **50%**

[5] Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawetek Ł.; *Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction $Fe_{86}B_{14}$ alloy*; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpccs.2025.112687 – **55%**

[6] Hawetek Ł., Warski T., Radoń A., Piłśniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kądziołka-Gawet M., Kolano-Burian A.; *Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$ Alloys*; Materials 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807 – **52%**

[7] Warski T., Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawetek Ł.; *Annealing Optimization of High Induction ($> 1.7 T$) $Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB_{15}$ Alloys With Enhanced Magnetic Properties*; Metallurgical and Materials Transactions A 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y – **50%**

[8] Hawetek Ł., Zackiewicz P., Wójcik A., Hudecki J., Warski T.; *Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched $Fe_{79.4}Co_5Cu_{0.6}B_{15}$ Alloy*; Materials 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288 – **50%**

Mój udział polegał odpowiednio na:

[1]: współudziale w opracowaniu planu badań, współudziale w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji,

wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, analizie wyników (analiza termiczna, XRD, TEM, właściwości magnetyczne), napisaniu pierwotnej wersji oraz późniejszej korekty manuskryptu;

[2]: współdziałał w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji, wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, analizie i dyskusji wyników badań (analiza termiczna, XRD, TEM, właściwości magnetyczne);

[3]: współdziałał w opracowaniu planu badań, współdziałał w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji, wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, analizie wyników (analiza termiczna, TEM, XRD, właściwości magnetyczne), napisaniu pierwotnej wersji oraz późniejszej korekty manuskryptu;

[4]: współdziałał w opracowaniu planu badań, współdziałał w wytwarzaniu materiału w postaci taśmy oraz przeprowadzeniu jego obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji (DSC, DMA), wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, analizie wyników (analiza termiczna, XRD, właściwości magnetyczne), napisaniu pierwotnej wersji oraz późniejszej korekty manuskryptu;

[5]: współdziałał w opracowaniu planu badań, współdziałał w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji, wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, przeprowadzeniu badań właściwości magnetycznych (VSM, magnetostrykcja, temperatura Curie), przeprowadzeniu badań właściwości katalitycznych, analizie wyników (analiza termiczna, XRD, właściwości magnetyczne, właściwości elektrochemiczne, właściwości katalityczne), napisaniu pierwotnej wersji oraz późniejszej korekty manuskryptu;

[6]: współdziałał w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji, wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, analizie i dyskusji wyników badań (analiza termiczna, XRD, TEM, właściwości magnetyczne), napisaniu pierwotnej wersji manuskryptu;

[7]: współdziałał w opracowaniu planu badań, współdziałał w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji, wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, analizie wyników (analiza termiczna, XRD, TEM, właściwości magnetyczne), napisaniu pierwotnej wersji oraz późniejszej korekty manuskryptu;

[8]: współdziałał w wytwarzaniu materiałów w postaci taśm oraz przeprowadzeniu ich obróbki cieplnej, przeprowadzeniu badań procesu krystalizacji, wyznaczeniu parametrów kinetyki krystalizacji, analizie wyników (analiza termiczna, XRD, TEM, właściwości magnetyczne), korekcie manuskryptu.

mgr inż. Tymon Warski

(podpis odręczny)

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawetek Ł.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in $Fe_{86-x}Cu_xB_{14}$ Alloys*; Materials 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – **14%**

[2] Hawetek Ł., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of $Fe_{85.45x}Co_xCu_{0.55}B_{14}$ Metallic Glass*; Materials 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919 – **22%**

[3] Hawetek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gawet M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., Warski T.; *Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified $Fe_{85.3}Cu_{0.7}B_{14}$ alloy*; Archives of Civil and Mechanical Engineering 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y – **25%**

[4] Hawetek Ł., Warski T., Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; *Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched $Fe_{80.3}Co_5Cu_{0.7}B_{14}$ alloy*; Scientific Report 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5 – **39%**

[5] Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawetek Ł.; *Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction $Fe_{86}B_{14}$ alloy*; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687 – **17%**

[6] Hawetek Ł., Warski T., Radoń A., Piłśniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kądziołka-Gawet M., Kolano-Burian A.; *Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$ Alloys*; Materials 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807 – **22%**

[7] Warski T., Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawetek Ł.; *Annealing Optimization of High Induction ($> 1.7 T$) $Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB_{15}$ Alloys With Enhanced Magnetic Properties*; Metallurgical and Materials Transactions A 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y – **31%**

[8] Hawetek Ł., Zackiewicz P., Wójcik A., Hudecki J., Warski T.; *Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched $Fe_{78.4}Co_5Cu_{0.6}B_{15}$ Alloy*; Materials 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288 – **37%**

Mój udział polegał na współudziale w opracowaniu planu badań, współudziale w wytwarzaniu materiałów, wykonaniu badań struktury krystalicznej przy wykorzystaniu XRD, analizie, interpretacji oraz konsultacji wyników badań, napisania i korekcie manuskryptów oraz nadzorze merytorycznym.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr hab. Łukasz Hawetek

(podpis odręczny)

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szczynger M., Kolano-Burian A., Hawełek Ł.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe₆₅-Cu₃₅ Alloys*; *Materials* 2020; 13(8):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – 5%

[2] Hawełek Ł., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe₆₅₋₆₈Co₇Cu₂₂B₄ Metallic Glass*; *Materials* 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919 – 10%

Mój udział polegał na wykonaniu analizy termicznej (DSC) i wyznaczeniu parametrów krystalizacji oraz współprzygotowaniu oraz korekcie manuskryptów.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr Patryk Włodarczyk

(podpis odręczny)

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

- [1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szczynger M., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe₆₆-Cu₃₄ Alloys*; Materials 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – 5%
- [2] Hawelek Ł., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{65.45}Co₀Cu_{33.55}B_{0.9} Metallic Glass*; Materials 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919 – 5%

Mój udział polegał na współdziałaniu w opracowaniu technologii wytwarzania materiałów oraz konsultacji wyników badań właściwości magnetycznych.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr inż. Marcin Polak

