

[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]₉₆Nb₄ (x=0~1)块体合金的 非晶形成能力和磁性能

魏 珊, 徐 晖, 侯雪玲

(上海大学 微结构重点实验室, 上海 200072)

摘要: 采用铜模吸铸法制备[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]₉₆Nb₄(x=0~1, 摩尔分数)块体合金, 利用X射线衍射(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)和振动样品磁强计(VSM)研究合金的非晶形成能力(GFA)和磁性能。结果表明: 该体系合金均具有较好的非晶形成能力, 可制备出直径为2 mm的完全非晶合金, 随着Dy含量(x)的增加, 合金的非晶形成能力逐渐增强。当x=1时, 可制得直径为3 mm的完全非晶合金; 饱和磁化强度(M_s)由x=0时的 $M_s=97.59$ A·m²/kg逐渐降低到x=1时的 $M_s=75.85$ A·m²/kg。该体系直径为2 mm的块体非晶合金均表现为明显的软磁性特征。

关键词: 铁基大块非晶合金; 非晶形成能力; 磁性能; 磁化强度

中图分类号: TG139

文献标志码: A

Glass-forming ability and magnetic property of [Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]₉₆Nb₄(x=0~1) bulk alloys

WEI Shan, XU Hui, HOU Xue-ling

(Laboratory for Microstructure, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: [Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]₉₆Nb₄(x=0~1, mole fraction) bulk alloys were prepared by copper mold suction casting method. The glass-forming ability (GFA) and magnetic property were investigated by X-ray diffractometry (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and vibrating sample magnetometry (VSM). The results indicate that the alloys exhibit good glass-forming ability, and amorphous alloys with diameter of about 2 mm can be obtained. The GFA is improved gradually with the increase of Dy content (x), which is confirmed by the amorphous alloy with diameter of 3 mm when x=1. The amorphous alloys of 2 mm in diameter show the obvious soft magnetic behavior. The saturation magnetization (M_s) decreases gradually from 97.59 A·m²/kg when x=0 to 75.85 A·m²/kg when x=1.

Key words: Fe-based bulk amorphous alloy; glass-forming ability; magnetic property; magnetization

自从20世纪90年代以来, 铁基块体非晶合金由于具有良好的软磁性能、较高的断裂强度和极强的耐腐蚀性能而备受关注^[1~3], 一系列铁基块体非晶合金被相继发现^[4~6]。然而, 大多数的铁基块体非晶合金的非晶形成能力(GFA)较低、热稳定性差, 这两个关键性的因素严重限制了它们走向实际应用的步伐, 研制开发具有良好GFA和热稳定性的新体系铁基块体非晶合金具有重要的意义。

调整合金成分是改善块体非晶合金GFA的常用

手段^[7~13]。研究表明, 通过稀土元素可以有效提高铁基块体非晶合金的GFA。LU等^[10]通过添加Y元素已经成功制备出直径为5 mm的Fe-Y-Zr-(Co, Cr, Al)-Mo-B系块体非晶合金。HUANG等^[11]采用铜模吸铸方法制备了直径为4 mm的Fe-W-Y-B系块体非晶合金。LI等^[12]通过向Fe-B-Si-Nb合金中添加Dy元素, 成功制备了直径为4 mm的Fe-Dy-B-Si-Nb块体非晶合金。TAN等^[13]通过复合添加Nd和Y制备出尺寸为0.8 mm×10 mm×50 mm片状Fe₆₁Co₁₀Nd₃Y₆B₂₀非晶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51071099, 51171101); 上海市教委科研创新项目(13YZ015)

收稿日期: 2013-11-04; 修订日期: 2014-03-06

通信作者: 徐 晖, 研究员, 博士; 电话: 021-56337887; E-mail: huixu8888@shu.edu.cn

合金。本课题组前期的研究发现^[14], Fe-Nd-B-Nb 系块体合金具有较好的 GFA, 但制备的块体合金除含有大量的非晶相外, 仍有少量晶态相存在。本文作者在前期研究工作的基础上, 对该成分体系进行成分微调整, 并利用 Dy 元素逐渐替代 Nd 元素, 希望可以进一步改善该体系合金的 GFA。元素 Dy 的添加是基于其属于 La 系元素, 具有较大的原子尺寸, 会增大主要组元间的原子尺寸差, 并且 Dy 与主要组元(Fe, B)之间具有较大的负混合焓, 可以增强合金的拓扑无序和化学无序性, 提高合金的 GFA。

