

Fe_{75-x}M_xHf₃Y₂B₂₀(M=Co, Nb; x=0, 4)块体非晶合金的制备及其热、软磁性能

张志纯, 龙志林, 危洪清, 李乡安, 彭建, 唐平

(湘潭大学, 湖南湘潭 411100)

摘要: 采用单辊法和铜模铸造法制备了 Fe_{75-x}M_xHf₃Y₂B₂₀(M=Co, Nb; x=0, 4 at%)合金系的非晶薄带和非晶棒样品, 并测试了该非晶合金系的差示扫描量热曲线、X 射线衍射图谱和软磁性能。结果表明: 少量的 Nb 或 Co 替代 Fe₇₅Hf₃Y₂B₂₀ 中的 Fe 元素, 合金的热稳定性和玻璃形成能力可得到明显的提高; 其中 Fe₇₁Nb₄Hf₃Y₂B₂₀ 的过冷液相区宽度 ΔT_x 高达 75 K, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 为 0.58, 直径达 4 mm, 饱和磁感应强度为 0.97~1.08 T, 该非晶合金同时具有较大的热稳定性、较强的玻璃形成能力和较好的软磁性能。

关键词: 铁基块体非晶合金; 过冷液相区; 玻璃形成能力; 软磁性能

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0481-04

自1967年Duwez和Lin^[1]首次报道了具有软磁性能的Fe-P-C非晶合金以来, 一系列具有良好软磁性的非晶合金被相继报道^[2~4], 并被广泛应用于磁性材料领域。铁基软磁块体非晶合金不仅具有优异的软磁特性, 而且具有很高的强度、耐蚀性和很好的耐磨性、热稳定性^[5~8], 将是替代传统硅钢片和铁氧体的最佳候选材料。为进一步拓展应用范围, 开发出在常温下具有较高的饱和磁感应强度(I_s)、较低的矫顽力(H_c)、较大的非晶形成能力(GFA)的铁基软磁块体非晶合金是当前非晶领域研究的一个热点^[9~15]。

本实验根据非晶成分设计经验准则和微合金化方法, 开发了一个新的 Fe_{75-x}M_xHf₃Y₂B₂₀ (M=Co, Nb; x=0, 4at%)铁基软磁块体非晶合金系, 研究和探讨了微量元素 Co 和 Nb 对该合金系的热属性和形成能力的影响以及该合金系的软磁性能。

1 实验

在高纯 Ar 气氛中, 把纯度为 99.9%以上的金属 Fe、Co(或 Nb)、Hf、Y、B 原料, 按 Fe_{75-x}M_xHf₃Y₂B₂₀ (M=Co, Nb; x=0, 4at%)标称成分配制后, 利用电弧炉反复熔炼 5 次使合金成分均匀, 制成母合金锭。然后利用单辊熔体旋淬法甩带, 将母合金锭制成宽度约为 1 mm、厚度约为 20 μ m 的条带。用 X 射线衍射(XRD)检测样品结构。用差热扫描分析仪(DSC)研究样品热属性。用差热分析

(DTA)研究母合金的熔化行为。XRD 在日本理学 Rigaku D/Max-rA 型衍射仪上进行, 采用 CuK α 辐射。DSC 在岛津 DSC-50 差热扫描量热计上进行, 以升温速率为 0.67 K/s 下测得 DSC 曲线和玻璃转变温度 T_g , 晶化开始温度 T_x , 第一晶化峰值温度 T_{p1} , 第二晶化峰值温度 T_{p2} ; DTA 在岛津 DTA-50 差热分析仪上进行, 以升温速率为 0.33 K/s 下测得 DTA 曲线及熔化温度 T_m 和液相线温度 T_l 。证实薄带样品是非晶之后, 使用铜模铸造法制备出直径分别为 $\phi 2$, $\phi 3$, $\phi 4$, $\phi 5$ mm、长为 50 mm 的圆棒样品, 再用 XRD、DSC 和 DTA 对非晶棒样品进行检测; 最后使用振动样品磁强计(VSM, JDM-1314A)在室温和最大外加磁场为 400 kA/m 条件下测量它们的磁滞回线及饱和磁感应强度。

2 结果与讨论

2.1 结构和热参数

图1为Fe_{75-x}M_xHf₃Y₂B₂₀(M=Co, Nb; x=0, 4at%)合金薄带样品的XRD图谱。由图中可以看出, 在X射线衍射的有效分辨率内, 只有在 $2\theta=43^\circ$ 附近有一宽的漫散射峰, 没有表征晶体相的衍射峰出现, 表明样品均为非晶态结构。图2为该合金系非晶薄带样品的DSC曲线。在DSC曲线上所有样品都具有明显的玻璃转变和较宽的过冷液相区。其中Fe₇₅Hf₃Y₂B₂₀和Fe₇₁Co₄Hf₃Y₂B₂₀显示了明显的第二晶化峰, 但没有观

