

用 MTGA 法研究非晶合金的纳米晶化过程^{*}

林德明¹⁾ 陈泳军²⁾ 王华生¹⁾ 林木良³⁾

(1) 中山大学物理学系, 广州 510275; 2) 中山大学设备处; 3) 中山大学测试中心)

摘 要 用 MTGA 测量 FeCuNbSiB 非晶样品的表观失重与温度关系 $e-T$ 和 $de/dT-T$, 发现非晶合金晶化过程可区分为 5 个不同阶段. 研究经 753~883℃ 等温退火 1 h 的样品发现, T_a 升高, 析出的磁纳米晶体 α -FeSi 量增多, 剩余非晶相的居里温度也升高. $T_c = 0.52T_a + 364.8$, 相关系数 $r = 0.98$. 用 MTGA 法测量 α -FeSi 或剩余非晶相的体积百分数随退火温度的变化.

关键词 FeCuNbSiB 非晶合金, 纳米晶体, 热重分析法 (TGA), MTGA 法

分类号 O 482.52

自 1988 年 Yoshizawa^[1]发现 FeCuNbSiB 非晶合金经适当退火可获得综合磁性优良的纳米晶软磁材料以来, 国内外对非晶合金纳米晶化机制的研究十分活跃. 本文用在热重分析仪 (TGA) 上外加一梯度磁场即 MTGA 和 MDTG 方法来研究样品与磁性相关的“表观失重”曲线 $e-T$ 和微商热重 $de/dT-T$ 变化, 了解 FeCuNbSiB 合金由非晶态到纳米晶化的变化过程及不同温度等温退火对其影响.

1 实 验

本研究用的 FeCuNbSiB 薄带用液态金属单辊急冷法制备, 样品厚度约 30 μ m, 宽度 10 mm, 经 X 光检测证实为非晶合金, 由 DSC 分析检测样品晶化转变过程的温度范围. 把样品分别在 753, 773, 793, 803, 813, 817, 838, 883 K 的 Ar 气氛保护下等温退火 1 h, 使其获得不同组分的纳米晶相和剩余非晶相, 然后, 把淬态样品和经退火样品用 MTGA 和 MDTG 法测量其 $e-T$ 和 $de/dT-T$ 曲线. 每次样品质量约为 1 mg. 有关 MTGA 和 MDTG 分析法的原理及其应用研究另文报导.

2 结果与讨论

图 1 为 Fe_{73.5}CuNb₃Si_{13.5}B 淬态非晶合金在 10 K/min 时的 DSC 曲线. 它表明样品在晶化转变有 2 个放热峰. ABC 峰从 785~867 K, 峰温 807.3 K, 热焓值 46.8 J/g, 它对应于合金从非晶态到 α -FeSi, 纳米晶相的转变过程. def 峰从 954~1058 K, 峰温 970.5 K, 热焓值 35.5 J/g. 它对应于 α -FeSi 向稳定晶相转变过程. 结果与文献 [2, 3] 相同.

* 广东省科委科研基金资助项目

收稿日期: 1998-03-06 林德明, 男, 58 岁, 副教授

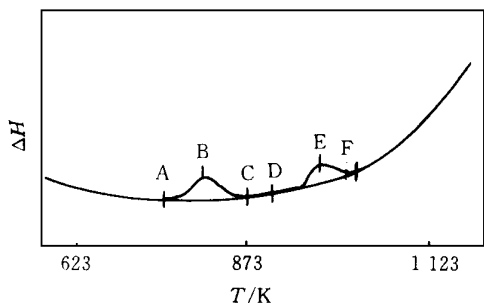


图 1 淬态 FeCuNbSiB 非晶样品的 DSC 曲线

Fig. 1 The DSC curve of as-quenched sample for FeCuNbSiB amorphous alloy

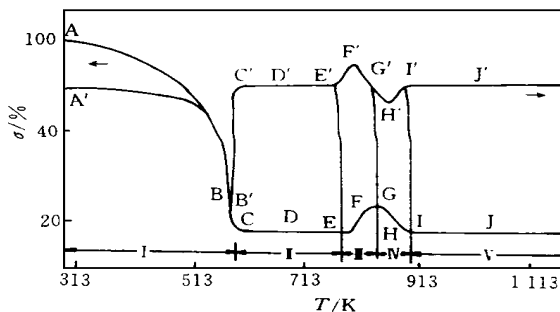
2 淬态 FeCuNbSiB 非晶样品的 $e-T$ 和 $d^e/dT-T$ 曲线

