

# Sm<sub>5</sub>Fe<sub>80</sub>Cu<sub>1</sub>Zr<sub>3.5</sub>Si<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2.5</sub> 非晶合金晶化动力学的研究

陈良辅<sup>1</sup>, 葛洪良<sup>1</sup>, 张朋越<sup>1</sup>, 卢艳辉<sup>2</sup>

(1. 中国计量学院 浙江省磁学重点实验室, 浙江 杭州 310018)

(2. 杭州富沃德电器有限公司, 浙江 杭州 311305)

**摘要:** 利用 X 射线衍射、透射电镜、振动样品磁强计和差热分析研究了非晶 Sm<sub>5</sub>Fe<sub>80</sub>Cu<sub>1</sub>Zr<sub>3.5</sub>Si<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2.5</sub> 合金中  $\alpha$ -Fe/Sm<sub>2</sub>(Fe,Si)<sub>17</sub>C<sub>x</sub> 复合纳米相结构的形成过程、磁性及其晶化动力学。XRD 结果表明, 随着退火温度的升高, Sm<sub>5</sub>Fe<sub>80</sub>Cu<sub>1</sub>Zr<sub>3.5</sub>Si<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2.5</sub> 非晶合金先后析出软磁相  $\alpha$ -Fe 和硬磁相 Sm<sub>2</sub>(Fe,Si)<sub>17</sub>C<sub>x</sub>; 当经高温 750 °C 晶化退火后, 经 Scherrer 计算得到合金中  $\alpha$ -Fe 相和 Sm<sub>2</sub>(Fe,Si)<sub>17</sub>C<sub>x</sub> 的晶粒尺寸分别为 65.5 和 22.1 nm, 其矫顽力增加到 58.11 kA/m, 剩磁为 0.967 T。晶化动力学分析发现, 这种具有较低初始晶化激活能和阶段生长激活能的晶化行为是导致  $\alpha$ -Fe 相晶粒生长过于粗大和合金中  $\alpha$ -Fe 和 Sm<sub>2</sub>(Fe,Si)<sub>17</sub>C<sub>x</sub> 复合纳米磁体磁耦合性能较差的根本原因。

**关键词:** 非晶合金; 纳米复合永磁材料; 晶化动力学;  $\alpha$ -Fe/Sm<sub>2</sub>(Fe,Si)<sub>17</sub>C<sub>x</sub>

**中图分类号:** O646; 0484.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2008)06-0975-05

在纳米复合永磁材料中, 具有高矫顽力的硬磁相和高饱和磁化强度的软磁相, 在纳米尺度上产生强烈的交换耦合作用, 使得这类复合永磁体能兼具两者优势, 并表现出明显的剩磁增强效应 ( $M_r/M_s > 0.5$ ), 从而引起国内外的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。近期, 微磁计算结果显示, 各向同性的纳米复合永磁材料的最大磁能积可达  $6.369 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ <sup>[5]</sup>, 而各向异性的纳米复合永磁合金的最大磁能积可突破  $7.962 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ <sup>[6]</sup>, 这远高于任何一种单相各向异性永磁合金的最大磁能积  $5.096 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 。而且该合金具有稀土含量低、化学稳定性好、制备工艺简单等特点, 因而倍受各国学者的重视。然而, 目前实际制备的纳米复合永磁材料的最佳磁能积仅为  $1.934 \sim 71 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , 远低于理论预计值。这主要是因为实际制备的合金在晶粒尺寸、体积分数及均匀性等微结构方面与理论要求偏差较大<sup>[7,8]</sup>, 特别是软磁相  $\alpha$ -Fe 的晶粒尺寸 (20~100 nm) 远大于达到理论预算要求的最佳值尺寸 ( $\leq 10 \text{ nm}$ )<sup>[9]</sup>, 这严重制约了该类合金磁性能的进一步提高。

目前制备复合纳米永磁材料的一个主要方法是非晶晶化法<sup>[10]</sup>。研究表明<sup>[6]</sup>, 用该方法制备纳米复合永磁材料, 由于软磁相 ( $\alpha$ -Fe 相) 和硬磁相的晶化温度相差较大, 为了使硬磁相充分晶化, 合金就需要在较

