



中国电力
Electric Power
ISSN 1004-9649, CN 11-3265/TM

《中国电力》网络首发论文

题目: Nb 添加量对 FeBCu 纳米晶合金组织结构、磁性能和退火脆性倾向的影响
作者: 吴立成, 李艳辉, 张伟
网络首发日期: 2020-09-15
引用格式: 吴立成, 李艳辉, 张伟. Nb 添加量对 FeBCu 纳米晶合金组织结构、磁性能和退火脆性倾向的影响. 中国电力.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3265.TM.20200915.1202.012.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式 (包括网络呈现版式) 排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊 (光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊 (网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊 (网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物 (ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

Nb添加量对FeBCu纳米晶合金组织结构、磁性能和退火脆性倾向的影响

吴立成, 李艳辉, 张伟

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为改善FeBCu系纳米晶软磁合金的热处理工艺性, 抑制其退火脆性倾向, 利用X射线衍射仪、透射电子显微镜、差示扫描量热仪、振动样品磁强计和平板弯曲实验等测试手段, 研究了Nb含量对 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$) 急冷合金条带的结构、热性能、结晶化组织、磁性能和退火脆性倾向的影响。结果表明: 增加Nb量可有效提高非晶相的热稳定性、细化热处理后合金的 α -Fe晶粒尺寸并改善其软磁性和退火脆性。其效果在Nb量 >2 at.%尤为显著, 而当 $\text{Nb} \geq 5$ at.%时趋于平缓。纳米晶合金退火脆性的改善主要源于其 α -Fe晶粒尺寸和体积分数的降低。

关键词: 铁基纳米晶合金; Nb含量; 软磁性能; 退火脆性; 晶化激活能

中图分类号: TG132.2+71 **文献标志码:** A

Effect of Nb Addition on the Structure, Magnetic Properties and Annealing Embrittlement of a FeBCu Nanocrystalline Alloy

WU Licheng , LI Yanhui , ZHANG Wei

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: To improve annealing process and decrease annealing embrittlement of FeBCu nanocrystalline alloys, the effect of Nb content on the structure, thermal properties, crystallized structure, magnetic properties and brittleness of melt-spun $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x = 0-6$) alloy ribbons was investigated by using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, differential scanning calorimeter, vibrating sample magnetometer, and bending test method. The results show that the increase of Nb content enhances the thermal stability of amorphous phase, and refines α -Fe grains, improves soft magnetic properties as well as reduces the annealing embrittlement of the annealed alloys. The addition effect on the structure and properties is significant when the Nb content exceeds 2 at.% and becomes moderate when $\text{Nb} \geq 5$ at.%. The decreased annealing embrittlement of the nanocrystalline alloys is mainly due to the reductions of both grain size and volume fraction of the α -Fe phase.

This work is supported by the National Key Research and Development Program of China (Fabrication Technology of Wide Nanocrystalline Alloy Ribbons and High-Capacity Cores, No. 2017YFB0903903), the National Natural Science Foundation of China (The Nanocrystallization Behaviors and Soft Magnetic Properties of Minor Alloyed Fe-Si-B-P-Cu Amorphous Alloys, No. 51571047) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Mechanism and Suppression of Annealing Embrittlement of Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys, No. DUT20JC12).

Keywords: Fe-based nanocrystalline alloy; Nb content; soft magnetic property; annealing embrittlement; crystallization activation energy

0 引言

在当前注重环境保护和节能减排的经济发展新形势下, 电力电子设备正朝着节能化、高频化、

小型化和静音化方向发展,这对其中元器件所需的软磁材料提出了更高的要求。铁基纳米晶软磁合金具有高磁导率、低铁损、低磁致伸缩系数等特性,特别是高频下的磁性能极佳^[1, 2]。以 Fe-Si-B-Cu-Nb (Finemet) 为代表的 Fe 基纳米晶软磁合金已作为铁心材料在高频变压器、传感器、电流互感器等设备中得到了广泛应用^[1-4]。但 Finemet 合金的饱和磁感应强度 (saturation magnetic flux density, B_s) 较低,仅为 1.24 T^[1],不利于电力电子设备和器件的小型化。近年一些高 B_s 的 Fe-B-Cu^[5, 6]、Fe-Si-B-Cu^[7]、Fe-Si-B-P-Cu^[8] 和 Fe-Si-B-P-C-Cu^[9] 等纳米晶合金被研制。其中 Fe-B-Cu 三元纳米晶合金由于含有高浓度的 Fe (>85 at.%),具有与硅钢相媲美的高 B_s (>1.90T)^[6, 10, 11],而受到关注。然而,该合金对热处理工艺的要求较为苛刻,仅在热等静压^[6]或快速升温热处理^[10]等工艺下才能获得较好的软磁性能;且该合金的热处理工艺窗口窄 (~30 K)^[10],其结构和磁性能表现出强的温度敏感性,工况条件下难以批量制备性能均一的纳米晶合金带材。因此,改善 Fe-B-Cu 纳米晶合金的热处理工艺性对其工业化生产和应用具有重要意义。在纳米晶合金中添加微量前过渡金属元素(如 Nb、Mo、Ta、V 等)可阻碍结晶化时非晶基体中的原子扩散,抑制 α -Fe 晶粒的长大、提高软磁性并拓宽热处理工艺窗口^[1, 11, 12],其添加量随合金体系的不同也存在差异。例如, Fe-Si-B-P-Cu-Mo 系纳米晶合金中的 Mo 含量不超过 2 at.%^[12],而 Finemet 纳米晶合金则含有 3 at.% 的 Nb^[1]。目前,有关前过渡金属元素在 Fe-B-Cu 合金体系中添加效果的研究鲜有报道,其对晶化行为和磁性能的影响仍不清晰,最佳添加量仍有待明确。

