

文章编号: 1673-9981(2021)05-0520-05

Ni含量对富硼型 FeSiBCuNbNi 合金磁性能的影响

陈 脉, 杨元政*, 王国太, 肖贵华, 罗 厅

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)



摘 要: 采用电弧熔炼炉制备母合金锭, 使用单辊快淬法制备了 FeSiBCuNbNi 合金薄带, 利用差示扫描量热仪、X 射线衍射仪和直流软磁测试设备, 对合金的热稳定性、热处理前后物相及 Ni 含量对富硼型 FeSiBCuNbNi 合金的非晶形成能力、晶化过程和软磁性能的影响进行了分析。实验结果表明: 制备出的 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 非晶态合金的非晶形成能力随 Ni 含量升高而减弱, 生成 α -Fe(Ni) 单一软磁相的热处理区间变窄; 当 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 合金分别在 480 和 470 °C 下保温 10 min 时, 其矫顽力达到最小值, 分别为 6.9 和 8.3 A/m; 经普通热处理后, $\text{Fe}_{68}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_{10}$ 和 $\text{Fe}_{66}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_{12}$ 合金的饱和磁感应强度均为 1.28 T, 起始磁导率分别为 5.6 和 4.8 K, 而 $\text{Fe}_{68}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_{10}$ 合金的磁滞回线的线性度更好。

关键词: 非晶/纳米晶合金; 热处理; 非晶形成能力; 软磁性能; 磁滞回线

中图分类号: TG141

文献标识码: A

引文格式: 陈脉, 杨元政, 王国太, 等. Ni 含量对富硼型 FeSiBCuNbNi 合金磁性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(5): 520-524.

CHEN Mo, YANG Yuanzheng, WANG Guotai, et al. Effect of Ni content on the magnetic properties of boron-rich FeSiBCuNbNi alloy[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5): 520-524.

自非晶/纳米晶软磁合金问世以来, 因其优异的软磁性能、生产工艺简单、生产周期短及相对传统磁性材料更低碳环保等原因, 深受研究人员关注, 在材料研发、应用及产业化等方面均已取得长足发展^[1-7]。在电力电子领域中, 诸如电表测量的互感器和电力传动的滤波器部分的磁芯部件均需要较低且恒定的磁导率^[8-9], 但具有低磁导和良好磁滞回线线性度的钴基非晶合金及坡莫合金因制备成本高昂, 极大限制了其应用规模。

在非晶/纳米晶软磁材料研究中, 成分和热处理工艺是影响合金磁性能的重要因素^[10-11]。通过适当的横向磁场热处理, 可以增大感生各向异性 K_u , 以

获得较低的磁导率以及良好线性关系的磁滞回线^[12-13]。有研究表明^[14-16], 通过在铁基非晶纳米晶合金中添加一定量的 Ni 元素, 可以增大合金的磁各向异性、细化磁畴结构, 进而影响磁性能。合适的张力退火热处理亦能实现恒导磁特性^[17-18], 但是所需设备复杂且不利于批量生产。此外, 磁芯开隙也是获得低恒磁导的常用手段, 但是会降低材料的磁导率, 而且还可能增加损耗^[19-20]。

以富硼型 FeSiBCuNbNi 合金为研究对象, 研究 Ni 含量变化对其非晶形成能力的影响。同时, 制备出 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 非晶合金薄带, 研究其晶化行为及经普通热处理后的磁性能。

收稿日期: 2021-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(52071089)

作者简介: 陈脉(1995-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为铁基非晶/纳米晶软磁材料, E-mail: 273589648@qq.com

通讯作者: 杨元政(1966-), 男, 教授, E-mail: yangyz@gdut.edu.cn

1 材料与方 法

实验所用原料为纯度 99.9% 的 Fe, Si, Cu, Nb 和 Ni, 以及工业 Fe-B 合金, 其中 B 质量分数为 17.51%。按原子百分比配料后, 用 JVAM-III 型真空电弧熔炼炉熔炼五次, 采用单辊快淬法制备出了 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12, 13, 14, 15$) 合金带材, 带材厚度约为 21 μm 、宽度约为 0.5 mm, 绕制磁芯尺寸为内径 12 mm、外径 14 mm、高度约 0.5 mm。

