

预退火时间对 $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$ 非晶合金微结构及磁性能的影响

曹成成 范珏雯 朱力 孟洋 王寅岗

Effects of relaxation time on local structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$ amorphous alloy

Cao Cheng-Cheng Fan Jue-Wen Zhu Li Meng Yang Wang Yin-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 167501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.167501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电子顺磁共振的锶铁氧体磁特性研究

Study on magnetic properties of strontium ferrite based on the technology of electron paramagnetic resonance

物理学报.2015, 64(10): 107502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107502>

强磁场对不同厚度 Fe-Ni 纳米多晶薄膜的生长过程及磁性能的影响

Effects of high magnetic field on the growth and magnetic properties of Fe-Ni nano-polycrystalline thin films with different thickness values

物理学报.2015, 64(6): 067502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067502>

稀土掺杂对钴铁氧体电子结构和磁性能影响的理论研究

Theoretical study on the influence of rare earth doping on the electronic structure and magnetic properties of cobalt ferrite

物理学报.2015, 64(3): 037501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.037501>

超导磁体剩余磁场对软磁材料测试的影响

Effect of superconducting magnet remanence on the soft magnetic material measurements

物理学报.2014, 63(4): 047502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047502>

强磁场对不同厚度 $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ 薄膜的微观结构及磁性能的影响

Effects of high magnetic field on the microstructure and magnetic properties of $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ thin films with different thickness values

物理学报.2013, 62(22): 227501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227501>

预退火时间对 $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$ 非晶合金微结构及磁性能的影响*

曹成成 范珏雯 朱力 孟洋 王寅岗†

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(2017年5月10日收到; 2017年6月7日收到修改稿)

研究了预退火时间对 $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$ 非晶合金微结构及磁性能的影响. 穆斯堡尔谱研究表明: 在660 K的预退火温度下, 随着预退火时间的增加, Fe原子不断富集, 非晶基体中的类 Fe_3B 化学短程有序结构向类FeB结构转变, 并且非晶基体中Fe第一近邻壳层中Cu原子的逐渐脱离以及Fe-P配位键数量的明显减少可间接表征CuP团簇的形成过程. 同时, 本研究通过调节预退火时间来调控非晶基体中CuP团簇和Fe团簇的数量, 促进后续退火晶化过程中 α -Fe纳米晶相的析出, 并细化纳米晶尺寸, 从而获得综合磁性能更加优异的非晶/纳米晶软磁合金.

关键词: 结构弛豫, 穆斯堡尔谱, 化学短程有序结构, 软磁性能

PACS: 75.50.-y, 75.50.Bb, 76.80.+y, 81.40.Rs

DOI: 10.7498/aps.66.167501

1 引言

近年来, 铁基非晶/纳米晶软磁合金以其特殊的双相复合结构、优异的软磁性能、高效的制备工艺和广阔的应用前景, 成为促进产品向高效节能、小型轻量化方向发展的关键材料^[1-4]. 为进一步优化铁基非晶/纳米晶合金的软磁性能, 研究者们主要通过调控合金成分和改善退火工艺, 例如Yang等^[5]调控 FeMoPC 非晶合金中的Mo含量, 而Xia等^[6]调控 FeCBCu 合金的晶化预退火温度, 均使相应合金的性能得到明显提升. 针对纳米晶化机制与宏观磁性能关系的研究也已经取得了重大进展, 例如Makino等^[7]通过调控 FeSiBPCu 非晶合金中的Cu和P的含量, 形成适量的CuP富集区, 可以在晶化退火过程中有效促进纳米晶细化, 优化其软磁性能.

在退火纳米晶化处理过程中, 结构弛豫是发生

在非晶晶化之前必不可少的过程, 而结构弛豫又分为拓扑短程有序结构和化学短程有序结构的变化. 拓扑短程有序结构的变化主要是由于结构弛豫初期淬态非晶合金中残余内应力和过剩自由体积的排出引起的, 而化学短程有序结构变化的主要原因是结构弛豫过程中原子受热扩散引起中心原子近邻结构的重排^[8]. 非晶合金基体中近邻原子尺度上的差异为纳米晶化过程提供了不同的晶化环境, 从而影响 α -Fe纳米晶的析出及长大过程. 目前, 关于铁基非晶在晶化之前的Fe中心原子近邻尺度上的演变机制及其对磁性能的影响鲜有报道.

由于能量分辨率高, 穆斯堡尔谱仪能够精确地探测原子核能级的变化, 是获得Fe中心原子核周围局部结构信息的有效手段. 因此, 穆斯堡尔谱被广泛地应用于探究铁基非晶在结构弛豫以及纳米晶化过程中Fe原子核周围化学环境的变化. 近年来, 非晶合金的穆斯堡尔谱研究取得了丰硕的成果, 例如, Babilas和Kadziolka-Gawel^[9]发现不

* 国家自然科学基金(批准号: 51571115)、江苏省“六大人才高峰”项目(批准号: 2015-XCL-007)和江苏高校优势学科建设工程资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yingang.wang@nuaa.edu.cn

同成分配比的FeNbB非晶合金具有不同的Fe-Fe配位关系以及Fe原子近邻结构,而Gupta等^[10]和Xia等^[6]通过穆斯堡尔谱表征了FeCuNbSiB以及FeCBCu非晶合金在结构弛豫中Cu团簇聚集的过程.Srinivas等^[11]利用穆斯堡尔谱对非晶合金纳米晶化机制的研究发现,在FeSiBNbCu合金中当Si含量发生变化时,Fe原子在析出的Fe₃Si相结构中所占据的位置也会发生相应的改变,并且当Si含量达到25%时会有少量的Fe_{4.9}Si₂B相析出.

