

Fe_{39.4-x}Co₄₀Si₉B₉Nb_{2.6}Cu_x 纳米晶合金的有效磁各向异性研究*

韩献堂¹⁾ 王 治^{1)†} 马晓华¹⁾ 王光建²⁾

1) 天津大学理学院, 天津 300072)

2) 河北工程大学理学院, 邯郸 056038)

(2006 年 6 月 27 日收到, 2006 年 7 月 20 日收到修改稿)

采用多晶材料趋近饱和定律研究了非晶 Fe_{39.4-x}Co₄₀Si₉B₉Nb_{2.6}Cu_x ($x = 0.5, 1, 1.5$) 合金在不同温度纳米晶化后的有效磁各向异性常数 K . 结果表明, Cu 含量较低 ($x = 0.5$) 时, 纳米晶粒较大并且在较低的退火温度 (550°C) 下析出硬磁相, K 随退火温度 T_a 升高显著增加; 随着 Cu 含量的增加, 有效地细化了晶粒, 并且抑制了硼化物的析出, K 明显减小. 讨论了 K 与晶粒尺寸 D 及初始磁导率的关系.

关键词: 纳米晶, 有效磁各向异性, 磁导率, FeCo 基合金

PACC: 7530G, 7550K, 7520E

1. 引 言

商品号为 FINEMET^[1] 和 NANOPERM^[2,3] 的 Fe 基纳米晶合金以其特殊的微观结构及优良软磁性能而引起了广泛的研究兴趣^[4-6]. Fe 基纳米晶合金虽具有高饱和磁感、高磁导率和低矫顽力, 但在高温下磁导率的快速衰减^[7] 限制了它在高温下的应用. 最近 Willard 等^[8,9] 在 NANOPERM 中用 Co 部分代替 Fe 制得 FeCo 基纳米晶合金, 并命名为 HITPERM, 具有较好的高温软磁性能, 因此 FeCo 基纳米晶软磁材料在航空航天领域有潜在的技术应用前景而逐渐成为纳米晶软磁材料研究的热点之一, 本文所研究的 Fe_{39.4-x}Co₄₀Si₉B₉Nb_{2.6}Cu_x 合金是在 FINEMET 型合金中用 Co 替代部分 Fe 形成的. 为了解释纳米晶合金优异的软磁特性与微观结构的关系, Herzer^[10,11] 建立了无规各向异性模型, 提出当晶粒尺度 D 小于交换耦合长度 L_{ex} 时, 晶粒间发生交换耦合作用, 其磁晶各向异性 K_1 被平均掉, 存在比 K_1 小得多的有效磁各向异性 K , 并推导出 K 和矫顽力 H_c 都正比于 D^6 , 解释了纳米晶合金具有优良软磁性能的部分原因. K 趋于零是纳米晶软磁材料获得优良软磁性

能的重要因素, 以往的文献中^[10-13] 大都对 K 做定性的估计以解释纳米晶材料良好的软磁性能, 但对 K 大小的定量研究报道却很少, 尤其是对于 FeCo 基纳米晶合金的有效磁各向异性还未见报道. 另外, Hono 等^[14] 利用三维原子探针对 FINEMET 型合金中 Cu 的作用做了详细研究, 发现 Cu 成簇形核先于结晶而对晶粒起到细化作用. Yoshizawa 等人^[15] 的研究表明, 在含 Co 的 FINEMET 型合金中随着 Co 含量的增加, Cu 的成核率逐渐降低, 当 Co 含量达到 40at% 时, 晶粒尺寸明显粗化. 但此时进一步增加 Cu 含量仍能够有效地细化晶粒^[16], 从而改善材料的软磁性能. 因此本文选用了不同 Cu 含量的纳米晶 Fe_{39.4-x}Co₄₀Si₉B₉Nb_{2.6}Cu_x 合金, 利用多晶材料趋近饱和定律^[17,18] 测定其有效磁各向异性 K , 探讨 K 与纳米晶结构和性能之间的关系. 本文另一个目的是通过实验验证在含 Co 的 FINEMET 型合金中 Cu 含量的变化是否对晶粒细化有明显的作用, 进而说明 Cu 含量与 K 的关系.

2. 实验方法

用单辊熔体急冷法制备非晶 Fe_{39.4-x}Co₄₀Si₉B₉Nb_{2.6}Cu_x 合金薄带 (带宽 5—10 mm, 厚约 30

* 国家自然科学基金 (批准号 50271047) 和天津市自然科学基金 (批准号 003601811) 资助的课题.

