

添加微量铜对 FeCoNbSiB 合金非晶形成能力及磁性的影响

贾元智^{1,2}, 魏尊杰¹, 马明臻², 曾松岩¹, 王文魁²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 采用工业用硼铁为主要原料制备一种 FeCoNbSiBCu 大块非晶合金。采用差示扫描量热分析、X 射线衍射分析、扫描电镜及能谱分析对合金的非晶形成能力进行研究。结果表明, 通过添加微量 Cu 可以显著提高 FeCoNbSiB 合金玻璃形成能力, 当添加 Cu 的原子比含量为 0.5at%~0.7at% 时, 合金的非晶形成能力明显提高。采用振动样品磁强计对铸态样品的软磁性能进行研究。结果表明, 当 Cu 的加入量为 0.5at% 时, 非晶合金的软磁性能得到提高。

关键词: 大块非晶合金; 硼铁; 非晶形成能力; 磁性

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2007)06-0030-05

金属玻璃由于独特的微观结构及优异的物理性能受到广泛关注。以铁基非晶材料为代表的非晶磁性材料在 70 年代已获得大量应用^[1]。但是由于铁基非晶合金的玻璃形成能力较低, 早期研究及应用仅局限于低维材料。为了确保合金具有较强的非晶形成能力, 往往采用高纯度的原料, 这样导致合金的制造成本极高, 难以得到广泛应用。此外, 如果作为磁芯材料, 较小的层片厚度将导致叠层间隙增多, 从而提高变压器的铜损, 降低变压器的效率。因此, 人们既希望提高铁基合金的非晶形成能力, 也希望降低大块非晶合金的制造成本。1996 年, 日本东北大学的研究者率先制备出铁基大块非晶^[2]。Shen 和 Schwartz 通过采用助融剂净化及石英管水淬的方法制得 Fe-(Co Cr Mn Ga Sb)-P-B-C 大块非晶, 该合金具有很好的软磁性能^[3]。国内外一些学者采用微合金化的方法在一些已知的铁基非晶中添加适量的微合金元素如镍、钕等, 显著提高了合金的玻璃形成能力^[4,5]。在过去的几年中, 人们又开发出居里温度极低的室温无磁铁基大块非晶, 临界尺寸已经达到厘米量级, 可望作为结构件得到应用^[6,7]。在研究铁基非晶合金玻璃形成能力的同时, 人们更

加关注它的软磁性能。1988 年, 日本学者 Yoshizawa 通过将 FeNbSiBCu 非晶合金薄带加热到略高于其晶化温度并保温 1h, 开发出“finemet”软磁合金^[8]。该合金为非晶及纳米晶双相复合材料, 非晶基体中纳米晶粒的尺寸在 10nm 左右, 具有优异的软磁性能并得到广泛应用。Shen 等人先后报道了 FeCoNbSiB 系大块非晶材料和纳米材料^[9,10], 这种非晶合金具有较好的软磁性能和超过 4GPa 的压缩断裂强度, 最大临界尺寸可达 5mm。FeCoNbSiBCu 块体纳米材料的饱和磁感应强度也达到了 1.35T。在 Shen 和 Yoshizawa 的研究中, 虽然都涉及 Cu 在铁基非晶合金中的作用, 即 Cu 的加入可以提高材料的软磁性能, 但 Cu 对该种合金体系非晶形成能力及磁性能的综合影响尚未得到重视。本研究发现, 添加一定量的 Cu 既可以提高该合金的非晶形成能力也可以提高软磁性能。

1 实验方法

所用原料为工业用硼铁 (纯度 99%, 主要杂质为 C, Al, S, P 及其氧化物), 纯度分别为 99.9% 至 99.99% 的 Fe, Co, Nb, Si 和 Cu 等原料。熔炼前先采用中频感应电炉熔炼硼铁, 待硼铁熔炼均匀后采用光谱分析确定硼铁中 Fe 和 B 及其他各元素的含量。为了研究添加微量 Cu 对 Fe₃₆Co₃₆Nb₄Si_{4.8}B_{19.2} 合金体系非晶形成能力的影响, 按原子比 (Fe₃₆-

收稿日期: 2007-03-02; 修订日期: 2007-03-27

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 SKPBRC (Grand No. 2006CB605201)