作为一种新型的非晶体系,FeBPCu系非晶合金因其优异的非晶形成能力及软磁性能而具有广泛的应用与研究价值^[12].其中,Fe_{80.8}B₁₀P₈Cu_{1.2}非晶合金中Fe和Cu含量较高且不含其他干扰元素,中心Fe原子近邻配位关系相对简单.同时,该合金经不同的热处理过程后,磁性能变化差异明显^[13].因此,本文以Fe_{80.8}B₁₀P₈Cu_{1.2}为研究对象,借助穆斯堡尔谱探究不同预退火时间对非晶基体中Fe中心原子配位关系的变化,并结合磁性能的变化来揭示晶化前非晶基体中微观结构的差异与磁性能之间的关联性.同时,本研究通过Fe第一近邻壳层中Cu原子和Fe-P配位关系的变化,探究CuP团簇在弛豫中的形成过程及其对纳米晶化后合金磁性能的影响.由于本文未涉及成分变化的研究,因此将Fe_{80.8}B₁₀P₈Cu_{1.2}非晶合金简记为FeBPCu合金.

2 实验

本文利用电弧熔炼将工业原料Fe(99.9%),Cu(99.99%),B-Fe(B 17%,Fe 82.9%)和P-Fe(P 26.11%,Fe 71.85%)按照Fe_{80.8}B₁₀P₈Cu_{1.2}化学式原子配比熔炼成母合金,熔炼过程中采用Ti块作为除氧剂、开启磁力搅拌并反复熔炼4次.利用单辊旋淬法制备出宽约为2—3 mm、厚约20 μm的非晶合金带材,其中铜辊的转速为3800 r/min,表面线速度为40 m/s.利用快速退火炉对所需试样进行等温退火热处理.淬态FeBPCu合金带材进行两步退火:先在660 K下预退火5,10,15,20和25 min,然后分别在750 K下晶化退火5 min.

采用X射线衍射仪(XRD)和穆斯堡尔谱仪对淬态及退火态试样的微结构进行分析,采用差示扫描量热仪(DSC)对其热力学性能进行分析,其中XRD采用Cu-K_α辐射($\lambda = 0.15418$ nm),步长

为0.02°/min,扫描范围为30°—90°.DSC的升温速率为20 K/min,氩气气氛保护.穆斯堡尔谱采用⁵⁷Co作为 γ 射线放射源,采用NORMOS软件进行拟合并以 α -Fe进行标定.采用MATS-2010SD软磁直流测量设备测量试样的B-H曲线并获得试样的饱和磁化强度(B_S)和矫顽力(H_C),其测量外场范围-8000—8000 A/m.

3 结果与讨论

图1为淬态和经660 K不同时间预退火FeBPCu合金的DSC曲线.可以看出,除经25 min预退火的带材外,其他所有合金的DSC曲线均呈现出两个分立的放热峰,分别对应从非晶基体中析出的 α -Fe相和Fe₃(B,P)硬磁相^[13].而25 min预退火带材的DSC只有二次晶化峰,初次晶化峰消失,说明当预退火时间达到25 min时,非晶合金就已经析出了 α -Fe相.图中 T_{x1} 和 T_{x2} 分别为初次放热峰和二次放热峰的晶化初始温度.随着预退火时间的增加, T_{x1} 逐渐降低,而 T_{x2} 无明显变化,引起 $\Delta T_x = T_{x2} - T_{x1}$ 从51.8 K升高到65.6 K,表明预退火时间越长,可供纳米晶化退火温度范围越大.

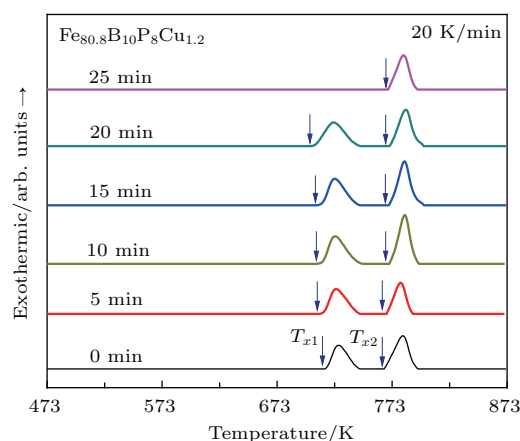


图1 (网刊彩色) 淬态和经660 K不同时间预退火FeBPCu合金的DSC曲线

Fig. 1. (color online) DSC curves of melt-spun and pre-annealed Fe_{80.8}B₁₀P₈Cu_{1.2} alloy ribbons.

图2为FeBPCu合金淬态及退火态试样的XRD图谱,可以看出,淬态、660 K预退火5 min以及20 min的XRD图谱均无明显的晶相峰,仅在 $2\theta = 45^\circ$ 有一个宽大的漫散射峰,说明当预退火时间小于20 min时,预退火态合金一直保持非晶态.

