

文章编号: 1004 - 0609(2004)02 - 0173 - 06

高压下 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 纳米晶软磁块体合金的形成^①

卢 斌¹, 易丹青¹, 严 彪², 殷俊林², 刘会群¹, 吴标理¹, 陈小丽¹, 王花宾¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200050)

摘 要: 采用机械合金化(MA)以及低温高压烧结工艺制备了 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 软磁合金粉末及其块体合金, 并利用 XRD、DSC、SEM 对 MA 合金粉末和块体合金的相结构、晶粒大小以及组织的热稳定性进行了研究。结果表明: 经过 15 h MA 后, 可获得单相 bcc 结构的粒径小于 10 nm 的纳米晶过饱和固溶体粉末; 在常压状态下, 单相纳米晶过饱和固溶体合金在温度小于 550 °C 时具有良好的组织热稳定性, 温度小于 770 °C 时具有良好的相热稳定性; 在 $p = 5.5$ GPa, $t = 3$ min 条件下, 当 $P_w \geq 820$ W 时, 可获得相对密度大于 98.4%、单相 bcc 结构的纳米晶(粒径小于 10 nm)块体合金。

关键词: Fe 基软磁合金; MA; 高压成型; 块体材料; 纳米晶

中图分类号: TG 139.8; TF 123.3

文献标识码: A

Preparation of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ nanocrystalline soft magnetic bulk alloy under high pressure

LU Bin¹, YI Dan-qing¹, YAN Biao², YIN Jun-lin²,

LIU Hui-qun¹, WU Biao-li¹, CHEN Xiao-li¹, WANG Hua-bin¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Institute of Materials Science and Engineering,

Tongji University, Shanghai 200050, China)

Abstract: $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ soft magnetic powders and bulk alloys were prepared by MA and low-temperature high-pressure sintering process, respectively. Phase structure, grain size and thermal stability of microstructure in MA powders and bulk alloys were studied by XRD, DSC and SEM. After MA for 15 h, nanocrystalline (less than 10 nm) supersaturated solid solution powders of single phase with bcc structure can be obtained. Under normal pressure, single phase nanocrystalline supersaturated solid solution alloys show excellent microstructure thermal stability and phase thermal stability at temperature being less than 550, 770 °C, respectively; and under the conditions of $p = 5.5$ GPa, $t = 3$ min, when $P_w \geq 820$ W, single phase bcc nanocrystalline (less than 10 nm) bulk alloys, which has relative density of more than 98.4%, can be obtained.

Key words: Fe based soft magnetic alloys; MA; high pressure forming; bulk; nanocrystalline

自 1988 年 Yoshizawa 等^[1]发现 FeSiBCuNb 纳米晶软磁合金 (Finemet) 具有比非晶软磁合金更优异的软磁性能以来, 有关 Fe 基纳米晶软磁合金的

基础研究与应用开发得到了世界各国的普遍关注。Suzuki 等^[2, 3]发现在纳米晶 Fe-M-B ($M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}$) 系合金中还可获得更高的磁极化强度 ($B_s = 1.5$

① 基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(01JJY2056); 上海市科技攻关资助项目(0252NM054); 北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室资助课题 收稿日期: 2003 - 06 - 19; 修订日期: 2003 - 08 - 27

作者简介: 卢 斌(1962 -), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 卢 斌, 副教授; 电话: 0731 - 8836319; E-mail: luoffice@mail.csu.edu.cn

~ 1.7 T), 该合金的结构也为 bcc 相纳米晶(10~ 20 nm) 与非晶相基体的混合组织。进一步研究表明, 通过合金化效应还可以大幅改善 Fe-M-B 纳米晶合金的软磁性能。此外, 还能进一步获得具有比 FeS-iNbCu 系合金更低的 λ_s 值^[4]。

然而, 实际工程应用中所需要的软磁材料大多数为块体材料, 特别是对于高性能、小型化的电机来说, 磁芯材料不仅需要同时具有高饱和磁感应强度和优异软磁特性, 而且尚需要形状复杂的块体材料以满足获得特殊空间磁路分布的要求。由于具有优异软磁性能的纳米晶合金通常是通过熔体快淬法制备非晶薄带后晶化处理获得的, 其形状与尺寸受到极大限制, 仅能提供薄带、粉末、细丝等形状。因此, 如何由这些非晶软磁粉末获得非晶或纳米晶块体合金成为人们关注的问题^[5-13]。

