

晶化对 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 非晶合金磁性能的影响

袁子洲, 包石磊, 佟亚东, 姚林

(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: 采用单辊甩带法制备了 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 非晶合金薄带, 利用差热分析、X-射线衍射以及振动样品磁强计研究了等温晶化和非等温晶化条件下晶化对显微组织和磁性能的影响。结果表明, 等温晶化时, 饱和磁感应强度 M_s 和矫顽力 H_c 都随晶化体积分数 α 的增加而增加。经过928 K保温55 min的晶化处理以后, 合金的 M_s 值由制备态的37.2增加到58.4 A·m²/kg, 与此同时矫顽力也由制备态的1.25×79.6 A/m增加到634.45×79.6 A/m。当只有 $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{Ta}_2\text{B}_6$ 相析出时, H_c 和 M_s 的增加幅度都比较小。随着晶化的进行, 当晶体相 $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}_2$ 和 $(\text{Co}, \text{Fe})\text{B}$ 析出时 H_c 和 M_s 都发生突然增高。在非等温晶化条件下, M_s 随终止温度的提高而单调增大, 但增加幅度很小。 H_c 随终止晶化温度的提高而变化的幅度较大, 并且变化非单调。在第1个晶化峰温度范围之内时, H_c 随终止温度升高而提高, 但终止温度高于第2个晶化峰结束温度时, 矫顽力又急剧下降。终止温度从968 K提高到1153 K时, M_s 从61.74增加到67.7 A·m²/kg, 矫顽力由267.6×79.6增加到416.2×79.6 A/m。当终止温度进一步提高到1273 K时, 矫顽力又下降为152.2×79.6 A/m。

关键词: 钴基合金; 非晶合金; 晶化; 磁性能

中图法分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0851-06

非晶合金的内部原子呈长程无序排列, 因而往往比成分相近的晶态合金具有更加优异的力学、化学和电磁性能。非晶合金在热力学上是亚稳定的, 随着温度的升高会自发地析出各种晶体相, 即发生晶化。晶化以后, 合金的性能会发生很大改变。就软磁性能来说, Fe-Cu-Nb-Si-B非晶合金晶化以后会形成具有纳米晶结构的、软磁性能更加优异的“Finemet”合金^[1]; 但是Fe-Co-Zr-Mo-W-B块体非晶合金晶化以后磁性能却变硬^[2]。

钴基非晶合金具有优异的软磁性能, 已经作为功能材料在工业领域得到实际应用。晶化对磁性能的影响一直是钴基非晶领域的研究热点^[3~7]。有些钴基非晶合金晶化以后软磁性能得到改善^[3,4], 但也有些钴基非晶合金晶化以后软磁性能恶化^[5~7], 这主要取决于晶化产物的结构和成分。

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 合金是玻璃形成能力较强的几个钴基块体非晶形成合金之一, 同时具有优良的软磁性能。它的最大磁导率为550 000, 矫顽力为0.25 A/m, 遗憾的是其饱和磁感应强度不高, 只有0.49 T^[8,9], 这就限制它作为软磁功能材料的应用范围。 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 非晶合金的晶化已有些研究^[10~12], 但是晶化对磁性能的影响未见报道。本工作在等温和非

等温2种条件下, 对 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 非晶合金进行不同程度的晶化处理, 研究矫顽力和饱和磁感应强度随晶化体积分数的变化情况。

1 实验

将高纯原料Co(99.94%)、Fe(99.9%)、Ta(99.99%)和B(99.9%), 分割成小块后进行仔细清洗, 然后按名义成分 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ (at%)进行称量、配料。母合金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。在正式熔炼母合金之前, 先将空余坩埚中的金属钛块熔化, 以便吸收工作腔内的残余氧气。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, 制得宽约2 mm, 厚约45 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

收稿日期: 2008-05-19

基金项目: 甘肃省教育厅开放基金(0503-08); 兰州理工大学优秀中青年基金

作者简介: 袁子洲, 男, 1964年生, 教授, 兰州理工大学材料学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2806145, E-mail: yuanzz@lut.cn

