

Y 对 Fe-Si-B 合金非晶形成能力及软磁性能的影响*

张雅楠 王有骏 孔令体 李金富†

(上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2011 年 11 月 19 日收到; 2012 年 1 月 5 日收到修改稿)

本文通过铜模吸铸法和单辊甩带法分别制备出一系列楔形试样和非晶条带试样, 系统研究了稀土金属 Y 对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金非晶形成能力及其软磁性能的影响. 结果表明, 少量 Y 取代 Fe-Si-B 非晶合金中的 Fe 可大大提高该合金的非晶形成能力并促进过冷液相区的产生. 当 Y 含量为 3 at.% 时, 合金具有最大的非晶形成能力, 其临界厚度为 313 μm , 相应的非晶过冷液相区宽度达到 65 K. 该系列非晶合金具有优良的软磁性能, 其矫顽力 (H_c) 均低于 200 A/m, Y 含量为 1 at.% 时, 饱和磁感应强度 (B_s) 达到最大值 1.67 T.

关键词: 铁基非晶, 稀土元素, 非晶形成能力, 软磁性能

PACS: 75.50.Gg, 75.50.Kj

1 引言

Fe 基非晶合金具有高饱和磁感应强度、低矫顽力、高耐蚀性和高电阻率等优点, 已逐渐代替传统的硅钢片, 成为新一代变压器铁芯材料. 目前大量使用的 Fe 基非晶合金主要是 Fe-Si-B 系列合金, 其中的类金属组元总含量约为 20%, 接近共晶成分, 但其不存在玻璃转变和过冷液相区, 只能通过提高冷却速率 ($> 10^5$ K/s) 来获得, 得到的试样基本是薄膜、薄带或粉末状的非晶合金, 这极大地限制了 Fe 基非晶合金的应用. 众所周知, 合金化可以显著提高铁基合金的非晶形成能力^[1-10], 但合金化往往以牺牲 Fe 含量为代价, 而 Fe 含量的降低通常会导致合金饱和磁感应强度的下降, 对合金的软磁性能造成不利影响^[11-14], 因而希望通过少量元素的取代即可实现非晶形成能力的显著提高, 稀土元素正是具有这种特性而备受关注. 然而大多数稀土元素都存在磁畴结构, 在形成合金时往往会导致磁性硬化和磁各向异性的产生^[12,15,16]. 但稀土 Y 本身不具有这种磁畴结构和反铁磁性^[15], 因此本文使用

稀土 Y 作为提高 Fe-Si-B 合金非晶形成能力的添加元素, 研究 Y 加入量对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金的非晶形成能力和软磁性能的影响.

2 实验方法

实验用 $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ at.%) 合金铸锭由纯 Fe(99.99 wt.%), Y(99.9 wt.%), Si(99.99 wt.%) 和中间合金 Fe_2B (99.99 wt.%) 于真空非自耗电弧炉中熔炼而成, 为确保合金成分均匀, 每个合金锭经五次反复熔炼. 熔炼好的试样, 一组于电弧炉中利用铜模吸铸成楔形试样, 另一组则用真空单辊甩带机理成宽度约 6 mm, 厚度约 35 μm 的条带. 为保证熔融态合金的流动性, 吸铸与甩带温度均为熔点以上大约 300 K.

楔形试样横向剖开, 经磨制、抛光、腐蚀 ($V_{\text{醋酸}}:V_{\text{蒸馏水}} = 4 \text{ ml}:96 \text{ ml}$) 后, 在光学显微镜 (OM) 下观察其显微组织, 并用 X 射线衍射仪 (XRD) 对楔形试样尖端部分进行物相分析, 确定非晶的临界厚度; 采用差示扫描热量仪 (DSC) 分析条带试样的热学性能, 升温速率为 10 K/min; 利用

* 国家自然科学基金 (批准号: 50831003) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB610405) 资助的课题.

† E-mail: jfli@sjtu.edu.cn

振动样品磁强计 (VSM) 测试条带试样的饱和磁感应强度 B_S , 矫顽力 H_C 和初始磁导率 μ .

