

机械合金化制备 FeMB 纳米晶软磁材料的研究*

曹玲飞 汪明朴 谢 丹 郭明星 徐根应

(中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083)

摘要 介绍了一类重要的高性能软磁材料 FeMB 纳米晶合金的研究情况,重点论述了机械合金化法制备原理、过程参数和后续处理工艺对合金软磁性能和热稳定性的影响,以及材料的应用前景。

关键词 FeMB 合金 纳米晶软磁材料 机械合金化

Studies on FeMB Nanocrystalline Soft Magnetic Materials Prepared by Mechanical Alloying

CAO Lingfei WANG Mingpu XIE Dan GUO Mingxing XU Genying

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Studies of high-performance FeMB nanocrystalline soft magnetic alloys are introduced, and emphasis is put on the principle of mechanical alloying, the influence of milling parameters and subsequent processes on their thermal and magnetic properties, and the application of the materials obtained.

Key words FeMB alloy, nanocrystalline soft material, mechanical alloying

0 引言

FeMB 纳米晶合金是一类促进电子器件小型、轻量、节能环保发展的关键性软磁材料,其显著特点是具有极高的饱和磁感($B_s = 1.5 \sim 1.8T$),同时,其高的磁导率($\mu_{1kHz} = 1 \sim 10 \times 10^4$)与钴基非晶合金相当,并具有低铁损和低应力敏感特性,因而在电子信息、电工及中高频应用等领域备受关注。有关此类合金的制备技术,已由最初的非晶晶化快淬薄带法发展到如今的机械合金化法、电解沉积法、大塑性变形、深过冷快速凝固等方法^[1-4],其中机械合金化法工艺简单经济,操作成分连续可调,有望成为工业化制备三维大体积纳米晶软磁材料的首选方法。在此,本文介绍了 FeMB 软磁材料成分的选择,并重点论述了机械合金化法制备该合金的原理、过程参数以及后续处理工艺对合金软磁性能和热稳定性的影响。

1 FeMB 纳米晶软磁材料成分的选择

对 FeMB 合金的研究始于 1990 年,由日本的 Suzuki 等^[5,6]采用非晶晶化法研制成功并命名为 NANOPERM 合金,其中 M 为 Zr、Hf 或 Nb。此后的研究将 M 的选择扩展到 IVB、VB、VIB 族金属元素,如 Zr、Hf、V、Nb、Ti、Ta、Mo、W 等。这类元素的特点是扩散缓慢,在结晶过程中从结晶相中排出^[7,8],阻止结晶相(如 α -Fe)晶粒长大,以形成纳米尺寸的晶相,同时还有利于降低 λ_s 扩大热处理温区;而 B 与 Fe 等元素有较大原子尺寸,可提高合金的堆垛致密度。此外,复合添加副族元素(Cu, Ag, Au 等)也可大大改善和调整其性能。如 $Fe_{86}Zr_7B_6Cu_1$ 具有优良的热稳定性和抗老化性,其磁导率(1kHz)随 220℃ 下老化时间的延长基本无变化^[9]。几种典型 FeMB 合金的成分和磁性能如表 1 所示。

表 1 FeMB 纳米晶软磁合金的磁性能

Table 1 Magnetic properties of FeMB nanocrystalline soft magnetic alloys

	B_s	μ_e (1kHz)	H_c	λ_s	$W_{1.4T/50Hz}$	文献
	T					
$Fe_{90}Zr_7B_3$	1.70	30000	5.8	-1.1	0.21	[10]
	1.63	29000	4.2	-1.1	0.21	[11]
	1.62	15400	26	-	-	[9]
$Fe_{90}V_1Zr_6B_3$	1.75	30000	4.6	-0.3	0.11	[10]
$Fe_{89}Hf_7B_4$	1.59	32000	4.5	-1.2	0.14	[10]
$Fe_{84}Nb_7B_9$	1.52	51000	4.8	0.2	0.14	[10]