1 实验

实验中采用 WK-II型真空电弧炉在高纯氩气保护气氛中下, 熔炼名义成分为 $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4(x=0\text{--}1)$ (摩尔分数)的母合金, 原材料 Fe、Dy、Nd 和 Nb 均为高纯金属(纯度 $\geq 99.9\%$), B 以 Fe-B 合金形式加入。为了保证母合金锭成分均匀, 每个铸锭反复熔炼 4 次。在氩气气氛下重熔母合金, 利用铜模吸铸法制备出直径为 2~5 mm 的合金棒。用日本理学公司生产的 D/max-2200 X 射线衍射仪(Cu 靶, K_α 射线)测定样品的 XRD 衍射谱进行物相分析。用德国耐驰公司生产的 DSC 404C 高温差示扫描热量仪进行热分析(升温速率为 20 K/min)。用 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计测量样品的磁性能(最大磁场 $H=1.8$ T)。

2 结果与讨论

图 1 所示为直径 2 mm 的 $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4(x=0\text{--}1)$ 合金的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 8 种合金均呈现出非晶特征的馒头峰, 谱线上未观察到晶态相的衍射峰, 合金均具有较好的 GFA, 这说明该合金可以制备尺寸为 d 2 mm 的完全非晶合金。

图 2 所示为直径 2 mm 的 $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4(x=0\text{--}1)$ 合金的 DSC 曲线, 升温速率为 20 K/min。由图 2 可以看出: 1) 各合金的 DSC 曲线上均存在明显的玻璃化转变特性。随着 Dy 含量的增加, 玻璃化转变温度(T_g)逐渐升高, 说明该合金的热稳定性增加。2) 各合金的 DSC 曲线上均存在明显的放热峰, 这可能是非晶相晶化产生的。当 $x=0$ 时, DSC 曲线出现 3 个明显的晶化峰, 说明该合型尖锐, 3 个放热峰依次减弱变宽, 分别对应的起始晶化温度分别

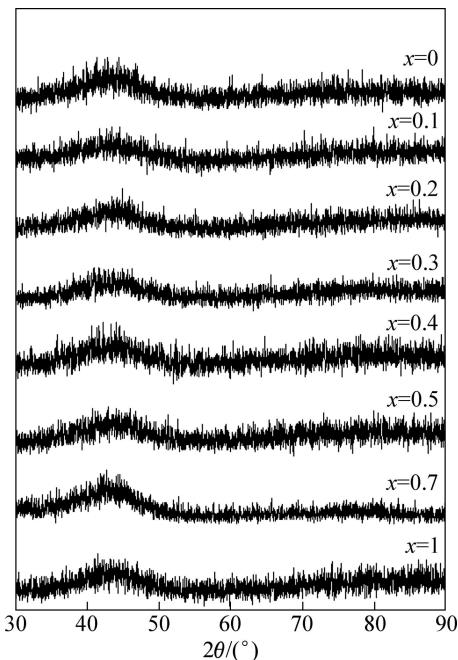


图 1 $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4(x=0\text{--}1)$ 块体合金(d 2 mm)的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4(x=0\text{--}1)$ bulk alloys with diameter of 2 mm

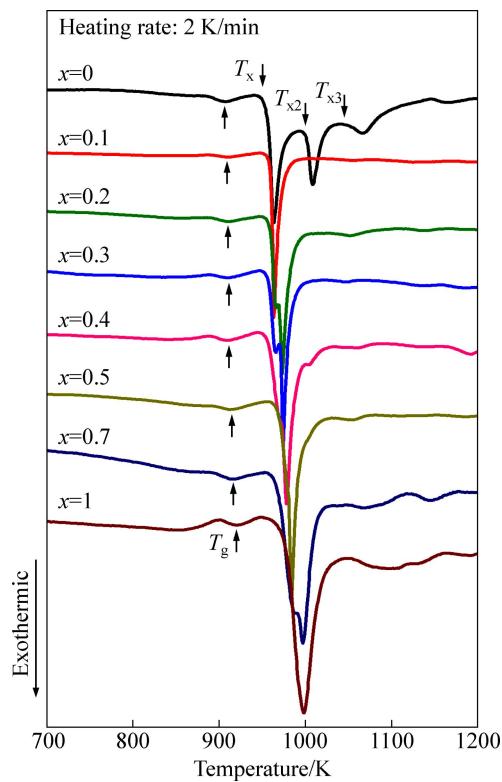


图 2 $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4(x=0\text{--}1)$ 块体合金(d 2 mm)的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4(x=0\text{--}1)$ bulk alloys with diameter of 2 mm

