

## 纳米晶 Fe-N-B 软磁条带的制备

邵忠智<sup>1</sup>, 刘文胜<sup>1</sup>, 唐建成<sup>2</sup>, 马运柱<sup>1</sup>, 周科朝<sup>1</sup>, 黄伯云<sup>1</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031)

**摘要:** 对非晶 Fe<sub>92</sub>B<sub>8</sub> 条带进行氮化、均匀化、水淬和时效处理, 得到  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相分布于非晶基体上的纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带。采用化学分析测试纳米晶条带中的氮含量, 用 X 射线衍射(XRD)对相结构进行分析。结果表明: 制备的纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带中  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相的平均晶粒尺寸和体积分数分别为 18 nm 和 54%; 纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带的电阻率、饱和磁致伸缩率、饱和磁化强度、矫顽力、初始磁导率和弛豫频率分别为 246  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $2.52 \times 10^{-6}$ 、2.35T、11.4 A/m、 $9.1 \times 10^4$  和  $4.1 \times 10^4$  Hz, 表明纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带是一种性能优良的软磁材料。  
**关键词:** 磁性材料; Fe 基磁性材料; Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带; 纳米材料;  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相; 显微组织

中图分类号: TG132<sup>+71</sup>

文献标志码: A

## Preparation of nanocrystalline Fe-N-B soft magnetic ribbon

TAI Zhong-zhi<sup>1</sup>, LIU Wen-sheng<sup>1</sup>, TANG Jian-cheng<sup>2</sup>, MA Yun-zhu<sup>1</sup>, ZHOU Ke-chao<sup>1</sup>, HUANG Bai-yun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> nanocrystalline ribbon with  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase embedded in an amorphous matrix was prepared with subsequent nitriding, annealing, quenching and tempering Fe<sub>92</sub>B<sub>8</sub> amorphous ribbon. The nitrogen contents of nanocrystalline ribbon were tested by chemistry analysis, and the phase compositions were measured by XRD. The results show that the average grain size and the volume fraction of the  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase are 18 nm and 54%, respectively. The prepared sample exhibits an electrical resistivity of 246  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , a saturation magnetostriction of  $2.52 \times 10^{-6}$ , a saturation magnetization of 2.35T, a coercive force of 11.4 A/m, an initial permeability of  $9.1 \times 10^4$  and a relaxation frequency of  $4.1 \times 10^4$ Hz. The good soft magnetic properties show that the nanocrystalline ribbon with  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> nanocrystallites embedded in amorphous matrix is a good candidate for soft magnetic materials.

**Key words:** magnetic material; Fe-based magnetic material; Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> ribbon; nanomaterial;  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase; microstructures

铁基纳米晶软磁材料具有较高饱和磁化强度和初始磁导率, 成为目前最为热门的软磁材料之一<sup>[1-2]</sup>。纳米晶软磁材料的显微组织由铁基非晶基体和分布于非晶基体中的纳米磁性颗粒组成。目前, 研究最多的铁基纳米晶软磁材料包括 Finemet (Fe-Si-B-Nb-Cu) 合金、Nanoperm(Fe-Zr-B-Cu) 合金和 Hitperm((Fe, Co)-Zr-B-Cu) 合金, 在这些合金中, 分布于非晶基体

中的纳米磁性颗粒分别为  $\alpha$ -Fe(Si)、 $\alpha$ -Fe 和  $\alpha$ -Fe(Co) 颗粒<sup>[3-5]</sup>。提高饱和磁化强度和电阻率是改善铁基纳米晶材料软磁性能最有效的方法<sup>[6-9]</sup>。

$\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 因具有高达 2.83T 的饱和磁化强度而引起广泛的关注<sup>[10]</sup>。 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 的制备过程包括氮化、马氏体相变和有序化转变 3 个步骤<sup>[11-13]</sup>。氮化是  $\alpha$ -Fe 在氮化气氛中渗氮和均匀化的过程, 其目的是得到满

