

深冷处理对 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{19}\text{Mo}_3$ 非晶合金薄带矫顽力的影响

王书光¹, 胡 勇¹, 耿桂宏², 张树玲³, 李亭亭¹, 闫志杰^{1,2}

(1. 太原科技大学, 山西 太原 030024)

(2. 北方民族大学, 宁夏 银川 750021)

(3. 宁夏大学, 宁夏 银川 750021)

摘 要: $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{19}\text{Mo}_3$ 非晶合金薄带在液氮温度下经不同时间的深冷处理后, 采用 X 射线衍射仪、差示扫描量热仪和 B-H 分析仪研究了经过不同深冷处理时间后非晶合金结构及矫顽力的变化规律。结果表明, 深冷处理后合金仍然为非晶态, 而原子组态变得更无序; 随着深冷处理时间的增加, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{19}\text{Mo}_3$ 非晶合金薄带的自由体积呈现降低的趋势; 矫顽力随深冷处理时间的增加呈现非单调性的变化, 除了经 2 h 处理的试样的矫顽力比铸态略大, 其他深冷处理试样的矫顽力均低于铸态试样的矫顽力。矫顽力的变化是非晶合金化学短程序的变化和自由体积改变共同作用的结果。

关键词: 非晶合金; 深冷处理; 矫顽力; 自由体积

中图分类号: TG139^{+.8}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3508-04

深冷处理又称超低温处理, 是一种在 $-130\text{ }^\circ\text{C}$ 以下对材料进行处理的方法, 从而达到材料改性的目的。实验证明, 深冷处理可以显著提高黑色金属、有色金属、合金、碳化物等材料的力学性能和使用寿命, 稳定尺寸, 改善均匀性, 减少变形^[1-4]。对于黑色金属, 深冷机理已经研究得比较深入, 而深冷处理对于非晶合金的作用机理还处在初期的研究中。根据研究资料显示经过液氮处理后, 会发生类似于结构弛豫的现象, 可引起 $1\sim 2\text{ nm}$ 尺度的结构变化^[5]。深冷处理可促进非晶合金中非磁性元素的表面沉积, 发生类似于结晶时结构松弛的结构转变, 使合金内部的内应力减少, 使一些原本不规则堆砌在一起的原子逐渐松弛, 原子得以移动, 使原子的间距减小^[6]。

深冷处理对非晶合金磁性能的影响鲜有报道。M. E. Dokukin 等^[7]研究发现经过深冷处理后 $\text{Fe}_{78}\text{Cu}_1\text{-Nb}_4\text{B}_{3.5}\text{Si}_{13.5}$ 非晶合金的矫顽力比铸态的下降 $5\%\sim 8\%$, 指出深冷处理导致结构改变, 从而导致磁性能发生变化, 特别是矫顽力的变化。以上实验结果表明非晶合金的结构和磁性能之间存在一种相关性, 这种相关性需进一步深入系统的研究。本研究以 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{19}\text{Mo}_3$ 非晶合金薄带为研究对象, 使用液氮作为制冷剂, 对

试样进行不同时间的深冷处理, 研究了经不同深冷处理时间的非晶合金结构及矫顽力的变化规律。

1 实 验

将纯度分别不低于 99.9% 的 Fe、Ni 及 B(9.57%)-Fe、Mo(55%)-Fe 按 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{19}\text{Mo}_3$ (原子比) 进行配比, 于非自耗真空电弧炉内熔炼母合金, 然后采用真空甩带设备制备非晶薄带。

为尽可能减小实验误差, 试样从同一条薄带上选取。随后, 将试样直接浸入液氮中, 保温不同的时间。试样的结构由 X 射线衍射 (XRD, RIGAKU/max-Ra) 仪表征。由于试样为矫顽力较小的软磁非晶合金, 采用更为精确的 B-H 分析仪 (BHS-40) 测试试样的矫顽力, 每个测试点取 3 个样品进行测量, 本次实验中每个测试点的矫顽力为 3 个测试样品的平均值, 试样长度约为 80 mm。使用 TGA/DSC 1 型差示扫描量热仪 (DSC) 进行热分析实验。