完成，实验时先抽真空至 3×10^{-5} MPa，然后通入高纯氩气进行保护。

用D8 ADVANCE型X射线衍射仪检测样品的结构，扫描步长为 0.02° ，辐射源为Cu靶；热分析及晶化退火都是在Perkin-Elmer Pyris Diamond TG/DTA型差热分析仪上完成的，样品保护气体为高纯氮气，流量为200 mL/min，测试所用的样品坩埚和校准坩埚均为Al₂O₃质。差热分析信号用仪器自带的程序转换成DSC数据后输出出来以供分析。用MEF-3型光学显微镜观察晶化后样品的组织，用JDM-13型振动样品磁强计(VSM)测量各个样品的磁滞回线。

2 结果与分析

2.1 晶化处理工艺的确定

制备态条带的XRD图谱上只在 $2\theta = 45^\circ$ 的位置附近出现1个漫散衍射峰，未见到来自晶体相的尖锐衍射峰，这说明制备态条带具有非晶态结构。图1是Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金在40 K/min的升温速率条件下的DSC曲线。可知，在这个曲线上共有2个因晶化而产生的放热峰，如图中箭头1和箭头2所示，其峰值温度分别为970.2和1183.3 K。可以明显看出第1个晶化峰的放热量要比第2个晶化峰的大得多，这说明Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金的晶化主要是在第1个放热峰中完成的。

在第1个放热峰之前，出现了1个小的吸热反应，如图1中箭头3所示。存在这个吸热反应就表示合金在晶化之前有玻璃转变发生。经过仔细测量，玻璃转变起始温度， $T_g = 909$ K。第1个晶化反应的起始温度， $T_x = 964.5$ K在第2个放热峰之后，由于合金熔化而出现了2个大的吸热峰，如图1中箭头4和箭头5所示。这2个吸热峰发生部分重叠，其峰顶温度分别为1453.25和1519.67 K，二者相差约66 K，这表明Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金接近共晶成分。

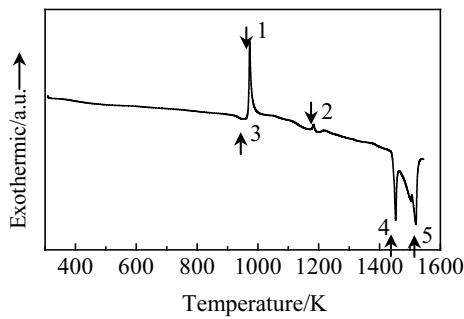


图1 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} amorphous alloy at a heating rate of 40 K/min

根据图1，选择928 K作为等温晶化温度。根据文献[10]的研究可知，此温度下等温晶化过程进行得比较缓慢，晶化体积分数对保温时间的误差不敏感，这有利于实验过程中对晶化体积分数进行控制。图2是制备态试样在928 K时的等温DSC曲线。由于热分析仪器升温到设定温度进入保温程序时会产生热量瞬态效应，因而晶化放热峰的起点在图2中没有显示出来，但可以肯定，保温10 min时试样已经开始晶化。从图2上还可以看出，保温42 min时，晶化速率达到最大值；保温70 min时，晶化基本结束。据此确定退火保温时间为10、20、30、45和55 min，以便得到不同晶化体积分数的试样。不同保温时间在整个晶化进程中的位置见图2。

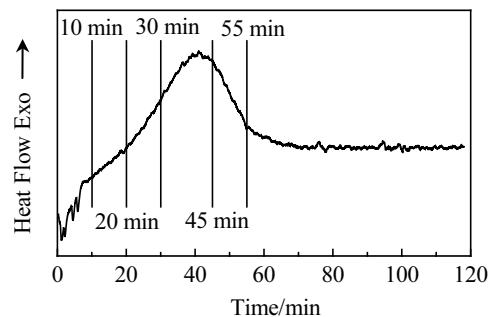


图2 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金在928 K时的等温DSC曲线

Fig.2 Isothermal DSC traces of Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} amorphous alloy at temperature of 928 K

为了得到非等温晶化过程中不同晶化体积分数的试样，选择晶化终止温度分别为968、973、1003、1153和1273 K。不同非等温晶化终止温度在整个非等温晶化进程中的位置如图3所示。

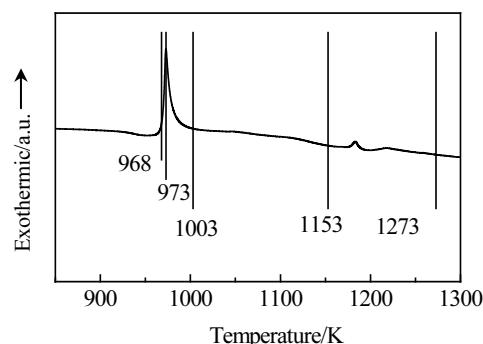


图3 不同非等温晶化终止温度在整个晶化进程中的位置

Fig.3 Locations of different stopping temperatures in whole crystallization process under non-isothermal condition

