

文章编号: 0529-6579 (2000) 02-0028-04

晶化和退火对 FeSiB 合金居里温度的影响^{*}

胡西多, 王华生, 林德明, 林光明, 林苗华

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要: 在热重分析系统上进行磁热重分析 (MTGA), 测量非晶 FeSiB 合金升温过程的比饱和磁化强度 (σ) 随温度变化 $\sigma-t$ 曲线及 $(d\sigma/dt)-t$ 曲线, 它比 DSC 分析能更加明显的区分晶化过程的各个阶段. 结果表明, 样品升温过程经历了 6 个阶段的变化; 并且发现, 在晶化温度 t_c 以下约 150 °C 温区内等温退火的样品, 居里温度 t_c 随退火温度 t_a 增大而升高, 在 430 °C 附近, t_c 上升出现拐点, $(d\sigma/dt)-t$ 曲线的极小温度峰温 t_m (它反映从铁磁性向顺磁性转变最大速率的温度) 随 t_a 的变化与 t_c 相似.

关键词: 磁热重分析 (MTGA); 晶化过程; 居里温度

中图分类号: O551.1; O482.6 **文献标识码:** A

最近, 报导了有关磁热重分析 (MTGA) 技术的理论和应用, 阐明它对研究材料的磁相变是一种既简单又十分有用的热分析技术, 并且用于研究 FeCuNbSiB, FeCuNbCoSiB 非晶合金的纳米晶化过程^[1~3]. 由于 Fe₇₉Si₅B₁₆ (Metglas 2605s-3) 非晶合金有较好的非晶形成能力和热稳定性, 具有高 B_s 值、低铁损、高电阻率等优点, 是信号变换器, 电流变换器, 开关电源的良好材料, 具有良好的应用前景. 近年来已有不少研究^[4~6]. 本文应用 MTGA 技术研究 Fe₇₉Si₅B₁₆ 非晶合金的升温晶化过程和磁特性变化. 研究在经等温退火后, 样品的退火温度 t_a 对居里温度 t_c 和从铁磁性向顺磁性转变速率最大的温度 t_m 的影响.

1 实验及其结果

用液态金属快淬技术的外园离心法, 制备 Fe₇₉Si₅B₁₆ 非晶态合金, 经 X 光衍射证实样品为非晶态. 测量淬态样品的 DSC 曲线, 在 TG 装置上, 用 MTGA 技术测量淬态和经 360, 385, 405, 410, 430, 450, 465, 480, 500 °C (在 Ar 气保护下) 等温退火 0.5 h 样品的 ($\sigma-t$ 和 $(d\sigma/dt)-t$ 曲线; 并用 MTGA 分析法测定退火样品的 t_c 和 t_m , 研究 t_c 和 t_m 随 t_a 变化规律; 用伏安法测量退火样品的 B_s 和 μ_m .

1.1 淬态 Fe₇₉Si₅B₁₆ 样品的 DSC 曲线

图 1 是升温速率为 10 °C/min 的 DSC 曲线. 曲线显示 Fe₇₉Si₅B₁₆ 样品在加热过程有 2 个

^{*} 基金项目: 广东省重点攻关基金资助项目

收稿日期: 1999-07-08 作者简介: 胡西多 (1966~), 男, 博士生.

明显的放热峰, 它表示晶化过程出现 2 个阶段: 第 1 峰峰温 516 °C, 温区为 500 ~ 529 °C (图 1, 曲线 abc), 样品在非晶基体析出 α -Fe (Si), 第 2 峰峰温 539 °C, 温区为 529 ~ 556 °C (曲线 cde), 样品通过成核长大机制迅速大量生成铁磁性的 α -Fe (Si) 晶体, 存在 $\text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \text{Fe}(\alpha) + \text{Fe}_2\text{B}$ 共析转变^[4], 2 个晶化峰的热焓分别为 11.4 J/g 和 49.4 J/g, 2 个放热峰虽然与 $\sigma - t$ 和 $(d\sigma/dt) - t$ 过程相对应, 但特征温度略有差异。