(podpis odręczny)

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

- [1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szezynger M., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe₈₀-Cu₂B₁₂ Alloys*; *Materials* 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – 5%
- [2] Hawelek Ł., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{80.45}Co₂Cu_{1.55}B₁₂ Metallic Glass*; *Materials* 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919 – 5%
- [3] Hawelek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gawel M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábien M., Warski T.; *Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified Fe_{85.3}Cu_{4.7}B₁₀ alloy*; *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y – 5%
- [4] Hawelek Ł., Warski T., Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; *Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched Fe_{80.3}Co₂Cu_{1.7}B₁₄ alloy*; *Scientific Report* 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5 – 5%
- [5] Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytic properties of high induction Fe₈₀B₁₄ alloy*; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687 – 5%
- [8] Hawelek Ł., Zackiewicz P., Wójcik A., Hudecki J., Warski T.; *Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe_{79.4}Co₆Cu_{1.4}B₁₃ Alloy*; *Materials* 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288 – 5%

Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów właściwości magnetycznych.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

mgr inż. Przemysław Zackiewicz

(podpis odręczny)

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawelek L.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe₈₀-Cu₂₀B₁₄ Alloys*; *Materials* 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – 5%

[2] Hawelek Ł., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe₈₀₋₈₅Co₅Cu₁₀₋₁₅B₁₄ Metallic Glass*; *Materials* 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919 – 5%

[6] Hawelek L., Warski T., Radoń A., Piłśniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kadziolka-Gawel M., Kolano-Burian A.; *Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe₈₀-Cu₂₀B₁₄ Alloys*; *Materials* 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807 – 5%

Mój udział polegał na wykonaniu oraz interpretacji wyników obliczeń parametrów termodynamicznych oraz korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr inż. Adrian Radoń

(podpis elektroniczny)

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Katedra Plastycznej Przeróbki Metali i Metalurgii Ekstrakcyjnej

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szezynger M., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe₈₅Co₁₅B₁₄ Alloys*; *Materials* 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – 5%

[2] Hawelek Ł., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45}Co₉Cu_{10.55}B₁₄ Metallic Glass*; *Materials* 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919 – 5%

[3] Hawelek Ł., Zackiewicz P., Kadziolka-Gawel M., Wojcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábán M., Warski T.; *Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified Fe_{85.3}Co_{9.7}B₁₄ alloy*; *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y – 5%

[7] Warski T., Piłśniak A., Wójcik A., Szezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe₈₅₋₉₀Co₅Cu₇B₁₅ Alloys With Enhanced Magnetic Properties*; *Metallurgical and Materials Transactions A* 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y – 5%

[8] Hawelek Ł., Zackiewicz P., Wojcik A., Hudecki J., Warski T.; *Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe_{79.4}Co₁₅Cu_{6.6}B₁₅ Alloy*; *Materials* 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288 – 5%

Mój udział polegał na przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz jej analizie.

Jednocześnie oświadczam, że zostałam poinformowana o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr Anna Wójcik

/podpis odczytny/

mgr inż. Maciej Szlezynger

Kraków, 01.09.2025

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk

Pracownia Materiałów Funkcjonalnych i Konstrukcyjnych

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szlezynger M., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe₈₈-Cu₈B₄ Alloys*; Materials 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – 3%

[6] Hawelek Ł., Warski T., Radon A., Piłśniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kadziolka-Gawel M., Kolano-Burian A.; *Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe₈₈-Cu₈B₄ Alloys*; Materials 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807 – 3%

[7] Warski T., Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe_{88-y-z}Co_zCu₈B₄ Alloys With Enhanced Magnetic Properties*; Metallurgical and Materials Transactions A 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y – 3%

Mój udział polegał na przygotowaniu próbek do obserwacji przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

mgr inż. Maciej Szlezynger

(podpis odręczny)

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[1] Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Szczynger M., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe_{88-x}Cu_xB₁₂ Alloys*; *Materials* 2020; 13(6):1451; DOI:10.3390/ma13061451 – 3%

[2] Hawelek Ł., Warski T., Włodarczyk P., Polak M., Zackiewicz P., Radoń A., Wójcik A., Kolano-Burian A.; *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{88.55}Co_{0.55}B₁₂ Metallic Glass*; *Materials* 2020; 13(4):919; DOI: 10.3390/ma13040919 – 3%

[4] Hawelek Ł., Warski T., Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; *Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched Fe_{88.3}Co_{0.7}Cu_{0.7}B₁₂ alloy*; *Scientific Report* 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5 – 3%

[5] Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babias R., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₈B₁₂ alloy*; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687 – 3%

[6] Hawelek Ł., Warski T., Radoń A., Piłśniak A., Maziarz W., Szczynger M., Kądziołka-Gawel M., Kolano-Burian A.; *Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe_{88-x}Cu_xB₁₂ Alloys*; *Materials* 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807 – 3%

[7] Warski T., Piłśniak A., Wójcik A., Szczynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe₈₇₋₉₇Co_{0.5}Cu_{0.5}B₁₂ Alloys With Enhanced Magnetic Properties*; *Metallurgical and Materials Transactions A* 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y – 3%

Mój udział polegał na konsultacji wyników pomiarów magnetycznych.

Jednocześnie oświadczam, że zostałam poinformowana o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

prof. Aleksandra Kolano-Burian

(podpis odręczny)

dr Mariola Kądziołka-Gawel

Katowice, 01.09.2025

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[3] Hawelek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gawel M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., Warski T.; *Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified $Fe_{85-x}Cu_{2-x}B_{14}$ alloy*; Archives of Civil and Mechanical Engineering 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y – 5%

[6] Hawelek Ł., Warski T., Radoń A., Piłśniak A., Maziarz W., Szlezzynger M., Kądziołka-Gawel M., Kolano-Burian A.; *Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$ Alloys*; Materials 2021; 14(24):7907; DOI: 10.3390/ma14247907 – 5%

Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów przy wykorzystaniu spektroskopii Mössbauera oraz analizie otrzymanych wyników.