3 实验结果与分析

3.1 Y 含量对非晶形成能力的影响

非晶合金由于其成分和微观结构的均匀性以及不存在晶界等特点, 比晶体结构具有更好的抗腐蚀能力, 经化学腐蚀后在光学显微镜下观察时, 其表面仍保持光亮. 图 1 为 $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x =$

0, 1, 2, 3, 4, 5 at.%) 合金楔形试样尖端部位腐蚀后的显微结构, 可以看出, 试样前半段为光亮的非晶区, 后半段颜色较暗, 为部分晶化区. 为了进一步证实楔形试样尖端光亮区域为非晶结构, 将其自本体切下后进行 XRD 物相分析. 图 2 是获得的 X 射线衍射图样, 其中皆没有尖锐的晶化峰出现, 只存在漫散射峰, 表明所分析试样均为完全非晶态结构. 因此, 由光学显微镜观察得到的非晶临界尺寸是可靠的, 其值列于表 1 中. 可以看出, 随着 Y 含量的增加, 非晶临界尺寸呈现先递增再递减的趋势, 最大值出现在 Y 含量等于 3 at.% 时, 为 313 μm .

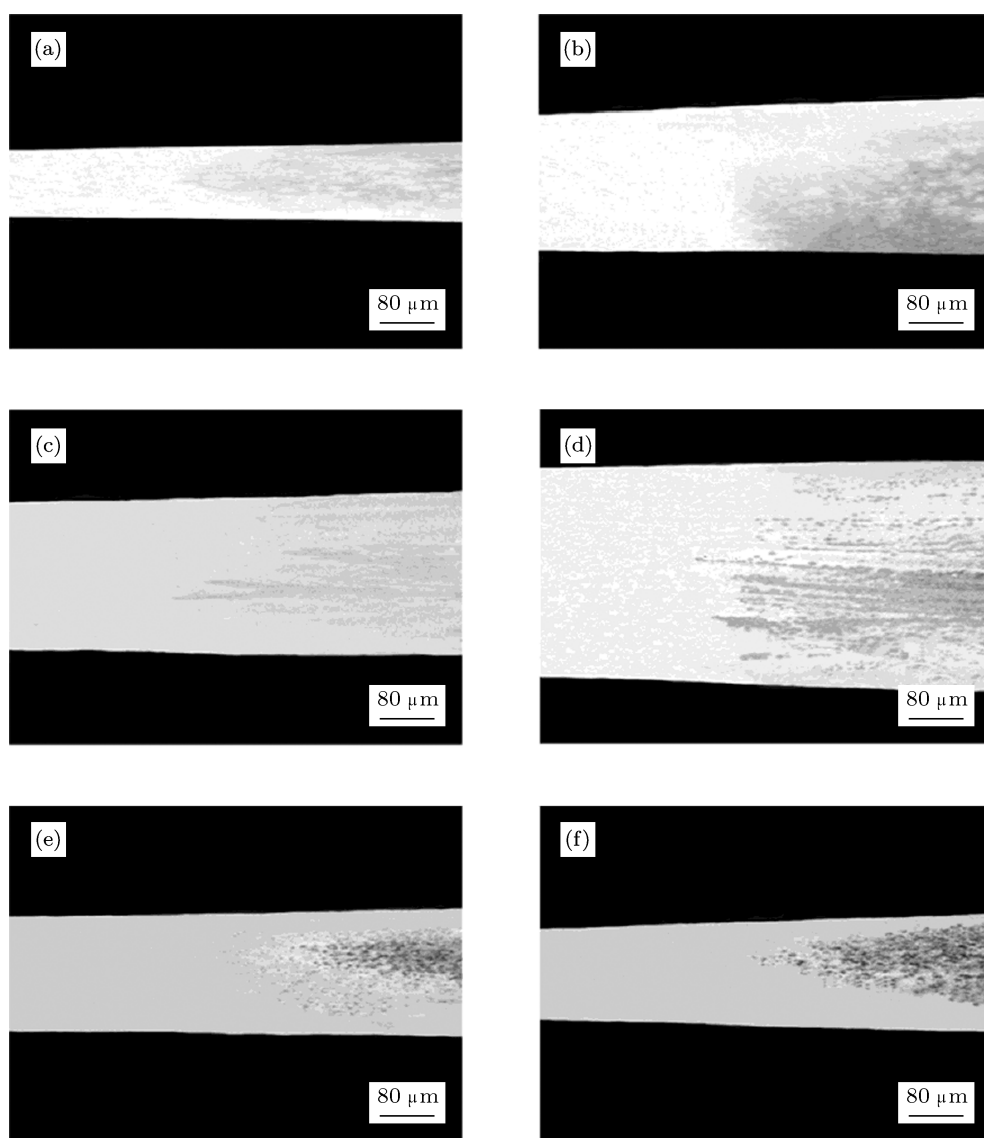


图 1 $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ at.%) 楔形试样的光学显微组织 (a) $x = 0$; (b) $x = 1$; (c) $x = 2$; (d) $x = 3$; (e) $x = 4$; (f) $x = 5$

表 1 $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ at.}\%$) 非晶合金的临界尺寸和特征温度

成分	非晶临界尺寸 / μm	T_c/K	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_c/\text{K}$
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	107	693	—	802	—
$\text{Fe}_{77}\text{Y}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$	233	664	798	838	50
