

退火加热速度对 Fe-Cu-Nb(V)-Si-B 纳米晶合金磁性的影响^{*}

王 治¹⁾²⁾ 何开元¹⁾ 贺淑莉¹⁾ 张玉梅¹⁾ 傅玉君¹⁾

1)(东北大学材料科学与工程系, 沈阳 110006)

2)(天津理工学院机械系, 天津 300191)

张 洛

(上海钢铁研究所, 上海 200940)

(1996 年 8 月 5 日收到)

研究了退火温度为 550℃ 的纳米晶化过程中加热速度对 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 与 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金磁性的影响. 磁性测量结果表明, 退火加热速度对这两种合金软磁性能有明显的影响, 快速加热可显著提高合金的初始磁导率 μ_i . 对 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金, 当加热速度由 2℃/min 提高到 260℃/min 时, 合金的 μ_i 由 42 000 提高到 81 000; 对于 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金, 当加热速度由 0.5℃/min 提高到 260℃/min 时, 合金的 μ_i 由 26 000 提高到 92 000. 通过 X 射线衍射分析了不同退火加热速度条件下形成的纳米晶粒尺寸, 发现快速加热可明显降低纳米晶粒尺寸. 对于 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金, 当退火加热速度由 2℃/min 提高到 260℃/min 时, 纳米晶粒尺寸由 14.6 nm 降至 13.1 nm; 对于 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金, 当加热速度由 0.5℃/min 提高到 260℃/min 时, 纳米晶粒尺寸由 13.1 nm 降至 10.6 nm. 说明加热速度对磁性的影响主要是通过改变纳米晶的晶粒尺寸所致. 分析了两种合金的纳米晶粒尺寸与 μ_i 的关系, 基本符合 $\mu_i \propto D^{-6}$. 讨论了加热速度与 $\alpha\text{-Fe}$ (Si) 相的形核率及长大速率的关系.

PACC: 7550B; 7550K; 7560N

1 引 言

由 Yoshizawa 等^[1]首先发现并命名为 Finemet 的铁基纳米晶合金, 以其优异的软磁特性引起了广泛的兴趣. 其典型制备方法是将成分为 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的非晶合金在晶化温度以上退火, 使之在非晶基体上形成晶粒尺寸为 10—20 nm 的 $\alpha\text{-Fe(Si)}$ 相. 这种合金极好的软磁性能归因于: (1) 细小的纳米晶粒尺寸使有效磁晶各向异性 $\langle K \rangle$ 显著下降^[2], (2) 晶化后合金的饱和磁致伸缩系数 λ_s 可降低一个数量级^[3]. 在对应 $\alpha\text{-Fe(Si)}$ 相析出的晶化温度 T_x 以上较宽温度范围内退火均可形成镶嵌在非晶基体上的单相 $\alpha\text{-Fe(Si)}$ 固溶体晶粒, 但合金的磁性却有较大的变化. 因此研究退火工艺对该类合金磁性的影响有

^{*} 国家自然科学基金、中国科学院磁学国家重点实验室及快速凝固非平衡合金国家重点实验室资助的课题.

助于深入认识获得优异软磁性能的根源及完善热处理工艺条件.在这一方面,已有的研究工作主要集中在退火温度对磁性的影响与等温退火时间对磁性的影响.一般的结论是在 550°C 退火 1 h 可获得最佳的软磁性能.但是如果退火温度相同而退火加热速度不同对这种合金的磁性有怎样的影响,目前还未见报道,因此值得探讨.

2 实验方法

成分为 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的非晶条带由非真空单辊熔体急冷法制备,经过 X 射线衍射证实为非晶结构.将宽度为 10 mm、厚度约 $35\ \mu\text{m}$ 的上述两种成分的非晶条带卷成内径为 15 mm,外径为 19 mm 的圆环,在氩气保护下以不同的升温速度 ($0.5\text{--}260^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 加热到 550°C 保温 1 h 后快速冷却到室温,用 CD-4 型磁性参数测量仪测定静态磁性参数.其中初始磁导率 μ_i 在 $H=0.08\ \text{A/m}$ 、饱和磁感应强度 B_s 在 $H=2.4\ \text{kA/m}$ 下测定.平均晶粒直径 D 通过 X 射线衍射慢扫描由展宽的 $\alpha\text{-Fe}(110)$ 线用谢乐公式进行计算.