Jednocześnie oświadczam, że zostałam poinformowana o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymona Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr Mariola Kądziołka-Gawel

(podpis odręczny)

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[3] Hawelek Ł., Zackiewicz P., Kądziołka-Gaweł M., Wójcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., Warski T.; *Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified $Fe_{85.3}Cu_{8.7}B_{6}$ alloy*; Archives of Civil and Mechanical Engineering 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y – 5%

[6] Hawelek Ł., Warski T., Radoń A., Piłśniak A., Maziarz W., Szczyngier M., Kądziołka-Gaweł M., Kolano-Burian A.; *Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched $Fe_{85.3}Cu_{8.7}B_{6}$ Alloys*; Materials 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807 – 5%

Mój udział polegał na przeprowadzeniu obserwacji z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz jej analizy.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymona Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN

(podpis odręczny)

dr hab. inż. Robert Chulist

Kraków, 01.09.2025

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Katedra Plastycznej Przeróbki Metali i Metalurgii Ekstrakcyjnej

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższej publikacji wyniósł odpowiednio:

[3] Hawelek L., Zackiewicz P., Kadziolka-Gawel M., Wojcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., Warski T.; *Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified $Fe_{85.2}Cu_{0.7}B_{14}$ alloy*; *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y – 5%

Mój udział polegał na przeprowadzeniu pomiarów EDX oraz korekty manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymona Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr hab. inż. Robert Chulist

(podpis odręczny)

Ph.D Margit Fábíán

Budapest, 01.09.2025

HUN-REN Centre for Energy Research

Konkoly Thege 29-33 St.

Budapest 1121, Hungary

Declaration

I declare that my percentage contribution to the following publication was as follows:

[3] Hawelek L., Zackiewicz P., Kadziolka-Gawel M., Wojcik A., Maziarz W., Chulist R., Fábíán M., Warski T.; *Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified Fe_{85.3}Cu_{0.7}B₁₄ alloy*; *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 2025, 25: 188. DOI: 10.1007/s43452-025-01238-y – 5%

My participation consisted of conducting measurement using neutron diffraction.

At the same time, I declare that I have been informed about the use of the above-mentioned publication in the doctoral dissertation of Tymon Warski, M.Sc., Eng., entitled „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

Ph.D Margit Fábíán

(podpis odręczny)

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[4] Hawełek Ł., Warski T., Zackiewicz P., Hudecki J., Kolano-Burian A.; *Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched Fe_{80,3}Co₃Cu_{0,7}B_{3,4} alloy*; *Scientific Report* 2022; 12, 21387; DOI:10.1038/s41598-022-25925-5 – 3%

[8] Hawełek Ł., Zackiewicz P., Wójcik A., Hudecki J., Warski T.; *Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched Fe_{79,4}Co₃Cu_{0,6}B_{1,5} Alloy*; *Materials* 2023; 16(18):6288. DOI: 10.3390/ma16186288 – 3%

Mój udział polegał na korekcie manuskryptów.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

mgr inż. Jacek Hudecki

(podpis odczytny)

Prof. Jon Gutiérrez Etxebarria

Bilbao, 01.09.2025

University of the Basque Country (UPV/EHU)

Leioa, 48940, Spain

Declaration

I declare that my percentage contribution to the following publication was as follows:

[5] Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babiński R., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy*; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687 – 5%

My contribution consisted of enabling the study of magnetic properties and the interpretation of their results

At the same time, I declare that I have been informed about the use of the above-mentioned publication in the doctoral dissertation of Tymon Warski, entitled „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

JON
GUTIERREZ
ETXEBARRIA -
14583598B

Firmado digitalmente
por JON GUTIERREZ
ETXEBARRIA -
14583598B
Fecha: 2025.09.04
11:25:36 +02'00'

.....
Prof. Jon Gutiérrez Etxebarria

Ph.D. Iñaki Orue

Bilbao, 01.09.2025

University of the Basque Country (UPV/EHU)

Leioa, 48940, Spain

Declaration

I declare that my percentage contribution to the following publication was as follows:

[5] Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytic properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy*; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687 – 5%

My contribution consisted of enabling the study of magnetic properties and the interpretation of their results

At the same time, I declare that I have been informed about the use of the above-mentioned publication in the doctoral dissertation of Tymon Warski, entitled „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

Ph.D. Iñaki Orue

ORUE
GOICURIA
IÑAKI -
30592894L

Firmado
digitalmente por
ORUE GOICURIA
IÑAKI -
30592894L
Fecha: 2025.09.03
15:05:32 +02'00'

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższej publikacji wyniósł odpowiednio:

[5] Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babilas R., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₉₀B₁₀ alloy*; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687 – 5%

Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów właściwości elektrochemicznych.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr inż. Wojciech Łoński

[podpis odręczny]

dr hab. inż. Rafał Babiła, prof. PŚ

Gliwice, 01.09.2025

Politechnika Śląska

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższej publikacji wyniósł odpowiednio:

[5] Warski T., Gutiérrez J., Orue I., Zackiewicz P., Łoński W., Babiła R., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₈B₁₄ alloy*; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2025; 202, 112687; DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112687 – 5%

Mój udział polegał na konsultacji wyników badań właściwości elektrochemicznych.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymona Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr hab. inż. Rafał Babiła, prof. PŚ

/podpis odczytny/

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[6] Hawelek Ł., Warski T., Radoń A., Piłśniak A., Maziarz W., Szlezynger M., Kądziołka-Gaweł M., Kolano-Burian A.; *Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe_{80-x}Cu_xB₁₀ Alloys*; *Materials* 2021; 14(24):7807; DOI: 10.3390/ma14247807 – 5%