Fig. 2 The $e-T$ and $d^e/dT-T$ curves measured by MTGA and MDTG techniques for FeCuNbSiB amorphous alloy

图 2 是用 MTGA 和 MDTG 热分析法测得的 FeCuNbSiB 非晶合金在 10 K/min 过程的表观失重 $e-T$ 和微商热重 $d^e/dT-T$ 曲线, 用它来研究合金从非晶态到纳米晶相的转变过程比 DSC 更为明显, 图 2 曲线可把转变过程明显分为 5 个区, 它们分别对应于晶化转变的 5 个阶段.

I 区 (ABC 段), 从室温到 598 K , 它反映出样品在室温时为铁磁性非晶态, 在开始加热后 e 随 T 缓慢减少, d^e/dT 随 T 变化近似为一水平线. 当 $T > 473\text{ K}$ 以后, e 随 T 减少更加明显, 在 573 K 以后的大约 30 K 的温度范围内, e 随 T 呈现陡峭变化, 热运动对电子态的影响强烈, 并使样品的自发磁化消失. 样品发生了从铁磁相非晶态向顺磁性非晶态的转变, $e-T$ 曲线出现相似 TGA 热分析中的“表观失重”现象. 此时的热“失重”是磁力变化 (或比饱和磁化强度变化). 在这温度范围, $d^e/dT-T$ 曲线呈现一明显的向下谷 (B' 谷). 谷温 $T_{\min} = 583.3\text{ K}$ (d^e/dT 曲线 B' 点). 与 DSC 分析明显不同的是, 在 B' 谷附近, 由 MTGA 和 MDTG 研究测得的 $e-T$ 和 $d^e/dT-T$ 曲线呈现多个与热磁特性变化有关的特征温度; 依次为 $T_{\min}$, T_c 和 Θ_p , 这些特征温度另文讨论. 在本研究的 FeCuNbSiB 合金, 分别测得 $T_{\min} = 583.3\text{ K}$, $T_c = 595.1\text{ K}$, $\Theta_p = 598\text{ K}$, 它们之间彼此相差几度或十几度.

有作者^[4]在应用 DTG 研究磁性材料时, 曾把 $T_{\min}$ 作为磁性材料的居里温度 T_c 标定. 众所周知, T_c 是材料发生铁磁相向顺磁相转变时 e 曲线与水平线 (或基线) 各自的外推直线的交点, 而谷温 $T_{\min}$ 则是反映样品由铁磁相向顺磁相转变过程中其转变速率最快的特征温度 (即 $e-T$ 曲线上 $d^e/dT = 0$), 进一步从金属的电子态考虑, 按自由电子气模型, 金属电子分布不是遵从玻尔兹曼分布律而是遵从费米狄拉克统计. 在 0 K 时, 每个能量状态都填满 2 个自旋相反的电子, 一直到最大的能量 (费米能量), E_F 状态, 当 $E \leq E_F$, $f(E) = 1$; $E > E_F$, $f(E) = 0$. 在某一温度时, 靠近能带顶的一些电子被热骚动激发到稍高一些的能级上, 在该状态中的电子分布表示为

$$f(E) = 1 / \{ \exp[(E - E_F) / kT] + 1 \} \quad (1)$$

只有费米能级附近宽度大约为 kT 的能带上的电子才有一点能量变化. 这部分变化是由热效应或磁效造成的. 对 (1) 式求 $df(E)/dE = 0$, 得 $E = E_F$; 而且与能带顶相应的能量 kT_F 相等, 即 $E_F = kT_F$, 因而 $T_{\min}$ 实质上是与 T_F 相对应, 它与 T_c 不同, 后者如上所述, 是 $e-T$ 曲线的外推点, 有时称铁磁性居里温度, 记为 Θ_F , $e-T$ 曲线的“尾巴”末端记为 Θ_p , 为

顺磁性居里温度, 与 (i, T) 曲线外推点相对应.

II 区 (CDE段), 598~ 785 K, 样品为顺磁非晶态.