作者简介: 贾元智 (1974-), 男, 博士研究生, 从事大块非晶的制备及物性研究, (Email) yz.jia@hit.edu.cn

$(\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.5, 0.6, 0.7$) 配制合金, 进行预合金锭的熔炼。熔炼时采用电弧炉氩气保护, 并采用纯 Ti 除气。合金反复熔炼 4 次以上, 以确保成分的均一性。合金锭熔炼均匀后通过电弧炉与铜模铸造相结合的方法制备出直径 2~5mm 的棒状试样。

用 D/MAX-RB (日本理学) X 射线衍射仪研究合金的结构, 辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线, 波长为 0.1540598nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 100 mA; 用 Netzsch mode1404 差示扫描量热分析仪测试合金热力学参数如玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 、熔点 T_m 、液相线温度 T_l 等。测试中采用高纯氩作为保护气氛。样品的加热及冷却速率设定为 20 K/min。用 KYKY-2800 扫描电子显微镜观察合金的显微组织, 试样用金相砂纸进行机械抛光后经硝酸酒

精腐蚀液腐蚀。铸态不完全非晶合金样品的成分由扫描电镜附带的能谱附件进行分析。采用 Lakeshore- 振动样品磁强计测量直径 2mm, 高 2mm 样品的磁性能, 外场强度为 2 T。

2 实验结果与讨论

本研究采用电弧炉与铜模铸造相结合的方法获得的 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$ 块体非晶合金的临界直径为 2mm。通过添加 0.5at% ~ 0.7at% Cu 在相同的制备条件下, 合金的非晶形成能力得到提高, 最大临界尺寸达到直径 4mm。表 1 给出不同成分合金在加热条件下的相关热力学参数。由表 1 可见, 添加 0.6at% Cu 的合金具有最大的临界尺寸及最高的约化玻璃转变温度值^[11], 说明该合金具有最强的非晶形成能力。

表 1 添加 Cu 前后各种合金的热力学差示扫描量热分析结果

Table 1 The thermal properties of $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.5, 0.6, 0.7$) BMGs studied by differential calorimetry under the heating rate of 20 K/min

Cu addition/at%	Critical size/mm	T_g /K	T_x /K	T_m /K	T_l /K	$T_g/T_g \cdot T_l^{-1}$
$x = 0$	2	838.6	855.4	1308.7	1356.9	0.618
$x = 0.5$	3	825.8	847.3	1309.1	1365.7	0.604
$x = 0.6$	4	833.1	849.3	1311.4	1370.1	0.608
$x = 0.7$	3	827.6	846.9	1309.6	1376.9	0.601

为了考察 Cu 的加入对合金非晶形成能力的影响, 以 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$ 和 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{99.4}\text{Cu}_{0.6}$ 两种成分的大块非晶合金为对象, 研究 Cu 加入前后合金的熔化行为。图 1 为铸态合金样品在 20 K/min 加热速率下的 DSC 曲线, 两种合金都加热至高于熔点温度。由图 1 可见, 在加热过程中, 未添加 Cu 的合金和添加 0.6at% Cu 的合金都表现出明显的玻璃转变和晶化行为。二者的玻璃转变温度和初始晶化温度很接近, 但是二者的熔化行为则表现出明显的区别。未添加 Cu 合金的熔化过程包括两个吸热反应, 分别对应共晶熔化和先析出相的熔化, 而添加 0.6at% Cu 的合金的熔化过程仅有一个吸热反应, 说明在加热过程中添加 0.6at% Cu 合金的先析出相未出现。

图 2 是通过 DSC 测试的两种合金的凝固过程曲线。由图可见, 两种合金在共晶转变前分别于 1347.7K 和 1383.6K 处发生先析出相的凝固。根据 DSC 测试结果计算出先析出相所放出的热量分别占整个凝固过程放热的 5.24% 和 7.6%, 与共晶转变相比所占比例很低。在较快的凝固速率下, 该先析

出相将被抑制, 不会对金属玻璃的形成能力产生显著的影响。添加 0.6at% Cu 的合金在先析出相凝固后, 于 1315.5K 处发生共晶反应。而未添加 Cu 的合金在先析出相和共晶反应之前有一个较大的二次析出相放热峰, 该二次析出相在凝固过程中将与非晶相竞争, 因而降低熔体的玻璃形成能力。从两种合金的凝固行为看, Cu 的加入抑制二次析出相, 从而提高冷却过程中熔体的稳定性。