[7] Warski T., Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadziel J.L., Kolano-Burian A., Hawelek Ł.; *Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe_{80-x-y}Co_xCu_yB₁₀ Alloys With Enhanced Magnetic Properties*; *Metallurgical and Materials Transactions A* 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y – 5%

Mój udział polegał na przeprowadzeniu pomiarów właściwości magnetycznych.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Tymon Warskiego pt. „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

dr inż. Adam Piłśniak

(podpis odczytny)

Dr. Joseph Longji Dadiel (Ph.D.)
Superconducting Materials Laboratory,
Graduate School of Science and Engineering,
Shibaura Institute of Technology, Tokyo, 09.09.2025

Declaration

I declare that my percentage contribution to the following publication was as follows:

[7] Warski T., Piłśniak A., Wójcik A., Szlezynger M., Dadiel J.L., Kolano-Burian A., Hawetek Ł.; *Annealing Optimization of High Induction (> 1.7 T) Fe₈₈₋₁₀₀Co₂Cu₂B₁₀ Alloys With Enhanced Magnetic Properties*; Metallurgical and Materials Transactions A 2024; 55, 1174–1182. DOI: 10.1007/s11661-024-07313-y – 3%

My participation consisted of interpreting the results of the magnetic properties study.

At the same time, I declare that I have been informed about the use of the above-mentioned publication in Tymon Warski's doctoral dissertation entitled: „Wpływ dodatków stopowych na właściwości magnetyczne, katalityczne oraz strukturę krystaliczną wysokoindukcyjnych materiałów magnetycznie miękkich na bazie żelaza”.

Dr. Joseph Longji Dadiel (Ph.D.)

(podpis odręczny)

12. DOROBEK NAUKOWY

12.1. Publikacje naukowe

1. Adrian Radoń, Sylwester Łoński, **Tymon Warski**, Rafał Babilas, Tomasz Tański, Mariusz Dudziak, Dariusz Łukowiec; *“Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes”*; Applied Surface Science; 2019; tom 487, strony 1018-1025; MEiN - 140; IF(2024) – 6,9;
2. Łukasz Hawełek, Patryk Włodarczyk, Marcin Polak, Przemysław Zackiewicz, **Tymon Warski**, Anna Wójcik, Wojciech Maziarz, Aleksandra Kolano-Burian; *“Influence of Substitution on Structure and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe₈₆B₁₄ Alloy”*; Acta Physica Polonica A; 2020; tom 137; strony 811-814; MEiN - 70; IF(2024) – 0,5;
3. Łukasz Hawełek, **Tymon Warski**, Patryk Włodarczyk, Marcin Polak, Przemysław Zackiewicz, Adrian Radon, Anna Wójcik, Aleksandra Kolano-Burian; *“Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe_{85.45-x}Co_xCu_{0.55}B₁₄ Metallic Glass”*; Materials; 2020; tom 13(4); numer 919; MEiN -140; IF(2024) –3,2;
4. **Tymon Warski**, Patryk Włodarczyk, Marcin Polak, Przemysław Zackiewicz, Adrian Radon, Anna Wójcik, Maciej Szlezynger, Aleksandra Kolano-Burian, Łukasz Hawełek; *“Influence of Cu Content on Structure and Magnetic Properties in Fe_{86-x}Cu_xB₁₄ Alloys”*; Materials; 2020; tom 13 (6), numer 1451; MEiN -140; IF(2024) –3,2;
5. Łukasz Hawełek, **Tymon Warski**, Patryk Włodarczyk, Marcin Polak, Przemysław Zackiewicz, Wojciech Maziarz, Anna Wójcik, Magdalena Steczkowska-Kempka, Aleksandra Kolano-Burian; *“The Structure and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe₇₂Ni₈Nb₄Si₂B₁₄ Alloy”*; Materials; 2021; tom 14(1); numer 5; MEiN -140; IF(2024) –3,2;
6. **Tymon Warski**, Adrian Radon, Przemysław Zackiewicz, Patryk Włodarczyk, Marcin Polak, Anna Wójcik, Wojciech Maziarz, Aleksandra Kolano-Burian, Łukasz Hawełek; *“Influence of Cu Content on Structure, Thermal Stability and Magnetic Properties in Fe_{72-x}Ni₈Nb₄Cu_xSi₂B₁₄ Alloys”*; Materials; 2021; tom 14, numer 4; MEiN -140; IF(2024) –3,2;

7. Rafał Babilas, Katarzyna Młynarek, Wojciech Łoński, Mateusz Lis, Dariusz Łukowiec, Mariola Kądziołka-Gaweł, **Tymon Warski**, Adrian Radoń; *"Analysis of thermodynamic parameters for designing quasicrystalline Al-Ni-Fe alloys with enhanced corrosion resistance"*; Journal of Alloys and Compounds; 2021; Tom 868; numer 159241; MEiN – 100; IF(2024) – 6,3;
8. Łukasz Hawełek, **Tymon Warski**, Adrian Radon, Adam Pilsniak, Wojciech Maziarz, Maciej Szlezzynger, Mariola Kadziolka-Gawel, Aleksandra Kolano-Burian; *"Structure and Magnetic Properties of Thermodynamically Predicted Rapidly Quenched Fe_{85-x}Cu_xB₁₅ Alloys"*; Materials; 2021; tom 14(24), numer 7807; MEiN -140; IF(2024) –3,2;
9. Joseph Longji Dadiel, Sugali Pavan Kumar Naik, Paweł Pęczkowski, Jun Sugiyama, Hiraku Ogino, Naomichi Sakai, Yokoyama Kazuya, **Tymon Warski**, Anna Wojcik, Tetsuo Oka, Masato Murakami; *"Synthesis of Dense MgB₂ Superconductor via In Situ and Ex Situ Spark Plasma Sintering Method"*; Materials; 2021; tom 14(23); numer 7395; MEiN -140; IF(2024) –3,2;
10. Wojciech Łoński, Monika Spilka, Mariola Kądziołka-Gaweł, Piotr Gębara, Adrian Radoń, **Tymon Warski**, Katarzyna Młynarek-Żak, Rafał Babilas; *"The effect of cooling rate on the structure and selected properties of AlCoCrFeNiSix (x = 0; 0.25; 0.5; 0.75) high entropy alloys"*; Journal of Alloys and Compounds; 2022; tom 905, numer 164074; MEiN – 100; IF(2024) – 6,3;
11. Rafał Babilas, Katarzyna Młynarek-Żak, Wojciech Łoński, Dariusz Łukowiec, Michał Lis, Mariola Kądziołka-Gaweł, **Tymon Warski**, Adrian Radoń; *"Influence of Fe, Cr, and Cu addition on the microstructure, hardness, and anticorrosion properties of Al-Ni-Y alloys"*; Archives of Civil and Mechanical Engineering; 2022; tom 22; numer 82; MEiN - 140; IF(2024) –4,4;
12. **Tymon Warski**, Jerzy Kubacki, Dariusz Łukowiec, Rafał Babilas, Patryk Włodarczyk, Łukasz Hawełek, Marcin Polak, Bartosz Józwik, Maciej Kowalczyk, Aleksandra Kolano-Burian, Adrian Radoń; *"Magnetodielectric and low-frequency microwave absorption properties of entropy stabilised ferrites and 3D printed composites"*; Composites Part B: Engineering; 2022; tom 243; numer 110126; MEiN - 200; IF(2024) –14,2;
13. Aleksandra Kolano-Burian, Maciej Kowalczyk, Agnieszka Grabias, Adrian Radoń, Piotr Błyskun, **Tymon Warski**, Marcin Karpiński, Łukasz Hawełek, Tadeusz Kulik;