等温晶化时, 先用 100 K/min 的升温速率将制备态试样加热到 910 K, 然后再以 5 K/min 的速率接近保温温度。达到预定的保温时间后, 立即用高速 N₂气流将试样冷却到室温。快速加热的目的是尽量减少加热过程中的结构驰豫对磁性能产生影响, 急冷是为了将晶化后的组织“冻结”到室温。非等温晶化时, 以 40 K/min 的升温速率将制备态试样分别加热到预定的终止温度, 然后用高速 N₂气流将试样淬冷到室温。

2.2 晶化产物分析

图4是 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 非晶合金在928 K保温不同时间后的XRD图谱。经过PFD卡片检索, 同时参考文献[8]的研究结果, 发现保温10 min时, 有晶体相 $(\text{Co},\text{Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$ 析出; 保温20 min时, 相组成和10 min时的几乎一样; 保温30 min时, 析出 $(\text{Co},\text{Fe})_3\text{B}_2$ 和 $(\text{Co},\text{Fe})\text{B}$ 相; 保温45 min以后, 再无新的晶体相析出, 只是随着保温时间的延长, 晶体相的衍射峰增多, 衍射峰宽度减小, 变得更加明锐, 这说明晶化体积分数 α 随保温时间的延长而逐渐增大。实际上, 根据图2, 应用公式 $\alpha = S_i/S$, 这里 S 是整个晶化峰的面积; S_i 为与时间 t 相对应的部分晶化峰面积, 可以计算出保温10、20、30、45和55 min时的晶化体积分数分别为0.08%、5.23%、21.01%、70.36%和92.69%。

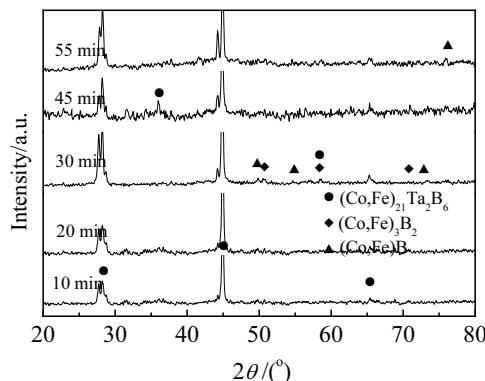


图 4 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 非晶合金在 928 K 保温不同时间后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ amorphous alloy annealed at 928 K for different time

图 5 是保温 20 和 55 min 的试样光学金相照片。可以看出, 非晶基体上分布有大量的晶体析出相, 析出相本身呈现等轴晶形态, 彼此孤立, 还未互相接触。析出相尺寸和数量随退火时间的延长而明显增大、增多。

图 6 为不同非等温晶化终止温度下试样的 XRD 图谱。从图 6 上可以看出, 不同终止温度下的衍射峰位置

几乎是一样的, 只是峰的强度随终止温度的提高而增强, 这说明不同终止温度下的相种类是一样的, 只是各种晶体相的析出数量随温度升高而增多。经过比对, 发现非等温晶化产物为 $(\text{Co},\text{Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6 + (\text{Co},\text{Fe})_3\text{B}_2 + (\text{Co},\text{Fe})\text{B}$, 与等温晶化产物种类相同。需要指出的是所有图谱在 $2\theta = 15^\circ \sim 25^\circ$ 之间出现 1 个宽化衍射峰, 考虑到样品被加热到 1273 K 这个温度后, 样品中是不可能残留非晶相的, 所以分析认为它们来自固定试样用的橡皮泥。

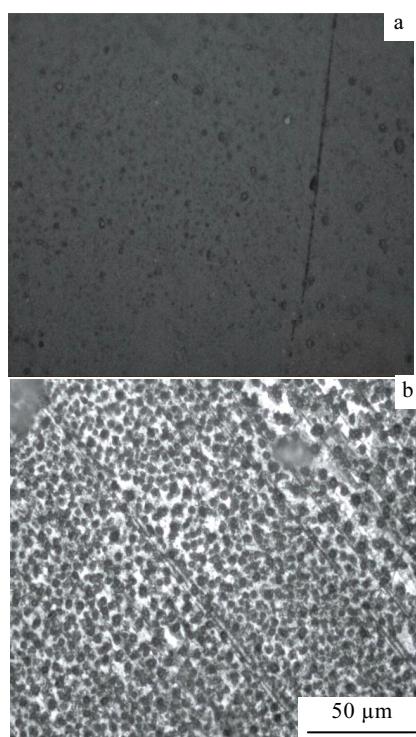


图 5 928 K 保温不同时间时的显微组织照片(王水腐蚀)