† E-mail: zhiwang@tju.edu.cn

(μm), 经 X 射线衍射证实为非晶结构. 在 NETZSCH STA449C 型差热分析仪上测定淬态非晶合金薄带的 DSC 曲线, 试样升温速度为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 将非晶薄带卷成的环状样品 (内径为 1.63 cm , 外径约 2.0 cm) 和长约 23 cm 的非晶薄带样品, 在 $520\text{ }^\circ\text{C}$ — $610\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内真空退火 30 min , 使其纳米晶化. 在室温下用冲击法测试环状样品的矫顽力 H_c , 用 HP4194A 阻抗分析仪测定环状样品在 10 kHz 条件下的初始磁导率 μ_i , 用多晶材料趋近饱和定律测量薄带样品有效磁各向异性 K [18]. X 射线衍射结构分析采用日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, 石墨单色化, 衍射采样的角度为 38° — 88° , 步长 0.02° , 利用谢勒公式确定纳米晶合金的平均晶粒尺寸 D .

3. 实验结果与讨论

3.1. 实验结果

图 1 为淬态非晶 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金的 DSC 曲线, 可以看出非晶 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金在连续加热过程中出现两个晶化放热峰, 第一个晶化放热峰对应一次晶化产物 $\alpha\text{-FeC}(\text{Si})$ 软磁相的析出, 第二个晶化放热峰对应剩余非晶相二次晶化产物 Fe_2B 硬磁相的析出. 可以看出, 随着 Cu 含量的增加第二个晶化放热峰逐渐变得不明显并移向高温, 表明 Cu 含量的增加有利于抑制 Fe_2B 硬磁相的析出. 图中的 T_{x1} 和 T_{x2} 分别对应一次晶化和二次晶化的起始晶化温度. 对于 $\text{Fe}_{38.9}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_{0.5}$ 合金, T_{x1} 为 $475\text{ }^\circ\text{C}$, T_{x2} 为 $565\text{ }^\circ\text{C}$, 两个晶化温度之差 $\Delta T_x = T_{x2} - T_{x1} = 90\text{ }^\circ\text{C}$. 从图中可以看出, 随着 Cu 含量的增加 T_{x1} 降低, T_{x2} 升高, 即 ΔT_x 增大, 说明 Cu 含量的增加有利于在较宽的温度范围内形成单一的软磁 $\alpha\text{-FeC}(\text{Si})$ 晶体相.

图 2 是退火温度 $T_a = 550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 纳米晶 $\text{Fe}_{38.9}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_{0.5}$ 合金的微分磁化率 χ 与 H^{-3} 之间的关系曲线, 在趋近饱和和磁场范围 (100 — 3000 Oe) 内取值有很好的直线关系, 其他温度退火后 $\chi\text{-}H^{-3}$ 也有很好的线性关系 (图略). 利用

$$K = \frac{1}{2} \mu_0 M_s \sqrt{15b}, \quad (1)$$

$$b = \frac{B}{2M_s} \quad (2)$$

计算出有效磁各向异性 K . 其中 B 为 $\chi\text{-}H^{-3}$ 直线

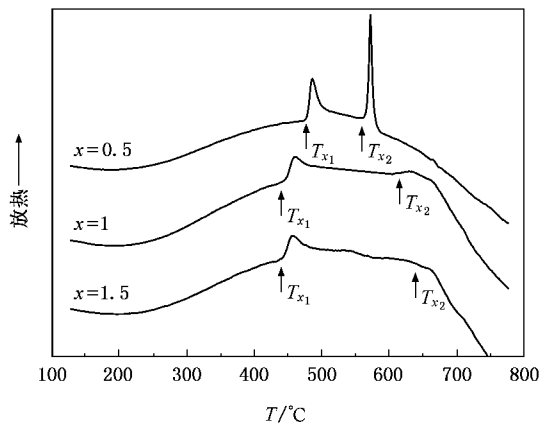


图 1 淬态非晶 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金的 DSC 曲线

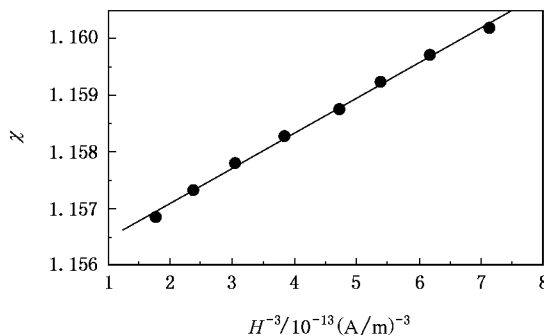


图 2 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后纳米晶 $\text{Fe}_{38.9}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_{0.5}$ 合金的 $\chi\text{-}H^{-3}$ 关系曲线

斜率 [18].