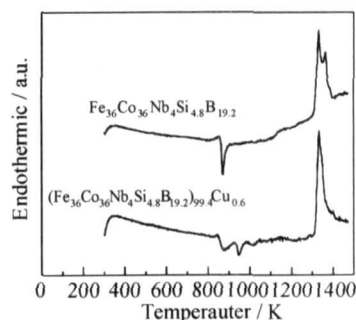


图 1 添加 Cu 前后合金的熔化行为

Fig. 1 Melting behavior of $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.6$) alloys

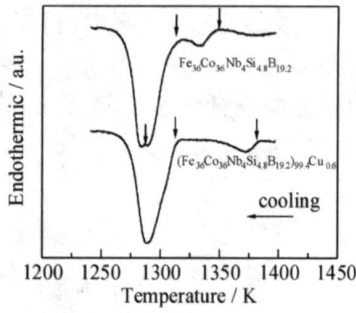


图 2 添加 Cu 前后合金的凝固行为

Fig 2 Solidification behavior of $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{100-x}Cu_x$ ($x = 0 \sim 0.6$) alloys

图 3 给出的是 4mm 直径 $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$ 大块非晶合金样品、3mm 直径 $Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2}$ 不完全非晶态样品和 5mm 直径 $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$ 不完全非晶态合金样品的 X 射线衍射结果。从图 3 中可见，未添加 Cu 的合金和添加 Cu 的合金的先析出相明显不同，未添加 Cu 时合金的先析出相是 $bcc-Co_7Fe_3$ ，添加 Cu 后，合金的先析出相是 $bcc-FeCo$ 。从 Fe-Co 二元相图得到的两个先析出相的温差与本文 DSC 分析得到的结果相符，证明未添加 Cu 的合金与添加 0.6at% Cu 的合金具有不同的先析出相。微量 Cu 的加入明显改变了合金的凝固行为。

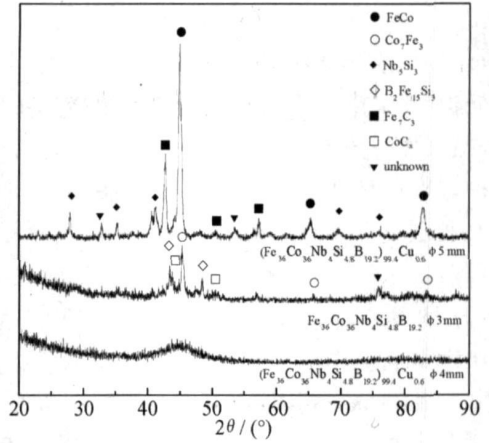


图 3 4mm 直径 $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$ 大块非晶样品、3mm 直径 $Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2}$ 不完全非晶样品和 5mm 直径 $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$ 不完全非晶合金的 X 射线衍射结果

Fig. 3 XRD patterns of different alloys with various diameters

图 4 是 4mm 直径 $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$ 大块非晶合金 (a)、3mm 直径 $Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2}$ 不完全非晶态合金 (b) 和 5mm 直径 $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$ 不完全非晶态合金 (c) 的扫描电镜照片。由图可以看出，添加 0.6at% Cu 的 4mm 直径非晶合金 (a) 截面无析出相，未添加 Cu 的合金 (b) 在非晶基体上分布着粗大、不均匀的先析出相。

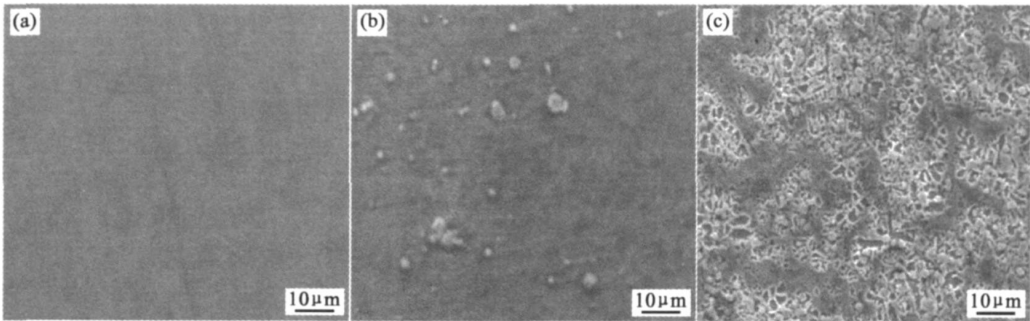


图 4 4mm 直径 $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$ 大块非晶样品 (a)、3mm 直径 $Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2}$ 不完全非晶样品 (b) 和 5mm 直径 $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$ 不完全非晶合金样品 (c) 的截面扫描电镜照片