此外,退火脆性是 Fe 基纳米晶合金普遍存在的问题^[13-16],其不但会增大纳米晶铁心制备难度,也使铁心在服役时易失效,限制其应用范围。合金化是抑制 Fe 基纳米晶合金退火脆性倾向的方法之一。在 Fe-Ni-Zr-B-Cu 纳米晶合金中添加 Co 可提高残余非晶相的韧性,合金的退火脆性倾向随 Co 含量的增加而逐渐降低^[13]。Ji 等^[14]发现向 Fe-Si-B-Nb-Cu 纳米晶合金中加入 1 at.% 的 V 可细化 α -Fe 晶粒,并使其韧性改善。在 Fe-Nb-B^[15]和 Fe-Si-B-P-Cu^[16] 纳米晶合金中添加适量的 Ni 也有细化纳米晶结构,抑制合金脆性的作用。目前,合金元素添加对 Fe-B-Cu 纳米晶合金体系退火脆性倾向的研究还未见报道。本工作以高 Fe 含量的 $\text{Fe}_{86}\text{B}_{13}\text{Cu}_1$ 非晶合金为研究对象,选取前过渡金属元素 Nb 作为合金化元素,调查了其添加量对急冷合金热性能、结晶化组织、磁性能和退火脆性的影响,讨论了合金微观结构与磁性能和退火脆性的关联性,及 Nb 添加影响合金结构和性能的机理。

1 实验材料与方法

使用纯度不低于99.5% (质量分数)的Fe、B、Cu和Nb元素按名义组分 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0, 2, 4, 5, 6$, 原子分数, %)进行称重配料。采用非自耗真空电弧炉在Ar气氛下熔炼母合金锭,合金被反复熔炼4遍,以确保合金内各原料成分混合均匀。通过单辊甩带法制备带材厚度约为15 μm 、宽度约1 mm的急冷合金条带。将急冷条带封入真空度高于 5×10^{-3} Pa的石英玻璃管中,使用箱式退火炉以20 K/min的升温速率在563–923 K的温度区间退火60 min后水淬。采用SDT-650型差示扫描量热仪(DSC)测试样品的热性能。用D8 Focus型X射线衍射仪(XRD, $\text{Cu-K}\alpha$)表征样品的结构。通过拟合XRD图谱中 α -Fe相的(110)晶面衍射峰估算样品的晶化相体积分数(volume fraction of α -Fe phase, $V_{\alpha\text{-Fe}}$),计算公式为: $V_{\alpha\text{-Fe}} = I_{\alpha\text{-Fe}} / (I_{\alpha\text{-Fe}} + I_{\text{am}})$,其中 $I_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 I_{am} 分别代表 α -Fe相和非晶相的衍射峰强度积分^[17];根据Scherrer公式估算晶体相的平均晶粒尺寸(average grain size, D)。利用JEM 2100F型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观结构。分别使用LakeShore-7400S型振动样品磁强计和MATS-2010SD直流 B - H 回线仪测试合金的 B_s 和矫顽力(coercivity, H_c)。采用平板弯曲实验测试带材的相对断裂应变(relative strain at fracture, ε_f)以评价其韧性^[18],如图1所示。即将带材弯成U形置于两个平板之间,以恒定速率($v = 50 \mu\text{m/s}$)缓慢减小平板间距,直至带材断裂或弯折至180°。 ε_f 的计算公式如下:

$$\varepsilon_f = \frac{t}{d - t}$$

(1)

式中: d 为带材断裂时的平板间距; t 为带材的厚度。若合金带材能够弯曲180°而不断裂,则 $\varepsilon_f = 100\%$,表示合金带材为韧性;若合金带材不能弯曲180°,则 $\varepsilon_f < 100\%$,表示合金带材为脆性,且 ε_f 越小带材的脆性倾向越大。样品的断口形貌通过SUPARR-55型场发射扫描电镜(SEM)进行观察。采用HVS-1000型维氏显微硬度计测定合金带材的硬度(Vickers hardness, H_v),载荷为100 gf,加载时间为10 s。

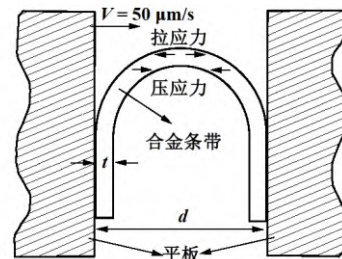


图1 平板弯曲实验装置示意图和带材弯曲时的受力状态
Fig. 1 Schematic diagram of bending test equipment and the stress state in the ribbon during bending.

