### 摘要

本 文 利 用 低 纯 度 的 原 材 料 通 过 真 空 铜 模 吸 铸 法 成 功 制 备 了 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>192</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块体非晶合金,并采用 X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描 量热分析仪(DSC)、样品振动磁强计(VSM),测试(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>192</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块体非 晶合金的结构、晶化行为和软磁性能。主要得到了以下的研究结果:

(1) (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金中, x=0.5 时, 合金具有最强的玻璃形成能力; x=0.7 时, 合金的玻璃形成能力次之; 而 x=0.3 时, 合金的玻璃形成能力 较差。

(2)升温速率为 20K/min 时,(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的玻璃转变
温度 Tg 是 840.1 K,晶化温度 Tx 是 877.3 K,过冷液相区△Tx 是 37.3 K;
(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的 Tg 是 829.4 K, Tx 是 880.9K, △Tx 是 51.5 K; (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的 Tg 是 840.9 K, Tx 是 891.5K, △Tx 是 50.6 K; 用△Tx 来表征玻璃形成能力是合适的。

(3) (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 块体非晶合金的玻璃转变温度 T<sub>g</sub>、晶化温度 T<sub>x</sub>、 晶化峰温度 T<sub>p</sub>等特征温度均具有明显的动力学效应。

(4)用 Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法测定了(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块体非晶合金激活能,它们的结果具有一致性。如 Kissinger 法测定,在 x=0.7 时的 Eg、Ex、Ep 分别为 231.2 kJ/mol、388.7 kJ/mol、387.6 kJ/mol; x=0.5 时 Eg、Ex、Ep 分别为 345.2 kJ/mol、423.3 kJ/mol、377.8 kJ/mol; x=0.3 时, Eg、Ex、Ep 分别为 277.8 kJ/mol、251.8kJ/mol、301.4 kJ/mol。可见,用玻璃转变激活能也可以表征征玻璃形成能力。

(5) (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 块体非晶合金,在 x=0.7 时饱和磁化强度 Ms 为 85.9emu/g, x=0.5 时 Ms=106.9emu/g, x=0.3 时 Ms=123.5emu/g。非晶合金的 Ms 随着 Fe 含量增加而增大。

关键词: FeCoBSiNb 块体合金; 晶化行为; 热稳定性; 软磁性能

I

# ABSTRACT

The  $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$  bulk amorphous alloys were prepared by copper mold suction cast with low purity elements. The structure, crystallization behavior, thermal stability and soft magnatic properties of these bulk amorphous alloy were investigated by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter (DSC) and vibrating sample magnetometer (VSM). The main results obtained were summarized as follows.

(1) In the  $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4(x=0.7, 0.5, 0.3)$  alloys, when x=0.5, the smple had a highest GFA, when x=0.3, the GFA was lowest, and x=0.7, the GFA is in between.

(2) At a heating rate of 20K/min, the glass transition temperature (Tg), crystallization temperature (Tx) and peak temperature (Tp) of  $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  bulk amorphous alloy were 840.1 K, 877.3K and 37.3 K, respectively. Those of  $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  bulk amorphous alloy were 829.4 K, 880.9K and 51.5 K, respectively. And those of  $(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  bulk amorphous alloy were 840.9 K, 891.5K and 50.6 K, respectively.

(3) Significant kinetic effect was found in the glass transition temperature, the onset crystallization temperature and the crystallization peak temperature in the  $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$  (x=0.7, 0.5, 0.3) alloys.

(4) The apparent activation energy calculated by Kissinger, Ozawa and MKN method were very similar in the  $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19,2}Si_{4.8}Nb_4$  (x=0.7, 0.5, 0.3) alloys. When x=0.7, the activation energy of the glass transition (Eg), the activation energy of crystallization(Ex), the activation energy of peak (Ep) calculated by Kissinger were 231.2 kJ/mol、388.7 kJ/mol and 387.6 kJ/mol, respectively; when x=0.5, Eg, Ex, Ep calculated were 345.2 kJ/mol、423.3 kJ/mol and 377.8 kJ/mol, respectively; when x=0.3, Eg, Ex, Ep were 277.8 kJ/mol、251.8kJ/mol and 301.4 kJ/mol, respectively.

(5) In  $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  (x=0.7, 0.5, 0.3) amorphous alloys, when x=0.7, the magnetization intensity (Ms) was 85.9emu/g; when x=0.5, Ms was 106.9emu/g;

when x=0.3, Ms was 123.5emu/g. It was showed that Ms increased with Fe content increasing

Keywords: FeCoBSiNb bulk amorphous alloys, crystallization behavior, thermal stability, soft magnetic property

# 独创性声明

秉着学校严谨的学风与优良的科学道德,本人声明所呈交的论文是我个人 在导师的指导下进行的研究工作及取得的成果。尽我所知,除了文中特别加以标 注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,不包含 本人或其他用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均 已在论文中作了明确的说明,并表示了谢意。

本学位论文成果是本人在广东工业大学读书期间在导师的指导下取得的, 论文的成果归广东工业大学所有。

申请学位论文与资料若有不实之处,本人承担一切责任,特此声明。

论文作者签字: 任斯 算指导教师签字: 卡尔大汉 →∞ 广年6月13日

# 第一章 绪论

1.1 非晶合金概述

1.1.1 非晶合金概念

非晶态是指物质内部结构中原子呈长程无序、短程有序排列的一种状态<sup>[1]</sup>。 非晶态物质在自然界中占据了很大比例,它们对经济和社会的发展起着举足轻重 的作用,除了人们日常生活中最常用的玻璃材料外,在高技术领域,非晶态物质 已大量用于光通讯、激光、光集成、新型太阳能电池、高效磁性和输电材料。非 晶态合金因特殊的结构表现出一般晶态材料所不具有的许多独特的物理、化学、 机械和电磁性能,如高硬度、高强度、优良的耐蚀性和耐磨性等,已经成为一类 重要的功能及结构材料。

非晶态合金或金属玻璃合金保留有许多与金属相关的特性,因为合金中原子间的结合是金属键。从某种意义来说,非晶态合金所具有的无定形结构是连续的缺陷,因为其中每处都没有正常晶体材料那样的周期性。相反,也可以认为非晶态结构是无缺陷的,而不是像晶体材料那样有位错和晶界等。无缺陷结构使材料性能有可能达到理论强度(约 1 / 50 杨氏模最)、还有超高耐蚀性、优异的磁学性能以及在一定温度下的超塑性等优点。非晶态合金的四面体密堆结构均匀,原子间距与晶态的 fcc 和 hcp 结构不同,且呈各向同性,这与晶态合金具有显著的各向异性有根本的差别。

形成非晶态的方法很多:可以由熔融(液态)物质在冷却过程中不发生结晶 而形成,也可以由物质原子通过机械合金化或强变形、离子束混合、气相沉积等 方法获得。

#### 1.1.2 非晶合金发展

1951 年, Turnbull 提出液态金属可以过冷到远离平衡熔点以下而不产生形

核与长大,在一定条件下,液态金属可以冷却到非晶态,从而初步奠基了非晶态 合金的形成理论<sup>[1]</sup>。1960 年美国加州理工学院 Duwez 小组采用一种新型快速淬 火技术来制备非晶态合金<sup>[1]</sup>。这种快速淬火技术是用喷枪技术来急冷金属液体的, 可以达到 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>K/s 冷却速度,在这样快的冷却条件下,Au<sub>75</sub>Si<sub>25</sub> 金属熔体越过 结晶相的形核和生长而形成过冷液体,即非晶态合金。1967 年 Duwez 教授率先 开发出 Fe-P-C 系非晶软磁合金,带动了第一个非晶合金研究开发热潮<sup>[1]</sup>。1969 年 Pond 等人用轧辊法制备出了长达几十米的非晶薄带,非晶合金的制备有了突破性 的进展。

20 世纪 70 年代后,人们对非晶合金进行了大量的研究,发现很多的金属合金系都能形成非晶态,但是,这些非晶的形成条件必须是冷却速度大于 10<sup>4</sup>K/s,后来随着冷却技术的不断发展,人们已经比较容易制备出厚度小于 50μm,宽15cm 的连续非晶薄带,从而逐渐显示出了这种技术的重要科学意义和工程应用前景,有关非晶合金的形成、结构和性能的研究在短短的十几年间就引起了人们的极大重视。此后,随着熔体快淬技术被迅速拓展和完善,大量非晶态合金被发现。1974年由贝尔实验室的 Chen 在约 10<sup>3</sup>K/s 的冷却速度条件下用 Pd-Cu—Si 熔体得到非晶态合金系。一年以后,他们又发现了 Pt-Ni-P 和 Au-Si-Ge 两个非晶态合金系。1979年美国 Allied Signal 公司开发出非晶合金宽带的平面流铸带技术。到 20 世纪 80 年代,由于利用连续铸造工艺制备商用非晶带、线和板材获得了成功,非晶的科学和工业研究达到了一个高峰。

20世纪 80年代前期, Turnbull 等采用氧化物包覆技术以 10K/s 的速度制出了 厘米级的 Pd-Ni-P 非晶。净化实验显示,当异质形核被抑制,合金的 T<sub>rg</sub>的值 可以达到 2/3,而且在冷却速度仅为 10K/s 量级时就能凝固成厘米级的玻璃。尽管 Pd 基块体非晶合金的形成是非常令人振奋的,但是由于 Pd 的价格昂贵,人们对 块体非晶合金的兴趣仅限于学术研究。1982年,美国 Allied Signal 公司建成非晶 带材连续生产厂,先后推出命名为 Metglas 的 Fe 基、Co 基和 FeNi 基系列非晶合 金带材,标志着非晶合金产业化和商品化的开始。1984年美国四个变压器厂家在 IEEE 会议上展示了实用的非晶配电变压器,从而将非晶合金应用开发推向高潮。 在这期间,美国主要致力于非晶合金带材的大规模生产和节能非晶配电变压器的 推广应用,在技术和产品方面基本形成垄断。在 1988年以前,由于专利问题,日 本的非晶发展始终受到美国的制约。多组元块体非晶合金显示出优秀的玻璃形成

能力(GFA)并不仅限于 Pd 基合金,而是一个普遍的现象。

20 世纪 80 年代后期, A.Inoue 等在日本东北大学成功发现了主要由普通元素 组成的新多组元合金系可以在低冷却速度下形成块体非晶合金。在系统研究了含 Al 和过渡族金属的三元稀土金属的玻璃形成能力后, 他们发现了在 La-Al-Ni 和 La-Al-Cu 等三元合金系中有极大的玻璃形成能力。通过水冷铜模铸造法他 们获得了几个毫米粗的全玻璃棒。基于这一工作,他们发展了在 100K/s 速度下就 能铸造出几个厘米粗的 La-Al-Cu-Ni 和 La-Al-Cu-Ni-Co 等四元和五元 块体非晶合金。通过用碱土金属代替稀土金属,发展了如 Mg-Y-Cu 、Mg-Y -Ni 等相似的块体非晶合金。在同一时期,他们还开发出了具有高玻璃形成能力 和热稳定性的 Zr-Al-Ni-Cu 合金系, 使形成非晶合金的临界厚度达到了 30mm,其中ZrssAl7sNi10Cu17s合金的过冷液相区的宽度超过了127K。迄今为止, 包括 Pd-、Mg-、La-、Zr-、Ti-、Fe-、Co-、Ni-、Cu-、Nd-、Pr-、 Ce-、Pt-等在 内的大量非晶态合金体系均已经在实验室内获得了临界尺寸在毫米以上量级的样 品。其中, Peker 和 Johnson 设计的 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 合金系是块体非晶合金的重要 进步。这类五元非晶合金具有明显的玻璃转变、非常高的过冷液态稳定性和反晶 化热稳定性。被称为 Vitallovl(vitl)的 Zra TildCul2 5NilnBez2 5 合金是研究最广泛的 一种块体非晶合金。它的临界冷却速度为1K/s。采用传统的冶金铸造法就可以铸 成直径为 5~40mm 全非晶棒材。它的玻璃形成能力和工艺性可与许多硅化物玻 璃相媲美。

1988年日本日立金属公司的 Yoshizawa 等人<sup>[2]</sup>在非晶合金基础上通过晶化处 理开发出纳米晶软磁合金 (Finemet)。当年,日立金属公司纳米晶合金既实现了 产业化,并有产品推向市场。1990年,Makino 等人开发出 FeMB(M=Zr,Hf,Nb) 纳米晶合金 Nanoperm<sup>[2]</sup>,其饱和磁感应强度(B<sub>s</sub>)高于 1.5T。1992年德国 VAC 公 司开始推出纳米晶合金替代钴基非晶合金,尤其在网络接口设备上,如 ISDN, 大量采用纳米晶磁芯制作接口变压器和数字滤波器件。在此期间,美国 Allied Signal 公司 (现被 Honeywell 公司兼并)也加强了非晶合金在电力电子领域的推 广应用,先后推出 4 个系列的铁芯制品。1998年,美国的 Willard M.A 等人<sup>[2]</sup>公 布了可用于高温的 FeCoZrBCu 纳米晶软磁 Hitperm,其 Bs 高于 2.0T。此类合金 的突出优点在于兼备了铁基非晶合金的高磁感和钴基非晶合金的高磁导率、低损 耗,并且是成本低廉的铁基材料。因此铁基纳米晶合金的发明是软磁材料的一个

突破性进展,从而把非晶态合金研究开发又推向一个新高潮。纳米晶合金可以替 代钴基非晶合金、晶态坡莫合金和铁氧体,在高频电力电子和电子信息领域中获 得广泛应用,达到减小体积、降低成本等目的。1999年日本科学技术振事业团委 托名古屋大学和爱知钢铁公司联合开发 MI 微型磁传感器和专用集成电路芯片, 目标是将非晶丝 MI 传感器用于高速公路汽车自动导航和安全监测系统。

1996年,经国家科委批准,在冶金部钢铁研究总院建立国家非晶、微晶合金 工程技术中心,进行非晶、微晶合金的研究及应用技术推广。我国上海钢铁研究 所张延忠等人<sup>[3-5]</sup>,以 V,Co,Mo 取代 FeCuNbSiB 合金中的部分 Nb,制备出来的纳 米晶合金薄带具有非常优异的软磁性能,并且生产成本极低。我国已把纳米材料 列入国家重大基础研究和应用研究项目。随着非晶和纳米晶材料应用的越来越广 泛,非晶和纳米晶材料的发展越来越快,必定会成为性能优异,广泛应用的软磁 材料。