近些年来, 机械合金化作为一种制备亚稳态材料如非晶、纳米晶等的有效手段, 在制备 Fe 基纳米晶、非晶软磁合金粉末方面引起人们的关注^[14-17]。然而, 由于非晶、纳米晶的热稳定性差, 采用常规烧结方法很难得到致密化的纳米晶(更不用说非晶)块体合金^[5, 6]。已有一些采用特殊成型工艺如温热挤压法^[7-9]、爆炸成型法^[10, 11]、超高压烧结法^[5, 12]、以及放电等离子烧结法^[13, 14]成功地制备纳米晶块体合金的报道。但很少见到采用 MA 法制备纳米晶块体合金方面的报道。

本文作者探讨了一种采用 MA 法并结合高压低温烧结工艺制备 Fe₈₄Nb₇B₉ 纳米晶软磁块体合金的技术途径。

1 实验

试验选用纯度大于 99%、粒度为 74 μm 的 Fe、Nb 以及 B 元素粉末, 按摩尔百分比配制名义成分为 Fe₈₄Nb₇B₉ 的合金。机械合金化实验在 QM-1SP 型行星式高能球磨机上进行, 球料比为 20: 1, 球磨罐转速为 450 r/min, 氩气保护, 球磨时间为 0~ 160 h。在 HTDS-032A 六面顶压机上进行高压烧结试验, 成型压力 $p = 5.5 \text{ GPa}$, 加热时间 $t = 3 \text{ min}$, 加热功率 $P_w = 530 \sim 1150 \text{ W}$ 。对 MA 粉末和高压烧结块体合金样品进行 X 射线衍射(XRD)相结构分析、扫描电镜(SEM)形貌观察以及 DSC 分析。分析所用 X 射线衍射仪为 Dmax-rA 型, Cu 靶, K_α 谱线。应用 Sherrer 公式估算粉末和块体合金的平均晶粒尺寸, 即 $d = 0.91 \lambda / (B \cos \theta)$, 其中 d 为晶粒直径; λ 为入射 X 射线波长(0.154 05 nm); B

为衍射峰半高宽; θ 为 Bragg 角, 计算时, 扣除仪器宽化及 $K_\alpha 2$ 。粉末形貌观察在 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜上进行。粉末样品的热稳定性分析在 STA449C 型示差扫描量热计(DSC)上进行, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与分析

2.1 MA 粉末形貌与相结构

图 1、2 分别显示了 Fe₈₄Nb₇B₉ 机械混合粉末在 MA 过程中的粉末形貌及其 XRD 谱的演变。从 SEM 照片中可以看出, MA 5 h 后, 粉末粒径较大(10~ 100 μm), 且分布范围宽; MA 15 h 后, 粉末粒径明显减小(20~ 30 μm), 且分布范围变窄; 在 25~ 60 h MA 内, 粉末颗粒尺寸略有增加, 且这些颗粒是由更细小的颗粒团聚构成; MA 95 h 后, 粉末粒径基本稳定在 8 μm 左右; 这可用纯元素粉末在 MA 过程中所发生的变形-冷焊-断裂机制解释^[15]。从 XRD 谱中可以观察到, 经过 MA 5 h 后, 仅能观察到宽化的(110) αFe 衍射峰, (200) αFe 的衍射峰只隐约可见, 表明它们均形成了 bcc 结构的 αFe 固溶体。而衍射峰增宽是由塑性变形引起的内应力增宽和晶粒增宽两个方面的贡献^[16]。根据 Sherrer 公式对不同 MA 后的粉末平均晶粒尺寸(D)进行了估算, 结果如图 3 所示。从图 3 可知, MA 15 h 前, 随着 MA 的进行, D 急剧减小, 15 h 后即达 7.6 nm, 随后 D 值缓慢减小, 35 h 后, 基本保持在 5.4 nm 左右。