$\text{Fe}_{76}\text{Y}_2\text{Si}_9\text{B}_{13}$	250	633	809	860	51
$\text{Fe}_{75}\text{Y}_3\text{Si}_9\text{B}_{13}$	313	605	815	880	65
$\text{Fe}_{74}\text{Y}_4\text{Si}_9\text{B}_{13}$	192	591	883	902	19
$\text{Fe}_{73}\text{Y}_5\text{Si}_9\text{B}_{13}$	171	568	—	924	—

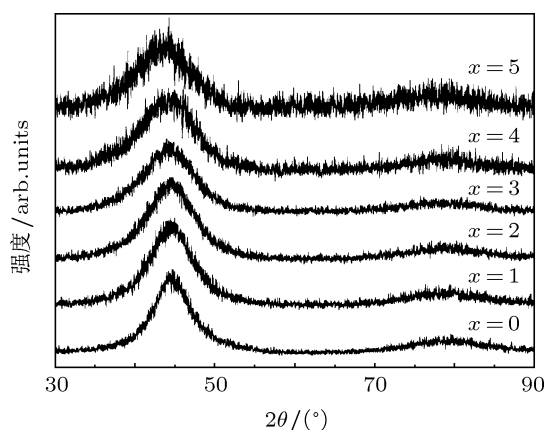


图 2 $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ at.}\%$) 楔形试样尖端部位的 XRD 图谱

对厚度约为 $35 \mu\text{m}$ 的 $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ at.}\%$) 非晶合金条带进行等速加热 DSC 分析, 结果如图 3 所示, 玻璃转变温度 T_g 和晶化开始温度 T_x 标于其中. 可以看出, 三元合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 没有明显的玻璃转变点. 当 1—4 at.% 的 Fe 被 Y 所取代时, 合金存在明显的玻璃转变现象, 且当 $x = 3$ 时, 合金具有最大的过冷液相区宽度, 即 $\Delta T_x = 65 \text{ K}$. 随后, 随着置换量的增加, 过冷液相区变窄, 当 $x = 5$ 时, 玻璃转变现象消失. 表 1 还列出该系列合金的居里温度 T_c 和晶化开始温度 T_x , 随着 Y 含量的增加, T_c 和 T_x 分别呈单调递减和递增的趋势. 对比三元合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, 适量 Y 的加入可以增强合金的热稳定性, 但当 Y 含量超过 3 at.% 时, 其 ΔT_x 显著减小, 表明合金的热稳定性急剧下降, 这一趋势与光学显微镜下观察到的合金非晶形成能力随 Y 含量的变化趋势一致.