高的温度下退火, 这必然导致软磁相和硬磁相晶粒尺寸偏差较大。然而, 软硬磁相纳米晶生长机制, 特别是软磁相晶粒尺寸生长过于粗大, 而降低合金磁耦合性能机制目前不是太清楚。因此, 通过 Sm<sub>5</sub>Fe<sub>80</sub>Cu<sub>1</sub>Zr<sub>3.5</sub>Si<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2.5</sub> 非晶合金的晶化过程和晶化后  $\alpha$ -Fe/Sm<sub>2</sub>(Fe,Si)<sub>17</sub>C<sub>x</sub> 相的微结构和磁性研究, 找出软磁相  $\alpha$ -Fe 和硬磁相 Sm<sub>2</sub>(Fe,Si)<sub>17</sub>C<sub>x</sub> 微结构差异, 如晶粒尺寸和相体积分布等, 并与晶化动力学研究的结果相关联, 探明该合金中软、硬磁相的成核和长大机制, 从根本上阐明其晶粒尺寸粗大和分布不均匀及磁性耦合较差的原因, 为今后改变工艺参数来控制和优化复合纳米永磁材料的微结构, 提高磁性能提供一定的理论依据。

## 1 试验方法

### 1.1 样品制备及测试

以纯度为 99.9% 的稀土金属 Sm、硼含量为 19.33% 的硼铁、Fe-C 合金、高纯金属 Fe、Zr、Cu 和 Si 为原料, 用真空电弧炉熔炼成分为 Sm<sub>5</sub>Fe<sub>80</sub>Cu<sub>1</sub>Zr<sub>3.5</sub>Si<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2.5</sub> 的母合金。在氩气保护下用单辊快淬法 (35 m/s) 制备宽度 2~3 mm, 厚度约 20  $\mu\text{m}$  的非晶 Sm<sub>5</sub>Fe<sub>80</sub>Cu<sub>1</sub>Zr<sub>3.5</sub>Si<sub>5</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2.5</sub> 合金薄带。经 XRD 分析确认该条带为非

收稿日期: 2007-10-17

基金项目: 浙江省科学计划项目 (2006C14014)

作者简介: 陈良辅, 男, 1982 年生, 硕士研究生; 通讯联系人: 葛洪良, 博士, 教授, 中国计量学院 浙江省磁学重点实验室, 浙江 杭州 310018, E-mail: chenliangfu@gmail.com, Hongliang\_ge@cjlu.edu.cn

晶态（见图 1）。采用日本理学转靶 D/max-rB (Cu K $\alpha$ ) 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析合金的微结构，利用 Scherrer 法计算结晶相的晶粒尺寸；采用等离子减薄仪制备电镜样品，用 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米晶形貌；采用 LDJ9600 型振动样品磁强计 (VSM) 测量退火后薄带在室温的磁滞回线，最大应用磁场为  $5.17 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ；用 Parkin-Elmer DTA7 型差热分析仪 (DTA) 在氩气保护下测量升温速率分别为 10、15 和 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  非晶合金的 DTA 曲线。

### 1.2 分析方法

使用 Kissinger 方法<sup>[11]</sup>计算  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金中  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  晶化平均表观激活能  $E_c$ ：

$$\ln(B \cdot T^{-2}) = -\frac{E_c}{RT} + c \quad (1)$$

使用 Deloy 小泽丈夫方程<sup>[12]</sup>计算合金中各晶化相在不同晶化阶段的激活能  $E_x$ ：

$$\log B = \log \frac{A \cdot E_c(x)}{R \cdot F(x)} - 2.315 - 0.4567 \times \frac{E_c(x)}{R \cdot T} \quad (2)$$

式中  $B$  为升温速率， $c$  为常数， $x$  为晶化体积分数， $F(x)$  是由晶化分数  $x$  决定的晶化函数， $R$  为常数， $A$  为频率因子。 $x = S_i/S$ ，其中  $S_i$  为晶化相从晶化开始温度到某一温度时 DTA 曲线上的放热峰面积， $S$  为从开始到晶化结束时 DTA 曲线放热峰的总面积。由公式 (1)、

(2) 通过作  $\ln(B \cdot T^{-2}) - T^{-1}$  和  $\log B - T^{-1}$  线性关系曲线，由最小二乘法得到直线斜率，可分别计算其平均表观激活能  $E_c$  和晶化阶段激活能  $E_c(x)$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 晶化相的形成

