

熔体快淬非晶 Fe-Si-B-Cu 合金的晶化行为

赵仲恺¹, 周海涛¹, 周 啸², 严 彪³, 钟建伟¹, 李庆波¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 江西理工大学 材料与化学工程学院, 赣州 341000;

3. 同济大学 上海市金属功能材料重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 采用差热扫描量热分析(DSC)、X射线衍射分析(XRD)以及透射电镜技术(TEM)对熔体快淬非晶薄带 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 的晶化行为进行研究。结果表明: 在不同升温速率下的DSC曲线中出现两个放热峰, 晶化表观激活能分别为 369.177 和 430.162 kJ/mol; 经 500~680 °C、1 h等温退火后, 发现晶化时发生 α -Fe(Si)相的形核长大以及 Fe_3B 和 Fe_2B 相的析出; 在 500 °C退火后获得的 α -Fe(Si)平均晶粒尺寸最小; α -Fe(Si)的晶格常数起初增大, 在 560 °C达到最大值后缓慢降低; 在 500 °C等温退火, 随着时间的延长, α -Fe(Si)的晶粒尺寸及晶格常数逐渐增大, 在等温退火 1 h时, 晶粒尺寸约为 20 nm。

关键词: 非晶合金; 纳米晶; 相变; 晶粒尺寸; 晶格常数

中图分类号: TB 31; TB 34 **文献标识码:** A

Crystallization behavior of melt-spun amorphous alloy Fe-Si-B-Cu

ZHAO Zhong-kai¹, ZHOU Hai-tao¹, ZHOU Xiao², YAN Biao³, ZHONG Jian-wei¹, LI Qing-bo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,
Ganzhou 341000, China;

3. Shanghai Key Laboratory of D&A for Metal-Functional Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The crystallization process of the amorphous soft magnetic alloy $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ was investigated by DSC, XRD and TEM. The DSC curves show two exothermal peaks, of which the crystallization activation energy E_a are 369.177 kJ/mol and 430.162 kJ/mol in average for the first peak and second one, respectively. This can be explained by the crystallization mechanism, that is, grain nucleation and growth process of α -Fe(Si) and the precipitation of Fe_3B and Fe_2B phases. Annealing at 500 to 680 °C for 1 h, the nano-grain size of α -Fe(Si) is minimize at 500 °C, and the lattice parameter of α -Fe(Si) solid solution increases with rising temperature at the beginning, reaches the maximum value at 560 °C and goes down slightly. Moreover, both of the grain size and the lattice parameter increase with the annealing process continuing at 500 °C and the average grain size is about 20 nm for 1 h.

Key words: amorphous alloy; nano-grain; phase transformation; grain size; lattice parameter

纳米晶材料通常是指拥有晶粒尺寸 5 nm到 50 nm 的单相或者多相的多晶体材料^[1]。在磁性功能材料方面, Fe-Si-B系的非晶态合金由于其具有优越的软磁性能, 已经在热性能、晶化行为、磁性能、电化学腐蚀

性能方面被广泛的研究^[2-7]。但是, 大多数研究集中在 5%~10%Si、75%~78%Fe(摩尔分数)这一成分范围内^[8-12], 较高Si含量的合金较少报道。YOSHIZAWA等^[13]于 1988 年报道将 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 熔体快淬制

成非晶薄带, 并将非晶薄带在 813 K 等温退火, 得到约 10 nm 的晶粒后, 此材料具有优越的综合软磁性能。随后, 德国真空熔炼公司的 HERZER 等^[14]对该合金进行了深入研究, 根据非晶合金的随机各向异性模型, 建立了纳米晶软磁合金的随机各向异性模型, 即著名的有效磁各向异性模型, 发现与普通的软磁合金如硅钢的增大晶粒尺寸来提高软磁性能的机理恰恰相反。当晶粒尺寸减小到一定范围(约 40 nm)时, 纳米晶软磁合金呈现特殊的性能。按照此模型, 减小晶粒尺寸, 是提高纳米晶软磁材料软磁性能的重要途径。HONO 等^[15]采用原子探针对于 Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃ 的析出机理进行了深入的研究, 发现在 550 °C 退火初期, fcc Cu 原子率先析出, 聚集后形成 Cu 原子簇成为 α -Fe(Si) 粒子的不均匀形核的因素。NUDES 等^[6]和 YOSHIKAWA 等^[13]的研究也表明, Nb 在 α -Fe(Si) 粒子长大过程中起到抑制作用, 可以减小 α -Fe(Si) 粒子的长大速率, 有利于得到纳米晶。但是, 曾桂仪等^[16]指出, Nb 的加入 Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃ 退火后表现出较高的脆性, 不利于实际应用。

对于不添加 Nb 并且 Si 含量大于 10%(摩尔分数)类 Finemet 合金国内外研究较少, 特别是有关此种非晶合金的晶化行为、析出相和结构演化的报道就更少。因此, 本文作者对单辊快淬制备的非晶合金带 Fe_{77.5}Si_{13.5}B₈Cu₂(摩尔分数, %)的晶化行为进行研究, 包括晶化表观激活能的计算、析出相分析, 主相 α -Fe(Si) 的晶粒尺寸和晶格常数随等温退火时间和温度的变化规律等。

