科学通报
第40卷 第7期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1995年4月

结构缺陷对超微晶软磁合金磁性的影响*

刘 涛 蒲玉写 杨会生 赵钟涛 马如璋
(北京科技大学材料物理系，北京 100083)

关键词 超微晶软磁合金 结构缺陷 正电子湮没

非晶合金以 $Fe_{73.5}Cu\ Nb_3Si_{13.5}B_9$ 为代表，在晶化温度以上退火，可以形成晶粒直径约为10 nm的α Fe-Si晶相及剩余非晶相组成的一种新型双相复合纳米材料(称为Finemet)．这种纳米材料具有极高的初始磁导率(μ_i可达10^5以上)，低的矫顽力(H_c可小于0.32 A/m)和优良的高频磁性[1,2]，目前已为许多磁学和材料工作者所注目．对其具有优良软磁性能的解释一般认为有两个：一是退火以后具有很低的磁致伸缩系数，二是由于晶化后α Fe-Si晶粒十分细小，有效磁晶各向异性被平均化而减小．Herzer把非晶合金的无规各向异性模型[3]运用于此，引入铁磁交换长度L_{ex}概念，认为在随机取向铁磁耦合的纳米晶结构中，晶粒尺寸D远小于L_{ex}，从而得出$H_c \propto D^6$，$\mu_i \propto D^{-6}$的关系式[4]．

Herzer的观点揭示了纳米材料的H_c，μ_i随晶粒尺寸的变化有别于普通多晶材料的规律，但进一步的研究发现，在晶化温度500～600 ℃内晶粒尺寸随退火温度T_a变化并不明显，而λ_s随T_a的变化也趋于平缓[5]，两者的作用并不能解释纳米超微晶在最佳退火温度下的H_c所出现的明显的谷值[6]．本文对不同温度下等时退火的纳米超微晶$Fe_{73.5}Cu\ Nb_3Si_{13.5}B_9$进行了正电子湮没多普勒展宽谱$S$参数的测量，讨论了结构缺陷对磁性能的影响．

1 实验结果和讨论

非晶$Fe_{73.5}Cu\ Nb_3Si_{13.5}B_9$薄带由单辊急冷法制备，带厚35 μm，宽10 mm，在管式炉中高纯氩气保护下在一系列温度下退火，时间均为一小时．在日本理学D/max-RBX射线衍射仪上用CuKα辐射测量各退火温度下样品的X射线衍射谱，如图1所示．475 ℃时在X射线衍射谱中出现了晶态衍射峰，为α Fe-Si固溶体相，600 ℃以后析出Fe_2B，$Fe_{23}B_6$，Cu等晶相．图2是用Sherrer法测量的晶粒度D随退火温度的变化，在500～600 ℃的范围内变化很小，以后α相的平均晶粒尺寸急剧上升．

正电子湮没测量在Canberra公司的高纯锗探头的Doppler展宽谱仪上进行，测量样品采用4片叠合而成，总谱计数达10^6，对测量谱计算S参数．图3给出S参数随各退火温度的变化．

