

Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂合金的制备及其磁性能

闫国民, 杨玉蓉, 刘立, 牟艳男, 白玉

(黑河学院物理系, 黑龙江 黑河 164300)



刘立

摘要: 采用单辊快淬法制备了 Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂ 合金, 在 530 ~ 750 °C 等温退火 40 min, 利用 X 射线衍射和振动样品磁强计研究了 Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂ 合金的微观结构和磁性能。结果表明: 淬态 Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂ 合金为非晶、纳米晶双相结构。随着退火温度的升高, α-Fe 晶体相从非晶、基体中析出, 晶粒尺寸长大, 晶化体积分数增加, 矫顽力先减小后增大, 比饱和磁化强度逐渐增大。实验结果表明, 530 °C 退火后合金的矫顽力最小, 在 670 °C 时迅速增大。样品的磁性与其微观结构、晶粒尺寸、晶化体积分数等因素有关。

关键词: 退火温度; 非晶; 矫顽力; 比饱和磁化强度

中图分类号: TG 139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)11-0055-03

Preparation and Magnetic Properties of Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂ Alloy

YAN Guomin, YANG Yurong, LIU Li, MOU Yannan, BAI Yu
(Department of Physics, Heihe University, Heihe 164300, China)

Abstract: Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂ alloy ribbons were prepared by single-roller melt spinning method. After being annealed at 530 ~ 750 °C for 40 min, their microstructure and magnetic properties at elevated temperatures were investigated. The results show that with the increase of the annealing temperature, α-Fe crystal phase precipitates from amorphous matrix, the grain size increases, the volume fraction of α-Fe crystal phase increases, special saturation magnetization increases gradually, while coercivity decreases tardily at first and then increases. It is found out that the coercivity increases rapidly at 670 °C, while being the smallest annealed at 530 °C. The magnetic properties of Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂ alloy are related with its microstructure, grain size, volume fraction of crystal phase and other factors.

Key words: annealing temperature; amorphous; coercivity; special saturation magnetization

1 前言

FeZrB 系合金是继 Fe-Cu-M-Si-B (M = Nb, Mo, W, Ta, V 等) 系之后发现的另一类新型的软磁合金。FeZrB 非晶和纳米晶合金具有优异的软磁性能和很高的饱和磁化强度, 并具有高的 Curie 温度和晶化温度, 是目前综合性能优异的新一代软磁合金^[1]。研究发现, 在这类合金中添加微量过渡金属元素可使其呈现不同的软磁性能。目前, 国内一些研究者们对 FeCoZrNbB 合金进行了广泛研究, 但对 FeCoZrBCu 合金研究的却很少^[2-4]。本实验采用单辊快淬法制备 Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂ 合金薄带, 并对其在不同温度的热处理, 研究 Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂

合金的微观结构及其磁性能的变化, 为发展新型纳米晶软磁合金提供理论基础。

2 实验方法

采用高纯度的 99.9% 的 Fe, Co, Zr, B, Cu 为初始原料, 按名义成分为 Fe₇₇Co₂Zr₉B₁₀Cu₂ 配比后, 在氩气保护下, 用电弧熔炼法将其反复熔炼, 得到成分均匀的母合金。利用单辊快淬法制备金属合金条带, 快淬速率为 30 m/s。为研究退火温度对合金的影响, 在氩气保护下在 530, 600, 670 和 750 °C 下对样品进行 40 min 等温退火处理。

对退火后的样品进行结构及磁性能测量, 结构测试在 Cu 靶 Kα 辐射的日本理学 D/max 2500/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行; 磁性能 (VSM) 测试在美国 Lake shore M-7407 型振动样品磁强计上进行, 测试条件为室温。

收稿日期: 2011-03-30

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究资助项目 (11551309)

通信作者: 刘立, 男, 1963 年生, 教授

3 结果与讨论

图 1 为不同温度退火后 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金的 X 射线衍射图 (XRD)。由图 1 可以看出, 淬态 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金为非晶、纳米晶双相结构。经 530°C 退火后, $\alpha\text{-Fe}$ 晶体相从非晶基体中进一步析出。随着退火温度的升高, 晶化峰强度进一步增强, 峰形更加尖锐, 这说明剩余非晶相进一步晶化, 晶化程度越来越高。根据 670°C 退火的衍射谱, 还可以明显看出 Fe_2Zr 和 $\text{Fe}_3\text{Zr(B)}$ 的衍射峰, 表明有 Fe_2Zr 和 $\text{Fe}_3\text{Zr(B)}$ 相析出。 750°C 退火后, $\text{Fe}_3\text{Zr(B)}$ 相进一步析出, $\alpha\text{-Fe}$ 衍射峰明显变强变窄, 说明晶粒明显长大, 且晶化体积分数明显增加。