2.2 MA 纳米晶粉末的热稳定性

图 4 所示为 MA 45 h 的 Fe₈₄Nb₇B₉ 纳米晶粉末在升温过程中的 DSC 曲线。从图可知: Fe₈₄Nb₇B₉ 纳米晶粉末在升温过程中出现 2 个放热峰, 一个是温度范围较宽的低平放热峰(峰温 407 $^\circ\text{C}$), 另一个是高温强放热峰(峰温 803.9 $^\circ\text{C}$)。第一个低放热峰是由于畸变的过饱和固溶体发生了结构弛豫和纳米晶粒长大所引起的, 第二个强放热峰是由于发生过饱和的 αFe 相向 bcc 结构 αFe 相和金属间化合物(Fe₃B、Fe₂B 相)的转变引起的^[18]。这可从不同退火温度下的 XRD 谱得到证实(见图 5)。图 6 所示为 MA Fe₈₄Nb₇B₉ 纳米晶粉末在 400~ 950 $^\circ\text{C}$ 退火(t_a)时 D 值的变化。从 XRD 谱分析可知, 当 $t_a \leq 770 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其相结构仍然为 bcc 单相结构, 但当 $t_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 除 bcc 相外, 还形成了 Fe₃B、Fe₂B 相。从衍射峰的变化看出: $t_a \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 峰形变化不明显, 但