- “The influence of ultra-rapid annealing on nanocrystallization and magnetic properties of $Fe_{76-x}Ni_{10}B_{14}Cu_x$ alloys”*; Journal of Alloys and Compounds; 2022; tom 921; numer 165943; MEiN – 100; IF(2024) – 6,3;
14. Łukasz Hawełek, **Tymon Warski**, Przemysław Zackiewicz, Jan Hudecki, Aleksandra Kolano-Burian; *“Magnetic properties evolution and crystallization behaviour of vacuum- and air-long-term-annealed rapidly quenched $Fe_{80.3}Co_5Cu_{0.7}B_{14}$ alloy”*; Scientific reports, 2022, tom 12, numer 21387; MEiN -140; IF(2024) –3,9
 15. Rafał Babilas, Katarzyna Młynarek-Żak, Wojciech Łoński, Dariusz Łukowiec, **Tymon Warski**, Adrian Radoń; *“Study of crystallization mechanism of Al-based amorphous alloys by in-situ high temperature X-ray diffraction method”*; Scientific reports, 2022, tom 12, numer 5733; MEiN -140; IF(2024) –3,9
 16. Wojciech Łoński, Monika Spilka, Mariola Kądziołka-Gaweł, Piotr Gębara, Adrian Radoń, **Tymon Warski**, Sylwester Łoński, Krzysztof Barbusiński, Katarzyna Młynarek-Żak, Rafał Babilas; *“Microstructure, magnetic properties, corrosion resistance and catalytic activity of dual-phase AlCoNiFeTi and AlCoNiFeTiSi high entropy alloys”*; Journal of Alloys and Compounds; 2023; tom 934, numer 167827; MEiN – 100; IF(2024) – 6,3;
 17. Kinga Czechowska, Adriana Wrona, Bogusław Onderka, Maciej Krzywiecki, **Tymon Warski**, Krzysztof Pęczak, Monika Czerny, Lucyna Jaworska; *“Synthesis of $ReB_2-Al_2O_3$ composite powders and chemical resistance of the products to moisture”*; International Journal of Refractory Metals and Hard Materials", 2023, tom 113, numer 106175; MEiN - 140; IF(2024) – 4,6;
 18. Łukasz Hawełek, Przemysław Zackiewicz, Anna Wójcik, Jacek Hudecki, **Tymon Warski**; *“Influence of Nb and Mo Substitution on the Structure and Magnetic Properties of a Rapidly Quenched $Fe_{79.4}Co_5Cu_{0.6}B_{15}$ Alloy”*; Materials; 2023; tom 16(18); numer 6288; MEiN -140; IF(2024) –3,2;
 19. Andrzej Hudecki, Iwona Rzeszutek, Anna Lewińska, **Tymon Warski**, Anna Baranowska-Korczyc, Renata Wojnarowska-Nowak, Gabriela Betlej, Anna Deręgowska, Jacek Hudecki, Dorota Łyko-Morawska, Wirginia Likus, Aleksandra Moskal, Piotr Krzemiński, Małgorzata Cieślak, Małgorzata Kęsik-Brodacka, Aleksandra Kolano-Burian, Maciej Wnuk; *“Electrospun fiber-based micro- and nano-*