2 结果与讨论

图 1a 给出了铸态及深冷处理后试样的 XRD 图谱。从 XRD 的实验结果图可以看出铸态的薄带试样与深

收稿日期: 2016-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51204118, 51441004); 山西省高等学校青年学术带头人支持计划 (2013); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2013-094); 山西省研究生优秀创新项目 (20143087)

作者简介: 王书光, 男, 1988 年生, 硕士生, 太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-2161105, E-mail: 976578966@qq.com

冷后的试样在 $2\theta \approx 45^\circ$ 的位置出现了漫散峰，且均未出现尖锐峰，说明铸态试样以及经过深冷处理后的试样均为非晶态。通过对 $2\theta \approx 45^\circ$ 的主衍射峰进行洛伦兹拟合，得到不同试样的半高宽（Full Width at Half Maximum, FWHM），结果如图 1b 所示。随着深冷处理时间的增加，FWHM 呈现非单调性的变化，且深冷处理后试样的半高宽均比铸态的要大。半高宽的大小反应了原子组态有序度的程度，半高宽越小，原子组态越有序，反之则原子组态更无序。从图 1b 的结果可以得出，随着深冷时间的增加，非晶合金原子组态发生了有序化和无序化之间的可逆转变，且深冷处理后的试样比铸态试样的原子组态无序度均有所增加。非晶合金经过深冷处理发生的有序化和无序化的可逆转变主要由以下 2 个方面的原因造成的：一方面，深冷处理导致原子间距减小和原子结合力的提高^[8]，非晶合金原子偏聚在一起使原子组态向无序化转变。另一方面，深冷处理导致非晶合金发生结构弛豫，使得短程序发生改变^[7]，结构弛豫过程会引起原子分布、电子组态、化学价键配位等的变化，也会涉及原子扩散、缺陷运动及相变等^[9]。非晶合金经过深冷处理使原本一些无规则堆砌在一起的原子逐渐松弛^[6]，原子在小区间范围

内进行扩散，原子排列变得更为均匀，使非晶合金向有序化转变。非晶合金原子组态发生的有序化和无序化之间的可逆转变，正是这 2 个过程竞争选择的结果。

图 2a 和图 2b 给出了不同深冷处理时间的试样在 20 K/min 的扫描速度下的 DSC 曲线及其在 645~690 K 温度区间的局部放大图。从图 2b 中可以看出，随着深冷时间的增加，试样的弛豫焓呈现减小的趋势，且开始时快速减小，之后缓慢减小。0~20 h 各试样的弛豫焓值依次为：0.35、0.33、0.09、0.08、0.08、0.07、0.02 J/g。Slipenyuk 与 Eckert 证实了非晶合金中过剩自由体积含量与弛豫焓之间存在线性比例关系^[10]。由此可以判定，深冷处理导致试样发生了类似于结构弛豫的现象，从而使合金中过剩自由体积发生扩散湮灭，过剩自由体积含量降低，且随着深冷时间的增加，自由体积先快速减小，之后缓慢减小。从图 2a 可以看出所有的曲线都包含 2 个晶化放热峰。图 3 给出了不同试样 DSC 曲线中 2 个晶化放热峰总的焓值。比较图 1b 与图 3 容易看出，总晶化放热焓呈现出与半高宽相似的变化趋势，且经过深冷处理的试样的总的晶化放热焓值均比铸态的要大，晶化放热焓越大，说明合金原子组态的无序程度越高^[11]，这进一步佐证了 XRD 的实验结果。