1 实验

本实验采用单辊快淬法制备非晶态 Fe_{77.5}Si_{13.5}B₈-Cu₂ 合金。首先, 纯 Fe($\geq 99.9\%$)、纯 Si($\geq 99.8\%$)、纯 B($\geq 99.5\%$)、纯 Cu($\geq 99.9\%$) 按照适当比例混合, 在 WK-II B 型真空电弧熔炼炉中熔炼, 电磁搅拌均匀后制备母合金。采用单辊快淬法制备宽 55 mm、厚 40 μ m 的非晶合金带, 铜辊滚面线速度为 25 m/s, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 检验其为非晶状态。利用 TA Simultaneous DSC-TGA Q600 热分析仪测量了该非晶态合金的非等温晶化曲线, 采用的升温速率 β 分别为 5、10、15、20 和 25 K/min, 在 Al₂O₃ 坩埚, 通氩气保护条件下进行加热。而后, 将试样截为宽为 10 mm, 长为 55 mm 的短条在真空条件下, 在 500~680 °C 的范围内, 无磁场退火 1 h 后空冷至室温, 温度精度为 ± 2 °C。随后采用 Rigaku D/Max 2500 型 18 kW 转靶 X 射线

衍射仪测量 X 射线衍射谱, 对不同条件下的退火样进行物相分析, 以及平均晶粒尺寸和晶格常数的计算。最后, 采用 Hitachi H-800 透射电镜对 500 °C 温度退火不同时间的样品的微观结构进行观察, 研究相演变规律。

2 结果及讨论

2.1 非晶 Fe_{75.5}Si_{13.5}B₉Cu₂ 合金的 DSC 研究

图 1 所示为不同升温速率下测得的非晶 Fe_{75.5}-Si_{13.5}B₉Cu₂ 合金的 DSC 曲线。随着温度的升高, 出现两个放热峰, 并且随着升温速率 β 的提高, 合金的晶化峰值温度 T_p 向高温方向移动。

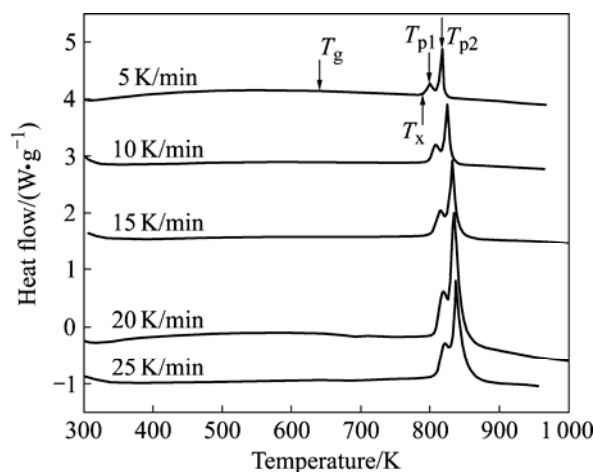


图 1 不同升温速率下测得的非晶 Fe_{75.5}Si_{13.5}B₉Cu₂ 晶化的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of amorphous Fe_{75.5}Si_{13.5}B₉Cu₂ alloy crystallized at different heating rates

非晶态合金晶化的表观激活能是指原子从非晶态结构转变成晶态结构所需要的平均能量。按照晶化动力学原理, 当 $T=T_p$ 时, $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$, 采用 Bansal 修正的

Kissinger 模型^[17],

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

式中 β 为升温速率; T_p 为析晶的峰值温度。利用 $\ln(T_p^2/\beta)$ 对 $1/T_p$ 作图, 将得到 1 条斜率为 E_a/R 的直线, 进而可以得到表观激活能 E_a 。图 2 所示为晶化峰 1 和晶化峰 2 的 $\ln(T_p^2/\beta)$ — $1/T_p$ 之间的关系, 随后可求得 2