660 K 预退火 25 min 合金的 XRD 图谱在 $2\theta = 45^\circ$ 处出现了对应于 α -Fe 相 (110) 面的衍射峰, 即已经析出了 α -Fe 相, 与 DSC 分析结果相一致. 750 K 一步退火以及 660 K+750 K 两步退火后合金的 XRD 图谱也在 $2\theta = 45^\circ$ 处出现了对应于 α -Fe 相 (110) 面的衍射峰, 合金发生部分晶化. 晶化后合金的 XRD 图谱中同时也存在漫散射峰, 表明合金为非晶/纳米晶两相复合结构. 根据谢乐公式^[14], 合金的平均晶粒尺寸 D 与衍射峰的半高宽成反比,

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta, \quad (1)$$

其中 K 为谢乐常数, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰的半高宽值, θ 为衍射峰的角度. 由此算得 750 K 5 min 一步退火以及 660 K 预退火 5, 10 及 15 min + 750 K 5 min 两步退火后的纳米晶合金的平均晶粒尺寸 D 分别为 19.6 nm 和 15.3 nm, 17.7 nm 及 23.1 nm, 且衍射峰强度逐渐增强. 说明相比于一步退火而言, 增加合适时间的预退火的两步退火可以起到细化晶粒, 提高结晶度的作用. 并且随着预退火时间延长, 纳米晶 α -Fe 晶粒尺寸增大.

图 3 为 FeBPCu 合金淬态和经预退火处理后的穆斯堡尔谱及超精细场分布. 从图 3(a) 中可以看出, 所有穆斯堡尔谱为典型的展宽六线谱, 说明

合金在 660 K 下预退火时间不超过 20 min 时仍保持非晶结构, 与 XRD 结果相印证.

采用 Gonser 等^[15] 的方法, 可以将穆斯堡尔谱分解为对应不同平均 Fe-Fe 配位数的 4 个子谱, 子谱的相对面积代表相应的配位数出现的概率. 同时, 本文采用高斯分布将超精细场分布拟合成 4 个子峰, 代表 FeBPCu 合金中存在 4 种不同的 Fe 原子近邻结构, 如图 3(b) 所示. 已有研究表明^[16],

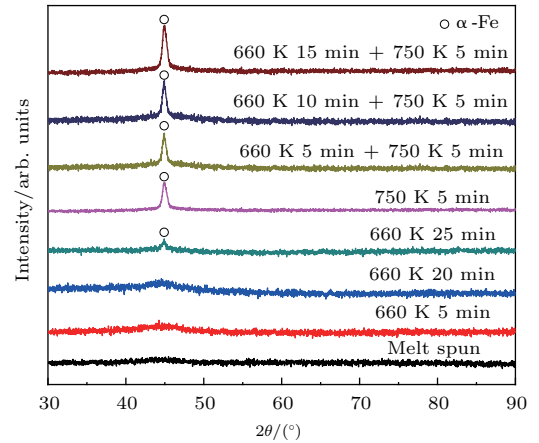


图 2 (网刊彩色) FeBPCu 合金淬态及退火态试样的 XRD 图谱

Fig. 2. (color online) XRD patterns of melt spun and pre-annealed Fe_{80.8}B₁₀P₈Cu_{1.2} alloy ribbons.

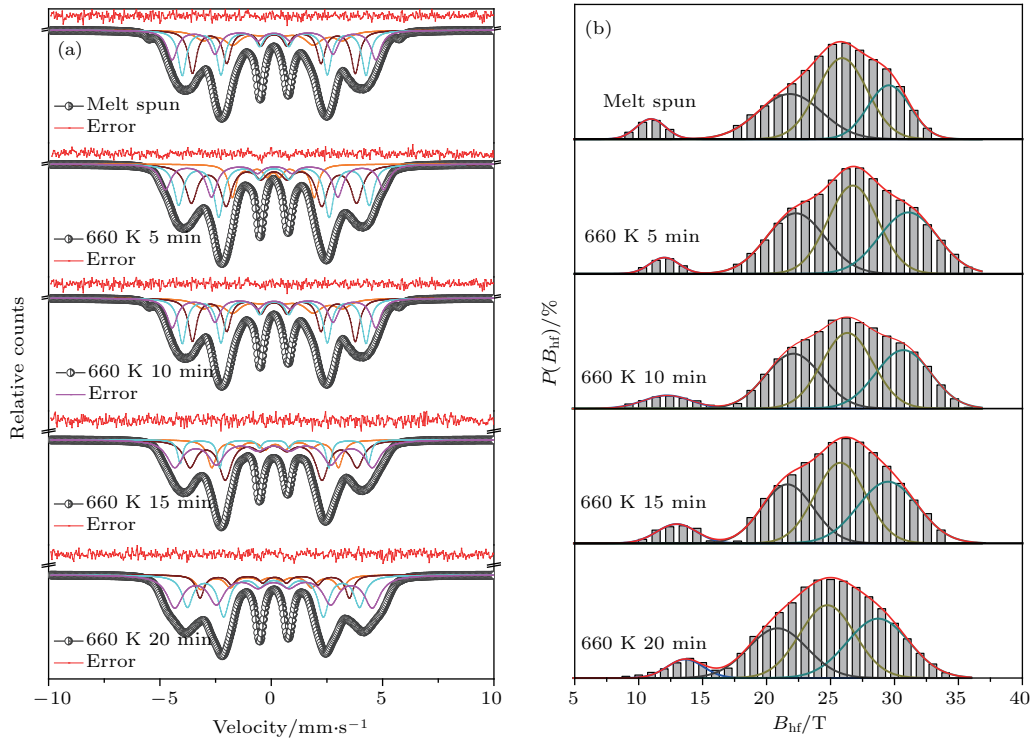


图 3 (网刊彩色) FeBPCu 合金淬态及预退火的 (a) 穆斯堡尔谱及 (b) 超精细场分布

Fig. 3. (color online) Mössbauer spectra (a) and corresponding hyperfine field distributions (b) of FeBPCu alloy ribbons both melt spun and pre-annealed.

