

文章编号: 1000-5013(2007)01-0051-04

# 机械合金化制备的 Fe-Co-Nb-B 纳米晶材料磁性

毛兴宇<sup>a</sup>, 戴乐阳<sup>b</sup>, 柯志坚<sup>a</sup>, 王秀琳<sup>a</sup>, 石允中<sup>a</sup>

(集美大学 a. 理学院; b. 轮机工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 采用机械合金化方法, 在摆振式高能球磨机上制备 Fe-Co-Nb-B 纳米晶合金粉末, 计算球磨后应力带来的晶格畸变对 X 射线衍射峰宽化的影响. 样品有较高的比饱和磁化强度和矫顽力, 在 1 073 K 烧结后, 虽然消除了内应力的影响, 但也使晶粒尺寸有所长大.

**关键词:** 纳米晶; 机械合金化; 球磨; 软磁材料

**中图分类号:** TB 383; O 751; TG132.2<sup>+</sup> 71; TF125.8

**文献标识码:** A

1988 年, Yoshizawa<sup>[1]</sup> 通过对快淬 Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> 非晶条带进行退火处理, 成功制备出磁导率高达 10<sup>5</sup> 以上和矫顽力极低的纳米晶软磁材料(Finemet). 随后, 纳米晶软磁材料的研究有了长足的发展<sup>[2]</sup>. 对纳米晶材料来说, 晶粒尺寸越小, 软磁性就越好. Fe-Co-Nb-B 是 Hitperm<sup>[3-4]</sup> 系列的纳米晶软磁材料的典型成分, 过去主要通过非晶晶化获得, 工艺要求高, 产品形状单一. 在众多的化学方法和物理方法中<sup>[58]</sup>, 机械合金化是将不同材料的混合粉末在球磨机中球磨, 原来颗粒内部的粗大晶粒经球磨后粉碎, 粉末颗粒经压延、压合, 又碾碎、压合的反复过程, 结果形成层状组织. 这种层状组织的厚度在进一步的球磨过程中变薄, 逐渐接近原子的扩散长度, 层状组织结构细化并发生原子扩散和反应形成纳米晶, 甚至非晶的合金粉.

## 1 实验过程

按 Fe<sub>83</sub>Co<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 和 Fe<sub>80</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 化学成分, 配制成高纯度 Fe 粉、Co 粉、Nb 粉和 B 粉. 利用球磨机进行机械合金化, 球磨机选用高能摆振式 QM-3A 球磨机, 磨球选用 FeCr 合金的硬质不锈钢球, 球料比为 15:1. 为避免氧化, 在球磨罐内注入氩气保护, 球磨时间(h) 分别为 2, 4, 10 和 20. 磨好后的粉料在 5~6 t·cm<sup>-2</sup> 压强下压型, 并分别在 773 K 和 1 073 K 下退火(烧结) 5 h. 将球磨后的样品作电子显微镜观察其形貌, 用 ARL 公司的 X'TRA 型 X 射线测量其微观结构, 并利用 Lakeshore 7307-9309 型振动样品磁强计和 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 TGA 型热分析仪, 分别测量了样品的饱和磁化强度( $M_s$ )、矫顽力( $H_c$ ), 以及样品的磁相变温度.

## 2 实验结果与分析

样品的 X 射线衍射谱, 如图 1 所示. 随着球磨时间( $t$ ) 的增加, Co, Nb 的衍射峰逐渐消失, 而体心立方的铁相衍射峰则随着球磨时间的增加而逐渐变宽, 衍射强度也有所下降. 这表明 Co, Nb 等元素逐渐与 Fe 化合, 并且晶粒尺寸也随球磨时间的增加而逐渐细化.

