稀土Y对Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}合金的非晶形成能力 及性能的影响

袁子洲,张大鹏,陆 叶,包石磊,佟亚东

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要:采用单辊甩带和铜模吹铸法,制备了(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x (x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3)合金薄带及 ϕ 2 mm的圆棒。X射线衍射及差热扫描量热分析表明: 当x=3时合金具有最大的玻璃形成能力,可以很容易地制备出 ϕ 2 mm的非晶圆棒。该成分合金的约化玻璃转变温度 T_{rg} =0.657,参数y=0.436,在所研究的系列成分中是最大的,这说明 T_{rg} 和y能够很好地表征Co-Fe-Ta-B合金的玻璃形成能力。压缩试验和磁滞回线测试表明,Y的添加导致Co-Fe-Ta-B非晶合金的压缩断裂强度和软磁性能急剧下降。 ϕ 2 mm的(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}) $_{97}$ Y₃非晶圆棒的压缩断裂强度为1852 MPa,断裂应变为0.18%。与Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}) $_{97}$ Y₃非晶合金的磁滞回线上存在约327×79.6 A/m的矫顽力,同时饱和磁感应强度也显著下降。

关键词:稀土元素Y;微合金化;钻基非晶合金;玻璃形成能力;性能 中图法分类号:TF125.2⁺12 文献标识码:A 文章编号:1002-185X(2009)01-0138-05

钴基非晶合金具有优异的软磁性能。尤其在高频 领域,其软磁性能是其它合金无法替代的^[1]。因此, 自20世纪60年代开始,人们就对钴基非晶合金进行了 广泛研究。事实上,钴基非晶合金是目前得到实际工 业应用的几个非晶合金体系之一^[2,3]。但是,和锆基、 铜基以及镁基等合金体系相比,钴基合金体系的的玻 璃形成能力(GFA)相对较低,其产品主要以薄带、 粉末等低维形状存在,这就大大限制了钴基非晶合金 作为新型功能材料的应用范围。

2001年, Inoue^[4,5]开发出临界直径可达2 mm的 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}大块非晶合金,使得钴基大块非晶合 金的研究跃上一个新台阶。Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}大块非晶 合金具有优良的软磁性能和力学性能,其矫顽力几乎 为零,室温下压缩断裂强度高达5300 MPa以上,远远 高于目前已知的所有金属材料的压缩断裂强度。但是, 本研究在试图制备Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}大块非晶合金时, 却连直径1 mm的非晶圆棒都得不到,这表明 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}合金的非晶形成能力还不够高,其制 备条件要求比较苛刻。因此,有必要对Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 合金进行进一步研究,以便能很容易地制备出大尺寸 的块体非晶试样。

近年来,人们发现向一个特定合金中添加微量的

稀土元素能够显著增强该合金的玻璃形成能力,并对 性能产生重要影响^[6]。微量添加稀土元素Y对增大Fe 基合金的GFA有明显效果^[7,8],而Men^[9]等人通过向 Co₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆合金中添加少量Er,结果使其临界 尺寸由2 mm增大到10 mm,为钴基大块非晶合金的研 究打开了新的局面。

本工作研究了添加微量稀土元素Y对 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}合金的玻璃形成能力及磁性能和力 学性能的影响,并分析讨论Y元素引起这些变化的 机理。

1 实验材料与方法

将高纯原料Co(99.94%)、Fe(99.9%)、Ta(99.99%)、 B(99.9%)和Y(>99.9%),分割成小块后进行仔细清洗, 然后按名义成分(at%)(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x(x=0.5, 1,1.5,2,2.5,3)进行称量、配料。熔炼是在真空非自 耗电弧炉(钨电极、水冷铜坩埚)中进行的。先将电 弧炉的工作腔抽真空至2×10⁻³ Pa,然后充入高纯氩气 (纯度为99.999%)至0.06 MPa,随后重新抽真空和充氩 气。如此反复3遍之后,在高纯氩气保护氛围中进行母 合金熔炼。实验所用的铜坩埚有7个凹坑,在正中间凹 坑中放入金属钛块,其它6个凹坑中放入母合金原料。

收稿日期: 2008-01-19

基金项目: 甘肃省教育厅开放基金(0503-08)

作者简介: 袁子洲, 男, 1964年生, 教授, 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2806145, E-mail: yuanzz@lut.cn