在晶化温度(475 ℃)前，非晶中由于结构弛豫，自由体积不断消失，S参数由制备态的

1994-04-28收稿，1994-09-05收修改稿
* 中国科学院高能物理研究所开放实验室和国家教委高等院校博士学科专项基金资助项目

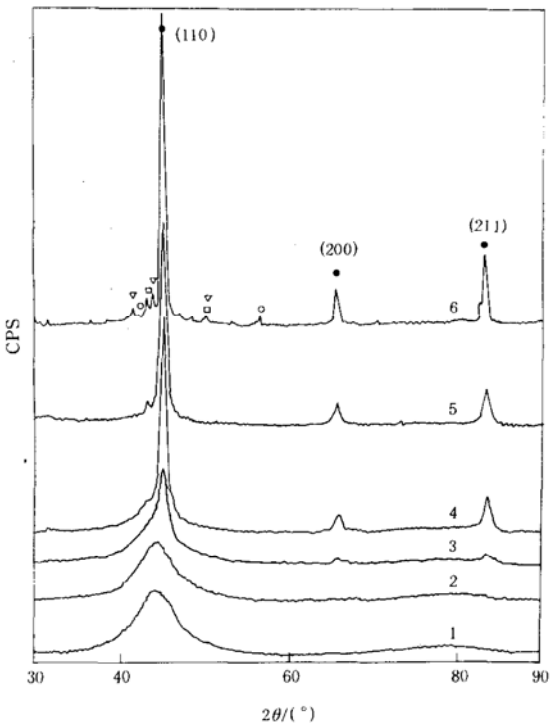

图 1　$Fe_{73.5}CuNb_3Si_{13.5}B_9$ 合金在不同温度下退火 1 h 的 X 射线衍射谱

□表示 Cu, ∇表示 $Fe_{23}B_6$, ○表示 Fe_2B, ●表示 α Fe-Si. 1——20 ℃，2——450 ℃，3——475 ℃，4——500 ℃, 5——600 ℃，6——650 ℃

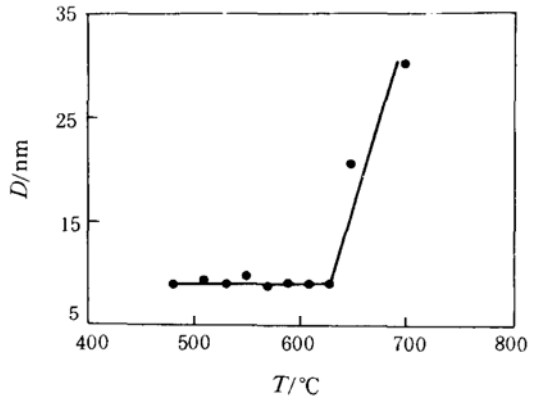

图 2　$Fe_{73.5}CuNb_3Si_{13.5}B_9$ 合金晶化时 α 相晶粒平均尺寸 D 随退火温度的变化

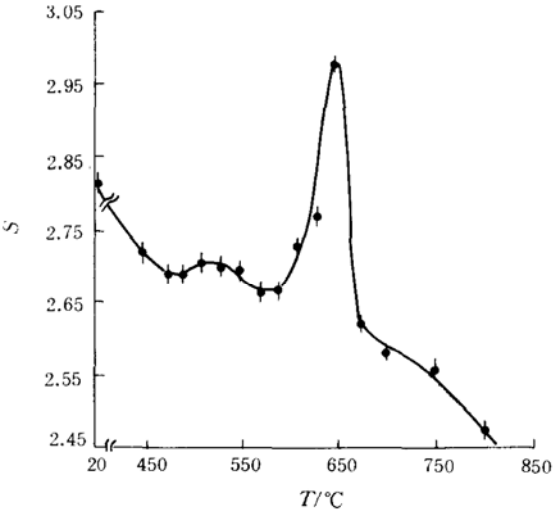

图 3　$Fe_{73.5}CuNb_3Si_{13.5}B_9$ 合金 Doppler 展宽 S 参数随退火温度的变化

2.812 降到晶化前的 2.689. 晶化后，可以看出 S 参数在两处有明显的增加. 一处是在晶化初期，这时 α 相开始析出，并在晶相与基体非晶相间形成内界面，这种内界面是一种相界，相界的出现补偿了由于退火处理而导致的缺陷的减少，使 S 参数略有升高. 另一处 S 的增加发生在 650 ℃ 前后，这时由于 α 相晶粒不断长大开始互相接触而形成不同取向晶粒之间的晶界结构，这种晶界结构显然是一种较之上述相界更为复杂的结构，而且残余非晶中 Fe_2B 等成分开始析出 (见图 1). 同时在晶界上富集的 Nb, B 等原子可能形成较为稳定的原子团[1)]，导致晶界结构的变化，使得晶界结构更为复杂、开放，从而导致了 S 参数的迅速增加，在 650 ℃ 达到最大值，以后由于晶粒迅速长大 (见图 2)，晶界区所占比例减小，S 趋于下降.