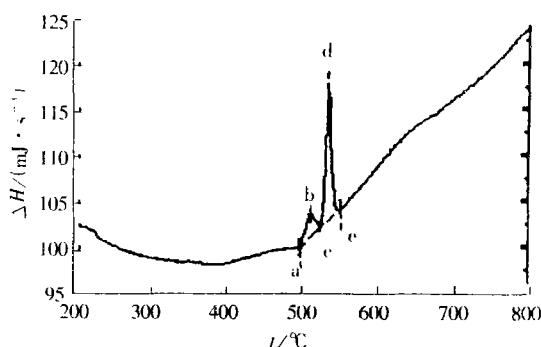


图 1 FeSiB 样品的 DSC 曲线 (升温速率 10 °C/min)

Fig.1 The DSC curve of FeSiB sample

1.2 用 MTGA 技术研究淬态 $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{15}\text{B}_{16}$ 非晶合金的升温过程的变化

图 2 是用 MTGA 技术测量得到的淬态样品的 $\sigma - t$ 和 $(d\sigma/dt) - t$ 曲线, 从图可见, 样品升温过程经历了 6 个阶段的变化。

I ($\sigma - t$ 曲线 (1) 的 ABC 段) 样品从铁磁性非晶变成顺磁性非晶, 由曲线 ABC 与线段 CDE 的交点测得样品的居里温度 $t_c = 413$ °C, 由 $(d\sigma/dt) - t$ 曲线 (2) 的极小值测定 $t_m = 407$ °C, 它反映从铁磁性向顺磁性转变速率最大的温度, 根据文献 [1 ~ 3], t_m 与金属自由电子气理论的 Fermi-Dirac 统计的 Fermi 能 $\varepsilon_f = k t_f$ 的 Fermi 的温度 t_f 相对应。

II (曲线 1 的 CDE 段) 样品在晶化前为顺磁非晶态, 顺磁居里温度 $t_p = 421$ °C (曲线 1 点 D 的温度)。

III (曲线 1 的 EFG 段) 温区 506 ~ 539 °C, 在非晶基体析出 α -Fe (Si), 对应于 DSC 曲线的第 1 峰。

IV (曲线 1 的 GH 段) 温区 539 ~ 564 °C, 样品通过成核长大机制迅速生成铁磁性的 α -Fe (Si) 晶体, 曲线 2 有极大峰, 在 555 °C 附近磁矩有序排列有最大值, 峰温在 555 °C 附近, 磁性接近最强, 随着温度的增大, 磁矩无序排列增大, $\sigma - t$ 曲线随 t 增加而开始明显下降, 这温区对应于 DSC 曲线的第 2 峰。

V (曲线 HI 段) $\sigma - t$ 曲线急速下降, $(d\sigma/dt) - t$ 曲线有极小值, 温度 $t_m^{\alpha} = 714$ °C, 它反映从铁磁性 α -Fe (Si) 向顺磁性转变速率最大的温度, 继之, 测得相应于 α -Fe (Si) 的居里温度 t_c^{α} 为 727 °C。

VI (曲线 IJK 段) 晶态的顺磁性的 α -Fe (Si) 和 Fe_2B 共存。

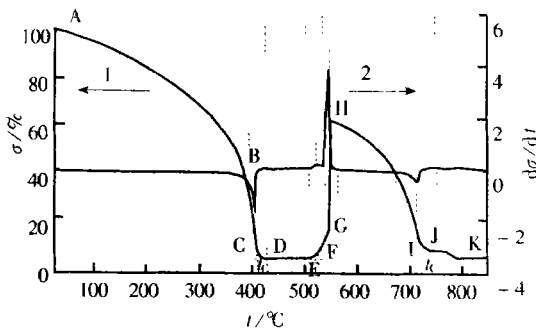


图 2 用 MTGA 法测量的 FeSiB 样的 $\sigma - t$ 和 $(d\sigma/dt) - t$ 曲线

Fig.2 The curve of $\sigma - t$ and $(d\sigma/dt) - t$ measured by MTGA
升温速率 10 °C/min, $H = 160$ A/m;
1 $\sigma - t$ 曲线; 2 $d\sigma/dt - t$ 曲线

有关样品加热过程的相结构变化将另文报导.