我们知道, 晶粒细化使垂直于反射面的平均线度降低, 导致衍射峰的宽化, 所以用 Scherrer 公式可方便地计算出晶粒的大小. 另一方面, 微观应力的存在使各区域的应变不一样, 导致各区域内的面间距不同, 产生衍射峰的宽化. 对于高能球磨制得的样品来说, 由于在球磨过程中, 粉末颗粒被反复地压延、

收稿日期: 2006-05-18

作者简介: 毛兴宇(1963-), 男, 副教授, 主要从事磁性材料的研究. E-mail: maoxinyu@jmu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2006J0451); 集美大学科研基金资助项目(C60514)

破碎、压合,使其受到很强的应力作用,而这种作用往往是局部的和不均匀的.这种局部的、不均匀的应力会使局部晶面受到严重的扭曲和变形,从而使各区域晶面间距相对于平均值有一定的偏差.所以,对于机械合金化方法制备的纳米晶材料,必须同时考虑晶粒细化与微观应力这两种致宽因素.为简单起见,可以认为两种致宽因素同时存在,但是彼此独立,没有相互耦合<sup>[9-10]</sup>.这时总的宽化可以写成应力宽化和晶粒宽化两者之和,衍射峰半高宽为

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{L\cos\theta} + 4 \cdot \frac{\Delta d}{d} \cdot \tan\theta \tag{1}$$

或

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda} = \frac{0.9}{L} + 4 \cdot \frac{\Delta d}{d} \cdot \frac{\tan\theta}{\lambda} \tag{2}$$

上两式中,β为衍射峰半高宽, L 为晶粒尺寸, Δd/d 是晶格的畸变.显然,βcos θ/λ和 tan θ/λ成线性关系,通过斜率可求出 Δd/d,而通过截距可求出晶粒尺寸 L.实验结果拟合得到,球磨 20 h 的样品 Fe<sub>83</sub>Co<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 和 Fe<sub>80</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 晶粒尺寸和畸变分别为 7.2 nm, 3.89×10<sup>-3</sup>和 7.0 nm, 4.07×10<sup>-3</sup>.从式(1)或式(2)可看到,微观应力带来的衍射峰增宽接近总增宽的 40%.显然,对用机械合金化制备的纳米晶材料,其微观应力带来的衍射峰增宽是不可忽略的.

用机械合金化方法制备的 FeCoNbB 纳米晶材料,主要由亚微米颗粒及少量纳米颗粒组成,其 TEM 图如图 2 所示. X 射线衍射谱观察到的纳米晶说明,细化后的纳米颗粒具有很高的表面能量,有重新复合的趋势.这些尺寸为 10 nm 左右的纳米晶粒又团聚成了图 2 中的更大尺寸的颗粒.利用振动样品磁强计,测量了 FeCoNbB 纳米晶的饱和磁化强度(*M<sub>s</sub>*)和矫顽力(*H<sub>c</sub>*),如表 1 所示.从表 1 可以看到,饱和磁化强度随 Co 质量分数的增加而略有增强.根据 Slater 曲线,Co 加入到 Fe 基的合金中是有助于提高其饱和磁化强度的.另外,在 1 073 K 退火(烧结)后,饱和磁化强度 *M<sub>s</sub>* 也有一定增加.尤其是对于 Fe<sub>80</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 的样品,其 *M<sub>s</sub>* 在退火后增加较为明显.而在矫顽力方面,总的来说,机械合金化制备的 FeCoNbB 纳米晶材料的矫顽力远较非晶晶化法制备同成分的 FeCoNbB 纳米晶合金要高很多,达 7.957 8 kA·m<sup>-1</sup>以上.即使经过 1 073 K 退火(烧结)后,其矫顽力仍基本不变. Co 质量分数越高,矫顽力就越大.虽然机械合金化方法制备的 FeCoNbB 纳米晶材料有很好的饱和磁化强度,但其高的矫顽力说明,颗粒之间的固结程度不够,是因为交换作用长度内的晶粒数太少.固结过程中,温度对晶粒长大的影响是明显的.通过在 773 K 和 1 073 K 两个温度下退火(烧结),并测量它们的 X 射线衍射谱,如图 3 所示.图中,衍射峰随退火温度(*T*)的升高而变得尖锐,即晶粒随退火温度的升高而有所长大.图 4, 5 分别为在 1 073 K 退火(烧结)的前后,球磨纳米晶 Fe<sub>83</sub>Co<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 与 Fe<sub>80</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 样品的饱和磁滞回线.高温处理前后磁滞回线形状的差异,反映了样品在热处理前后磁化机制上的差异,高温处理前的回线平缓一些,而高温处理后的回线则陡峭一些.这说明高温处理前,样