收稿日期: 2008-07-20

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(08C880); 湖南省科技厅计划项目(2008FJ3095)

作者简介: 张志纯, 男, 1965年生, 硕士生, 讲师, 湘潭大学职业技术学院, 湖南湘潭 411105; 通讯作者: 龙志林, 博士, 教授, 电话: 0732-8298287, E-mail: longzl@xtu.edu.cn

察到 $Fe_{71}Nb_4Hf_3Y_2B_{20}$ 的第二晶化峰。图3为该合金系母合金的DTA曲线。从图中可以看出, $Fe_{75}Hf_3Y_2B_{20}$ 和 $Fe_{71}Co_4Hf_3Y_2B_{20}$ 均为共晶成分, 而 $Fe_{71}Nb_4Hf_3Y_2B_{20}$ 为近共晶成分。DSC和DTA分析表明, 用Co和Nb替代少量的Fe明显改变了合金的热力学性能。

表1列出了该合金系的特征温度(T_g 、 T_x 、 T_{p1} 、 T_{p2} 、 T_m 和 T_l)和GFA参数(ΔT_x 、 T_{rg} 、 γ)。从表中可以看出, $Fe_{71}Nb_4Hf_3Y_2B_{20}$ 的热稳定性和玻璃形成能力比 $Fe_{75}Hf_3Y_2B_{20}$ 有较大的提高。

2.2 非晶形成能力

使用铜模铸造法制备出来的直径分别为 $\phi 2$, $\phi 3$, $\phi 4$ mm的 $Fe_{71}Nb_4Hf_3Y_2B_{20}$ 非晶圆棒。对该合金样品的XRD检测表明, 直径为 $\phi 2$, $\phi 3$, $\phi 4$ mm的

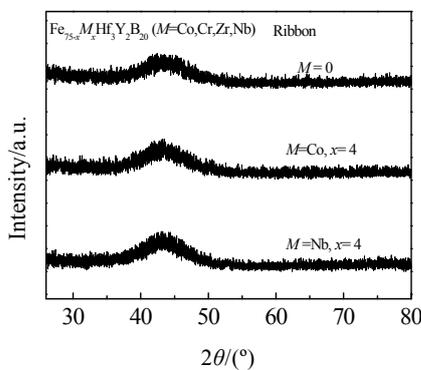


图1 $Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ ($M=Co, Nb; x=0, 4at\%$)非晶合金薄带样品的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of cast glassy $Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ ($M=Co, Nb; x=0, 4at\%$) alloy ribbons, where the XRD pattern for the melt-spun glassy alloy ribbons with 4at% M ($M=Co, Nb$) is also shown for comparison

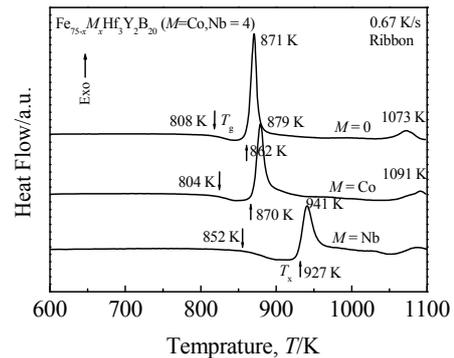


图2 $Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ ($M=Co, Nb; x=0, 4at\%$)非晶合金薄带的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of glassy $Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ ($M=Co, Nb; x=4$) melt-spun ribbons

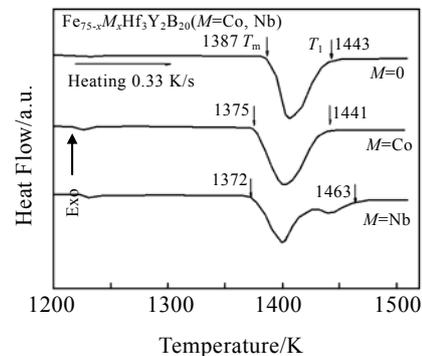


图3 $Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ ($M=Co, Nb; x=0, 4at\%$)非晶合金母合金的DTA曲线

Fig.3 DTA curves of glassy $Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ ($M=Co, Nb; x=4$)

表1 $Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ 合金系的特征温度(T_g 、 T_x 、 ΔT_x 、 T_{p1} 、 T_{p2} 、 T_m 、 T_l)和GFA参数(ΔT_x 、 T_{rg} 、 γ)

Table 1 $Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ system of additional elements (M) with respective corresponding T_g , T_x , ΔT_x , T_{p1} , T_{p2} , T_m , T_l , ΔT_x , T_{rg} , γ