1.3 用 MTGA 法测定不同温度退火样品的 t_c

图3用 MTGA 法测量经 360、385、405、410、430、450、465、480 和 500 °C 退火样品的 $\alpha-t$ 曲线(升温速率 10 °C/min, 磁场 $H=160$ kA/m), 分别测定经等温退火后样品的居里温度 t_c , 图3显示 t_c 随 t_a 升高而增大. 结果与 FeSiBNbCu 合金相似^[2]. t_c 增大的原因可能是由于样品在高温退火过程, 出现 α -Fe(Si) 团聚而导致非晶基体 Fe 原子贫化, B 原子的富集, 因而非晶基体的 $w(\text{Fe}):w(\text{B})$ 减少. 根据 Hasegawa^[7] 对 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ 和 Hernando^[8] 对 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x\text{Nb}_3\text{Cu}$ 的研究表明, $w(\text{Fe}):w(\text{B})$ 减少将导致居里温度升高. 而且由于在非晶界面相与有序的小晶粒交接面上, 邻近的晶体中的铁磁性的有序原子 α -Fe(Si) 与非晶界面相中的 Fe 原子发生电子交换耦合作用, 使磁有序朝着非晶界面相内部扩散, 从而使非晶界面相在高于 t_c 时仍存在自发磁化强度. 即在退火 $\text{Fe}_{79}\text{Si}_5\text{B}_{16}$ 非晶合金中, 交换耦合作用使非晶界面顺磁转变的热激活提高, 导致剩余非晶相的居里温度升高. Hasegawa 对 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ 的研究还表明, 对于 B 含量 x 的不同, 高 B 合金与低 B 合金的 t_c 增高斜率存在 1 个拐点. 图3表明 $\text{Fe}_{79}\text{Si}_5\text{B}_{16}$ 非晶合金在等温退火在 t_a 约 430 °C 处, t_c 的上升也出现一个拐点, 而在 360、385 °C 退火样品, 居里温度比淬态的 t_c 还低的原因有待进一步研究.

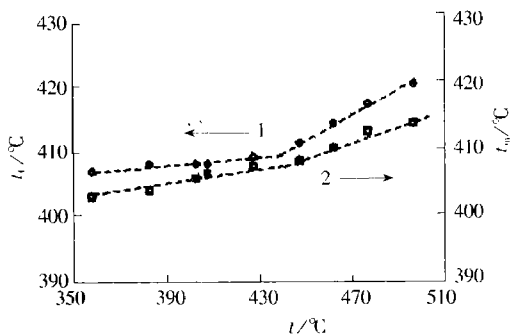


图3 退火样品的 t_c 和 t_m 随着退火温度 t_a 的变化

Fig.3 The curve of t_c-t_a and t_m-t_a

升温速率 10 °C/min, $H=160$ A/m

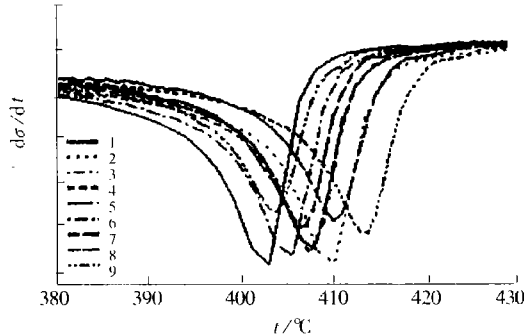


图4 由 MTGA 法得到不同温度退火样品

的 $d\sigma/dt-t$ 关系曲线

Fig.4 The curves of $d\sigma/dt-t$ at different annealing temperature measured by MTGA

升温速率 10 °C/min, $H=160$ A/m

1.4 $(d\sigma/dt)-t$ 关系曲线

图4表示由 MTGA 法得到不同温度退火样品的 $(d\sigma/dt)-t$ 关系曲线, 由它确定的 TM 峰, TM 与用 Fermi-Dirac 统计的费米能 $\epsilon_f = k t_f$ 的费米温度 t_f 相对应, 它们随退火温度的变化与居里温度的变化相似, t_a 增加 t_m (t_f) 也增加.