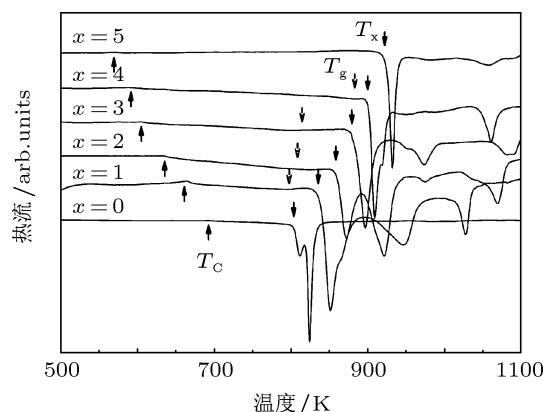


图 3 $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ at.}\%$) 非晶条带在 10 K/min 升温速率下的 DSC 曲线 (箭头分别标示居里温度 T_c 、玻璃转变温度 T_g 和晶化开始温度 T_x)

稀土金属 Y 部分取代 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金中的 Fe 使合金的非晶形成能力以及热稳定性发生变化, 其原因主要可以归结为以下两点. 首先, Y 与 O 之间具有很强的亲和力, 少量 Y 的加入能净化合金熔体, 抑制非均匀形核 (形成的 Y 的氧化物触发形核的能力相对较小), 这势必提高过冷液体的稳定性和非晶形成能力^[17]. 其次, 从原子尺寸差和混合焓的角度看, Y 的加入也有利于提高非晶形成能力. 在 Fe-Si-B-Y 合金系中, 各组元的原子半径分别为 $r_Y = 0.182 \text{ nm}$, $r_{\text{Fe}} = 0.124 \text{ nm}$, $r_{\text{Si}} = 0.117 \text{ nm}$, $r_{\text{B}} = 0.090 \text{ nm}$ ^[18], Y 与 Fe, Si, B 的原子半径差分别为 47%, 56%, 102%, Y 的加入增加了元素半径分布的均匀性和合理化, 同时固溶在晶格中的大原子能降低单一初始晶化相的稳定性^[19]; 此外, Y-Fe, Y-Si, Y-B 的混合焓分别为 -1 kJ/mol , -73 kJ/mol ,

-50 kJ/mol^[18], 表明 Y 与其他组元间存在强的作用力, Y 的加入增强了过冷液体的拓扑化学短程有序和随机堆积密度, 降低了熔体中原子的扩散能力, 使得初始晶化相的析出和生长得以抑制, 非晶相的稳定性加强. 当 Y 取代量超过 3 at.% 时, 合金的过冷液相区宽度和非晶临界尺寸随 Y 的增加而减小, 可能是由于 Y 含量过高时, 急冷过程中形成新的中程有序结构, 对其非晶形成能力及热稳定性产生不利影响. 针对其他铁基非晶的研究表明^[20], 多元合金系中, Y 对 Fe 的取代量一般在 1.5—2 at.% 之间, 加入量过多 (大于 4 at.%) 将导致新相如 Fe₁₇Y₂ 析出, 恶化其非晶形成能力.

3.2 Y 含量对软磁性能的影响

图 4 是 Fe_{78-x}Y_xSi₉B₁₃ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 at.%) 非晶合金条带的磁滞回线. 材料的磁感应强度在低磁场下随磁场强度的增加急剧上升而后逐渐达到饱和, 呈现出典型的软磁性能. 表 2 给出了条带的饱和磁感应强度 B_s , 矫顽力 H_c 和初始磁导率 μ . 可以看出, 其 B_s 在 1.31—1.67 T 之间, H_c 均低于 200 A/m, μ 在 2500—8000 之间. 非晶条带在 Y 含量为 1 at.% 时, B_s 和 μ 均高于三元合金 Fe₇₈Si₉B₁₃, 具有最大值, 分别为 1.67 T 和 7121, 其后随着 Y 含量的增加, B_s 和 μ 逐渐减小.

