

连续超短电脉冲对非晶 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 合金 软磁性能的影响*

肖素红¹⁾ 晁月盛²⁾ 周本濂¹⁾

¹⁾中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

²⁾东北大学理学院, 沈阳 110006)

(1999 年 6 月 6 日收到, 1999 年 7 月 26 日收到修改稿)

对非晶 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 合金进行了连续超短脉冲电流处理, 测量了处理后试样的综合软磁性能. 实验证明, 当基体金属相 $\alpha-Fe(Si)$ 析出量为 3% 左右, $\alpha-Fe(Si)$ 颗粒大小约为 33 nm 时, 可以获得较好的软磁性能. 如最大磁导率提高、矫顽力明显降低. 利用随机各向异性模型讨论了连续超短脉冲电流处理改善非晶 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 合金软磁性能的机理.

PACC: 6140; 6170A; 7680

1 引 言

用熔体急冷法形成的非晶态合金条带, 由于在快速凝固的过程中形成内应力分布, 使得磁性能下降^[1]. 实际应用的高性能非晶态软磁合金, 一般以退火消除应力效应^[2]. Datta 等人认为, 在 Metglas 非晶基体上若能出现少量(体积比约为 5%)的晶化相 $\alpha-Fe(Si)$, 而没有其他晶化相或其他晶化相所含比例不过高, 能降低高频损耗^[3]. Hasegawa 等人也证实了部分晶化将有利于软磁性能的提高^[4]. 利用连续超短脉冲电流对铁基非晶合金进行处理的研究结果表明, 连续超短脉冲电流处理对非晶合金的结构弛豫和晶化有明显的促进效应^[5-8], 并且可以通过调节电脉冲作用参数引起非晶 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 合金中基体金属相 $\alpha-Fe(Si)$ 的单相析出^[9]. 因此, 从改善合金软磁性能考虑, 对非晶 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 合金进行连续超短脉冲电流处理是很有意义的. 本文主要研究连续超短脉冲电流处理引起非晶 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 合金的纳米晶化程度及析出晶相的尺寸对其软磁性能的影响, 并探讨了连续超短脉冲电流处理改善非晶合金软磁性能的机制.

2 实验过程

实验用非晶 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 合金条带用液态急冷单

辊法制备. 厚 30 μm , 宽 8 mm. 用多用途脉冲直流发生器在空气中对试样进行电脉冲处理, 脉冲频率 20 Hz. 脉冲电流作用期间试样的温升用粘于试样表面的 $\phi 0.07$ mm 的 NiCr-NiSi 热电偶测量. 具体处理条件见表 1. 在室温下测量试样在电脉冲作用前后的透射穆斯堡尔谱. 实验用 γ 射线源为 Pd 载体的 ^{57}Co , 谱的最高计数约为 1.0×10^6 , 并以 $\alpha-Fe$ 进行速度标定. 对穆斯堡尔实验数据用计算机程序进行拟合, 获取各试样在电脉冲作用后的晶化结构, 并以 Ps-Plot 绘制实验谱及晶化亚谱曲线. 并对部分试样进行了透射电子显微镜 (TEM) 分析. 最后以冲击法测量了电脉冲处理前后各试样的综合软磁性能.

表 1 试样的脉冲电流处理参数

电脉冲参数 试 样	脉冲电流密度 $J_p/A \cdot mm^{-2}$	电脉冲作用时间 t_p/min	试样温升 $T/\pm 5^\circ C$
No. 1-1	1599	0.5	290
No. 1-2		1	295
No. 1-3		2	298
No. 2-1	1646	0.5	425
No. 2-2		1	438
No. 2-3		2	448
No. 3-1	1693	0.5	438
No. 3-2		1	448
No. 3-3		2	453

* 国家 95 攻关(批准号 96-109-01-06)资助的课题.

3 结果与讨论

图 1 为部分试样经电脉冲处理后及原始非晶态的穆斯堡尔谱. 电脉冲处理后试样的穆斯堡尔谱与

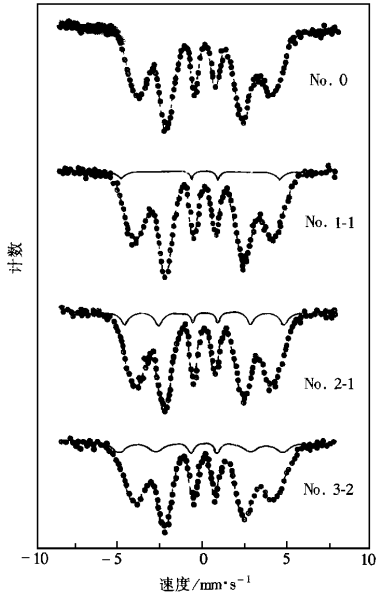


图 1 电脉冲处理前后部分试样穆斯堡尔谱

制备态非晶态相类似,均表现为不对称的展宽六线谱,且第 2,5 峰峰高明显大于第 1,6 峰峰高. 但经电脉冲处理后的试样(例如 No. 1-1, No. 2-1, No. 3-2)谱形发生了变化,即第 2,5 峰峰高相对于第 1,6 峰峰高降低,说明电脉冲处理使非晶合金的微观结构发生了变化. 根据穆斯堡尔谱拟合结果(见表 2)中