足  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  成分要求的合金。马氏体相变是满足  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  成分要求的合金快淬得到  $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$  马氏体的过程。有序化转变是  $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$  马氏体在适当温度时效得到  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  的过程。通过控制  $\alpha\text{-Fe}$  氮化、马氏体相变和有序化转变过程制备出含  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  的薄膜和块体材料以提高材料的软磁性能已得到广泛关注<sup>[14-22]</sup>。目前, 尽管还没有  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  应用于纳米晶软磁条带的研究报道, 但  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  的高饱和磁化强度和因其间隙相的晶体结构所产生的高电阻率使  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  在铁基纳米晶软磁条带中具有广泛的应用前景。

本文作者利用  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  非晶条带的氮化、马氏体相变和有序化转变, 以制备  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  纳米颗粒分布于非晶基体上的纳米晶软磁条带, 并对其磁性能进行测试。

## 1 实验

采用单辊快淬的方法制备  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  非晶条带, 其厚度约为  $20\ \mu\text{m}$ , 宽度约为  $10\ \text{mm}$ 。利用 DSC 测得其晶化温度为  $537\ ^\circ\text{C}$ 。非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带的氮化是在  $\text{NH}_3$  (体积分数为 92%) 与  $\text{H}_2$  (体积分数为 8%) 的混合气体中进行, 氮化温度为  $580$ 、 $600$  和  $620\ ^\circ\text{C}$ , 氮化时间为  $30\sim 90\ \text{min}$ 。均匀化退火的温度与氮化温度一样, 时间为  $30\ \text{min}$ 。采用水淬的方法将均匀化退火后的试样冷却到室温。随后, 在  $150\ ^\circ\text{C}$  对水淬试样进行时效处理, 时间为  $120\ \text{min}$ 。

利用化学分析的方法测试纳米晶条带的氮含量。利用 X 射线衍射(XRD)的方法对纳米晶条带进行相结

构分析, 采用 Scherrer 公式计算纳米颗粒的晶粒尺寸。在分析试样的 XRD 衍射谱时, 可以将纳米颗粒的衍射峰从非晶基体的衍射峰中分离出来<sup>[23]</sup>。纳米颗粒体积分数的计算公式如下<sup>[23]</sup> :

$$\varphi_c = \frac{I_c}{I_c + KI_{\text{am}}} \quad (1)$$

式中:  $I_c$  和  $I_{\text{am}}$  分别为结晶纳米颗粒和非晶基体衍射峰的积分强度;  $K$  为实验常数, 取 1.05。

利用四探针法测试试样的电阻率, 测试时通过的电流强度为  $5\ \text{mA}$ 。材料的饱和磁致伸缩率  $\lambda_s = 2(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})/3$ , 式中  $\lambda_{\parallel}$  和  $\lambda_{\perp}$  分别为与外加磁场平行和与外加磁场垂直的磁致伸缩率。利用专用设备测试磁致伸缩率, 测试设备的精度为  $10^{-8}$ , 测试试样是直径为  $8\ \text{mm}$  的圆形试样。利用振动样品磁强计(VSM)测定试样的饱和磁化强度和矫顽力, VSM 的激发磁场由 Helmholtz 线圈产生, 测试的矫顽力误差小于  $0.2\ \text{A/m}$ 。利用 HP4284A 阻抗分析仪对试样进行磁谱测量, 测量磁谱时采用的外加交流磁场强度为  $0.2$ 、 $0.4$ 、 $2$  和  $5\ \text{A/m}$ , 测量的频率范围为  $100\ \text{Hz}\sim 1\ \text{MHz}$ 。为了测量试样的磁谱, 将非晶条带绕成内径为  $5\ \text{mm}$ , 外径为  $6.5\ \text{mm}$  的环形样品后进行退火。试样编号、氮化温度、氮化时间、氮含量、相组成和纳米颗粒尺寸列于表 1。

为了分析非晶条带对氮化速率的影响, 测试块体  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  合金  $60\ ^\circ\text{C}$  氮化  $45\ \text{min}$  后的氮含量。为了分析氮化气氛对非晶合金纳米晶化的影响, 测试非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带在氩气中退火  $75\ \text{min}$  所得试样的显微组织。