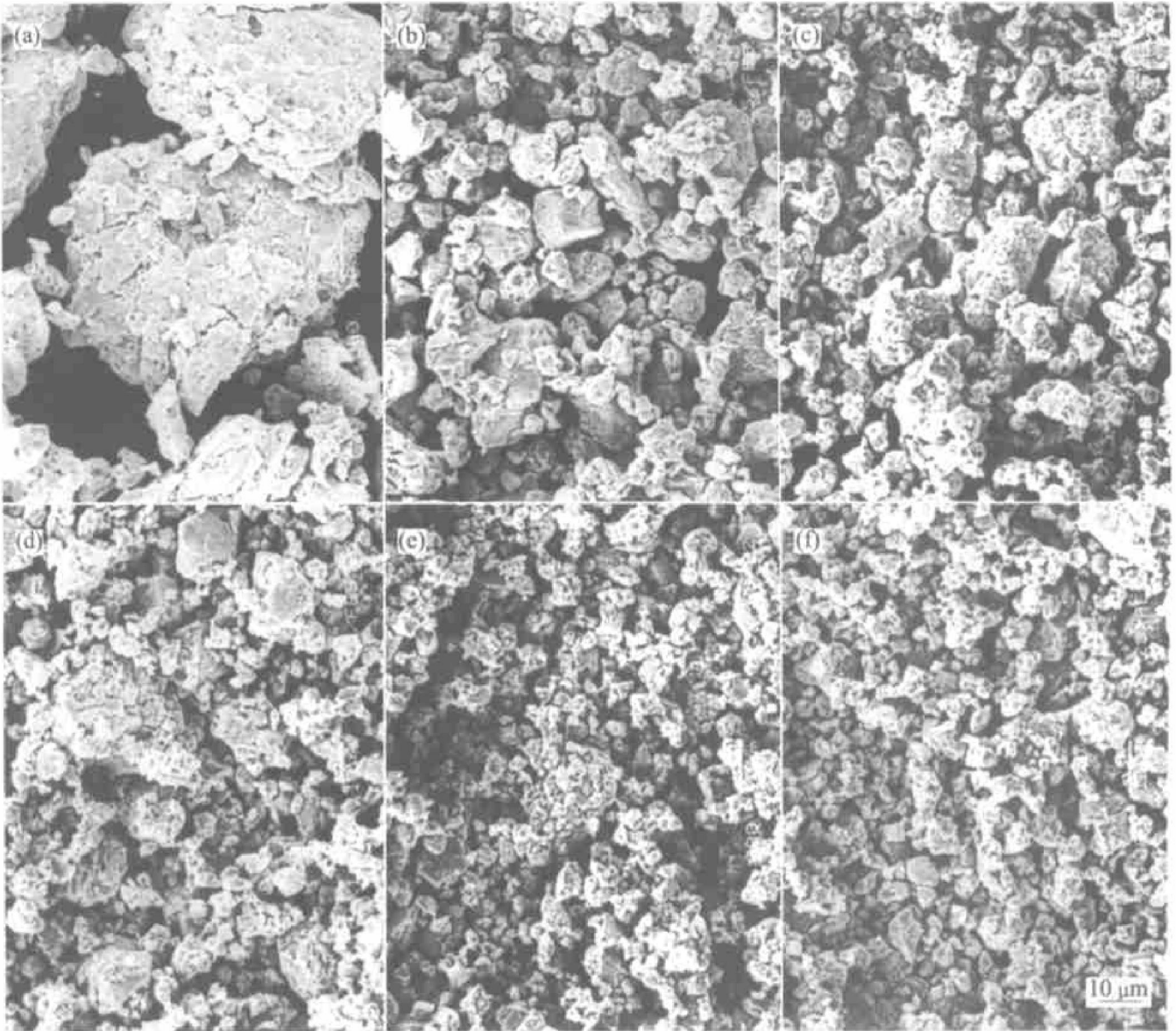


图 1 MA 过程中 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 粉末形貌的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of morphology of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ powders in MA process
(a) 5 h; (b) 15 h; (c) 25 h; (d) 35 h; (e) 60 h; (f) 95 h

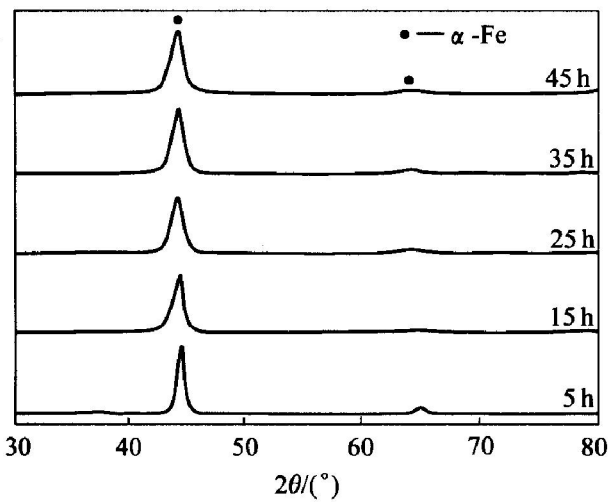


图 2 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 在 MA 过程中的粉末 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ powders during MA process

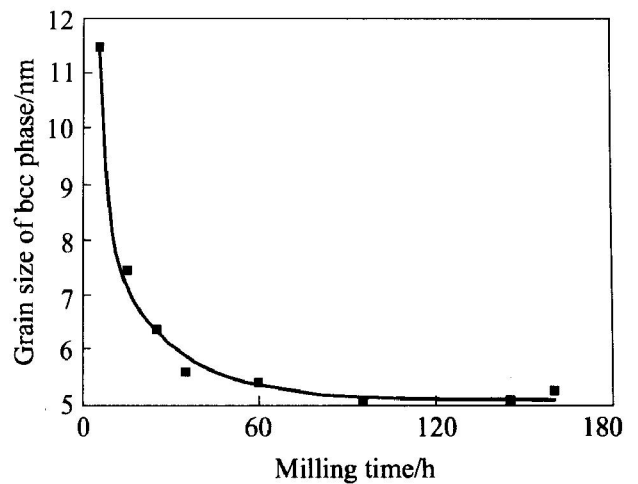


图 3 MA 过程中 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 粉末晶粒尺寸的变化

Fig. 3 Grain size changes of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ powders during MA process

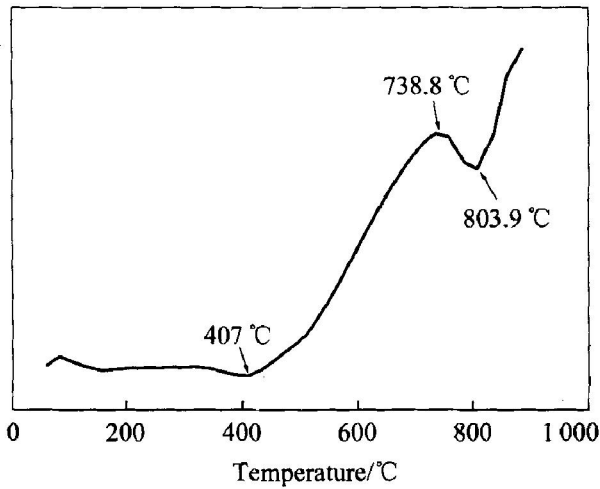


图4 MA 45 h Fe₈₄Nb₇B₉ 粉末的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of Fe₈₄Nb₇B₉ powders for MA 45 h

