# Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 块体非晶合金的纳米晶化及软磁性能研究\*

胡党平1,唐建成1,徐林炜1,谢 坤2,穆玉慧2

(1 南昌大学材料科学与工程学院,南昌 330031;2 山东科技大学材料科学与工程学院,青岛 266000)

摘要 采用铜模铸造法制备了厚 2mm 的 Fe<sub>14</sub> Al<sub>4</sub> Ga<sub>2</sub> P<sub>12</sub> B<sub>4</sub> Si<sub>4</sub> 块体非晶合金。利用 X 射线衍射(XRD)、差热 分析(DSC)和振动样品磁强计(VSM)研究了其晶化行为和软磁性能。结果表明,非晶合金的玻璃转变温度 T<sub>g</sub> 为 457. 35℃,晶化开始温度 T<sub>x</sub> 为 497. 65℃。合金的过冷液相区宽度  $\Delta T_x$  达到 40. 30℃,表明合金具有较大的玻璃形成 能力。Fe<sub>74</sub> Al<sub>4</sub> Ga<sub>2</sub> P<sub>12</sub> B<sub>4</sub> Si<sub>4</sub> 合金的晶化是二级晶化过程。经 520℃等温退火后析出 α-Fe 相,其晶粒尺寸为 15. 9nm; 而经 550℃等温退火后析出 α-Fe 相及微量的 Al<sub>0.3</sub> Si<sub>0.7</sub> Fe<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub> B 相,其中 α-Fe 相的晶粒尺寸为 17. 4nm。非晶合金 的饱和磁化强度为 108. 816emu/g、矫顽力 H<sub>c</sub> 为 574. 97Oe; 经 520℃等温退火后,纳米晶合金的饱和磁化强度为 106. 875emu/g、矫顽力 H<sub>c</sub> 为 94. 16Oe。退火实验结果表明,纳米晶化对材料的饱和磁化强度没有显著影响,但会显 著降低材料的矫顽力。

关键词 块体非晶合金 纳米晶 晶化行为 软磁性能

# Nanocrystallization and Soft Magnetic Properties of Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> Bulk Metallic Glass

HU Dangping<sup>1</sup>, TANG Jiancheng<sup>1</sup>, XU Linwei<sup>1</sup>, XIE Kun<sup>2</sup>, MU Yuhui<sup>2</sup>

 School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031;2 School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266000)

Abstract  $Fe_{74}$  Al<sub>4</sub> Ga<sub>2</sub> P<sub>12</sub> B<sub>4</sub> Si<sub>4</sub> bulk metallic glass with about 2mm thickness is prepared by copper mold casting method. The crystallization behavior and soft magnetic properties of  $Fe_{74}$  Al<sub>4</sub> Ga<sub>2</sub> P<sub>12</sub> B<sub>4</sub> Si<sub>4</sub> bulk metallic glass are studied by XRD, DSC and VSM. The bulk metallic glass shows a large glass-forming ability with a glass transition temperature  $T_g$  of 457. 35 °C, a crystallization temperature  $T_x$  of 497. 65 °C and a width of supercooled liquid region  $\Delta T_x$  of 40. 30 °C. Annealing at 520 °C for 15min results in the formation of bcc  $\alpha$ -Fe phase with the grain size of 15. 9nm. While annealing at 550 °C for 15min leads to the precipitations of Al<sub>0.3</sub> Si<sub>0.7</sub> Fe<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub> B phases besides of  $\alpha$ -Fe phase with the grain size of 17. 4nm. The bulk metallic glass exhibits a saturation magnetization of 108. 816emu/g and a coercivity of 574. 97Oe. While the alloy annealed at 520 °C for 15min shows a saturation magnetization of 106. 875emu/g and a coercivity of 94. 16Oe. It is shown that the nanocrystallization of Fe<sub>74</sub> Al<sub>4</sub> Ga<sub>2</sub> P<sub>12</sub> B<sub>4</sub> Si<sub>4</sub> bulk metallic glass can reduce its coercivity, though it has no apparent effect on saturation magnetization.