图 4 给出了矫顽力与不同深冷处理时间的关系。从图中可以看出，Fe₄₀Ni₃₈B₁₉Mo₃ 非晶薄带的矫顽力总

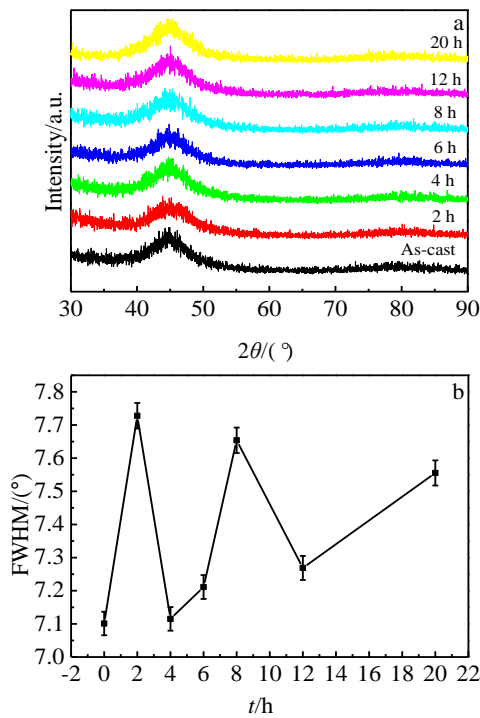


图 1 铸态试样和深冷处理试样的 XRD 图谱以及通过

Lorentz 拟合得到的相应主衍射峰的 FWHM 值

Fig.1 XRD patterns of the sample after cryogenic treatments with different time (a) and the corresponding main FWHM of diffraction peaks (b)

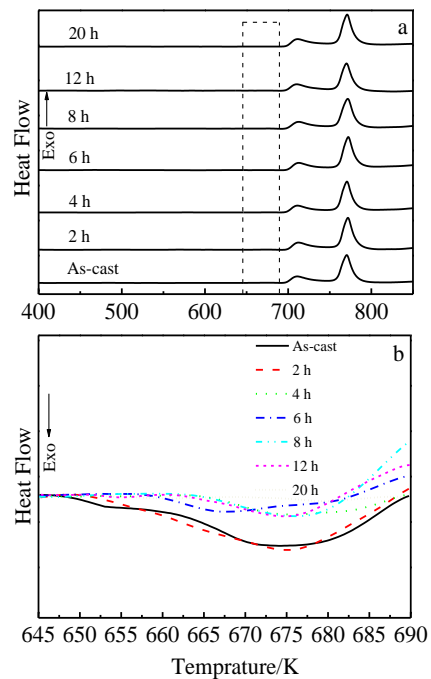


图 2 不同深冷处理时间试样的 DSC 曲线及其局部放大图

Fig.2 DSC curves of the sample after cryogenic treatments with different time (a) and the magnified curves of the enclosed parts (b) obtained at a scanning rate of 20 K/min

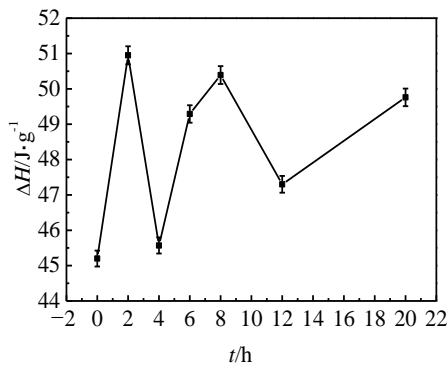


图 3 不同深冷处理时间试样总的晶化放热焓

Fig.3 Enthalpies of crystallization peaks of the samples after cryogenic treatments of different time

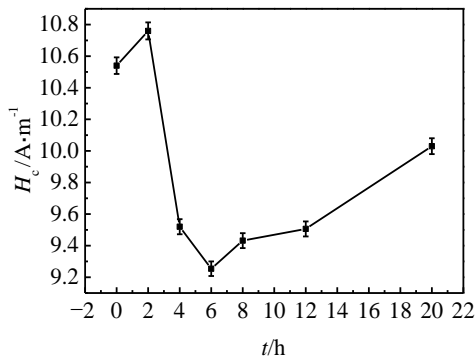


图 4 薄带非晶合金 Fe₄₀Ni₃₈B₁₉Mo₃ 不同深冷处理时间的矫顽力

Fig.4 Coercive forces of the samples after cryogenic treatments of different time