图 1 分别给出  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金原始态及在 600 和 750  $^\circ\text{C}$  退火 1 h 的 XRD 谱。分析表明，原始制备的  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  合金为典型的非晶态；在 600  $^\circ\text{C}$  退火时，XRD 谱中开始有尖峰出现，经指标化确认为体心立方结构  $\alpha\text{-Fe}$  相（空间群为  $\text{Im}3\text{m}$ ）的衍射峰，经 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸为 32.3 nm，该晶粒尺寸已经远大于理论计算最佳磁耦合时软磁相的晶粒尺寸 ( $\leq 10 \text{ nm}$ )；当温度升高到 750  $^\circ\text{C}$  时， $\alpha\text{-Fe}$  相衍射峰的高度明显增大，同时合金中又有强度较低的新相  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  衍射峰出现。已知， $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  化合物具有  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型结构，属于三方晶系，空间群为  $R\bar{3}m$ 。已知，Sm 原子占据 6c 格位；Fe(Si)原子分别占据 6c，9d，18f，18h 格位；C 原子进入  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  的间隙位置，占据 9e 格位<sup>[13]</sup>，添加 C 原子目的是增大最近邻 Fe-Fe 原子间距，从而减小 Fe-Fe

原子间负的相互交换作用，易产生 c 轴取向，因此将提高各向异性场和居里温度。

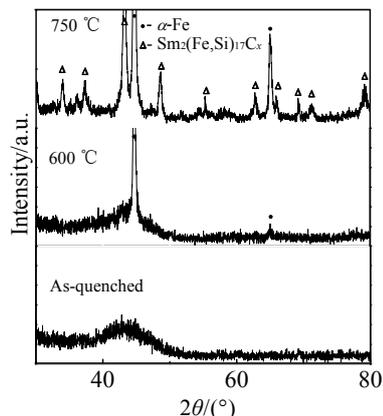


图 1  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金原始态及在 600、750  $^\circ\text{C}$  退火 1 h 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectra of the amorphous  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  annealed at different temperatures for 1 h

XRD 的结果表明，在该温度下合金的软硬磁相均已充分晶化，计算得  $\alpha\text{-Fe}$  相平均晶粒尺寸已高达 65.5 nm，而硬磁相  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  晶粒尺寸仅为 22.1 nm，说明合金中软硬相晶粒尺寸偏差较大，同时 TEM 观察到合金中  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x/\alpha\text{-Fe}$  复合相的晶粒分布不均匀，有些晶粒尺寸甚至达到了 100 nm（见图 2）。统计学分析表明晶粒尺寸的均值分别为 26.3 和 51.5 nm，均方差为 6.3，这与 XRD 结果基本一致。

微磁学计算表明<sup>[14,15]</sup>，复合纳米永磁材料的磁性能主要依赖于微结构和各相固有的磁性能。特别重要的是，软磁相的晶粒尺寸应小于硬磁相畴壁厚度  $\delta$  的 2 倍 ( $2\delta = 8 \text{ nm}$ )。这是由于硬磁相的矫顽力远大于软磁相，当软磁相的晶粒尺寸超过临界尺寸（软、硬磁相实现交换耦合的范围）时，在反磁化场作用下，非耦合区内软磁相的磁矩将首先发生反转，这导致复合纳米永磁材料的矫顽力降低，从而影响其磁性能。可见，在非晶合金  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  晶化退火后获得的  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x/\alpha\text{-Fe}$  纳米晶粒分布极不均匀，特别是  $\alpha\text{-Fe}$  相的晶粒尺寸 (65.5 nm) 过大，是导致其磁耦合性能较差的根本原因（见图 3）。

由此可见，非晶合金  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  经 750  $^\circ\text{C}$  退火后， $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x/\alpha\text{-Fe}$  相复合纳米永磁合金的晶粒尺寸均匀性较差，特别是  $\alpha\text{-Fe}$  相晶粒尺寸 (65.5 nm) 远大于理论预算所需的最佳晶粒尺寸值 ( $\leq 10 \text{ nm}$ )，严重影响了其磁耦合性能，这是非晶晶化法制备纳米复合永磁材料存在的主要问题之一。非晶晶化法制备纳米  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x/\alpha\text{-Fe}$  复合相微结构主

要依赖于非晶合金的晶化过程, 因此, 希望通过晶化动力学的研究来弄清合金中复合纳米相的成核和长大机制, 为开发新制备技术控制纳米复合合金的微结构来增强磁性能提供一定的理论依据。