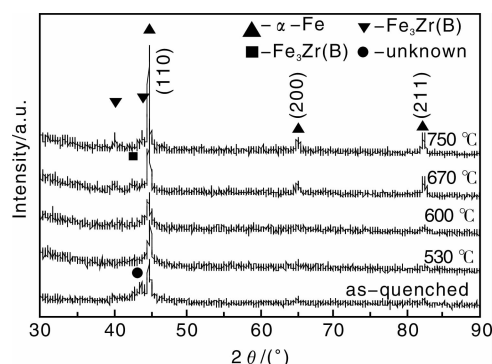


图 1 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金不同温度退火后的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ alloy annealed at different temperatures

根据 Scherrer 公式计算了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶粒尺寸, 结果显示于图 2。由图 2 可以看出, 随着退火温度的升高, 晶粒逐渐长大, $530 \sim 750^\circ\text{C}$ 退火后的晶粒尺寸在 $11.96 \sim 29.06 \text{ nm}$ 之间, 为典型的纳米晶。

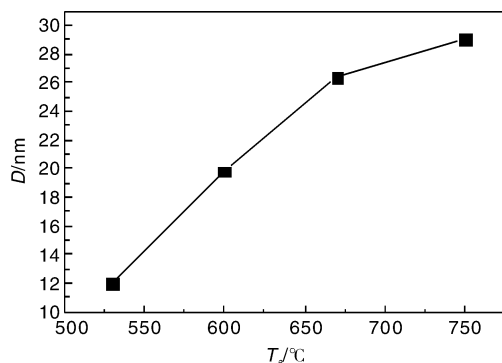


图 2 不同温度退火后 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金的晶粒尺寸

Fig. 2 grain sizes of $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ alloy annealed at different temperature

图 3 为 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金的矫顽力 (H_c) 随退火温度的变化曲线。由图 3 可以看出, 淬态合金的矫顽力较小, 530°C 退火后, H_c 减小。此后, 随着退火温度的提高, H_c 逐渐增大。在 670°C , H_c 迅速增大。这是由于淬态合金 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体相的体积分数很小, 晶粒间的铁磁耦合作用较弱, 同时由于刚开始晶化时材料内部成核和原子的重新排序会在材料内部产生大量的缺陷, 从而显示出较大的矫顽力^[5]。随着退火温度的升高, $\alpha\text{-Fe}$ 相的体积分数不断增大, 晶粒间的铁磁耦合作用逐渐增强。在 530°C 时, 晶体相与非晶相的体积分数较为适当, 此时铁磁耦合作用达到最佳, 所以矫顽力 H_c 最低。

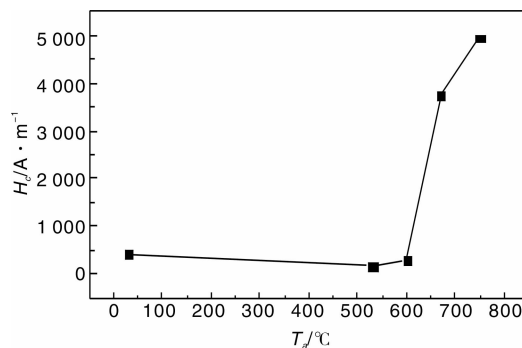


图 3 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金的矫顽力随退火温度的变化

Fig. 3 Annealing temperature dependence on coercivity of $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ alloy

纳米晶合金优异的软磁性能主要归因于交换耦合作用, 交换耦合作用是通过交换耦合长度来实现的。根据 G. Herzer^[6] 提出的无规各向异性模型: 当晶粒尺寸小于交换耦合作用长度时, 存在以下关系:

$$\langle K \rangle = V_{\alpha}^2 D^6 K_1^4 / A^3$$

其中, V_{α} 为晶相的体积分数, D 为晶粒直径, K_1 是本征磁晶各向异性, A 为交换积分。

H_c 正比于各向异性, 因此 H_c 正比于 D^6 。对比图 2 可知, 530°C 退火后, 晶粒较小, 此时合金的 H_c 最小。此后, 随着退火温度的增加, 晶粒尺寸 D 逐渐增大。晶粒的长大导致表面积减小, 交换耦合作用减弱, 各向异性增大, 从而矫顽力增大。在 670°C 时, 更多的 $\alpha\text{-Fe}$ 从非晶基体中析出, 晶粒不断长大, 合金的磁晶各向异性程度增加, 并且析出的晶化相将阻碍合金畴壁的运动, 从而引起 H_c 的迅速增大。