个晶化峰的表现激活能，分别为 371.926 kJ/mol和 簇在晶化初期充当非均匀形核的因素而导致第一

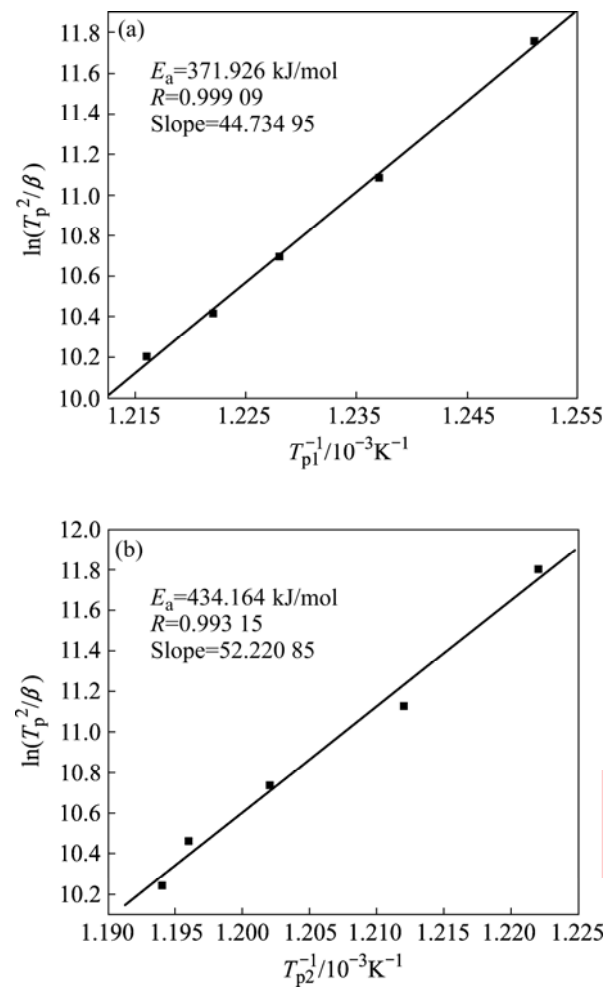


图 2 非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 合金晶化过程的 $\ln T_p^2/\beta-1/T_p$ 曲线
Fig.2 Curves of $\ln T_p^2/\beta$ vs $1/T_p$ for amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ alloy crystallization: (a) Peak 1; (b) Peak 2

434.164 kJ/mol。

通过Doyle-Ozawa^[18]法计算晶化表观激活能 E_a ：

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE_a}{RF(\alpha)} \right] - 2.315 - \frac{0.4567E_a}{RT} \quad (2)$$

按 $\lg\beta-1/T$ 作图为直线关系，斜率为 $-0.456\ 7\ E_a/R$ ，也可以求得两个晶化峰的表现激活能，分别为 366.428 kJ/mol和 426.160 kJ/mol。

表 1 所列采用Kissinger方法和Doyle-Ozawa方法计算的 非晶合金 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 晶化表观激活能。通过比较可知，两种方法计算的表观激活能结果相差不大，因此，可以表示为非晶合金 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 的表观晶化激活能。此外，第 2 个放热峰的晶化激活能大于第 1 个峰的表现激活能，因此产生二次晶化较难，且速率较慢，并且由于 fcc Cu 形成几个纳米尺度的团

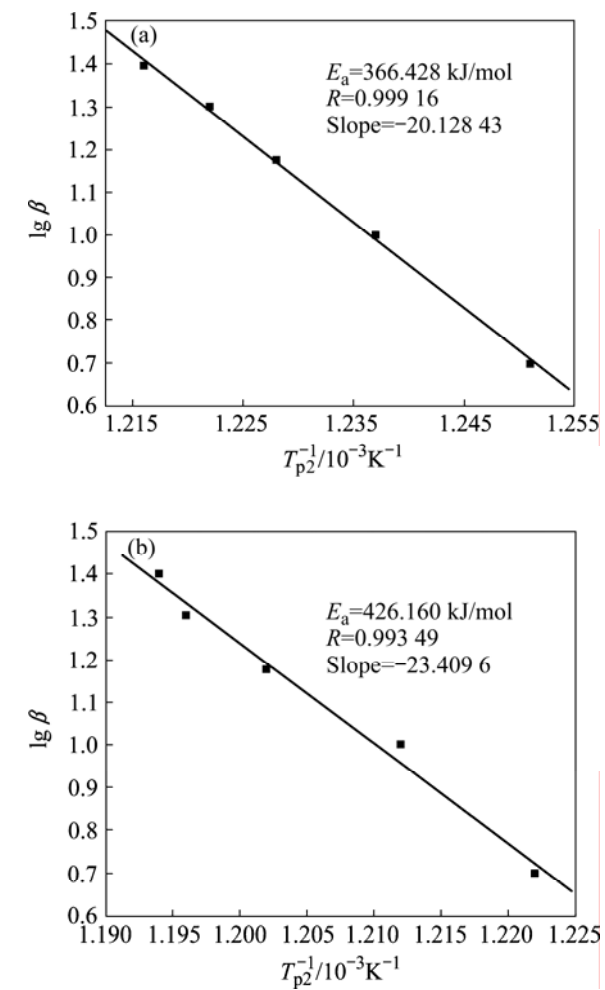


图 3 非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 合金两步晶化过程的 $\lg \beta-1/T$ 曲线
Fig.3 Curves of $\lg \beta$ vs $1/T$ for amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ alloy crystallization: (a) Peak 1; (b) Peak 2

表 1 晶化表观激活能

Table 1 Crystallization activation energy

Peak	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	Kissinger method	Doyle-Ozawa method	Average
1	371.926	366.428	369.177
2	434.164	426.160	430.162

个晶化过程的表现激活能小于不含Cu的Fe-Si-B的表观激活能^[19]。

2.2 非晶 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_8\text{Cu}_2$ 合金的XRD研究

图 4 所示为非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 在 500~680 ℃ 分别退火 1 h 后的 XRD 谱，其中图 4(a)所示为单辊快淬的原始样，可以发现没有出现明显的晶体衍射峰；而在 37°~55°处出现 1 个非晶漫散峰，这表明该材料为全部