1997 年, Inoue 开发出了被认为是迄今具有最好 GFA 的 Pd40Cu30Ni10P20 合金 可以形成块体非晶合金的最低冷却速率为 0.1K/s, 其最大样品直径可以达到 75mm<sup>[6]</sup>。进入 21 世纪以来, 块体非晶合金研究又有了长足进步。2000 年 Inoue 课题组成功发展了高强度 Cu-Zr-Hf-Ti 合金和 Co-Fe-Ta-B 块体非晶合金<sup>[7]</sup>, 2003 年,美国橡树岭国家实验室 Lu 和 Liu 使 Fe 基非晶的尺寸从过去的毫米推进到厘 米级,他们研制 Fe 基非晶合金的最大直径可达 12mm,此后我国哈尔滨工业大学 沈军等又进一步将 Fe 基块体非晶合金的尺寸提高到了 16mm。

## 1.2 Fe 基非晶合金的纳米晶化

一般传统软磁材料的初始磁导率随晶粒尺寸的增大而增大,矫顽力随晶粒尺 寸的增大而减小。但是,为了降低涡流损耗,又常常需要把晶粒尺寸维持在微米 量级<sup>[8]</sup>。如果晶粒尺寸太小,磁性材料将出现超顺磁性而使软磁性能恶化<sup>[9]</sup>。其 次,在传统的软磁材料中,不管是金属软磁材料(如Fe-Si、Ni-Fe、Fe-Co等合金) 还是软磁铁氧体(如锰锌、镍锌、镁锌铁氧体),都是单相材料,如有第二相出 现,则会通过掺杂或应力造成对畴壁位移的阻滞而恶化软磁性能<sup>[9]</sup>;再次,对于 一般的微细颗粒集合体的磁性,过去都是作为硬磁材料来讨论的。因为当颗粒尺 寸小于单畴临界尺寸时,所有颗粒都是单畴的,内部畴壁消失,反磁化将通过磁

畴磁矩转动来实现,为了克服各种磁各向异性的阻滞,一般矫顽力都较大。最后, 自20 世纪70 年代以来,Fe 基和Co 基非晶软磁材料得到了飞速的发展。这些材 料一旦被晶化使晶粒尺寸达到微米量级时,软磁性能也将全面恶化。

1988 年,Yoshizawa 等人首次报道了一类显示出优异软磁性能的新型Fe 基 合金及其在共模扼流圈中的成功应用。这种新型Fe 基合金在性能上具有低损耗、 高磁导率和饱和磁致伸缩趋近于零的特点,和坡莫合金以及Co 基非晶态合金不 相上下,但却有更高的饱和磁感应强度B<sub>s</sub>(高达1.3 T)。这是一种典型的Fe-Si-B 非晶合金的成分,但添加了少量的Cu 和Nb。它的成分是Fer3.5Si13.5BoCu1Nb3(at%), 商品名称为"FINEMET"。制备时,先用熔融快淬法(单辊法)制得厚度为20-50μm 的非晶态薄带。然后在适当温度(如823 K)下退火,使其部分晶化,从而得到由 纳米晶粒和残余非晶态基体所组成的显微组织,其中纳米晶粒的成分为体心立方 结构(bcc)的FewSi20(at%),各晶粒的磁化强度取向是混乱的,典型晶粒尺寸为 10-15 nm。不同晶粒之间的间距只有1-2 nm。它们的最大特点正是在于内部结构 的纳米化和具有优异的软磁性能,因此被称为纳米晶软磁材料。

另外, Fe-Si 和Ni-Fe 合金都是重要的晶态软磁合金, 晶粒尺寸达到几百μm 到1mm, 而大多数过渡金属-类金属非晶态合金也是很好的软磁合金, 它们不包含 晶粒, 最小的结构相关长度约为原子间距的大小。显然, 这种新型纳米晶合金的 晶粒尺寸范围正好填补了非晶态合金和传统软磁合金之间的空隙。从此激发了人 们探索这些新型软磁合金的强烈兴趣。在理论上, 扩展了非晶铁磁体中的随机各 向异性理论, 对纳米晶软磁性能的起因给出了较为满意的解释, 同时, 在新材料 的开发方面, 特别是在高频软磁材料的开发上, 取得了很多新成果和新应用。在 纳米晶软磁合金的理论和实验研究方面都取得了很大的进展。

#### 1.2.1 Fe-Si-B-Cu-Nb 非晶合金的纳米晶化

这种纳米晶合金是最先发现的新型软磁材料。它们优异的软磁性能是通过由 单辊快淬法制备的非晶薄带在一定温度下退火而产生的。因此研究退火过程中微 结构的变化十分重要。

Hono 等人<sup>[10]</sup>利用原子探针场离子显微镜和高分辨透射电子显微镜研究了快

淬非晶态合金FenasSinasBoCunNba在550°C 退火过程中的微结构演变。图1-1为晶化 过程示意图。快淬态合金在结构上和化学上都是均匀的非晶态固溶体。在退火的 开始阶段,Cu的浓度出现涨落。通过调幅分解或成核机理,形成直径为几纳米、 成分接近于30at%Cu的Cu团簇。与此同时,Fe的浓度也会出现涨落。因此, 体心立方晶态相的晶核密度明显增大,并形成bcca-FeSi 固溶体,而Nb和B则 因为不溶于a-FeSi 相中而在残余非晶相中富集,使残余非晶相稳定化和a-FeSi 相的晶粒长大被抑制。当晶化继续时,团簇中Cu的浓度也会继续增大。最后富 Cu颗粒顺磁相的直径达到5nm左右,含Cu量增大到 60at%。然而,因为富Cu 颗粒的尺寸和畴壁宽度相比是太小了,它的析出不会对软磁性能造成有害影响, 但是至今尚不能确定这种颗粒究竟是晶态相还是非晶相。图1-2是最佳热处理后合 金中所观察到的微结构。这时的三个相分别是:

(1) a-FeSi 相,一种体心立方固溶体,含-20at%Si,几乎不含Nb 和B。

(2) 残余非晶相,含有10-15at% Nb 和B, 5at% Si,几乎不含Cu。

(3) 富Cu 相, 含有60at% Cu 和30at% Fe, Si、B、Nb 中每一种都小于5at%。这种富Cu 颗粒的尺寸约为5 nm。



图1-1 FINEMET 合金的纳米晶化过程<sup>[10]</sup>

Fig. 1-1 Nanocrystallization process of FINEMET alloy<sup>[10]</sup>

差热分析和X 射线衍射实验表明<sup>[10]</sup>, Fer3.sSin3.sB9Cu1Nb3 制备态合金如在 600℃以上温度退火,则有 Fe2B 相析出。Fe2B 相一经析出,会造成*a*-FeSi 晶粒 粗化,由于硼化铁具有大的磁晶各向异性常数(*K*1 ≈430 kJ/m<sup>3</sup>, *L*0≈5 nm),即 使Fe2B 的体积分数只有百分之几,仍可使材料明显变硬,如图1-3 所示。Nb 的 加入,除了可以有效阻止*a*-FeSi 相长大之外,还可使Fe2B 相推迟到高于600℃的 温度下才析出,因而使单相*a*-FeSi 固溶体存在的退火温度范围扩展到大约100℃, 从而在合金退火过程中可以有效地抑制Fe2B 相的析出。



图1-2 FINEMET 合金用透射电镜观察到的典型微结构

Fig. 1-2 Typical microstructures of FINEMET alloy observed by TEM





Fig. 1-3 Influence of annealing temperatures on magnetic properties of nano-crystalline

Fer3.5Si13.5B9Cu1Nb3 纳米晶合金的饱和磁化强度Js 主要由a-FeSi 晶粒的成分 及体积分数决定。一般 Js = μωMs = 1.21-1.25T。这种合金在淬态下为单一的非晶相, 饱和磁化强度的温度依赖性可用下式表示:

$$J_{\rm s}(T) = J_0 \left(1 - T / T_{\rm C}\right)^{\beta}, \tag{1.1}$$

式中, $T_{\rm c}$ 是居里温度,有效临界指数 $\beta$  = 0.36。

#### 1.2.2 Fe (Co)-Zr-B-(Cu)非晶合金的纳米晶化

Fe-M-B-(Cu) (M = Zr, Hf 或Nb) 纳米晶合金的商品名称为"NANOPERM", 是 Suzuki 和Makino等人在1990 年前后开始开发的。最大的特点是具有高饱和磁感 应强度,一般可达1.5 T 以上,这是由它们较高的Fe含量和相应的微结构所决定 的。它们的微结构和图1-4a 所示的FINEMET 合金相似,不过纳米晶粒相是*a*-Fe, 而不是*a*-FeSi。



图1-4 几种典型纳米晶合金的微结构

Fig 1-4 Microstructures of some typical nanocrystalline alloy

1998 年,Willard 等人研究了Co 部分取代Fe-M-B-(Cu)合金中的Fe 的效应,发现由此可获得更高的Bs,并将成分为Fe44Co44Zr7B4Cu1 的纳米晶合金的商品名称 定名为"HITPERM"。其纳米晶粒相是q'-FeCo。

Inoue 等对这一类纳米晶合金的晶化行为和磁性作了系统评述<sup>[11]</sup>。由单辊快 淬法得到的非晶态薄带Fe-Zr-B-(Cu) 经过623-923 K 退火1h 的热处理, 析出晶粒 尺寸为10-20 nm 的体心立方*a*-Fe 相, 外部则由非晶态薄层所包围。晶粒与晶粒 之间的交换耦合经由非晶态薄层实现。非晶态薄层包含较高浓度的Zr、B 元素。 如果在950 K 退火, *a*-Fe+Fe<sub>3</sub>Zr+X三相共存, 其中X 相是尚未识别的体心立方 相, 同时, 可使*a*-Fe 相晶粒粗化。在Fe-Zr-B-(Cu)合金中, 加入1at% Cu 的好处

是有利于扩展形成体心立方相的温度范围,可以使体心立方相的晶粒尺寸更细小和晶粒尺寸的分布更均匀,对磁导率的提高是明显的。比较一下FesrZrrB6和 FessZrrB6Cui两种合金,同样经过873 K 退火1h的热处理,所测得的1 kHz 时的有效磁导率,前者为3000,后者为 18000(最大值可达48000)。研究发现,平均晶粒尺寸在7nm 左右的Fe-Zr-Nb-B-Cu 纳米晶合金具有接近于零的磁致伸缩,在1kHz 时的有效磁导率可大于10<sup>5</sup>,矫顽力小于2A/m。

两相纳米晶合金中一个重要的特点是,通过部分晶化后残余非晶相的居里温度比退火前相应的淬态非晶态合金要高。这一点,Fe-M-B (M=Zr、Hf、Nb)比Fe-Cu-Nb-Si-B 更为明显,如FenZr22在淬态时居里温度为 -230K,经退火后,残余非晶相的居里温度可高达370K 左右。这是由于纳米晶合金中a-Fe 晶粒之间的交换作用从a-Fe 晶粒穿透到非晶相中(交换穿透效应)以及经过初始晶化残余非晶相中溶质元素富集而导致化学重新分布共同造成的。

### 1.3 Fe-基非晶/纳米晶软磁合金的性能与应用现状

#### 1.3.1 Fe-基非晶/纳米晶软磁合金的性能特点

在非晶态合金中,由于原子排列无序,不存在结晶学上的晶粒、晶界、孪 晶等缺陷,是一种具有更均匀组织的材料,即不存在宏观磁晶各向异性。所以磁 导率、矫顽力等磁性参数主要取决于饱和磁致伸缩系数以及内部应力状态。同时, 由于没有晶界等晶体缺陷,畴壁运动的障碍较小,因此可望获得比晶态更高的磁 导率μ和更小的矫顽力Hc。同时,非晶态合金中没有磁晶各向异性能和有序化的 干扰,具有比晶态软磁合金更大的Ku,十分有利于对它的利用和控制。其次,由 于没有通常所说的晶体缺陷(如晶界、位错)等,没有滑移变形和易断裂的晶面, 非晶合金具有更高的强度和硬度。同样由于没有晶界等晶体缺陷,也就没有易发 生腐蚀现象的"源"。如果再加入少量耐蚀元素(Cr,P)等,则可在获得良好磁性的同 时,还具有良好的耐蚀性,这是一般晶态软磁合金所难以达到的。由于原子的无 序造成的散射电阻率,一般比晶态合金大 2-3 倍以上,因而可以大大降低合金的 涡流损耗。总之,由于特殊的原子结构,使非晶态软磁合金有可能获得比晶态软 磁合金更为优越的磁性、电性、机械性能和化学性能。

### 1.3.2 Fe 基非晶/纳米晶软磁合金的应用现状

目前具有优异软磁性能的非晶带材已经广泛用于各种变压器、电感器和传感器,成为电力、电子和信息领域不可缺少的重要基础材料。20世纪90年代中期后,日本的Inoue等开发出了多类铁磁性块体非晶合金。他们采用铜模制造法制备出了环形磁芯,这些块体非晶合金的过冷液相区宽度有些已超过50K,其饱和磁化强度达到了0.96-1.15T,矫顽力降低到了1.1-6.4A.m,室温下1kHz时的磁导率可高达7000-25000,这些新型Fe-基非晶合金还具有低的饱和磁致伸缩,因此使得它们的软磁性能可与传统的Fe-Si-B非晶合金相媲美。日本研制出的铁基块体非晶合金软磁材料的磁导率比硅钢片材料及传统晶体结构的磁性材料高15倍<sup>(2)</sup>,阿尔卑斯山电器公司正在进行商业化生产的前期攻关。美国洛斯阿拉莫斯国家实验室也已经制备出直径达10mm以上的低磁能损耗的块体铁基软磁合金。在中国,大批量非晶连续带材生产线早已经建成并投入生产。但薄带的形状特征在某些方面也始终限制着它的许多应用,如非晶带材的叠片系数始终是制约其效率的一个问题。