采用 D/Max-III A 型 X 射线衍射仪 (扫描范围 2θ 为 30~90°, 扫描速度 10°/min), 分析合金热处理前后物相。采用 SDT Q600 型差示扫描量热仪 (升温速率为 20 °C/min, N_2 气氛保护), 对合金进行 DSC 热分析。利用 NBD-O1200-60IT 型可编程管式高温烧结炉, 在 N_2 气氛保护下进行普通热处理, 以 20 °C/min 升温速率升至退火温度 T_a 后保温 10 min, 然后随炉温冷却至 150 °C 出炉, 利用 MATS-2010SD 软磁直流测量仪测试其磁性能。

2 试验结果及讨论

2.1 合金的非晶形成能力及 DSC 分析

淬态 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12, 13, 14, 15$) 合金带材 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可见: 当 $x=10$ 和 $x=12$ 时, 仅在 2θ 约为 45° 处呈现出一个宽的漫散射峰, 并无其它尖锐的晶化峰; 而当 $x=13, 14$ 和 15 的样品在约 44° 处出现尖锐的衍射峰, 其对应于 FeNi_3 相。表明: 当 Ni 含量为 10% 和 12% 时, 两种成分合金淬态带材为非晶态; 当 Ni 含量高于 12% 时, 合金非晶形成能力减弱, 产生晶化。

图 2 为 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 合金淬态带材的 DSC 曲线。从图 2 可见, 两种非晶合金均出现两个放热峰, 且均是第一个放热峰微弱, 第二个放热峰明显, 这表明两种合金在加热过程中晶化均经过两个阶段, 且第一阶段相析出时放热焓小。对于该体系非晶/纳米晶合金而言, 第一个阶段和第二阶段分别对应析出 $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni})$ 软磁相和硼化物硬磁相为主的晶化过程。

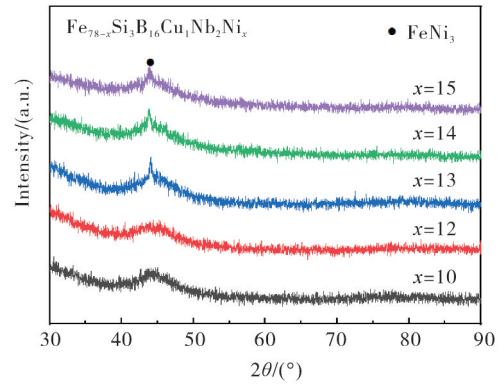


图 1 淬态 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12, 13, 14, 15$) 合金带材的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of melt-spun $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12, 13, 14, 15$) alloy ribbons

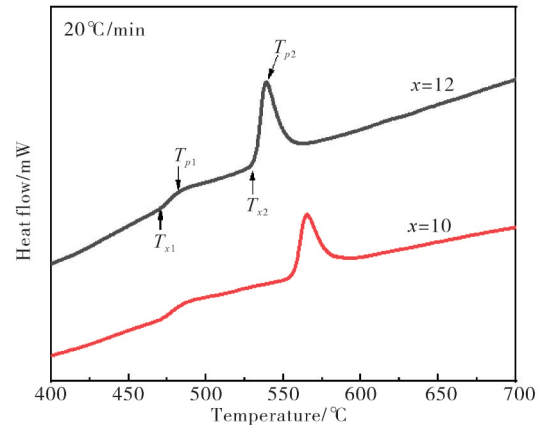


图 2 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 合金淬态带材 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of the $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) melt-spun ribbons