III区 (EFG段), 从 785~ 838 K, 样品在顺磁非晶相中生长 bcc结构的 α FeSi 铁磁性纳米晶相, 相应于 DSC曲线出现放热峰的前期, 随温度升高, 铁磁性 α FeSi 数量增多, $e-T$ 曲线呈现出“表观增重”效应 (注意样品质量无变化!). 在 808 K (F点) 附近 α FeSi 的增速最快, $d^e/dT-T$ 曲线呈现一向上的极大峰, 其峰温与 DSC曲线的 abc 峰的 b 点温度相近.

IV 区 (GHI段) 从 $d^e/dT-T$ 曲线的拐点温度 838~ 893 K, 样品从铁磁性的 α FeSi 变成顺磁性的纳米晶相, $e-T$ 曲线, e 随 T 升高而减少, $d^e/dT-T$ 出现另一极小 (谷 $G' H' I'$, 称 H' 谷), 极小点温度在 869 K, 它与 DSC 的 abc 峰截止温度 c 点相近, α FeSi 的居里温度 T_c 约 893 K (I 点), 在此温度附近, $d^e/dT-T$ 和 $e-T$ 分别恢复到水平位置.

V 区 (IJ段), 在 893 K 以上, 顺磁的 α FeSi 晶粒长大, 并形成稳定相 FeB 的晶化相转变^[2,3], 由于样品的质量及总的饱和磁矩没有大变化, 因此 e 的 d^e/dT 随 T 变化仍呈现为水平线.

为了详细研究磁纳米晶相 α FeSi 从非晶合金相中分离过程两相的情况, 我们分别研究经 753, 773, 793, 803, 813, 817, 838, 883 K 等温退火样品的 $e-T$ 和 $d^e/dT-T$ 的变化.

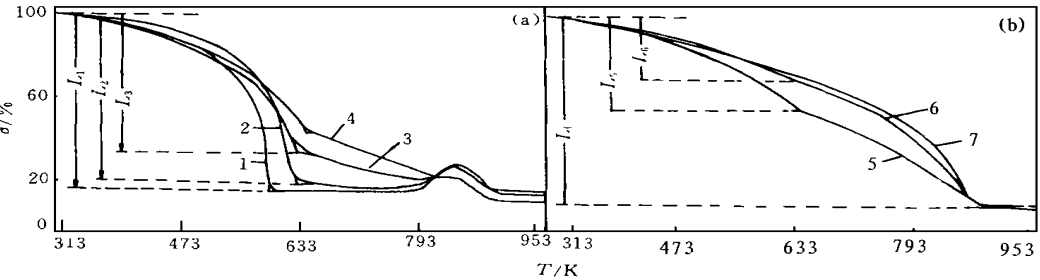


图 3 淬态和在不同温度经 1 h 退火样品的 $e-T$ 曲线

Fig. 3 The $e-T$ curves of as-quenched state and samples annealed at temperature ranges of 753~ 873 K for 1 h

(a)① 淬态, ② 773 K, ③ 803 K, ④ 803 K ($T_a < T_F$); (b)⑤ 813 K, ⑥ 838 K, ⑦ 883 K ($T_a \geq T_F$)

图 3 汇集不同 T_a 时的 $e-T$ 曲线. 为便于区分, 对 753 K 曲线不标入. 图 3a 表明, 退火温度 T_a 低于图 2 的 T_F 时, $e-T$ 曲线形状基本与淬态相似, 但由于铁磁性 α FeSi 纳米晶相形成的影响, 对 T_a 较高的样品, 剩余非晶相的居里温度 T_c 较高, 且表征剩余非晶相数量的长度 L_i 逐渐变短. 在图 3b 表示 $T_a \geq T_F$ 时 $e-T$ 曲线. 从图可见, T_a 增高时, T_c 逐渐变得难以确定, 且 L_i 进一步减小, 曲线的 I ~ IV 各区之间变得难以区分. 它表明, 退火温度越高, 从剩余非晶相向 α -FeSi 的转变过程渐趋完成. 不同温度退火样品, 铁磁性 α -FeSi 变成顺磁性材料的居里温度 T_c 基本相同, $T_c \approx 893$ K, 在图 2 曲线 I 点附近, 比图 1d 点略高.