Additional category	T_g /K	T_x /K	T_{p1} /K	T_{p2} /K	T_m /K	T_l /K	ΔT_x /K	T_{rg1} /K	T_{rg2} /K	γ
$x=0$	808	862	871	1073	1387	1443	54	0.583	0.560	0.383
$M=Co, x=4$	804	870	880	1091	1375	1441	66	0.585	0.558	0.388
$M=Nb, x=4$	852	927	936		1372	1463	75	0.621	0.582	0.400

$Fe_{71}Nb_4Hf_3Y_2B_{20}$ 非晶圆棒样品均为完全的非晶相结构, 而直径为 $\phi 5$ mm样品的XRD谱线上出现了尖锐的衍射峰(见图4), 说明该样品中已有晶化相析出。该合金的DSC分析显示, 薄带非晶样品和直径为 $\phi 2$, $\phi 3$, $\phi 4$ mm的块体样品的DSC曲线及特征温度没有明显区别(见图5)。说明 $Fe_{71}Nb_4Hf_3Y_2B_{20}$ 非晶合金的形成能力达到了4 mm。

由 Inoue 的非晶成分设计经验准则^[9],

$Fe_{75-x}M_xHf_3Y_2B_{20}$ ($M=Co, Nb; x=0, 4at\%$)合金系中的主要元素间一般都应具有较大的负混合热, 如 Fe-B、Fe-Hf、Fe-Y、Fe-Co、Fe-Nb 的混合热分别为: -17, -21, -1, -5, -4 kJ/mol; B-Hf、B-Y、B-Co、B-Nb 的混合热分别为: -51, -35, -9, -39 kJ/mol, 这使得组元原子间具有较强结合力, 降低了合金熔体的吉布斯自由能即降低了热力学驱动力; 主要组元的原子半径相差基本都在12%以上, 如 B-Fe、Hf-Fe、Y-Fe、Co-Fe、Nb-Fe

的原子尺寸比分别为 0.73, 1.29, 1.47, 1.01, 1.15; Hf-B、Y-B、Co-B、Nb-B 的原子尺寸比分别为 1.78, 2.02, 1.4, 1.59。这使得不同半径的原子在最大程度上紧密排列, 减少了合金内部的自由体积, 提高了堆积系数和熔体的黏度, 阻碍晶体的形核和长大, 从而增强了合金的玻璃形成能力。而过渡元素 Y 能优先与合金中的氧和杂质反应, 具有提纯净化的作用^[10]。因 Nb 和 Fe、B 等主要元素的混合热和原子半径差异均高于 Co, 故 Nb 的加入对提高合金的形成能力更为有利, 这和表 1 显示的热力学参数情况一致。

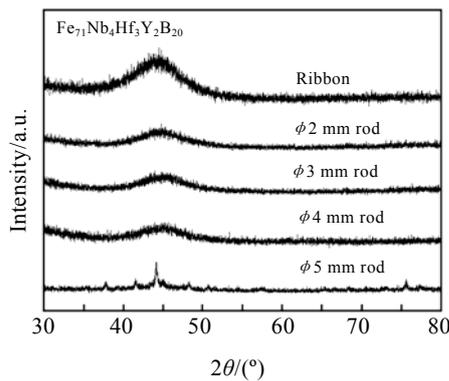


图 4 $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ 非晶合金薄带和不同直径非晶棒样品 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ alloys melt-spun ribbon and cast rods with different diameters

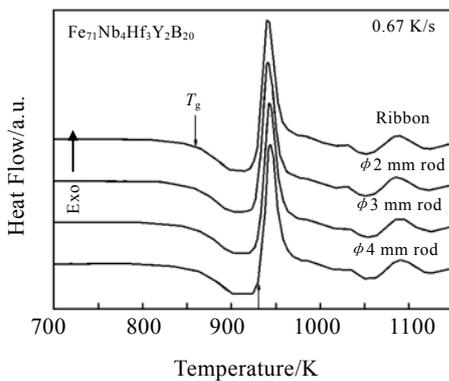


图 5 $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ 非晶合金薄带和不同直径非晶棒样品 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of the glassy $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ melt-spun ribbon and cast rods with different diameters

2.3 合金的软磁性能

图 6 为振动样品磁强计 (VSM) 测定的 $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ 的非晶薄带和直径分别为 $\phi 2$, $\phi 3$, $\phi 4$ mm 的非晶棒样品的磁滞回线。从图中可以看出,

$\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ 非晶合金薄带和非晶棒样品的磁感应强度在低场下随着外加磁场的增大而急剧增大, 当磁场达到一定值后曲线渐趋平缓, 直至最终达到饱和。非晶棒和薄带样品的饱和磁感应强度 I_s 为 0.97~1.08 T, 随着样品尺寸的增加, 饱和磁感应强度略有下降。而所有样品的矫顽力都很小, 因此该合金是一种具有较大应用前景的铁基软磁块体非晶合金。