的非晶结构。经 500 °C 退火后, 在 45 °左右原非晶

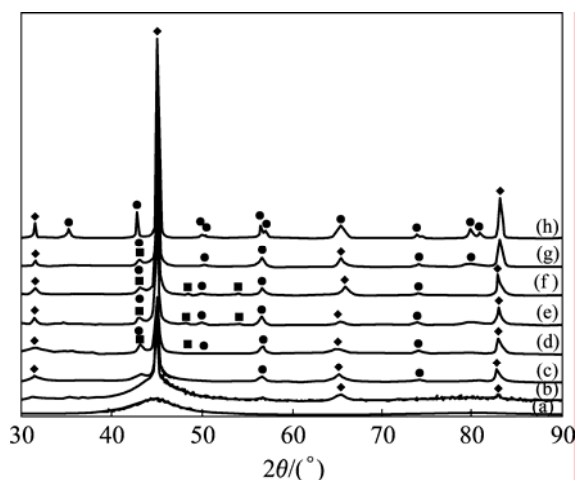


图 4 非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 不同温度退火 1 h 的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ alloy annealed at different temperatures for 1 h: (a) As-quenched; (b) 500 °C; (c) 520 °C; (d) 540 °C; (e) 550 °C; (f) 560 °C; (g) 600 °C; (h) 680 °C

漫散峰的基础上出现 1 个晶化峰; 进一步升高退火温度, 峰的强度增大, 并在 65.64° 和 82.77° 又析出 2 个较弱的晶化峰。根据这 3 个峰的位置和强度关系, 可以判定为 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 固溶体的衍射峰。所以, DSC 曲线中的第一个放热峰是发生非晶 $\rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的晶化转变, 并且随着退火温度的升高, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的衍射峰强度增大, 而且明显高于其他的衍射峰, 这说明该 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 为非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 的晶化主相, 由于 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相为性能优良的软磁相^[19], 因此, 增加 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的体积分数对提高该合金的软磁性能具有重要意义。

表 2 列出上述 3 个峰的角度、晶面指数、晶面间距等参数。可见, 和纯铁的晶面间距对比, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的相的晶面间距略小于纯铁, 这是由于该相中溶入了 Si 原子所致。

表 2 500 °C 退火后 X 射线衍射谱的标定

Table2 XRD patterns index of alloy annealed at 500 °C

Peak	$2\theta/(\circ)$	Lattice parameter, d/nm	Phase plane index	Lattice parameter of iron, d/nm
1	44.90	0.201 71	$\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ (110)	0.202 685
2	65.64	0.142 12	$\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ (200)	0.143 320
3	82.77	0.116 52	$\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ (211)	0.117 020

在温度高于 520 °C 退火时, 在 $2\theta = 43.12^\circ$ 和 $2\theta = 56.20^\circ$ 处隐约出现 2 个强度微弱的峰。通过 PDF 卡片分

析以及结合文献[18–20], 分别对应为 Fe_3B 相和 Fe_2B 相, 并且随着退火温度的升高, 亚稳相 Fe_3B 相起初析出, 最后达到 600 °C 以上时消失。在 680 °C 退火 1 h 后, 在 $2\theta = 35.14^\circ$ 、 43.12° 、 56.42° 、 57.00° 、 73.70° 、 79.78° 、 80.80° 均出现 Fe_2B 的衍射峰, 说明随着温度的升高, 有大量的 Fe_2B 硬磁相产生。ZHANG^[23] 在研究 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金晶化过程时发现, 当温度升高到 600 °C 以上时, 同样发现 Fe_3B 的消失过程, 判定存在 $\text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Si}) + \text{Fe}_2\text{B}$ 的相变过程。这里可以推断, $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 的 DSC 曲线时认为第 2 个晶化峰是由发生了非晶 $\rightarrow \text{Fe}_3\text{B}$ 晶化转变以及 $\text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Si}) + \text{Fe}_2\text{B}$ 相转变的竞相转化过程造成的, 最终亚稳相在高温下将消失。

根据 Scherrer 公式, 对不同温度退火 1 h 后的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 平均晶粒尺寸进行计算, 结果如图 5(a) 所示。因为添加的微量的 Cu 在非晶晶化的初期成为不均匀成核的中心, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 平均晶粒尺寸在 500~680 °C 成“S 型”增长的趋势, 晶粒尺寸单调增大, 500 °C