表 1 纳米晶条带的氮化温度、氮化时间、氮含量、相组成和  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  纳米颗粒的晶粒尺寸

Table 1 Nitriding temperature, nitriding time, nitrogen content, phase component and grain size of  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  nanocrystallites of nanocrystalline ribbons

Sample	Nitriding temperature/ $^\circ\text{C}$	Nitriding time/min	Mole fraction of nitrogen/%	Phase component	Grain size of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2/\text{nm}$
R-AA	580	30	3.1	$\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_4\text{N}$	
R-AB	580	45	5.1	$\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_4\text{N}$	
R-AC	580	90	6.9	$\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_4\text{N}$	
R-BA	600	30	4.3	$\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	
R-BB	600	45	7.4	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	18
R-BC	600	90	10.2	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2+\text{Fe}_4\text{N}$	
R-CA	620	30	4.9	$\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	
R-CB	620	45	8.1	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	31
R-CC	620	90	11.1	$\text{Fe}_{16}\text{N}_2+\text{Fe}_4\text{N}$	

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相的生成

图1所示为试样 R-BB 在水淬后和时效处理后的 XRD 谱。由图 1(a)可见,非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带经氮化、均匀化退火和水淬后得到的试样在  $2\theta$  为  $44.27^\circ$ 、 $64.61^\circ$  和  $81.95^\circ$  处有衍射峰,这与  $\alpha\text{-Fe}$  的衍射峰相似,但衍射角度向小角度方向偏移。氮在  $\alpha\text{-Fe}$  中的固溶度为 0.4%,远小于试样 R-BB 的氮含量(7.4%)。因此,由于氮固溶引起衍射峰偏移表明试样的显微结构中有非均匀晶格畸变存在。试样显微结构中的非均匀晶格畸变有 2 种原因,其一是氮原子固溶于  $\alpha\text{-Fe}$  中产生的,其二是过饱和氮原子存在于四方马氏体相  $\alpha'\text{-Fe}$  中产生的。为了判断试样中衍射峰偏移是由氮原子固溶于  $\alpha\text{-Fe}$  还是由过饱和氮原子存在于四方马氏体相  $\alpha'\text{-Fe}$  中产生的,因此需计算晶格常数。由氮原子固溶于  $\alpha\text{-Fe}$  产生的晶格常数的增加很小,而由过饱和氮原子存在于四方马氏体相  $\alpha'\text{-Fe}$  中引起的晶格常数的增加会随着氮含量的增加而持续增加。由 XRD 谱可以计算出试样的晶格常数为  $2.91\text{\AA}$ ,远大于  $\alpha\text{-Fe}$  的晶格常数( $2.78\text{\AA}$ )。而且氮在  $\alpha\text{-Fe}$  中的固溶度为 0.4%,远小于试样 R-BB 的氮含量(7.4%)。所以,非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带经氮化、均匀化退火和水淬后得到的试样中的相为四方马氏体相  $\alpha'\text{-Fe}$ 。

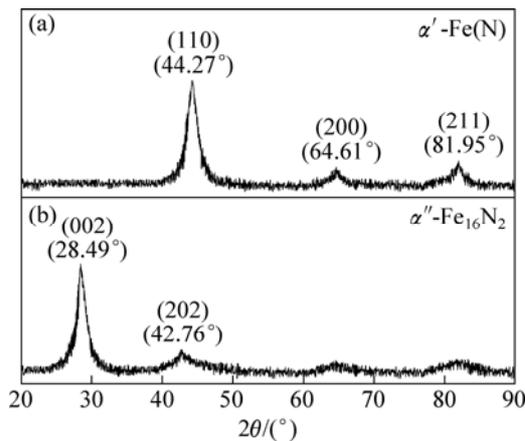


图1 试样 R-BB 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of sample R-BB: (a) As-quenched ribbon; (b) As-tempered ribbon