Fe 基合金具有磁性主要是由 Fe 未填满的 3d 电子层决定的. 当相邻原子相互靠近到某一适当距离时, 其内 d 层电子云在较大空间内形成重叠区,

产生的交换能使相邻未被抵消的原子磁矩同向排列, 从而形成磁畴^[21], 因此, 一般来讲, 随着 Fe 含量的减少, B_s 呈现降低的趋势. 然而, 1 at.% 的 Y 取代 Fe 时, 合金的 B_s 高于三元合金 Fe₇₈Si₉B₁₃, 可能是由于稀土金属 Y 存在未填满的 4d 电子层, Y 的加入影响 Fe 核外电子云的交换作用. 另外, 原子半径较大的 Y 取代 Fe 导致 Fe 的平均原子距离改变而引起电子云重叠区的变化, 使未被抵消的内层磁矩增大, B_s 因此增大. 当 Y 含量超过 1 at.% 时, Fe 含量降低以及由 Y 加入引起 Fe 原子间距加大导致 d 层电子云之间的相互作用减弱, 使得未被抵消的内层磁矩减小, B_s 降低. 由于 H_c 对非晶合金制备条件以及条带质量要求比较苛刻, 在 H_c 比较低时, 工艺上的不可控因素会导致其在较大范围内存在波动, 但总体来说, 该系列非晶合金都具有 200 A/m 以下的矫顽力, 表现出优良的软磁性能.

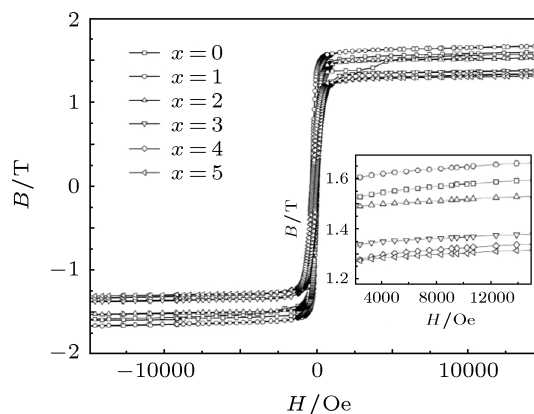


图 4 Fe_{78-x}Y_xSi₉B₁₃ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 at.%) 非晶条带的 B-H 曲线

表 2 Fe_{78-x}Y_xSi₉B₁₃ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 at.%) 非晶合金的磁性能参数

成分	饱和磁感应强度 B_s /T	矫顽力 H_c /(A/m)	初始磁导率 μ
Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	1.60	175	4329
Fe ₇₇ Y ₁ Si ₉ B ₁₃	1.67	75	7121
Fe ₇₆ Y ₂ Si ₉ B ₁₃	1.53	164	5460
Fe ₇₅ Y ₃ Si ₉ B ₁₃	1.38	167	3854
Fe ₇₄ Y ₄ Si ₉ B ₁₃	1.34	68	2981
Fe ₇₃ Y ₅ Si ₉ B ₁₃	1.31	79	2610

4 结论

1. 适量 Y 取代 Fe 可显著提高合金 Fe-Si-B 的非晶形成能力, $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ at.%) 合金的非晶临界厚度和过冷液相区宽度在 Y 含量小于 3 at.% 之前随 Y 含量的增加而增大, $x = 3$ 时具有最大值, 分别为 $313 \mu\text{m}$ 和 65 K ; 其后随着 Y 含量的进一步增加, 二者均呈下降的趋势. 居里温度和晶化开始温度随 Y 含量的

增加分别呈现单调递减和递增的趋势.

2. 少量 Y 取代 Fe 后, 合金 $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ at.%) 仍表现出较好的软磁特性, 高于 1.3 T 的饱和磁感应强度和低于 200 A/m 的矫顽力. 1 at.% 的 Y 取代 Fe 可提高非晶合金的饱和磁感应强度和初始磁导率, 使其分别达 1.67 T 和 7121. 其后随 Y 含量的继续增加, 二者均逐渐降低.