2 FeMB 纳米晶合金的制备

机械合金化法用于制备非晶纳米晶材料最早是由 Koch 等^[12]报道的,至今已广泛用作纳米晶磁性材料的制备。相比最初的非晶晶化法^[6,7]而言,后者的非晶前驱物一般是用急冷快淬法制得,三维尺寸受限,不能满足实际应用中块状或不规则形状材料(如电感器磁芯)的需求。此外,FeMB 合金体系中, M 为 Zr、Nb 等高熔点元素,给制备造成了明显的困难。而机械合金化可将相图上几乎不互溶的几种元素制成固溶体,获得常规熔炼法难以制取的高熔点纳米材料,并能制备三维大体积材料,在 FeMB 纳米晶软磁材料制备领域颇具发展潜力。

2.1 机械合金化的制备原理

机械合金化法(Mechanical Alloying, MA)也称高能球磨法,是将原料粉体按一定的配比机械混合,置于惰性气体保护下的干燥球磨机内,通过磨球、球罐、粉末之间的相互碰撞,粉末反复

的被挤压、变形、断裂和焊合(冷焊—粉碎—冷焊的反复进行),使组织成分均匀分布,再通过选择合适的成型和热处理过程,从而制得所需形状的纳米晶软磁材料。

现阶段机械合金化中使用的原料可分为成分粉末、预合金锭和快淬非晶薄带3类,通过控制球磨参数可直接制得纳米晶合金,或先制成非晶粉末再利用非晶晶化法固结成型。一般认为^[13,14],纳米晶的形成主要是原料粉末在与球、罐的碰撞机械力作用下产生大量变形,粉体内部形成位错网络,当位错密度增加到一定程度时,“位错胞”机制启动将晶粒分割成许多亚晶粒(位相差小于 20°),亚晶继续发展可使晶粒细化,制得取向随机分布的纳米晶。此外,有关机械合金化制备纳米晶合金过程中出现非晶的现象,具体的转变机理尚无成熟的理论。比较有代表性的观点包括:Ermakov^[15]提出的局域熔区快速冷却的非晶态模型,Johnson^[16]认为非晶相的形成是过饱和固溶体失稳转变而成等。其中,从非晶化热力学条件和动力学判据出发, Schwarz等^[17]提出的扩散机制模型被普遍接受,即系统具有很大的负混合热,且组元间有快扩散行为,这样非晶态就通过MA中形成的层状结构之间的原子扩散而成,但其不能解释为何Fe-W等具有正混合热的体系也能通过MA法形成非晶。

2.2 机械合金化过程参数的选择

近年来,机械合金化已成功制备出FeMB纳米晶粉末^[14,18]及块体^[19,20],其过程参数的选择主要包括球磨机转速、装球量、球料比以及球磨时间的调整,从而控制粉末的粒度和状态。目前已经开发出的球磨设备包括行星式球磨机、搅拌式球磨机、振动式球磨机、离心滚动式球磨机等。以实验室常用的行星式球磨机为例,定义磨球所受离心力等于其所受重力时,球磨机的转动速度为临界转速 $n_{\text{临界}}$,则一般取球磨机的转速为 $0.6n_{\text{临界}} \sim 0.7n_{\text{临界}}$ 为宜。转速一定时,装球量过多或过少都将影响球磨效率,常取磨球总体积与球磨罐的容积比为 $0.4 \sim 0.8$ 。此外,球料比过大将增加磨球的损耗,并影响磨球的加速碰撞;而球料比太小时,球与粉(或球)的碰撞几率减小,球磨效率降低。球磨时间的选择则依赖于实验所需的效果和设备稳定工作的能力。