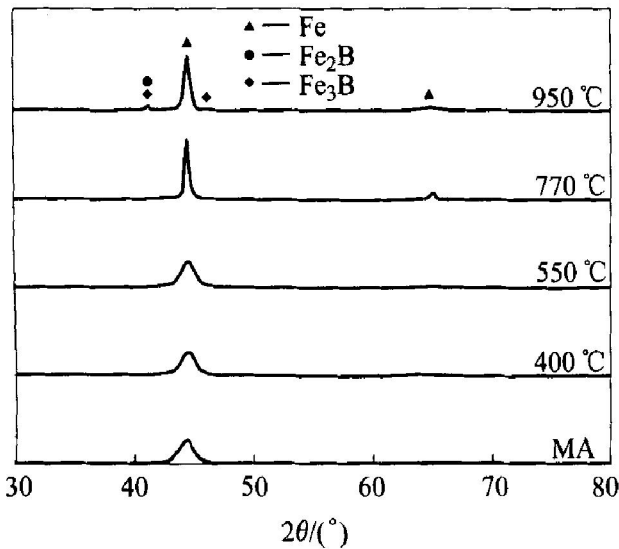


图5 Fe₈₄Nb₇B₉ 粉末在不同温度下的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of Fe₈₄Nb₇B₉ powders at different annealing temperatures

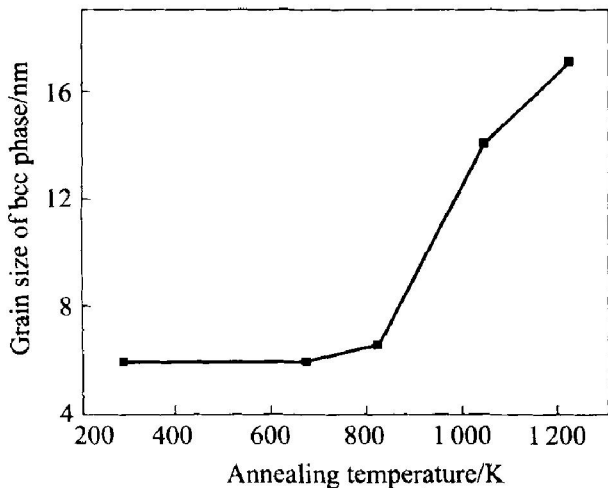


图6 退火温度对 Fe₈₄Nb₇B₉ 粉末平均晶粒尺寸的影响

Fig. 6 Effect of Ta on average grain size of Fe₈₄Nb₇B₉ powders

$t_a \geq 770^\circ\text{C}$ 后, 峰形明显变锐, 说明晶粒尺寸明显长大。

2.3 高压下纳米晶块体合金的形成

在高压固结过程中, 考虑到加热温度与加热功率的对应关系, P_w 的取值范围为 530~1 150 W。在 5.5 GPa、3 min 条件下, 加热功率 P_w 对 Fe₈₄Nb₇B₉ 烧结块体合金的相对密度的影响如图 7 所示。从图可知, 随着 P_w 的增加, 块体相对密度提高, 当 $P_w > 820$ W 后, 相对密度达到 98.4% 以上, 具有较高的致密化程度。这也能从图 8 中未腐蚀的光学显微镜照片中得到验证, 随着 P_w 的增加, 孔洞等缺陷的数量与大小均急剧减小。

