

退火處理對  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  非晶質薄帶之結構組織及性質的影響

The evolution of microstructures and properties in annealed amorphous  
 $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  ribbon

陳伯宇<sup>1\*</sup>, 李欣怡<sup>2</sup>, 楊哲人<sup>1</sup>, 吳崇勇<sup>2</sup>, 蔡明欽<sup>2</sup>, 涂睿帆<sup>2</sup>

Po-Yu Chen, Hsin-Yi Lee, Jer-Ren Yang, Chung-Yung Wu, Ming-Chin Tsai, Jui-Fan Tu

<sup>1</sup> 國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所

Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University,  
Taiwan

<sup>2</sup> 中國鋼鐵股份有限公司鋼鐵鋁品研究發展處

Iron and Steel Research Development Department, China Steel Corporation, Taiwan

## 摘要

本研究以  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  非晶質薄帶進行 300~450°C 持溫 60 分鐘之退火處理，觀察並分析在不同溫度條件下產生之結構變化及其性質的演變。薄帶經過 400°C 的退火處理後開始出現  $\alpha$ -Fe 樹狀晶，於 450°C 在大量生成  $\alpha$ -Fe 樹狀晶的同時亦開始出現  $\text{Fe}_2\text{B}$  及  $\text{Fe}_3\text{B}$  等其它相，由電子顯微鏡的觀察結果中可發現在 450°C 進行退火後非晶質基地已接近完全轉為結晶狀態。薄帶在經過退火處理後開始出現轉脆現象，低溫(350°C)退火後即開始轉為脆性，至高溫退火後結晶組織出現便完全脆化，前者出現之原因應為退火產生之短程有序組織所導致，而後高溫產生的結晶相造成完全脆化。經退火後薄帶的矯頑磁力得以有效降低至原先的 1/4，但在結晶相出現後又再度大幅上升，但飽和磁通密度在經過低溫(350°C)退火後具有最高的提升量(達 184emu/g)。

**關鍵詞：**鐵系非晶質薄帶、退火、短程有序、轉脆現象

## Abstract

In this work, specimens of amorphous Fe-Si-B ribbons were annealed at various temperatures ranging from 300°C to 450°C for 60min. The detailed microstructures of the annealed ribbons were investigated by electron microscopy. The properties of these ribbons annealed at the corresponding temperatures were analyzed, such as brittleness, curie temperature, hysteresis curve and crystallization behavior. The XRD results showed that the crystallization temperature  $T_x$  is located at about 400°C. The

first precipitation in amorphous matrix is the dendrite crystal which is  $\alpha$ -Fe. At higher annealing temperature, the boride phases such as  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{Fe}_3\text{B}$  then precipitate in the matrix. The bend test results indicated that a ductile-brittle transition occurred at about  $300\sim 350^\circ\text{C}$ . It is proposed that the annealing induced embrittlement in ribbons can be divided into low- and high-temperature embrittlement. The former is attributed to the formation of short-range orderings, but the latter is related to crystallization. According to the HRTEM observation and the evolution of curie temperature and electrical resistivity, short range ordering does exist in the amorphous matrix before  $T_x$ , which causes the changes in brittleness and magnetic properties.

**Keywords:** Fe-based amorphous ribbon, annealing treatment, short range order, embrittlement

## 前言

非晶質材料由於其非晶原子的無序排列，沒有晶體的異相性和晶界，使得磁壁移動與磁化較容易，被認定具有優異的軟磁特性，多用在輸配電變壓器之蕊心。其中以透過旋繞的技術 (melt spinning technique) 將熔融的鋼液快速凝固而成的非晶質薄帶為目前常見的蕊心產品，其相對於傳統矽鋼片而言，由於具備低磁矯頑力和低鐵損值的同時仍具有相當高的飽和磁通密度之特性，對節能方面具有重大的經濟效益，此方面的應用發展在近年來受到相當的重視<sup>[1, 2]</sup>。

為了提高磁性質與維持可加工的機械性質，非晶質材料的合金組成及後續的退火處理是非常關鍵的控制因素。 $\text{Fe-Si-B}$  系的薄帶為最早開發的磁性材料，因為其具有較佳的軟磁特性，因此在工業上的應用很廣泛<sup>[1, 2]</sup>。 $\text{Si}$  的添加對於  $\text{Fe-B}$  系的合金系統具有穩定非晶質狀態的效果，而在許多的文獻研究結果中已可歸納出  $5\text{-}10\text{ at\% Si}$  及  $75\text{-}78\text{ at\% Fe}$  的合金組成可提供相當好的非晶質基地熱穩定性<sup>[3, 4]</sup>。目前已知常見添加的合金元素如  $\text{Nb}$  及  $\text{Cu}$  則主要作用在控制結晶機制以在退火後提高磁性質<sup>[1, 5, 6]</sup>。