Key words bulk amorphous alloy nanomaterial, nanocrystalline, crystallization behavior, soft magnetic properties

## 0 引言

铁基纳米晶软磁合金是 20 世纪 80 年代末问世的一类 新型软磁材料,它不仅兼备了各种传统软磁材料的优点,如 高饱和磁感应强度、高磁导率和低铁损耗等,而且成本低廉, 满足了各类电子设备向高效节能、微型化、集成化方面发展 的需求,从而引起人们广泛的关注。目前研究的非晶纳米晶 软磁材料主要有 Fe-Si-Nb-B-Cu、Fe-Zr-B-Cu 和 Fe-Co-Nb-B-Cu 等,但是这些材料受到其玻璃形成能力的影响,不易制备 出尺寸较大的块体非晶合金,从而限制了纳米晶软磁材料的 应用。1995年 Inoue A 等<sup>[1,2]</sup>制备出 Fe-Al-Ga-P-B-C 系块体 非晶合金,这类铁基非晶合金不但具有优异的磁性能,而且 还具有较大的玻璃形成能力,可制备出尺寸更大的合金材 料。但是由于通过快冷法制备的非晶材料具有很大的内应 力,反而会降低合金的软磁性能。通过退火处理不仅可以有 效消除合金的内应力,而且还可以获得具有纳米晶结构的材 料,由于其具有超细化的显微组织,从而显示出极佳的软磁 性能<sup>[3-7]</sup>。目前,对块体非晶合金研究最多的是非晶合金的 制备方法及合金元素对非晶形成能力的影响<sup>[8-10]</sup>,而对非晶 的晶化行为及软磁性能缺乏深入的研究。本实验通过铜模

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(50801037);教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0730)

胡党平:男,1983 年生,硕士研究生,主要从事磁性材料的制备与性能的研究 E-mail:hudp1128@yahoo.cn 唐建成:男,1973 年 生,教授,主要从事磁性材料的制备与性能的研究 E-mail:jchtangcn@yahoo.com.cn

铸造法制备了厚 2mm 的 Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 块体非晶合金, 研究了其晶化行为,并探讨了退火处理对其软磁性能的影响。

### 1 实验

选用纯度大于 99.9%的 Fe、Al、Si、Ga 和 Fe-P、Fe-B 金 属块,按名义成分 Fe<sub>74</sub> Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 配制合金,在真空非自 耗电弧炉中熔炼母合金。为了防止成分偏析,合金铸锭反复 重熔了 3~5次,然后在铜模中快速冷却得到宽 4mm、厚 2mm、长 20mm 的合金试样板。利用 XRD 衍射仪对制备的 合金试样进行检测。采用示差扫描量热仪(DSC)进行非晶 合金的热分析试验,在高纯氩气保护下进行升温速率为 10K/min 的热分析,得到玻璃转变温度  $T_s$ 、起始晶化温度  $T_x$ 和晶化峰尖温度  $T_p$ 。根据 DSC 结果确定退火温度,在真空 退火炉上进行等温退火处理,其退火温度分别为 520°C、 550°C,保温时间为 15min。采用 XRD 分析方法对试样进行 物相结构分析。采用 Scherrer 公式,利用  $\alpha$ -Fe 相(110)衍射 峰的半高宽计算体心立方  $\alpha$ -Fe 纳米颗粒的晶粒尺寸。采用 振动样品磁强计(VSM)测定试样的磁滞回线。

# 2 结果与讨论

### 2.1 非晶稳定性及玻璃形成能力

图 1(a)为  $Fe_{74}Al_4Ga_2P_{12}B_4Si_4$  块体合金的 X 衍射谱。从 图 1(a)中可以看出,试样在  $2\theta = 44^{\circ}$ 附近出现了一漫散的衍 射峰而没有出现尖锐的晶化峰,表明试样为完全非晶态合 金。



图 1 非晶试样(a)和经 520℃(b)、550℃(c)等温退火后 试样的 XRD 衍射谱图

# Fig. 1 XRD Patterns of amorphous sample(a) and annealed samples at 520°C (b) and 550°C (c)

图 2 为非晶合金在 10<sup>°</sup>C/min 加热速度下的 DSC 曲线。 由图 2 可以得出,非晶的玻璃转变温度  $T_g$  为 457.35<sup>°</sup>C,晶化 起始温度  $T_x$  为 497.65<sup>°</sup>C,第一晶化峰值温度  $T_{p1}$  为 509.17<sup>°</sup>C, 第二晶化峰值温度  $T_{p2}$ 为 546.96<sup>°</sup>C。利用过冷液相区计算公 式  $\Delta T_x = T_x - T_g$ ,算出  $\Delta T_x$  为 40.30<sup>°</sup>C。这比文献[11]报道 的玻璃转变温度( $T_g$ =453.2<sup>°</sup>C)和过冷液相区( $\Delta T_x$ =31.6<sup>°</sup>C) 都要大,表明 Fe<sub>74</sub> Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 块体非晶合金具有良好的 热稳定性和较强的玻璃形成能力。主要原因是 Fe<sub>74</sub> Al<sub>4</sub>- Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 合金体系中各成分的结构尺寸差大,可使非晶合 金具有更紧密的堆垛结构,并使液/固界面能增大,从而抑制 晶相形核;紧密的堆垛结构使原子在过冷液相区的扩散更加 困难,从而抑制了晶态相的长大,最终提高了体系的热稳定 性和非晶形成能力。