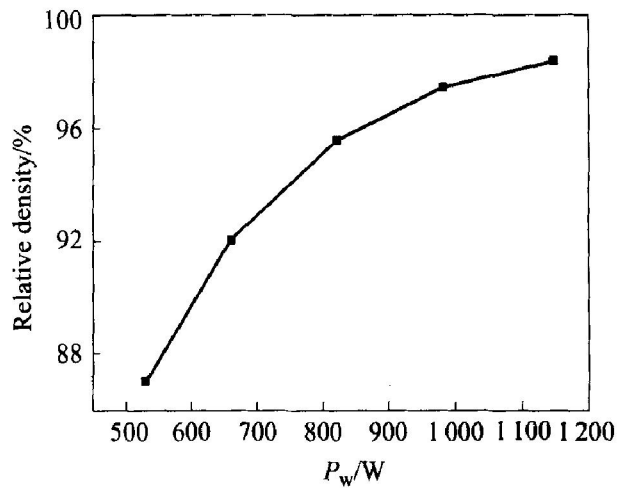


图7 P_w 对 Fe₈₄Nb₇B₉ 块体合金相对密度的影响(加热 3 min, 压力 5.5 GPa)

Fig. 7 Effect of P_w on relative density of Fe₈₄Nb₇B₉ bulk alloys

图 9 所示为不同 P_w 下的 Fe₈₄Nb₇B₉ 烧结块体合金的 XRD 谱。从图可以看出, 这些块体合金均由 bcc 单相结构组成, 它们的衍射峰均显示出宽化特征。根据谢乐公式估算了晶粒度, 结果显示: 在本试验条件下, P_w 对块体合金粒度值影响不大, D 值均在 6~7 nm 范围内。

上述工作表明, 在 5.5 GPa、3 min 烧结条件下, 当 $P_w > 820$ W 后, 能够获得相对密度达到 98.4% 以上的纳米晶(粒径小于 10 nm)块体合金。

通常, 烧结速率是由驱动力、传质速率及颗粒间接触面积所决定, 且又都与粉末的粒径密切相关, 并可定性表示为:

$$v_d \propto \sigma / d^m \quad (1)$$

式中 v_d 为烧结速率; σ 为表面能; D 为扩散速率; d 为粒子直径; $m = 3 \sim 4$ 。

由前面分析可知, MA 粉末具有其特殊性, 即

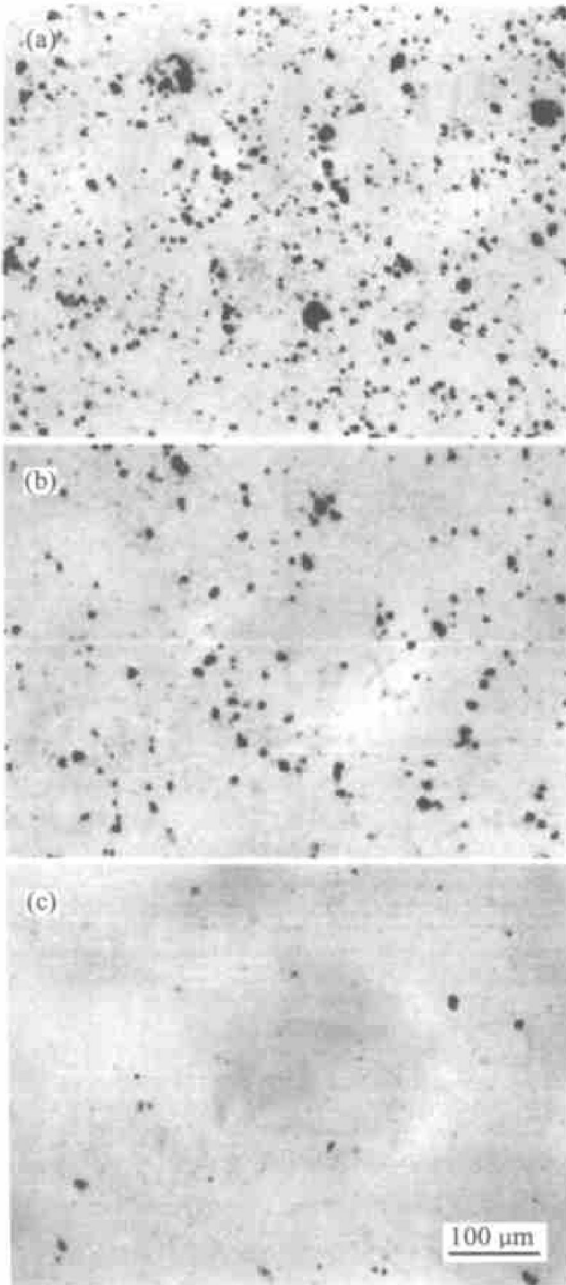


图 8 不同 P_w 下的 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 块体合金光学显微组织

Fig. 8 Optical microscopy images of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ bulk alloys under different P_w