目前,已有不少理论模型可对球磨过程进行定量分析,其中,Maurice和Courtney在1990年提出的M-C模型^[21]首次系统地描述了机械合金化过程的微观机制,建立了碰撞过程中粉末产生变形、断裂和焊合行为的判断公式,导出了各组元随球磨时间的转化率,及粉末颗粒尺寸、层间距、颗粒硬度与球磨时间的关系等。随后,Bhattacharya-Artz模型^[22]考虑到球磨过程粉末内部温度分布,认为在碰撞面附近局部温升很高,并推导出球与粉末的接触面温度计算公式,理论预测值与实验结果接近。Magini等^[23]从能量转化的角度出发,推算了碰撞过程中由磨球释放转移到粉末的能量。利用上述模型,可以分析粉末在碰撞中发生的物理化学现象,及其尺寸、形状、温度的变化等,结合这些模型可以更好地确定制备FeMB纳米晶粉体所需的球磨参数。

2.3 机械合金化过程参数对粉体形貌结构的影响

机械合金化过程参数的选择需要一定的经验积累,一般说来,当球料比和装球量一定时,可通过调整球磨时间和球磨机转速的组合达到相近的球磨效果,如提高球磨机转速可以在较短时间内完成粉末的合金化,因此本文重点介绍球磨时间对粉体形貌结构的影响。据报道,不少学者通过观察球磨过程中粉末

颗粒的变化来跟踪机械合金化进程^[1,11,18,19]。如,在利用MA制备 $\text{Fe}_{87}\text{Nb}_5\text{B}_8$ 的纳米晶粉末的过程中我们发现^[18],当球磨进行2h后,混合粉体仍然是大小不均匀的块状颗粒;球磨12h,出现了小颗粒散布在大块层状团聚体上的现象;球磨36h,粉体颗粒逐渐分散,粒径分布范围减小,但仍有少量层状结构;进一步球磨到96h时,粉体平均尺寸有所减小,并出现了直径200nm左右的微细颗粒,而形貌无显著变化。

此外,X射线衍射实验也常用作表征机械合金化过程中粉末的变化^[1,11,18-20,25-27],尤其是分析球磨过程中纳米晶的形成过程。对于 $\text{Fe}_{87}\text{Nb}_5\text{B}_8$ 混合粉末^[18]球磨12h后,仅能看到属于bcc结构的衍射峰(如图1所示),其中大部分来自于 $\alpha\text{-Fe}$ 相的贡献,分别对应于其(110)、(200)、(211)、(220)晶面。将衍射峰半高宽值 β 和衍射角 θ 带入Scherrer^[24]公式,可算得 $\alpha\text{-Fe}$ 相平均晶粒尺寸随球磨时间的变化。分析认为,球磨初期,混合粉末在机械力作用下反复挤压、变形,容易团聚成较大的颗粒(平均晶粒尺寸约150nm)。随着球磨时间的增加,一方面粉末被加工硬化,脆性增加而发生破碎,使得颗粒细化;同时,由于新的洁净表面的增加有利于冷焊合的发生,颗粒形成层状结构。当焊合和破碎趋于平衡的时候,粒子的尺寸分布稳定在较窄的范围内,此时, $\alpha\text{-Fe}$ 相平均晶粒尺寸已减小至8.3nm,即FeMB混合粉末经球磨后能够形成尺度在10nm左右的纳米晶合金。

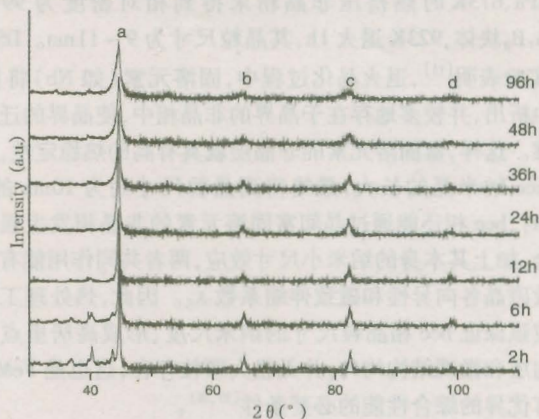


图1 $\text{Fe}_{87}\text{Nb}_5\text{B}_8$ 粉末经过不同球磨时间后的X射线谱^[18]