3 实验结果及分析

3.1 退火加热速度与 μ_i 及 B_s 的关系

图 1 与图 2 分别为 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金在 550°C 退火 1 h 时,初始磁导率 μ_i 及饱和磁感应强度 B_s 随退火加热速度的变化.可以看出,这两

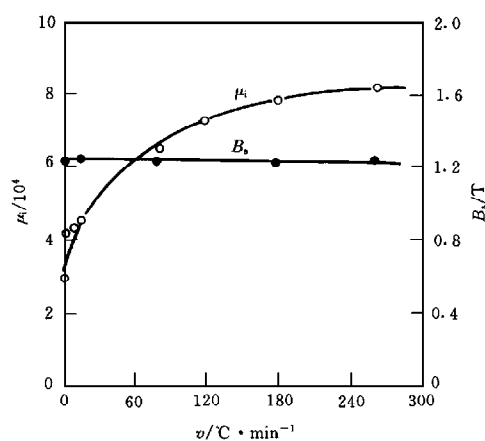


图 1 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金在 550°C 退火 1 h 时, μ_i 及 B_s 随加热速度的变化

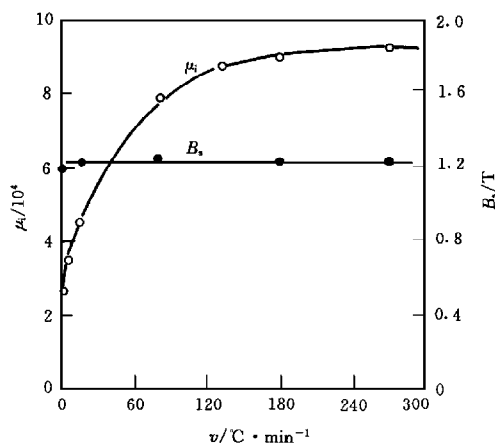


图 2 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金在 550°C 退火 1 h 时, μ_i 及 B_s 随加热速度的变化

种合金的 μ_i 均随退火加热速度的提高而增大,例如对 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金,当退火加热速度 v 为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时 μ_i 仅有 26 000,当加热速度提高到 $260^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时 μ_i 达 90 000

之多(图 2).这说明,快速加热的纳米晶化退火可显著提高 Fe-Cu-Nb(V)-Si-B 合金的磁导率.当退火加热速度 $v < 90\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,随着 v 的提高 μ_i 增加较快,当退火加热速度 $v \geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,随着 v 的提高 μ_i 增加缓慢.从图 1、图 2 还可看出,这两种合金的 B_s 值几乎与退火加热速度无关,约为 $1.22\text{--}1.24\text{ T}$.

3.2 退火加热速度与纳米晶粒尺寸的关系

为了说明图 1 和图 2 中合金的 μ_i 随退火加热速度变化的原因,测定了 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 1 h 的条件下, $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金纳米晶粒直径 D 与退火加热速度 v 的关系,如图 3 所示.由图 3 可以看出,这两种纳米晶合金的平均晶粒直径均

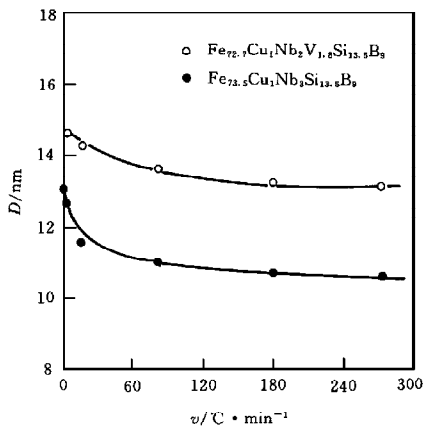


图3 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 与 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 1 h 时,平均晶粒直径 D 随加热速度的变化

随退火加热速度的提高而减小,例如对于 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金,当退火加热速度为 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,平均晶粒直径 D 为 14.6 nm ,当退火加热速度提高到 $260\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,平均晶粒直径 D 降低到 10.6 nm .当退火加热速度 $v < 90\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,随着 v 的提高,平均晶粒直径 D 降低得较快;当退火加热速度 $v \geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,随着 v 的提高,平均晶粒直径 D 降低得较缓慢.从图 3 还可看出,在相同的加热速度条件下退火, $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金的纳米晶粒比 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的晶粒更细小,这可能与前者有较多的 Nb 含量有关^[4].