Fig 4 SEM image of the cross section of the rod shaped as-cast samples (a) 4mm diameter $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$; (b) 3mm diameter $Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2}$; (c) 5mm diameter $(Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4.8}B_{19.2})_{99.4}Cu_{0.6}$

而添加 0.6at% Cu, 5mm 直径的合金 (c) 在截面上存在着分布均匀的先析出相，其凝固组织特征类似离异共晶。上述凝固组织的差别进一步说明微量 Cu 的加入对合金的非晶形成能力产生了显著

的影响。

在文献 [12] 中报道氧元素的含量对非晶形成能力具有较强的破坏作用。基于氧含量对非晶形成能力的影响机理在不同合金体系中的相似性，本工

作为考察氧元素含量对合金非晶形成能力的影响,采用能谱分析方法定性分析添加微量 Cu 前后铸态合金中氧的含量。图 5 给出 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.6$) 两种不完全非晶合金铸

态未腐蚀样品的能谱分析结果。从图 5 可见,添加微量 Cu 后合金氧元素的含量明显低于未添加 Cu 的合金。Cu 的加入降低合金中氧元素的含量,从而提高合金的玻璃形成能力。

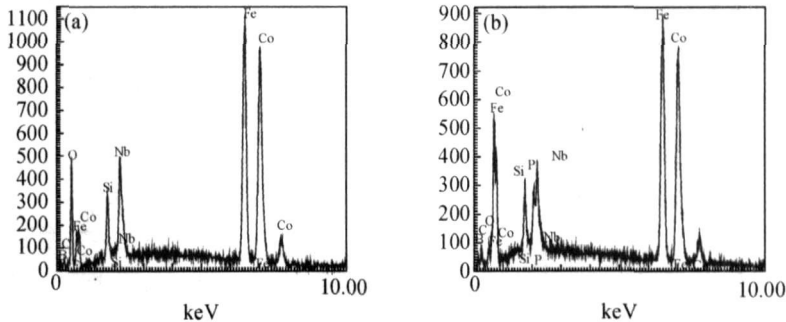


图 5 不完全非晶合金 $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$ 能谱分析结果

Fig 5 EDS result of alloys

(a): $x = 0$ (b): $x = 0.6$

图 6 给出了未添加 Cu 的非晶合金及添加 0.5 at%, 0.6 at% 和 0.7 at% Cu 的非晶合金的磁化曲线。由图 6 可见,添加 0.5 at% Cu 的合金饱和磁化强度 M_s 值优于未添加 Cu 的非晶合金,添加 0.6 at% Cu 的合金的 M_s 值与未添加 Cu 的合金基本相同,添加 0.7 at% Cu 的合金的 M_s 值略低于未添加 Cu 的合金。随含铜量继续增加,合金的 M_s 值呈下降的趋势。表 2 给出由 VSM 测定的合金饱和磁化强度 M_s 、矫顽力 H_c 及剩磁 B_r 等磁性参数值。由表 2 可见,添加 0.5 at% Cu 的非晶合金的饱和磁化强度略高于其他成分的合金,但剩磁和矫顽力也较高。添加 0.6 at% Cu 的饱和磁化强度 M_s 略低,其非晶合金具有最低的剩磁和矫顽力,添加 0.7 at% Cu 非晶合金的剩磁高于含 Cu 0.6 at% 的合金。

表 2 不同成分合金铸态样品的磁性参数

Table 2 Magnetic parameters of $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.5, 0.6, 0.7$) BMGs

Alloy	M_s / kG	H_c / Oe	B_r / G
$x = 0$	10 056	8 2455	238 15
$x = 0.5$	10 558	9 2173	241 37
$x = 0.6$	9 9632	7 8913	145 41
$x = 0.7$	9 8411	8 4570	215 11

方面由于 Cu 自身是抗磁性元素,增加 Cu 的加入量将导致合金磁性能下降。为了获得较好的磁性能,Cu 的加入量必须控制在合适的范围,本研究中 Cu 的最佳加入量为 0.5 at% ~ 0.6 at%,此时铁钴基大块非晶合金的磁性能得到改善。