图 3 (a) 为不同温度退火后有效磁各向异性 K 与 Cu 含量的关系, 从图中可以看出, 随 Cu 含量的增加 K 有明显减小的趋势. 这种下降趋势随退火温度的升高明显加快. 图 3 (b) 给出了 K 与 T_a 的关系. 图中显示, 当 Cu 含量较低 ($x = 0.5$) 时, K 随退火温度 T_a 的升高明显增加; 当 $x \geq 1$ 时有效各向异性随 T_a 的变化相对平缓. 实验测得的 FeCo 基纳米晶合金的 K 约 70 — 240 J/m^3 .

为了探索纳米晶化后材料的微观结构对 K 的影响, 我们对 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金进行了 XRD 分析. 图 4 是淬态 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金及其在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 XRD 图, 可以看出 Cu 含量对合金的结构有明显影响. $x = 0.5$ 时除了析出 $\alpha\text{-FeC}(\text{Si})$ 软磁相外, 还析出了 Fe_2B 硬磁相, 而 $x \geq 1.0$ 仅有软磁相 $\alpha\text{-FeC}(\text{Si})$ 析出, 说明 Cu 含量的增加抑制了硬磁相的析出.

图 5 是由谢乐公式计算的平均晶粒尺寸 D 与

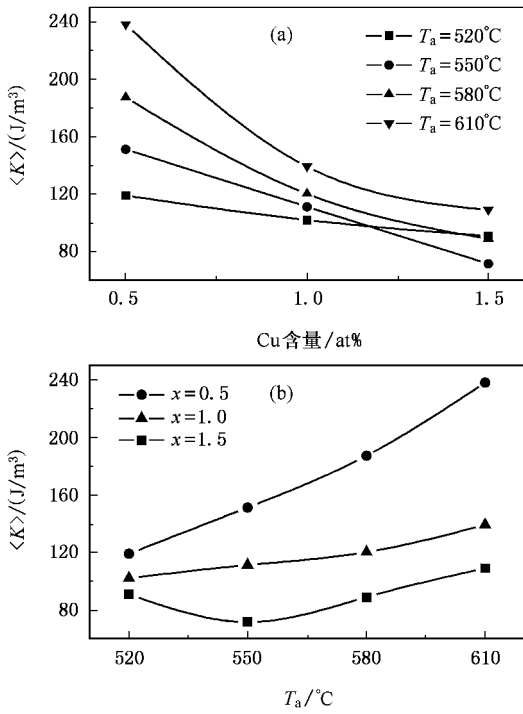


图3 纳米晶 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金的 K 与 Cu 含量及 T_a 的关系 (a) K 与 Cu 含量的关系 (b) K 与 T_a 的关系

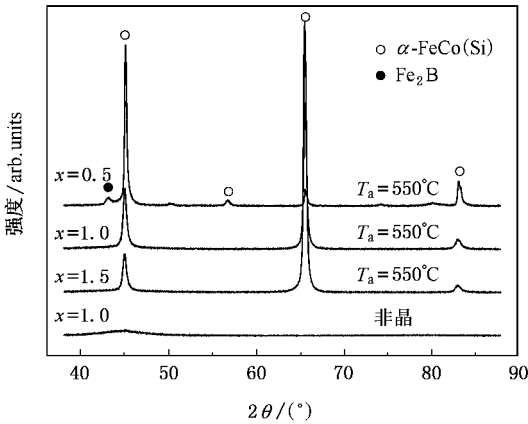


图4 非晶及纳米晶 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金的 XRD 图

Cu 含量的关系. 可以看出, Cu 含量对晶粒尺寸的影响很大, 当 Cu 含量较低 ($x = 0.5$) 时, 晶粒尺寸 D 较大 (约 29 nm) 随 Cu 含量增加, D 迅速减小, 当 $x \geq 1.0$ 时仅 15 nm 左右. 这表明 Cu 含量的增加显著地细化了晶粒. 这与文献 [16] 的结果一致.