在實際做為蕊心使用前，薄帶須經過適當條件的退火處理<sup>[1, 7]</sup>。此熱處理的主要目的為消除薄帶製程所造成的殘留應力，由於非晶質的薄帶是由熔融的鋼液快速冷卻凝固再捲積成型，其冷卻速度高達  $10^5\sim 10^6^\circ\text{C}$ ，導致薄帶含有極大的淬火應力。因此需要將薄帶再施以退火處理，調整薄帶的磁域(domain)分佈狀態，以達到較佳的磁性表現，而在這退火過程中，非晶質基地內原本亂序排列的原子也會開始重整而出現短程有序結構，無論是對於磁性質或是機械性質都會造成影響，例如提高飽和磁通密度、降低矯頑磁力，甚至出現轉脆現象等。目前已知在進行退火處理後，薄帶雖然磁性質得到改善，但卻會衍生出材料脆化的問題<sup>[8-11]</sup>，會嚴重地影響薄帶的應用性，因此研究非晶質薄帶退火後脆化的現象是十分重要的課題。

本研究針對  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  薄帶經不同退火溫度處理後的性質變化進行量測，希望藉由顯微組織的分析觀察進一步瞭解兩者間的關聯性。首先藉由 differential scanning calorimetry (DSC) 進行薄帶的熱性質分析，以 X-ray diffraction (XRD) 辨別退火後薄帶之相組成，配合掃描及穿透式電子顯微鏡 (scanning and transmission electron microscopy, SEM & TEM) 對於薄帶截面之顯微組織進行觀察。薄帶的轉脆現象則藉由彎曲測試來判定薄帶退火後的轉脆溫度，再利用四點探針法、vibrating sample magnetometer (VSM) 來量測薄帶的電阻及磁滯曲線等性質變化。結合上述的性質及顯微結構的分析，退火處理對於  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  薄帶的影響得以更深入的瞭解。

## 實驗方法與步驟

實驗所使用的試片為約  $25\mu\text{m}$  厚的  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  非晶質薄帶。原材首先以 TA Simultaneous DSC-TGA Q600 進行熱分析測試。為了檢驗退火後的組織變化及性質演變，薄帶在氮氣保護環境下，分別於  $300, 325, 350, 375, 400, 450^\circ\text{C}$  進行持溫 60 分鐘之退火處理。

經退火處理過後的試片以 Bruker D2(銅靶) 進行 XRD 檢測。磁滯曲線的量測是以 Lake Shore 7407 VSM 進行，並且以四點探針法量測薄帶的電阻值。薄帶之轉脆現象的量測是以一簡單設計的彎曲測試進行，於常溫下將薄帶剪成約  $1\text{cm} \times 6\text{cm}$  之長條狀，彎曲成 U 形置入兩平行板間，後將平行板緩緩壓合，量測薄帶斷裂時兩板間距  $d$ ，藉由下列簡易公式可推估計算出薄帶破裂時的參考應變量  $\epsilon_f$  做為判斷薄帶轉脆的參考數據，同一種試片測試 5 次以求平均破裂應變值：

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

$t$  為薄帶之厚度，已知約  $25\mu\text{m}$ ，定義當  $\epsilon_f < 1.0$  時，薄帶開始出現脆化現象，以此可判斷薄帶經退火後之轉脆溫度。

退火後之薄帶顯微組織結構首先是藉由 FEI NOVA450 SEM 觀察其截面組織，將不同熱處理溫度之試片分別鑲埋於電木粉中，以砂紙研磨至 2000 號並以最小至  $1\mu\text{m}$  之鑽石粉拋光至表面無刮痕，而後使用 2% 之 Nital 腐蝕試片後觀察。而後以 TEM (FEI Tecnai G<sup>2</sup> 20, FEI Tecnai G<sup>2</sup> F30) 觀察分析薄帶之顯微結構，其試片製備首先是藉由 SiC 砂紙研磨至 4000 號再以最小至  $0.5\mu\text{m}$  之鑽石砂紙拋光，最後以  $0.06\mu\text{m}$  之 silica 拋光液拋光。TEM 試片在進行觀察前須再以 ion milling 清理表面，但時間不可過長以免造成試片損傷。