图 1(b)所示为试样 R-BB 在时效处理后的 XRD 谱。由图 1(b)可看出,衍射峰由铁基非晶基体的衍射峰和分布于非晶基体上的纳米颗粒的衍射峰组成。在

$2\theta$  为  $28.49^\circ$  和  $42.76^\circ$  处的衍射峰分别对应于  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的(002)和(202)晶面,由此可以计算出  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的晶格常数  $a=5.69\text{\AA}$ ,  $c=6.27\text{\AA}$ ,其结果与 KIM 和 TAKAHASHI<sup>[10]</sup>报道的结果相近。 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  的衍射峰有明显的宽化,这与  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  颗粒细小有关。依照(002)衍射峰的半高宽,利用 Scherrer 公式,可以计算出  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  颗粒的尺寸为 18 nm。利用公式(1)可以计算出  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  的体积分数为 54%。块体 Fe-N 马氏体在室温时效就可得到  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相<sup>[11-13]</sup>,而 Fe-N-B 条带中的四方马氏体相  $\alpha'\text{-Fe}$  要在 150 时效才能得到  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相,可见 Fe-N-B 条带中的四方马氏体相  $\alpha'\text{-Fe}$  更稳定,这主要与 Fe-N-B 条带中含有 B 元素有关,即 B 的存在提高  $\alpha'\text{-Fe}$  马氏体的稳定性。

试样的氮含量、相组成和  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  的颗粒尺寸列于表 1。由表 1 可见,在氮化初期,氮含量增加很快,随着氮化时间的延长,氮化速率变慢。这与氮原子在  $\alpha$  相中的扩散速率大于  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相中的扩散速率有关。具有与试样 R-BB 一样初始成分、厚度、氮化温度和氮化时间的试样,氮含量只有 2.4%,远低于试样 R-BB 的氮含量(7.4%)。由此可见,非晶状态可以促进氮原子的扩散,这与非晶样品中含有大量的晶格缺陷有关。

由表 1 也可以看出,当氮化温度为 580 时,试样中没有  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的形成,只有在氮化温度为 600 和 620 时,试样中才有  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的形成。除了氮化温度对  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的形成有关外,氮含量对  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的形成也有很大的影响,只有在含有适当的氮含量时才有  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的形成,氮含量偏低时形成  $\alpha\text{-Fe}$  相和  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相,氮含量偏高时形成  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  和  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  相。尽管试样 R-BC 和 R-CC 中的氮含量与  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的氮含量(11.1%)相近,试样中的结晶相除了有  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相外,还有  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  相形成。试样 R-BB 和 R-CB 中的氮含量小于  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的氮含量,试样中的结晶只有  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 。

为了分析  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相在 Fe-N-B 条带中的形成机制,就必需考虑 Fe-N 相图。依据 Fe-N 相图,在 590 时,有共析反应  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ ;当温度高于 590 时,随着氮含量的增加,分别有  $\alpha + \gamma$ 、 $\gamma$  和  $\gamma + \gamma'$  相区;当温度低于 590 时,只有  $\alpha + \gamma'$  相区。 $\alpha$  相和  $\gamma'$  相在水淬过程中不发生相变。但  $\gamma'$  相在水淬过程中发生马氏体相变  $\gamma' \rightarrow \alpha'$ 。在时效过程中,马氏体相  $\alpha'$  发生有序化转变  $\alpha' \rightarrow \alpha''$ ,生成  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相。由此可以得到所有试样中发生的相变。试样 R-BB 和 R-CB 在水淬时发生马氏体相变  $\gamma' \rightarrow \alpha'$ ,在时效时发生有序化转变  $\alpha' \rightarrow \alpha''$ 。试样 R-AA、R-AB 和 R-AC 在水淬时不发生相变。试样 R-BA 和 R-CA 在水淬和时效时发生的相变为  $\alpha + \gamma$

$\alpha+\alpha'$   $\alpha+\alpha''$ 。试样 R-BC 和 R-CC 在水淬和时效时发生的相变为  $\gamma+\gamma'$   $\alpha'+\gamma'$   $\alpha''+\gamma'$ 。