-
- [1] Duwez P, Lin S C H 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 4096
- [2] Chen J C, Shen B Y, Zhan W S, Zhao J G 1986 *Acta Phys. Sin.* **35** 979 (in Chinese) [陈金昌, 沈保根, 詹文山, 赵见高 1986 物理学报 **35** 979]
- [3] Che G C, Shen B G, Zhao J G, Zhan W S, Liang J K 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 483 (in Chinese) [车广灿, 沈保根, 赵见高, 詹文山, 梁敬魁 1987 物理学报 **36** 483]
- [4] Shen B L, Koshiba H, Mizushima T, Inoue A 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 873
- [5] Rong C B, Zhao Y H, Xu M, Zhao H H, Cheng L Z, He K Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2235 (in Chinese) [荣传兵, 赵玉华, 徐民, 赵恒和, 程力智, 何开元 2001 物理学报 **50** 2235]
- [6] Pang S, Zhang T, Asami K, Inoue A 2001 *Mater. Trans.* **42** 376
- [7] Rong C B, Zhao Y H, Cheng L Z, Xu M, He K Y, Zhao H H 2002 *Phys. Rev.* **11** 77
- [8] Inoue A, Shen B L 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** 302
- [9] Inoue A, Shen B L, Chang C T 2006 *Intermetallics* **14** 936
- [10] Makino A, Kubota T, Makabe M, Chang C T, Inoue A 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **148** 166
- [11] Ma H J, Zhang J T, Li G H, Zhang W X, Wang W M 2010 *J. Alloys Comp.* **501** 227
- [12] Lin S L, Chen S F, Chen J K, Lin Y L 2010 *Intermetallics* **18** 1826
- [13] Yapp R, Watts B E, Leccabue F 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216** 300
- [14] Jung H Y, Yi S 2010 *Intermetallics* **18** 1936
- [15] Lin C Y, Tien H Y, Chin T S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 162501
- [16] Betancourt I, Baez S 2009 *J. Non-Cryst. Solids* **355** 1202
- [17] Lu Z P, Liu C T, Porter W D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2581
- [18] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans. JIM* **46** 2817
- [19] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, Porter W D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245503
- [20] Inoue A, Shinohara Y, Gook J S 1995 *Mater. Trans. JIM* **36** 1427
- [21] Tian S 2008 *Physical Properties of Materials* (Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press) p258 (in Chinese) [田蔚 材料物理性能 (北京: 北京航空航天大学出版社) 第 258 页]

Influence of Y addition on the glass forming ability and soft magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy*

Zhang Ya-Nan Wang You-Jun Kong Ling-Ti Li Jin-Fu[†]

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(Received 19 November 2011; revised manuscript received 5 January 2012)

Abstract

Addition of rare earth elements can significantly improve the glass forming ability of Fe-based alloys. But the magnetic domain that most of the rare earths possess themselves always worsens soft magnetic properties of the alloys. By contrast, the rare earth element Y does not have this kind of magnetic domain itself, and is an ideal candidate to add to the Fe-based amorphous alloys as soft magnetic materials. In order to systematically study the effect of partial substitution of Fe in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy with rare earth element Y on glass forming ability and soft magnetic properties, a series of wedge-shaped specimens and amorphous ribbons are prepared by copper mold suction casting and melt spinning respectively. It is found that the replacement of Fe by minor Y enhances the glass forming ability of the alloy. When 3 at.% Fe is replaced, the critical thickness and supercooled liquid region of the amorphous alloy reach their maximum values, 313 μm and 65 K, respectively. The amorphous alloys have excellent soft magnetic properties: coercive force (H_c) all below 200 A/m and saturation magnetic induction (B_s) all above 1.30 T. Specially, B_s reaches a maximal value, 1.67 T, when 1 at.% Fe is substituted.

Keywords: Fe-based metallic glass, rare earth element, glass forming ability, soft magnetic property

PACS: 75.50.Gg, 75.50.Kj

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50831003), and the National Basic Research Project of China (Grant No. 2011CB610405).

[†] E-mail: jfli@sjtu.edu.cn