- system for delivery of high concentrated quercetin to cancer cells*"; Biomaterials Advances; 2023; tom 153; numer 213582; MEiN - 40; IF(2024) – 6;
20. Rafał Babilas, Katarzyna Młynarek-Żak, Adrian Radoń, Wojciech Łoński, Mariola Kądziołka-Gaweł, **Tymon Warski**, Darya Rudomilova, Edyta Wyszowska, Łukasz Kurpaska; *Effect of Cu and Cr addition on the structure, anticorrosion and nanomechanical properties of new Al-Ni-Fe-(Cr,Cu) alloys*"; Journal of Alloys and Compounds; 2023; tom 960; numer 170839; MEiN – 100; IF(2024) – 6,3;
21. **Tymon Warski**, Adam Piłśniak, Anna Wójcik, Maciej Szlezzynger, Joseph Longji Dadiel, Aleksandra Kolano-Burian, Łukasz Hawełek; *Annealing Optimization of High Induction ($> 1.7 T$) $Fe_{85-(x+y)}Co_xCu_yB_{15}$ Alloys With Enhanced Magnetic Properties*"; Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science; 2024; tom 55, strony 1174-1182; MEiN - 200; IF(2024) – 2,5;
22. Rafał Babilas, Katarzyna Młynarek-Żak, Aneta Kania, Akash A. Deshmukh, **Tymon Warski**, Łukasz Hawełek; *Structure and Corrosion Behavior of Multiphase Intermetallic ZrCu-Based Alloys*"; Materials; 2024; tom 17(17); numer 4182; MEiN - 140; IF(2024) –3,2;
23. Adrian Radoń, Bartosz Kopyciński, Ewa Langer, **Tymon Warski**, Sebastian Jurczyk, Patryk Włodarczyk; *Improvement of electromagnetic interference shielding properties of polymer matrices by biobased compounds addition*"; Industrial Crops and Products; 2024; tom 216; numer 118747; MEiN - 200; IF(2024) – 6,2;
24. Sabina Lesz, Małgorzata Karolus, Bartłomiej Hrapkowicz, Tomasz Gaweł, Michał Bielejewski, Rafał Babilas, **Tymon Warski**, Julia Popis; *Characteristics of Mg-Zn-Ca-Pr Alloy Synthesized by Mechanical Alloying*"; Materials, 2024, tom 17(21), numer 5336; MEiN -140; IF(2024) – 3,2;
25. Przemysław Snopiński, Krzysztof Matus, Mariusz Król, **Tymon Warski**, Michał Kotoul, Marek Barlak, Katarzyna Nowakowska-Langier; *Thermal stability and Ar + ion irradiation behaviour of SLM AlSi10Mg alloy post-processed via KOB0 extrusion method*"; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 2025; tom 150; strony 991-1012; MEiN - 100; IF(2024) – 3,1;
26. Rafał Babilas, Mariola Kądziołka-Gaweł, Anna Bajorek, Piotr Gębara, Adrian Radoń, **Tymon Warski**, Oktawian Bialas, Monika Spilka, Wojciech Łoński, Katarzyna

- Młynarek-Żak; *“Effect of Cu addition on microstructure, wear, and corrosion resistance of AlCoCrFeNiSi_{0.5}Cu_x (x = 0.01, 0.05, 0.1) high-entropy alloys”*; Archives of Civil and Mechanical Engineering; 2025; tom 25; numer 48; MEiN - 140; IF(2024) – 4,4
27. Katarzyna Młynarek-Żak, Krzysztof Matus, **Tymon Warski**, Terezie Košová Altnerová, Tomáš Prošek, Rafał Babilas; *“Structural characterization and selected properties of newly-developed Al-Cr-Pd and Al-Fe-Pd alloys with structurally complex intermetallics”*; Journal of Alloys and Compounds; 2025; tom 1024, numer 180177; MEiN – 100; IF(2024) – 6,3;
28. Łukasz Hawelek, Przemysław Zackiewicz, Mariola Kądziołka-Gaweł, Anna Wójcik, Wojciech Maziarz, Robert Chulist, Margit Fábíán, **Tymon Warski**; *“Structure and magnetic properties of vacuum- and air-annealed rapidly quenched Mo- and Co-modified Fe_{85.3}Cu_{0.7}B₁₄ alloy”*; Archives of Civil and Mechanical Engineering; 2025; tom 25; numer 188; MEiN - 140; IF(2024) – 4,4;
29. **Tymon Warski**, Jon Gutiérrez, Iñaki Orue, Przemysław Zackiewicz, Wojciech Łoński, Rafał Babilas, Aleksandra Kolano-Burian, Łukasz Hawelek; *“Effect of minor Cr addition on the crystallisation process, magnetic, electrochemical and catalytical properties of high induction Fe₈₆B₁₄ alloy”*; Journal of Physics and Chemistry of Solids; 2025; tom 202; numer 112687; MEiN - 70; IF(2024) – 4,9;
30. Agnieszka Ciuraszkiewicz, Łukasz Hawelek, Piotr Gębara, **Tymon Warski**, Katarzyna Stan-Głowińska, Dariusz Łukowiec, Aleksandra Kolano-Burian, Joanna Wojewoda-Budka, Adrian Radoń; *“Role of dextran decomposition process on the magnetite nanoparticles crystallization and magnetic hyperthermia effect”*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 2025; tom 623; numer 172999; MEiN - 100; IF(2024) – 3;
31. Rafał Babilas, Katarzyna Młynarek-Żak, Adrian Radoń, **Tymon Warski**, Mariola Kądziołka-Gaweł, Krzysztof Matus, Jakub Bicz; *“The effect of cooling rate and content of niobium on the structure, wear and corrosion resistance of CoCrFeNiNb_x high entropy alloys”*; Scientific Reports; tom 15; numer 28737; MEiN -140; IF(2024) – 3,9.

12.2. Zgłoszenia patentowe

1. Zgłoszenie patentowe: „*Sposób wytwarzania materiału kompozytowego termoplastycznego wykazującego magnetyczny efekt pamięci kształtu przeznaczonego do druku 3D*”; numer zgłoszenia: PL443662; twórcy: Łukasz Hawełek, Marcin Polak, Adrian Radoń, **Tymon Warski**, Aleksandra Kolano-Burian, Anna Wójcik, Robert Chulist, Wojciech Maziarz; zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 31.01.2023