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Fe}_{87}\text{Nb}_5\text{B}_8$ at different milling time

a-(110) $_{\alpha\text{-Fe}}$, b-(200) $_{\alpha\text{-Fe}}$, c-(211) $_{\alpha\text{-Fe}}$, d-(220) $_{\alpha\text{-Fe}}$

3 后续工艺对合金性能的影响

大量的实验表明,增加球磨时间只能在一定范围内改变粉末的大小^[8,25],一般说来,初磨时粉末粒径随合金化的进行迅速减小,但球磨一定时间后,粉末晶粒尺寸变化缓慢(或保持不变),而晶相的内应变在整个合金化过程中都是随着球磨时间的延长而增加,这样既造成磁晶各向异性性能的增大,恶化软磁性能,又使得系统自由能升高,合金热力学上失稳。因此,需在后继处理中调整热处理条件使合金具有尽可能小的晶粒尺寸和内应力等,改善其磁性能和热稳定性。

3.1 成型工艺对合金性能的影响

机械合金化制得的粉末通常是在真空或惰性气体保护下压制或挤压成型。研究发现^[19,20],挤压压力越大所得块体的致密度越高,而挤压压力的控制可以通过调整挤压模芯来实现,即挤压速度一定时,模芯硬度越高或尺寸越大所产生的挤压压力越

大。随着致密度的增加,块体内孔洞减少,有利于磁畴壁的迁移,改善软磁性能。不过,挤压压力过大,将使得块体微观结构的不均匀度增加,影响合金的热稳定性和软磁性能。据报道^[19],在1000MPa时可得到致密度99%以上的Fe-Nb-B块体,但是,在较高压力下挤压所得块体中bcc相体积分数较高,相比退火时从非晶相中析出的bcc相而言,挤压态的bcc晶粒更容易在加热时长大。此外,表1中文献[9]所示为机械合金化Fe-Zr-B非晶粉末热挤压成大块磁体再经热处理后的磁性能,该块体致密度为同成分合金带材的99%,饱和磁感 B_s 接近文献[11]报道的非晶晶化快淬带材的测量值,但矫顽力 H_c 明显大于后者。Makino分析认为^[11,27],合金矫顽力的增加主要来源于球磨和成型过程中bcc相尺寸分布的不均匀性,并基于RAM(磁晶各向异性模型)对其进行了计算,结果表明,在平均晶粒尺寸恒定时,Fe-Nb-B-(P-Cu)体系的矫顽力 H_c 将随着该尺寸分布不均匀度的增加而增加。

3.2 热处理工艺对合金性能的影响

研究表明,材料优异的软磁性能强烈地依赖于bcc(α -Fe)相晶粒尺寸和晶界结构^[26]。一般的,具有最佳磁状态时,合金为 α -Fe纳米晶与晶间非晶相组成的复相结构。如,Kojima等^[19]利用机械合金化法制备大块纳米晶软磁材料,在1070MPa、673K时热挤压非晶粉末得到相对密度为99%的 $Fe_{84}Nb_7B_9$ 块体,923K退火1h,其晶粒尺寸为9~11nm。DSC及XRD实验表明^[11],退火晶化过程中,固溶元素(如Nb)将从Fe基体中析出,并较多地存在于晶界的非晶相中,使晶界的迁移相对困难。这样,富固溶元素的非晶层就具有高的热稳定性,并可抑制bcc纳米晶的长大,最终得到晶粒尺寸约为10nm的bcc相,同时,bcc相还能通过晶间富固溶元素的非晶相发生强烈的磁耦合,加上其本身的纳米小尺寸效应,两者共同作用能有效降低有效磁晶各向异性性和磁致伸缩系数 λ_s 。因此,热处理工艺的选择应该保证bcc相晶粒尺寸的纳米尺度、形成高居里点的非晶晶间层和微观结构均匀,并无粗大颗粒存在,这也是FeMB合金具有优异的综合性能的必要条件^[27,28]。