图 6 是 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 在 550°C 退火后的矫顽力 H_c 、初始磁导率 μ_i (10 kHz) 与 Cu 含量的关系. $x = 0.5$ 时矫顽力高达 179 A/m, 而在 $x = 1.0$ 时迅速下降为 33.6 A/m, 但与 Fe 基纳米晶合金相

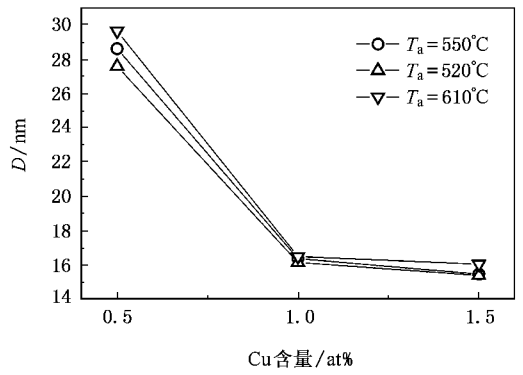


图5 不同温度退火后纳米晶 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金的晶粒尺寸 D 与 Cu 含量的关系

比, 数值上仍大了一个数量级之多^[1]; Cu 含量再增加时 H_c 变化不大. 初始磁导率 μ_i 的数量级为 10^2 , 其变化与 H_c 呈反比关系.

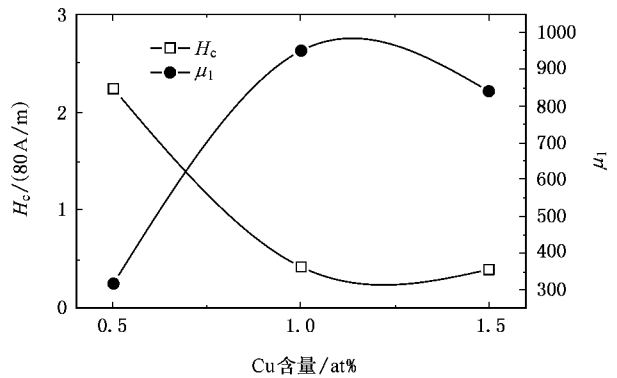


图6 在 550°C 退火后纳米晶 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金的矫顽力 H_c 和初始磁导率 μ_i 与 Cu 含量的关系

3.2. 讨论

Herzer 根据非晶合金无规各向异性模型^[19], 提出了双相纳米晶合金有效磁各向异性理论^[20], 即

$$K = |K_1 \cdot \chi^2 (D/L_0)^3|, \quad (3)$$

式中, K_1 为晶粒的磁晶各向异性, χ 为晶化体积分数, L_0 为铁磁交换长度由下式确定:

$$L_0 = \varphi_0 \sqrt{A / |K_1|}, \quad (4)$$

其中 φ_0 为一适当的比例系数, A 为交换刚度. 将 (4) 式代入 (3) 式得到

$$K = K_1^4 \chi^2 D^6 \varphi_0^6 / A^3. \quad (5)$$

由此可知, K 与 D^6 成正比. 图 5 说明 Cu 含量的增加能够有效地细化晶粒, 从而降低了 K , 这与图 3 (a) 中 K 随 Cu 含量增加而降低的实验结果相一

致. T_a 的升高使晶粒缓慢长大, D 增大导致 K 的逐渐上升(图 3(b)). 将 D^6 与 K 作图, 如图 7 所示. 在 Herzer 早期^[10,11]的工作中认为 K_1 和 A 在热处理过程中变化不大, 并且没有考虑晶体相体积分数 χ 的影响, 因此得到 D^6 与 K 应有近似直线关系, 但从图 7 中看出 D^6 与 K 的直线关系不明显, 表明 Herzer 早期的理论有不足之处. 因为随退火温度的升高 χ 不断增大, 因此 D^6 与 K 较大的偏离了直线关系.