12.3. Udzielone patenty

1. Patent: „*Sposób wytwarzania materiału kompozytowego warstwowego magnetycznie miękkiego do zastosowań na przekształtniki prądowe*”; numer prawa wyłącznego: Pat.246117; twórcy: Przemysław Zackiewicz, Aleksandra Kolano-Burian, Łukasz Hawełek, **Tymon Warski**, Marcin Polak; zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 18.01.2022; data udzielenia prawa: 16.09.2024;
2. Patent: „*Kompozyt magnetycznie miękki do zastosowań na dławiki kompensacyjne*”; numer prawa wyłącznego: Pat. 245562; twórcy: Łukasz Hawełek, **Tymon Warski**, Marcin Polak, Przemysław Zackiewicz, Adam Piłśniak, Aleksandra Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 19.03.2021; data udzielenia prawa: 11.06.2024;
3. Patent: „*Sposób wytwarzania materiału kompozytowego mieszaniny polimerów termoplastycznych o własnościach magnetycznie miękkich, przeznaczonego do druku 3D*”; numer prawa wyłącznego: Pat.241712; twórcy: Łukasz Hawełek, Marcin Polak, Adrian Radoń, **Tymon Warski**, Magdalena Steczkowska-Kempka, Aleksandra Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 09.10.2020; data udzielenia prawa: 11.04.2022;
4. Patent: „*Sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznie miękkiego o podwyższonej odporności na utlenianie*”; numer prawa wyłącznego: Pat.245484; twórcy: Łukasz Hawełek, Marcin Polak, Adrian Radoń,

Tymon Warski, Przemysław Zackiewicz, Magdalena Steczkowska-Kempka, Aleksandra Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 10.12.2020; data udzielenia prawa: 22.05.2024;

5. Patent: „*Sposób wytwarzania kompozytu do druku 3D o wypełnieniu z proszku magnetycznie miękkiego i osnowie mieszaniny polimerów termoplastycznych*”; numer prawa wyłącznego: Pat.242686; twórcy: Łukasz Hawełek, Marcin Polak, Adrian Radoń, **Tymon Warski**, Przemysław Zackiewicz, Magdalena Steczkowska-Kempka, Aleksandra Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 10.12.2020; data udzielenia prawa: 17.01.2023;
6. Patent: „*Sposób wytwarzania litych magnetycznych materiałów kompozytowych do zastosowań na rdzenie z rozproszoną szczeliną*”; numer prawa wyłącznego: Pat.244288; twórcy: Łukasz Hawełek, Marcin Polak, Adrian Radoń, **Tymon Warski**, Przemysław Zackiewicz, Magdalena Steczkowska-Kempka, Aleksandra Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 09.10.2020; data udzielenia prawa: 11.10.2023.

12.4. Wystąpienia na konferencjach naukowych

1. InterNanoPoland 2016, 14.06.2016, Katowice,
Tytuł wystąpienia: „*Electrical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide layers*” (poster);
2. InterNanoPoland 2017, 22-23.06.2017, Katowice,
Tytuł wystąpienia: „*Magnetic and electromagnetic properties of nanocomposites containing magnetite nanoparticles*” (poster),
3. Talent Detector 2018, 18.10.2028, Gliwice,
Tytuł wystąpienia: „*Własności dielektryczne nanocząstek magnetytu wytworzonych metodą współstrącania*” (poster);
4. Materials Technologies In Silesia, 13-16.10.2019, Zawiercie
Tytuł wystąpienia: „*Influence of entropy on dielectric and magnetic properties of ferrite materials $(Fe,Co,Ni,Mg,Cr)_3O_4$* ” (poster);
5. The European Conference Physics of Magnetism 2021 (PM21), Poznań, Polska.

- Tytuł wystąpienia: *„Effect of Co Substitution on Structure and Magnetic Properties of High Induction $Fe_{85-(x+y)}Cu_xCo_yB_{15}$ Metallic Glasses”* (poster);
6. IEEE Advances in Magnetism 2020-21 (AIM2021), 13-16.06.2021, Moena, Włochy.
Tytuł wystąpienia: *„Effect of Cr addition on thermal stability, magnetic and electro-chemical properties of high induction Fe-B alloys”* (poster)
 7. CIMTEC 2022 - 9th Forum on New Materials; Perugia, Włochy, 25-29.06.2022
Tytuł wystąpienia: *„Soft Magnetic Amorphous and Nanocrystalline Ribbons for Energy Conversion and Storage”* (poster);
 8. AMSE 2022 – The 3rd International Congress on Advanced Materials Sciences and Engineering; Opatija, Chorwacja, 21-25.07.2022
Tytuł wystąpienia: *„The influence of Nb on the crystallization process and magnetic properties in the Fe-Co-Cu-B system”* (referat);
 9. 24th Conference on Material Science, YUCOMAT 2023, Herceg Novi, Montenegro, 04-08.09.2023;
Tytuł wystąpienia: *„Evolution of crystal structure and magnetic properties with heat treatment rapidly quenched $Fe_{77.3}Co_5Nb_3Cu_{0.7}B_{14}$ ribbon”* (poster);
 10. 7th International Conference on Materials Design and Applications, ICMDA 2024, Tokio, Japonia, 09-12.04.2024;
Tytuł wystąpienia: *„Tuning soft magnetic properties of high inductive Fe-B ribbons modified by Cu, Co and Nb additives for power electronics application”* (referat);
 11. 11th International Conference on Industrial Engineering and Applications, ICIEA 2024, Hiroshima, Japonia, 17-19.04.2024;
Tytuł wystąpienia: *„Optimization Performance of Magnetically Soft Fe-B Ribbons for Potential Dual Use in Power Electronics and Wastewater Treatment”* (referat).
 12. AM Village 2024, Europejska Agencji Obrony EDA, Tournai, Belgia, 13-17.05.2024;
Tytuł wystąpienia: *„Problems and opportunities in developing new materials for fast and on-site production”* (referat);
 13. TMS 2025 154th Annual Meeting & Exhibition, Las Vegas, USA, 23-27.03.2025;
Tytuł wystąpienia: *„Medium Entropy Fe-Co-Ni-B-Al Alloys Obtained by Spark Plasma Sintering”* (poster).