图 4 显示不同退火温度样品的剩余非晶相的居里温度 T_c 随退火温度 T_a 增高而升高, 并且在 753~ 813 K 范围内, 有 $T_c = 0.52T_a + 364.8$ 关系. 相关系数 $r = 0.98$, T_c 随 T_a 增加的原因可能是样品在较高的温度退火时, 由图 2 曲线的 EFG 段可知必有较多的 α -FeSi 析出, 而使剩余非晶相中 Fe 原子贫化, Nb, B 浓集导致剩余非晶相的 Fe/B 减少. Hasegawa^[5] 对 $Fe_{100-x}B$ 和 Hernando^[6] 对 $Fe_{100-x}B-Nb_3Cu$ 研究结果表明, $w(Fe): w(B)$ 减少将导致居

里温度升高,而且由于在非晶界面相与纳米晶粒交接面上,邻近的纳米晶体中的铁磁性的有序原子 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 与非晶界面相中的 Fe 原子发生电子交换耦合作用,使磁有序度朝着非晶界面相内部扩散,从而使非晶界面相在高于其居里温度 T_c 时,仍存在自发磁化强度,即在 Fe-CuNbSiB 纳米合金中,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,而在 838 K 以后,样品的 T_c 偏离线性可能是由于转变后其剩余非晶相数量减少交互耦合作用减弱。

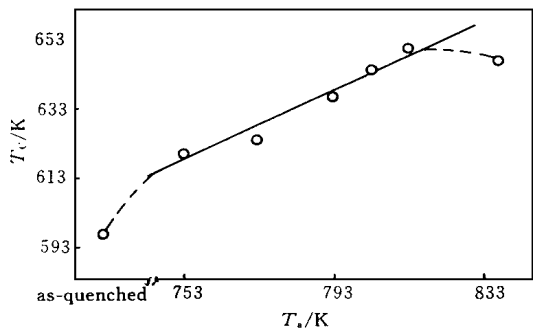


图 4 T_a 对剩余非晶相同的 T_c 的影响
Fig. 4 Variation of T_c for residual amorphous phase with T_a

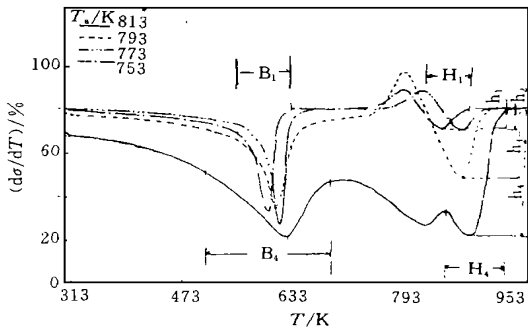


图 5 样品在不同 T_a 经 1 h 退火的 $d^e/dT-T$ 曲线
Fig. 5 The $d^e/dT-T$ curves of FeCuNbSiB amorphous alloy anneals at different temperatures for 1 h

图 5 是退火样品在加热速率为 10 K/min 时的 $d^e/dT-T$ 曲线,由图 5 可见 T_a 增高,表征铁磁非晶向顺磁非晶的 d^e/dT 第 1 个向下极小的谷 (B'_1 谷)变宽,其原因如上述,是受 Fe 原子的磁交换场 (exchange-field) 作用的影响,而第 2 个 d^e/dT 极小的谷 (H'_1 谷)宽化并增高 (h_1 增长),它反映 T_a 升高时 $\alpha\text{-FeSi}$ 量增多,而剩余非晶相量减少,并且,对于在 813 K 退火的样品,这相 d^e/dT 谷的左右两侧不对称,对在更高温度退火的样品,测量得曲线的 d^e/dT 的 B'_1 谷消失,且仅有反映 $\alpha\text{-FeSi}$ 发生顺磁性转变过程的 1 个 H'_1 谷。

在图 1 的 DSC 曲线显示的第 2 放热峰 (def 峰) 它是样品晶体结构转变,即 $\alpha\text{-FeSi}$ 形成 Fe_2B 的转变,但样品的磁性没变化,图 2 中 $e-T$ 和 $d^e/dT-T$ 曲线未能在该温区显示与其相应的峰谷变化,因而 DSC 与 MTGA 和 MDTG 分析可以互相补充。