2 实验结果与分析

XRD结果表明, $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x = 0-6$)急冷合金均为完全非晶结构。图2为该系急冷态合金的DSC曲线。可见, 所有合金均存在两个明显的晶化放热峰, 其中第一个放热峰对应 α -Fe相的析出, 第二放热峰对应Fe-B等化合物的形成^[19]。随 x 由0增加到6, 合金的第一(T_{x1})和第二(T_{x2})晶化峰温度分别由638和768 K增加至753和980 K, 两个放热峰之间的温度区间 ΔT ($T_{x2} - T_{x1}$)从130 K拓宽到227 K (见表1), 表明Nb含量的增加提高了初始非晶相和残余非晶相的热稳定性, 并有利于微细 α -Fe纳米晶粒的形成和适宜退火温度区间的扩大^[11]。

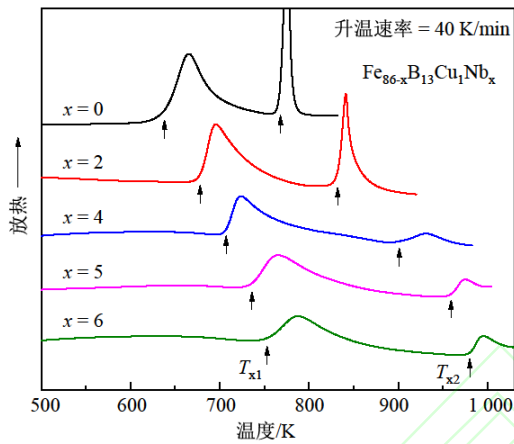


图2 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x = 0-6$)急冷合金的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x = 0-6$) alloys.

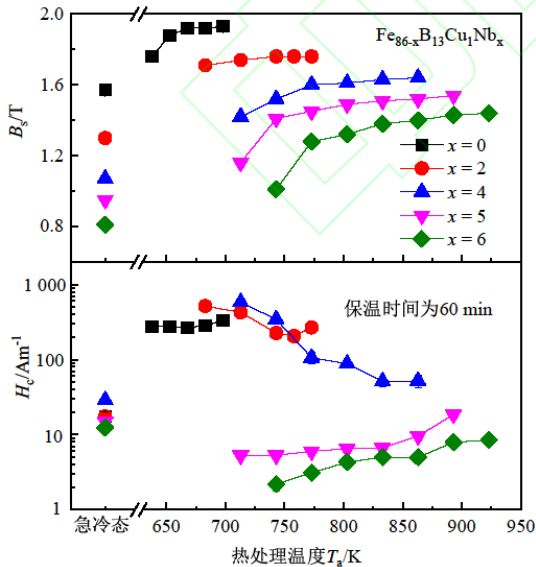


图3 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x = 0-6$)合金的 B_s 和 H_c 与 T_a 的关系
Fig. 3 Changes in B_s and H_c of $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x = 0-6$) alloys annealed at different T_a .

对各急冷合金进行了退火处理, 调查其 B_s 和 H_c

与热处理温度 (annealing temperature, T_a) 的关系, 随着 T_a 的提高, 所有合金的 B_s 均逐渐上升并趋于稳定, 但 H_c 的变化却有所不同 (见图3)。当 $x = 0-4$ 时, 合金的 H_c 在整个 T_a 区间内均高于50 A/m; 而当 $x = 5$ 和6, 合金的 H_c 显著下降, 且获得低 H_c 的热处理工艺窗口变宽, 分别为120 K (743–863 K)和150 K (773–923 K), 该窗口内的 H_c 均低于10 A/m。图4为各合金经最优 T_a 热处理后的 B_s 和 H_c 与Nb含量的关系。可见, 随 x 由0提高至6, 合金的 B_s 由1.92 T逐渐减小到1.40 T。当 x 高于2时, H_c 明显降低, 而 $x \geq 5$, H_c 的变化趋于平缓。 $x = 5$ 纳米晶合金具有优异的综合磁性, 其 B_s 和 H_c 分别为1.51 T和6.7 A/m (见表1)。

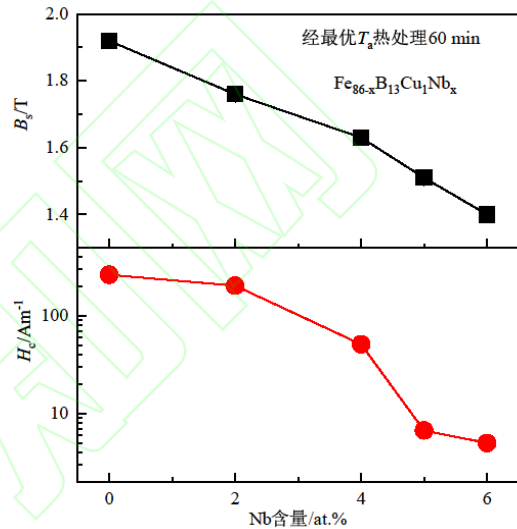


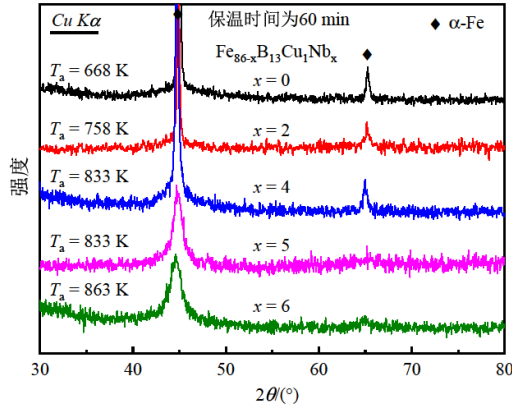
图4 经最优 T_a 热处理的 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x = 0-6$)合金的 B_s 和 H_c 与Nb含量的关系
Fig. 4 Changes in B_s and H_c of the alloys annealed at optimal T_a as a function of Nb content.