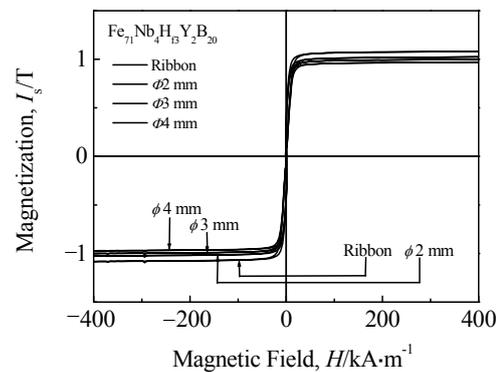


图 6 $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ 非晶合金薄带和非晶棒的磁化曲线
Fig.6 Hysteresis I_s - H loops of $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ glassy alloy ribbon and rods with the diameter of $\phi 2$, $\phi 3$, $\phi 4$ mm

3 结 论

1) $\text{Fe}_{75-x}\text{M}_x\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ ($M=\text{Co}, \text{Nb}; x=0, 4$ at%) 非晶合金系都具有明显的玻璃转变, 当 $M=\text{Nb}, \text{Co}$, $x=4$ 时, ΔT_x 和 γ 参数都有所增大; 当 $M=\text{Nb}$, $x=4$ 时非晶合金具有最大的热稳定性和 GFA。

2) 用铜模铸造法制备出 $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ 块体非晶合金的最大直径超过 4 mm, 其 ΔT_x 为 75 K, 非晶薄带和非晶棒样品的饱和磁感应强度为 0.97~1.08 T, 该非晶合金具有较大的 GFA, 较高的热稳定性和较好的软磁性能。

参考文献 References

- [1] Duwez P, Lin S C. *Journal of Applied Physics*[J], 1967, 38: 4096
- [2] Inoue A, Shinohara Y, Gook J S. *Materials Transactions, JIM*[J], 1995, 36(12): 1427
- [3] Shen T D, Schwarz R B. *Applied Physics Letters*[J], 1999, 75(1): 49
- [4] Bitoh T, Makino A, Inoue A et al. *Appl Phys Lett*[J], 2006, 88(18): 182 510
- [5] Chen Ding(陈 鼎), Chen Zhenhua(陈振华), Inoue A. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J],

- 2007, 17(3): 406
- [6] Long Z L, Shen B L, Shao Y *et al. Materials Transactions, JIM*[J], 2006, 47(10): 2566
- [7] Long Z L, Shao Y, Deng X H *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15: 1453
- [8] Long Z L, Shao Y, Xie G Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 462: 52
- [9] Inoue A, Shibata T, Zhang T. *Materials Transactions, JIM*[J], 1995, 36(12): 1420
- [10] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2007, 52(4): 540
- [11] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1993, 156~158: 473
- [12] Turnbull D. *Contemporary Physics*[J], 1969, 10(5): 473
- [13] Lu Z P, Tan H, Li Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2000, 42(7): 667
- [14] Lu Z P, Liu C T. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(13): 3501
- [15] Lu Z P, Liu C T. *Physical Review Letters*[J], 2003, 91: 115 505

Preparation, Thermal and Soft Magnetic Properties of $\text{Fe}_{75-x}\text{M}_x\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ ($M=\text{Co, Nb}$; $x=0, 4$) Bulk Amorphous Alloys

Zhang Zhichun, Long Zhilin, Wei Hongqing, Li Xiangan, Peng Jian, Tang Ping

(Xiangtan University, Xiangtan 411100, China)

Abstract: Amorphous ribbon and rods of $\text{Fe}_{75-x}\text{M}_x\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ ($M=\text{Co, Nb}$; $x=0, 4$) alloys were prepared by the melt-spun and copper mold casting method, respectively. The thermal stability, crystallization, melting behavior and soft magnetic properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results indicate that the thermal stability and glass-forming ability of $\text{Fe}_{75}\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ can be obviously increased via the replacement of Fe by 4 at% Nb or Co element, and the amorphous alloys of $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_4\text{Hf}_3\text{Y}_2\text{B}_{20}$ exhibits wide supercooled liquid region of 75 K, high glass forming ability of 4 mm and high saturation magnetization of 0.97~1.08 T. The amorphous alloy has the high thermal stability, the better glass-forming ability and soft magnetic properties.

Key words: Fe-based bulk metallic glass; supercooled liquid region; glass-forming ability; soft magnetic property

Biography: Zhang Zhichun, Candidate for Master, Lecturer, Institute of Vocational-Technical, Xiangtan University, Xiangtan 411100, P. R. China