(a) $-P_w = 530 \text{ W}$; (b) $-P_w = 660 \text{ W}$;
(c) $-P_w = 820 \text{ W}$

其粉末粒度虽然处于微米级范围, 但晶粒尺寸却在纳米级范围内, 而且还存在着高的晶格畸变。因此, 在烧结过程中, 由于纳米晶晶界的扩散速率非常快, 明显地提高了原子的扩散速率, 导致 v_d 即致密化速度加快, 有利于达到高的致密度, 因此, 可在较低的烧结温度下实现致密化。但纳米晶界的存在, 又极易引起晶粒的快速生长。在高压下, 将明显提高原子扩散激活能(尤其是晶体内部), 降低晶体原子的扩散速率, 因此, 可降低晶界的长大速率,

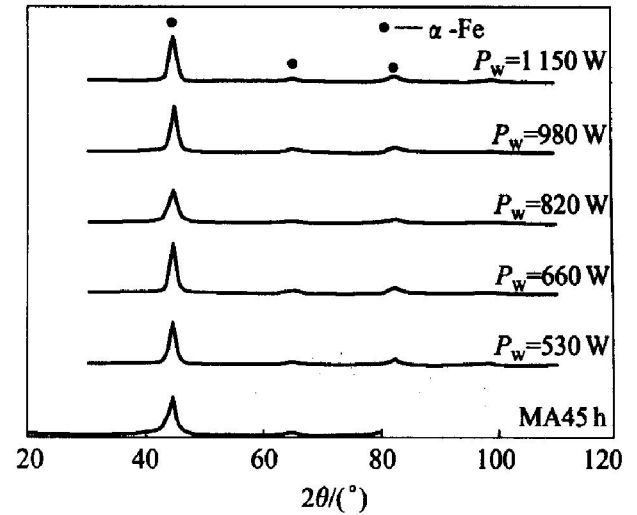


图 9 不同 P_w 下的 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 块体合金的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ bulk alloys under different P_w

从而抑制晶粒的长大^[19]。

3 结论

- 1) 经过 15 h MA 后, 可获得单相 bcc 结构的纳米晶(粒径小于 10 nm)过饱和固溶体粉末。
- 2) 当 $t_a \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 单相纳米晶过饱和固溶体合金粉末具有良好的组织热稳定性, 且 $t_a \leq 770 \text{ }^\circ\text{C}$ 时具有良好的相的热稳定性。
- 3) 在 5.5 GPa、3 min 烧结条件下, 当 $P_w > 820 \text{ W}$ 后, 可获得相对密度大于 98.4%、单相 bcc 结构的纳米晶(粒径小于 10 nm)块体合金。

REFERENCES

- [1] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure [J]. J Appl Phys, 1988, 64: 6044 - 6046.
- [2] Suzuki K, Kataoka N, Makino A, et al. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B alloys with ultrafine grain structure [J]. Mater Trans, JIM, 1990, 31(8): 743 - 747.
- [3] Suzuki K, Kataoka N, Inoue A, et al. Changes in microstructure and soft magnetic properties of an $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ amorphous alloy upon crystallization [J]. Mater Trans, JIM, 1991, 32(10): 961 - 968.
- [4] Makino A. Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys produced by crystallization of amorphous phase materials transaction [J]. Mater Trans, JIM, 1995, 36(7): 924 - 938.