图5为各合金经最优 T_a 热处理后的XRD图谱以及 D 和 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 与Nb含量的关系。可见, 所有合金在非晶基体中均仅析出 α -Fe单一晶相, 其 D 随Nb量的增加逐渐降低。当 x 高于2, D 值明显下降; $x = 5$ 和6时, D 的变化趋于平缓, 其维持在9.0 nm左右。TEM分析表明 (见图6), $x = 0$ 和6合金中的 α -Fe晶粒均匀分布于非晶基体中, 合金呈现典型的非晶/纳米晶复相结构, 其 D 分别为42.7和7.3 nm, 与XRD结果基本一致。Nb含量的增加也降低了合金的 $V_{\alpha\text{-Fe}}$, 随 x 由0增加到6, 其从67%逐渐减小到45% (见表1)。

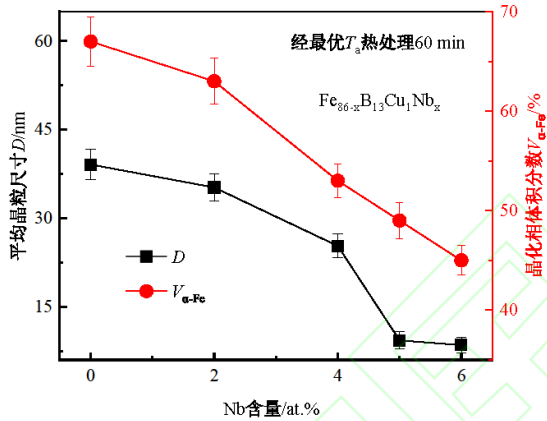
根据纳米晶软磁合金的随机各向异性模型^[20], 当纳米晶合金的晶粒尺寸小于铁磁交换耦合长度 (30–40 nm) 时, 晶粒间的交换耦合作用大幅增强, 使合金的磁晶各向异性急剧降低, 软磁性提高, 其 H_c 与 D^6 或 D^3 成正比。所以, 在Nb量超过2 at.%时, 合金的 H_c 显著下降, 而 $\text{Nb} \geq 5$ at.%, H_c 的变化趋于平缓。纳米晶合金的 B_s 可表示为:

$$B_s = B_{s, \alpha\text{-Fe}} V_{\alpha\text{-Fe}} + B_{s, \text{amo}} V_{\text{amo}} \quad (2)$$

式中： $B_{s, \alpha\text{-Fe}}$ 和 $B_{s, \text{amo}}$ 分别代表 $\alpha\text{-Fe}$ 和非晶相的饱和磁感应强度，且 $B_{s, \alpha\text{-Fe}}$ 高于 $B_{s, \text{amo}}$ ； V_{amo} 代表非晶相的体积分数^[21]。Nb替代Fe使合金中的Fe含量降低，总磁矩数量减少，且 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 下降，因此合金的 B_s 随Nb含量的提高不断下降（见图4和5）。



a) $x=0-6$ 纳米晶合金的XRD图谱



b) 纳米晶合金的 D 和 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 与Nb含量的关系

图5 经最优 T_a 热处理的 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$)合金的XRD图谱以及 D 和 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 与Nb含量的关系

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$) alloys annealed at optimal T_a , and the changes of their D and $V_{\alpha\text{-Fe}}$ as a function of Nb content.

采用Kissinger法^[22]测定了各非晶合金的表观晶化激活能（apparent crystallization activation energy, E_p ），其公式表示如下：

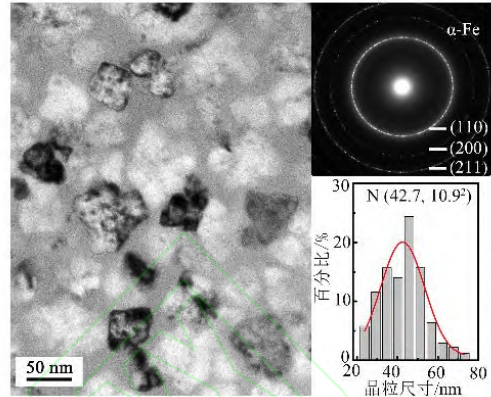
$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_p}{RT_p} + C \quad (3)$$