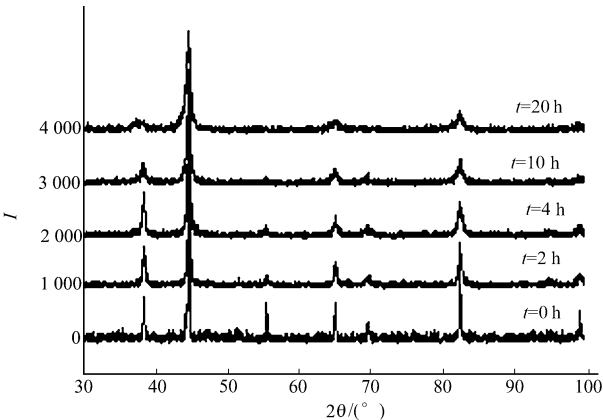


图 1 FeCoNbB 混合粉的 X 射线衍射谱  
Fig. 1 X ray diffraction pattern of FeCoNbB powder under various milling time

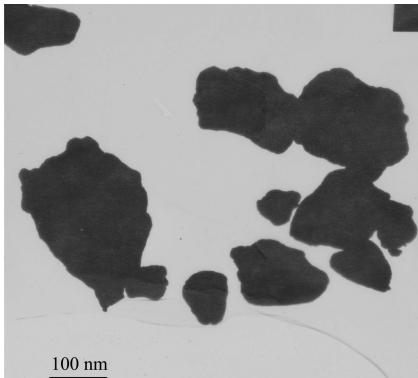


图 2 FeCoNbB 纳米晶材料的 TEM 图  
Fig. 2 The TEM picture of FeCoNbB nanocrystal

表 1 FeCoNbB 纳米晶材料比饱和磁化强度和矫顽力

Tab. 1 The specific magnetization and corecivity of FeCoNbB nanocrystals

样品	Fe <sub>83</sub> Co <sub>2</sub> Nb <sub>7</sub> B <sub>8</sub>		Fe <sub>80</sub> Co <sub>5</sub> Nb <sub>7</sub> B <sub>8</sub>	
	<i>M<sub>s</sub></i> /A·m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>	<i>H<sub>c</sub></i> /kA·m <sup>-1</sup>	<i>M<sub>s</sub></i> /A·m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>	<i>H<sub>c</sub></i> /kA·m <sup>-1</sup>
未退火	127	8.197	130	13.051
1 073 K 退火	151	8.515	165	13.290

的饱和磁化强度,但其高的矫顽力说明,颗粒之间的固结程度不够,是因为交换作用长度内的晶粒数太少.固结过程中,温度对晶粒长大的影响是明显的.通过在 773 K 和 1 073 K 两个温度下退火(烧结),并测量它们的 X 射线衍射谱,如图 3 所示.图中,衍射峰随退火温度(*T*)的升高而变得尖锐,即晶粒随退火温度的升高而有所长大.图 4, 5 分别为在 1 073 K 退火(烧结)的前后,球磨纳米晶 Fe<sub>83</sub>Co<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 与 Fe<sub>80</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 样品的饱和磁滞回线.高温处理前后磁滞回线形状的差异,反映了样品在热处理前后磁化机制上的差异,高温处理前的回线平缓一些,而高温处理后的回线则陡峭一些.这说明高温处理前,样

品中磁畴转动磁化部分比高温处理后要多, 而高温处理后样品中, 畴壁位移磁化部分比高温处理前要多. 这也反映了高温处理后样品内晶粒有所长大, 畴壁位移更加容易.

虽然退火过程有助于消除球磨后样品中的应力, 也有助于降低样品的矫顽力. 但实验结果表明, 矫顽力变化很小, 甚至还略有上升. 这一现象可以理解为, 由于高温处理后, Fe 与 Co 之间合金化程度更加充分了, 而 Co 的磁晶各向异性更高, 使得有效的磁晶各向异性常数也有所提高. 这样, 带来矫顽力的略微增加, 而退火温度在保证晶粒不长大的情况下, 粉末样品难以有效地固结. 传统的成型固结方式都需要在较高

