

Fe 基软磁非晶态合金的研究

李福山

(郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 从合金的非晶形成能力和磁性能两个方面对多组元铁基非晶 Fe-Ni-P-B(TM-M)系和 Fe-Co-Ni-Zr-Nb-B(TM-(Zr , Nb)-M)系的成分设计进行了分析, 采用单辊铜轮快速急冷(quenching)的方法制取非晶条带, X 射线衍射及透射电镜(TEM)分析均证明, 本研究制得试样为均匀的非晶合金. 此外, 从非晶合金的磁滞回线上可知, 所制得的 Fe 基非晶合金具有良好的磁性能.

关键词: 非晶合金; Fe 基; 软磁性能

中图分类号: TG 141 文献标识码: A

在以往八千年中, 人类所使用的金属都是晶态材料. 历史上第一次报道制备出非晶态合金的是克雷默(Kramer), 其制备工艺为蒸发沉积法, 其后, 不同的工艺方法被采用以制备非晶态合金. 具有工程应用意义的是 1960 年杜韦兹(Duwez)^[1]及其同事们发明了直接将熔融金属急冷(quenching)制备出非晶态合金的方法, 自那时起, 对于非晶合金的研究取得了巨大进展. 由于非晶态合金具有优异的机械性能、抗腐蚀性能及磁性能, 某些合金系的非晶具有良好的应用前景. 其中在铁磁性非晶合金领域, 无论是研究还是应用都取得了很大的成就. 例如, 过渡金属-一类金属(TM-M)非晶合金已应用于各种变压器、传感器铁芯. 它具有传统的磁性材料无以比拟的优异的磁性能. 但由于形成铁基(Fe-based)非晶所需的临界冷却速度 R_c 很大, 一般 $R_c \geq 10^4$ K/s, 增加了铁基非晶合金制备的难度. 为了制得某系列铁基非晶, 就必须对该系列的铁基非晶的非晶形成能力(GFA)和相应的制备工艺进行研究, 还应探讨并测定其磁性能. 本文研究的即为多组元铁基非晶 Fe-Ni-P-B(TM-M)系和 Fe-Co-Ni-Zr-Nb-B(TM-(Zr , Nb)-M)系的成分设计、制备工艺和性能检测等方面的工作.

1 成分设计

铁基磁性非晶合金的成分设计应追求两个目标, 一是具有高的玻璃形成能(GFA), 同时还应具有有良好的磁性能. 衡量 GFA 的参数很多, 其中有

临界冷却速度 R_c 、过冷液相区 ΔT_x 和约化温度 T_g/T_l (T_l 为液相线温度) 等, 其中 ΔT_x 较为常用. A. Inoue^[2]提出了通常具有较宽的过冷液相区合金系应遵循的三条经验准则: ①选择含有 3 种以上组元的多元合金系; ②组元之间的原子半径差应在 12% 以上; ③组元间的混合热应为大的负值. 另外, 接近共晶成分的合金也容易形成非晶^[1].

根据以上原则, 本文选择的合金系为 Fe-Ni-P-B 和 Fe-Co-Ni-Zr-Nb-B(TM-(Zr , Nb)-M), 对于 Fe-Ni-P-B 系, 其原子半径符合^[3]: $Fe, Ni \gg P > B$; 对于(Fe , Co , Ni)(Zr , Nb)-B 系, 其原子半径符合: $Zr \gg Nb \gg Fe \gg Co > Ni \gg P > B$, 主组元半径差均在 12% 以上. 通过 Miedema^[4]模型计算, 可得出合金中(Fe , Co)与(Zr , Nb)以及它们与 B 之间的混和热均为负值, 分别是: Zr-Fe 为 - 31.7 kJ/mol; Zr-Co 为 51.0 kJ/mol; Zr-B 为 - 106.7 kJ/mol; Fe-B 为 42.1 kJ/mol; Co-B 为 - 43.8 kJ/mol; Nb-B 为 - 74.0 kJ/mol; Nb-Fe 为 - 17.0 kJ/mol; Nb-Co 为 - 26.4 kJ/mol. 另外, Nb 的加入有两个作用: ①Nb 为高熔点(2741 K), 远高于 Zr 的熔点(2398 K), 使得该合金从过冷液体向晶化相的转变变得更加困难; ②实验证实, 由非晶向纳米晶转变时, Nb 能起到细化纳米晶晶粒尺寸的作用. 但 Nb 量过高则会导致过冷度 ΔT_x ($= T_x - T_g$) 降低, 合适的值为 2 左右.