常用的非晶合金中具有最高的饱和磁感应强度,磁导率大大高于硅钢片,而 矫顽力及铁损显著低于硅钢片,如表 1-1 所列。铁基非晶合金代替硅钢片,作为 中低频(50Hz~200Hz)变压器和电感元器件的铁心材料。

如铁基非晶合金的铁损仅相当于硅钢片的 1/3~1/5,磁导率比硅钢片高出近 一个数量级<sup>[2]</sup>。用非晶合金铁心制造的配电变压器空载损耗比硅钢 S9 系列变压器 下降 75%,空载电流比 S9 变压器下降 50%。在配电变压器铁心设计中,非晶铁 心的工作磁感常取 1.3T~1.4T,低于硅钢片的 1.6T~1.7T,因此非晶铁心配电变 压器的体积比硅钢片铁心稍大。同时,出于设计和产量等原因,目前非晶合金变 压器的价格高于硅钢变压器,但非晶合金变压器运行过程中的空载损失远低于硅 钢变压器,整体成本是降低的。这种情况尤其适用于空载时间长、用电效率低的 农村电网。虽然非晶合金变压器的购买成本较高,但考虑到非晶合金变压器具有 低的铁损,在变压器运行一定时间后,由于低的空载损耗形成的节电效益即可大 于与硅钢变压器的购买差价。同时,非晶配电变压器的节能也十分有利于环保。

其次,随着电力、电子设备的发展,对电源的小型化要求越来越迫切,提高 电源的工作频率是减少变压器体积、提高效率的有效途径<sup>[2]</sup>。航空飞行器、航海

船舰使用的电源,工作频率为400Hz(800Hz、1600Hz); 高频加热设备的工作频 率在 1kHz~15kHz 范围。随着高频逆变技术的成熟,工作频率提高到 20kHz 以 上, 高频逆变电源由于频率的提高, 体积小、重量轻、效率高、节能效果明显, 牛产量越来越大。作为电源心脏的主变压器,传统的铁心材料硅钢由于损耗太大, 已不能满足使用要求。非晶材料的出现,为中频变压器提供了理想的材料,在中 频变压器领域中已得到较好的应用。铁基非晶合金不仅具有理想的工频磁性能, 而且中频磁性同样优异,因此可以广泛用来代替硅钢片,制造各种中频电源变压 器铁心,如 400Hz 航空电源、铁路信号控制系统电源、淬火电源等,工作频率可 达 15kHz。对于不同频率的变压器,铁心的工作磁感也取相应不同的值,一般随 着电源频率的提高适当降低铁心工作点。

#### 表 1-1 铁基非晶合金和硅钢片的磁性能对比[2]

	amorphous alloy and silicon steel piece					
性能指标	铁基非晶合金	1K101 冷轧硅钢				
饱和磁感应强度(T)	1.56	2.03				
矫顽力(A/m)	<4	<30				
最大磁导率(Gs/Os)	45×10⁴	4×10 <sup>4</sup>				
铁损(W/kg)	50Hz,1.3T 下<0.2	50Hz, 1.7T 下=1.2				
激磁功率(VA/kg)	50Hz,1.3T 下<0.5	50Hz, 1.7T 下<0.83				
叠片系数	>0.80%	0.95%				
磁致伸缩系数(×10 <sup>-6</sup> )	27	- –				
电阻率(µn <b>-cm</b> )	130	45				
比重(g/cm <sup>3</sup> )	7.18	7.65				
居里温度(℃)	415	746				
晶化温度(℃)	550	_				
抗拉强度(Mpa)	1500	343				
维氏硬度(HV)	900	181				
厚度(µm)	30	300				

Tabl	e 1	-1	the	compari	son of	f magr	netic	proj	perty	between	the Fe-	base
------	-----	----	-----	---------	--------	--------	-------	------	-------	---------	---------	------

注: 表中数据仅供参考

再次,铁基非晶合金的高频铁损大大低于硅钢片,并具有高的饱和磁感,是

中高频大功率电源中滤波电抗器、高频滤波电感器、功率因数校正电感器铁心的 理想材料,设计时工作点可以取接近饱和值。硅钢片的饱和磁感虽然高,但是由 于高频铁损很大,为了避免发热过大只能降低工作点。铁基非晶铁心目前已经应 用于大功率电抗器铁心、大功率高频电源输出滤波电感器铁心以及小功率电源输 出电感器铁心、汽车音响用电感器铁心等。

### 1.4 Fe-基软磁块体非晶合金的研究现状

#### 1.4.1 Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge) 合金

自从 1995 年在 Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)系中的第一个 Fe 基块体非晶合金被合成后,大量 Fe 基块体非晶合金已经大大发展了,因为这些合金显示了高机械强度和良好的软磁性能。利用铜模水冷法制备的 Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>1</sub> 合金的大体积玻璃其最大尺寸为 2mm<sup>[13]</sup>。Si 元素部分地取代 P 元素或 C 元素从而增加合金系的GFA 和过冷区的热稳定性,其主要原因在于:Fe 基非晶态合金的晶化过程是一个一级晶化反应,即有 α-Fe、Fe<sub>3</sub>P、Fe<sub>3</sub>B、Fe<sub>3</sub>C 四相同时析出,这就要求所有的组元必须在长程范围内重新排列,这就延缓了结晶过程及晶核生长过程,增加了过冷区的热稳定性。另一方面,按原子尺寸大小,Si > P > B > C,Si 原子的加人使原子尺寸的差异更为复杂,造成在长程范围内原子的重排更为困难,同时,由于Si 与 P 的原子半径尺寸相近以及两者之间较大的混合负热,使 Si 原子更易熔入Fe<sub>3</sub>P 而不是 Fe<sub>3</sub>B 或者 Fe<sub>3</sub>C。由于 Si、P 原子之间的重排,造成 Fe<sub>3</sub>(P,Si)的析出变得困难,滞缓了结晶的发生。Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>合金和 Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>1</sub>

过冷液相区超过 60K 的 Fe 合金展现出高玻璃形成能力, Inoue 等成功制备出 了直径为 I-3mm 的铸造 Fe<sub>73</sub>A1<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub>和 Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>1</sub>样品<sup>[13]</sup>(如图 1-5 所示),前者的磁化强度、矫顽力和方形度分别为 1.14T, 5.1A/m 和 0.37。在 1kHz 外场条件下,其磁导率为 7000。加人 1%Si 后,软磁性能进一步提高, Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>1</sub>的磁化强度、矫顽力和方形度分别为 1.07T, 0.5A/m 和 0.38,

可见矫顽力下降,方形度提高,这只是由于 Fe 含量的降低而使磁化强度稍稍降低。 与相同成分薄带非晶态合金的磁性能相比,磁化强度和矫顽力变化不大,但是磁 导率恶化。



图 1-5 直径为 lmm 和 2mm 的铸造 Fe<sub>73</sub>A1<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub> 和 Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>1</sub> 试样的磁滞 回线

Fig.1-5 The magnetic hysteresis loop of  $Fe_{73}A1_5Ga_2P_{11}C_5B_4$  and  $Fe_{72}AI_5Ga_2P_{10}C_6B_4Si_1$  casting sample with the diameter of 1 millimeter and 2 millimeters

1.4.2 (Fe, Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, V, W)-B 合金

在块体 Fe(Co)-TM-B 非晶态合金系中,除了 Fe 和 B 外,其他添加的元素有: Zr、Nb、Ta、Hf、Mo、Ti、V 和 W。Fe<sub>61</sub>Co<sub>7</sub>Zr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>W<sub>2</sub>B<sub>15</sub> 非晶态合金的最大尺 寸可达 7mm。Fe<sub>61</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>8</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>15</sub>、Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>8</sub>Ta<sub>2</sub>B<sub>20</sub>、Fe<sub>60</sub>Co<sub>8</sub>Nb<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>W<sub>2</sub>B<sub>15</sub> 和 Fe<sub>60</sub>Co<sub>10</sub>Zr<sub>8</sub>Mo<sub>5</sub>W<sub>2</sub>B<sub>15</sub> 的临界直径均可达到 1-3mm。这类合金系的磁化强度为 0.74-0.96T, 矫顽力为 1.1-3.2A/m,磁化率为 12000-25000,膨胀系数为 (10-14)×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>。

图 1-6 为 Inoue 等<sup>[7]</sup>制备的直径为 2mm 的 Co<sub>43</sub>Fe<sub>20</sub>Ta<sub>5.5</sub>B<sub>31.5</sub> 块体非晶合金样品的磁滞回线。可见矫顽力仅为 0.25A/m,最大磁化率高达 550000,只是磁化强度 仅有 0.49T。Inoue 认为,这种合金之所以有如此明显的软磁性能,关键在于合金

具有高度均匀性。



图 1-6 Co-Fe-Ta-B 块体非晶合金的磁滞回线

Fig.1-6 The magnetic hysteresis loop of Co-Fe-Ta-B amorphous alloy

通过对 Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Nb<sub>x</sub>Zr<sub>10-x</sub>B<sub>20</sub> 合金系在淬火态和在退火态 (300s, 800K)下 Nb 含量(%)与各种磁性能之间的关系进行研究发现,随 Nb 含量的增加,(1)在淬 火态下,饱和磁感应强度急剧增加,而在退火态下,饱和磁感应强度变化不大; (2)在淬火态,矫顽力急剧上升,达 45A/m,以后无大的改变。而在退火以后, 矫顽力急剧降低,基本保持在 1A/m 左右;(3)在淬火态下,磁导率缓慢减小, 而退火后,则急剧上升,并有一最大值为 25000;(4)磁致伸缩系数在两种状态 下无大的变化,基本上为一常数。从上面的叙述可知,Fe 基大体积玻璃材料有小 的矫顽力,剩磁很小,而磁导率很大,是一种非常优异的软磁材料。

1.4.3 Fe-Co-Ln-B 合金

自从 Chaudhari 首次报道<sup>[14]</sup>了稀土对 Fe 玻璃磁性材料的影响之后,已有很多 报告,在稀土-Fe 基非晶态合金中,用穆斯堡尔效应测出的 Fe 原子磁矩,显著依 赖玻璃成分。此外,稀土元素的添加使稀土-Fe 基非晶态合金中出现自旋玻璃状 态,在该系统中由于稀土元素的添加导致出现各向异性,可以破坏 Fe 元素的长程 交换作用而出现自旋玻璃。如在 TbFe 非晶态合金中,添加 0.02 的 Tb 就可导致出 现电子自旋状态。 还有研究者认为,随着稀土元素的添加,以稀土元素为中心,Fe 元素周围的 电子环境和结构发生了变化,这些稀土元素的磁矩与Fe 原子的磁矩形成反铁磁耦 合,因此材料的饱和磁化强度降低。当添加的稀土元素达到足够浓度时,材料就 会出现自旋玻璃转变。

Fe-Co-Ln-B 系列块体非晶合金可分为两类<sup>[13]</sup>:软磁非晶态合金和硬磁非晶态 合金,在软磁合金中,含有 Sm、Tb、Dy、Nd、Pr、Gd 等稀土元素,而在硬磁 合金中,主要含有 Nd 和 Pr 等元素。软磁合金的磁性能如下:矫顽力为 1-36A/m, 磁化强度为 0.84-1.66T,磁导率为 8900-120000。硬磁合金的性能为:饱和磁化强 度为 1.18-1.35,矫顽力为 58-249A/m,(BH)<sub>max</sub>为 7.8-91.2kJ/m<sup>3</sup>。

#### 1.4.4 Fe-(Cr, Mn)-(Mo, Co)-(C,B)-(Er, Y)合金

最近几年来, Fe-(Cr, Mn)-(Mo, Co)-(C,B)-(Er, Y)系成为 Fe 块体非晶合金体系 中发展最快的合金系<sup>[15-17]</sup>,该合金系首先具有特别大的玻璃形成能力。 (Fe<sub>44.3</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>12.8</sub>Mn<sub>11.2</sub>C<sub>15.8</sub>B<sub>6.9</sub>)98.5Y<sub>1.5</sub>和(Fe<sub>44.3</sub>Cr<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>Mo<sub>12.8</sub>Mn<sub>11.2</sub>C<sub>15.8</sub>B<sub>5.9</sub>)98.5Y<sub>1.5</sub>两 非晶态合金的临界尺寸首次达到了厘米级<sup>[15]</sup>,随后,Shen等成功制备出了临界直 径达 16mm 的(Fe<sub>44.3</sub>Cr<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>Mo<sub>12.8</sub>Mn<sub>11.2</sub>C<sub>15.8</sub>B<sub>5.9</sub>)98.5Y<sub>1.5</sub> 非晶态合金系。加 Er 的 Fe 基非晶态合金的临界直径也达到了 6-8mm。在力学性能方面,压缩断裂强度超过 了 4000MPa。这些非晶合金大都呈现出超顺磁性能。这类合金系在成分设计方面 可能考虑下列方面的因素: (1)为了使合金出现超顺磁性,同时添加了铁磁性元 素 Co 和 Mo,以及反铁磁性元素 Mn 和 Cr; (2)添加稀土元素的目的是为了克服 氧的有害影响,含有稀土元素的 Fe 基合金甚至在大气环境下就能获得非晶态组 织,这为 Fe 基非晶态合金的工程应用创造了很好的条件;(3)在合金中都含有大 量的 C、B 元素,二者的总量都超过了 15%以上,加入 C、B 的目的,有可能是 为了抑制 α-Fe 的析出。

1.4.5 (Fe, Co, Ni)-Si-B-Nb 合金

(Fe, Co, Ni)-B-Si 非晶合金系具有优异的软磁性, 要制备出较大尺寸的非晶合 金以用作功能和结构材料, 需要在较宽的成分范围内寻找新型高玻璃形成能力的 合金成分<sup>[18]</sup>。在(Fe<sub>0.75</sub>B<sub>0.15</sub>Si<sub>0.1</sub>)%Nb<sub>4</sub> 非晶合金里, 用 Co 和 Ni 代替 Fe, 同时增加