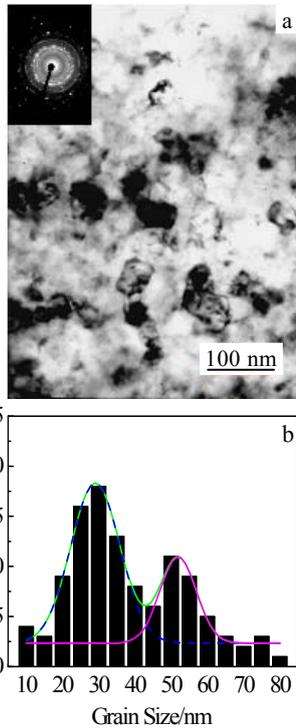


图 2  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金在  $750\text{ }^\circ\text{C}$  保温 1 h 晶化退火后的 TEM 照片和选区电子衍射花样及其晶粒尺寸分布图

Fig.2 TEM image, selected area electron diffraction pattern (a) and grain size distribution (b) of the  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  annealed at  $750\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h

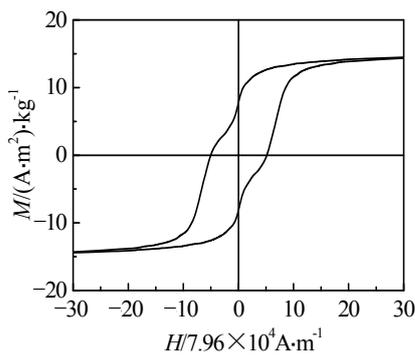


图 3  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金在  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h 晶化后的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops of  $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  nanocomposite magnets prepared by  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  annealed at  $750\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h

## 2.2 晶化动力学

图 4 为  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金在不同

升温速率下的 DTA 曲线。在加热温度升高至  $900\text{ }^\circ\text{C}$  过程中, DTA 曲线中出现 2 个明显的放热峰。

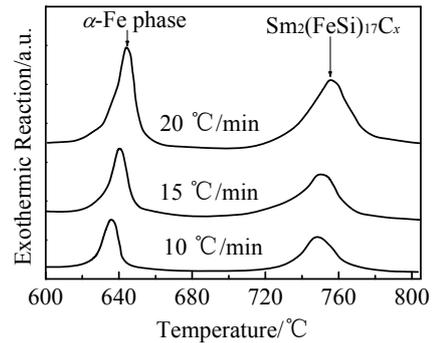


图 4  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金在不同升温速率下的 DTA 曲线

Fig.4 DTA curves of the amorphous  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  at different heating rates

由 XRD 分析可知, 第 1 个峰对应于  $\alpha\text{-Fe}$  相析出, 第 2 个峰对应于  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相析出。表 1 给出了两相的晶化最高温度值  $T_p$  与升温速率的关系。由表 1 数据作  $\ln(B \cdot T^2) - T^{-1}$  关系曲线, 如图 5 所示。  $\ln(T^2 B) - T^{-1}$

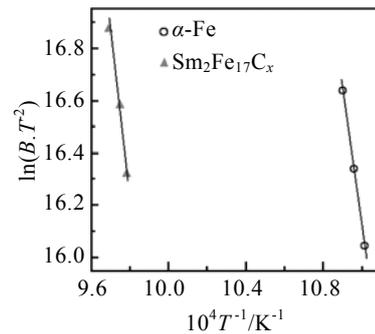


图 5  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金 DTA 峰值温度的  $\ln(B \cdot T^2) - T^{-1}$  关系曲线

Fig.5 The plot of  $\ln(B \cdot T^2) - T^{-1}$  at DTA peak temperature of the  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  amorphous alloy

呈直线关系, 由 Kissinger 公式(1)计算  $\alpha\text{-Fe}$  相和  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  的晶化平均表观激活能分别为  $591.06$  和  $620.59\text{ kJ/mol}$ , 亦列于表 1 中。平均表观激活能反映在非晶合金的晶化过程中, 原子团簇形成晶化相所必须的平均晶化能量。由表 1 可知,  $\alpha\text{-Fe}$  相形成所需的平均表观激活能 ( $591.1\text{ kJ/mol}$ ) 要小于  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相的平均表观激活能 ( $620.6\text{ kJ/mol}$ ), 暗示  $\alpha\text{-Fe}$  相比  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相易晶化。这是因为三方  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相的结构比立方  $\alpha\text{-Fe}$  相要复杂得多。一方面是  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相所需原子输运和调整的时间比  $\alpha\text{-Fe}$  相要长, 另一方面这些原子要有一定浓度配