为 $T_{x1}=951$ K、 $T_{x2}=1000$ K、 $T_{x3}=1046$ K。利用 Dy 取代 Nd 后, 合金的晶金的晶化过程为一个多级晶化过程。第一个放热峰峰化行为发生了明显变化。当 $x=0.1$ 时, DSC 曲线上仅观察到一个尖锐的晶化峰, 说明合金晶化过程为一级晶化反应。随着 Dy 含量的增加, 合金的起始晶化温度(T_x)和晶化峰对应的温度均逐渐升高。3) 过冷液相区宽度 $\Delta T(T_x-T_g)$ 是表征 GFA 的重要参数, 较大的 ΔT 值说明非晶具有良好的 GFA^[15]。随着 Dy 含量的增加, ΔT 值从 44 K 增大为 55 K, 相关的参数具体数据见表 1。

表 1 $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4$ ($x=0\sim1$) 块体合金的($d=2$ mm)热力学参数和磁性能参数

Table 1 Thermal parameters and magnetic parameters of $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4$ ($x=0\sim1$) bulk alloys with diameter of 2 mm

x	Thermal parameter			$M_s/(A\cdot m^2\cdot kg^{-1})$
	T_g/K	T_x/K	$\Delta T/K$	
0	907	951	44	97.59
0.1	910	955	45	94.97
0.2	911	956	45	93.53
0.3	911	956	45	92.80
0.4	911	956	45	90.95
0.5	915	963	48	86.80
0.7	917	965	48	82.64
1	920	975	55	75.85

不同模具内腔尺寸对应不同的冷却速度, 内腔尺寸越大, 吸铸时合金在铜模中的冷却速度越小, 在 $T_g < T < T_m$ (T_m 为熔化起始温度) 温度区间内, 熔化的液体就处于形成晶核和晶核长大的“危险之中”, 不易形成非晶。相反地, 合金能在模具内腔尺寸增大情况下依然形成非晶, 则说明该合金具有良好的 GFA。因此, 通过不同模具内腔尺寸制备不同尺寸块体合金以表征非晶形成能力是常用的方法之一。为了进一步研究合金的非晶形成能力, 当 x 值为 0、0.5、1 时, 稀土元素的含量对应为 4.8%Nd、2.4%Dy+Nd(2.4%) 和 4.8%Dy(摩尔分数) 这 3 个具有代表性的成分, 利用铜模吸铸法制备了直径为 2~5 mm 的棒状合金。

图 3 所示为不同直径的 $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4$ ($x=0, 0.5, 1$) 合金的 XRD 谱。由图 3 可以看出: 当 $x=0$ 时, 直径为 3 mm 的合金由非晶相和 $Fe_{23}B_6$ 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 等晶态相组成; 当直径增大到 5 mm 时, 图谱中晶态相的衍射峰更为明显, 析出的晶相为