## 結果與討論

非晶質薄帶之最重要特性為配合特定之合金組成及製程可達成材料的非晶質狀態，因此對於此種材料的首要瞭解就必須要從其熱分析著手，對於選擇特定的熱處理溫度區間是極為重要的參考依據。本實驗所進行的 DSC 量測結果如 Fig. 1 所示，此鐵基非晶質合金具有一個結晶放熱峰，當升溫速度加快時結晶峰會向高溫偏移，而藉由 Kissinger method 分析此偏移量，此合金的結晶活化能  $E_a$  可依據下式計算獲得<sup>[12]</sup>：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$

其中  $\beta$  為加熱速度， $T_p$  為結晶峰的峰值溫度， $A$  為一與溫度無關之常數， $R$  為氣體常數。此  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  非晶質薄帶之結晶峰值溫度  $T_p$  約在  $488^\circ\text{C}$  左右，而結晶活化能  $E_a$  經計算為  $456 \text{ kJ/mol}$ 。

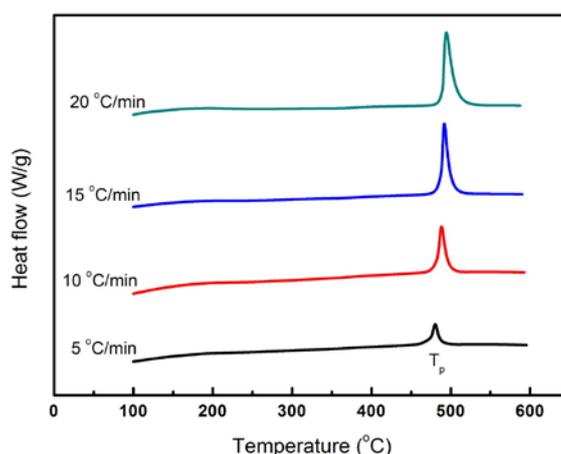


Fig. 1 DSC results for the  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  alloy at heating rate of 5, 10, 15 and 20K/min.

Fig. 2 為薄帶退火前後以 XRD 分析其相結構之結果。由圖中可以看到在  $400^\circ\text{C}$  以下的退火溫度，仍舊與未經退火之薄帶的繞射結果相同，在  $2\theta = 40\sim 50^\circ$  間呈現一寬峰，明顯為非晶質狀態。直到  $400^\circ\text{C}$  開始，於  $44.6^\circ$  出現極細小的  $\alpha\text{-Fe}$  (110)之繞射尖峰，於更高的溫度  $450^\circ\text{C}$  則不單是  $\alpha\text{-Fe}$  結晶訊號變強，亦開始出現如  $\text{Fe}_2\text{B}$  和  $\text{Fe}_3\text{B}$  等結晶相的繞射峰。此一繞射分析結果對應到先前 DSC 所量測的曲線可發現，DSC 曲線中的單峰有可能是代表了兩種結晶反應的疊合，若是此合金成份之非晶質薄帶之  $\alpha\text{-Fe}$  及  $\text{Fe}_x\text{B}$  結晶反應溫度區間非常接近，在趨近穩定之慢速升溫過程中就有機會疊合在一起，但在較快升溫速度的條件下兩種結晶反應之間的差異會開始出現，以此可解釋 XRD 及 DSC 兩組數據之間的關聯。