Fig.5 Microstructure of $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ amorphous alloy annealed at 928 K for (a) 20 min and (b) 55 min

2.3 磁性能分析

2.3.1 等温晶化对磁性能的影响

图 7 为 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 非晶合金在 928 K 保温不同时间后的室温磁滞回线。可以看出, 制备态和晶化态的试样都呈现铁磁性。对图 7 进行测量, 可以得到不同保温时间样品的饱和磁感应强度 M_s 和矫顽力 H_c 。图 8 为 M_s 和 H_c 随保温时间而变化的情况。从图 8 可以明显看出, M_s 和 H_c 都随保温时间的延长而增大, 但是, 保温时间小于 30 min 时, M_s 和 H_c 的变化幅度很小。当保温时间达到 30 min 时, 二者突然增高。保温时间大于 30 min 之后, M_s 的变化不大而 H_c 有明显的升高。

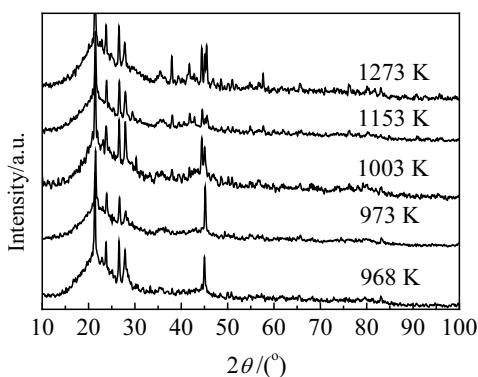


图6 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金在不同非等温晶化终止温度时的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} amorphous alloy at different crystallization stopping temperatures under non-isothermal condition

制备态试样的 M_s 为37.2 A·m²/kg, 928 K保温55 min后的 M_s 为58.4 A·m²/kg, 这说明晶化产物中有铁磁性较强的晶体相。考虑到保温时间小于30 min时只有(Co,Fe)₂₁Ta₂B₆相析出, 大于30 min时, 有(Co,Fe)₃B₂相和(Co,Fe)B相析出, 而30 min正是饱和磁感应强度发生突变的保温时间, 因此, 推测(Co,Fe)₃B₂相或(Co,Fe)B相的铁磁性要高于(Co,Fe)₂₁Ta₂B₆相。

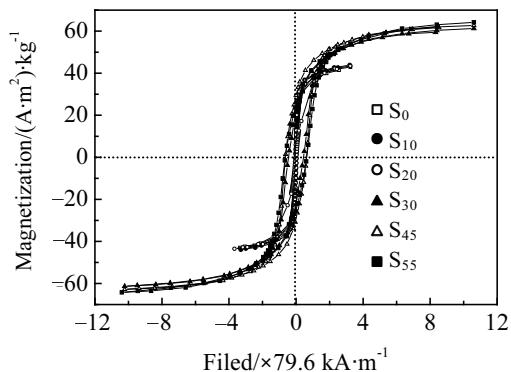


图7 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金在928 K保温不同时间的磁滞回线

Fig.7 Magnetic hysteresis loops of metallic Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} glass alloy annealed at 928 K for different time

合金的矫顽力对相组成是非常敏感的, 从图8可以看出, 制备态试样的 H_c 为 1.25×79.6 A/m, 表现为软磁合金; 保温10 min时, 试样的 H_c 为 2.71×79.6 A/m, 比S₀的稍微增大一点, 软磁性能恶化; 当保温

时间达到20 min时, 试样的 H_c 增大到 39.45×79.6 A/m, 合金已经由软磁性变为半硬磁性。由于保温10和20 min时, 只有(Co,Fe)₂₁Ta₂B₆晶体相析出, 区别仅仅是晶体相的体积分数不一样, 因此矫顽力的增大可能是析出产物对非晶基体磁畴壁的钉扎作用。当保温时间达到30 min时, 试样的 H_c 急剧增大为 445.41×79.6 A/m。此后, 随着保温时间延长到55 min, 矫顽力进一步增大到 634.45×79.6 A/m, 合金最终转变为硬磁材料。出现这个结果的可能原因是(Co,Fe)₃B₂相和(Co,Fe)B相表现出硬磁特性, 并且它们的数量随保温时间的延长而增大。