比才能促发  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  成核和长大。尽管为了抑制合金中晶粒尺寸的生长，在母合金中添加了一定浓度的 Zr 原子<sup>[16]</sup>，但发现添加 Zr 原子没有明显减小合金中  $\alpha\text{-Fe}$  相和  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相的平均表观激活能之间的差异，最终使软、硬磁相晶粒尺寸相差约 43.4 nm。

表 1  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金的晶化温度  
Table 1 Crystallization temperature of the  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  amorphous

Crystalline phase	Heating rate/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$			$E_c/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	10	15	20	
$\alpha\text{-Fe}$ phase	635.4	639.1	643.1	591.06
$\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$	750.3	754.7	759.6	620.59

为了进一步阐明合金中  $\alpha\text{-Fe}$  相和  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相成核和生长的机制，依据 Deloy 方程(2)计算了  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金在不同晶化阶段时的晶化激活能  $E_x$ ，结果示于图 6。可见， $\alpha\text{-Fe}$  相和  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  的晶化初始激活能分别为 613.3 和 836.5 kJ/mol，随着晶化体积分数的增加，两相初始激活能都降低。由经典的固态相变理论和非晶晶化机制可知，非晶合金的晶化过程由成核和核长大 2 个基本过程组成，其阶段激活能也由成核初始能 ( $E_n$ ) 和核长大激活能 ( $E_g$ ) 两部分构成。研究表明<sup>[17]</sup>，在非晶合金的晶化过程中，晶化初期以成核为主，在这一阶段晶化激活能主要由成核激活能构成  $E_n$ 。因此，非晶合金晶化初期的激活能  $E_c(x)$  较低，将意味着其成核阻力小，这有利于晶化相大量成核。而随后增加的阶段激活能  $E_g$  将会对晶粒的生长起到抑制作用，这会阻碍晶粒的生长。如果非晶合金具有这种易成核、难长大的晶化动力学特征，将有利于形成超细纳米晶结构。由图 6 给出的合金中  $\alpha\text{-Fe}$  相和  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相的阶段晶化激活能曲线可知， $\alpha\text{-Fe}$  相的初始阶段激活能 (613.3 kJ/mol) 低于  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相的初始阶段激活能 (836.5 kJ/mol)，这说明  $\alpha\text{-Fe}$  相比  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相成核阻力小，有利于非晶合金中  $\alpha\text{-Fe}$  相的大量成核。同时， $\alpha\text{-Fe}$  相在不同晶化分数时的晶化阶段激活能都明显小于  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相；而且随晶化分数的增加， $\alpha\text{-Fe}$  相的晶化阶段激活能逐渐降低，这表明  $\alpha\text{-Fe}$  相的晶粒尺寸比  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相更容易生长。这种易成核和易生长的晶化行为从根本上说明了  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金中软磁  $\alpha\text{-Fe}$  相的晶粒尺寸过于粗大 (65.5 nm) 和软硬磁相晶粒尺寸生长分布不均匀。

可见，易成核和难生长的晶化行为，是非晶晶化法制备具有均匀细小且晶粒分布均匀特点的复合纳米

结构的重要前提条件。因此，开发新的制备工艺技术方法，如预退火处理<sup>[18]</sup>、添加辅助元素<sup>[19]</sup>、电脉冲加热<sup>[20]</sup>等，来调控非晶合金的微结构或晶化行为，有助于  $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$  复合纳米永磁材料获得均匀细小的纳米晶微结构。

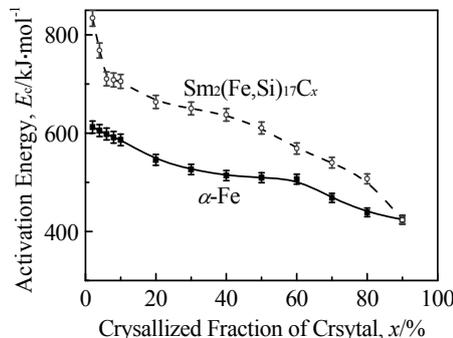


图 6  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  非晶合金中  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  活化能与再结晶量的关系

Fig.6 Dependence of the activation energy of crystallization with their crystallized fraction for the  $\alpha\text{-Fe}$  phase and  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$  in amorphous  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  alloy

### 3 结 论

- 1) 非晶合金  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  高温晶化退火后主要由  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  两相组成。
- 2) 在 750  $^{\circ}\text{C}$  退火的合金中，软硬磁相均已充分晶化，其中  $\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相和  $\alpha\text{-Fe}$  相的晶粒尺寸分别为 22.1 和 65.5 nm，软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  晶粒尺寸过于粗大，合金中晶粒尺寸分布极为不均，因此磁滞回线呈现明显的失耦状态。
- 3)  $\alpha\text{-Fe}$  相的易成核和易长大晶化行为是导致  $\alpha\text{-Fe}$  相晶粒尺寸生长过于粗大的根本原因，从而显著降低了晶化后  $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2(\text{Fe,Si})_{17}\text{C}_x$  相的耦合性能。