B 的含量使之与 Si 的含量相同。用通过铜模铸造法制得直径为 2mm 的 [(Fe0.8Co0.01Nb0.1)0.75B0.2Si0.05]96Nb4 非晶合金棒,它的过冷液相区为 55K<sup>[18]</sup>。该非 晶合金棒断裂强度高达 4225MPa,同时弹性应变为 0.02%,塑性应变为 0.005%, 饱和磁化强度达 1.1T,低矫顽力为 3A/m,在 1kHz 时磁化率达 1.8×10<sup>4</sup>。块体非 晶合金(Fe075B015Si010)100-xMx(M=Nb或Zr:约2-4%Nb或约1%Zr)的玻璃转 变温度(Tg)和晶化温度(Tx)随着含 Nb 量的增加而升高,并且 Tx 比 Tg 升高 得更快,含 Nb 约为 4%时达到最大值 50K。液相线温度(Tl)随着含 Nb 量的变 化也产生显著的变化, 当含 Nb 约 4%时, 最低 Tl 为 1374K。当含 Nb 为 4%时获 得最高 Tg/Tl 为 0.61。含 Nb 为 2%时铸造的非晶合金棒的最大直径为 1mm, 含 Nb 为 4%时最大直径为 1.5 mm。含 Nb 和 Zr 的块体非晶合金显示良好的软磁特性, Bs为1.40-1.53T, 矫顽力为2.8-3.7A/m, 1kHz时磁导率为14400-17300。Kenji Amiya 等制备出直径为 2mm 的 Fe72B20Si4Nb4<sup>[19]</sup>非晶合金体,它的杨氏模量、压缩断裂 强度和塑性拉伸分别为 200GPa、4200MPa 和 1.9%。用铜模铸造法制备 Co-Fe-Si-B 系软磁块体非晶合金(Con 75Fen 045Sin 1Bn 15)%Nb4<sup>[20]</sup>,直径达 1mm。玻璃转化温度 (Tg)、过冷液相区 $\Delta Tx(=Tx - Tg)$ 和约化玻璃转变温度(Tg/Tl)分别是 823K, 37K 和 0.61。饱和磁感应强度 Bs 为 0.60T, 矫顽力(Hc) 低至 3A/m 以下。非晶 合金 [(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>0.75</sub>B<sub>0.2</sub>Si<sub>0.05</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 系 Co 代替 Fe 使玻璃形成能力、机械性和磁性提 高了。大块非晶合金显示出超高断裂强度达 3900-4250MPa,杨氏模量为 190-210GPa, 饱和磁化强度为 0.84-1.13T, 低矫顽力为 1.5-2.7A/m, 磁导率高达 1.2×104, 居里温度是 600-690K<sup>[20,21]</sup>。

Kenji Amiya 等制备出了直径达 2mm 的 Fe<sub>72</sub>B<sub>20</sub>Si<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金棒和直径达 4mm 的(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>20</sub>Si<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金棒<sup>[22]</sup>。 (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>72</sub>B<sub>20</sub>Si<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub> 块体非晶合 金的饱和磁化强度、矫顽力、最大(有效)磁导率分别为 1.14T、1.5A/m、32000。 用熔融的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>净化后淬火已制备出直径达 7.7mm 的 [(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>B<sub>0.2</sub>Si<sub>0.05</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 软磁非晶合金<sup>[23]</sup>。其饱和磁化强度为 1.13T,在室温下矫顽力低于 20A/m,居里 温度是 732K。这个块体样品是迄今为止制得最厚的软磁非晶合金。

Chuntao Chang 和 Baolong Shen 等人成功合成出直径达 4mm 的 [(Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)<sub>0.75</sub>B<sub>0.2</sub>Si<sub>0.05</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub>系非晶合金<sup>[24, 25]</sup>, x 的范围是 x=0.1-0.4。随着玻璃形 成能力的增加,块体非晶合金显示了超高机械强度达 3980-4170MPa,杨氏模量达 190-210GPa,还显示非常优异的软磁性,高饱和磁化强度为 0.71-0.97T,低矫顽

力为 0.7-18A/m, 高有效磁导率为(1.48-3.25) ×10<sup>4</sup>, 低饱和磁致伸缩率达(0.55-5.76) ×10<sup>-6</sup>。这些具有良好的压缩塑性应变和软磁性能的超高强度 Fe 基块体非晶合金的成功合成, 预示着 Fe 基块体非晶合金将成为新一代工程材料和结构材料<sup>[26-27]</sup>。

#### 1.5 块体非晶合金的应用现状

在块体非晶合金发现以前,人们就对非晶可能具有的许多物理、化学和力学 等性能有所认识,近年来随着对块体非晶合金的成分、结构与性能研究的不断深 入,人们越来越认识到块体非晶合金所具有的优异物理、化学、力学性能及精密 成型性,将使之成为支撑未来精密机械、信息、航空航天器件、国防工业等高新 技术的关键材料。Inoue 根据块体非晶合金的特性归纳了 BMG 合金所具有的 15 项特性,基于这些优点,他提出了 BMG 合金 15 项可能应用前景:高强度的特性 可用于高性能结构材料、高硬度的特性可用于光学精密材料、高断裂韧性的特性 可用于模具材料、高冲击断裂能的特性可用于工具材料、高疲劳强度的特性可用 于切削材料、高弹性能的特性可用于电极材料、高抗腐蚀性的特性可用于耐腐蚀 材料、高耐磨性的特性可用于储氢材料、高粘滞流动性的特性可用于生物医学材 料、高弯曲比的特性可用于复合材料、优良软磁性的特性可用于复写材料、高频 磁导率的特性可用于体育用品、高磁致伸缩的特性可用于连接材料、高效电极(氯 气)的特性可用于软磁材料、高储氢性的特性可用于高磁致伸缩材料。在这些领 域里,有些已经开始进入商业应用,有些是正在进行的探索研究。

尽管目前市场上尚未正式推出块体金属软磁产品。但很多专家预测,块体非 晶合金软磁合金制品将很快应用于快速发展的高新技术领域。在计算机、网络、 通信和工业自动化等电子信息领域,开关电源是各种电子设备必备的部件,轻、 薄、小和高度集成化是其中变压器和电感器的软磁铁芯具有良好的高频特性。目 前常用的高频材料主要是具有高电阻的铁氧体和非晶合金带材。铁氧体因饱和磁 感和磁导率低,对小型化不利,而非晶合金带材无法制备成异型和微型(如瓦罐 形或 E 形)铁芯。因此从块体非晶合金的软磁性能和易加工成形来看,具有高饱 和磁感、高磁导率、低损耗、易于加工的块体非晶合金有明显的优势,它们可以 直接熔铸或加工成各种复杂结构的微型铁芯,然后制成片式或表面安装方式的变

压器或电感器,应用于笔记本电脑和手机等电子或通信设备中。

随着数字化和高频化程度的不断发展,电磁干扰问题日益严重,预防电磁干扰的重要手段之一是采用高频电感元件对数字或电源信号进行滤波处理。采用可饱和电感可以有效地抑制开关管产生的尖峰干扰信号。目前高质量的可饱和电感铁芯主要是选用钻基非晶合金卷绕的小磁珠,价格高而且难加工。如果采用铁基块体非晶软磁合金,不仅材料成本可下降,而且易于加工成小磁珠,目前除了大量 Fe 基块体非晶软磁合金被发现外,人们还合成了 Co 基和 Nd 基块体非晶合金。 未来块体非晶合金在电磁兼容方面首先获得应用的领域有可能是制造计算机开关电源中的可饱和磁芯、电磁干扰吸收元件、平面变压器中的 E 形磁芯和配电变压器的卷绕式搭接铁芯等,因此块体非晶软磁合金的应用前景和市场空间十分广阔。

在块体非晶合金软磁性材料方面, 钕基薄带状非晶是顺磁的, 而形成块体非 晶合金时则具有硬磁性, 当把它加温晶化成晶态时又变成顺磁性。由于这种材料 很容易实现非晶态和晶态之间的相互转变, 也就意味着可实现硬磁性和顺磁性之 间的转化, 因此是具有特种用途的功能材料。

### 1.6 本文的研究目的与意义

近年来随着对块体非晶合金的成分、结构与性能研究的不断深入,人们越来 越认识到块体非晶合金所具有的优异物理、化学、力学性能及精密成型性,将使 之成为支撑未来精密机械、信息、航空航天器件、国防工业等高新技术的关键材 料。随着人们对 Fe 基非晶态合金磁性能的不断研究和改善,Fe 基非晶态合金条 带逐渐在电力变压器等领域获得了广泛应用。20 世纪 80 年代末以来,随着 Fe 基 块体非晶合金的问世,人们发现块体非晶合金也具有很好的铁磁性。本文主要的 研究目的:

- (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>系非晶合金(x=0.3, 0.5, 0.7)的晶化特征研究,为其纳 米晶化提高其磁性能提供参考数据;
- (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>系非晶合金(x=0.3, 0.5, 0.7)的磁性能随 x 的变化规律 研究。

# 第二章(Fe1-xCox)72B19.2Si4.8Nb4系块体非晶合金的制备

## 2.1 块体非晶合金的制备方法

目前块体非晶合金的制备技术主要有两类:一类是凝固法。由于多组元块体 非晶体系具有很高非晶形成能力,其临界冷却速率小,故采用一些传统的金属熔 体凝固技术即可,如:水淬法、铜模吸铸法法、高压模铸法等。另一类是粉末冶 金法,即在过冷液相区温度范围内将非晶粉末采用热压或挤压的办法形成块体非 晶合金,它主要利用多组元合金体系的过冷液相稳定性高并且具有粘滞流动性好 的特点。以下简述目前比较常用的几种制备块体非晶合金的方法<sup>[16]</sup>。

 水淬法:此方法是将试样用低熔点氧化物(如 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)包裹起来,在石英管中 感应加热熔化,最后淬入水中得到非晶态合金试样。

2)高压模铸法:该方法是将母合金放入套筒内,在高频感应线圈中熔化,再用 高压快速将合金液压入铜模内,铜模外通水冷却,使试样快速冷却。由于该方法 的冷却速率很大,所以可以获得较大体积的块体非晶合金。

3) 真空吸铸法:其基本的工作原理是:首先利用电弧熔炼的方法熔化母合金, 母合金熔化后,通过熔化腔与铜模之间的不同气压所产生的吸力,将熔化的合金 吸入铜模进行冷却。真空吸铸法是制备块体非晶合金最常用、也是最方便的一种 方法。

4)粉末冶金法:首先采用机械合金化法、雾化法、电化学沉积法、液相还原法、 或气相沉积法等制备非晶粉末。然后将非晶粉末成型为所需形状的坯块,并使其 具有一定的密度和强度。然后对压坯进行低温烧结(低于晶化温度以避免在烧结 过程中发生晶化)使其得到所要求的最终块体非晶合金。

## 2.2 Fe 基合金体系成分设计

铁基磁性非晶合金的成分设计应追求两个目标,一是具有高的玻璃形成能力

(GFA),同时还应具有良好的磁性能。衡量 GFA 的参数很多,其中有临界冷却速度 Rc、过冷液相区 ΔTx 和约化温度 Tg/T<sub>1</sub>(Tl 为液相线温度)等。其中,ΔTx 较为常用。 Inoue 提出了通常具有较宽的过冷液相区合金系应遵循的三条经验准则: ①选择含有 3 种以上组元的多元合金系;②组元之间的原子半径差应在 12%以上; ③组元间的混合热应为大的负值。另外,接近共晶成分的合金也容易形成非晶。

表 2-1 合金组元的原子半径

Table 2-1 The atomic radius of the alloying elements

合金组元	Fe	Со	В	Si	Nb
原子半径(nm)	0.124	0.125	0.09	0.117	0.143

要制备铁基软磁块体非晶合金,除了必要的铁磁性金属元素 Fe、Co,还要有 类金属元素 Si、B 等,另外再添加 Nb。它们的原子半径如表 3-1 所示。首先,要 得到高饱和磁感应强度的块体非晶合金,选取的成分总是在相图的富铁区。B的 加入有利于形成非晶,具体到 Fe-Si-B 系非晶合金当含硅量在 5-15at%和含硼量在 10-20at%之间时,而且在含(Si+B)的量在 25at.%左右时,易于形成非晶。另外, 硅的加入有利于 Fe-Si-B 系非晶合金的稳定, Luborsky 等总结出 Fe-Si-B 系非晶合 金晶化温度与成分关系<sup>[1]</sup>,当铁含量减少,硅替代硼时晶化温度会提高,即非晶 合金的稳定性得以提高。Masumoto 也指出了在一定的含铁量的情况下,同样硅 替换硼将使晶化温度提高<sup>[1]</sup>。相对于一种类金属元素的存在,两种类金属的同时 加入有助于非晶合金的稳定化。增加不同半径的粒子可以提高混合熵,阻碍了原 子之间的扩散。加入 Si 和 B 将会降低 Fe-Si-B 系的 Ms。Fe 原子的玻尔磁子数非 常大, 加入类金属元素将外层电子数转移到过渡族元素 Fe 的 3d 能带中,导致了 Fe-Si-B 系的 Ms 下降。但也并非非晶系 Fe-Si-B 中的 Fe 的含量越高,则其 Ms 越 高,过高的铁含量将会导致室温下 Ms 的下降,这是由于居里温度的下降导致的 结果,而加入硅有利于提高居里温度,但由于电子的转移,这一现象导致了 Ms 不会减小太多,室温下非晶 Fe-Si-B 系获得最大饱和磁感应强度。

要获得软磁块体非晶合金,显然 Fe-B-Si 三元合金还达不到要求。日本的 Inoue 课题组在这个体系基础上,加入了元素 Nb,并以 Co 替代部分的 Fe。制成了一系 列软磁块体非晶 Fe-Co-B-Si-Nb 合金<sup>[24-26]</sup>。根据(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 配比一系

列的成分。样品总重量为 2g, x 取 0.3, 0.5, 0.7 时, 配比三个不同成分的样品。 成分的配比精确度在 0.1mg, 吸铸成直径为 2mm 的圆柱棒。