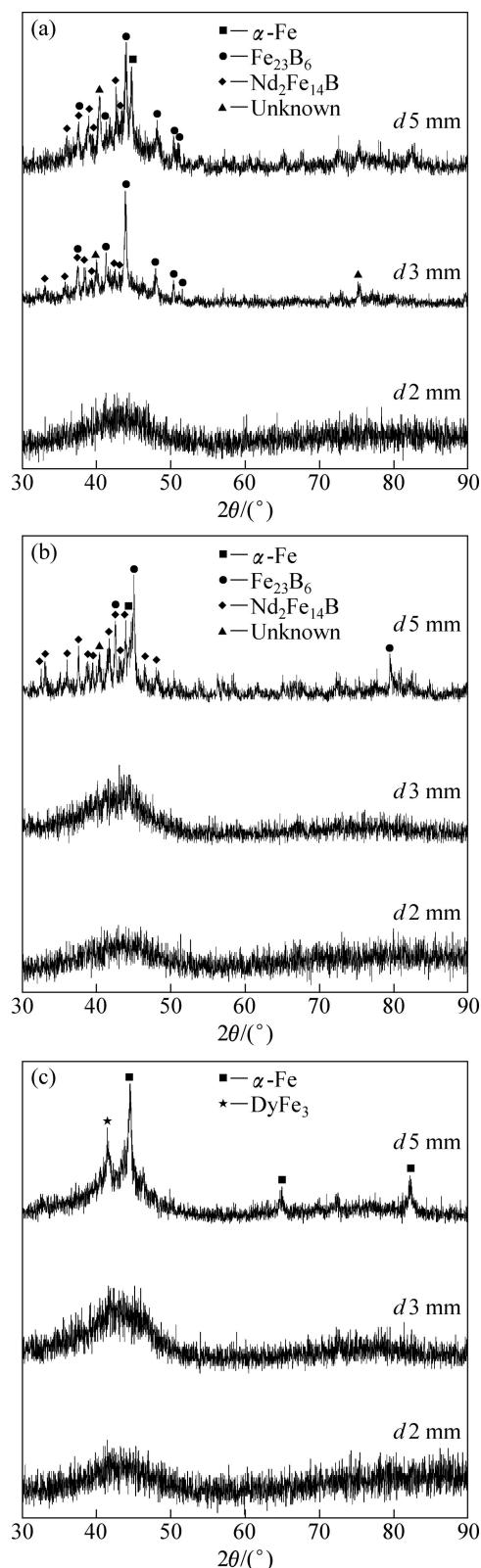


图 3 $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4$ ($x=0, 0.5, 1$) 块体合金($d=2\sim5$ mm)的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $[Fe_{0.71}(Dy_xNd_{1-x})_{0.05}B_{0.24}]_{96}Nb_4$ ($x=0, 0.5, 1$) bulk alloys with diameters of 2 mm to 5 mm: (a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1.0$

Fe_{23}B_6 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 α -Fe 与未知相(见图 3(a))。当 $x=0.5$ 时, 直径为 3 mm 的合金为完全非晶相; 当直径增大到 5 mm 时, 图谱中基本为晶态衍射峰, 析出的晶相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Fe_2B 与未知相(见图 3(b))。当 $x=1$ 时, 直径为 3 mm 的合金为完全非晶相, 当直径增大到 5 mm 时, 图谱中非晶特征馒头峰上有少量的 α -Fe 与 DyFe_3 晶化相析出(见图 3(c))。显然, 随着 Dy 元素含量的增加, 合金的 GFA 逐渐增大, $x=0.5$ 和 $x=1$ 时, 可制得直径为 3 mm 的完全非晶合金。这一结果也与表 1 中过冷液相区 ΔT 的变化规律相一致。

在该体系中, 主要组元间的混合焓为^[16] Dy-Fe: -3 kJ/mol; Dy-Nb: 27 kJ/mol; Dy-B: -36 kJ/mol; Nd-Fe: 1 kJ/mol; Nd-Nb: 32 kJ/mol; Nd-B: -34 kJ/mol。其中 Dy-Fe、Dy-B 相对于 Nd-Fe、Nd-B 原子之间拥有更大的负混合焓。这种负混合焓容易促成各元素原子间共价-金属混合键的形成, 且混合键键长和键角的位置不易变更, 使无序结构稳定, 原子不易长程移动和扩散, 更有利于形成短程有序结构^[17-18]。因此, 采用 Dy 替换 Nd, 该合金体系会具有更好的 GFA。

图 4 所示为直径为 2 mm 的 $[\text{Fe}_{0.71}(\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.05}\text{B}_{0.24}]_{96}\text{Nb}_4$ ($x=0-1$) 合金的磁滞回线(见图 4(a))与饱和磁化强度(M_s)随 Dy 含量的变化曲线(见图 4(b))。由图 4 可以看出, 8 种合金均表现出良好的软磁特征。随着 Dy 含量的增加, M_s 由 $x=0$ 时的 $97.59 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 逐渐降低到 $x=1$ 时的 $75.85 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 。