图 2 Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 块体非晶合金的 DSC 曲线 Fig. 2 DSC curves of Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> bulk amorphous alloys

#### 2.2 非晶纳米晶化

由图 2 可计算出第 1 次晶化放热峰宽度  $\Delta T_{p1}$ 为 44. 34 C, 第 2 次晶化放热峰宽度  $\Delta T_{p2}$ 为 21. 47 C,  $\Delta T_{p2} \ll \Delta T_{p1}$ 表明第 2 次晶化的时间远远短于第 1 次,即晶粒的形核与长大所需 的时间变短,晶粒长大越明显。合金的 DSC 曲线有 2 个放热 峰。第一个放热峰较弱且温度较低,对应于非晶相转变为  $\alpha$ -Fe(Si)相的放热峰;第二个峰温度较高,放热强度比第一个 峰高,对应于剩余非晶相转变为化合物的放热峰。以上分析 表明非晶合金的晶化过程分 2 个阶段进行,从而确定退火温 度为 520 C和 550 C。

图 1(b)、图 1(c)为  $Fe_{74}Al_4Ga_2P_{12}B_4Si_4$  块体非晶合金分 别在 520℃和 550℃退火后的 X 衍射谱。从图 1(b)和(c)中 可以看出,  $Fe_{74}Al_4Ga_2P_{12}B_4Si_4$  块体非晶合金经不同退火温 度处理后得到不同的显微组织。经物相分析可知,结晶出的  $\alpha$ -Fe 相的半高峰会出现宽化现象,这主要是晶粒细化的影 响。非晶合金在 520℃等温退火 15min 后发生一次晶化,结 晶出体心立方的  $\alpha$ -Fe 相,依据 Scherrer 公式计算出  $\alpha$ -Fe 相 的晶粒尺寸为 15.9nm。而试样在 550℃退火 15min 后发生 二次晶化,结晶出体心立方的  $\alpha$ -Fe 相、少量的  $Al_{0.3}Si_{0.7}Fe_3$ 和  $Fe_3B$  相,其中  $\alpha$ -Fe 相的晶粒尺寸为 17.4nm。

由于  $Fe_{74}Al_4Ga_2P_{12}B_4Si_4$  块体非晶合金在晶化初期 Si 易 溶于  $\alpha$ -Fe 中,所以 Si 大量以  $\alpha$ -Fe(Si)固溶体的形式析出,而 B,P,Al 等元素难溶于其中,会向未晶化的非晶区域扩散。 而在晶化后期 Fe,B,Si 的原子尺寸差以及负电性差值比较 大,所以会有  $Al_{0.3}Si_{0.7}Fe_3$  和  $Fe_3B$  形式的化合物析出。但 Ga 与 Fe 的电负性差很大,与之有很强的作用力,不易形成 富 Ga 区,因此在试验中并没有检测到含 Ga 的化合物。

### 2.3 软磁特性

图 3 是 Fe<sub>74</sub> Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 块体非晶合金及其经 520℃ 退火后的磁滞回线。从图 3 中可以看出,合金的磁滞回线形

状表现出典型的铁磁学特征,在低磁场强度区,磁化强度随 磁场强度的增加而急速增加,在高磁场强度区,磁化强度随 磁场强度的增加而逐渐饱和。由图 3 可知,非晶合金的饱和 磁化强度和矫顽力分别为 108. 816emu/g、574. 97Oe,而经过 520 C 退火后,合金的饱和磁化强度和矫顽力分别为106. 875 emu/g、94. 16Oe。经等温退火后合金的矫顽力明显降低,原 因是矫顽力 H<sub>c</sub>属于结构灵敏量,很大程度上决定于掺杂、晶 粒取向、晶粒尺寸等结构因素以及厚度、表面粗糙度、温度、 辐射和应力等"外部"因素<sup>[12]</sup>。就磁性机理而言,软磁材料的 反磁化过程主要是通过畴壁位移实现的,矫顽力主要取决于 晶粒尺寸及其分布情况等因素。非晶合金经退火后,应力得 到充分释放,有效地消除了应力感生磁各向异性,析出的 α Fe 相钉扎了畴壁,阻碍了畴壁的运动。非晶合金在退火过程 中除表现为微观上内应力的释放和缺陷的消除外,还表现为 原子的扩散和迁移,正是这种原子相对位置的变化使磁性原