由表 1 可见,随着氮化温度的升高,纳米颗粒的晶粒尺寸增大。非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带在氩气气氛中退火(退火温度为 600 ,时间为 75 min)得到的  $\alpha$ -Fe 的晶粒尺寸为 34 nm,远大于试样 R-BB 中纳米颗粒的晶粒尺寸。可见,氮元素的添加有利于抑制纳米颗粒的长大。

## 2.2 纳米晶条带的电阻率

非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带和纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的电阻率分别为  $487 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  和  $246 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的电阻率小于非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带的电阻率,但远大于纳米晶软磁材料 Nanoperm、Finemet 和 Hitperm 的电阻率。纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的高电阻率主要是因为纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带是由  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相和非晶基体组成。作为间隙相, $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的电阻率小于非晶基体的,但远大于纳米晶软磁材料 Nanoperm、Finemet 和 Hitperm 中的纳米颗粒  $\alpha$ -Fe、 $\alpha$ -Fe(Si)和  $\alpha$ -Fe(Co)。纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带具有高电阻率对减小其涡流损耗和提高其使用频率具有重要的意义。

## 2.3 纳米晶条带的磁致伸缩率

非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带和纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的磁致伸缩曲线如图 2 所示。

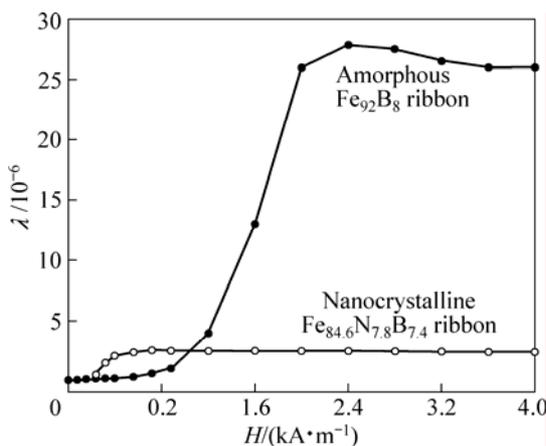


图 2 非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带和纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的磁致伸缩曲线

Fig.2 Magnetostriction curves of amorphous  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  ribbon and nanocrystalline  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  ribbon

对非晶  $\text{Fe}_{92}\text{B}_8$  条带,当外加磁场达到 1.6 kA/m 时,磁致伸缩快速增加,在外加磁场达到 2.4 kA/m 时达到极大值  $27.9 \times 10^{-6}$ ,与文献报道的  $30 \times 10^{-6}$  相近。

对纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带,当外加磁场达到 320 A/m 时,磁致伸缩开始增加,在外加磁场为 720 A/m 时达到极大值  $2.52 \times 10^{-6}$ 。尽管非晶基体具有很大的正磁致伸缩率,但  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的析出会显著降低试样的磁致伸缩率。与纳米晶软磁材料 Nanoperm、Finemet 和 Hitperm 相比,纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带具有很小的磁致伸缩率<sup>[24]</sup>。可以用简单混合率讨论纳米晶软磁材料的磁致伸缩率<sup>[25]</sup>。纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的磁致伸缩率由  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相和非晶基体共同决定。纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的饱和磁致伸缩率  $\lambda_s$  可以表示为<sup>[25]</sup>

$$\lambda_s = \lambda_s^{\text{amor}} \cdot (1 - \varphi_{\alpha''}) + \lambda_s^{\alpha''} \cdot \varphi_{\alpha''} \quad (2)$$

式中: $\varphi_{\alpha''}$ 是  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  纳米颗粒的体积分数; $\lambda_s^{\alpha''}$ 和  $\lambda_s^{\text{amor}}$ 分别为  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相和非晶基体的饱和磁致伸缩率。由式(2)可以推算出  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的饱和磁致伸缩率为  $-19.1 \times 10^{-6}$ 。 $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相具有负的饱和磁致伸缩率,而且其绝对值远大于  $\alpha$ -Fe、 $\alpha$ -Fe(Si)和  $\alpha$ -Fe(Co)饱和磁致伸缩率( $-4.5 \times 10^{-6}$ )的绝对值<sup>[26-27]</sup>。