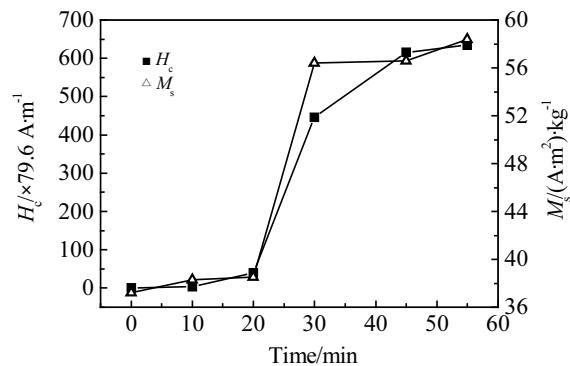


图8 饱和磁感应强度和矫顽力与928 K等温晶化时间的变化关系

Fig.8 Saturation magnetization and coercivity of Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} amorphous alloy as a function of annealing time at 928 K

2.3.2 非等温晶化对磁性能的影响

图9为Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金在不同非等温晶化终止温度下的室温磁滞回线。从图中可以看出, 和制备态试样相比, 退火后试样的饱和磁感应强度和矫顽力都明显增大。

就不同终止温度来说, 饱和磁感应强度随温度的提高单调增大, 但增加幅度很小。终止温度从968 K提高到1273 K时, 饱和磁感应强度相应地从 61.74×79.6 A/m增加到 67.7×79.6 A/m。矫顽力一开始随着晶化温度的提高而增大, 当温度由968 K提高到1153 K时, 矫顽力由 267.6×79.6 A/m增加到 416.2×79.6 A/m, 但是当温度进一步提高到1273 K时, 矫顽力又急剧下降为 152.2×79.6 A/m。

终止温度小于1153 K时, 矫顽力随温度提高而增大是因为晶化产物的数量随着温度的升高而增加。当温度从1153升高到1273 K时, 虽然晶化产物的数量不会有明显变化, 但是晶粒尺寸会因为退火温度提高而增加。众所周知, 增大晶粒尺寸是降低

矫顽力的一个有效措施, 所以在1273 K时的矫顽力会明显下降。

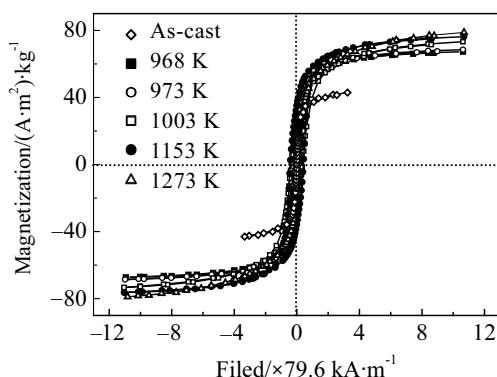


图9 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 非晶合金在不同非等温晶化终止温度下的室温磁滞回线

Fig.9 Hysteresis loops of metallic Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} glass at different crystallization stopping temperatures under non-isothermal condition

和等温晶化相比, 非等温完全晶化后的矫顽力要低得多。由于这2种条件下的晶化产物种类相同, 因此造成这种差别的原因可能还得归咎于晶粒尺寸的大小。实际上, 非等温晶化是在较高的温度下完成, 而等温晶化是在过冷液相区内完成的。非晶物质低温晶化时形核速率高, 长大速率低, 与此相反, 高温晶化时长大速率高, 形核速率低^[13], 因此, 非等温晶化后的晶粒尺寸要大于等温晶化后的晶粒尺寸, 导致矫顽力较小。

3 结 论

1) 在928 K等温条件下, 晶化试样的饱和磁感应强度 M_s 和矫顽力 H_c 都比制备态试样有所提高, 并且 M_s 和 H_c 的值都随保温时间的延长而增大。但是, 当保温时间小于30 min时, M_s 和 H_c 的变化幅度很小。当保温时间达到30 min时, 二者突然增高。保温时间大于30 min之后, M_s 的变化不大而 H_c 有明显的增高。