对于 2 个磁性相共存的合金

$$e_s(t) = h_1 e_1(t) + h_2 e_2(t) \quad (2)$$

式中 h_1, h_2 分别为剩余非晶相和纳米晶所占的体积百分数, e_1 和 e_2 为对应的样品比饱和磁化强度,用 $h_s = (L_0 - L) / (L_0 - L_f) \times 100\%$ 计算出转变量的 h , L_0, L_f 为始末态的竖直高度, L 为剩余非晶相从铁磁非晶相转变为顺磁相时所显示的高度 (即与 T_c 对应的竖直长度), $h_s = 1 - h_1$, 图 6 表示由用 MTGA 法求得的 $\alpha\text{-FeSi}$ 纳米晶相 V_1 和剩余非晶相 V_2 , 由图 6 可见,若 $T_a = 823 \text{ K}$, $\alpha\text{-FeSi}$ 所占的 V_1 为 60%, 这与 $\text{He}^{[7]}$ 的结果一致。

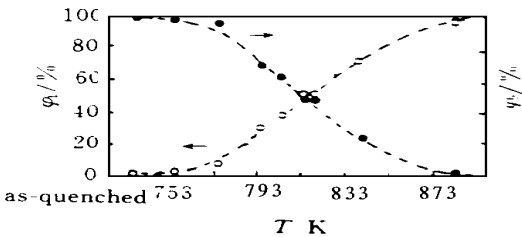


图 6 晶化转变体积百分数 h 随 T_a 的变化
Fig. 6 The relationship between volume fraction of transformation and T_a

3 结 论

(1) 用 MTGA 研究 FeCuNbSiB 非晶合金的晶化过程比 DSC 更明显和清晰的区分转变过程的各个阶段, 它们经历了从 (I) 铁磁性非晶相 $\rightarrow$ (II) 顺磁性非晶相 $\rightarrow$ (III) 铁磁性纳米晶相 α -FeSi $\rightarrow$ (IV) 顺磁性 α -FeSi $\rightarrow$ (V) 稳定的晶态合金.

(2) 研究经 753~ 883 K 等温退火 1 h 的样品, T_a 在 833 K (图 2 G 点) 之前, T_a 越高, 纳米晶相 α -FeSi 明显增加, 且剩余非晶相的居里温度 T_c 随 T_a 线性升高, $T_c = 0.52T_a + 364.8$, 相关系数 $r = 0.98$. 淬态和退火样品的 α -FeSi 相的居里温度 T_c 均在 893 K 附近.

参 考 文 献

- 1 Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrasfine grain structure. J Appl Phys, 1988, 64 (10): 6044~ 6048
- 2 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. J Appl Phys, 1990, 67 (9): 5568~ 5570
- 3 Zhou X Z, Morrish A H, Naugle D G, et al. Mossbauer study amorphous and nanocrystalline Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B. J Appl Phys, 1993, 73 (10): 6597~ 6599
- 4 Moskalewicz R. Proceeding of the first European symposium on thermal analysis. In Dollimore D, ed. Salford. England: Heyden & Son Ltd, 1976. 25
- 5 Hasegawa R, Ray R. Iron-boron metallic glasses. J Appl Phys, 1978, 49 (10): 4147~ 4179
- 6 Hernodo A, Navarro L. Iron exchange-field penetration into the amorphous interphase of nanocrystalline materials. Phys Rev B, 1995, 51 (5): 3281~ 3284
- 7 He K Y, Sui M L, Liu Y. A structural investigation of a FeCuNbSiB nanocrystalline soft magnetic material. J Appl Phys, 1994, 75 (7): 3684~ 3686

Study of Nanocrystalline Process of Amorphous Alloy Using MTGA Technique

Lin Deming* Chen Yongjiun Wang Huasheng Lin Muliang

Abstract The e - T and de/dT - T curves of the amorphous alloy, which represent the relationship between apparent mass loss and temperature, are investigated by MTGA technique. It is found that the crystallization processes of the samples can be divided into five stages. The studies of samples annealed at the temperatures of 753~ 883 K for 1 h show that, when the annealing temperature (T_a) is less than 833 K, the quantity of nanocrystalline α -FeSi phase increases evidently with T_a , and that the Curie temperature (T_c) of residual amorphous phase also increases linearly with T_a , i. e. $T_c = 0.52T_a + 364.8$, with correlation coefficient $r = 0.98$. The variation of volume fraction of α -FeSi nanocrystalline phase or residual amorphous phase with T_a is measured by MTGA technique.

Keywords amorphous alloy, nanocrystalline process, TGA technique, MTGA technique

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