此外, 从图 2 还可见, 在 DSC 曲线中可获取 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ 的特征温度, 当 Ni 含量分别为 10% 和 12% 时第一起始晶化温度 (T_{x1}) 分别为 474 和 472 °C, 第二起始晶化温度 (T_{x2}) 分别为 558 和 532 °C, 起始晶化温度差 ($\Delta T_x = T_{x2} - T_{x1}$) 分别为 84 和 60 °C。对比可知, 不同 Ni 含量的非晶合金 T_{x1} 无明显变化, 而 Ni 含量为 12% 时的 ΔT_x 比 Ni 含量为 10% 的要低 24 °C。表明, Ni 含量高时生成 $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni})$ 纳米晶单一相的热处理温度区间要窄, 随温度升高更易析出而不利于软磁性能的硬磁相。

2.2 非晶合金的晶化过程

图3为不同温度下经普通热处理退火后非晶合金 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 的 XRD 图谱. 从图3可见: 对于 $x=10$ 的合金, 在 $440\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间退火时仅析出单一的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni})$ 相, 并未检测到其它晶化相; 经 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后合金除生成 $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni})$

相外, 亦有少量 Fe_2B 析出, 并且 $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni})$ 相对应的三个晶化峰的强度均明显增强. 表明, $x=12$ 的合金相结构变化与 $x=10$ 的合金类似, 但其在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时便已检测到多个 Fe_2B 晶化峰, 这表明该成分合金随着温度的升高更易析出硼化物, 从而恶化软磁性能.

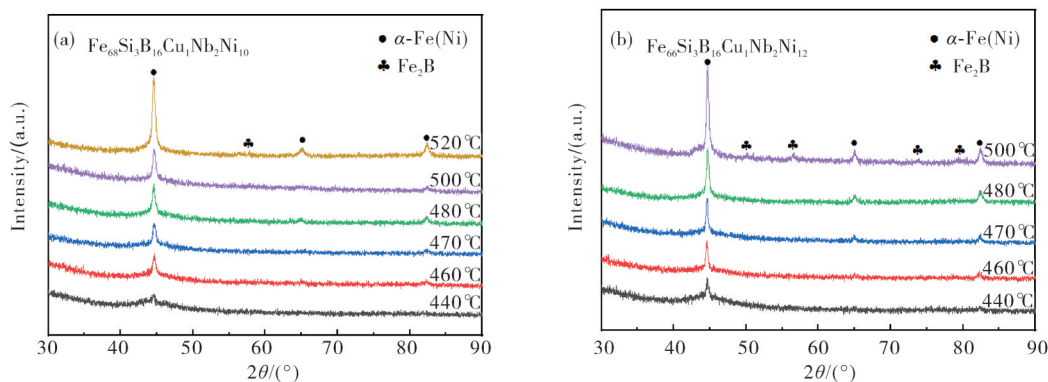


图3 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 非晶合金不同温度退火后 XRD 图谱
(a) $x=10$; (b) $x=12$

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) amorphous alloy annealed at different temperatures

2.3 合金的软磁性能

对不同温度退火后的 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 两种非晶合金进行矫顽力 (H_c) 测量, 其结果如图4所示. 从图4可见, 随着退火温度的升高, 合金 H_c 均表现为先减小后增大再急剧增大. 这是因为: 随温度升高, $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni})$ 体积分数增加, 晶粒间耦合作用加强, 使合金磁各向异性降低; 随温度继续升高, H_c 逐渐降低并达到极小值; 随温度再继续升高, 晶粒增大而导致 H_c 升高, 当硬磁相硼化物析出时 H_c 急剧增大. 对于 $x=10$ 的合金, 在 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时合金 H_c 由淬态的 13.6 A/m 降到极小值 6.9 A/m . 对于 $x=12$ 的合金, 在 $470\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时合金 H_c 由淬态的 12.9 A/m 降到极小值 8.3 A/m .