在Fe含量为72%—84%的Fe基非晶合金中掺杂 *sp* 元素时, 其超精细场值与相同成分的晶体的超精细场值极为近似. 合金的超精细场随着近邻原子环境的变化而变化, 从而通过超精细场的波动可以探究非晶合金在弛豫过程中Fe原子近邻结构的种类及变化. 经预退火处理后, 在结构弛豫初期合金非晶基体中残余内应力以及过剩自由体积的排出引起了拓扑短程有序结构的重排. 因此, 淬态与预退火态的超精细场有较大差异, 而预退火态的超精细场的轻微波动主要是由于后期弛豫过程中化学短程有序结构的不同产生的.

早在1979年, Vincze等^[17]通过穆斯堡尔谱研究发现在Fe_{100-x}B_x (15 ≤ *x* ≤ 25)非晶合金中超精细分布的变化是由于3种不同Fe-B配位关系以及Fe团簇的相对含量的变化引起的. 根据Panissod等^[16]针对非晶合金的超精细场研究以及其他的后续研究^[9,18], 我们可以发现非晶基体中类FeB和类Fe₃P化学短程有序结构的存在是形成如图3(b)中峰位值为10—15 T和21 T子峰的主要原因. 由于晶体Fe₃B的超精细场值为

25.8 T, Torrens-Serra等^[19]和Cesnek等^[20]分别在研究FeNbBCu和FeMoBCu非晶/纳米晶体系时指出, 超精细场峰值为24—26 T的子峰对应类Fe₃B结构. 因此, 图3(b)中峰位值约为25 T的子峰的出现可归因于FeBPCu非晶基体中类Fe₃B结构的化学短程有序结构的存在. 众所周知, 纯α-Fe相的超精细场值为33 T; 而当α-Fe相中含有少量间隙原子B, 即形成α-Fe(B)相时, 其超精细场值为30 T^[19]. 从而图3(b)中峰位值约为29 T的子峰可对应于类α-Fe结构的富Fe团簇, 由于其在非晶基体中并不是严格按照bcc型排列, 且含有微量的B, 导致磁交换相互作用降低, 使超精细场有所减小.

图4为超精细场分布中四个子峰的峰位值和相对面积随预退火时间的变化曲线, 其反映了预退火引起的非晶基体中Fe原子近邻结构的变化趋势. 结合图4(a), 图4(c)与图4(d)可以看出, 随着预退火时间的增加, FeBPCu合金的基体中类Fe₃B化学短程有序结构的相对峰面积逐渐减小, 而类FeB