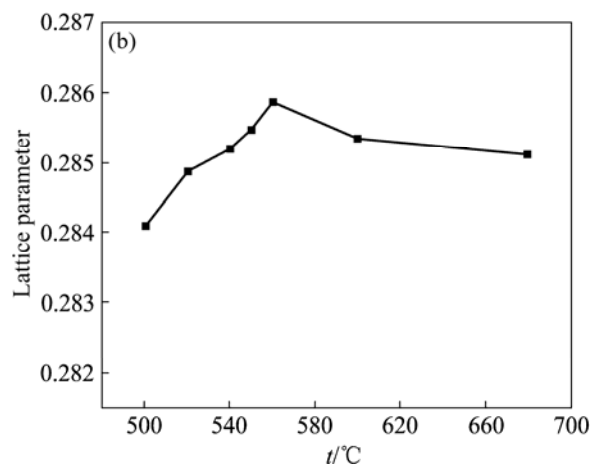
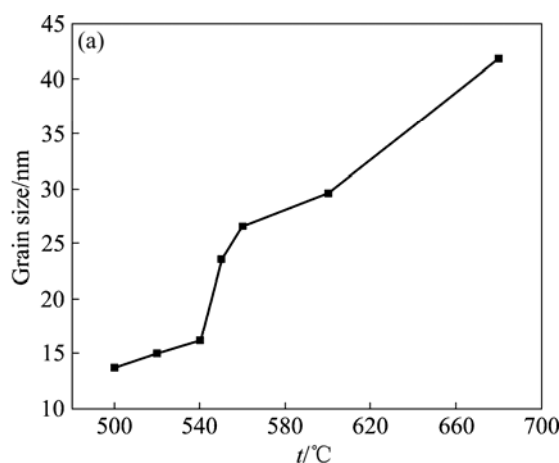


图 5 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 在不同温度下退火 1 h 后晶粒尺寸、晶格常数的变化

Fig.5 Relations between (a) grain size or (b) lattice parameter

of α -Fe(Si) phase and annealing temperature for 1 h

晶粒最小, 为 13.7 nm, 长大速率在 540~560 °C 的区间内较大, 在 680 °C 时晶粒尺寸为 42 nm。根据 Herzer 提出的有效磁各向异性理论^[14], α -Fe(Si) 晶粒尺寸越小, 材料的有效磁各向异性越小, 矫顽力将减小, 同时材料的初始磁导率增大, 对软磁性能有利, 所以非晶在 500 °C 退火 1 h 可以获得较佳的软磁性能。

图 5(b) 所示为 α -Fe(Si) 相的晶格常数在不同温度下退火 1 h 后的变化。由于 Si 原子溶入 Fe 的晶格中, 形成 bcc 结构的 α -Fe(Si) 固溶体, 其晶格常数小于纯 bcc 结构的 α -Fe 的 0.286 64 nm。随着退火温度的升高, 晶格常数起初增加, 在 560 °C 达到最大值 0.285 871 nm 后, 缓慢降低。 α -Fe(Si) 相的变化规律与 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃-Si_{13.5}B₉ 合金的情形不同, 后者随退火温度的升高, 晶格常数单调减小, 最后达到 1 个稳定值^[16]。但在 Fe_{75.5}Si_{13.5}B₉Cu₂ 合金中, α -Fe(Si) 的晶格常数在 500~560 °C 的温度区间增大。USTINOVSHIKOV 等^[22] 在研究 Fe-Si 有序合金的相变晶体学规律时发现, Fe 与 Si 可以形成除 B₂ 和 DO₃ 两种有序结构相以及 α -Fe(Si) 的 bcc 无序固溶体结构以外的六边形的片状不稳定的化合物 Fe₅Si₃ (其颗粒与原基体形成 (113) _{α} // (010)_{Fe₅Si₃} 的取向关系), 导致 α -Fe(Si) 的晶格常数的下降。但是, 如果 Si 含量较少, 由于能够观测 DO₃ 相、Fe₅Si₃ 相以及 B₂ 相的片层厚度的波长小于 X 射线的固定波长, 所以 DO₃ 相、Fe₅Si₃ 相以及 B₂ 相在 X 射线衍射谱中的峰不存在。研究也表明^[23]: 在 Fe 与 Si 的摩尔比大于 19% 时, 在 X 射线衍射图中, 合金出现超结构的衍射峰, 但它的衍射峰强度明显小于 α -Fe(Si) 的衍射峰。而本研究的合金成分 Fe 与 Si 的摩尔比小于 19%, 所以在 X 射线衍射图中发现 DO₃、Fe₅Si₃ 相和 B₂ 相的衍射峰, 但是不可否认 DO₃、Fe₅Si₃ 和 B₂ 相的存在和转变。所以, 在退火温度较低时, 由于 Si 从 α -Fe(Si) 固溶体析出后形成 Fe₅Si₃ 或 Fe₃Si 化合物相, 起初使 α -Fe(Si) 晶格常数增大。进而, 随着退火温度的升高, 亚稳相 Fe₅Si₃ 的分解后 Si 原子回溶于 α -Fe(Si) 固溶体, 以及 Si 在 α -Fe(Si) 固溶体中的固溶度增大, 导致了 α -Fe(Si) 固溶体晶格常数的下降。

图 6 所示为 α -Fe(Si) 在 500 °C 退火不同时间后平均晶粒尺寸和晶格常数的变化。可以看出, 随着退火时间的延长, 晶粒发生明显长大。在该温度下, 退火 1 h 后得到平均晶粒尺寸为 13.7 nm, 当退火时间缩短到 0.5 h 时平均晶粒尺寸达到 12.1 nm。这个平均晶粒尺寸比文献[13]中对 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 材料给出最佳平均晶粒尺寸 10 nm 略大, 这是因为含有 Nb 的 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 非晶在晶化过程中抑制晶粒长大