2) 经过928 K保温55 min的晶化处理以后, 合金的 M_s 值由制备态的37.2增加到58.4 (A·m²)·kg⁻¹, 与此同时矫顽力也由制备态的1.25×79.6 A/m增加到

634.45×79.6 A/m。这说明Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金晶化以后磁性能变硬。

3) 在非等温晶化条件下, 晶化试样的 M_s 和 H_c 也都比制备态试样大许多。就不同终止温度来说, M_s 随终止温度的提高而单调增大, 但增加幅度很小。终止温度从968 K提高到1273 K时, M_s 相应地从61.74增加到67.7 (A·m²)·kg⁻¹。 H_c 随着晶化温度的提高而变化的幅度较大, 并且变化是非单调的。当晶化终止温度位于第1个晶化峰温度范围内时, H_c 随晶化温度升高而提高。

4) 和等温晶化相比, 非等温完全晶化后的矫顽力要低得多。

参 考 文 献 References

- [1] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. *Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 1989, 53: 241
- [2] Hu Y, Liu L, Chan K C et al. *Materials Letters*[J], 2006, 60: 1080
- [3] Kim S J, Jeon K S, Chun I S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 386: 276
- [4] Qutana P, Amano E, Valenzuela R et al. *Journal of Applied Physics*[J], 1994, 75(10): 6940
- [5] Gonzalez J, Murillo N, Blanco J M et al. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1994, 30(6): 4812
- [6] He S L, He K Y, Wang Z et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 1997, 33(8): 883
- [7] Zhao Yuhua(赵玉华), He Kaiyuang(何开元), Zhang Yajing (张雅静) et al. *Journal of Materials Research(材料研究学报)*[J], 2001, 15(2): 21
- [8] Inoue A, Shen B L, Kosiba H et al. *Acta Materialia*[J], 2004 (52): 1631
- [9] Inoue A, Shen B L, Kato H et al. *Nature Materials*[J], 2003(2): 661
- [10] Yuan Z Z, Chen X D, Wang B X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 399: 166
- [11] Yuan Z Z, Chen X D, Wang B X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 407: 163
- [12] Yuan Z Z, Wang B X, Tong Y D et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 429: 104
- [13] Turnbull D, Cohen M H. *Modern Aspects of the Vitreous State* [M]. Butterworth, London:[S.I.], 1960: 38

Effect of Crystallization on Magnetic Properties of $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ Amorphous Alloy

Yuan Zizhou, Bao Shilei, Tong Yadong, Yao Lin

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

Abstract: The $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ amorphous ribbons were prepared by melt spinning. The effects of the crystallization under isothermal and non-isothermal conditions on microstructure and magnetic properties were investigated using X-ray diffraction (XRD), differential thermal analyzer (DTA), and vibrating samples magnetometer (VSM). It is found that the saturation magnetization M_s and the coercivity H_c increase with increasing of the crystallized volume fraction α under the condition of isothermal annealing. The H_c value of the alloy changes from $1.25 \times 79.6 \text{ A/m}$ for as-cast sample to $634.45 \times 79.6 \text{ A/m}$ for sample annealed at 928 K for 55 min, and at the same time the M_s value changes from 37.2 to $58.4 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$. In the initial crystallization stage, the primary crystallization product is $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{Ta}_2\text{B}_6$ crystal, and the values of H_c and M_s increases gradually with increasing of α . Along with the development of crystallization, the values of H_c and M_s increase sharply when $(\text{Co}, \text{Fe})\text{B}$ and $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}_2$ crystals precipitate. Under the non-isothermal crystallization conditions, the value of M_s increases monotonously with increasing of the stopping temperature, but the increase amplitude is very small. The value of H_c varies substantially with increasing of the stopping temperature, and the varying is non-monotonous. Within the temperature range of the first crystallization peak, the value of H_c increases monotonously with increasing of the stopping temperature. When the stopping temperature is higher than that of ending of the second crystallization peak, the value of H_c decreases drastically. When the stopping temperature increases from 968 to 1153 K, the values of M_s and H_c increase from 61.74 to $67.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ and from 267.6×79.6 to $416.2 \times 79.6 \text{ A/m}$, respectively. The H_c value decreases to $152.2 \times 79.6 \text{ A/m}$ when stopping temperature is up to 1273 K.

Key words: cobalt based alloy; amorphous alloy; crystallization; magnetic property

Biography: Yuan Zizhou, Professor, School of Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2806145, E-mail: yuanzz@lut.cn