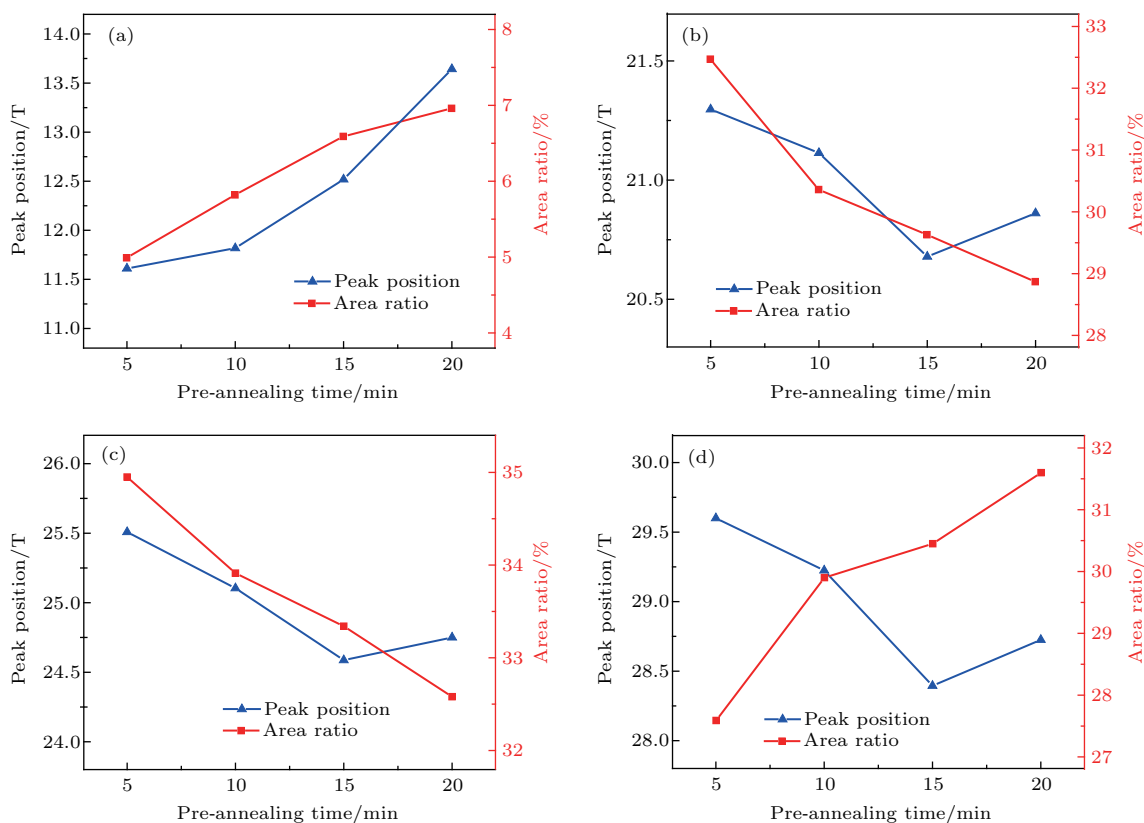


图4 (网刊彩色) 图3(b)超精细场分布中四个子峰的峰位值和相对面积随预退火时间的变化

Fig. 4. (color online) Changes of peak position and area ratio corresponding to the hyperfine field distributions in Fig. 3(b) with the prolongation of the pre-annealing time: (a) FeB like chemical short-range order; (b) Fe₃P like chemical short-range order; (c) Fe₃B like chemical short-range order; (d) α-Fe like clusters.

型结构和Fe团簇逐渐增多,这说明FeBPCu合金在预退火过程中类Fe₃B化学短程有序结构向类FeB结构转变,并且剩余的Fe原子扩散至非晶基体中导致类α-Fe团簇的数密度增加.已有研究表明^[10,21],若Fe原子的第一近邻配位原子层存在Cu和Nb等非磁性过渡金属原子时,其低场区(10—15 T)中心Fe原子的磁超精细场会大幅度降低.因此,低场峰的峰位值的变化可显示出Cu原子的迁移情况.如图4(a)所示,随着弛豫时间的延长,低场峰的峰位值明显从11.6 T增加至13.7 T,说明在第一近邻壳层中具有Cu原子的Fe原子数量明显减小,Cu原子逐渐从Fe的近邻原子壳层中分离,由富Fe区向贫Fe区迁移,形成Cu富集区.这与Takeuchi和Inoue^[22]提出的混合焓理论一致,由于Fe与Cu之间存在较大的正混合焓(+13 kJ/mol),Cu与非晶合金基体中的Fe在结构弛豫过程中具有较大的分离趋势.同时,文献^[7, 23]指出,因为Cu与P之间混合焓为-9 kJ/mol,在含有Cu与P的非晶合金中具有Cu-P配位关系,并存在CuP团簇.如图4(b)所示,类Fe₃P化学短程有序结构的子峰相对面积随预退火时间的延长明显减小.由于在

FeBPCu合金中P只能与Fe,Cu形成配位关系,而Fe-P配位关系数量在预退火过程中的明显减小,说明Cu原子在偏聚过程中不断吸引P原子形成Cu-P配位关系,间接反映了CuP团簇形成及长大的过程.这与Wang等^[24]的从头算分子动力学模拟以及Makino^[25]的三维原子探针分析结果一致.CuP团簇在纳米晶化过程中可以为α-Fe的析出提供异相形核位置,细化α-Fe纳米晶晶粒^[7,23-25].因此,我们可以通过预退火结构弛豫调控FeBPCu合金中CuP团簇的数量来实现纳米晶化退火过程中更多更细的α-Fe纳米晶粒的析出.与此同时,基体中类α-Fe团簇的增多也为细化纳米晶粒、提高晶化体积分数提供了有利条件.

图5为FeBPCu合金在660 K下预退火25 min时的穆斯堡尔谱及其超精细场分布.如图5(a)所示,与前文非晶合金六线谱不同的是该谱的2,5及6峰发生了劈裂,这表明此时合金中出现了部分晶化相.图5(b)的超精细场分布在33 T的位置出现了明显的峰,这说明该试样具有α-Fe晶相、非晶基体相双相复合结构,这与上文中DSC和XRD分析结果是一致的.

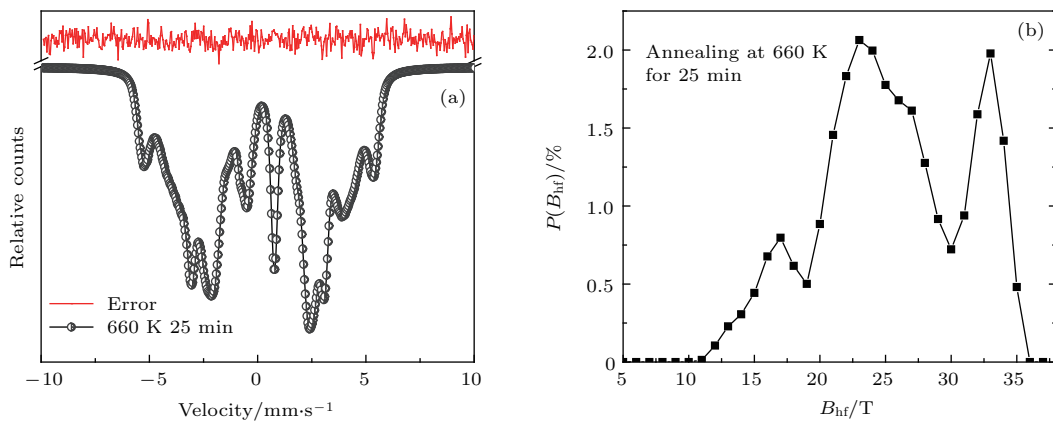


图5 (网刊彩色) FeBPCu合金预退火25 min的(a)穆斯堡尔谱及(b)超精细场分布

Fig. 5. (color online) Mössbauer spectra (a) and corresponding hyperfine field distributions (b) of the FeBPCu alloy ribbon pre-annealed for 25 min.