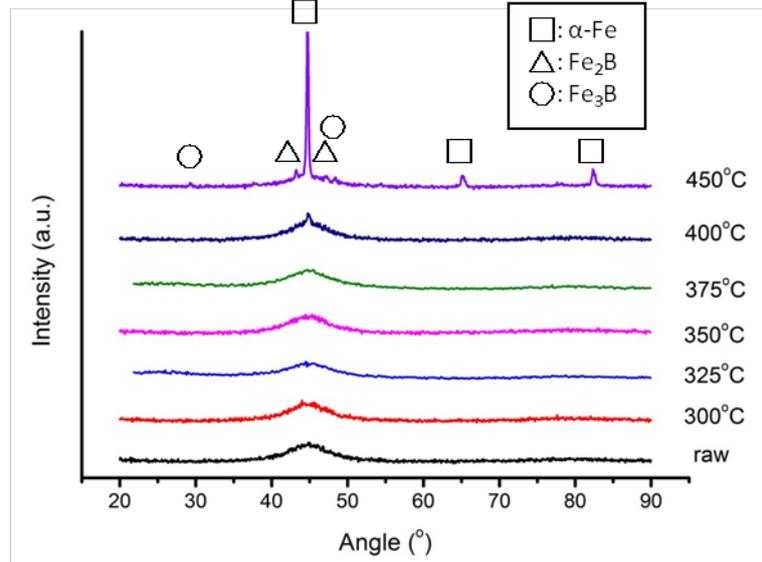
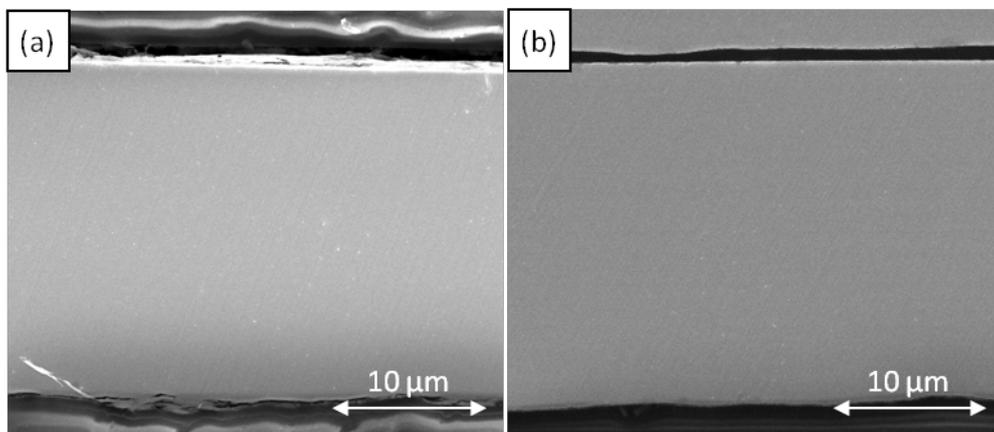


Fig. 2 XRD results for the  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  alloy annealing at different temperature for 60min:  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\square$ ),  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $\triangle$ ),  $\text{Fe}_3\text{B}$  ( $\circ$ )

薄帶之顯微結構觀察結果如 Fig. 3 及 Fig. 4 所示。由 SEM 所觀察到的金相結果中可發現，在  $400^\circ\text{C}$  以下的溫度區間進行退火處理皆未出現結晶組織，直到  $400^\circ\text{C}$  開始可觀察到大小約為  $150\sim 300\text{nm}$  之樹狀晶，配合先前的 XRD 結果我們可以得知其為  $\alpha\text{-Fe}$ 。當退火溫度提高到  $450^\circ\text{C}$  時  $\alpha\text{-Fe}$  樹狀晶出現了快速成核成長現象，接近完全填滿了先前的非晶質基地，此時的樹狀晶大小達到  $400\sim 750\text{nm}$ 。以 TEM 進一步觀察更微觀的薄帶組織，先前在 SEM 下無法觀察到變化的低溫退火(未結晶)薄帶內，由 HRTEM 之影像可發現到原子開始有叢聚排列之短程有序的傾向，此或許意味著在此溫度區間進行退火所出現的性質改變即來自於原子受熱後所進行的位置、鍵結的重新排列，也就是短程有序結構。但在 TEM 的觀察影像中，非晶質基地內的小範圍原子有序排列並不是那麼的明顯而能給予直接的定義及證據，因此需要配合其他性質的量測來予以佐證。