析出晶相的超精细磁场值以及显微电子衍射花样的计算可以证明,该析出相为 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. 图 2 为 No. 2-1 试样的 TEM 形貌相与对应的显微电子衍射花样.

表 2 脉冲电流处理后穆斯堡尔实验数据计算机拟合结果

试样	相结构	析出相对应超精细磁场 H_{hf}/kOe
No. 0	全部非晶	
No. 1-1	剩余非晶 + 2.57% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	289.2
No. 1-2	剩余非晶 + 2.61% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	299.4
No. 1-3	剩余非晶 + 2.73% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	302.0
No. 2-1	剩余非晶 + 3.25% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	293.2
No. 2-2	剩余非晶 + 3.54% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	293.9
No. 2-3	剩余非晶 + 4.85% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	321.2
No. 3-1	剩余非晶 + 5.04% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	301.4
No. 3-2	剩余非晶 + 5.22% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	300.0
No. 3-3	剩余非晶 + 5.48% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	319.6

脉冲电流处理前后的全部试样的软磁性能见表 3. 随脉冲电流密度及电脉冲作用时间的改变,软磁性能指标起伏变化. 在脉冲电流密度为 $1646 \text{ A}/\text{mm}^2$,电脉冲作用时间为 0.5 min 时(No. 2-1),软磁性能达到相对最佳状态. 即同时具有高的最大磁导率、饱和磁感强度以及低的矫顽力. 此时 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的析出量为 3.25%, 对应超精细磁场为 293.2 kOe, 此时 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 以弥散均匀的形式析出(图 2), 测得此时晶粒尺寸约为 33 nm. 当 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的析出量接近甚至大于 4% 时,合金的软磁性能明显恶化, No. 3-3 试样经电脉冲处理后, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 颗粒聚集十分紧密, 此时晶粒尺寸已达 75 nm. 而在 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 析出量小于 4% 时,合金的软磁性能较好, 此时 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 弥散均匀析出. 在此范围内, 从 No. 1-1 到 No. 2-1 样品, 饱和磁

图 2 No. 2-1 试样的 TEM 形貌相及显微电子衍射花样

感强度 B_s 总体呈现缓慢增加的趋势,而矫顽力则明显增加,但在电流密度为 1646 A/mm^2 时, $\alpha\text{-Fe}$ (Si) 的析出量为 3.25% 时,矫顽力突然降低到 7.40 A/m .

表 3 试样经脉冲电流处理前后的软磁性能

试样	最大磁导率 $\mu_m / \times 10^{-3} \text{ H/m}$	饱和磁感 强度 $B_s / \text{ T}$	剩磁 $B_r / \text{ T}$	矫顽力 $H_c / \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$
No. 0	5.67	1.26	0.04	18.30
No. 1-1	19.58	1.48	0.54	7.64
No. 1-2	16.84	1.52	0.42	8.59
No. 1-3	17.88	1.50	0.46	8.83
No. 2-1	22.87	1.51	0.60	7.40
No. 2-2	22.86	1.53	0.58	13.05
No. 2-3	9.90	1.49	0.61	72.42
No. 3-1	3.15	1.42	0.89	536.35
No. 3-2	7.24	1.53	0.82	128.92
No. 3-3	3.91	1.48	0.58	175.87

从传统的磁化观点来看,材料的晶粒尺寸越小,晶界所占分数越大,因而畴壁位移时所受的钉扎作用也越明显,从而恶化材料的软磁性能.但是,在本研究中以电脉冲处理非晶所形成的纳米晶材料的性能在一定范围内不仅没有降低反而大幅度提高了.这可以采用 Alben 的随机各向异性模型(random anisotropy model)^[10,11]对此做出解释(如图 3)磁晶