在正式熔炼母合金之前,先将钛块熔化,以便吸收工 作腔内部的残余氧气。为了保证母合金的成分均匀, 每个母合金锭都翻炼了5遍。

带材的制备是在真空单辊甩带机上完成的。将熔 炼好的母合金锭打磨、清洗、破碎后,装入底部有小 孔的石英管中,利用甩带机上的感应加热装置,将母 合金重熔。然后在 0.06~0.08 MPa 的压差下,将熔融 金属通过石英管底部的小孔吹到高速旋转的铜辊表 面,制得宽 2~3 mm,厚 20~300 μm 的 Co 基合金带 材。整个熔化及甩带过程均在密封的工作室内完成, 试验时先抽真空至 3×10⁻⁵ Pa,然后通入高纯氩气进行 保护。

Co 基圆棒试样的制备也是在真空单辊甩带机上完成的,整个试验过程与带材制备基本相同, 只是熔融金属通过石英管底部的小孔被吹入具有 *4*2 mm 的圆柱状型腔的铜模中,制得圆棒状试 样。

用D8ADVANCE型X射线衍射仪检测样品的相结构,扫描范围为20°~90°,步长为0.02°,辐射源为Cu靶;热分析是在NETZSCH STA 449C差示扫描量热分析仪(DSC)上完成的,其中升温速率为40 K/min,用高纯氩气对样品进行保护(充气速度为20 mL/min),所需的样品坩埚和校准坩埚均为Al₂O₃的;将 ϕ 2 mm的(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃圆棒纵向切割成长4 mm(高径比2:1)的压缩试样,在AG-10T型材料试验机上进行准静态压缩试验,应变速率为1.0×10⁴ s⁻¹;在JSM-6700F型扫描电镜(SEM)上观察压缩试样断口形貌。磁滞回线是利用JDM-13型振动样品磁强计(VSM)来测量的。

2 结果与讨论

2.1 对非晶形成能力的影响

图 1 为 (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x (*x*=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) 合金薄带的 XRD 图谱。可以看出,所制 备的 6 种薄带均在 2*θ*=45°附近出现非晶态结构特有 的漫散衍射峰,不存在来自晶体相的明锐衍射峰。本 工作漫散衍射峰的位置与一般钴基非晶合金的漫散峰 的位置是相符的^[10],这说明所制备的 6 种薄带都可能 具有非晶结构。

图2为(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x (x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) 合金条带连续加热的DSC曲线。可以看出, 所有条带在晶化之前都有明显的玻璃转变点 T_g , 然后 出现较宽的过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$),随后是晶 化放热峰。结合XRD和DSC测试结果,可以肯定所制 备的6种薄带都具有非晶结构。



- 图 1 (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x(x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3)合金 条带的XRD图谱
 - Fig.1 XRD patterns of (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x (x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) ribbons



- 图2 (Co43Fe20Ta5.5B31.5)100-xYx合金条带连续加热的DSC曲线
- Fig.2 Continuous heating DSC plots of $(Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x$ (x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) ribbons

表1列出了(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x (x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3)对比试样Co_{43.5}Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}这7种非晶条带的 玻璃转变温度 T_g 、起始晶化温度 T_x 和液相线温度 T_1 以及 由这些特征温度计算出的约化玻璃转变温度 T_{rg} 和参 数y ($y=T_x/(T_g+T_1)$ 。众所周知, T_{rg} 和参数y是表征合金 玻璃形成能力的2个参数,其数值越大,表示合金的玻 璃形成能力越强^[11]。从表1可以看出,当x=3时, (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃合金的 T_{rg} =0.657,参数y= 0.436。在所研究的7种成分中,此成分合金的这2个参 数值是最大的,因而,可以预测该合金可能具有较强 的玻璃形成能力。

当x<1.5时, 掰断的 \$\$ mm棒状试样的横截面上

有肉眼可见的柱状晶, $m_x > 2$ 时, 同样的截面则呈现 光 滑 的 镜 面 。 图 3 为 直 径 为 ϕ 2 mm 的 ($Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$)_{100-x} Y_x (x=2, 2.5, 3)棒状试样的XRD 图谱。由图3可以看出, 当x=2时XRD图谱上存在明显 的晶体衍射峰,这说明此成分的试样具有晶体结构。 当x=2.5时的试样的XRD图谱存在宽化的衍射峰,但其 上叠加有明锐的晶体衍射峰,这说明此成分的试样的 结构为非晶和晶体的混合体。当x=3时,其试样的XRD 图谱只有强度较低的漫散衍射峰,这说明 ϕ 2 mm的 ($Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$)₉₇ Y_3 棒状试样为完全的非晶结构。