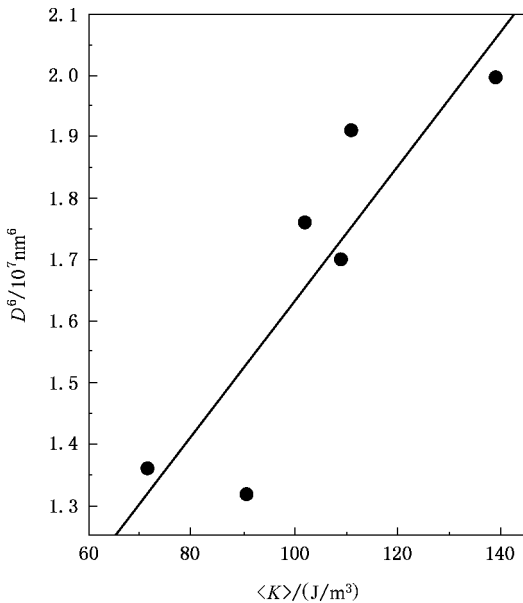


图 7 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金的有效磁各向异性与晶粒尺寸的关系

根据磁学经验公式^[21-23], 初始磁导率 μ_i 与有效磁各向异性 K 的关系可由下式表示:

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2}{\mu_0(K + 3/2\lambda_s\sigma)}, \quad (6)$$

式中, M_s 为饱和磁感应强度, λ_s 为饱和磁致伸缩系数, σ 为残余内应力. 对于 Fe 基纳米晶合金 λ_s 可以趋于零^[1], 初始磁导率 μ_i 主要由有效磁各向异性 K 控制^[12]. 但对于 FeCo 基纳米晶合金来说, 由图 3(a)可知, K 随 Cu 含量的增加逐渐减小, 根据(6)

式 μ_i 应随着 Cu 含量的增加逐渐增大, 图 6 显示了 Cu 含量的原子百分比由 0.5% 增加到 1% 时 μ_i 迅速上升, 而当 $x > 1$ 时 μ_i 反而有下降的趋势, 这一变化与 K 的变化明显不一致. 另一方面, 我们测定 FeCo 基纳米晶合金的有效磁各向异性 K 与 Fe 基纳米晶合金在同一数量级 ($\sim 10^2 \text{ J/m}^3$), Fe 基纳米晶合金的 μ_i 可以达到 10^4 数量级^[24-26], 但 FeCo 基纳米晶合金的 μ_i 远不如 Fe 基纳米晶合金高, 因此我们推测饱和磁致伸缩系数 λ_s 可能对 FeCo 基纳米晶合金的软磁性能有很大的影响, 此工作正在进行中, 将另文发表.

4. 结 论

1. 利用多晶材料的趋定饱和定律测定了纳米晶 $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ 合金的有效磁各向异性, 约 70—240 J/m^3 , 与 Fe 基纳米晶合金的有效磁各向异性在同一数量级, 但远小于 $\alpha\text{-Fe}$ 的磁各向异性 K_1 (10^4 J/m^3). 这主要是由于双相纳米晶中晶体相通过非晶相的交换耦合作用而把 K_1 平均掉所致.

2. Cu 对含 Co 的 FINEMET 合金有明显的晶粒细化作用, 导致有效磁各向异性 K 随 Cu 含量的增加而减小, 当 Cu 含量大于(等于)1at% 时明显地细化了晶粒, 并抑制了硬磁相的析出, 因此在含 Co 的 FINEMET 型纳米晶合金中保持一定量的 Cu 是必要的.

3. 实验表明含 Co 的 FINEMET 型纳米晶合金的有效磁各向异性 K 与 D^6 较大的偏离了直线关系, 说明晶体相体积分数 χ 对 K 有较大的影响.

4. 有效磁各向异性 K 与 μ_i 随 Cu 含量变化明显不一致且测定 FeCo 基纳米晶合金的 K 与 Fe 基纳米晶合金在同一数量级 ($\sim 10^2 \text{ J/m}^3$), 但 μ_i 却远不如 Fe 基纳米晶合金高, 因此推测饱和磁致伸缩 λ_s 可能对含 Co 的 FINEMET 型纳米晶合金的初始磁导率有较大的影响.