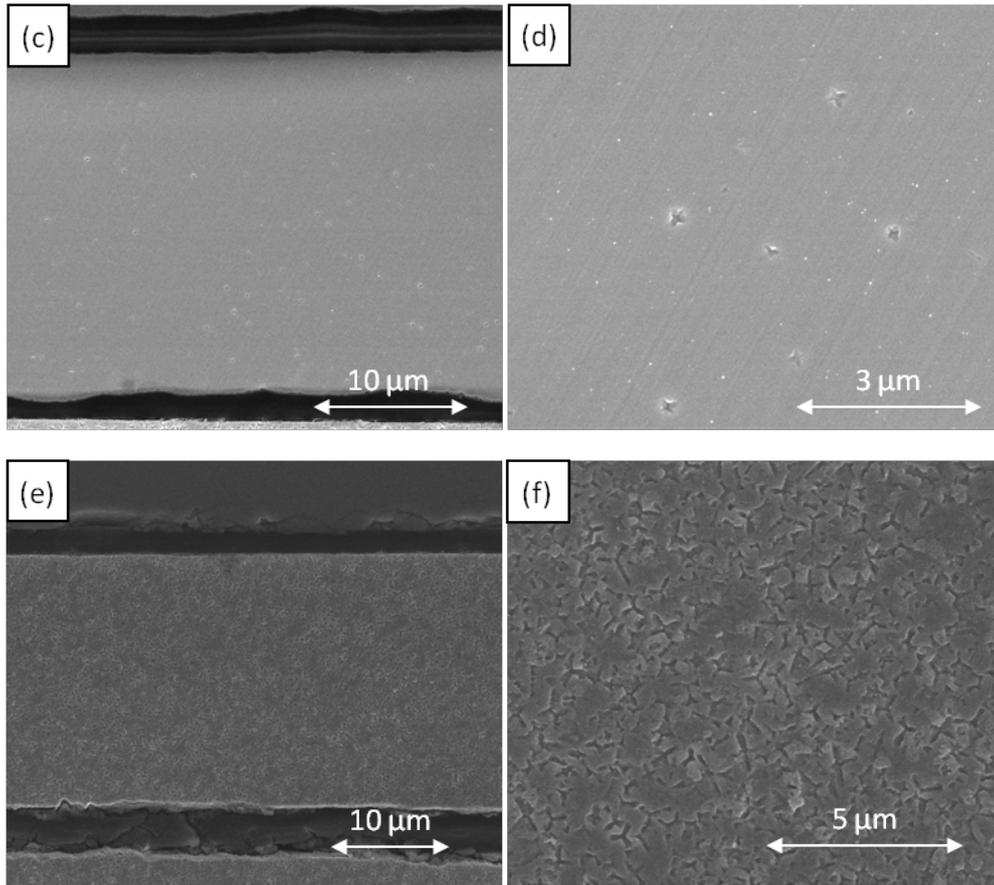
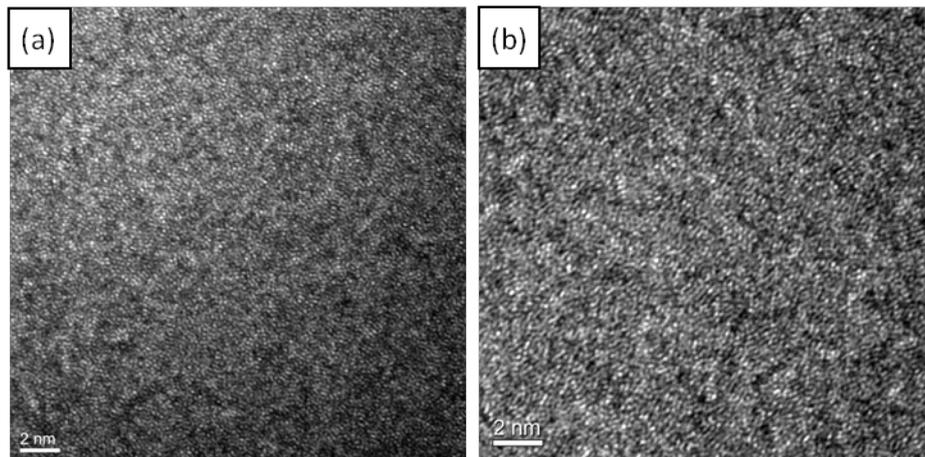


Fig. 3 SEM observations of the  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  alloy annealing at different temperature for 60min: (a) 300 °C, (b)350°C, (c)400°C, (d)400°C high magnification, (e)450°C, (f)450°C high magnification