对上述经 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 $\text{Fe}_{68}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_{10}$ 合金和经 $470\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 $\text{Fe}_{66}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_{12}$ 合金进行静态磁性能测试, 所得磁滞回线如图5所示. 从图5可见, $x=10$ 合金的磁滞回线的线性度略好于 $x=12$ 的合金. 利用软磁直流测试装置, 测得 $x=10$ 和 $x=12$ 合金的饱和磁感应强度 B_s 均为 1.28 T , 剩余磁感

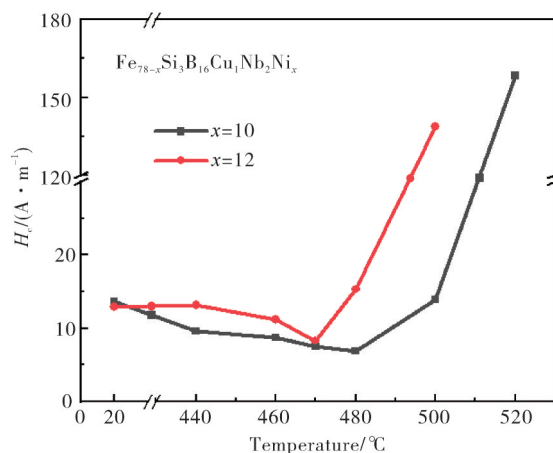


图4 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 合金矫顽力随退火保温温度的变化

Fig. 4 The coercivity as a function of the annealing temperature for $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) alloy

应强度 B_r 分别为 0.29 和 0.35 T , 起始磁导率 μ_i 分别为 5.6 和 4.8 K , 最大磁导率 μ_m 分别为 7.7 和 8.8 K .

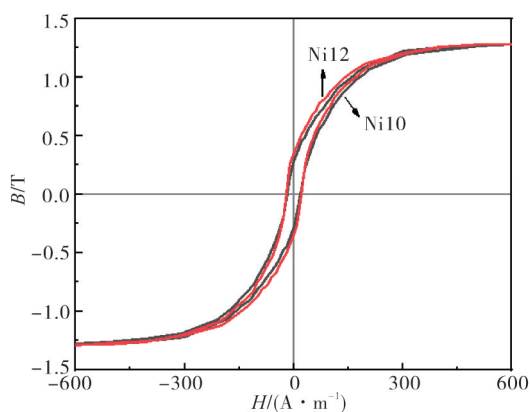


图 5 $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) 合金普通热处理后磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loop of $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) alloy after annealing

3 结 论

(1) 对富硼型 FeSiBCuNbNi 合金, 当 Ni 含量为 10% 和 12% 时, 成功制备出非晶态薄带. Ni 含量超过 12% 时合金发生晶化, 同时 Ni 含量为 10% 的合金具有更宽的起始晶化温度差.

(2) 当合金的 Ni 含量为 10% 和 12% 时, 分别在 480 和 470 °C 下保温 10 min, 合金矫顽力分别达到极小值 6.9 A/m 和 8.3 A/m.

(3) 经普通热处理后, Ni 含量为 10% 和 12% 的两种合金的饱和磁感应强度 B_s 均为 1.28 T, Ni 含量为 10% 的合金的磁滞回线线性度略好于 Ni 含量为 12% 的合金.

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: 6044-6046.

[2] HASEGAWA R. Applications of amorphous magnetic alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375-377: 90-97.

[3] 房卫萍, 杨凯珍, 张宇鹏, 等. 低碳经济下的非晶合金发展与应用 [J]. 材料研究与应用, 2010, 4 (4): 526-529.

[4] HERZER G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials [J]. Acta Materialia, 2013, 61

(3): 718-734.

[5] LASHGARI H R, CHU D, XIE S. Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 391: 61-82.

[6] 姚可夫, 施凌霄, 陈双琴, 等. 铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景 [J]. 物理学报, 2018, 67(1): 016101.

[7] GHEIRATMAND T, MADAAH HOSSEINI H R. Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: Investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 408: 117-192.