体呈现先降低后增大的趋势，除了深冷处理 2 h 试样的矫顽力比铸态的略大，其他经过深冷处理的试样的矫顽力均低于铸态，深冷处理 6 h 试样的矫顽力最小，为 9.25 A/m，与铸态试样相比降幅为 12.7%。从矫顽力与深冷时间的变化趋势来看，深冷处理 3 h 试样的矫顽力降幅为 5%~8%，这与 Dokukin 等人的结果相一致^[7]。材料内部磁矩旋转与畴壁移动的难易程度、各向异性、应力、交换作用等都会对矫顽力产生影响，但是最主要的影响因素是内部应力源对畴壁产生的钉扎作用^[12,13]。这些内部应力源主要是由非晶内部的缺陷结构（准位错偶极子）引起的^[14]。

在制备非晶合金时，熔融态的合金从液态快淬成固态，大量自由体积会被保存下来，这些自由体积在基体中弥散分布或聚集成空位型团簇^[15]。然而，三维的空位型团簇可能是不稳定的^[16]。通过原子结构的弛豫，空位型团簇可能塌陷而产生作为应力源的平面缺陷^[17]。自由体积类似于点缺陷，而准位错偶极子相当

于平面缺陷^[15]，均可作为应力源对磁畴产生钉扎作用，引起矫顽力的增大。自由体积的减少能够降低合金的矫顽力。另外，非晶合金中的化学短程序团簇中存在与自发磁化方向平行的原子对，如此便产生了诱导各向异性，局部的化学短程序有序导致材料参数波动的提高，因而导致矫顽力的增大^[13]。短程序有序区域的原子基团可以看做一种对矫顽力具有钉扎效应的钉扎中心，即短程序与磁性能之间存在一种相关性^[18]。当深冷处理进行到一定的时间，化学短程序原子基团的改变对于矫顽力的影响就会显现出来。Chen 等人在对 Cu-Zr-Ag-Al 块体非晶合金进行 96 h 的深冷处理后，非晶合金中出现晶化相，继续增加深冷处理的时间，晶化相明显增多^[19]。这说明随着深冷处理时间的增加，化学短程序原子聚集现象更明显。正是短程序的改变影响了非晶合金的磁性能^[20]，特别是对于矫顽力的影响更加不容忽视^[21]。本工作中出现的矫顽力非单调性变化正是自由体积和化学短程序变化的综合结果。

从图 2b 可知，深冷处理 2 h 前自由体积变化甚微，超过 2 h 后自由体积急剧降低，等自由体积降低到一定程度后变化很小。同时，非晶合金经深冷处理后原子组态无序度增加（图 1b），原来的短程序进一步分解为更小的化学短程序团簇，即具有钉扎效应的钉扎中心随着深冷时间的增加而单调增加。深冷处理超过 2 h 后，非晶合金内原本一些不规则堆砌在一起的原子逐渐松弛，很快填充了由于快淬保留下来的空洞，导致自由体积发生扩散湮灭，自由体积含量明显降低。随着深冷处理时间的增加，原子继续扩散，但快淬保留下来的空洞已经很少，而使得自由体积的变化较为缓慢。同时，深冷处理导致作为钉扎中心的化学短程序团簇数量却会逐渐增加。矫顽力的大小是自由体积降低导致矫顽力降低和化学短程序团簇增加导致矫顽力增大二者的综合结果。对于深冷时间少于 2 h 时，自由体积基本不发生变化，化学短程序团簇的增加导致矫顽力增大。深冷处理在 2~6 h 时，自由体积的变化对矫顽力的影响大于化学短程序团簇对于矫顽力的影响，表现为矫顽力降低；当深冷时间超过 6 h 后，自由体积的变化很小，化学短程序团簇的增加对于矫顽力的影响占明显优势，导致矫顽力增大。