的缘故^[19]。在退火时间低于 1 h 时, 晶格常数变化平

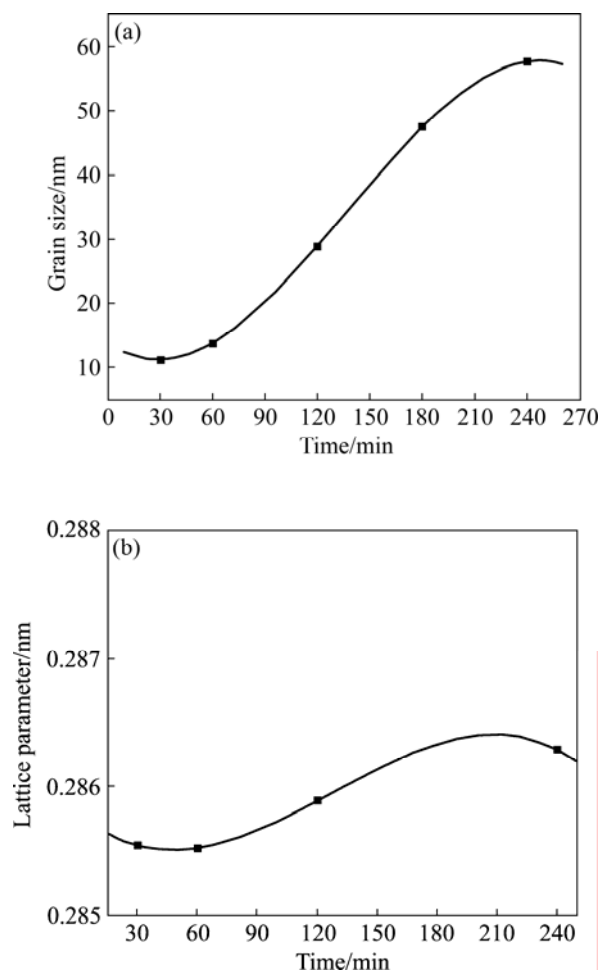


图 6 在 500 °C 退火不同时间后晶粒尺寸、晶格常数的变化
Fig.6 Relations between (a) grain size or (b) lattice parameter of α -Fe(Si) and annealing time at 500 °C

缓, 随着时间的延长, 晶格常数逐渐增大。这是由于 Si 从 α -Fe(Si) 固溶体析出后形成 Fe₅Si₃ 或 Fe₃Si 化合物相, 使得 α -Fe(Si) 的晶格常数增大的缘故。但是, Fe₅Si₃ 是一种与成分和温度相关的不稳定相, 随着等温退火的延续会发生分解, 最后将导致 α -Fe(Si) 的晶格常数下降。

2.3 非晶 Fe_{75.5}Si_{13.5}B₉Cu₂ 合金的 TEM 分析

图 7 所示为非晶 Fe_{75.5}Si_{13.5}B₉Cu₂ 的透射电镜像及衍射花样。图 7(a) 所示为非晶 Fe_{75.5}Si_{13.5}B₉Cu₂ 软磁合金在未做热处理时非晶的透射电镜像, 从电子衍射花样中可以看到, 衍射花样是由较宽的晕和漫散环组成, 没有表征结晶态的任何斑点和条纹, 透射电镜像下看不到晶粒边界以及晶粒的析出, 只能看到单一的均匀的非晶相结构, 可确定此时的软磁材料是完全的非晶结构。图 7(b) 所示为非晶 Fe_{75.5}Si_{13.5}B₉Cu₂ 合金在 500 °C