[8] 赵辉, 朱正吼, 梁晓丽, 等. 带气隙 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 磁芯的恒导磁性能研究 [J]. 功能材料, 2014, 22(45): 22031-22035.

[9] 支起铮, 陈文智, 姜振春, 等. 恒电感非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金铁芯的研究 [J]. 功能材料, 2005, 11(36): 1706-1708.

[10] YOSHIZAWA Y. Magnetic properties and microstructure of microstructure of nanocrystalline Fe-based alloys [J]. Materials Science Forum, 1999, 307: 51-62.

[11] HERZER G. Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 294: 99-106.

[12] 郭世海, 张羊换, 王煜, 等. 横向磁场热处理对高饱和磁感应强度 Fe 基非晶磁性能的影响 [J]. 磁性材料及器件, 2009, 40(3): 38-40, 45.

[13] 李明瑞, 程皓, 李维火. 横磁退火工艺对 Finemet 合金磁学与力学性能的影响 [J]. 功能材料, 2020, 2(51): 2188-2192.

[14] 吴晓荣, 李德仁, 李准, 等. Ni 对 FeCuNbSiB 纳米晶合金恒导磁性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2015, 44(4): 66-69, 73.

[15] LI Z, YAO K F, LI D R, et al. Effect of annealing time on the magnetic properties of FeNiCuNbSiB dual-phase alloys [J]. Materials Science Forum, 2018, 913: 691-699.

[16] HOU F T, YANG Y Z, LUO T, et al. Effect of Ni substitution to Fe on amorphous nanocrystalline soft magnetic alloy [J]. Physica B: Physics of Condensed Matter, 2020, 595: 412293.

[17] OHNUMA M, HERZER G, KOZIKOWSKI P, et

- al. Structural anisotropy of amorphous alloys with creep-induced magnetic anisotropy[J]. Acta Materialia, 2012, 60(3): 1278-1286.
- [18] 潘贇, 刘天成, 李敏, 等. 张力退火感生各向异性对纳米晶合金磁性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(10): 735-760.
- [19] 朱占山, 于生宝, 陈旭, 等. 气隙对电感磁芯内部磁场分布及电感的影响[J]. 磁性材料及器件, 2016, 47(1): 57-60.
- [20] 谭文华, 万志华, 张昊东, 等. 电感气隙损耗抑制方法研究: 综述[J]. 磁性材料及器件, 2017, 48(1): 60-65.

Effect of Ni content on the magnetic properties of boron-rich FeSiBCuNbNi alloy

CHEN Mo, YANG Yuanzheng*, WANG Guotai, XIAO Guihua, LUO Ting

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The influence of Ni content on the amorphous formability, crystallization process and soft magnetic properties of boron-rich FeSiBCuNbNi alloy was studied, the master alloy ingot was prepared by arc melting furnace, and the strip was prepared by single roll rapid quenching method. The thermal stability, phase analysis before and after heat treatment and soft magnetic properties of the alloy were analyzed by DSC, XRD, DC soft magnetic testing equipment, and the $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) amorphous alloy was successfully prepared. The experimental results show that with the increase of Ni content, the amorphous formability of the alloy decreases, and the heat treatment range of forming $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni})$ single soft magnetic phase becomes narrow. When the $\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_x$ ($x=10, 12$) alloy was annealed at 480 °C and 470 °C for 10 min, the coercivity reaches the minimum value of 6.9 A/m and 8.3 A/m, respectively; after annealing, the saturation magnetic induction of $\text{Fe}_{68}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_{10}$ and $\text{Fe}_{66}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_{12}$ alloys are both 1.28 T, and the initial permeability are 5.6 K and 4.8 K respectively. The linearity of hysteresis loop of $\text{Fe}_{68}\text{Si}_3\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Ni}_{10}$ alloy is better.

Key words: amorphous/nanocrystallize alloy; heat treatment; glass formability; soft magnetic properties; hysteresis loop