式中： T_p 为DSC曲线中第一个放热峰的峰值温度； β 为升温速率； R 为气体常数； C 为常数。通过拟合

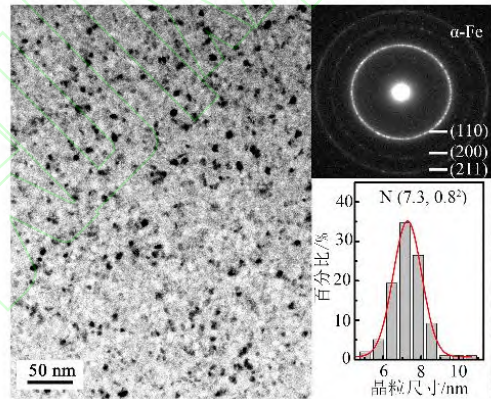
$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) - \frac{1}{T_p}$ 斜率计算出 E_p 。如图7所示，随着Nb含量的增加，合金的 E_p 逐渐提高。当 $x > 2$ 时， E_p 明显增大，而 $x \geq 5$ ， E_p 的增幅变缓。 $x=5$ 合金的 E_p 为377 kJ/mol。增加Nb量提高了热处理过程中 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒长大所需克服的能量势垒，其中5 at.%Nb添加量的作用最为显著。Nb元素的原子半径（0.143 nm）均高

于Fe（0.124 nm）和B（0.082 nm）元素^[23]，且Nb-Fe（-16 kJ/mol）和Nb-B（-54 kJ/mol）原子对具有较大负混合热^[24]。添加适量的Nb可增加合金中的原子尺寸错配度，增强原子间的化学亲和力，阻碍原子在结晶过程中的长程扩散^[25]，因此合金的 E_p 随Nb含量的增加而增大。

于Fe（0.124 nm）和B（0.082 nm）元素^[23]，且Nb-Fe（-16 kJ/mol）和Nb-B（-54 kJ/mol）原子对具有较大负混合热^[24]。添加适量的Nb可增加合金中的原子尺寸错配度，增强原子间的化学亲和力，阻碍原子在结晶过程中的长程扩散^[25]，因此合金的 E_p 随Nb含量的增加而增大。



a) 经668 K热处理60 min后的 $x=0$ 纳米晶合金



b) 经863 K热处理60 min后的 $x=6$ 纳米晶合金

图6 经最优 T_a 热处理的 $x=0$ 和6合金的TEM明场像、SAED谱和晶粒尺寸分布

Fig. 6 Bright-field TEM images inset with corresponding SAED patterns and grain size distributions with normal fitting of $x=0$ and 6 alloys annealed at optimal T_a .

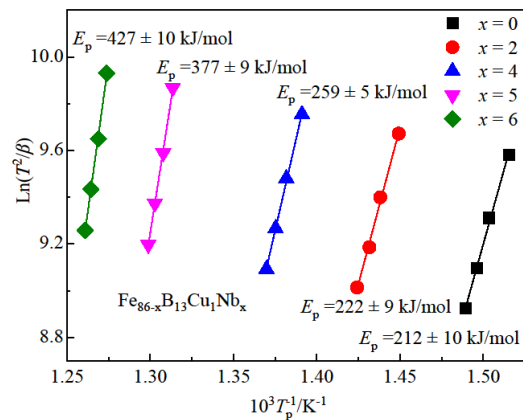


图7 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$)急冷合金的Kissinger曲线
Fig. 7 Kissinger plots of melt-spun $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$) alloys.

图 8 a)为各合金条带的 ϵ_f 与 T_a 的关系。如图所示,合金在急冷态和经较低 T_a 热处理后,均能弯曲 180° 而不断裂, $\epsilon_f = 100\%$,表明其具有良好的韧性;

表 1 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$)急冷合金的 T_{x1} 、 T_{x2} 、 ΔT 、 E_p 和最优 T_a 和经最优温度退火后的 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 、 D 、 B_s 、 H_c 、 ϵ_f 和 H_v

Table 1 T_{x1} , T_{x2} , ΔT , E_p and optimal T_a in the melt-spun $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$) alloys, and $V_{\alpha\text{-Fe}}$, D , B_s , H_c , ϵ_f and H_v of the alloys after an optimum annealing.

合金	T_{x1}/K	T_{x2}/K	$\Delta T/\text{K}$	E_p/kJmol^{-1}	T_a/K	$V_{\alpha\text{-Fe}}/\%$	D/nm	B_s/T	H_c/Am^{-1}	$\epsilon_f/\%$	H_v
$x=0$	638	768	130	212	668	67	39.1	1.92	265.0	2.13	1 120
$x=2$	678	832	154	222	758	63	35.2	1.76	205.2	2.16	1 211
$x=4$	707	901	194	259	833	53	25.3	1.63	51.3	2.32	1 287
$x=5$	736	959	223	377	833	49	9.3	1.51	6.7	2.49	1 290
$x=6$	753	980	227	427	863	45	8.5	1.40	4.1	2.51	1 302