[1] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 6044
 [2] Suzuki K, Makino A, Inoue A, Masumoto T 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6232

[3] Makino A, Hatanai T, Naitoh Y, Bitoh T, Inoue A, Masumoto T 1997 *IEEE Trans. Magn.* **33** 3793

[4] Chen S Y, Liu C S, Li H L, Cui T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4157

- (in Chinese)[陈岁元、刘常升、李慧莉、崔 彤 2005 物理学报 **54** 4157]
- [5] Yang Q M , Wang L L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4256 (in Chinese) [杨全民、王玲玲 2005 物理学报 **54** 4256]
- [6] Zhou X F , Tao S F , Liu Z Q , Kan J D , Li D X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 322 (in Chinese) [周效峰、陶淑芬、刘佐权、阚家德、李德修 2002 物理学报 **51** 322]
- [7] Wang Z , He K Y , Jin J , He J , Zhang L 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **304-306** 1046
- [8] Willard M A , Huang M Q , Laughlin D E , McHenry M E 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4421
- [9] Willard M A , Laughlin D E , McHenry M E 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7091
- [10] Herzer G 1989 *IEEE Trans. Magn.* **25** 3327
- [11] Herzer G 1990 *IEEE Trans. Magn.* **26** 1397
- [12] Ji S , Yang G B , Wang R 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 2061 (in Chinese) [纪 松、杨国斌、王 润 1996 物理学报 **45** 2061]
- [13] Suzuki K , Herzer G , Cadogan J M 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** 949
- [14] Hono K , Ping D H , Ohnuma M , Onodera H 1999 *Acta Mater.* **47** 997
- [15] Yoshizawa Y , Fujii S , Ping D H , Ohnuma M , Hono K 2003 *Scr. Mater.* **48** 863
- [16] Ohnuma M , Ping D H , Abe T , Onodera H , Hono K , Yoshizawa Y 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9186
- [17] Li F X , Zhang Y D , An Ch F 1978 *Acta Phys. Sin.* **27** 604 (in Chinese) [李飞雄、张一德、安常福 1978 物理学报 **27** 604]
- [18] He K Y , Xiong X Y , Zhi J , Cheng L Z 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 6788
- [19] Alben R , Becker J J , Chi M C 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1653
- [20] Herzer G 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **294** 99
- [21] Wang Z , He K Y 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1694 (in Chinese) [王 治、何开元 1992 物理学报 **41** 1694]
- [22] Kwapuliski P , Rasek J , Stoklosa Z , Haneczok G 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **234** 218
- [23] Ji S , Yang G B , Wang R 1996 *Journal of Functional Materials and Devices* **2** 223 (in Chinese) [纪 松、杨国斌、王 润 1996 功能材料与器件学报 **2** 223]
- [24] He J , Guo H Q , Shen B G , He K Y , Liu Y H , Hu J F 1999 *Chin. Phys.* **8** 208
- [25] Wang Z , He K Y , Yin J , Zhao Y H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2054 (in Chinese) [王 治、何开元、尹 君、赵玉华 1997 物理学报 **46** 2054]
- [26] Wang Z , He K Y , He S L , Zhang Y M , Fu Y J , Zhang L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1193 (in Chinese) [王 治、何开元、贺淑莉、张玉梅、傅玉君、张 洛 1997 物理学报 **46** 1193]

The effective magnetic anisotropy of nanocrystalline $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ alloys *

Han Xian-Tang¹⁾ Wang Zhi^{1)†} Ma Xiao-Hua¹⁾ Wang Guang-Jian²⁾

1) School of Science , Tianjin University , Tianjin 300072 , China)

2) Department of Physics , Hebei Institute of Engineering , Handan 056038 , China)

(Received 27 June 2006 ; revised manuscript received 20 July 2006)

Abstract

The effective magnetic anisotropy K of nanocrystalline $\text{Fe}_{39.4-x}\text{Co}_{40}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_{2.6}\text{Cu}_x$ ($x = 0.5, 1, 1.5$) alloys annealed at different temperatures was investigated based on the law of approach to saturation at room temperature. The experimental results showed that the grain size D of samples with low content of Cu ($x = 0.5$) is larger and a hard magnetic phase precipitated from the residual amorphous matrix at lower annealing temperature which lead to a higher value of K . And with increasing content of Cu, which effectively refined the grains and retarded the formation of borides at $x \geq 1$, a clear drop tendency of K was observed. The correlation between K and D as well as K and initial permeability μ_i was also discussed.

Keywords : nanocrystalline alloy , effective magnetic anisotropy , permeability , FeCo-base alloy

PACC : 7530G , 7550K , 7520E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271047) and the Natural Science Foundation of Tianjin City (Grant No. 003601811).

† Corresponding author. E-mail : zhiwang@tju.edu.cn