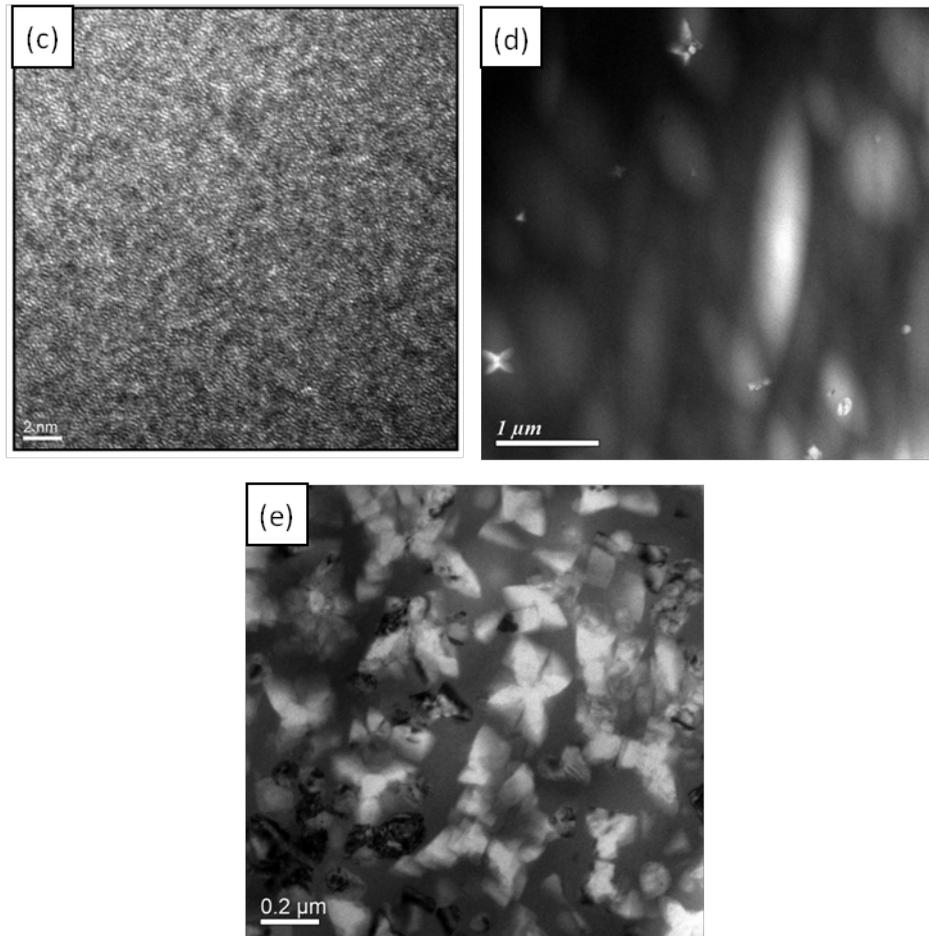


Fig. 4 TEM observations of the  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  alloy annealing at different temperature for 60min: (a) as-received, (b)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $350^\circ\text{C}$ , (d)  $400^\circ\text{C}$ , (e)  $450^\circ\text{C}$

利用 VSM 量測退火後薄帶之磁滯曲線可獲得飽和磁化強度(saturation magnetization,  $M_s$ )、矯頑磁力(coercivity,  $H_c$ )等資訊，將結果繪製曲線如 Fig. 5 所示。已知此非晶質薄帶之結晶溫度大約在  $400^\circ\text{C}$ ，但由圖中可發現， $M_s$  值在經過退火後即開始上升，在  $350^\circ\text{C}$  有一個區間最高值，可達到  $184\text{emu/g}$ ，隨後降低而後再升高，但  $H_c$  值並無如此起伏之現象，當進行低溫退火處理後即開始下降，一直到  $400^\circ\text{C}$  出現結晶相後才開始快速升高，兩者間的差異恰可說明了薄帶經熱處理後之結構變化所導致的性質改變。 $M_s$  值代表了在結晶溫度前已開始出現原子間的重新排序及鍵結，相親近原子(例如相同的原子)開始相互靠近，也就是短程有序結構的產生，提供了更大的飽和磁化量，若退火溫度繼續提高直到結晶相  $\alpha\text{-Fe}$  出現，長程有序的結構將使得飽和磁化量得到更進一步的提高。反觀  $H_c$  值則代表的是磁化過程的難易程度，進行退火處理可以消除薄帶內之殘留應力，因此低溫退火後薄帶的矯頑磁力得以下降，但在基體組織未出現變化時其量值的變動量並不大，換言之，在出現晶粒組織前，由於沒有晶界的干擾，矯頑磁力的大小不會受到影響，只有當結晶開始時，個別晶粒具有不同方向的磁矩，相互干擾

影響下矯頑磁力因此變大。

量測退火後薄帶之電阻值及居禮溫度的結果亦如 Fig. 5 所示。薄帶的居禮溫度在經過不同退火溫度處理後的變化趨勢與  $M_s$  值相近，同樣在  $350^\circ\text{C}$  出現了一個區間最高值，其物理意義其實與  $M_s$  值亦相近。由於結晶狀態下的鐵原子具有最高量值的居禮溫度，則原本處於非晶質狀態下之雜亂無序的原子在經過退火處理之後開始重新排列鍵結，居禮溫度因此提高，直到退火溫度足已使基地出現結晶狀態時達到最高的居禮溫度值。但電阻值恰出現了相反的變化趨勢，鐵原子在結晶狀態下具有最低的電阻值，但在短程有序結構出現的情況下，也就是  $350^\circ\text{C}$  亦出現了一個最高峰值，這是因為短程有序結構的生成會使得導電電子的平均自由路徑(範圍)受到限制，所以導電性變差，電阻值上升<sup>[11]</sup>，此亦提供了短程有序結構存在之證據。