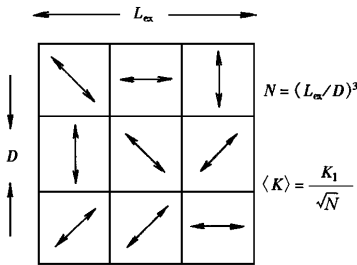


图 3 随机各向异性模型

各向异性为 K_1 的多个小晶粒之间存在铁磁相互作用,材料的磁性取决于多个小晶粒磁晶各向异性的平均涨落 K ,若晶粒直径为 D , L_{ex} 为铁磁交换长度,且 $D \ll L_{ex}$ 时,有 $K = K_1 (D/L_{ex})^{3/2}$. 又因为 $L_{ex} = (A/K)^{1/2}$, 所以 $K = K_1^2 D^6 / A^3$. 其中 A 为交换劲度(exchange stiffness),对于 $\alpha\text{-Fe}$, $A = 10^{-11} \text{ J/m}$, $K_1 = 8 \text{ kJ/m}^3$, 因此可以计算 K 与 D 的关系,如图 4 所示,可见随着 D 减小,平均涨落

K 急剧减小.若假定磁化过程是自旋的一致转动过程,则矫顽力 H_c 仅与 K 有关,从而可以导出

$$H_c = P_c K / J_s \approx P_c \cdot K_1^2 \cdot D^6 / (J_s \cdot A^3).$$

其中 P_c 为常数, J_s 为饱和磁化强度.此式说明若 $D \ll L_{ex}$, 则有 $H_c \propto D^6$, 因此晶粒尺寸减小,矫顽力将明显降低.

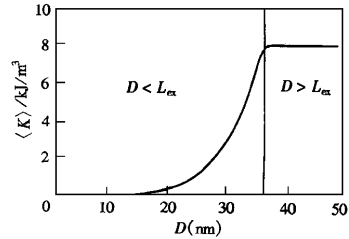


图 4 K 与 D 关系图

对于 No. 2-1 试样的纳米晶尺寸约为 33 nm , $D \approx L_{ex}$ (如图 4), 矫顽力达到最低值, $H_c = P_c K_1 / J_s$, 此时具有优良的软磁性能.对于 $D > L_{ex}$, 如 No. 3-1 试样的纳米晶尺寸约为 75 nm , 这时的磁化过程是由晶粒边界的畴壁钉扎作用决定的,软磁性能反而恶化.我们的实验结果与 $D \approx L_{ex}$ 时的理论符合得很好.可以预见,通过调节脉冲电流处理参数,以达到减小晶粒尺寸的目的,有望获得更好的软磁性能.

另一方面,超短脉冲电流处理促进了非晶中原子向表面的扩散,降低了表面能^[1],使得 $\alpha\text{-Fe}$ (Si) 在非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金的表面形核,而 $\alpha\text{-Fe}$ (Si) 在表面处形核,将使得在非晶体内产生压应力,在晶化层产生张应力^[12,13].如图 5 所示.

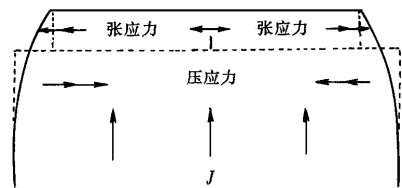


图 5 表面处应力示意图

Herzer 等人^[13]利用连续介质理论对表面晶化引起的内应力从理论上进行了计算,得出

$$\sigma = - \frac{E}{1-\nu} \frac{\rho_{cr} - \rho_{am}}{3\rho_{am}} \begin{cases} \alpha \frac{\delta}{d} & \text{在非晶体内,} \\ \alpha \left(\frac{\delta}{d} - 1 \right) & \text{在表面晶化层.} \end{cases}$$

其中 E 为杨氏模量, ν 为泊松比, ρ_{cr} 和 ρ_{am} 分别是晶相和非晶相的密度, α 表示在部分晶化区内晶相所占分数, δ 是晶相层的平均厚度和, d 是带厚度. 因为 $\rho_{\text{cr}} > \rho_{\text{am}}$, 因此从上式可以看出, 在非晶体内受压应力 ($\sigma < 0$), 在表面晶化层受张应力 ($\sigma > 0$).

在表面发生晶化时, 畴壁在晶相析出区遭到很强的钉扎作用, 因此磁化过程主要是由磁畴转动控制的^[13, 14]. 根据磁性理论, 对磁畴转动的主要阻力来源于磁晶各向异性. 所以改善合金的软磁性能的关键因素就是降低磁晶各向异性 K_1 对磁畴转动的影响. 而连续超短电脉冲电流处理使基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 在表面析出, 产生表面张力. 因为非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金具有正的磁致伸缩系数 λ_s , 所以表面张力将有利于磁畴转动, 相当于使非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金的表面晶化层的磁各向异性减小, 从而使合金的软磁性能得到了改善.