将图 3 与图 1、图 2 对比可以看出,这两种合金初始磁导率 μ_i 随加热速度提高而增加的趋势基本上与纳米晶粒细化相对应.

3.3 纳米晶粒尺寸 D 与 μ_i 的关系

按照 Herzer 的理论^[2],Fe-Cu-Nb-Si-B 纳米晶合金获得高 μ_i 的重要原因之一是有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ 随着晶粒细化而显著下降.而 $\langle K \rangle$ 又与 μ_i 密切相关,根据上述实验结果,作出 μ_i 与 D 的关系曲线如图 4 所示.可以看出,这两种合金的 μ_i 均随着晶粒的细

化而提高. Herzer 用 Alben 的无规各向异性模型^[5]证明

$$\langle K \rangle \propto D^6. \quad (1)$$

由图 4 中的数据作出 μ_i 与 D^{-6} 关系曲线如图 5 所示, 可见 μ_i 与 D^{-6} 基本符合直线关系, 即

$$\mu_i \propto D^{-6}. \quad (2)$$

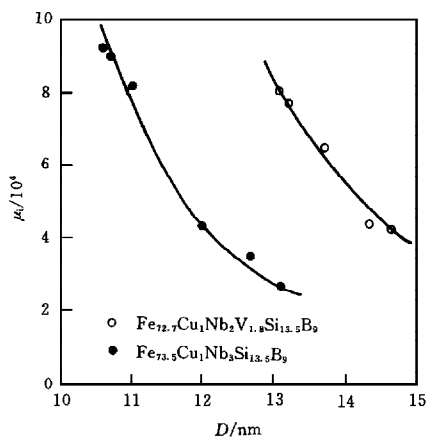


图 4 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金与 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金平均晶粒直径 D 与初始磁导率 μ_i 的关系

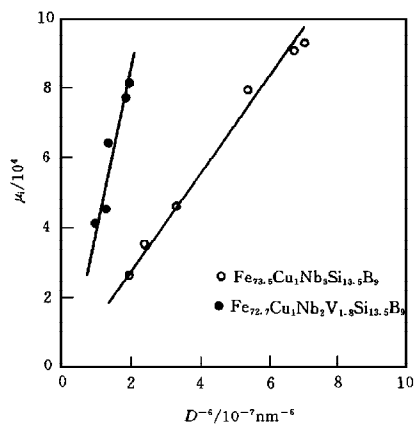


图 5 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金与 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金 μ_i 与 D^{-6} 的关系

4 讨 论

从上述实验结果及分析可以看出, 退火加热速度对 Fe-Cu-Nb(V)-Si-B 纳米晶合金 μ_i 的影响, 主要是由于在不同的加热速度条件下得到了不同的晶粒尺寸. 而晶粒尺寸的大小受 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相的形核率与生长速率的影响.

由一般非晶合金的差示扫描量热曲线可以看出, 随着加热速率的提高, 测得的晶化温度也因之提高. 由此可见, 对于本合金而言, 提高退火加热速度实际上是使 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相在较高的温度下形核. 在非晶合金的晶化过程中, 稳态均匀形核率 I_{st} ^[6] 为

$$I_{\text{st}} = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right), \quad (3)$$

式中 I_0 为速率常数, ΔG_c 为临界晶核形成所需要的能量, E_n 为形核激活能. 由 (3) 式可以看出, 非晶合金晶化相的形核速率与温度有关, 若 ΔG_c 及 E_n 随温度变化很小, 则温度较高形核率也较高. 已有的实验证明, 对于 Fe-Si-B 合金^[6] 在 450—550 °C 范围内退火, I_{st} 随退火温度 T_a 的提高而增加, 而 Fe-Cu-Nb(V)-Si-B 合金是在 Fe-Si-B 合金的基础上加入了少量的 Nb 和 V, 其 I_{st} 随 T_a 的变化应有类似的规律. 由此可以推得, 快速加热退火使 Fe-Cu-Nb(V)-Si-B 纳米晶合金在较高的温度下形核, 因而提高了 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相的形核率. 对 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金由非晶向纳米晶转变的动力学研究^[7] 表明, 在 480—550 °C 范围

内不同温度下产生的纳米晶具有类似的生长速率,而快速加热实际上缩短了加热时间,因此相应地减少了晶粒长大的时间.这些都足以说明快速加热可促使晶粒细化.