对于磁性材料而言, 3d 过渡族金属(Fe, Co, Ni 等)的原子磁矩由 3d 电子的自旋磁矩贡献, La 系稀土金属(Nd, Dy, Pr, Tb 等)的原子磁矩由 4f 电子的电子轨道磁矩和自旋磁矩贡献^[19-20]。在稀土-Fe 基非晶态合金中, Fe 原子的磁矩显著依赖于非晶合金成分。稀土元素的改变, 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。轻稀土元素 Nd 原子磁矩与 Fe 原子的电子自旋磁矩呈同向平行排列, 即铁磁性耦合。重稀土元素(原子序数大于 64) Dy 的原子磁矩与 Fe 原子的电子自旋磁矩呈反向平行排列, 即亚铁磁性耦合。所以随着 Dy 元素对 Nd 元素的逐渐替代, 亚铁磁性耦合作用逐渐增强, 非晶合金的饱和磁化强度值降低。

3 结论

1) 该合金体系均具有良好的 GFA, 可制备直径为 2 mm 的完全非晶合金。随着 Dy 含量(x)的增加, 合金的 GFA 逐渐增强。当 x 值为 0.5 和 1 时, 可制备出直径为 3 mm 的完全非晶合金棒。

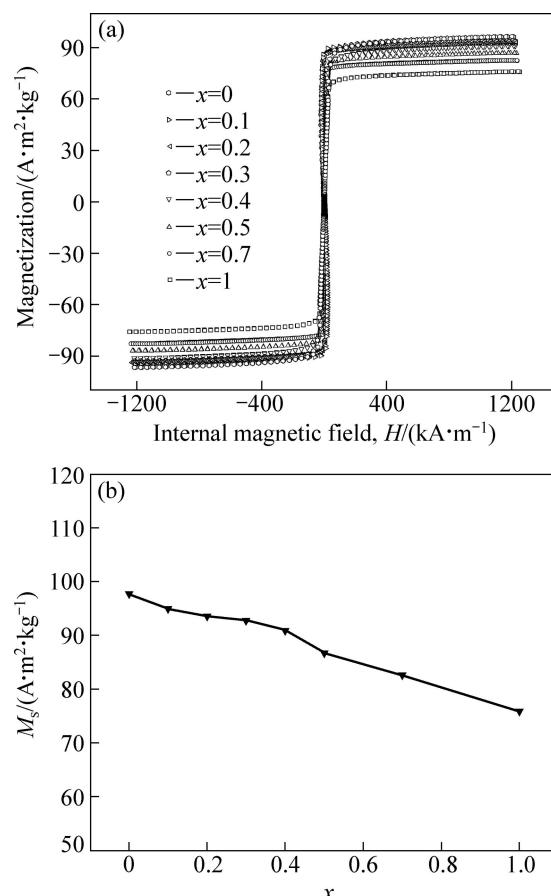


图 4 $[\text{Fe}_{0.71}(\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.05}\text{B}_{0.24}]_{96}\text{Nb}_4$ ($x=0-1$) 块体合金($d=2 \text{ mm}$)的磁滞回线(a)与饱和磁化强度(M_s)随 Dy 含量变化曲线(b)

Fig. 4 Hysteresis loops (a) and variations of saturation magnetization (M_s) vs Dy content (b) of $[\text{Fe}_{0.71}(\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.05}\text{B}_{0.24}]_{96}\text{Nb}_4$ ($x=0-1$) bulk alloys with diameter of 2 mm

2) 该体系 $d=2 \text{ mm}$ 块体非晶合金均表现为明显的软磁特征。随着 Dy 含量的增加, 合金的饱和磁化强度(M_s)由 $x=0$ 时的 $97.59 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 降低到 $x=1$ 时的 $75.85 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。

REFERENCES

- [1] SHEN T D, SCHWARZ R B. Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(1): 49-51.
- [2] ASAMI K, PANG S J, ZHANG T, INOUE A. Preparation and corrosion resistance of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk glassy alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(8): B366-B369.
- [3] 邱克强, 塔 娜, 索中源, 任英磊. 铁基非晶合金的形成能力与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 614-619.