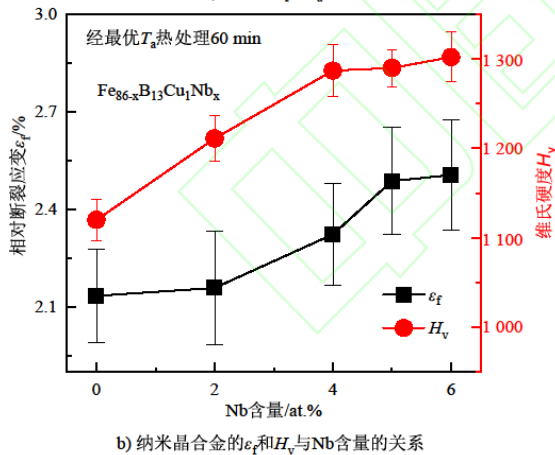
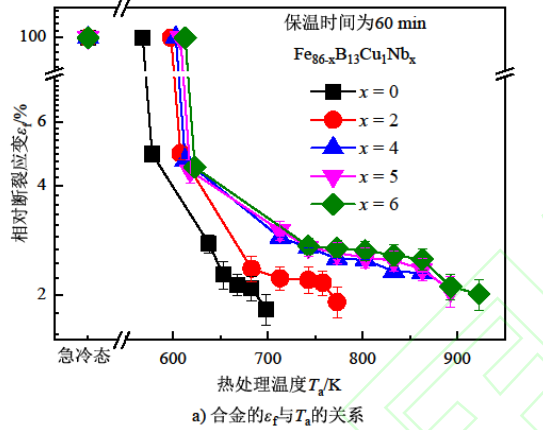


图8 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$)合金的 ϵ_f 随 T_a 的变化以及经最优 T_a 热处理后合金的 ϵ_f 和 H_v 与Nb含量的关系

Fig. 8 Change in ϵ_f of $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0-6$) alloys after annealing at different T_a , and variations in ϵ_f and H_v of the alloys annealed at optimal T_a as a function of Nb content.

合金条带的 ϵ_f 均呈下降的趋势,表明合金的脆化程度加剧。随 x 由0增至6,合金的韧脆转变温度不断升高,从578 K提高到623 K;并且Nb含量的提高减缓了 ϵ_f 随温度增加的下降程度, $x=5$ 和6合金在最佳热处理工艺窗口内的 ϵ_f 均高于2.00%。经最优 T_a 退火后,

而当 T_a 高于某一温度(远低于 T_{x1})时, ϵ_f 急剧降低,合金发生韧-脆转变,且随 T_a 的进一步增加,

当 $x > 2$, ϵ_f 显著增加,而 $x \geq 5$, ϵ_f 的变化趋于平稳, $x=5$ 合金的 ϵ_f 为2.49% (见图8 b)和表1)。通过观察合金的断口形貌(见图9),当 $x=0$ 和2,合金的断口光滑,表明其发生脆性断裂;增加 x 至4,断口出现较大尺寸的凹坑,并伴有明显的人字纹花样,说明合金在断裂过程中有部分塑性变形,合金的脆性倾向降低;当 $x=5$,断口的人字纹花样数量增多,表明合金的退火脆性得到了进一步抑制。随 x 由0增加到4,合金的 H_v 从1 120逐渐提高到1 287,进一步增加 x , H_v 的变化趋于平缓,维持在1 295左右(见图8 b和表1)。结果表明,适量Nb的添加抑制了纳米晶合金的退火脆性倾向,并提高了其硬度。

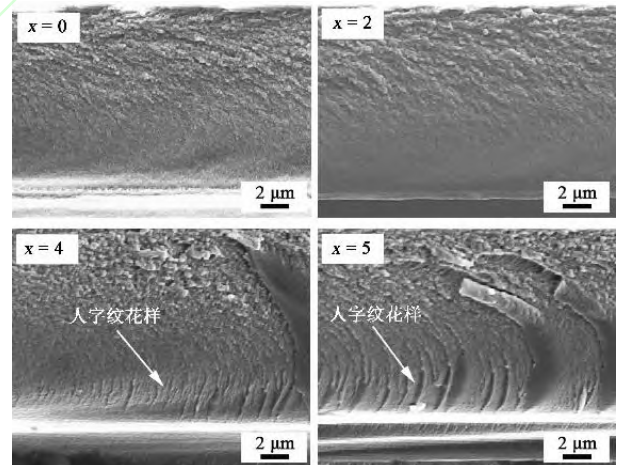


图9 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0, 2, 4, 5$)合金经最优 T_a 热处理后的断口SEM图像

Fig. 9 SEM images of fracture surfaces of $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=0, 2, 4, 5$) alloys annealed at optimal T_a .

合金带材的力学性能与其组织结构密切相关^[26]。当 T_a 高于某一温度(远低于 T_{x1})时,非晶合金发生结构弛豫,其内部原子受热扩散并重排,原子排列更加紧密,自由体积减小,使带材变形时的剪切带扩展受阻,合金发生韧-脆转变^[27]。随 T_a 的升高,