随表面晶化程度增加, 表面层张应力增加, 而过大的张应力将使体内产生应力集中, 不利于磁畴转动, 反而恶化了软磁性能. 另外, 随析出量增多, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 核心长大, 往往又在和剩余非晶的交界处重新引入了过多的空位型缺陷(如空位、孔洞), 这反过来又对磁化过程产生阻滞作用, 而恶化了合金的软磁性能.

从我们的实验结果可以看出, 当 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的析出量为 3% 左右时, 此时 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 颗粒在非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金表面层的弥散分布处于最佳状态, 此时 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 颗粒约为 33 nm 时, 可以获得优良的软磁性能. 同时可以预见, 在保持 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 析出量较小(大约 3% 左右)的情况下, 减小 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶粒的尺寸, 有望获得更好的软磁性能.

4 结 论

(1) 连续超短电脉冲电流处理使非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合

金在表面处产生张应力, 降低了磁各向异性, 使合金的软磁性能得到了改善.

(2) 超短电脉冲电流处理使非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金发生纳米晶化, 当基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 析出量为 3% 左右, 颗粒大小为 33 nm 时, 可以获得优良的软磁性能.

- [1] 郭贻诚、王震西主编, 非晶态物理学(科学出版社, 北京, 1984), p. 404[Amorphous Physics, edited by Guo Yi-cheng, Wang Zhen-xi (Science Press, Beijing, 1984), 404 (in Chinese)].
- [2] M. Koshimura, M. Takahashi, Proc. 4th Int. Con. On Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981), 539—542.
- [3] A. Datta *et al.*, Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals, Eds. I. Masumoto and K. Suzuki, Japan Institute of Metals (Sendai, 1981), 1007.
- [4] R. Hasegawa, R. V. Ramanan, G. E. Fish, *J. Appl. Phys.*, **153** (1982) 2276.
- [5] 晁月盛、孙少权、滕功清、赖祖涵, 物理学报, **45**(1996), 1506 [Chao Yue-sheng, Sun Shao-quan, Teng Gong-qing, Lai Zu-han, *Acta Physica Sinica* **45**(1996), 1506 (in Chinese)].
- [6] 晁月盛、滕功清、谢春晖、耿岩、赖祖涵, 金属学报, **32**(1996), 1204 [Chao Yue-sheng, Teng Gong-qing, Xie Chun-hui, Geng Yan, Lai Zu-han, *Acta Metallurgica Sinica* **32**(1996), 1204 (in Chinese)].
- [7] Teng Gong-qing, Chao Yue-sheng, Lai Zu-han, Dong Lin, *Phys. Stat. Sol.*, **A156**(1996) 265.
- [8] 晁月盛、肖素红, 物理学报, **47**(1998), 2012 [Chao Yue-sheng, Xiao Su-hong, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 2012 (in Chinese)].
- [9] 晁月盛、滕功清、耿岩、刘晓武、赖祖涵, 物理学报, **46**(1997), 1369 [Chao Yue-sheng, Teng Gong-qing, Geng Yan, Liu Xiaowu, Lai Zu-han, *Acta Physica Sinica* **46**(1997), 1369 (in Chinese)].
- [10] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**(1990), 1397.
- [11] R. Alben, J. Jbcker, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1653.
- [12] H. V. Ok, A. H. Morish, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 2257.
- [13] G. Herzer, H. R. Hilzinger, *J. Magn. Magn. Mater.*, **62**(1986), 143.
- [14] H. Y. Tong, F. G. Shi, *Scripta Mater.*, **34**(1996), 1887.

EFFECT OF CONTINUOUS ULTRASHORT ELECTROPULSING ON SOFT MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ALLOYS*

XIAO SU-HONG¹⁾ CHAO YUE-SHENG²⁾ ZHOU BEN-LIAN¹⁾

¹⁾ *Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*

²⁾ *College of Science, Northeastern University, Shenyang 110006*

(Received 6 June 1999; revised manuscript received 26 July 1999)

ABSTRACT

Amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloys were treated by continuous ultrashort electropulsing, the comprehensive magnetic properties were measured after that. The experimental results showed that better soft magnetic properties could be obtained when the precipitate amount of $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ was about 3% and the grain size of $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ was about 33 nm, for example, raising the maximum permeability μ_M and obviously reducing the coercivity H_c . The mechanism of improvement of the soft magnetic properties of the amorphous alloy by continuous ultrashort electropulsing was discussed making use of the random anisotropy model.

PACC : 6140 ; 6170A ; 7680

* Project supported by the National "95" Tackling Key Program (Grant No. 96-109-01-06).