图6(a)为FeBPCu合金淬态及预退火态试样的B-H回线,其B_S和H_C随预退火时间的变化关系如图6(b)所示.与淬态相比,预退火5 min的非晶合金中残余内应力以及过剩自由体积排出,导致合金结构畸变减小,增强了Fe-Fe磁交换相互作用,使Fe的平均磁矩增加,从而引起了B_S大幅度增加;当预退火时间为5—20 min时,合金内主要进行原子的缓慢扩散迁移,类Fe₃B化学短程有序结构向

FeB结构转变以及形成CuP团簇的过程中,导致Fe-Fe配位数增加,Fe团簇增多,磁交换相互作用增强,使B_S缓慢增加;而当预退火时间达到25 min时,B_S的增加主要是由于α-Fe纳米晶的析出.矫顽力的变化主要是由磁各向异性的改变所造成的,非晶合金在预退火过程中发生了拓扑结构弛豫,改善了磁各向异性,这是预退火5 min时合金H_C急剧下降的主要原因.而进一步延长退火时间,各组

元发生原子迁移重排, 非晶基体的成分不均匀性增加, 导致磁各向异性增加, 引起 H_C 缓慢增加. 当预退火温度达到 25 min 时, 非晶合金基体中析出部分 α -Fe 纳米晶粒, 其内部磁各向异性大大增加, 从而使 H_C 骤然升高.

图 7(a) 为 FeBPCu 合金一步退火态及两步退火态试样的 B - H 回线, 其 B_S 和 H_C 随预退火时间的变化关系如图 7(b) 所示. 值得注意的是, 与传统一步退火工艺相比, 预退火后的非晶试样在晶化后其 B_S 从 1.66 T 逐渐上升至 1.73 T. 非晶/纳米晶双相复合结构的 B_S 由下式计算得到 [26]:

$$B_S = B_{SC}R + B_{SA}(1 - R),$$

式中, B_{sc} 和 B_{SA} 分别为结晶相和非晶相的饱和磁感应强度, R 为结晶度. 由于 B_{sc} 远远大于 B_{SA} , 故

α -Fe 相的结晶度 R 越高, 合金的 B_S 越大. 因此, 伴随着预退火时间的延长, 非晶基体中 CuP 团簇的增多以及 Fe 原子的富集, 有利于 α -Fe 晶相析出、纳米晶体积分数增大, 导致 B_S 的提升. 而 H_C 随着预退火时间的延长先从 15.41 A/m 减小至 14.27 A/m 后, 再逐步增大至 20.45 A/m. 根据 Herzer [27] 的随机各向异性模型, $H_C \propto D^6$, D 为纳米晶平均晶粒尺寸. 从图 7(b) 中可以看出, 5—10 min 内适当的预退火处理可以显著地降低 H_C , 其主要原因是在弛豫过程中, 形成更多的有益的 CuP 团簇为 α -Fe 纳米晶的析出提供了更多的异相形核位置, 而形核位置增多导致其在晶化过程中周围 Fe 相对含量降低, 从而细化纳米晶尺寸. 而过度的预退火处理, 引起非晶基体中成分不均匀性增加, Fe 原子的过度富集会导导致合金在晶化过程中纳米晶的生长率

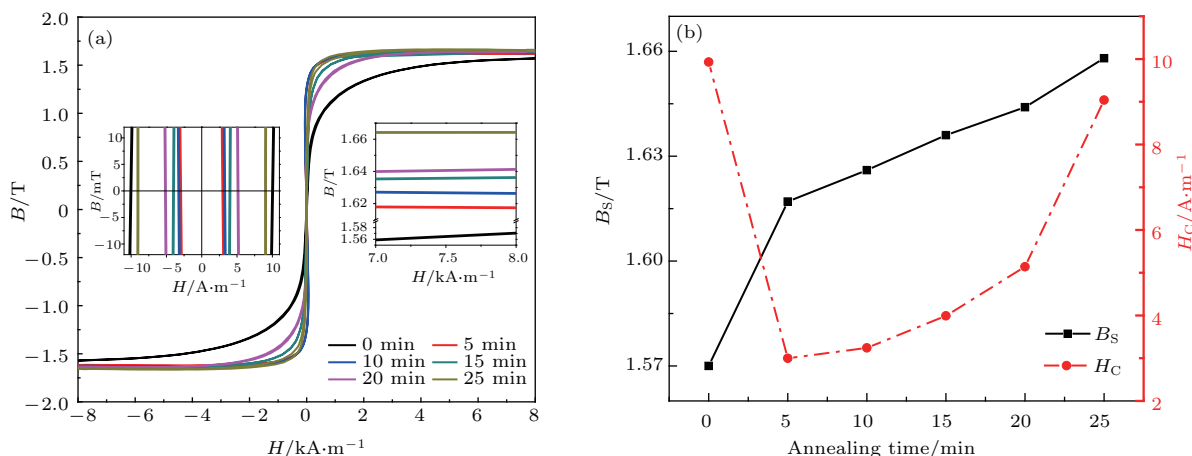


图 6 (网刊彩色) FeBPCu 合金淬态及预退火态的 B - H 回线 (a) 以及 B_S 与 H_C 随预退火时间 t 的变化 (b)

Fig. 6. (color online) B - H curves of FeBPCu alloy ribbons both melt spun and pre-annealed (a) and B_S and H_C versus pre-annealing time (b).