由图 3 还可见到，α 相析出的第一阶段 S 变化并不大，仅为 0.6% 左右，在 580 ℃ 时反而略有下降. 根据 Kronmüller[7] 微磁学理论，对于非晶态合金而言，在磁致伸缩非零的合金中，由于结构缺陷造成弹性应力对磁畴壁的钉扎效应是矫顽力的主要贡献. 已经证明造成应力场的准位错偶极子是弹性应力的主要来源，这些偶极子是在熔融金属急冷期间其自由体积凝聚造成的，在退火时不能很好地消除[8]. 同样对于由非晶晶化形成的纳米晶这样一种由晶相和非晶相组成的双相复合材料，由于界面组分占有很大的比例，其形成而引入的结构缺陷必然会

1) 杨会生，北京科学技术大学博士论文，1993, 2

对材料的性能造成很大的影响. 应该指出,由于工艺条件、热历史以及非晶薄带的状态等因素不同,会造成非晶的晶化温度及其对应磁性最佳状态的温度会有所不同,有时可相差几十度以上. 图3在580 ℃附近S参数谷值对应的温度,与文献[6]中相近成分合金磁性的最佳退火温度相一致[1].

对于超微晶在最佳退火温度所获得的优异磁性能,目前不少科技工作者已经认识到仅用磁致伸缩系数λ_s很小或低的有效磁晶各向异性解释是不够的,并相应提出了自己的看法. 何开元等人[9]认为对于双相纳米材料来说,如果两相的磁化强度差,ΔM很大,则在材料内部将出现不利于畴壁移动的杂散磁场而影响软磁性能,因此为了获得最佳磁性,ΔM应很小或为零. 张家骥等人[10]则提出Cu导致的高密度α Fe-Si形核和Nb在残余非晶中的浓度梯度分布可能是导致高的初始磁导率的直接原因. 本文则从微磁学的角度讨论结构缺陷对磁性的影响. 晶化初期,α Fe-Si不断形核并长成纳米尺寸的晶粒,并没有引入太多的结构缺陷. 对纳米晶的高分辨电镜观察表明,在晶化初期纳米晶粒以沉淀相形式镶嵌在非晶基体中,非晶相是基体相,而不是晶界相,晶界与基体之间并不存在由粉末压制而成的纳米固体材料中晶粒间的各种空隙,这种紧密镶嵌结构对于保持纳米材料的优异磁性能是有利的. 同时,S参数在580 ℃附近的下降,也说明在一定条件下,晶相与非晶相可以形成一种结构更趋于致密的亚稳态结构,由此可以解释超微晶在最佳退火温度的最佳磁性行为.

致谢 作者十分感谢中国科学院高能物理研究所郭应焕副研究员、王蕴玉研究员、张天保研究员、彭良强院士在工作中给予的帮助.

参 考 文 献

1 Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. J Appl Phys, 1988, 64: 6 044～6 046

2 Yoshizawa Y, Yamauchi K. Effects of magnetic field annealing on magnetic properties in ultrafine crystalline Fe-Cu-Nb-Si-B. IEEE Trans Magn, 1989, 25: 3 324～3 327

3 Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. IEEE Trans Magn, 1989,25(5): 3 327～3 329

4 Alber R, Becker J J, Chi M C. Random anisotropy in amorphous ferromagnets. J Appl Phys, 1978, 49: 1 653～1 658

5 Sawa T, Yakaashi Y. Magnetic properties of FeCuXSiB alloys composed of ultrafine grain structure. J Appl Phys, 1990, 67: 5 565～5 570

6 Noh T H, Lee M B, Kim H J *et al*. Relationship between crystallization process and magnetic properties of Fe(Cu, Nb)-Si-B amorphous alloys. J Appl Phys, 1990, 67: 5 568～5 570

7 Kronmüller H. Magnetism and microstructure of amorphous alloys. J Appl Phys, 1981, 52: 1 859～1 869

8 王一禾,杨膺善主编. 非晶态合金. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 206～211

9 何开元,白奎昌,智靖等. Fe-Cu-Nb-Si-B超微晶软磁合金优良磁性探源. 全国纳米磁性材料和物理学术讨论会会议文集,山东牟平, 1993, 10, 1～2

10 张家骥,涂国超,李殿英等. 纳米微晶FeCuNbSiB合金高初始磁导率研究,全国纳米磁性材料和物理学术讨论会会议文集,山东牟平, 1993, 10, 3～4

1) 纪 松,北京科学技术大学博士论文,1994, 3