- QIU Ke-qiang, TA Na, SUO Zhong-yuan, REN Ying-lei. Glass forming ability and mechanical properties of Fe-based amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 614~619.
- [4] INOUE A, ZHANG T, TAKEUCHI A. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic in Fe-TM-B (TM=IV-VII group transition metal) system[J]. Applied Physics, 1997, 71: 464~466.
- [5] INOUE A, TAKEUCHI A, ZHANG T. Ferromagnetic bulk amorphous alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(7): 1779~1793.
- [6] SHEN B L, KIMURA H, INOUE A. Thermal stability and soft magnetic properties of Fe-Co-Ga-P-C-B alloys with high glass-forming ability[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2002, 49(12): 1113~1118.
- [7] 吴泽宇, 郭胜锋, 李 宁, 柳 林. Co 对 Fe-B-Y-Nb 块体非晶合金玻璃形成能力及软磁性能的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(2): 249~252.
WU Ze-yu, GUO Sheng-feng, LI Ning, LIU Lin. Influence of Co on the glass forming ability and soft magnetic property of Fe-B-Y-Nb bulk amorphous alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(2): 249~252.
- [8] 董丽荣, 张立文, 左 彬, 于万秋, 华 中. Nb 添加对 Fe-Y-B 合金非晶形成能力和磁性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(6): 53~56.
DONG Li-rong, ZHANG Li-wen, ZUO Bin, YU Wan-qiu, HUA Zhong. Influences of Nb addition on the glass forming ability and magnetic properties in Fe-Y-B alloy[J]. Electronic Components and Materials, 2013, 32(6): 53~56.
- [9] TAO S, AHMAD Z, JIAN H, MA T, YAN M. Synthesis, thermal stability and properties of [(Fe_{1-x}Co_x)₇₂Mo₄B₂₄]₉₄Dy₆ bulk metallic glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 3843~3846.
- [10] LU Z P, LIU C T, PORTER W D. Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(13): 2581~2583.
- [11] HUANG X M, CHANG C T, CHANG Z Y, INOUE A, JIANG J Z. Glass forming ability, mechanical and magnetic properties in Fe-W-Y-B alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(7/8): 1952~1956.
- [12] LI J W, YANG W M, ZHANG M X, CHEN G X, SHEN B L. Thermal stability and crystallization behavior of (Fe_{0.75-x}Dy_xB_{0.2}Si_{0.05})₉₆Nb₄ (x=0~0.07) bulk metallic glasses[J]. Non-Crystalline Solids, 2013, 365: 42~46.
- [13] TAN X H, XU H, BAI Q, ZHAO W J, DONG Y D. Magnetic properties of Fe-Co-Nd-Y-B magnet prepared by suction casting[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(4): 410~412.
- [14] 满 华. Fe-(Co)-Nd-B-Nb 块体非晶合金磁性和晶化行为的研究[D]. 上海: 上海大学, 2012: 32~71.
MAN Hua. Research on magnetic properties and crystallization behavior for Fe-(Co)-Nd-B-Nb bulk amorphous alloys[D]. Shanghai: Shanghai University, 2012: 32~71.
- [15] INOUE A, ZHANG T, MASUMOTO T. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region[J]. Materials Transactions JIM, 1990, 31(3): 177~183.
- [16] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Material Transactions JIM, 2005, 46(12): 2821~2829.
- [17] 屠 鹏, 寇生中. (Cu₅₀Zr₄₂Al₈)₉₆Y₄ 块体的非晶的变温晶化行为[J]. 有色金属, 2011, 63(2): 50~53.
TU Peng, KOU Sheng-zhong. Effects of temperature on crystallization behavior of bulk (Cu₅₀Zr₄₂Al₈)₉₆Y₄ amorphous alloy[J]. Nonferrous Metals, 2011, 63(2): 50~53.
- [18] 赵德乾, SHEK C H, 汪卫华. Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 大块非晶合金晶化动力学效应[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 754~758.
ZHAO De-qian, SHEK C H, WANG Wei-hua. Crystallization kinetic effect of Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe bulk amorphous alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 754~756.
- [19] 周寿增, 董清飞. 超强永磁体—稀土铁系永磁材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 22~29.
ZHOU Shou-zeng, DONG Qing-fei. Supermagnets: permanent magnet materials in R-Fe (R=Rare earth) system[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 22~29.
- [20] 田民波. 磁性材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 11~31.
TIAN Min-bo. Magnetic materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 11~31.

(编辑 李艳红)