加入微量 Cu 对非晶合金磁性的影响来自于两个方面。一方面由于 Cu 的加入降低合金中氧化夹杂物的含量而使非晶合金的磁性能得到提高;另一

3 结 论

(1) 采用低纯度原料制备铁钴基大块非晶合金,临界尺寸达到 4mm 直径。

(2) Cu 的微合金化在冷却时抑制共晶转变前的相分离,显著提高 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$ 大块非晶的玻璃形成能力。

(3) 加入 Cu 导致合金中氧元素浓度降低,提高合金非晶形成能力。

(4) 0.5 at% ~ 0.6 at% Cu 的加入提高合金的软磁性能。

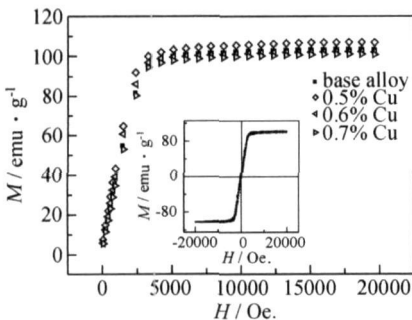


图 6 不同成分合金铸态样品的磁化曲线及磁滞回线

Fig. 6 Magnetization curve and magnetic hysteresis loop of the as-cast BMGs

致谢 感谢河北省政府优秀专家出国资助项目 (2003) 的支持。

参考文献:

- [1] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glass [J]. Materials Science and Engineering 2004 R 44 45–89.
- [2] NOUE A, ZHANG T, TAKEUCHI A. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM = IV-V III group transition metal) system [J]. Appl Phys Lett 1997, 71: 464–466
- [3] SHEN T D, SCHWARTZ R B. Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching [J]. Appl Phys Lett 1999, 75: 49–51.
- [4] LU Z P, LIU C T, PORTER W D. Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses [J]. Appl Phys Lett 2003, 83 2581–2583.
- [5] CHEN Q J, FAN H B, YE L, *et al* Enhanced glass forming ability of Fe-Co-Zr-Mo-W-B alloys with Ni addition [J]. Mater Sci Eng 2005, A: 402, 188–192
- [6] LU Z P, LIU C T, THOMPSON J R, *et al* Structural amorphous steels [J]. Phys Rev Lett 2004 92 245–503
- [7] PONNAMBALAM V, POON S J, SHIFLET G J. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter [J]. J Mater Res 2004 19: 1320–1323.
- [8] 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
- [9] SHEN B L, NOUE A, CHANG C T. Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe-Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability [J]. Appl Phys Lett 2004 85: 4911–4913.
- [10] SHEN B L, INOUE A. Soft magnetic properties of bulk nanocrystalline Fe-Co-B-Si-Nb-Cu alloy with high saturated magnetization of 1.35 T [J]. J Mater Res 2004, 19: 2549–2552
- [11] TURNBULL D. Under what conditions can a glass be formed [J]. Contemp Phys 1969 10: 473–488
- [12] LIU C T, CHISHOLM M F, MILLER M K. Oxygen impurity and microalloying effect in a Zr-based bulk metallic glass alloy [J]. Intermetallics, 2002, 10: 1105–1112

Effect of Copper Minor Addition on Glass Forming Ability and Soft Magnetic Properties of FeCoNbSiB Alloy

JIA Yuan-zhi^{1,2}, WEI Zun-ji¹, MA Ming-zhen², ZENG Song-yan¹, WANG Wen-ku²

(1. School of Material Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract A FeCoNbSiBCu bulk metallic glass (BMGs) was prepared using a commercial Fe-B alloy. The effect of minor Cu addition on the glass forming ability of $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$ alloy was studied by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrum (EDS). The results show that the glass forming ability of $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$ alloy is improved by the addition of 0.5at% ~ 0.7at% copper. Magnetic properties of the as cast ($\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$)_{100-x}Cu (x = 0, 0.5, 0.6, 0.7) BMGs were studied using Vibrating Sample Magnetometer (VSM). It is found that the magnetic properties of the alloy are improved with the addition of 0.5at% copper.

Key words bulk metallic glass; Fe-B alloy; glass forming ability; magnetic property