非晶基体析出 α -Fe相,晶界等晶体缺陷形成,且B等非金属元素作为杂质在晶界附近偏聚,使条带在受力时易形成微裂纹或成为裂纹优先扩展通道,导致合金脆性倾向增加^[28]。随着 T_a 的进一步提高, α -Fe相体积分分数逐渐增加,合金内部的晶界等微观缺陷的数量也被增多,使合金的脆性加剧。随Nb含量的增加,合金的韧脆转变温度逐渐提高,这可能是由于Nb的添加增加了非晶合金的热稳定性(见图2),使合金发生结构弛豫的能量增大的结果^[25,29]。合金经最优 T_a 退火后,其 ϵ_f 随Nb含量的变化可能与 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 的降低和 α -Fe晶粒的细化有关。 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 的降低使合金内部的晶界等微观缺陷的数量减少,细化的纳米晶结构有利于钝化裂纹,降低裂纹扩展速率,抑制合金的脆化倾向^[30]。纳米晶合金的硬度可近似表示为:

$$H_v = H_{v, \alpha\text{-Fe}} V_{\alpha\text{-Fe}} + H_{v, \text{amo}} V_{\text{amo}} \quad (4)$$

式中: $H_{v, \alpha\text{-Fe}}$ 和 $H_{v, \text{amo}}$ 分别代表 α -Fe相和残余非晶相的硬度,且 $H_{v, \alpha\text{-Fe}} > H_{v, \text{amo}}$ ^[31]。由于Nb含量的增加使 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 下降,因此推测 H_v 的增加是由于 $H_{v, \text{amo}}$ 的提高。非晶合金的硬度与其热稳定性存在正相关性^[32], T_{x2} 表征了纳米晶合金中残余非晶相的热稳定性,因此随 T_{x2} 的增加 $H_{v, \text{amo}}$ 逐渐提高。当 $x > 4$ 时, H_v 的增幅变缓,这可能是由于 $H_{v, \text{amo}} V_{\text{amo}}$ 的增加幅度与 $H_{v, \alpha\text{-Fe}} V_{\alpha\text{-Fe}}$ 的降低程度相当,使合金整体 H_v 的变化不明显。

3 结论

(1) 添加Nb明显提高了 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ 非晶合金的热稳定性并拓宽了两个晶化放热峰之间的温度区间。 x 由0增加到5,合金的 T_{x1} 、 T_{x2} 和 ΔT 分别由638 K、768 K和130 K增加至736 K、959 K和223 K。

(2) 添加Nb使 B_s 有所下降,但可有效细化热处理后合金的 α -Fe晶粒,提高了其软磁性。当 $x > 2$, D 和 H_c 值明显降低,而在 $x \geq 5$ 后其降低幅度趋于平缓。 $x = 0$ 和5合金的 D 、 H_c 和 B_s 分别为39.1和9.3 nm、265.0和6.7 A/m以及1.92和1.51 T。添加Nb细化纳米晶组织结构主要是由于Nb使合金 E_p 的增加而抑制了 α -Fe晶粒生长。

(3) 添加Nb可降低纳米晶合金的退火脆性倾向并提高硬度。当 $x > 2$ 时, ϵ_f 值显著增加,而当 $x \geq 5$ 时, ϵ_f 值增加幅度变缓。 x 由0增加到5,合金的 ϵ_f 和 H_v 分别从2.13%和1 120提高至2.49%和1 302。纳米晶合金退火脆性的改善主要归因于添加Nb引起的 D 和 $V_{\alpha\text{-Fe}}$ 的降低。

参考文献:

[1] YOSHIZAWA Y, OGUMA S, YAMAUCHI K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure[J]. Journal of Applied Physics, 1988, 64(10): 6044–6046.

[2] YOSHIZAWA Y. Magnetic properties and applications of nanostructured soft magnetic materials[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(8-9): 1321–1325.

[3] Marin P, Hernando A. Applications of amorphous and nanocrystalline magnetic materials[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 215: 729–734.

[4] 于玉铭, 陈常涛, 邹振宇, 等. 负载对 CT 取能的影响分析及实验研究[J]. 中国电力, 2016, 49(4): 97–102. YU Yuming, CHEN Changtao, ZOU Zhenyu, et al. Analysis and experimental study on the effect of load to CT energy extracting device[J]. Electric Power, 2016, 49(4): 97–102.

[5] OHTA M, YOSHIZAWA Y. Improvement of soft magnetic properties in $(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.15})_{100-x}\text{Cu}_x$ melt-spun alloys[J]. Materials Transactions, 2007, 48(9): 2378–2380.

[6] TAI Zhongzhi, HUANG Baiyun, LIU Wensheng. Large electrical resistivity and high saturation magnetization nanocrystalline $\text{Fe}_{86}\text{B}_{13}\text{Cu}_1$ alloy prepared by hot isothermal pressing[J]. Materials Letters, 2010, 64(6): 733–735.

[7] OHTA M, YOSHIZAWA Y. Magnetic properties of high- B_s Fe-Cu-Si-B nanocrystalline soft magnetic alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(20): e750–e753.

[8] MAKINO A, MEN H, KUBOTA T, et al. FeSiBPCu Nanocrystalline soft magnetic alloys with high B_s of 1.9 Tesla produced by crystallizing hetero-amorphous phase[J]. Materials Transactions, 2009, 50(1): 204–209.

[9] LIU Tao, LI Fucheng, WANG Anding, et al. High performance Fe-based nanocrystalline alloys with excellent thermal stability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 776: 606–613.

[10] ZANG B, PARSONS R, ONODERA K, et al. Effect of heating rate during primary crystallization on soft magnetic properties of melt-spun Fe-B alloys[J]. Scripta Materialia, 2017, 132: 68–72.