2.3 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>系非晶合金制备方法与制备工艺

#### 2.3.1 铜模真空吸铸制备块体非晶合金的基本原理

吸铸法是一种借助真空系统装置,在熔池与铜模间造成负压,将液态母合金 吸入铜模,制备块体非晶合金的方法。其工作原理如图 2-1 所示。成份均匀的母 合金在约 1×10<sup>5</sup>Pa Ar 气的保护下,使用电弧将其在铜坩埚内充分熔炼。然后使熔 池与约 1×10<sup>-3</sup>Pa 的真空腔相连,在铜模与熔池间产生很高的负压,液态母合金则 被吸入铜模。液态母合金在铜模及其外侧循环冷却水的共同作用下迅速冷却,产 生较快的冷却速率,在低于 Tg 温度以下凝固,从而形成块体非晶。为充分利用 铜模优良的传统性能和循环冷却水的作用,将铜模与冷却水套采用螺纹联接,使 两者充分接触,同时也增大了铜模与冷却水套的接触面积,因而能够提高母合金 的冷却速度,更有利于获得块体非晶合金。图 2-2 为铜模真空吸铸制备块体非晶 合金设备实物图。



图 2-1 铜模真空吸铸制备块体非晶合金的原理简图

Fig 2-1 Schematic diagram of copper mold vacuum suction cast preparing bulk amorphous alloy 母合金采用钨电极氩弧熔炼, 氩气不仅作为引弧气和热源, 还可以作为保护 气体,能有效地保护母合金,以防氧化。氩弧一旦引燃,就能产生稳定的电弧, 在各种保护气中, 氩弧的稳定性最好, 一般电弧电压仅为 8-15V, 同时电极不熔 化, 容易保持电弧长度的恒定性。

吸铸法制备块体非晶,设备简单,生产效率高,对实验研究块体非晶尤为有 效。



图 2-2 铜模真空吸铸制备块体非晶合金设备实物图 Fig 2-2 Equipment drawing of copper mold vacuum suction cast

### 2.3.2 铜模真空吸铸制备块体非晶合金的工艺过程

利用铜模真空吸铸法制备块体非晶合金的工艺大概可分为三个过程: 配制名 义成分合金、预熔母合金、块体非晶合金的形成。其中配制合金成分的关键确保 所配合金成分的原子配比,为此必须使所配合金中的金属元素最好精确到 0.1mg。 在预熔母合金之前,先多次熔炼高真空室内的钛锭,利用金属纯钛对活性气体的 化学清除作用生成稳定的钛化物,以纯化真空室中的气体;为了预熔合金成分的 均匀性,需把熔点相差较大的合金组元放在不同的铜坩埚内。在熔炼母合金过程 中,先把高熔点的金属预熔炼,然后把所有组元混合反复熔炼 3-5 次,以得到成 分均匀的母合金铸锭,这样可以提高均匀形核能力。取出母合金,将预熔的合金 铸锭粉碎成粒状,把所需质量的粒状合金装入真空室内的坩埚中。按预熔合金的 过程进行熔炼,但此过程需增大电流使液态母合金过热,提高其流动性,以便充 模。掌握合适的熔炼时间吸铸形成块体非晶合金。具体工艺流程见图 2-3。



图 2-3 铜模真空吸铸制备块体非晶合金工艺流程简图 Fig 2-3 Technological flow sheet of copper mold vacuum suction cast

2.3.3 实验方法

采用纯度为 99.5% 纯金属和 98.5% 的 Fe-B 合金,按照名义成分 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> (x=0.3, 0.5, 0.7)配制合金。在高纯压气保护下,采用电弧多 次、反复熔炼而制得母合金铸锭。然后用 900 号砂纸打磨母合金铸锭,以去掉铸 锭表面可能存在的少量氧化皮,用丙酮、酒精清洗表面,然后粉碎成块。再放入 铜坩埚,熔化用铜模吸铸成直径为 2mm 的圆柱棒。利用差热分析仪(DSC)和 X 射 线衍射(XRD)等方法研究其非晶结构和非晶含量。 2.3.4 X 射线的衍射(XRD)分析非晶形成能力

当 X 散射与晶体中诸原子中的电子作用时,在一定条件下会在空间各个方向 产生散射。由于原子在空间呈周期性排列,因而这些散射在某些空间叠加而产生 干涉增强,形成衍射峰。对于非晶态固体,原子在空间是无规则排列,所以无特 征衍射峰。但由于短程有序的存在,使得在低角衍射范围内仍具有择优性的衍射 极大,形成非晶态衍射包谷,从 X 射线衍射谷包的分布强度,可以得到无规则网 络结构的近邻关系和检验无规则网络的有序程度。

对三个样品进行 XRD 测试,采用的衍射仪是 Y-4QX 射线粉末衍射仪。采用 石英靶,Kα辐射,石墨单色器滤波,特征波长 λ=0.154056nm,管电压 30kV,管 电流 20mA。扫描步长 0.0600/s,衍射角(2θ)范围 20°-80°.

(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>、(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>、(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的 XRD 谱如图 2-4 所示。



图 2-4 直径 2mm 的 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 合金棒的 XRD 谱

Fig 2-4 XRD patterns of (Fe1-xCox)72B19.2Si4.8Nb4 alloy rods with a diameter of 2mm

从图 2-4 可以看出在衍射角度 2 θ 在 40° ~50° 之间时, 三个样品都有一个

漫散射峰, 漫散射峰的最高峰为 45°左右, 没有出现和晶体相对应的尖锐的衍射峰。从而可断定吸铸出来的Φ2mm 铁基合金(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>、 (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>和 (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>样品都为非晶。

#### 2.3.5 差示扫描量热仪(DSC)分析非晶形成能力

差示扫描量热分析要求试样与参比物温度不论试样吸热和放热都要处于动态 零位状态,在整个测试过程中 DSC 测定始终维持试样和参比物处于相同温度所需 要的能量差。当试样发生吸热效应时,由补偿加热器增加加热量使试样和参比物 之间仍保持相同温度;反之当试样产生放热效应时,则减少热量,使试样和参比 物之间保持相同的温度。然后将此补偿功率直接记录下来,精确地等于吸热和放 热的热量,因此可以记录热流速率对温度的关系曲线,即 DSC 曲线。它常常用于 研究非晶合金的形成能力、晶化动力学等方面的研究。



图 2-5 直径 2mm 的 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>192</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金在扫描速率为 20K/min 时的 DSC 曲线 Fig 2-5 DSC curves of (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> amorphous alloys about 2mm in diameter at heating rate of 20K/min

图 2-5 为(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>(x=0.3, 0.5, 0.7)非晶合金的 DSC 曲线,表 2-2 为(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>(x=0.3, 0.5, 0.7)非晶合金的特征温度。

Table 2-2 Characteristic temperatures of (Pe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>72</sub> B <sub>19,2</sub> St <sub>4,8</sub> ND <sub>4</sub> bulk glassy alloys										
$(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$	<i>Т<sub>g</sub></i> (К)	$T_x(K)$	<i>Т<sub>р</sub>(</i> К)	$\Delta T_{x}(\mathbf{K})$						
(Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> )72B19.2Si <sub>4.8</sub> Nb4	840.1	877.3	886.4	37.2						
(Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ) <sub>72</sub> B <sub>19.2</sub> Si <sub>4.8</sub> Nb <sub>4</sub>	829.4	880.9	896.6	51.5						
(Fe <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> )72B <sub>19.2</sub> Si <sub>4.8</sub> Nb <sub>4</sub>	840.9	891.5	898.3	50.6						

表 2-2 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的特征温度

由图 2-5 和表 2-2 可以得出, (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金,随着铁含量的减少,Tx,Tp 呈逐渐增加的趋势,说明合金的热稳定性提高。Fe/Co 从 7:3 降 到 5:5 时, $\Delta T_x$ 增加了;但 Fe/Co 从 5:5 降到 3:7 时, $\Delta T_x$ 却减少了。说明 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的玻璃形成能力是以(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 分 界的。x=0.5 时,合金具有最强的玻璃形成能力和最宽的过冷液相区;x=0.7 时,合金的玻璃形成能力次之;而 x=0.3 时,合金的玻璃形成能力最小。

#### 2.4 本章小结

利用铜模真空吸铸法可以获得Φ2mm 的(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>、
 (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>和(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块体非晶合金。

2. (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金中, x=0.5 时, 合金具有最强的玻璃形成能力。x=0.7 时, 合金的玻璃形成能力次之。而 x=0.3 时, 合金的玻璃形成能力最小。

# 第三章 $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19,2}Si_{4.8}Nb_4$ 系非晶合金的晶化行为

#### 3.1 引言

目前,非晶合的金晶化已成为研究热点,其原因是:一方面,非晶合金由于 晶化使其原子长程无序排列而具有的某些性能丧失;另一方面,非晶合金可以通 过控制晶化而获得纳米晶或非晶 / 纳米晶复合材料而使其某些性能得到很大的提 高。另外,研究非晶合金的晶化行为有助于人们理解非平衡相变机制和评价合金 的玻璃形成能力及热稳定性,因而,该领域的研究具有重要的理论和实际意义。 在研究非晶合金的晶化行为时,首先要对晶化动力学参数进行定量分析,因为这 些参数可以获得关于晶化过程中形核与核长大的方式,以及晶化过程与退火温度、 加热速度的关系等方面的许多重要信息。晶化激活能可以表征非晶的热稳定性, 因而也是人们最关心的晶化动力学参数,其数值是通过差热分析(DTA)或差示扫 描量热(DSC)实验所获得热分析曲线(TAC)计算出来的。DTA 或 DSC 实验可以在 等温和非等温这两种模式下进行。由于非等温热分析快速简便,而严格意义上的 等温实验很难实现(尤其是反应开始时),另外,实际生产中晶化热处理大多是在 非等温条件下进行的,因此,非等温晶化动力学参数更受人们关注。基于传统速 率方程的计算 E 值的方法有很多, 目前, 公认的比较可靠的方法是多重扫描速率 法<sup>[28,29]</sup>。其实质是利用不同加热速率下所测得的多条 TAC 来进行动力学分析。下 面介绍几种常见的具体公式:

(1) Kissinger 法

Kissinger 法是用 Kissinger 方程来描述非晶晶化过程<sup>[28]</sup>, Kissinger 方程由(3.1) 给出。

$$\ln(\beta_i/T_{pi}^2) = \ln A_k R/E_k - (E_k/R)^* (1/T_{pi}), i = 1, 2, \dots$$
(3.1)

其中 βi 为 DSC 加热速率; Tpi 为特征温度 (Tg 或 Tpi); Aκ 是频率因子, Aκ 可以看作是原子碰撞频率和位形因子的乘积; R 为普适气体常量 8.31。

可以由 ln(βi/Tpi<sup>2</sup>)对 1/Tpi 作图,根据直线线性拟合求出斜率,就得到表观激 活能 E<sub>k</sub>,由斜率和截距可得到频率因子 Aκ。

(2) Ozawa 法

Ozawa 法用式(3.2) 描述非晶晶化过程<sup>[28]</sup>:

 $\lg \beta = \lg [AE/RG(\alpha)] - 2.315 - 0.4567 E/RT$ (3.2)

其中, β为 DSC 的加热速率, A为常数, R为普适气体常量。由于不同 βi 下 各 DSC 曲线峰值温度 Tpi 处各 α 值近似相等, G(α)为近似常数, 因此可用 lgβ-1/T 成线性关系来确定 E 值。

(3) Madhusudanan-Krishnan-Ninan (MKN)法

MKN 法是通过对众多实验数据分析总结的经验公式<sup>[28]</sup>,如式(3.3)所示: ln(*B*/*T*<sup>1,921503</sup>) = [ln(*AE*/*G*(α)*R*+3.772050-1.921503 ln *E*]-0.120394(*E*/*T*) (3.3)

其中, β为DSC的加热速率, A为常数, R为普适气体常量。由于不同 βi 下 各 DSC 曲线峰值温度 Tpi 处各 α 值近似相等, G(α)为近似常数, 因此可用 ln(β/T<sup>1.921503</sup>)-1/T 成线性关系来确定 E 值。

### 3.2 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 系非晶合金的晶化动力学过程

经过 XRD 衍射表明三个样品都是非晶,以下对(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>、 (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>、 (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>样品都分别以 10K/min、 20K/min、30K/min、50K/min的升温速度对其进行 DSC 分析。

3.2.1 (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 块体非晶 DSC 分析

直径 2mm 的(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块体非晶在不同升温速率下的 DSC 曲线 如图 3-1 所示。



图 3-1 (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块体非晶合金在 10、20、30、50K/min 不同加热速率下的 DSC 曲线

Fig 3-1 DSC thermogram of (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloys at heating rate of 10, 20, 30 and 50K/min respectively

从图 3-1 的 4 条 DSC 曲线可得四组关于升温速率的数组,列成表 3-1 如下:

表 3-1 块体非晶(Fe0.3Co0.7)72B19.2Si4.8Nb4的特征温度

Table 3-1 The characteristiic temperatures of (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous

alloy

升温速率	<i>T<sub>g</sub></i> (K)	$T_x(K)$	$T_{p(\mathbf{K})}$	$\Delta T_{x}(\mathbf{K})$
(K/min)	-			
10	824.9	876.0	884.4	51.2
20	841.0	891.5	898.4	50.6
30	851.8	893.3	901.4	41.5
50	853.1	901.9	911.5	48.9

一定加热速率下的玻璃转变温度 Tg, 晶化起始温度 Tx, 晶化峰值温度 Tp 和 过冷液相区的宽度△Tx 可以作为非晶合金形成能力和热稳定性的指标。从表 3-1 可以看出,随着加热速率的增大, Tg, Tx, Tp 都相应的向高温区移动, 其过冷 液相区也逐渐变窄并向高温区移动, 不仅其晶化行为而且其玻璃转变行为均与加 热速度有关, 这一现象说明玻璃转变和晶化均具有显著的动力学效应。

1、用 Kissinger、Ozawa 和 MKN 法求激活能

用 Kissinger、Ozawa 和 MKN 法求 Tg, Tx, Tp 与 1/T 的直线分别如图 3-2、 图 3-3 和图 3-4 所示。





Fig 3-2 Kissinger plots of  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_{pi}$  for the  $(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  bulk amorphous alloy



图3-3 块体非晶(Fe0.3Co0.7)72B19.2Si4.8Nb4 Tg, Tx,

#### T<sub>p</sub>的Ozawa直线

Fig 3-3 Ozawa plots of  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_{pi}$  for the  $(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  bulk amorphous alloy