4 分析讨论

综上所述,机械合金化制备高性能的FeMB纳米晶软磁材料,首先应根据性能指标设计合金成分;其次,在制备中要提高原料的纯度和球磨设备的洁净度,以减少杂质的引入;再次,通过机械合金化过程参数的合理优化,制备晶粒尺寸为纳米级并均匀分布的粉末;最后,选择适当的热处理(成型)工艺,使粉末在消除内应力的同时抑制晶粒的长大。实际生产中将合金化粉末筛选后,按粒度分别进行后继的成型或热处理工艺,将在一定程度上解决球磨产物尺寸分布均匀性问题,改善合金的热稳定性和软磁性能。

5 应用前景

优良的软磁特性要求材料具有高饱和磁感 B_s 、高磁导率 μ 、低矫顽力 H_c 、低铁损值,以及小的磁晶各向异性 K_1 和磁致伸缩 λ_s 。总的来说,FeMB纳米晶软磁合金具有极优良的软磁特性,适合用作制造电力变压器、电磁干扰器(EMI)、磁头、电感器、扼流圈等要求有高 B_s 值和较高磁导率的元件。与目前常用

的Mn-Zn铁氧体、Fe基非晶相比,Fe-Nb-B具有更好的噪声衰减特性;此外,铁氧体受到大应力时可能破碎,而Fe-M-B的 λ_s 接近于零,其优良的抗应力特性对需浸渍固化处理的元件来说很有意义。同时,机械合金化法的简单经济和良好的可操作性,使得利用机械合金化法制备高品质的FeMB软磁材料极具应用前景。

目前,国内外在FeMB纳米晶软磁材料的开发设计、制备工艺和应用研究等方面已取得了长足进展,但其广泛实用化还依赖于设计成分的优化、制备技术的发展和完善以及人们对其结构性能进一步深入的认识和理解。如,加强研究球磨过程中粉末的温升、变形、焊接、相变等微观机制,解决合金化过程中氧化和杂质污染的问题,提高粉末固结成型时的均匀性和致密度等等,对于机械合金化法制备FeMB软磁材料的工业化应用具有重要意义。

参考文献

- 1 Sunol J J, González A. Preparation and characterization of three Fe-M (M = Ni, Zr, Nb) based alloys produced by mechanical alloying[J]. Mater Sci Forum, 2003, 426-432:4325
- 2 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001
- 3 Zhang Z Z, et al. Microstructure and soft magnetic properties of high undercooled $Fe_{82}B_{17}Si_1$ alloy [J]. Mater Sci Techn, 2004, 12(2):136
- 4 Valiev R Z, et al. Buck nanostructured materials from severe plastic deformation[J]. Progress Mater Sci, 2000, 45:103
- 5 Suzuki K, et al. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B alloys with ultrafine grain structure [J]. Mater Trans JIM, 1990, 31(8):743
- 6 Suzuki K, et al. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B and Fe-Zr-B-M (M = transition metal) alloys with nanoscale grain size [J]. Mater Trans JIM, 1991, 32(1):93
- 7 王新林. 非晶和纳米晶软磁合金从研究到产业化(二)[J]. 金属功能材料, 1996, (6):205
- 8 季亚林. 铁镍、铁钴基纳米晶软磁合金的制备与结构的研究:[博士学位论文]. 南京: 南京大学, 2000
- 9 王立军, 王六一, 等. 高饱和磁感纳米晶软磁合金 Fe-M-B 的磁特性及应用前景[J]. 金属功能材料, 1997, 4:162
- 10 Makino A, Inoue A, Masumoto T. Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb), Fe-M-O (M = Zr, Hf, Rare earth) alloys and their applications [J]. Nanostructur Mater, 1999, 12:825
- 11 Makino A, Inoue A, Masumoto T. Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys produced by crystallization of amorphous phase [J]. Mater Trans JIM, 1995, 36(7):924
- 12 Koch C C, Cavin O B, et al. Preparation of 'amorphous' $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying. Appl Phys Lett, 1983, 43(11):1017
- 13 居毅, 李宗权. 机械合金化的原理及在磁性材料研究中的应用[J]. 功能材料, 2002, 33(1):12