結合上述性質的量測結果，其變化趨勢與薄帶組織結構在經過退火處理後之改變可大略分成兩個階段，其一為仍處於非晶質狀態，但原子受到熱能影響開始重新排序鍵結，出現所謂"短程有序結構"，其二為開始出現結晶組織，也就是"長程有序結構"，兩者分別對應到薄帶在不同退火溫度區間的性質變化。

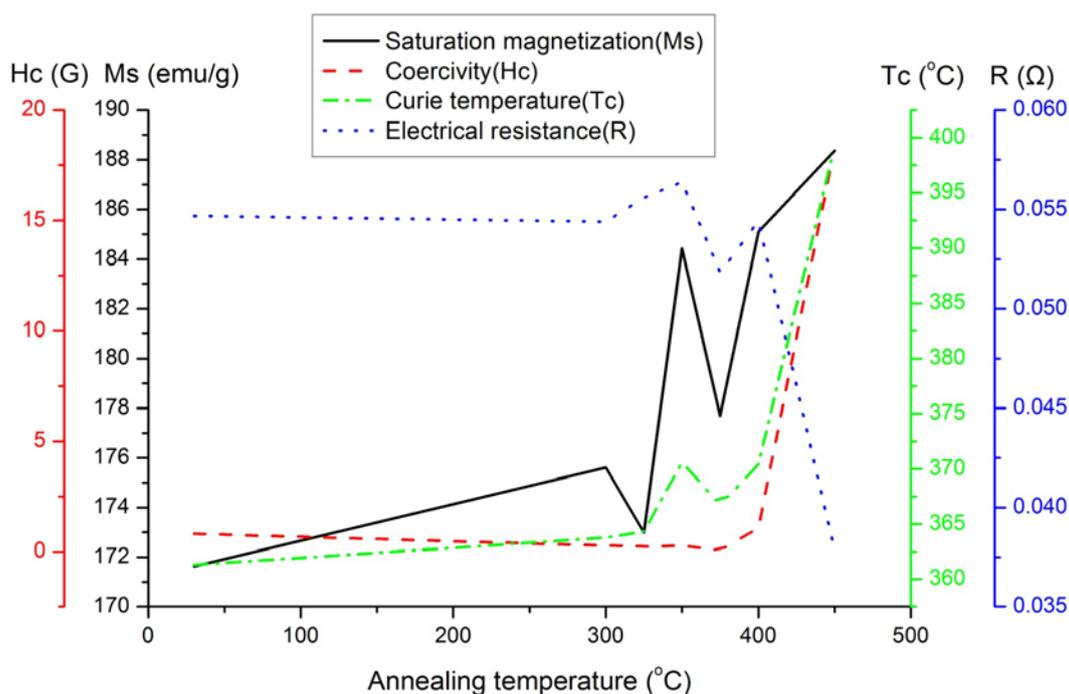


Fig. 5 The measurement results of VSM, electrical resistivity, and curie temperature for the  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  alloy annealing at different temperature for 60min.

而在經過退火處理後，薄帶明顯出現了轉脆現象，因此本實驗以一彎曲測試定義薄帶之轉脆溫度，結果如 Fig. 6 所示。定義薄帶破裂應變等於 1 時，薄帶仍

處於韌性狀態，但當破裂應變小於 1 時，薄帶開始轉脆。由圖中可以看到薄帶開始轉脆的溫度為 325~350°C 之間，隨著退火溫度的提高，破裂應變快速下降且此時偏差值較大，當退火溫度為 400°C 即結晶溫度時，破裂應變趨近於 0 而偏差值亦趨近於零。上述的變化趨勢恰亦符合先前所量測之熱電磁性質之變化趨勢，即退火處理對於機械性質之影響可分作兩階段來看：低溫退火產生的短程有序結構導致薄帶開始轉脆，但處於部分變脆，其原因可能來自於短程有序結構之受力應變與其和原本無序排列的非晶結構有所差異；高溫退火後出現的樹狀晶粒組織與非晶質基地間的差異性更大，其界面成為應力集中之破裂誘發區域。