### 参考文献 References

[1] Yin J H, Shen B G, Wang D H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 316: 296  
 [2] Fischer R, Schrefl T, Kronmüller H *et al. J Magn Magn Mater*[J], 1996, 153: 35  
 [3] Yan Mi(严密). *Magnetics Base and Magnetism Materials*(磁学基础与磁性材料)[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006  
 [4] Zhang H W, Zhang W Y, Yan A R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 304~306: 997  
 [5] Chrefl T, Fidler J, Kronmüller H. *Phy Rev B*[J], 1994, 49(9):

- 6100  
[6] Skomski R, Coey J M D. *Phys Rev B*[J], 1993, 48(21): 15 812  
[7] Chang W C, Chiou D Y, Wu S H. *Appl Phys Lett*[J], 1998, 72(1): 121  
[8] Ding J, McCormick P G, Street R. *J Magn Magn Mater*[J], 1993, 124: 1  
[9] Schrefl T, Fidler J. *J Appl Phys*[J], 1998, 83: 6262  
[10] Yang S, Song X P, Li S D *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2003, 263: 134  
[11] Kissinger H E. *Anal Chem*[J], 1975, 29(11): 1702  
[12] Doyle C D. *J Applied Polymer Science*[J], 1961, 5: 285  
[13] Kou X C, Grossinger R. *J Magn Magn Mater*[J], 1990, 88: 1  
[14] Schrefl T, Fischer R, Fidler J. *J Appl Phys*[J], 1994, 76(10): 7053  
[15] Fisher R, Schrefl T, Kronmüller H *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 1995, 150(3): 329  
[16] Zou Hanchang(邹汉昌) *et al.* *Journal of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2006, 28(4): 365  
[17] Clavaguera-Mora M T, Clavaguera N. *J Magn Magn Mater* [J], 1999, 203(1): 66  
[18] He J, He K Y, Cheng L Z *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2000, 208: 44  
[19] Yi G, Chapman J N, Brown D N *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2000, 220: 115  
[20] Lai Z H, Chao Y S, Coarad H *et al.* *J Mater Res*[J], 1995, 14: 900

## Crystallization Kinetics of Amorphous $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Si}_5\text{Zr}_{3.5}\text{B}_3\text{C}_{2.5}$ Alloy

Chen Liangfu<sup>1</sup>, Ge Hongliang<sup>1</sup>, Zhang Pengyue<sup>1</sup>, Lu Yanhui<sup>2</sup>

(1. Magnetism Key Lab of Zhejiang Province, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(2. Hangzhou Forward Electronic & Electron Appliance Co., Ltd, Hangzhou 311305, China)

**Abstract:** The formation, magnetic properties and crystallization kinetics of the  $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$  nanocomposite prepared by  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  amorphous alloy have been investigated by X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope and vibrating sample magnetometer. The results of XRD show that the crystalline phases of alloy are composed of  $\alpha\text{-Fe}$  phase (amorphous  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$ ) and  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$  when the alloy is annealed at 750 °C, when the average grain sizes of  $\alpha\text{-Fe}$  and  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$  phase are calculated by Scherrer method to be about 65.5 nm and 22.1 nm, respectively, in the alloy. The study on crystallization kinetics for the  $\alpha\text{-Fe}$  and  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$  phase indicates that the crystallization behavior of  $\alpha\text{-Fe}$  phase with much lower initial crystallization and growth activation energies than that of  $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$  phase, essentially results in the formation of an  $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$  nano composite microstructure with a coarse grain size of  $\alpha\text{-Fe}$  phase in the annealed  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Zr}_{3.5}\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}$  alloy due to the easy nucleation and growth for  $\alpha\text{-Fe}$  phase in the alloy.

**Key words:** amorphous alloy; nano composite magnet; crystallization kinetics;  $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$

Biography: Chen Liangfu, Candidate for Master; Corresponding Author: Ge Hongliang, Ph. D., Professor, Magnetism Key Lab of Zhejiang Province, China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China, E-mail: chenliangfu@gmail.com, E-mail: Hongliang\_ge@cjlu.edu.cn