退火 5 min 后的透射电镜照片及衍射花样。从透射

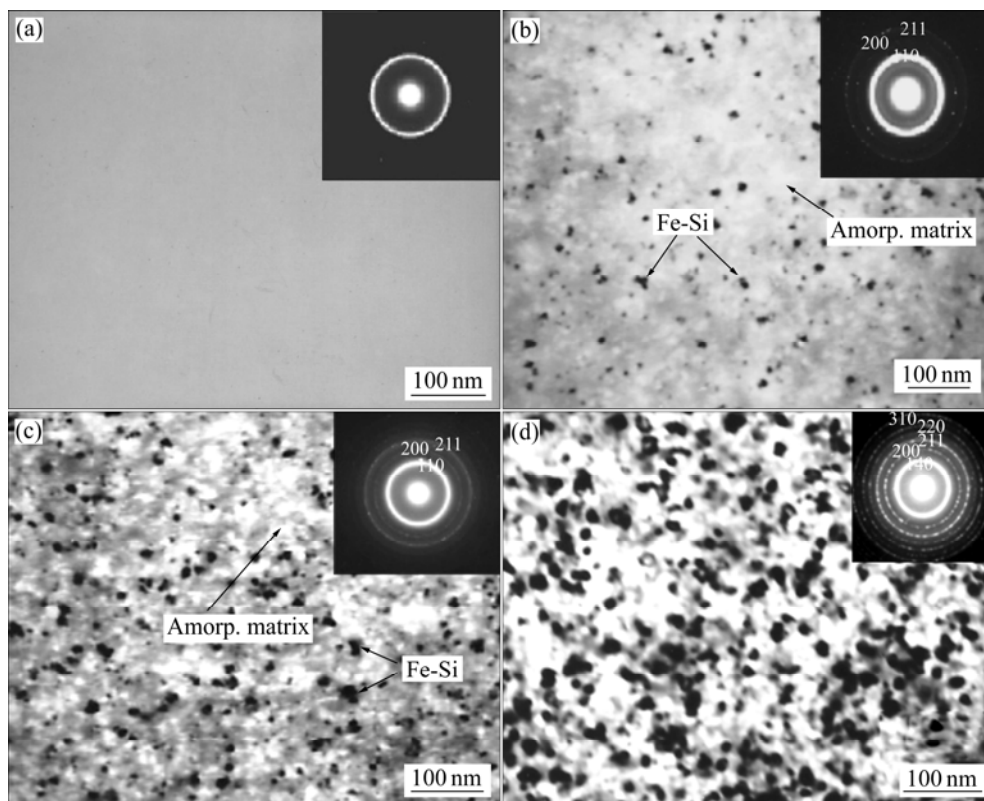


图 7 非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 的透射电镜照片及衍射花样

Fig.7 TEM morphologies and SAED patterns of amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ alloy crystallization: (a) As-quenched; (b) 500 °C, 5 min; (c) 500 °C, 30 min; (c) 500 °C, 60 min

电镜图片中可以清楚地看到, 等温晶化的初期有少量 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶粒从非晶中析出, 且此时的晶粒较小, 平均晶粒直径在 5~10 nm 之间, 从衍射图样中可以看到清晰的 (110)、(200) 和 (211) 衍射环, 与 XRD 衍射谱标定中看到的 500 °C 退火后代表 (110)、(200) 和 (211) 晶面的衍射峰正好吻合。在晶化的初期, 形核发生但不充分, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的形核和晶粒长大是由界面控制的^[23]。非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 合金在 500 °C 退火 30 min 后, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶粒析出急剧增多, 弥散均匀的分布于非晶基体。虽然此时的晶粒尺寸很小, 但是晶化分数明显还不够。500 °C 退火 60 min 后, 晶粒大小大约为 20 nm 与 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ^[13] 得到最佳的软磁性能的 10 nm 相比, 晶粒尺寸略有增大, 这是因为添加的 Nb 在 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 中降低了 Cu 的溶解度, 晶化初期形成的 Cu 原子簇尺寸小于不含 Nb 的 Fe-Si-B-Cu 合金的缘故^[13]。通过上述观察结果, 根据磁弹各向异性 K_σ :

$$K_\sigma = -3/2\lambda_s\sigma \quad (8)$$

式中 λ_s 为饱和磁致伸缩系数; σ 为由于磁弹耦合而存在的机械应力。在 Fe-Si-B 系合金中, 饱和磁致伸缩系

数可以表示为

$$\lambda_s = V_{\text{cr}}\lambda_s^{\text{Fe-Si}} + (1 - \varphi_{\text{cr}})\lambda_s^{\text{am}} \quad (9)$$

式中 φ_{cr} 为 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相的体积分数; $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶粒的饱和磁致伸缩系数 $\lambda_s^{\text{Fe-Si}}$ 为负值 (-6×10^{-6}), 而残余的非晶相基体的饱和磁致伸缩系数 λ_s^{am} 为正值 (25×10^{-6})。由式 (9) 可知, 要使得合金的饱和磁致伸缩系数为零, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的体积分数要足够大, 约为 70%~75%^[15]。所以 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 合金在 500 °C 退火 60 min 后, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的体积分数接近于 70%, 因此, 可以获得较佳的软磁性能。

3 结论

1) 非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 的晶化过程是两个放热过程, 表观晶化激活能 E_a 分别为 369.177 和 430.162 kJ/mol。

2) 非晶 $\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_2$ 晶化时, 发生 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相的

形核长大以及 Fe_3B 和 Fe_2B 相的析出。

3) 在 500 °C 随退火时间的延长, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的纳米晶粒析出增多, 并呈长大趋势。

4) $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相的晶格常数随退火温度的升高, 呈先增大后减小的趋势, 但随着退火时间的延长, 该晶格常数呈增大的趋势。