[11] WU Licheng, LI Yanhui, YUBUTA K, et al. Optimization of the structure and soft magnetic properties of a $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ nanocrystalline alloy by additions of Cu and Nb[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 497: 166001.

[12] JIA Xingjie, LI Yanhui, XIE Guoqiang, et al. Role of Mo addition on structure and magnetic properties of the $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloy[J]. Journal of Non-

Crystalline Solids, 2018, 481: 590–593.

[13] HEIL T M, WAHL K J, LEWIS A C, et al. Nanocrystalline soft magnetic ribbons with high relative strain at fracture[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(21): 212508.

[14] JI Li, ZHENG Zhigang, QIU Zhaoguo, et al. Effect of V addition on the performance of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{B}_{13}\text{Si}_{9.5}\text{Nb}_{3-x}\text{V}_x$ soft magnetic alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766: 391-397.

[15] TURČANOVÁ J, MARCIN J, KOVÁČ J, et al. Magnetic and mechanical properties of nanocrystalline Fe-Ni-Nb-B alloys[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 144: 012065.

[16] JIA Xingjie, LI Yanhui, WU Licheng, et al. A study on the role of Ni content on structure and properties of Fe-Ni-Si-B-P-Cu nanocrystalline alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822: 152784.

[17] ALLIA P, BARICCO M, TIBERTO P, et al. Kinetics of the amorphous-to-nanocrystalline transformation in $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ [J]. Journal of Applied Physics, 1993, 74(5): 3137–3143.

[18] LUBORSKY F E, WALTER J L. Stability of amorphous metallic alloys[J]. Journal of Applied Physics, 1976, 47(8): 3648–3650.

[19] LI Yanhui, JIA Xingjie, XU Yongqiang, et al. Soft magnetic Fe-Si-B-Cu nanocrystalline alloys with high Cu concentrations[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 722: 859–863.

[20] HERZER G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 718–734.

[21] OHTA M, YOSHIZAWA Y. High B_s nanocrystalline $\text{Fe}_{84-x-y}\text{Cu}_x\text{Nb}_y\text{Si}_4\text{B}_{12}$ alloys ($x = 0.0-1.4$, $y = 0.0-2.5$)[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321(14): 2220–2224.

[22] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702–1706.

[23] SENKOV O N, MIRACLE D B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(12): 2183–2198.

[24] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing

and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817–2829.

[25] WANG Weihua. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(4): 540–596.

[26] MINNERT C, KUHNT M, BRUNS S, et al. Study on the embrittlement of flash annealed $\text{Fe}_{85.2}\text{B}_{9.5}\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}\text{Si}_{0.5}$ metallic glass ribbons[J]. Materials & Design, 2018, 156: 252–261.

[27] KUMAR G, OHNUMA M, FURUBAYASHI T, et al. Thermal embrittlement of Fe-based amorphous ribbons[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(10-11): 882–888.

[28] 甘阳, 周本濂. FeMoSiB 纳米晶薄带的裂纹扩展阻力和结构的关系[J].金属学报, 2001, 37(4): 391–394.

GAN Yang, ZHOU Benlian. Study on the microstructure-fracture resistance relationship of FeMoSiB nanocrystalline ribbon[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(4): 391–394.

[29] WANG Weihua. Correlation between relaxations and plastic deformation, and elastic model of flow in metallic glasses and glass-forming liquids[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(5): 053521.

[30] YANG Fan, YANG Wei. Crack growth versus blunting in nanocrystalline metals with extremely small grain size[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2009, 57(2): 305–324.

[31] SKORVANEK I, SVEC P, GRENECHE J M, et al. Influence of microstructure on the magnetic and mechanical behaviour of amorphous and nanocrystalline FeNbB alloy[J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2002, 14(18): 4717–4736.

[32] DONALD I W, DAVIES H A. The influence of transition-metal substitutions on the formation, stability and hardness of some Fe-based and Ni-based metallic glasses[J]. Philosophical Magazine A, 1980, 42(3): 277–293.

作者简介:

吴立成(1989—), 男, 博士, 从事 Fe 基纳米晶软磁合金的研究, E-mail: wulicheng89@163.com;

张伟(1962—), 男, 通信作者, 博士, 教授, 从事非晶合金、纳米材料、磁性材料等方面的研究,

E-mail: wzhang@dlut.edu.cn。

基金项目

国家重点研发计划（纳米晶宽带及大容量铁心制备技术，2017YFB0903903）；国家自然科学基金（微合金化的Fe-Si-B-P-Cu非晶合金纳米晶化行为及其软磁性能的研究，51571047）；中央高校基本科研业务费（纳米晶软磁合金退火脆性的产生机理及抑制方法研究，DUT20JC12）。

This work is supported by the National Key Research and Development Program of China

(Fabrication Technology of Wide Nanocrystalline Alloy Ribbons and High-Capacity Cores, No. 2017YFB0903903), the National Natural Science Foundation of China (The Nanocrystallization Behaviors and Soft Magnetic Properties of Minor Alloyed Fe-Si-B-P-Cu Amorphous Alloys, No. 51571047) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Mechanism and Suppression of Annealing Embrittlement of Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys, No. DUT20JC12).