子的交换作用增强,导致合金在适当温度退火将大幅度提高

# 图 3 块体非晶合金和经 520℃ 退火试样的磁滞回线 Fig. 3 Hysteresis *I*-H loops of amorphous sample and annealed sample at 520℃

# 3 结论

采用铜模铸造法制备了厚 2mm 的 Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 块体非晶合金。利用 X 射线衍射(XRD)、差热分析(DSC)和 振动样品磁强计(VSM)研究了其晶化行为及软磁性能。非 晶合金的玻璃转变温度  $T_g$  为 457. 35℃,晶化开始温度  $T_x$  为 497. 65℃,过冷液相区宽度  $\Delta T_x$  达到 40. 30℃,表明该非晶 合金具有良好的热稳定性和较强的玻璃形成能力。主要原 因是,合金各元素间存在大于 12%的原子半径差和较大的电 负性差,Fe-B 和 Si-B 原子对间均具有较大的负混合热,以及 Al-B 和 Al-P 原子对强烈的吸引作用,这些因素均有助于形 成紧密原子堆垛,使原子扩散困难,抑制结晶形核。Fe<sub>74</sub>-Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 合金的晶化是二级晶化过程。经 520℃等温 退火后析出  $\alpha$ -Fe 相,晶粒尺寸为 15. 9nm;而经 550℃等温退 火后析出  $\alpha$ -Fe 相,<sub>0</sub>量的 Al<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>Fe<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>B 相, $\alpha$ -Fe 相的 晶粒尺寸为 17. 4nm。Fe<sub>74</sub> Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 块体非晶合金的 饱和磁化强度为 108. 816emu/g、矫顽力 H<sub>c</sub> 为 574. 97Oe;经 520℃等温退火后合金的饱和磁化强度为 106. 875emu/g,矫 顽力 H<sub>c</sub>为 94. 16Oe。纳米晶化对饱和磁化强度没有显著影 响,但会显著降低矫顽力。

### 参考文献

- 1 Inoue A, Gook Y S. Fe-base ferromagnetic glassy alloys with wide spercooled liquid region[J]. Mater Trans JIM, 1995,36:1180
- 2 Inoue A, Shinohara Y, Gook J S. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting[J]. Mater Trans JIM, 1995, 36:1427
- 3 Mchenry M E, Willard M A, Lau Ghlin D E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets [J]. Progress Mater Sci, 1999, 44:291
- 4 Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure[J]. J Appl Phys, 1988, 64(10):6044
- 5 Kojima A, Horikiri H, Kamamura Y, et al. Production of nanocrystalline bcc Fe-Nb-B bulk alloys by warm extrusion and their magnetic properties[J]. Mater Sci Eng A, 1994, 179-180;511
- 6 Willard M A, Lau Ghlin D E, Mchenry M E, et al. Structure and magnetic properties of (Fe<sub>0.5</sub> Co<sub>0.5</sub>)<sub>88</sub> Zr<sub>7</sub>B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> nanocrystalline alloys[J]. J Appl Phys, 1998, 84(12):6773
- 7 Tang Jiancheng(唐建成), Wu Aihua(吴爱华), Zhang Meng (张萌), et al. Effect of pre-annealing on microstructures and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>86</sub> Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> alloy(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]. Chinese J Nonferrous Metals(中国有色金属 学报),2007,17(10):1592
- 8 Li Guihua, Bian Xiufang, Song Kaikai, et al. Effect of Si addition on glass forming ability and thermal stability of Al-Fe-La alloys[J]. J Alloys Compd,2009,471:L47
- 9 Jin Man Park, Joon Sik Park, Jong Hyun Na, et al. Effect of Y addition on thermal stability and the glassforming ability in Fe-Nb-B-Si bulk glassy alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2006,435-436:425
- 10 Liu Xuan, Ding Yanhong, et al. Effect of niobium on glassformation ability and soft magnetic properties of Gd-doping glassy alloys[J]. J Rare Earths, 2008, 26:89
- 11 Fu Mingxi(傅明喜), Zhou Hongjun(周宏军), Zhao Jiang (赵江). Preparation and crystallization of Fe<sub>73</sub> Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>-B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>M<sub>1</sub> amorphous alloys (Fe<sub>73</sub> Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>M<sub>1</sub> 非晶的 制备与晶化研究)[J]. Trans Mater Heat Treatment (材料 热处理学报),2008,29(1):9
- 12 Jiles D C. Recent andvances and future direction magnetic materials[J]. Acta Mater, 2003, 51:5907

(责任编辑 黄红稷)