## 2.4 纳米晶条带的磁化曲线

纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的磁化曲线如图 3 所示。当测量磁场大于 40 A/m 时,试样的饱和磁化强度  $\mu_0 m_s$  变化不大。由图 3 可以看出,纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的饱和磁化强度  $\mu_0 m_s$  为 2.35T,矫顽力  $H_c$  为 11.4 A/m。尽管其饱和磁化强度小于  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  的理论饱和磁化强度,但却远大于 Nanoperm、Finemet 和 Hitperm 纳米晶软磁材料的饱和磁化强度<sup>[25]</sup>。纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带高的饱和磁化强度与其相组成相关,其饱和磁化强度  $\mu_0 m_s$  可表示为<sup>[27]</sup>

$$\mu_0 m_s = \mu_0 m_s^{\text{amor}} (1 - \varphi_{\alpha''}) + \mu_0 m_s^{\alpha''} \cdot \varphi_{\alpha''} \quad (3)$$

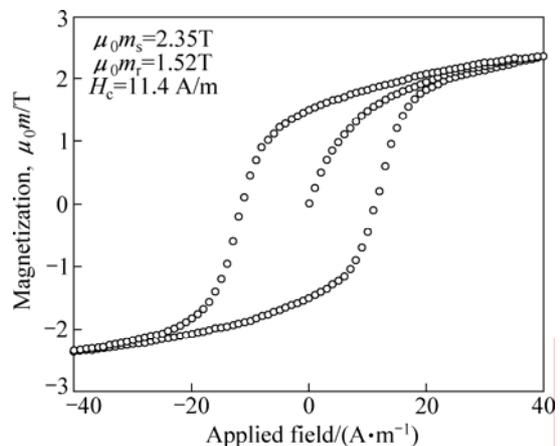


图 3 纳米晶  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  条带的磁化曲线

Fig.3 Magnetization curves of nanocrystalline  $\text{Fe}_{84.6}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  ribbon

式中:  $\varphi_{\alpha''}$  是  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 纳米颗粒的体积分数,  $\mu_0 m_s^{\alpha''}$  和  $\mu_0 m_s^{\text{amor}}$  分别为  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 纳米颗粒和非晶基体的饱和磁化强度。由式(3)可见, 纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带具有比纳米晶软磁材料 Nanoperm、Finemet 和 Hitperm 高的饱和磁化强度是因为纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带中  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 纳米颗粒的理论饱和磁化强度远大于纳米晶软磁材料 Nanoperm、Finemet 和 Hitperm 中的纳米颗粒  $\alpha$ -Fe、 $\alpha$ -Fe(Si)和  $\alpha$ -Fe(Co)的饱和磁化强度。纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带具有低的矫顽力是因为  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 纳米颗粒具有细小的晶粒尺寸。

## 2.5 纳米晶条带的磁谱曲线

纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带的磁谱曲线如图4所示。

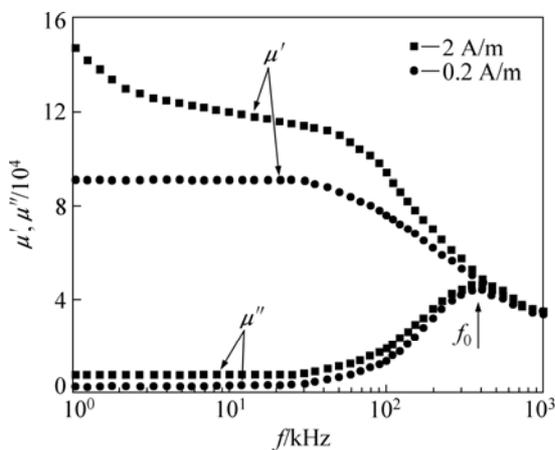


图4 纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带的磁谱

Fig.4 Complex permeability spectra of nanocrystalline Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> ribbon