收稿日期: 2002-08-20, 修订日期: 2002-09-30

基金项目: 郑州大学青年骨干教师基金资助项目, 河南省自然科学基金资助项目

作者简介: 李福山(1963-), 男, 河南省郑州市人, 郑州大学副教授, 博士研究生, 主要从事非晶合金方面的研究.

2 实验方法

2.1 母合金的熔炼

金属元素分别以纯 Fe、Co、Ni、Zr、Nb 加入，类金属 B 以 Fe-B 合金的形式加入，P 以 Fe-P 合金的形式加入，使其定量关系分别符合原子百分比 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 和 $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_7\text{Co}_7\text{Zr}_{7.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{20}$ 。在真空电弧炉中将配好的合金熔炼均匀，将炉腔内真空度抽至 2×10^{-3} Pa 的高真空，然后再向其中充入一个大气压的氩气，在氩气保护条件下，用电弧将所配原料熔炼 5 遍以保证所炼母合金成分均匀。

2.2 试样制备

采用单辊铜轮喷射旋转冷体急冷的方法，由于其冷却速度快，初始急冷速度约达 10^6 K/s，所以是制备非晶的有效方法，将部分炼好的母合金置于石英管中，在氩气保护下，用高频感应熔炼的方法将其熔化到 $T_1 + 25$ °C (约 1400 °C)，然后落至铜轮上表面，在 0.06 ~ 0.08 MPa 的氩气压力下将熔融金属喷至高速 (600 ~ 1500 r/min) 旋转的铜轮表面，根据转速和英管喷嘴尺寸的不同喷制出厚 40 ~ 100 μm ，宽约 10 mm 的条带。

2.3 检测仪器

所制试样用 Philips PW-1700 型 XRD 仪检测其结构；用 JEM 2000FX 型 TEM 来进一步确定其微观结构；用 DSC 来确定试样的玻璃化转变温度 T_g 和晶化温度 T_x ；用 VSM 即振动样品磁强计来测定试样的磁滞回线和磁化率曲线。

3 试验结果与讨论

3.1 结构检测与分析

图 1、图 2 分别是 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金条带和 $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_7\text{Co}_7\text{Zr}_{7.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{20}$ 合金条带的 X 射线衍射强度图。从图中所得衍射线曲线可知，除宽峰外无结晶相的衍射峰出现，证明所制试样均为完全非晶结构。

为了进一步从微观结构上确定所制试样为完全非晶，本文还对其在 TEM 上做了明场像和选区电子衍射检测。图 3 和图 4 分别是 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 条带和 $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{7.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{20}$ 条带的 TEM 选区电子衍射衍射花样图形，从图中宽衍射环可确定试样所为非晶结构。

3.2 非晶稳定性

图 5 是 $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{7.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{20}$ 合金的 DSC 曲线。从图中可知： $T_g = 545$ °C， $T_{x1} = 585$ °C， $\Delta T_x = 40$ °C，说明该合金具有较强的非晶形成能力。

(GFA)。

3.3 磁性检测与分析

图 6 是 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 非晶合金的磁滞回线。从图中所标数据可知，该 Fe 基非晶合金具有较好的软磁性能，其饱和磁感应强度约达 0.8 T，矫顽力约为 557 A/m。