近年来,有一些研究工作报道了在 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶条带中用通过大电流的方法,即所谓焦耳加热的方法使试样中形成更细小晶粒的纳米晶结构^[8,9],这实际上是一种在极短时间内完成的极快加热速度的退火,因此其形核率较高,而晶粒在短时间内又来不及长大,故可得到细小的纳米晶粒尺寸.但焦耳加热只适用于非晶条带试样的退火,不能用于圆环试样的退火,而且条带试样的磁导率往往测不准,因此其使用范围受到限制.

对于 Fe-M-B ($M=\text{Zr}, \text{Nb}$) 合金,退火加热速度对合金的磁性也有很大的影响.据文献^[10]报道,对于 $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_7\text{B}_3$ 纳米晶合金,当退火加热速度为 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,其 1kHz 条件下测得的有效磁导率 μ_e 为 2 400,当加热速度提高到 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, μ_e 为 29 000,提高了约 10 倍,说明 Fe-Cu-Nb(V)-Si-B 和 Fe-M-B 合金受工艺因素的影响有相似之处.

5 结 论

1)退火加热速度对 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金的磁导率有明显的影 响,快速加热可显著提高合金的初始磁导率.

2) $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金晶化后的纳米晶粒尺寸 D 随加热速度的提高而减小.在相同的加热速度条件下, $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金的晶粒尺寸比 $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金的晶粒尺寸更细小.

3) $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 纳米晶合金在不同退火加热速度条件下的初始磁导率 μ_i 与晶粒尺寸 D 之间基本符合 $\mu_i \propto D^{-6}$ 的关系.

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 6044.
- [2] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-25**(1989), 3327.
- [3] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, *Mater. Trans.*, JIM, **31**(4)(1990), 307.
- [4] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, *Mater. Sci. Eng.*, **A133**(1991), 176.
- [5] G. Herzer, *Mater. Sci. Eng.*, **A133**(1991), 1.
- [6] 卢 柯, 金属学报, **30**(1994), B1.
- [7] P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 3137.
- [8] T. Kulik, D. Bucka and H. Matyja, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**(1993), 76.
- [9] M. Barico, C. Antonione, P. Allia, *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180**(1994), 572.
- [10] A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, *Nanostructured Materials*, **6**(1995), 985.

INFLUENCE OF HEATING RATE DURING ANNEALING ON MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE Fe-Cu-Nb(V)-Si-B ALLOYS

WANG ZHI^{a)b)} HE KAI-YUAN^{a)} HE SHU-LI^{a)} ZHANG YU-MEI^{a)} FU YU-JUN^{a)}

a) (Department of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110006)

b) (Department of Mechanical Engineering, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

ZHANG LUO

(Shanghai Iron and Steel Research Institute, Shanghai 200940)

(Received 5 August 1996)

ABSTRACT

Influence of heating rate on magnetic properties for $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy and $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy in nanocrystallization at 550°C was investigated. Magnetic measurements showed that the effect of heating rate on permeability was significant, the initial permeability μ_i was significantly increased by quick heating. For $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy, when heating rate was raised from $2^\circ\text{C}/\text{min}$ to $260^\circ\text{C}/\text{min}$, μ_i was increased from 42 000 to 81 000; for $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy, when heating rate was raised from $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ to $260^\circ\text{C}/\text{min}$, μ_i was increased from 26 000 to 92 000. It was found that the grain size was decreased by quick heating. For $\text{Fe}_{72.7}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_{1.8}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy, when heating rate was raised from $2^\circ\text{C}/\text{min}$ to $260^\circ\text{C}/\text{min}$, the grain size was decreased from 14.6 nm to 13.1 nm; for $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy, when heating rate was raised from $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ to $260^\circ\text{C}/\text{min}$, the grain size was decreased from 13.1 nm to 10.6 nm. This suggested that the effect of heating rate on permeability was caused mainly by the changes of grain size. The plot of grain size and μ_i showed that $\mu_i \propto D^{-6}$, where D is the average size of the grains. The nucleation frequency and growth rate of $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ vs. heating rate of annealing were also discussed.

PACC: 7550B; 7550K 7560N