由图4可见, 纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带的磁谱显示出典型的弛豫型特性。在低频时,  $\mu'$ 基本上保持不变, 频率升高后发生弛豫,  $\mu''$ 峰值对应的频率为弛豫频率。由于测量磁场很小, 因此所测的磁导率值  $\mu'$ 可近似地认为与初始磁导率相等。根据畴壁钉扎模型, 当外加磁场低于钉扎场时, 畴壁被钉扎在缺陷处, 畴壁只随外磁场在其平衡位置附近振动。当频率低时, 这种振动过程是可逆的, 即在低频情况下, 磁导率与频率无关。而当频率增加到一定程度时, 由于畴壁的振动跟不上外磁场的变化, 从而发生弛豫。纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带的初始磁导率和弛豫频率分别为  $9.1 \times 10^4$  和  $4.1 \times 10^4$  Hz。纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带具有较高的初始磁导率主要是由于它具有较高的饱和磁化强度和低的矫顽力。而纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带具有较高的电阻率会降低其在高频使用时所产生的涡流损耗, 从而可以提高其弛豫频率。

## 3 结论

1) 非晶 Fe<sub>92</sub>B<sub>8</sub> 条带经 600 °C 氮化 45 min 和均匀化 30 min 后, 并经水淬和 150 °C 时效 120 min 后得到  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 分布于非晶基体上的纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带,  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 的晶粒尺寸和体积分数分别为 18 nm 和 54%。

2) 纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带的制备是晶化和氮化同时进行, 其相变过程为非晶  $\rightarrow$  非晶 +  $\gamma$  非晶 +  $\alpha'$ -Fe 非晶 +  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>。纳米晶 Fe<sub>84.6</sub>N<sub>7.8</sub>B<sub>7.4</sub> 条带具有优良的软磁性能, 其电阻率、饱和磁致伸缩率、饱和磁化强度、矫顽力、初始磁导率和弛豫频率分别为  $246 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $2.52 \times 10^{-6}$ 、2.35T、11.4 A/m、 $9.1 \times 10^4$  和  $4.1 \times 10^4$  Hz。

## REFERENCES

- [1] MCHENRY M E, WILLARD M A, LAUGHLIN D E. Amorphous and nanocrystalline materials for application as soft magnets[J]. Prog Mater Sci, 1999, 44: 291-433.
- [2] HASEGAWA R. Present status of amorphous soft magnetic alloys[J]. J Magn Magn Mater, 2000, 215/216: 240-245.
- [3] MURACA D, CREMASCHI V, MOYA J, SIRKIN H. Finemet type alloy without Si: structural and magnetic properties[J]. J Magn Magn Mater, 2008, 320: 1639-1644.
- [4] FUJII Y, FUJITA H, SEKI A Y, FUJITA H, SEKI A, DOWLING N E. Magnetic-properties of fine crystalline Fe-P-C-Cu-X alloys[J]. J Appl Phys, 1991, 70: 6241-6243.
- [5] TURGUT Z, HUANG M Q, GALLAGHER K, MAJETICH S A, MCHENRY M E. Magnetic evidence for structural-phase transformations in Fe-Co alloy nanocrystals produced by a carbon arc[J]. J Appl Phys, 1997, 81: 4039-4041.
- [6] 彭 坤, 成奋强, 胡爱平. 双层复合材料的软磁性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1129-1132.  
PENG Kun, CHENG Fen-qiang, HU Ai-ping. Magnetic properties of Fe-based bilayer composite materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1129-1132.
- [7] 唐建成, 吴爱华, 张 萌, 刘文胜. 预退火对纳米晶 Fe<sub>86</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> 合金显微组织和软磁性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1592-1596.  
TANG Jian-cheng, WU Ai-hua, ZHANG Meng, LIU Wen-sheng. Effect of pre-annealing on the microstructures and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>86</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(10): 1592-1596.
- [8] HERZER G. Grain-size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets[J]. IEEE Trans