图 4 为 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金的比饱和磁化强度 (M_s) 随退火温度的变化曲线。由图 4 可以看出, 随退火温度的提高, M_s 逐渐增大。这是由于合金薄带为非晶、纳米晶双相结构, 样品的比饱和磁化强度由非晶、纳米晶 2 相共同决定^[7]。随着退火温度的升高, $\alpha\text{-Fe}$ 晶体相不断析出, 晶粒长大, 结晶度增高, 纳米晶向的体

积分数不断增大。一般而言,非晶态合金的磁矩总是比它所含的纯晶态过渡金属的磁矩要小,这是由于类金属元素的存在使局域电子环境发生了变化造成的^[8]。因此,随着纳米晶相的增多,合金的比饱和磁化强度随之增大。

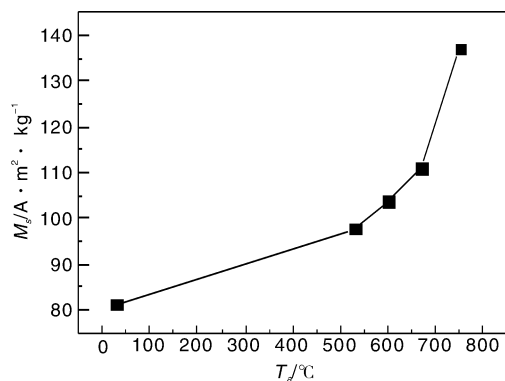


图4 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金的比饱和磁化强度 (Ms) 随退火温度的变化

Fig. 4 Annealing temperature dependence on specific saturation magnetism (Ms) of $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ alloy

4 结 论

(1) 本实验采用单辊快淬法制备了 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金薄带, 并对其进行了不同温度的热处理。淬态 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金为非晶与纳米晶的混合结构。

(2) 随着退火温度的升高, $\alpha\text{-Fe}$ 晶体相从非晶基体中析出, 晶粒尺寸长大, 晶化体积分数增加。

(3) 530 $^\circ\text{C}$ 退火后 $\text{Fe}_{77}\text{Co}_2\text{Zr}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_2$ 合金的矫顽力 H_c 最小。随退火温度的升高, 矫顽力逐渐增大, 在 670 $^\circ\text{C}$ 时迅速增大。比饱和磁化强度 M_s 随着退火温度的

升高逐渐增大。

参考文献 References

- [1] Zhang K, Han B, Xiao L, *et al.* Nanocrystallization Behaviour and Optimized Magnetoimpedance Effect in FeZrBNbCu Alloys[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40: 6 507–6 513.
- [2] Rong Chuanbing(荣传冰), Xu Min(徐 民), Zhao Yuhua(赵玉华), *et al.* 具有宽过冷液相区的 $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_x\text{Zr}_{10-x}\text{B}_{20}$ 非晶态合金的热稳定性和磁性研究[J]. *Materials Science and Engineering(材料科学与工程)*, 2001, 19(3): 25–28.
- [3] Xu M, Quan M X, Hu Z Q, *et al.* Influence of Small Cr Addition on Thermal Stability and Magnetic Properties of $\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Zr}_2\text{Nb}_2\text{B}$ Glassy Alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2007, 23(5): 703–706.
- [4] He Shuli(贺淑莉), He Kaiyuan(何开元). $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{84}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_8\text{Cu}_1$ 非晶合金的高温 and 低温磁性[J]. *Metallic Functional Materials(金属功能材料)*, 2002, 9(3): 34–37.
- [5] Liang Difei(梁迪飞), Yu Zhihai(余志海), Wang Xin(王 昕), *et al.* 退火温度对 $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{26}\text{Nb}_6\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金纳米晶软磁特性及微波磁谱的影响[J]. *Heat Treatment of Metals(金属热处理)*, 2010, 35(2): 16–18.
- [6] Herzer G. Anisotropies in Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 294(2): 99–106.
- [7] Li Yuming(李宇明), Yu Hongya(余红雅), Liu Zhongwu(刘仲武), *et al.* 冷却速度对快淬 Fe-Si-B-Cu 合金结构和磁性能的影响[J]. *Hot Working Technology(热加工工艺)*, 2010, 39(6): 135–138.
- [8] Wang Xin(王 昕), Yu Zhihai(余志海), Zhou Peiheng(周佩珩), *et al.* 纳米晶 $(\text{FeCo})_{78}\text{Nb}_6\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金晶化过程及其磁特性研究[J]. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*, 2010, 39(4): 682–686.

中国材料进展
MATERIALS CHINA

Http://www.mat-china.com

欢迎订阅

全年定价: 国内240元/年 国际120美元/年
邮局订阅: 国内邮发代号: 52-281 国际发行代号: M2980
发行订阅: 传真邮寄信息至029-86282362

通信地址: 陕西省西安市未央路96号 710016 电 话: 029-86226599 E-mail: materialschina@163.com rml@c-nin.com