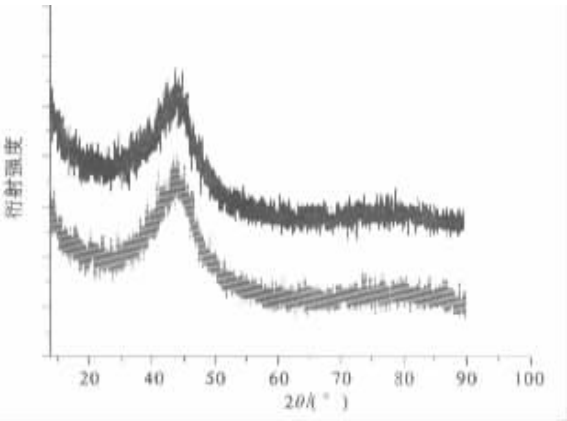


图 1 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金条带的 XRD

Fig.1 X-ray diffraction patterns for $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ribbon

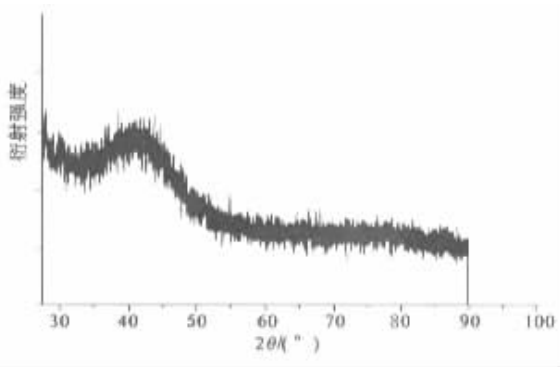


图 2 $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_7\text{Co}_7\text{Zr}_{7.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{20}$ 合金条带的 XRD

Fig.2 X-ray diffraction patterns for $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_7\text{Co}_7\text{Zr}_{7.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{20}$ ribbon

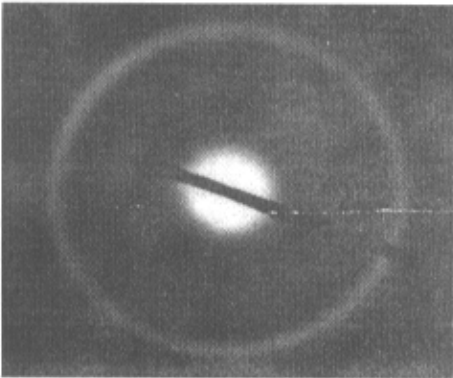


图 3 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金条带的 TEM 选区电子衍射

Fig.3 TEM selected-area electron diffraction patterns of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ribbon

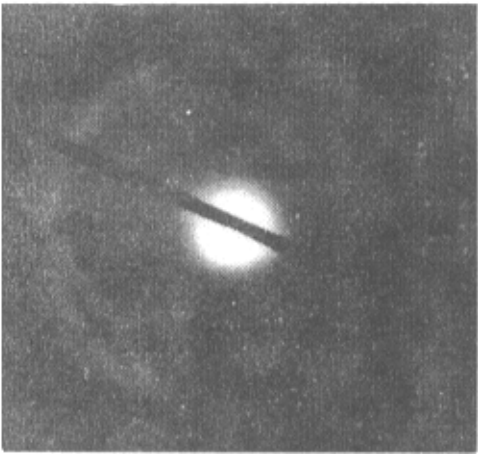


图4 Fe₅₆Ni₇Co₇Zr_{7.5}Nb_{2.5}B₂₀合金条带的
TEM 选区电子衍射

Fig.4 TEM selected – area electron diffraction
patterns of Fe₅₆Ni₇Co₇Zr_{7.5}Nb_{2.5}B₂₀ ribbon