表1 (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) 非晶 合金条带的连续加热DSC特征温度以及参数值

Table 1 $T_{\rm g}$, $T_{\rm x}$, $T_{\rm 1}$, $T_{\rm rg}$, γ of $({\rm Co}_{43}{\rm Fe}_{20}{\rm Ta}_{5.5}{\rm B}_{31.5})_{100-x}{\rm Y}_x$ (x=0,0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) amorphous ribbons in case of

	continuous heating				
x	$T_{\rm g}/{ m K}$	$T_{\rm x}/{ m K}$	$T_{\rm l}/{\rm K}$	$T_{\rm rg}/{ m K}$	γ
0	928	1000	1529	0.607	0.407
0.5	918	969	1535	0.598	0.395
1	914	987	1537	0.595	0.403
1.5	913	1002	1525	0.599	0.411
2	930	1040	1529	0.608	0.423
2.5	934	1020	1452	0.643	0.427
3	936	1029	1424	0.657	0.436

加入适量的元素Y后,合金的非晶形成能力得到 提高的原因可能有以下几个方面:(1)从热力学的观 点来看。在这个体系中元素Y对氧具有更强的亲和力, 所以,在熔融液体中,很少量的Y扮演着氧吸附剂的 角色,降低了在熔炼和铸造过程中氧的不利影响,抑 制了异质形核,提高了玻璃形成能力。(2)Y和基体组 元Co之间的混合焓为-22 kJ/mol^[12],Y和Co的原子半 径约相差30%。原子间较大的负混合热和原子半径差 都会使液态合金中的原子随机密堆积短程有序团簇的 密度增加,而这些短程序团簇在合金从液态向固态的 快速冷却过程中,不论是单原子还是原子团的重排都 变得相当困难,因而位形十分稳定,导致凝固时结构 重排和组分调整的动力学过程变得极其困难, 使合金 原子无法按照平衡晶体相对化学及拓扑的要求进行长 程重排,进而能够抑制晶体相的形核和长大,从而提 高合金非晶形成能力[13]。



- 图 3 *ϕ*2 mm 的(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x(x=2, 2.5, 3)试样 XRD图谱
- Fig.3 XRD patterns of $(Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x(x=2, 2.5, 3)$ alloy rods with diameters of 2 mm

2.2 对力学性能的影响

图 4 为 ϕ 2 mm 的 (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃大块非 晶合金试样的单轴压缩典型应力-应变曲线。可以看 出,试样在断裂前,应力和应变存在相当好地线性关 系,没有表现出任何塑性变形特征。其断裂强度为 1852 MPa,断裂应变为为 0.18%。

压缩试样破裂成 2 个或几个部分,断裂平面与压 力轴的夹角大约为 30°~35°。图 5 为压缩试样断口不同 区域不同倍率的 SEM 形貌照片,压力方向如图中白色 箭头所示。由图 5 可见,断口呈现明显的台阶状形貌, 台阶几乎均匀分布,间隔大概相等,方向与载荷平行。



- 图 4 *ϕ*2 mm 的 (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃大块非晶合金试样 单轴压缩典型应力-应变曲线
- Fig.4 Compressive stress-strain curves of the $(Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5})_{97}Y_3$ bulk amorphous alloy rod with diameter of 2 mm

(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃ 大块非晶合金的压缩断裂 强度比 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}的要低许多,分析其原因可能 是 Y 的添加容易在熔炼母合金时产生氧化物杂质(见 图6中的黑色小点),这些杂质有可能成为应力集中的 地方,裂纹极易在此萌生并急剧扩展导致断裂。

2.3 对磁性能的影响

图 6 为 Ø 2 mm 的 (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃大块

非晶合金的室温磁滞回线。与 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 合金 的磁滞回线相比^[4], (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃ 大块非晶 合金的矫顽力较大,为 327×79.6 A/m,同时饱和磁 感应强度也显著下降,这说明 Y 的添加导致 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 非晶合金的软磁性能恶化。其原因 可归结为 Y 的氧化物质点对畴壁的钉扎作用,导致 磁畴转动困难。