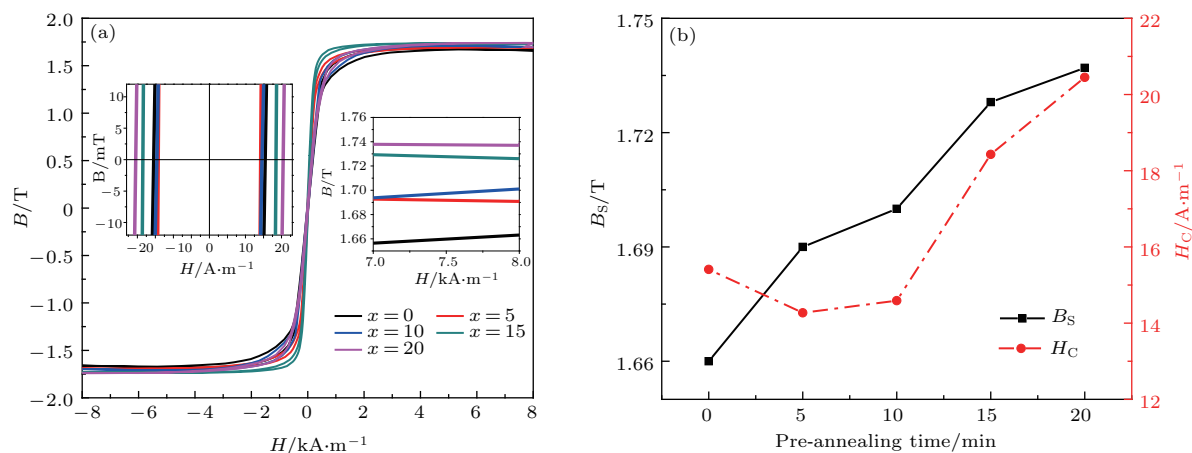


图 7 (网刊彩色) FeBPCu 合金两步退火晶化后的 B - H 回线 (a) 以及 B_S 与 H_C 随预退火时间 t 的变化 (b)

Fig. 7. (color online) B - H curves of FeBPCu alloy ribbons with two-step annealing crystallization (a) and B_S and H_C as a function of the pre-annealing time (b).

大于形核率, 从而引起纳米晶之间的合并粗化, 使 H_C 急剧增加, 最终恶化合金的磁性能. 这与 XRD 分析结果一致.

综上所述, FeBPCu 合金先在 660 K 下进行 5—10 min 的预退火处理后再在 750 K 下进行 5 min 的晶化退火处理, 可得到分布最优、尺寸最小的 α -Fe 纳米晶相.

4 结 论

Fe_{80.8}B₁₀P₈Cu_{1.2} 非晶合金在 660 K 下预退火 5, 10, 15, 20 和 25 min, 非晶合金的微观结构具有明显的差异. 超精细场研究表明, 伴随着预退火时间的延长, 非晶基体中的类 Fe₃B 化学短程有序结构逐渐向类 FeB 结构转变, 并且剩余的 Fe 原子扩散至非晶基体中, 增加了 Fe 团簇的数量. 同时, 低场峰位值的逐渐增大和 Fe-P 配位数量的减少表明了部分 Cu 原子逐渐脱离了 Fe 中心原子的近邻第一壳层, 并由于 Cu 原子与 P 原子的相互吸引形成 Cu-P 配位关系, 最终导致了 CuP 团簇的数量增多. CuP 团簇的存在在纳米晶化过程中为 α -Fe 纳米晶的析出提供更多异相形核位置, 并且细化纳米晶尺寸.

在 750 K 下进行 5 min 的晶化处理前 Fe_{80.8}B₁₀P₈Cu_{1.2} 非晶合金在 660 K 下预退火 5—10 min 可以获得综合软磁性能最优的非晶/纳米晶合金. 因此, 适当时间的预退火处理可以优化纳米晶合金的软磁性能, 而过长时间的预退火处理会引起非晶基体中成分不均匀性增加, 导致晶化过程中 α -Fe 纳米晶的粗化, 反而恶化合金的软磁性能.