- [5] Kawamura Y, Takagi M, Senoo M, et al. Preparation of bulk amorphous alloys by high temperature sintering under a high pressure[J]. Mater Sci Eng, 1988, 98: 415 - 418.
- [6] Kawamura Y, Takagi M, Akai M. A newly developed warm extrusion technique for compacting amorphous alloy powders[J]. Mater Sci Eng, 1988, 98: 449 - 452.
- [7] Kawamura Y, Inoue A, Kojima A, et al. Consolidation of amorphous Fe-Zr-B powders by hot-pressing method [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1995, 42(1): 40 - 46.
- [8] Kojima A, Horikiri H, Kawamura Y, et al. Production of nanocrystalline bcc Fe-Nb-B bulk alloys by warm extrusion and their magnetic properties[J]. Mater Sci Eng, 1994, A179/A180: 511 - 515.
- [9] Kojima A, Horikiri H, Makino A, et al. Soft-magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-(Nb, Zr)-B bulk alloys consolidated by warm extrusion[J]. Mater Trans, JIM, 1995, 36(7): 945 - 951.
- [10] Sato T, Taniguchi T, Kondo K, et al. Effect of shock duration time on magnetic properties of dynamically compacted amorphous powder[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1988, 35(3): 96 - 100.
- [11] 邱军, 解子章, 扬让, 等. 非晶粉末爆炸固结材料的磁性能[J]. 北京科技大学学报, 1994, 16(4): 330 - 334.
QIU Jun, XIE Zrzhang, YANG Rang, et al. The magnetic properties of the explosive consolidating amorphous powder[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1994, 16(4): 330 - 334.
- [12] Kawamura Y, Inoue A, Kojima A, et al. Consolidation of amorphous Fe-Zr-B powders by hot-pressing method [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1995, 42(1): 40 - 46.
- [13] Kojima A, Mizushima T, Makino A, et al. Soft magnetic properties of bulk nanocrystalline Fe₉₀Zr₇B₃ alloys consolidated by spark-plasma sintering[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1996, 43(5): 613 - 618.
- [14] Shen B L, Kimura H, Inoue A, et al. Consolidation of Fe-Cr-Ga-P-C-B glassy powders by spark-plasma-sintering and their magnetic properties [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2001, 48(9): 858 - 862.
- [15] 李凡, 季亚林, 吴炳饶, 等. 机械合金化制备 Fe-Ni-P-B 磁性非晶合金的研究[J]. 金属学报, 1999, 35(11): 1183 - 1186.
LI Fan, JI Yalin, WU Bingyao, et al. Fe-Ni-P-B amorphous alloy prepared by mechanical alloying [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(11): 1183 - 1186.
- [16] 王锦辉, 朱如扬, 陈允鸿, 等. 机械合金化制备的 Fe_{1-x}Ni_x 合金纳米晶粉末的形貌和微结构[J]. 功能材料, 2001, 31(1): 45 - 47.
WANG Jinhui, ZHU Ruyang, CHEN Yonghong, et al. The morphology and microstructure of nanocrystalline Fe_{1-x}Ni_x alloy powders by mechanical alloying [J]. Journal of Functional Materials, 2001, 31(1): 45 - 47.
- [17] 杨君友, 吴建生, 曾振鹏, 等. Fe-M (M = Al, Nb, Si) 的机械合金化研究[J]. 上海交通大学学报, 1997, 31(9): 142 - 145.
YANG Junyou, WU Jiansheng, ZENG Zhenpeng, et al. Study on mechanical alloying of Fe-M (M = Al, Nb, Si) [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1997, 31(9): 142 - 145.
- [18] 卢斌, 易丹青, 刘会群, 等. MA 法制备 Fe₈₃Nb₇B₉Cu₁ 纳米晶粉末及其热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1214 - 1217.
LU Bin, YI Danqing, LIU Huiqun, et al. Preparation of nanocrystalline Fe₈₃Nb₇B₉Cu₁ powders by mechanical alloying and their thermal stability [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1214 - 1217.
- [19] 林晓敏, 姚斌, 苏文辉. 静高压下非晶 (Fe_{0.99}M_{0.01})₇₈Si₉B₁₃ 合金晶化过程的热力学研究[J]. 高压物理学报, 1997, 11(4): 260 - 265.
LIU Xiaomin, YAO Bin, SU Wenhui. A Thermodynamic study on the crystallization processes of amorphous (Fe_{0.99}M_{0.01})₇₈Si₉B₁₃ alloy under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1997, 11(4): 260 - 265.

(编辑 龙怀中)