图3-4 块体非晶(Fe0.3Co0.7)72B19.2Si4.8Nb4 Tg, Tx, Tp的MKN直线

Fig 3-4 MKN plots of Tg, Tx and Tpi for the (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy

表 3-2 用 Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法计算的(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)72B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金激活

Table 3-2 The apparent activation energy of (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy

calculated by Kis	ssinger, Ozawa	and	MKN	method
-------------------	----------------	-----	-----	--------

晶化激活能	E <sub>g</sub> (kJ/mol)	E <sub>x</sub> (kJ/mol)	E <sub>p</sub> (kJ/mol)
Kissinger 法	277.8	388.7	387.6
Ozawa 法	277.5	383.7	382.8
MKN 法	278.3	389.1	388.0

能

从上表 3-2 可以看出用 Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法算出的结果彼此非 常接近且都有 Ex>Ep>Eg 的关系。众所周知,非晶态合金晶化过程的难易程度与 晶化激活能密切相关,晶化激活能越大晶化过程就越难以进行;反之,晶化越易 发生。初始晶化温度和晶化形核有关,峰值温度和晶体长大有关。Ep 小于 Ex, 说明晶体长大比形核过程要容易; Ex 大于 Eg,说明开始晶化温度下晶化形核比 玻璃转化温度下的晶化相变难。

2、Ozawa 法求激活能与晶化百分比的关系

非晶晶化的百分比可以由下式计算:

$$\mathbf{a} = A_x / A \times 100\% \tag{3.4}$$

其中: a, A<sub>x</sub> 分别为晶化温度为T(x)时对应的晶化体积分数和已经晶化部分的面积; A为整个晶化峰的面积。

因为要计算 4 种不同加热速率下(10K/min,20K/min,30K/min,50K/min)的晶 化百分比,计算量比较庞大,且要求比较高的精确度,如温度要精确到小数点后 两位,所以用了微积分的思路来求固定温度下的激活能。具体是先确定晶化峰的 温度跨度,然后在 DSC 的文本文档中找出相应温度范围内的数据,把晶化峰图形 看成是由很多的小梯形组成,借助 Excel 对求出小梯形的面积,再对面积进行累 加后求出各自温度对应的晶化百分比。不同晶化分数与温度的对应关系如表 3-3 所示。可以看出在一定的晶化百分比下,随着升温速率的增加,所对应的温度向 高温区移动。用此数据代入 Ozawa 公式求激活能。当 a 是常数时,在不同的加热 速度下 G(a)也应是常数,所以 lg[AE/RG(a)]也为常数。于是 lgβ-1/T 应是一条直线, 其斜率为-0.4567E<sub>0</sub>/R,由此可以求出在不同晶化体积分数条件下的晶化激活 E<sub>0</sub> 如表 3-3 所示。由表 3-3 中的数据处理生成图 3-5。

表 3-3 非晶合金(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的晶化激活能与晶化反应分数的关系 Table 3-3 The activation energies of (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy as function of the crystallized volume fraction

晶化分数(%)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
升温速率		-								
10K/min	876.4	877.6	878.4	879.1	879.6	880.0	880.4	880 8	881.1	881.4
20K/min	890.6	891.5	892.1	892.5	892.9	893.3	893.6	893.8	894.1	894.3
30K/min	892.1	893.2	893.9	894.5	895.0	895.4	895.8	896.1	896.4	896.7
50K/min	901.5	902.3	902.8	903.3	903.6	904.0	904.2	904.5	904.7	905.0
激活能	401.3	409 4	414.7	418.7	422.0	424.8	427.3	429.4	431.3	433.1
kJ/mol										
目(比八新(0/)										• . · · ·
前化分数(%)										
温度(K)	12	14	16	18	20	26	30	40	50	60
升温速率										
10K/min	882.0	882.5	882.9	883.3	883.7	884.8	885.5	887.1	888.8	890.7
20K/min	894.7	895.1	895.4	895.7	896.0	896.9	897.4	898.6	899.9	901.4
30K/min	897.2	897.7	898.1	898.5	898.9	900.1	900.8	902.8	904.9	907.3
50K/min	905.4	905.8	906.1	906.5	906.8	907.6	908.2	909.5	910.9	912.3
激活能 kJ/mol	436.1	438.8	441.2	443.4	445.4	450.6	453.4	459.1	463.4	466.8
		_								
晶化分数(%)										
編度(K)	70	74	75	76	77	78	80	85	90	95
升温速率										
10K/min	892.9	894.0	894.2	894.5	894.8	895.1	895.8	897.8	900.4	904.3
20K/min	903.1	903.9	904.1	904.3	904.5	904.8	905.2	906.6	908.3	<b>910.7</b>
30K/min	910.2	911.6	912.0	912.4	912.8	913.2	914.0	916.5	919.7	924.4
50K/min	913.8	914.4	914.6	914.8	914.9	915.1	915.4	916.3	917.3	918.3
激活能 kJ/mol	469.4	470.1	470.2	470.3	470.3	470.3	470.1	467.5	457.7	420.6
		•								
晶化分数(%)			<u> </u>							
泪 ref (V)	96	97	98	99						
升温速率						_				
10K/min	905.5	906.8	908.5	910.7						
20K/min	911.4	912.1	913.0	914.2						
30K/min	925.7	927.2	929.1	931. <b>8</b>						
50K/min	918.5	918.7	918.7	919.2						
激活能 kJ/mol	404.2	381.0	343.7	293.6						



图 3-5 Ozawa 法得的(Fe0.3Co0.7)72B19.2Si4.8Nb4 非晶合金晶化百分比与激活能的关

系

Fig 3-5 The relationship among crystallized volume fraction and activation energies of  $(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  bulk amorphous alloy calculated by Ozawa equation

由图 3-5 和表 3-3 可以看出,当开始晶化时,例如 a=1% 时,晶化激活能为 401.3 kJ/mol,随着晶化百分比的增加,晶化激活能急速增加且增加的趋势越来越 小;当晶化百分比在 20%-77%中间的一段连线几乎为直线,说明晶化激活能几乎 是以不变的速率在增加,越来越难晶化;当晶化百分比为 77%时,晶化激活能达 到最大值 470.3 kJ/mol,说明当晶化量为总量的 77%时,最难晶化;随后晶化百 分比继续增加,但晶化激活能反而逐渐减少,当晶化百分比超过 90%时激活能下 降的速度加快,说明此时的晶化过程变得更容易,例如 a=99%时,晶化能为 293.6kJ/mol。

3、加热速率对非晶合金的 Tg, Tx, Tp 的影响

由图 3-1 和表 3-1 可以看出加热速率影响非晶的 Tg, Tx, Tp, 研究影响的程 度可以通过以 T-lnβ 关系来作图,接着用最小二乘法拟合直线如下图 3-6。



图 3-6 非晶合金(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的 Tg, Tx, Tp 与 In $\beta$  的关系 Fig 3-6 Plots of Tg, Tx, Tp vs In $\beta$  for (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy

从图 3-6 可以看出, (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的 Tg, Tx, Tp 均随着 加热速率 β 的增加而增加, 且 Tg,Tx,Tp 与 ln(β)成线性关系。用最小二乘法拟合 直线方程, 可将 Tg,Tx,Tp 与 ln(β)的关系表示为:

$$T = A \ln(\beta) + B \tag{3.5}$$

式中, A 和 B 分别为常数。

由 Tg,Tx,Tp 与 ln(β)的关系先求斜率 A,再求截距 B 的值,列成表 3-4 如下: 表 3-4 (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>非晶合金的方程式 (3.5)的常数值

Table 3-4 The constant of the (3.5) equation for (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk

amorphous alloy										
T T <sub>g</sub> T <sub>x</sub> T <sub>p</sub>										
A	42.5	35.8	37.5							
В	784.4	841.6	847.4							

从图 3-6 和表 3-4 可以看出非晶合金晶化对加热速率的依赖小于玻璃转变对加 热速率的依赖,即晶化的动力学效应没有玻璃转变的动力学效应明显。这与前面 的结论:玻璃转变的激活能 Eg 小于晶化激活能 Ex, Ep 是一致的。

## 3.2.2 (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 块体非晶 DSC 分析

直径 2mm 的(Fe<sub>05</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 块体非晶在不同升温速率下的的 DSC 曲 线如图 3-7 所示。



图 3-7 (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块体非晶合金在 10、20、30、50K/min 不同加热速率下的 DSC 曲线

Fig 3-7 DSC thermogram of (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloys at different

#### heating rate

从图 3-7 的 4 条 DSC 曲线可得 4 组关于升温速率的数组,列成表 3-5。可以 看出,随着加热速率的增大,Tg,Tx,Tp 都相应的向高温区移动,其过冷液相 区也逐渐变宽并向高温区移动,不仅其晶化行为而且其玻璃转变行为均与加热速 度有关,这一现象说明玻璃转变和晶化均具有显著的动力学效应。

表 3-5 块体非晶(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的特征温度 Table 3-5 The characteristiic temperatures of (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy

升温速率	<i>T<sub>g</sub></i> (K)	$T_x(\mathbf{K})$	<i>Т<sub>р</sub></i> (К)	$\Delta T_{\mathbf{x}}(\mathbf{K})$
(K/min)				
10	819.8	871.3	882.0	51.5
20	829.4	880.9	896.6	51.5
30	837.1	889.3	901.8	52.2
50	845.3	893.9	908.9	48.6

1、Kissinger、Ozawa 和 MKN 法求激活能

Kissinger、Ozawa 和 MKN 法的 Tg, Tx, Tp 与 1/T 的直线如图 3-8、图 3-9 和图 3-10 所示。



Fig 3-8 Kissinger plot of  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_{pi}$  for the (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy

Fig 3-9 Ozawa plot of  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_{pi}$  for the (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy



图3-10 块体非晶(Fe0.5C00.5)72B19.2Si4.8Nb4 Tg, Tx, Tp的MKN直线

Fig 3-10 MKN plots of  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_{pi}$  for the  $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  bulk amorphous alloy 37

由这三条拟合曲线的斜率可求得非晶合金(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 的激活能如表 3-6 所示。

表 3-6 (Fe0.5Co0.5)72B19.2Si4.8Nb4 非晶合金的各类激活能

Table 3-6 The apparent activation energy of (Fe0.5Co0.5)72B19.2Si4.8Nb4 bulk amorphous alloy

晶化激活能	E <sub>g</sub> (kJ/mol)	E <sub>x</sub> (kJ/mol)	E <sub>p</sub> (kJ/mol)
Kissinger 法	345.2	423.3	377.8
Ozawa 法	341.4	416.5	373.4
MKN 法	345.6	423.7	378.2

calculated by Kissinger, Ozawa and MKN method

从上表 3-6 可以看出用 Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法算出的结果彼此非 常接近且都有 Ex>Ep>Eg 的关系, Ep 小于 Ex,说明晶体长大比形核过程要容易; Ex 大于 Eg,说明开始晶化温度下晶化形核比玻璃转化温度下的晶化相变难。

2、Ozawa 法求激活能与晶化百分比的关系

不同晶化分数与温度的对应关系如表 3-7 所示。可以看出在一定的晶化百分比下,随着升温速率的增加,所对应的温度向高温区移动。用此数据代入 Ozawa 公式求激活能。当 a 是常数时,在不同的加热速度下 G(a)也应是常数,所以 lg[AE/RG(a)]也为常数。于是 lgβ-1/T 应是一条直线,其斜率为-0.4567E<sub>0</sub>/R,由此可以求出在不同晶化体积分数条件下的晶化激活 E<sub>0</sub>如表 3-7 所示。由表 3-7 中的数据处理生成图 3-11.

表 3-7 非晶合金(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的晶化激活能与晶化反应分数及的关系 Table 3-7 The activation energy of (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy as a function of crystallized volume fraction

晶化分数(%) 温度(K) 升温速率	1	2	3	4	5	7	8	9	10
10K/min	870.9	872.1	873.0	873.6	874.1	875.0	875.4	875.6	876.0
20K/min	880.8	882.2	883.2	883. <del>9</del>	884.5	885.5	885.9	886.3	886.6
30K/min	888.2	889.5	890.3	891.0	891.5	892.4	892.8	893.1	893.4
50K/min	897.4	898.7	899.5	900.2	900.8	901.6	902.0	902.3	902.6
激活能 kJ/mol	373.0	373.2	376.0	375.2	374.7	377.1	377.5	376.7	378.3
晶化分数(%)									
温度(下) 升温速率	12	14	16	18	19	23	30	40	50
10K/min	876.5	877.0	877.4	877.8	878.1	878.8	879.9	881.5	883.2
20K/min	887.2	887.8	888.4	888.9	889.1	890.0	891.7	893.8	896.1
30K/min	894.0	894.5	895.0	895.5	895.7	896.5	897.9	<b>89</b> 9.9	902.1
50K/min	903.2	903.6	904.1	904.6	904.9	905.8	907.5	909.7	912.3
激活能 kJ/mol	377.4	379.4	378.8	377.8	378.1	376.4	370.5	364.5	355.5
	·····.						<del>.</del>		
晶化分数(%) 温度(K) 升温速率	60	70	75	80	85	90	95	96	99
10K/min	884.8	886.9	888.1	889.6	891.2	893.5	896.6	897.5	901.6
20K/min	898.8	902.0	904.0	906.3	909.1	912.7	918.1	919.5	926.1
30K/min	904.5	907.3	909.0	910. <b>8</b>	913.0	915.7	919.4	920.4	924.7
50K/min	915.1	918.4	920.4	922.6	925.0	928.4	932.7	933.9	938.9
激活能 kJ/mol	343.5	332.7	325.5	319.8	312.6	303.7	292.2	289.5	278.3



图 3-11 Ozawa 法得的(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金激活能与晶化百分比关系 Fig. 3-11 The relationship among crystallized volume fraction and activation energies of (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy calculated by Ozawa equation