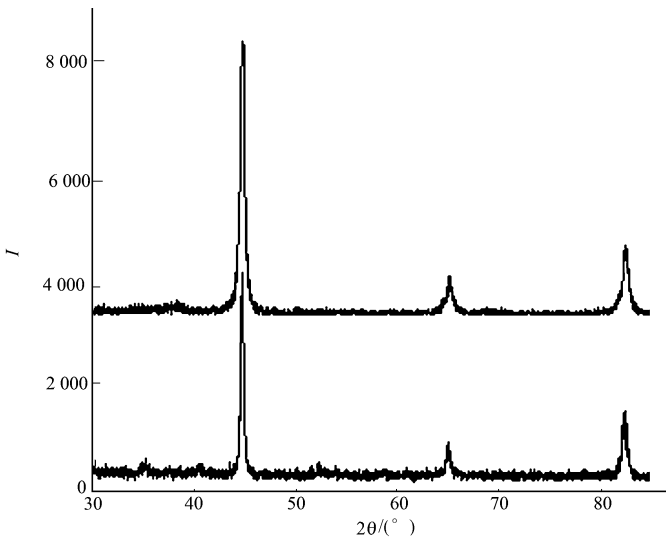
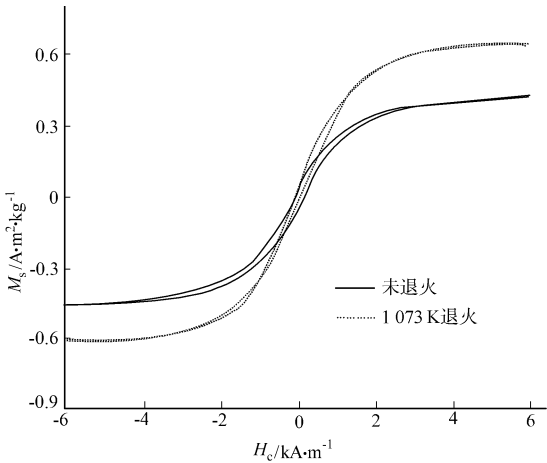
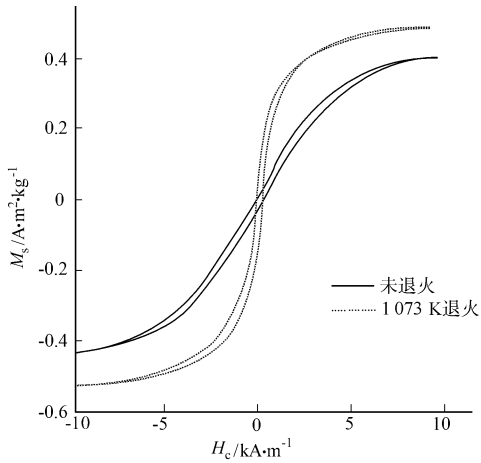


图 3 退火后样品的 XRD 衍射峰  
Fig. 3 The samples' XRD peaks after being annealed



(a) Fe<sub>83</sub>Co<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub>



(b) Fe<sub>80</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub>

图 4 样品的室温磁滞回线

Fig. 4 The room temperature hysteresis of mechanically milled nanocrystals

的温度下保持一定的时间, 这又不可避免地会使纳米尺寸的晶粒迅速变粗, 从而丧失纳米结构; 而反过来说, 如果要保持纳米结构, 则需要低的固结温度, 但这样颗粒之间又难以充分固结. 这也是目前广为研究的热点问题之一.

利用磁热重分析仪测量样品的磁性随温度的变化关系, 其 MTGA 曲线如图 5 所示. 在 1 120 K 和 850 K 处分别观察到顺磁铁磁相变, 其中 1 120 K 高于纯铁的 1 043 K 的居里温度, 低于纯钴的居里温度. 所以, 1 120 K 对应的是铁钴合金的顺磁铁磁相变, 也表明高能摆振式球磨使 Fe, Co 等元素成功化合; 而在 850 K 处, 估计是在球磨或测量过程中