1.5 t_a 和 B_s 、 μ_m 的关系

B_s 随退火温度的变化不大, 约为 1.55 T. 但随着 t_a 增高, 样品的最大磁导率 μ_m 明显下降, 在 465 °C 退火的样品较之在 385 °C 退火的样品, μ_m 下降了大约 1 个数量级, 因为 t_a 增高, α -Fe(Si) 引起的磁晶各向异性增强.

2 结 论

(1) 用磁热重分析 (MTGA) 法测量非晶 FeSiB 合金升温过程的比饱和磁化强度 (σ)

随温度变化 ($\sigma-t$ 曲线) 及 $(d\sigma/dt)-t$ 曲线, 比 DSC 分析能更加明显的区分晶化过程的各个阶段. 结果表明, 样品升温过程经历了 6 个阶段的变化;

(2) 在晶化温度 t_x 以下约 150 °C 温区内等温退火的样品, 居里温度 t_c 随退火温度 t_a 增大而升高, 在 430 °C 附近, t_c 上升出现拐点. $(d\sigma/dt)-t$ 曲线的极小温度峰温 t_m (它反映从铁磁性向顺磁性转变最大速率的温度) 随 t_a 的变化与 t_c 相似.

参考文献:

- [1] 林德明, 王华生, 林木良, 等. MTGA 和 MDTG 法及其在材料研究的应用[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(2): 33.
- [2] 林德明, 陈泳军, 王华生, 等. 用 MTGA 法研究 FeCuNbSiB 合金的纳米晶化过程[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(6): 44.
- [3] LIN De-ming, WANG Hua-sheng, WU Y-chu, et al. Studies of nanocrystalline phase and residual amorphous phase of FeCuNbSiB alloy[J]. 物理学报(海外版), 1999, 8(6): 455.
- [4] RAMANAN V R V, FISH G E. Crystallization kinetics in Fe-B-Si metallic glasses[J]. J Appl Phys, 1982, 53: 2273.
- [5] TAKAHARA Y, MATSUDA H. Compositional dependence of physical properties and reversible structural relaxation behavior in Fe-B-Si amorphous alloys[J]. Mater Trans JIM, 1990, 31: 835.
- [6] TAKAHARA Y, MATSUDA H. Calorimetric and resistometric study on crystallization of amorphous Fe-B-Si alloys[J]. Mater Trans JIM, 1995, 36: 903.
- [7] HASEGAWA R, RAY R. Iron-boron metallic glasses[J]. J Appl Phys, 1978, 49: 4147.
- [8] HERNODO A, NAVARRO I. Iron exchange-field penetration into the amorphous interphase of nanocrystalline materials[J]. Phys Rev(B), 1995, 51: 3281.

Crystallization Process and Curie Temperature of FeSiB Alloy by Using MTGA Method

HU Xi-duo^{*}, WANG Hua-sheng, LIN De-ming, LIN Guang-ming, LIN Miao-hua

Abstract: The $\sigma-t$ and $d\sigma/dt-t$ curves of FeSiB amorphous alloy, relating apparent weight loss with temperature are investigated by magnetic thermogravimetry analysis (MTGA) technique. It is found that the crystallization process of the samples can be divided into six stages. The studies of samples annealed below the crystallization temperature t_x (about 150 °C) for 0.5 h show that the Curie temperature (t_c) of residual amorphous phase also increases linearly with the annealing temperature (t_a) when t_a is increased, about 430 °C, the line of t_c has a inflexion. The variation of the minimum temperature (t_m) of the $(d\sigma/dt)-t$ curve with t_a is similar to that of the t_c with t_m expressing the temperature showing the fastest transition rate of the samples from ferromagnetic amorphous phase into paramagnetic one.

Keywords: MTGA; crystallization process; curie temperature

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China