参考文献

[1] Zhang Y N, Wang Y J, Kong L T, Li J F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157502 (in Chinese) [张雅楠, 王有骏, 孔令体, 李金富 2012 物理学报 **61** 157502]

[2] Dai J, Wang Y G, Yang L, Xia G T, Zeng Q S, Lou H B 2017 *Scripta Mater.* **127** 88

[3] Miao X F, Wang Y G 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 1745

[4] Jack R L, Dunleavy A J, Royall C 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 095703

[5] Yang X H, Ma X H, Li Q, Guo S F 2013 *J. Alloys Compd.* **554** 446

[6] Xia G T, Wang Y G, Dai J, Dai Y D 2017 *J. Alloys Compd.* **690** 281

[7] Makino A, Men H, Kubota T, Yubuta K, Inoue A 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A308

[8] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379

[9] Babilas R, Kadziolka-Gawel M 2015 *Acta Phys. Pol. A* **127** 573

[10] Gupta P, Gupta A, Shukla A, Ganguli T, Sinha A K, Principi G, Maddalena A 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 033537

[11] Srinivas M, Majumdar B, Bysakh S, Raja M M, Akhtar D 2014 *J. Alloys Compd.* **583** 427

[12] Makino A, Men H, Kubota T, Yubuta K, Inoue A 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A308

[13] Urata A, Matsumoto H, Yoshida S, Makino A 2011 *J. Alloy. Compd.* **509S** S431

[14] Chen F G, Wang Y G, Miao X F 2013 *J. Alloys Compd.* **549** 26

[15] Gonser U, Ghafari M, Wagner H G 1978 *J. Magn. Magn. Mater.* **8** 175

[16] Panissod P, Durand J, Budnick J I 1982 *Nucl. Instrum. Methods* **199** 99

[17] Vincze I, Boudreaux D S, Tegze M 1979 *Phys. Rev. B* **19** 4896

[18] Vincze I, Kemény T, Arajs S 1980 *Phys. Rev. B* **21** 937

[19] Torrens-Serra J, Bruna P, Roth S, Rodriguez-Viejo J, Clavaguera-Mora M T 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 095010

[20] Cesnek M, Kubániová D, Kohout J, Křišťan P, Štěpánková H, Závěta K, Lančok A, Štefánik M, Miglierini M 2016 *Hyperfine Interact.* **237** 132

[21] Gupta A, Kane S N, Bhagat N, Kulik T 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **254–255** 492

[22] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817

[23] Makino A, Men H, Kubota T, Yubuta K, Inoue A 2009 *Mater. Trans. A* **50** 204

[24] Wang Y C, Takeuchi A, Makino A, Liang Y Y, Kawazoe Y 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 173910

[25] Makino A 2012 *IEEE Trans. Magn.* **48** 1331

[26] Ohta M, Yoshizawa Y 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07E722

[27] Herzer G 1990 *IEEE Trans. Magn.* **26** 1397

Effects of relaxation time on local structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$ amorphous alloy*

Cao Cheng-Cheng Fan Jue-Wen Zhu Li Meng Yang Wang Yin-Gang[†]

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(Received 10 May 2017; revised manuscript received 7 June 2017)

Abstract

Over past decades, Fe-based amorphous and nanocrystalline alloys have aroused a popular research interest because of their ability to achieve high saturation magnetic flux density and low coercivity, but the mechanisms for modifying annealing-induced magnetic properties on an atomic scale in amorphous matrix due to structural relaxation has not been enough understood. In this work, we study the effects of pre-annealing time on local structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$ amorphous alloy to explore the mechanisms for structural relaxation, particularly the evolution of chemical short range order. The alloy ribbons, both melt spun and annealed, are characterized by differential scanning calorimetry, X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy and magnetometry. The magnetic hyperfine field distribution of Mössbauer spectrum is decomposed into four components adopting Gaussian distributions which represent FeB-, Fe_3P -, Fe_3B - and α -Fe-like atomic arrangements, respectively. The fluctuation of magnetic hyperfine field distribution indicates that accompanied with the aggregation of Fe atoms, the amorphous structures in some atomic regions tend to transform from Fe_3B - to FeB-like chemical short-range order with the pre-annealing time increasing, but the amorphous matrix begins to crystallize when the pre-annealing time reaches 25 min. Before crystallization, the spin-exchange interaction between magnetic atoms is strengthened due to the increase of the number of Fe clusters and the structure compaction. Thus, saturation magnetic flux density increases gradually, then shows a drastic rise when there appear α -Fe grains in the amorphous matrix. Coercivity first declines to a minimum after 5 min pre-annealing and then increases drastically. This is attributed to the fact that excess free volume and residual stresses in the melt spun sample are released out during previous pre-annealing, which can weaken magnetic anisotropy significantly, while the subsequent pre-annealing destroys the homogeneity of amorphous matrix, resulting in the increase of magnetic anisotropy. In addition, the separation of Cu atoms from the first near-neighbor shell of Fe atoms and the obvious decrease in the Fe-P coordination number suggest the formation of CuP clusters, which can provide heterogeneous nucleation sites for α -Fe and contribute to the grain refinement. Therefore, through controlling the pre-annealing time, we successfully tune the content values of CuP and Fe clusters in the amorphous matrix to promote the precipitation of α -Fe and refine grains during crystallization. For $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$ nanocrystalline alloy, an enhancement of soft magnetic properties is achieved by a pre-annealing at 660 K for 5–10 min followed by a subsequent annealing at 750 K for 5 min.

Keywords: structural relaxation, Mössbauer spectroscopy, chemical short-range order, soft magnetic properties

PACS: 75.50.-y, 75.50.Bb, 76.80.+y, 81.40.Rs

DOI: [10.7498/aps.66.167501](https://doi.org/10.7498/aps.66.167501)

* Project supported by National Nature Science Foundation of China (Grant No. 51571115), the Six Talent Peaks Project of Jiangsu Province, China (Grant No. 2015-XCL-007) and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China.

[†] Corresponding author. E-mail: yingang.wang@nuaa.edu.cn