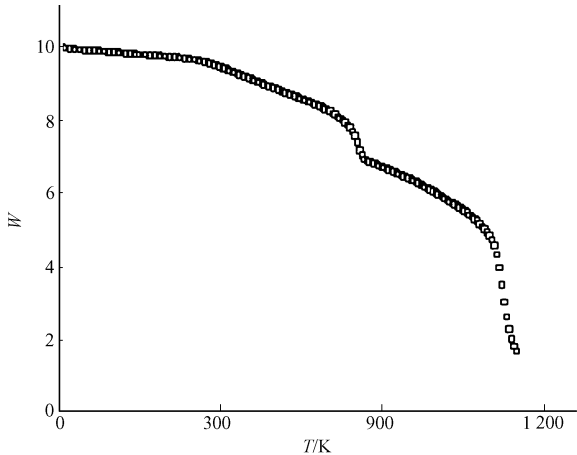


图 5 Fe<sub>80</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> 的磁性对温度的依赖性  
Fig. 5 The temperature dependence of magnetization of mechanically milled Fe<sub>80</sub>Co<sub>5</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>8</sub> nanocrystals

形成的铁钴氧化物对应的顺磁铁磁相变.

### 3 结束语

机械合金化方法在摆振式高能球磨机上制备出的纳米晶  $\text{Fe-Co-Nb-B}$  合金,是由亚微米级和纳米级颗粒组成,颗粒内晶粒尺寸在 10 nm 左右.由于样品中的晶格发生畸变,在用 Scherrer 公式计算晶粒大小时,必须考虑到晶格畸变的影响.机械合金化制备的纳米晶  $\text{Fe-Co-Nb-B}$  合金具有远较铁氧体高的饱和磁化强度,但矫顽力因固结程度不高而较大.虽然可以借用粉末冶金的成型固结工艺,但是由于颗粒太小,在压型和烧结过程中,颗粒之间高的磨擦力使压坯密度较低.纳米晶粒表面和界面上原子的活性在较低温度下的烧结,也使晶粒明显长大.

### 参考文献:

- [1] YOSHIKAWA Y, OGUMA S, YAMAUCHI K. New Fe based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure[J]. J Appl Phys, 1988, 64: 6 044-6 046.
- [2] HERZER G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets[J]. IEEE Transaction on Magnetism. 1990, 26(5): 1 397-1 402.
- [3] KANE S N, GUPTA A, SARABHAI S D, et al. Influence of Co content on structural and magnetic properties of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{8-x}\text{Nb}_7\text{B}_9$  alloys[J]. J Magn and Magn Mater, 2003, (254/255): 495-497.
- [4] KRAUS L, HASLAR V, DUHAJ P, et al. The structure and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{Co}_{21}\text{Fe}_{64-x}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$  alloys[J]. Material Science & Engineering, 1997, (226/228): 626-629.
- [5] MC HENRY M E, WILLARD M A, LAUGHLIN D E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets[J]. Progress of Material Science, 1999, 44: 291-433.
- [6] KAWAMURA Y, INOUE A, KOJIMA A, et al. Consolidation of amorphous  $\text{Fe-Zr-B}$  powders by hot-pressing method[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1995, 42(1): 40-46.
- [7] TOSHIYUKI N, YASUO K, MANUEL A, et al. Precipitation of zinc sulfide particles from homogeneous solutions[J]. J Colloid Interface Sci, 2000, 223(2): 179-184.
- [8] SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling[J]. Prog Mater Sci, 2001, 46: 178-184.
- [9] 叶大年, 金成伟. X 射线粉末法及其在岩石学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [10] WILL G, PARRISH W. HUANG. Crystal structure refinement by profile fitting and least squares analysis of powder diffractometer data[J]. Appl Cryst, 1983, 16: 611-622.

## The Magnetic Properties of $\text{Fe-Co-Nb-B}$ Nanocrystal Alloys Made by Mechanical Alloying

MAO Xing-yu<sup>a</sup>, DAI Le-yang<sup>b</sup>, KE Zhi-jian<sup>a</sup>,  
WANG Xiu-lin<sup>a</sup>, SHI Yun-zhong<sup>a</sup>

(a. School of Science; b. Marine Engineering Institute, Jimei University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The  $\text{Fe-Co-Nb-B}$  nanocrystalline powders were mechanically alloyed with a vibrational high energy ball mill. The effect of lattice distortion on the broadening of X-ray diffraction peaks was calculated. Samples exhibit satisfactory saturation magnetization and high coercivity. The annealing process at 1 073 K can ease the local stress but also results in the coarsening of the crystal grains.

**Keywords:** nanocrystalline; mechanical alloying; ball mill; soft magnetic material

(责任编辑: 黄仲一)