- Magn, 1990, 26: 1397–1402.
- [9] SUZUKI K, HERZER G, CADOGAN J M. The effect of coherent uniaxial anisotropies on the grain size dependence of coercivity in nanocrystalline soft magnetic alloys[J]. *J Mag Mag Mater*, 1998, 177/181: 949–950.
- [10] KIM T K, TAKAHASHI M. New magnetic material having ultrahigh magnetic moment[J]. *Appl Phys Lett*, 1972, 20: 492–494.
- [11] GAVRILJUK V G, TARASENKO A V, TYSHCHENKO A I. Low temperature ageing of the freshly formed Fe-C and Fe-N martensites[J]. *Scripta Mater*, 2000, 43: 233–238.
- [12] TANG J C, WU A H, PENG K, DU Y W. formation of nanocrystalline Fe-N-B-Cu soft magnetic ribbons[J]. *J Non-Crystalline Solids*, 2004, 337: 276–279.
- [13] VANGENDERN M J, BOTTGER A, CERNIK R J, MITTEMEIJER E J. Early stages of decomposition in iron-carbon and iron-nitrogen martensites-diffraction analysis using synchrotron-radiation[J]. *Metall Trans A*, 1993, 24: 1965–1973.
- [14] KOMURO M., KOZONO Y, HANAZONO M, SUGITA Y. Epitaxial-growth and magnetic-properties of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  films with high saturation magnetic-flux density[J]. *J Appl Phys*, 1990, 67: 5128–5130.
- [15] SUGITA Y, MITSUOKA K, KOMURO M, HOSHIYA H, KOZONO Y, HANAZONO M. Giant magnetic moment and other magnetic properties of epitaxially grown  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  single-crystal films[J]. *J Appl Phys*, 1991, 70: 5977–5982.
- [16] GAO C, DOYLE W D, SHAMSUZZOHA M. Quantitative correlation of phase structure with the magnetic moment in Rf-sputtered Fe-N films[J]. *J Appl Phys*, 1993, 73: 6579–6581.
- [17] GAO C, SHAMSUZZOHA M. The observation of phase-transformation in annealed Rf-sputtered Fe-N films[J]. *J Magn Magn Mater*, 1995, 146: 273–282.
- [18] GAO C, SHAMSUZZOHA M. The effect of annealing on moment density and phase formations in Fe-N films[J]. *IEEE Trans Magn*, 1993, 29: 3046–3048.
- [19] NAKAJIMA K, OKAMOTO S. Large magnetization induced in single crystalline iron films by high-dose nitrogen implantation[J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 92–94.
- [20] NAKAJIMA K, YAMASHITA T, TAKATA M, OKAMOTO S. Mössbauer study on  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  films prepared by ion-implant nitrification of iron films[J]. *J Appl Phys*, 1991, 70: 6033–6035.
- [21] NAKAJIMA K, OKAMOTO S. Nitrogen-implantation-induced transformation of iron to crystalline  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  in epitaxial iron films[J]. *Appl Phys Lett*, 1989, 54: 2536–2538.
- [22] NAKAGAWA S, HAMAGUCHI T, NAOE M. High permeability of iron-nitride films prepared by ion beam deposition using  $\text{NH}_3$ [J]. *J Magn Magn Mater*, 1992, 112: 392–394.
- [23] HUANG S. Structure and structure analysis of amorphous materials[M]. Oxford: Clarendon Press, 1984: 48–56.
- [24] FERNANDEZ-MARTINEZ I, MARTIN-GONZALEZ M S, GONZALEZ-ARRABAL R, ALVAREZ-SANCHEZ R, BRIONES F, COSTA-KRAMER J L. Nitrided FeB amorphous thin films for magneto mechanical systems[J]. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320: 68–75.
- [25] HERZER G. Soft-magnetic nanocrystalline materials[J]. *Script Metall Mater*, 1995, 33: 1741–1756.
- [26] ATMANI H, GROGNET S, TEILLET J. Crystallization-nitriding process of FeSiB and FeSiBCuNb ribbons: influence of additive (Cu, Nb) pair and nitrogen on structure, magnetic and magnetostrictive parameters[J]. *J Non-Crystalline Solids*, 2001, 290: 194–207.
- [27] HERZER G. Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets[J]. *Mater Sci Eng A*, 1991, 133: 1–5.

(编辑 龙怀中)