由图 3-11 和表 3-7 可以看出,当开始晶化时,例如 a=1% 时,晶化激活能为 373.0 kJ/mol。随着晶化百分比的增加,晶化激活能也缓慢增加且增加的趋势越来 越小;当晶化百分比为 14%时,晶化激活能达到最大值 379.4 kJ/mol,说明当晶 化量为总量的 14%时,最难晶化;随后晶化百分比继续增加,但晶化激活能反而 逐渐减少,从图 3-11 中可以看出晶化百分比在 20%-85%中间的一段连线几乎为 直线,说明晶化激活能几乎是以不变的速率在减少,越来越容易晶化;当晶化百 分比超过 90%时激活能下降的速度加快,说明此时的晶化过程变得更容易,例如 a=99%时,晶化能为 278.3 kJ/mol。

3、加热速率对非晶合金的 Tg, Tx, Tp 的影响

由图 3-7 和表 3-5 可以看出加热速率影响非晶的 Tg, Tx, Tp, 研究影响的程 度可以通过以 T-lnβ 关系来作图,接着用最小二乘法拟合直线如下图 3-12。



图 3-12 非晶合金(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的 Tg, Tx, Tp 与 ln $\beta$  的关系 Fig 3-12 Plots of T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub>, T<sub>p</sub> vs ln $\beta$  for (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy

从图 3-12 可以看出, (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的 Tg, Tx, Tp 均 随着加热速率 β 的增加而增加, 且 Tg,Tx,Tp 与 ln(β)成线性关系。根据公式(3.5), 由 Tg,Tx,Tp 与 ln(β)的关系先求斜率 A, 再求截距 B 的值,列成表 3-8 如下:

表 3-8 (Fe0.5Co0.5)72B19.2Si4.8Nb4 非晶合金的方程式(3.5)的常数值

```
Table 4-8 The constant of the (3.5) equation for (Fe_{0.5}Co_{0.5})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4 bulk
```

amorphous alloy					
T	Tg	T <sub>x</sub>	Tp		
Α	36.8	33.5	38.3		
В	782.5	838.1	844.8		

从图 3-12 和表 3-8 可以看出非晶合金晶化对加热速率的依赖小于玻璃转变对 加热速率的依赖,即晶化的动力学效应没有玻璃转变的动力学效应明显。这与前 面的结论: 玻璃转变的激活能 Eg 小于晶化激活能 Ex 是一致的。

## 3.2.3 (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 块体非晶 DSC 分析

直径 2mm 的(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块体非晶在不同升温速率下的 DSC 曲线 如图 3-13 所示。



图 3-13 (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 块体非晶合金在 10、20、30、50K/min 不同 加热速率下的 DSC 曲线

Fig 3-13 DSC curves of (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy at heating rate of 10, 20, 30 and 50K/min respectively

根据图 3-13 的四条 DSC 曲线可得四组关于升温速率的数组,列成表 3-9 如下:

表 3-9	块体非晶合金(Fe0.7Co0.3)72B19.2Si4.8Nb4	的特征温度
-------	-----------------------------------	-------

Table 3-9 The characteristic temperature	s of (Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0</sub>	$(3)_{72}B_{19,2}Si_{4,8}$	Nb₄ bulk	amorphous	alloy
--	---	----------------------------	----------	-----------	-------

们归生力			· · · · · · · · · · · · · · · · ·	
<b>开温</b> 速率	$T_g(\mathbf{K})$	$T_x(\mathbf{K})$	<i>Т<sub>р</sub></i> (К)	$\Delta T_{\mathbf{x}}(\mathbf{K})$
(K/min)				
10	822.6	868.2	877.9	45.6
20	840.1	877.4	886.4	37.3
30	843.4	899.6	904.6	56.2
50	853.7	893.3	903.9	39.6

从表 3-9 可以看出,随着加热速率的增大,Tg,Tx,Tp 都相应的向高温区移动,其过冷液相区也向高温区移动,不仅其晶化行为而且其玻璃转变行为均与加 热速度有关,这一现象说明玻璃转变和晶化均具有显著的动力学效应。

1、Kissinger、Ozawa 和 MKN 法求激活能

用 Kissinger、Ozawa 和 MKN 法的 Tg, Tx, Tp 与 1/T 的直线分别如图 3-14、 图 3-15 和图 3-16 所示。



图3-14 块体非晶(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub>,

T<sub>p</sub>的Kissinger直线



图 16 1.5 1.4 B 1.3 1.2 1.1 1.0 0.<del>9</del> 1.20 1.14 1.16 1.18 1 10 1.12 1/T(10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>)

图3-15 块体非晶(Fe0.7Co0.3)72B19.2Si4.8Nb4的Tg, Tx,

#### T<sub>p</sub>的Ozawa直线

Fig 3-15 Ozawa plot of  $T_{\rm g},\,T_{\rm x}$  and  $T_{\rm pi}$  for the

(Fe<sub>0 7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy



图3-16 块体非晶(Fe0.7Co0.3)72B19.2Si4.8Nb4 Tg, Tx, Tp的MKN直线

Fig 3-16 MKN plots of Tg, Tx and Tpi for the (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy

由这三条拟合曲线的斜率可求得非晶合金(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的激活能如表 3-10 所示。

晶化激活能	E <sub>g</sub> (kJ/mol)	E <sub>x</sub> (kJ/mol)	E <sub>p</sub> (kJ/mol)
Kissinger 法	288.6	251.8	301.4
Ozawa 法	287.7	253.4	300.7
MKN 法	289.0	252.2	301.8

表 3-10 (Fe0.7Co0.3)72B19.2Si4.8Nb4 非晶合金的激活能

Table 3-10 The apparent activation energy of  $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  bulk amorphous alloy

从上表 3-10 可以看出,用 Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法算出的结果彼 此非常接近且都有 Ex<Eg<Ep 的关系, Ep 大于 Ex,说明晶体长大比形核过程要 困难得多; Ex 小于 Eg,说明开始晶化温度下晶化形核比玻璃转化温度下的晶化 相变易。

2、Ozawa 法求激活能与晶化百分比的关系

不同晶化分数与温度的对应关系如表 3-11 所示。可以看出在一定的晶化百分 比下,随着升温速率的增加,所对应的温度向高温区移动。用此数据代入 Ozawa 公式求激活能。当 a 是常数时,在不同的加热速度下 G(a)也应是常数,所以 lg[AE/RG(a)]也为常数。于是 lgβ-1/T 应是一条直线,其斜率为-0.4567E<sub>0</sub>/R,由此 可以求出在不同晶化体积分数条件下的晶化激活 E<sub>0</sub>如表 3-11 所示。由表 3-11 中 的数据处理生成图 3-17。

#### 表 3-11 非晶合金(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 的晶化激活与晶化反应分数的关系

Table 3-11 The relationship among temperature, crystallized volume fraction and activation

晶化分数(%)										
温 (K) 升温速率	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10K/min	867.2	868.5	869.3	870.0	870.5	871.0	871.4	871.8	872.1	872.4
20K/min	877.0	878.2	879.0	879.6	880.1	880.6	881.0	881.3	881.7	882.0
30K/min	899.6	900.2	900.7	901.1	901.4	901.7	901.9	902.1	902.3	902.5
50K/min	895.4	896.0	896.4	896.8	897.1	897.4	897.7	898.0	898.2	898.4
激活能 kJ/mol	246.5	252.1	255.8	258.7	261.0	263.1	264.9	266.6	268.1	269.4
晶化分数(%)										
(K) ① 升词 法案	12	14	16	18	20	30	40	50	60	67
			<u> </u>							
10K/min	873.0	873.5	873. <del>9</del>	874.4	874.8	876.5	878.2	879.8	881.6	883.1
20K/min	882.5	883.0	883.5	883.9	884.4	886.3	888.3	890.5	893.0	895.2
30K/min	902.9	903.2	903.5	903.8	904.0	905.4	906.9	908.7	910.7	912.4
50K/min	898.9	899.3	899.7	900.1	900.4	902.2	904.0	905.9	908.2	909.9
激活能 kJ/mol	271.9	274.0	276.1	277.8	279.3	285.3	288.8	290.9	292.0	292.3
				1114						
晶化分数(%) 温度 (K) 升温速率	68	69	70	75	80	85	90	95	98	99
10K/min	883.3	883.5	883.8	885.0	886.5	888.4	890.8	894.4	898.1	900.2
20K/min	895.5	895.9	896.2	898.2	900.6	903.7	907.8	914.4	921.8	926.2
30K/min	912.7	913.0	913.3	914. <b>8</b>	916. <del>6</del>	918.9	<b>921.8</b>	926.2	930.7	933.3
50K/min	910.2	910.5	910.8	912.3	914.0	916.0	918.5	922.0	925 4	927.1
微活能 kJ/mol	292.34	292.31	292.31	292.1	291.8	290.9	288.8	281.4	265.4	252.0

energies of (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy at different heating rate



图 3-17 (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金激活能与晶化百分比的关系 Fig 3-17 The relationship among crystallized volume fraction and activation energies of (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy calculated by Ozawa equation

由图 3-17 和表 3-11 可以看出,当开始晶化时,例如 a=1% 时,晶化激活能为 246.5kJ/mol。随着晶化百分比的增加,晶化激活能急速增加,说明越来越难晶化;当晶化百分比为 68%时,晶化激活能达到最大值 292.3 kJ/mol;随后晶化百分比继续增加,但晶化激活能反而逐渐减少,当晶化百分比超过 90%时激活能下降的速度加快,说明此时的晶化过程变得更容易,例如 a=99%时,晶化能为 252.0kJ/mol。

3、加热速率对非晶合金的 Tg, Tx, Tp 的影响

由图 3-13 和表 3-9 可以看出加热速率影响非晶的 Tg, Tx, Tp, 研究影响的 程度可以通过以 T-lnβ 关系来作图,接着用最小二乘法拟合直线如下图 3-18.



图 3-18 非晶合金(Fe0.7Co0.3)72B19.2Si4.8Nb4的 Tg, Tx, Tp 与 Inβ 的关系

Fig 3-18 Plots of  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  vs ln $\beta$  for (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> bulk amorphous alloy

从图 3-18 可以看出(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的 Tg, Tx, Tp 均随着 加热速率 β 的增加而增加,同样的 Tg,Tx,Tp 与 ln(β)成线性关系。根据公式(3.5), 由 Tg,Tx,Tp 与 ln(β)的关系先求斜率 A,再求截距 B 的值,列成表 3-12 如下:

表 3-12 (Fe0.7Co0.3)72B19.2Si4.8Nb4 非晶合金的方程式(3.5)的常数值

```
Table 3-12 The constant of the (3.5) equation for (Fe_{0.7}Co_{0.3})_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4 bulk
```

amorphous alloy					
T	Tg	T <sub>x</sub>	Tp		
Α	43.1	42.1	41.5		
В	780.9	826.9	836.3		

从图 3-18 和表 3-12 可以看出非晶合金晶化对加热速率的依赖小于玻璃转变对 加热速率的依赖,即晶化的动力学效应没有玻璃转变的动力学效应明显。

## 3.3 讨论

用 Kissinger 法和 Ozawa 法求得的(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>(以下简称 1<sup>#</sup>)、 (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> (以下简称 2<sup>#</sup>)、(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>N<sub>4</sub>(以下简称 3<sup>#</sup>) 非晶合金激活能如表 3-13。

#### 表 3-13 用 Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法计算的非晶合金激活能

Table 3-13 The apparent activation energy of bulk amorphous alloy calculated by Kissinger,

激活能		Eg			E <sub>x</sub>			Ep	
KS/moi 合金	K 法	0法	MKN 法	K 法	O 法	MKN 法	K 法	<b>O</b> 法	MKN 法
1#	277.8	277.5	278.3	388.7	383.7	389.1	387.6	382.8	388.0
2#	345.2	341.4	345.6	423.3	416.5	423.7	377.8	373.4	378.2
3#	288.6	287.7	289.0	251.8	253.4	252.2	301.4	300.7	301.8

Ozawa and MKN method

从上表 3-13 可以看出用 Kissinger 法、Ozawa 和 MKN 法法算出的结果非常 接近,说明这三种方法在测定块体非晶合金激活能其结果具有一致性。Kissinger 法和 MKN 法测得的结果偏大,Ozawa 法测得的结果偏小。

可见,2<sup>#</sup>样品 Ex > 1<sup>#</sup>样品的 Ex > 3<sup>#</sup>样品的 Ex,说明 2<sup>#</sup>样品晶化温度最难 晶化,3<sup>#</sup>样品最容易。Ozawa 和 MKN 法属于热分析曲线的动力学分析的积分法, 而 Kissinger 法属于热分析曲线的动力学分析的微分法。Ozawa 法避开了反应机理 函数的选择而直接求出 E 值。与其他方法相比,它避免了因反应机理函数的假设 不同而可能带来的误差。因此往往被其他学者用来检验由他们假设反应机理函数 的方法求出的活化能值,这是 Ozawa 法的一个突出优点。

### 3.4 本章小结

(1) (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 系非晶合金的 Tg, Tx 和 Tp, 随着加热速率的 增大都相应向高温区移动。说明其玻璃转变和晶化均具有显著的动力学效应。

(2) Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法在测定块体非晶合金激活能其结果具有一致性。Kissinger 法测定 1<sup>#</sup>的 Eg、Ex、Ep 分别为 231.2 kJ/mol、388.7 kJ/mol、

387.6 kJ/mol, 测定 2<sup>#</sup>的 Eg、Ex、Ep 分别为 345.2 kJ/mol、423.3 kJ/mol、377.8 kJ/mol, 测定 3<sup>#</sup>的 Eg、Ex、Ep 分别为 277.8 kJ/mol、251.8kJ/mol、301.4 kJ/mol。用 Eg 可以 表征上述非晶合金的玻璃形成能力。

(3)3种合金的晶化激活能开始时都是随着晶化分数的增加而逐渐增加,达 到最大值后,晶化激活能随晶化分数的增加反而逐渐减少,在晶化分数超过90% 时激活能急速下降。非晶合金 1<sup>#</sup>在晶化分数为77%时,晶化激活能达最大值 470.3kJ/mol;非晶合金 2<sup>#</sup>在晶化分数为14%时,晶化激活能达最大值 379.3kJ/mol; 非晶合金 3<sup>#</sup>在晶化分数为68%时,晶化激活能达到最大值 292.3kJ/mol。