Fig.5 SEM morphology taken from compression failure surface of (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃ metallic glassy rod with diameter of 2 mm



- 图 6 *ϕ*2 mm 的(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃大块非晶合金的室温磁 滞回线
- Fig.6 Hysteresis loops measured at room temperature for $(Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5})_{97}Y_3$ glassy rod with diameter of 2 mm

3 结 论

 向 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 合金中添加微量的稀土元
 素 Y 可以增强其非晶形成能力。在合金 (Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})_{100-x}Y_x (x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3)中, 当 x=3 时的合金具有最大的非晶形成能力,可以被容 易地制备出 φ2 mm 的非晶圆棒。该合金的约化玻璃温 度 T_{rg}为 0.657,参数 γ 为 0.436,在所研究的系列合金 中是最大的,这说明 T_{rg}和 γ 可以很好地表征 Co-Fe-Ta-B 合金的玻璃形成能力。

2) Y 的添加导致 Co-Fe-Ta-B 非晶合金的压缩断裂 强度急剧下降。 *ϕ*2 mm 的(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃ 非晶 圆棒的压缩断裂强度为 1852 MPa,断裂应变为 0.18%。

3) Y的添加导致Co-Fe-Ta-B 非晶合金的软磁性能下降。与 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 非晶合金相比,
(Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5})₉₇Y₃的磁滞回线上存在 327×79.6
A/m的矫顽力,同时饱和磁感应强度也显著下降。

参考文献 References

- Wang Yihe(王一禾), Yang Yingshan(杨膺善). Amorphous Alloys(非晶态合金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 197
- [2] Ise K, Nakamura Y. IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan[J], 1992, 7(1): 17
- [3] Castane F J, Vazquze M, Chen D X et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 1999, 35(5): 4115
- [4] Inoue A, Shen B L, Kosiba H et al. Acta Materialia[J], 2004 (52): 1631
- [5] Inoue A, Shen B L, Kato H et al. Nature Materials[J], 2003(2):661
- [6] Wang W H. Progress in Materials Science[J], 2007, 52(4): 540
- [7] Park J M, Park J S, Na J H et al. Materials Science and Engineering[J], 2006, (A 435~436): 425
- [8] Chen Q J, Zhang D L, Shen J et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 427: 190

- [9] Men H, Pang S J, Zhang T. Materials Research Society[J], 2006, 21(4): 958
- [10] Yuan Z Z, Chen X D, Xu H et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2006, 422: 109
- [11] Lu Z P, Bei H, Liu C.T. Intermetallics[J], 2007, 15: 618
 [12] Takeuchi A, Inoue A. Materials Transactions[J], 2005, JIM 46: 2817
- [13] Inoue A. Acta Materialia[J], 2000, 48: 279

Effect of the Rare Earth Element Y on Glass-Forming Ability and Properties of Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} Alloy

Yuan Zizhou, Zhang Dapeng, Lu Ye, Bao Shilei, Tong Yadong

(State Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Metal Materials of Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050,

China)

Abstract: The ($Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$)_{100-x} Y_x (x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) amorphous ribbons and rods of 2 mm diameters were prepared by melt spinning and copper mold blow- casting method. The analysis of XRD and DSC test indicated that the rod amorphous of 2 mm diameter was easily prepared owing to the alloy (x=3) which the value of x is 3 with maximum glass forming ability. Because the value of the reduced glass transition temperature (T_{rg}) and γ of ($Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$)₉₇Y₃ alloy were 0.657 and 0.436 respectively, which were maximum in the series chemical composition investigated, the glass forming ability of Co-Fe-Ta-B alloy was assessed by T_{rg} and γ . The results of compression test and hysteresis loops showed that the compressive fracture strength and soft magnetic property of the Co-Fe-Ta-B amorphous alloy decreased dramatically when Y was added. The compressive fracture strength and the fracture strain of ($Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$)₉₇Y₃ amorphous rods of 2 mm diameter were 1852 MPa and 0.18%, respectively. Compared with $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$, the coercivity H_c was 327×79.6 A/m in the hysteresis loops of the ($Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$)₉₇Y₃ amorphous alloy, at the same time, the saturation magnetic flux density decreased distinctly.

Key words: rare earth element Y; micro alloying; Co based amorphous alloys; glass-forming ability; properties

Biography: Yuan Zizhou, Professor, State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2806145, E-mail: yuanzz@lut.cn