12.5. Uczestnictwo w projektach naukowo-badawczych

1. Projekt OPUS „*Nowej generacji wysokindukcyjne nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie*”,
projekt nr. NCN OPUS14 nr 2017/27/B/ST8/01601, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;
2. Projekt Techmastrateg „*Nowoczesne stopy na bazie żelaza i na bazie miedzi przeznaczone do wytwarzania wyrobów o projektowanej strukturze i właściwościach z zastosowaniem technologii przyrostowej*”,
projekt nr. TECHMATSTRATEG2/408701/2/NCBR/2019, akronim: MAT4AMT, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;
3. Projekt Techmastrateg „*Nowoczesne technologie wytwarzania funkcjonalnych materiałów magnetycznych dla zastosowań elektro-mobilnych i medycznych*”,
projekt nr: TECHMATSTRATEG2/410941/4/NCBR/2019, akronim: E-MAGMAT, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;
4. Projekt Techmastrateg „*Materiały o strukturze nanokrystalicznej nanokrystalicznej i amorficznej do konstrukcji wkładek kumulacyjnych do zastosowania w przemyśle wydobywczym*”, projekt nr: TECHMATSTRATEG1/349156/13/NCBR/2017, Akronim: NMATDRILL, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;
5. Projekt Techmastrateg „*Opracowanie wysokoindukcyjnej i bezodpadowej technologii wytwarzania nanokompozytów magnetycznie miękkich dla wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy*”,
projekt nr: TECHMATSTRATEG1/347200/11/NCBR/2017 akronim: SEEMAG, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;
6. Projekt LIDER „*Technologia przekształcania mikro i nanowłókien otrzymanych w polu elektrostatycznym w innowacyjne obiekty o zdefiniowanej średnicy i właściwościach*”,
projekt nr LIDER/47/0242/L-12/20/NCBR/2021, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;
7. Projekt SZAFIR „*Opracowanie funkcjonalnych bioaktywnych ochron tekstylnych do zabezpieczenia medycznego Sił Zbrojnych RP jako element przeciwdziałania zakażeniom SARS-CoV-2*”,

projekt nr: DOB-SZAFIR/02/B/004/02/2021, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;

8. Projekt Lider „*Opracowanie technologii wytwarzania drut u ze stopu żyzyskowego o zoptymalizowanym składzie chemicznym przeznaczonego do napawania warstwy ślizgowej panewek żyzyskowych metodą druku 3d waam*”,

projekt nr: LIDER14/0127/2023, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;

9. Projekt Horyzont Europa „*MIRIA: development of antimicrobial, antiviral, and antifungal nanocoatings for everyday surfaces*”,

projekt nr: 101058751 – MIRIA, HORIZON-CL4-2021-RESILIENCE-01-20, rola w projekcie: realizacja prac badawczych;

10. Projekt FENG „*Zaawansowane projektowanie i produkcja hybrydowych rdzeni dławików filtrów dla silników wysokoobrotowych pracujących przy wyższych częstotliwościach z wykorzystaniem analizy numerycznej i innowacyjnych technologii doskonalenia procesu*”

projekt nr: FENG.01.01-IP.01-A00H/23-00, akronim: MAGIA, rola w projekcie: realizacja prac badawczych.

12.6. Członkostwo w organizacjach

1. Europejska Agencja Obrony Captech Materials, od 09.2024r, rola: Cap-Tech non-Governmental Expert (CnGE) – członkostwo zatwierdzone przez Polski MON (po rekomendacji dyrekcji Łukasiewicz-IMN).

12.7. Konkursy i wyróżnienia

1. Stypendysta wyłoniony w konkursie w projekcie „*Nowe stopy o wysokiej entropii konfiguracyjnej FeCoNiXY i CoFeCrXY (X = Ta, B, Y=Al, Ti) o doskonałych właściwościach magnetycznie miękkich i wytrzymałościowych. optymalizacja składu chemicznego i procesu wytwarzania*”, Projekt NCN OPUS 24 nr 2022/47/B/ST8/03298;
2. Stypendysta wyłoniony w konkursie w projekcie „*Wpływ granic międzyfazowych na umocnienie wielo-warstwowych nano-kompozytów metalicznych*”
Projekt NCN OPUS 22 nr 2021/41/B/ST5/04283
3. Stypendysta wyłoniony w konkursie w projekcie „*Nowej generacji wysokoindukcyjne i niskostratne kompozyty magnetycznie miękkie*”

Projekt NCN OPUS 26 nr 2023/51/B/ST11/02137

4. Best Poster Award za poster naukowy pt. *“Evolution of crystal structure and magnetic properties with heat treatment rapidly quenched Fe_{77.3}Co₅Nb₃Cu_{0.7}B₁₄ ribbon”* na międzynarodowej konferencji naukowej 24th Conference on Material Science, YUCOMAT 2023, Herceg Novi, Montenegro, 04-08.09.2023;
 5. Zajęcie 1 miejsca w konkursie za najlepszą publikację naukową w 2021 roku wśród pracowników Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych;
 6. Otrzymanie szeregu wyróżnień w ramach konkursu wśród pracowników Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych 2022:
 - Drugie miejsce za współautorstwo w artykułach naukowych;
 - Trzecie miejsce za współautorstwo w artykułach naukowych;
 - Trzecie miejsce za współautorstwo w pracy badawczo-rozwojowej;
 - Trzecie miejsce za współautorstwo w najlepszej innowacji i wynalazku;
 7. Otrzymanie szeregu wyróżnień w ramach konkursu wśród pracowników Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych 2023:
 - Drugie miejsce za współautorstwo w artykułach naukowych;
 - Drugie miejsce za współautorstwo w pracy badawczo-rozwojowej;
 - Drugie miejsce za współautorstwo w najlepszej innowacji i wynalazku;
- 12.8. Staż zagraniczne
1. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Mińsk, Białoruś, 01-28.09.2018r;
 2. European school on Magnetism 2020, The European Magnetism Association, spotkania zdalne 28.09 – 02.10.2020;
 3. University of the Basque Country UPV-EHU, Bilbao, Hiszpania 04.11.2021 – 30.11.2021r.
- 12.9. Recenzje artykułów naukowych
1. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: e9b5fb28-d075-4bd1-a17f-fe9704165dfe) w czasopiśmie Materials today communications, Elsevier, 2024;

2. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator ANSN-2024-0284.R1) w czasopiśmie *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, IOP Publishing, 2024.