# 第四章 FeCoBSiNb 块体非晶合金的磁性能

### 4.1 磁性材料的基本特性

#### 1. 磁性材料的磁化曲线

磁性材料在外加磁场 H 作用下, 必有相应的磁化强度 M 或磁感应强度 B, 它们随磁场强度 H 的变化曲线称为磁化曲线 (M~H 或 B~H 曲线)。磁化曲线 一般来说是非线性的,具有两个特点:磁饱和现象及磁滞现象。即当磁场强度 H 足够大时,磁化强度达到一个确定的饱和值 Ms,继续增大 H, Ms 保持不变;以 及当材料的 M 值达到饱和后,外磁场 H 降低为零时, M 并不恢复为零,而是沿 Ms~Mr 曲线变化。材料的工作状态相当于 M~H 曲线或 B~H 曲线上的某一点, 该点常称为工作点。

2. 软磁材料的常用磁性能参数

饱和磁感应强度 Bs: 其大小取决于材料的成分,它所对应的物理状态是材料 内部的磁化矢量整齐排列;剩余磁感应强度 Br: 是磁滞回线上的特征参数,H回 到0时的 B值; 矫顽力 Hc: 是表示材料磁化难易程度的量,取决于材料的成分 及缺陷(杂质、应力等);磁导率μ: 是磁滞回线上任何点所对应的 B 与 H 的比 值,与器件工作状态密切相关;居里温度 Tc: 铁磁物质的磁化强度随温度升高而 下降,达到某一温度时,自发磁化消失,转变为顺磁性,该临界温度为居里温度。 它确定了磁性器件工作的上限温度;损耗 P: 包括磁滞损耗 Ph 及涡流损耗 Pe。 降低磁滞损耗 Ph 的方法是降低矫顽力 Hc;降低涡流损耗 Pe 的主要方法是提高材 料的电阻率 ρ。

Fe 基非晶合金具有高饱和磁感应强度、铁损较低、价格便宜等优点,主要应 用于配电变压器、电子变压器和传感器等。因此为满足应用的需要,要求其具有 高的饱和磁感应强度 Bs,高的磁导率 με,与尽可能低的矫顽力 Hc。

### 4.2 磁学参数测量方法

本实验在定标时选用高纯镍作为定标样品,并选取小圆球形状的测量值作为 计算机的定标值。利用比较法<sup>[30]</sup>可以很方便地测出每克磁矩 M:

$$M = \frac{m_1 P_1 M_{Ni}}{m_2 P_2 \rho}$$
(4.1)

其中 m<sub>1</sub>、P<sub>1</sub>、ρ、M<sub>Ni</sub>分别为 Ni 标准样品的质量、信号强度、密度、饱和磁 化强度, m<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>为待测样品的质量、信号强度。将 Ni 的密度与饱和磁化强度代 入上式有:

$$M = 55 * \frac{m_1 P_1}{m_2 P_2} \tag{4.2}$$

从上述两式可知,如果知道了 Ni 样的数据,并测出待测样品的质量和信号数据,就可以十分方便地求出 M。实验样品的磁性能测量是在振动样品磁强计上完成的。

## 4.3 FeCoBSiNb 系合金的磁性能

FeCoBSiNb 系合金不仅有良好的玻璃形成能力,而且同时具备较好的软磁



性能。

图 4-1 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> (X=0.3,0.5,0.7)非晶合金 B~H 磁滞回线 Fig.4-1 Hysteresis B-H curves of(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> (X=0.3,0.5,0.7) bulk glassy alloys

由图 4-1 可见该系合金的磁滞回线呈倾斜状且狭长,磁滞回线近似重合,几 乎没有剩磁,矫顽力很小,磁滞损耗小。

表 4-1 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> (X=0.3,0.5,0.7)非晶合金的磁学性能参数

Table 4-1 magnetic property parameter of  $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$  (X = 0.3,0.5,0.7) bulk glassy

anoys					
$(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{19,2}Si_{4.8}Nb_4$	Ms (emu/g)				
X=0.7	85.9				
X=0.5	106.9				
X=0.3	123.5				

表 4-1 为(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>系非晶合金的磁性能随 x 的变化情况。可见, 随着 x 的增加,即随着 Fe/Co 的减少,合金的饱和磁化强度也随之下降。当 x=0.7 时,饱和磁化强度为 85.9 emu/g;当 x=0.5 时,饱和磁化强度为 106.9 emu/g;当 x=0.3 时,饱和磁化强度为 123.5 emu/g。随着 Fe 含量的增加, (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>合金的饱和磁化强度 Ms 也逐步升高。

对于 FeCoBSiNb 非晶合金磁性能的变化,可以从合金的成分和相关性质进行 分析,合金中相关元素的原子磁距与居里温度如表 4-2 所示<sup>[31]</sup>。由于 Fe 元素的原 子磁矩比 Co 大,所以 Fe/Co 比例的变化引起非晶合金饱和磁化强度的变化,即 Fe 含量增加,饱和磁化强度升高。

表 4-2 相关元素的原子磁距与居里温度

	Fe	Со
<b>西子磁照</b> n (11 )	2 216	h.c.p 1.716
原丁 础 距 n <sub>B</sub> (μ <sub>B</sub> )	2.210	f.c.p 1.75
居里温度 Tc(K)	1043	1394

Table 4-2 Curie temperature of relative element

## 4.4 本章小结

通过对 FeCoBSiNb 系块体非晶试样进行 VSM 检测,可以得到以下几点实验结果:

 (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金 x=0.7 时 Ms=85.9emu/g, x=0.5 时 Ms =106.9emu/g, x=0.3 时 Ms=123.5emu/g;

2. (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金随着 Fe 含量的增加,非晶合金的饱和磁 化强度 Ms 也随之增大。

# 全文结论

经过对 FeCoBSiNb 体系的非晶形成能力、热稳定性和软磁性能进行研究, 得到以下主要结论:

(1) (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金中, x=0.5 时, 合金具有最强的玻璃形成能力, x=0.7 时, 合金的玻璃形成能力次之, 而 x=0.3 时, 合金的玻璃形成能力 最小。

(2)升温速率为 20K/min 时, (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的玻璃转变
温度 Tg 是 840.1 K, 晶化温度 Tx 是 877.3 K, 过冷液相区△Tx 是 37.3 K,
(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的 Tg 是 829.4 K, Tx 是 880.9K, △Tx 是 51.5 K; (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金的 Tg 是 840.9 K, Tx 是 891.5K, △Tx 是 50.6 K。

(3) ( $Fe_{1-x}Co_x$ )<sub>72</sub> $B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$  块体非晶合金的玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化温度  $T_x$ 、 晶化峰温度  $T_p$ 等均具有明显的动力学效应。

(4) Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法在测定块体非晶合金激活能其结果具有一致性。如 Kissinger 法测定(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金 x=0.7 的 Eg、Ex、Ep 分别为 231.2 kJ/mol、388.7 kJ/mol、387.6 kJ/mol,测定 x=0.5 的 Eg、Ex、Ep 分别为 345.2 kJ/mol、423.3 kJ/mol、377.8 kJ/mol,测定 x=0.3 的 Eg、Ex、Ep 分别为 277.8 kJ/mol、251.8kJ/mol、301.4 kJ/mol。

(5)(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> 非晶合金 x=0.7 时饱和磁化强度 Ms=85.9emu/g, x=0.5 时 Ms=106.9emu/g, x=0.3 时 Ms=123.5emu/g。非晶合金随着 Fe 含量的增加,非晶合金的饱和磁化强度 Ms 也随之增大。

# 论文创新点:

 利用较低纯度的原材料,制备出直径 2mm 的(Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>、 (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>和(Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的非晶合金棒,并对其进行 XRD、DSC 和磁性能测试。

采用用 Kissinger 法、Ozawa 法和 MKN 法分别计算出
 (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>、(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>和 (Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>块
 体非晶合金的晶化激活能,并对其进行对比,研究发现,三种方法计算结果比较接近。

# 参考文献

- [1] F. E. Lubhorsky. 非晶态合金[M]. 柯成, 唐与谌, 罗阳等译, 北京: 冶金工业 出版社, 1989.
- [2] M.E. McHenry, F. Johnson. The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials. Scripta Mater, 2003, 48(7): 881-887.
- [3] 张延忠.非晶 FeSiB 合金的引起磁导率减落的结构弛豫团[J]. 金属学报,1994, 21(4):32-35.
- [4] 张延忠. 金属玻璃(Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.15</sub>Cr<sub>0.05</sub>)<sub>78</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>14</sub>[J]. 物理学报, 1988, 37(4):29-33.
- [5] 张延忠. 非晶 FeNiMoB 合金的磁导率衰减动力[J]. 科学通报, 1996, 16 (3):44-48.
- [6] A.Inoue, W.Zhang, et al. Cu-based bulk glassy alloys with high tensile strength of over 2000 MPa [J]. Journal of Non-Crystalline Solids. 2002, 304 (1-3): 200-209.
- [7] A. Inoue, B.L.Shen, et al. Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys [J]. Acta.Materialia, 2004, 52(6):1631-1637.
- [8] 张世远, 路权, 都有为,等. 磁性材料基础[M]. 北京:科学出版社, 1988.
- [9] 姜寿亭.凝聚态磁性物理,北京:科学出版社,1988.
- [10] K. Hono, K. Hiraga, et al. The microstructure evolution of a Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> nanocrystalline soft magnetic material [J]. Acta Metal. Mater, 1992, 40(9): 2137-2147.
- [11] A. Inoue, T. Zhang, et al. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good magnetic properties in FeTMB system, Appl. Phys. Lett. 1997, 71(4):464-466.I
- [12] 姜振春. Fe-Si-B 非晶合金恒导磁性能的研究[D]. 东北大学: 姜振春, 2005.
- [13] A. Inoue. Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 226-228:357-363.
- [14] M. Zakharenko, O. Brudko, et al. Thermomagnetic study of the Fe80Si6B14-based soft magnetic glasses[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 215-216:313-315.
- [15] Z. P. Lu, C.T.Liu, et al. Structural Amorphous Steels [J]. Phys.Rev.lett, 2004,

92:245503.

- [16] 陈国良,惠希东. 块体非晶合金,北京:化学工业出版社,2007。
- [17] 毛杰, 微量稀土对 FeCrMoCB 系块体非晶合金形成能力影响及力学性能的研究[D], 广东工业大学硕士学位论文, 2006, 6。
- [18] A. Inoue, B. L. Shen. New Fe-based bulk glassy alloys with high saturated magnetic flux density of 1.4-1.5T[J]. Materials Science and Engineering A, 2004,375-377:302-306.
- [19] K. Amiya, A. Urata, et al. Fe-B-Si-Nb Bulk Metallic Glasses with High Strength above 4000MPa and Distinct Plastic Elongation[J]. Materials Transactions, 2004,45(4):1214-1218.
- [20] A. Inoue, B.L. Shen. Formation and Soft Magnetic Properties of Co-Fe-Si-B-Nb Bulk Glassy Alloys[J]. Materials Transactions, 2002, 43(5): 1230-1234.
- [21] B.L. Shen, A. Inoue. 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(21):4911.
- [22] K. Amiya, A. Urata, and N. Nishiyama. Magnetic properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability[J]. Appl.Phys.Lett, 2005,97(10): 10F913.
- [23] T. Bitoh, A. Makino and A.Inoue, A.L.Greer. Large bulk soft magnetic [(Fe0.5Co0.5)0.75B0.2Si0.05]96Nb4 glassy alloy prepared by B2O3 flux melting and water quenching[J]. Appl.Phys.Lett, 2006,88(18):182510.
- [24] C. T. Chang, B. L. Shen and A. Inoue. Co-Fe-B-Si-Nb bulk glassy alloys with superhigh strength and extremely low magnetostriction[J]. Appl.Phys.Lett, 2006,88(1):011901.
- [25] B.L. Shen, C. T. Chang, et al. Superhigh strength and excellent soft-magnetic properties of [(Co1-xFex)0.75B0.2Si0.05]96Nb4 bulk glassy alloys[J]. Appl.Phys.Lett, 2006, 100(1): 013515.
- [26] X. J. Gu, A. G. Mndermott, et al. Excellent soft-ferromagnetic bulk glassy alloys with high saturation magnetization[J]. Appl. Phys.Lett. 2006, 88(13):131907-1-3.
- [27] N. Decristofaro, A. Freilich and G. Fish. Formation and magnetic properties of Fe-B-Si metallic glasses[J]. Mater. Sci., 1982, 17: 2365-2370.
- [28] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

- [29] M. J. Starink. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion method [J]. Thermochimica Acta, 2003,404(1-2):163-176.
- [30] 钱志余. 实用振动样品磁强计(VSM)的研制[J]. 实用检测技术. 1997(4): 7-10.
- [31] 孙光飞,强文江.磁功能材料,北京:化学工业出版社,2007

# 攻读硕士期间发表的论文

[1] <u>任燕萍</u>,杨元政,董振江,林龙心,陈先朝,谢致薇.块体非晶合金 (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub>的晶化动力学效应.喀什师范学院学报,2008,29(3): 31-34

# 致谢

本论文是在导师杨元政教授的悉心指导下完成的,论文凝聚着导师的心血和 劳动,他渊博的学识、严谨的治学态度和认真勤奋的精神给我留下深刻的印象。 几年来,导师对学生的严格要求和淳淳教诲将使我受益终生,对学生的平易近人 态度和无微不至的关怀又让我终生难忘。在此我首先向杨老师致以崇高的敬意和 深深的感谢。

在硕士学习期间,谢致薇教授和陈先朝副教授也给予了各方面的帮助和指导。

在论文的实验测试过程中,得到了热分析实验室的卢国辉老师,金属材料实 验室的沈达老师以及中山大学化工学院余小岚老师等人的大力帮助和热心支持, 在这三年的学习期间,也得到了董振江、陶平均、温敦古、龙红军等同课题组同 学的大力支持。

在此,我向所有指导和帮助过我的老师、同学表示衷心的感谢,并希望在今 后的工作和学习中继续得到诸位的指导和帮助。

特别感谢我的家人, 谨以此表达我的谢意和敬意!

任燕萍

#### 2009.06.01