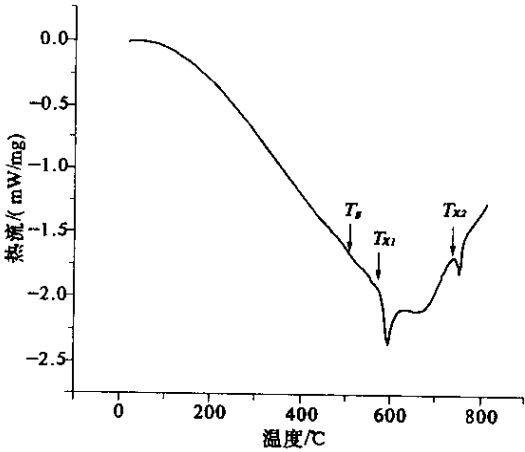


图5 Fe₅₆Ni₇Co₇Zr_{7.5}Nb_{2.5}B₂₀合金快淬
非晶条带的 DSC 曲线

Fig.5 Differential scanning calorimetric (DSC) curves
of the melt-spun Fe₅₆Ni₇Co₇Zr_{7.5}Nb_{2.5}B₂₀ alloy

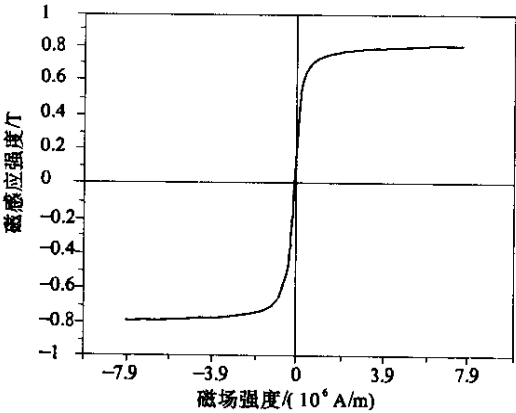


图6 Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ 非晶合金的磁滞回线

Fig.6 Hysteresis J-H loops of the melt-spun
Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ alloy

4 结论

(1) A. Inoue 提出的三条经验准则可提高非晶形成能力(GFA) ,在进行合金成分设计时应遵循.

(2) 本文所研究的 Fe₄₀ Ni₄₀ P₁₄ B₆ 和 Fe₅₆Ni₇Co₇Zr_{7.5}Nb_{2.5}-B₂₀ 合金在合适的制备工艺下形成了非晶结构 ,并具有较好的软磁特性.

参考文献 :

[1] LUBOSKY F E. Amorphous metallic Alloys[M] .New York :John Wileys ,1983 .
[2] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J] .Acta. mater ,2000 ,48 :279 – 306 .
[3] 陈文智 .大块非晶材料的进展[J] .金属功能材料 , 1997 (1) :1 – 6 .
[4] 荣传兵 ,徐 民 ,赵玉华 ,等 .具有宽过冷液相区的 Fe₆₂Co_{8-x}(Cr)_x Nb₄Zr₆B₂₀ 非晶态合金的热稳定性与磁性[J] .物理学报 ,2001 ,50(11) :2235 – 2239 .

Study on Fe-based Glassy Alloys with Soft Magnetic Properties

LI Fu – shan

(College of Materials Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 ,China)

Abstract : In this paper ,composition designing ,preparing technique and properties determination for Fe-based amorphous Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ and Fe₅₆Co₇Ni₇Zr_{7.5}Nb_{2.5}B₂₀ with soft magnetic properties are analyzed. From both sides of the glass formation(GFA) and soft magnetic property optimization ,the composition design for Fe – based amorphous Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ and Fe₅₆Co₇Ni₇Zr_{7.5}Nb_{2.5}B₂₀ with soft magnetic properties is analyzed. Fe-based amorphous Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ ribbon and Fe₅₆Co₇Ni₇Zr_{7.5}Nb_{2.5}B₂₀ ribbon with soft magnetic properties has been prepared by melt spinning. The amorphous structure is confirmed by X-ray diffraction and TEM bright-field electron micrograph and selected – area electron diffraction patterns of the samples. Furthermore ,the alloys have good soft magnetic properties.

Key words 非晶合金 ; Fe-based ; soft magnetic properties