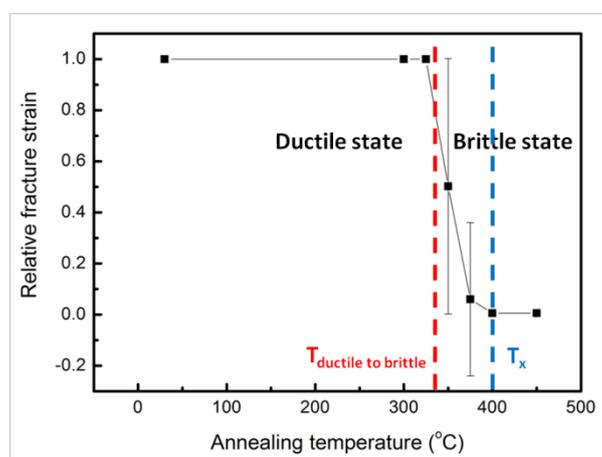


Fig. 6 Bend test result for the  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  alloy annealing at different temperature for 60min.

## 結論

1. 此  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_2\text{B}_{16.6}\text{C}_{0.4}$  非晶質薄帶以 DSC 量測，結晶峰值溫度  $T_p$  約在 488°C 左右，而結晶活化能  $E_a$  經計算為 456 kJ/mol。實際進行退火處理，其結晶溫度約在 400°C 左右，首先出現的是大小約 150~300nm 之  $\alpha$ -Fe 樹狀晶，退火溫度為 450°C 時非晶質基地幾乎被  $\alpha$ -Fe 樹狀晶所取代並同時出現  $\text{Fe}_2\text{B}$  和  $\text{Fe}_3\text{B}$  等其它結晶相。
2. 依據熱、電、磁性質的量測結果可得知，非晶質薄帶經過不同溫度之退火處理會出現兩階段之結構變化，首先在低溫退火會開始出現短程有序結構，以 HRTEM 亦觀察到接近短程有序結構的局部原子排列狀態，而當溫度提高後會開始出現結晶組織，薄帶之各項性質在此結構變化的影響下會出現非常大的改變。
3. 此非晶質薄帶經過退火處理後會出現轉脆現象，短程有序結構導致其低溫退火後開始脆化但不完全，而當樹狀晶出現後則會造成薄帶完全地脆化。

## 參考文獻

1. McHenry, M.E., M.A. Willard, and D.E. Laughlin, *Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets*. Progress in Materials Science, 1999. **44**(4): p. 291-433.
2. Ramanan, V.R.V., *Metallic glasses in distribution transformer applications - an update*. Journal of Materials Engineering, 1991. **13**(2): p. 119-127.
3. Chrissafis, K., et al., *Detailed study of the crystallization behaviour of the metallic glass Fe75Si9B16*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **386**(1-2): p. 165-173.
4. Zhang, Y.R. and R. Ramanujan, *A study of the crystallization behavior of an amorphous Fe77.5Si13.5B9 alloy*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2006. **416**(1-2): p. 161-168.
5. *Nanocrystalline soft magnetic material --- FINEMET*. Available from: <http://www.hitachi-metals.co.jp/e/index.html>.
6. Yoshizawa, Y., S. Oguma, and K. Yamauchi, *New Fe-based soft magnetic-alloys composed of ultrafine grain-structure*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(10): p. 6044-6046.
7. Stoklosa, Z., et al., *Magnetic, electrical and plastic properties of Fe76Nb2Si13B9, Fe75Ag1Nb2Si13B9 and Fe75Cu1Nb2Si13B9 amorphous alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(37): p. 9050-9054.
8. Niu, Y.C., X.F. Bian, and W.M. Wang, *Origin of ductile-brittle transition of amorphous Fe78Si9B13 ribbon during low temperature annealing*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **341**(1-3): p. 40-45.
9. Niu, Y.C., et al., *The order evolution in amorphous Fe78Si9B13 ribbon during annealing process*. Materials Letters, 2005. **59**(12): p. 1589-1594.
10. Inoue, A., T. Masumoto, and H. Kimura, *Embrittlement of Fe, Ni, Co, amorphous alloys containing metalloïd elements by crystallization*. Science Reports of the Research Institutes Tohoku University Series a-Physics Chemistry and Metallurgy, 1979. **27**(2): p. 159-171.
11. Li, J.M., M.X. Quan, and Z.Q. Hu, *Low temperature anneal-embrittlement of (Fe0.99Mo0.01)(78)Si9B13 amorphous ribbon: Boron segregation?* Journal of Materials Science Letters, 1997. **16**(11): p. 921-923.
12. Kissinger, H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical Chemistry, 1957. **29**(11): p. 1702-1706.