REFERENCES

- [1] MCHENRY M E, LAUGHLIN D E. Nano-scale materials development for future magnetic application[J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 223–238.
- [2] PEKALA M, JACHIMOWICZ M, FADEEVA V I, MATYJA H, GRABIAS A. Magnetic and structural studies of ball milled $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ [J]. *J Non-Cryst Solid*, 2001, 287: 380–384.
- [3] CREMASCHI V, AVRAM I, PEREZ T, SIRKIN H. Electrochemical studies of amorphous, nanocrystallization, and crystalline FeSiB based alloys[J]. *Scripta Mater*, 2002, 46: 95–100.
- [4] CHIRIAC H, MARINESCU C S. New position sensor based on ultraacoustic standing waves in FeSiB amorphous wires[J]. *Sens Actuators A*, 2000, 81: 174–175.
- [5] YU Jin-qiang, ZHOU Yong, CAI Bing-chu, XU Dong. Giant magneto-impedance effect in amorphous magnetostrictive FeSiB thin films[J]. *J Magn Magn Mater*, 2000, 213: 32–36.
- [6] NUDES E, PEREIRA R D, FREITAS J C C, PASSAMANI E C, LARICA C, FERNANDES A R, SANCHEZ F H. Thermo stability and magnetic properties of FeSiB amorphous alloy[J]. *J Mater Sci Lett*, 2006, 41: 1649–1651.
- [7] RHO I C, YOON C S, KIM C K, BYUN T Y, HONG K S. Microstructure and crystallization Kinetics of amorphous metallic alloy: $\text{Fe}_{54}\text{Co}_{26}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ [J]. *J Non-Cryst Solid*, 2003, 316: 289–295.
- [8] CHRISSAFIS K, MARAGAKIS M I, EFTHIMIADIS K G, POLYCHRONIADIS E K. Detailed study of the crystallization behavior of the metallic glass $\text{Fe}_{75}\text{Si}_9\text{B}_{16}$ [J]. *J Alloys Compd*, 2005, 386: 165–173.
- [9] 陆伟, 严彪, 李志国, 黄文昱. 非晶 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{14}$ 合金晶化动力学的非等温方法研究[J]. *同济大学学报*, 2005, 33(4): 498–501.
LU Wei, YAN Biao, LI Zhi-guo, HUANG Wen-hai. Non-isothermal study of crystallization kinetics of $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{14}$ amorphous alloys[J]. *J Tongji Univ*, 2005, 33(4): 498–501.
- [10] EFTHIMIADIS K G, POLYCHRONIADIS E K, CHADJIVASILIOU S C, TSOUKALAS I A. Influence of Cu admixtures on the crystallization of amorphous $\text{Fe}_{75}\text{Si}_9\text{B}_{16}$ [J]. *Mater Res Bull*, 2000, 35: 937–944.
- [11] ATALAY F, ATALAY S. Influence of hydrogen charging on magnetic and magnetoimpedance properties of FeSiB and CoFeSiB amorphous wires[J]. *J Alloy Compd*, 2005, 396: 69–73.
- [12] KULIK T. Nanocrystallization of metallic glasses[J]. *J Non-Cryst Solid*, 2001, 287: 145–161.
- [13] YOSHIKAWA Y, OGUMA S, YAMAUCHI K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure[J]. *J Appl Phys*, 1988, 64(10): 6044–6046.
- [14] HERZER G. Soft magnetic nanocrystalline materials[J]. *J Magn Magn Mater*, 1996, 157/158: 133–136.
- [15] HONO K, PING D H, OHNUMA M AND ONODERA H. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous alloy[J]. *Acta Mater*, 1999, 47: 997–1006.
- [16] 曾桂仪, 巴启先, 周广智. 退火温度对 $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 软磁合金微结构的影响[J]. *金属学报*, 1999, 35(11): 1178–1182.
ZENG Gui-yi, BA Qi-xian, ZHOU Guang-zhi. Effects of annealing temperature on microstructure of $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{V}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ soft magnetic alloy prepared by melt-spinning[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(11): 1178–1182.
- [17] 唐人剑, 严彪, 陆伟. 非晶态 Finemet 合金的纳米晶化动力学研究[J]. *同济大学学报*, 2007, 35(1): 88–92.
TANG Ren-Jian, YAN Biao, LU Wei. A Study of nanocrystallization kinetics of amorphous Finemet alloy[J]. *J Tongji Univ*, 2007, 35(1): 88–92.
- [18] RAVAL K G, KIRIT N L, PRATAP A, AWASTHI A M, BHARDWAJ S. Crystallization kinetics of a multicomponent Fe-based amorphous alloy using modulated differential scanning calorimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 425: 47–57.
- [19] ZHANG Y R, RAMANUJAN R V. Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe-Si-B based magnetic alloys[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 505: 97–102.
- [20] 陈文智. 超微晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 晶化的X射线研究[J]. *金属功能材料*, 1996, 3: 90–93.
CHEN Wen-zhi. X-ray study of ultra-fine grain $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ crystallization[J]. *Metallic Func Mater*, 1996, 3: 90–93.
- [21] DOS SANTOS D S, DOS SANTOS D R. Crystallization kinetics of Fe-B-Si metallic glasses[J]. *J Non-Cry Solid*, 2002, 304: 56–63.
- [22] USTINOVSHIKOV Y, SAPEGINA I. Morphology of ordering Fe-Si alloys[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39: 1007–1016.
- [23] ZHANG Y R, RAMANUJAN R V. A study of the crystallization behavior of an amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 416: 161–168.
- [24] LU Wei, YANG Lei, YAN Biao, HUANG Wen-hai. Nanocrystallization kinetics of amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2006, 420: 186–192.

(编辑 陈爱华)