3 结 论

1) Fe₄₀Ni₃₈B₁₉Mo₃ 非晶合金薄带经过不同时间深冷处理，原子组态出现有序化和无序化的可逆转变，且经过深冷处理的试样的原子组态比铸态的更无序。

2) 随着深冷处理时间的增加，Fe₄₀Ni₃₈B₁₉Mo₃ 非晶合金薄带中过剩自由体积含量逐渐降低，这是由于

深冷处理导致非晶合金发生了类似于结构弛豫的现象, 从而使得合金中过剩自由体积发生扩散湮灭。

3) 原子组态的改变以及自由体积的变化使得 Fe₄₀Ni₃₈B₁₉Mo₃ 非晶合金薄带的矫顽力随深冷处理时间的增加呈现非单调性的变化。矫顽力的变化是非晶合金化学短程序团簇和自由体积发生变化的综合结果。深冷处理 6 h 的试样的矫顽力最小, 为 9.25 A/m。

参考文献 References

- [1] Chen Ding(陈鼎), Hang Peiyun(黄培云), Li Wenxin(黎文献). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2001(4): 57
- [2] Liu Junwei, Li Guifa, Chen Ding *et al. Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2012, 25(6): 931
- [3] Gu Kaixuan, Zhang Hong, Zhao Bin *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 584(6): 170
- [4] Sun Shiqing(孙世清). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 591
- [5] Gill S S, Singh J, Singh R *et al. Int J Adv Manuf Technol*[J], 2011, 54: 59
- [6] Baynkin V, Ross L. *Akad Nauk SSSR Met*[J], 1997, 1: 164
- [7] Dokukin M E, Perov N S, Dokukin E B *et al. Physica B*[J], 2005, 368: 267
- [8] Li Y H, Zhang W, Dong C *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 6: 7
- [9] Wang Jingfeng(王敬丰), Liu Lin(柳林), Zou Hui(邹辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 98
- [10] Slipenyuk A, Eckert J. *Scripta Materialia*[J], 2004, 50: 39
- [11] Yan Z J, Li J F, Zhou Y H *et al. Science in China E: Technological Sciences*[J], 2006, 49(6): 655
- [12] Bitoh T, Makino A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2003, 44(10): 2020
- [13] Kronmuller H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [J], 1981, 24: 159
- [14] Kronmuller H. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1979, 15(5): 1218
- [15] Kronmuller H. *J Appl Phys*[J], 1981, 52(3): 1859
- [16] Bennett C H, Chaudhari P, Moruzzi V. *Philosophical Magazine A*[J], 1979, 40(4): 485
- [17] Kronmuller H, Fahnle M, Domann M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1979, 13: 53
- [18] Dokukin M E, Perov N S, Beskrovnyi A I *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2004, 272-276: 1151
- [19] Chen Zhenhua, Zhang Like, Liu Jizi *et al. Science China*[J], 2013, 56(3): 637
- [20] Kalezic-Glisovic A, Novakovic L, Maricic A *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2006, 131: 45
- [21] Herzer G. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1990, 26(5): 1397

Influence of Cryogenic Treatment on Coercive Force of Melt-spun Fe₄₀Ni₃₈B₁₉Mo₃ Amorphous Alloy

Wang Shuguang¹, Hu Yong¹, Geng Guihong², Zhang Shuling³, Li Tingting¹, Yan Zhijie^{1,2}

(1. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021, China)

(3. Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Cryogenic treatment was conducted by immersion of the melt-spun Fe₄₀Ni₃₈B₁₉Mo₃ amorphous alloy in liquid nitrogen for different time. The structures of the specimens after cryogenic treatments of different time were characterized by X-ray diffraction. The changes of coercive forces due to cryogenic treatment were investigated by B-H hysteresis loop tracer. The XRD results show that the atomic configuration of the amorphous alloy becomes more disorderly due to cryogenic treatment. With the increase of the cryogenic treatment time, the free volume of the amorphous alloy tends to decrease. Furthermore, the coercive force shows a non-monotonic change with the cryogenic treatment time. The coercive force after cryogenic treatment of 2 h is slightly larger than that of the melt-spun state, and longer time treatment results in decrease of coercive force. The coercive force is the comprehensive results of changes of chemical short-range orders and the free volume.

Key words: amorphous alloy; cryogenic treatment; coercive force; free volume

Corresponding author: Yan Zhijie, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-2161105, E-mail: yanzhijie74@163.com