

Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 软磁块体非晶合金的制备及性能

张志纯, 龙志林, 彭建, 危洪清, 唐平, 李乡安

(湘潭大学, 湖南湘潭 411105)

摘要: 采用微合金化技术, 用铜模铸造法制备 Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 块体非晶合金。借助于 XRD、TEM、DSC、DTA 和 VSM 表征该玻璃合金系的玻璃形成能力和软磁性能; 借助动电位极化、宏观压缩试验和纳米压痕技术测试该玻璃合金系的腐蚀和力学性能。结果表明: Cr 元素的加入, 尽管稍微降低了 Fe-Co-B-Si-Nb 玻璃合金的形成能力, 但却明显改善了它的软磁性能、力学性能和腐蚀性能; 用铜模铸造法, 可获得最大直径为 4 mm 的玻璃棒; 这些块体非晶表现出高饱和磁感应强度(0.81~1.04 T)、极低的矫顽力(0.6~1.6 A/m)、200~215 GPa 的杨氏模量、约 2% 的弹性应变和 0.7% 的塑性应变, 还拥有超高的断裂强度(3840~4043 MPa); 用深度敏感纳米压痕技术研究了 $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\}_{96}\text{Cr}_4$ 块体非晶合金的室温塑性变形; 该合金的纳米压痕变形行为与加载速率有关: 在 0.75~3 mN/s 加载速率下, 发现了显著的锯齿流变; 当增大到 6 mN/s 时, 锯齿流变逐渐消失。另外, 当 Cr 含量(原子分数%, 下同)从 $x=0$ 增加到 $x=4$ 时, 该块体非晶合金在 0.5 mol/L NaCl 溶液中, 腐蚀速率和腐蚀电流密度分别从 7.0×10^{-1} 减小到 1.6×10^{-3} mm/y、从 3.9×10^{-6} 减小到 8.7×10^{-7} A/cm²。

关键词: 铁基块体非晶合金; 铜模铸造法; 力学行为; 软磁性能; 腐蚀性能;

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0162-07

自 1967 年 Duwez 和 Lin^[1]首次报道 Fe-P-C 非晶合金以来, 一系列具有良好软磁性能的非晶合金被相继发现^[2-4]。目前, 许多软磁非晶合金在磁性材料领域获得了广泛应用。尽管铁基非晶合金具有良好的软磁性能, 然而有限的尺寸和玻璃形成能力(GFA)限制其广泛应用。因此, 获得大尺寸的铁基非晶合金成为许多材料科学工作者的研究目标。1995 年日本东北大学金属材料研究所 Inoue 等人首次用铜模铸造法获得了三维尺寸的 $\text{Fe}_{73}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4$ (原子分数%, 直径达 1.5 mm) 铁基非晶合金。 $\text{Fe}_{73}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4$ 非晶棒的饱和磁感应强度(I_s)和矫顽力(H_c)与同成分的非晶带相近, 而且在相近 I_s 的情况下, 它的 H_c 比铁基非晶带低; 其好的软磁性能、宽的过冷液相区和高的 GFA 表明, $\text{Fe}_{73}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4$ 块体非晶合金可以作为新型软磁材料而用于实际的开发和应用。此后, 铁基软磁块体非晶研究进展很快, 一批具有较大 GFA 的铁基合金系被相继报道^[5-8], 如 Fe-Ga-P-C-B-Si 以及 Fe-B 基块体非晶合金。

Fe-B-Si 三元合金是应用最广的铁基软磁非晶合金, 然而其最大的临界尺寸为 270 μm 的非晶条带(对

应成分为 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$)。为了提高其 GFA, Long 等人^[6]基于 Inoue“三经验原则”, 选择 Nb 部分替代 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$ 中的 Fe。研究表明, 适量添加 Nb 可以大大提高其 GFA; 当 Nb 含量为 4%(原子分数)时, 该合金具有最大的临界直径为 1.5 mm, 即 $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.15}\text{Si}_{0.1})_{96}\text{Nb}_4$ 合金。选择 $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.15}\text{Si}_{0.1})_{96}\text{Nb}_4$ 合金作为基合金, Shen 等人^[7,8]进一步用 Co、Ni 或 CoNi 替代部分 Fe 或增加 B/Si 的含量比, $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.15}\text{Si}_{0.1})_{96}\text{Nb}_4$ 合金的 GFA 明显改善(最大的临界直径为 5 mm), 进而开发了 (Fe,Co)-B-Si-Nb、(Fe,Ni)-B-Si-Nb 和 (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb 3 个 FeBSi 基的块体非晶合金系。除 I_s 外, (Fe,Co)-B-Si-Nb、(Fe,Ni)-B-Si-Nb 和 (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb 系的 GFA、力学性能和软磁性能都优于 Fe-B-Si-Nb 块体非晶合金。尽管上述 3 个 FeBSi 基的块体非晶合金系不能应用于电力变压器(电力变压器所需要的 I_s 不低于 1.5 T), 然而由于它们具有低的 H_c 和磁滞伸缩系数, 在传感器、磁延迟线、磁转换器方面具有潜在的应用。在这些 FeBSi 基的块体非晶合金中, (Fe,Co)-B-Si-Nb 块体非晶合金系不仅具有高的强度、良好的磁性能, 而且与其他两种合金系相比, 具有更强的 GFA。因此, (Fe,Co)-B-

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 湖南省教育厅重点项目(09A088); 湖南省自然科学基金面上项目(09JJ6069); 湖南省教育厅科学研究项目(08C880)

作者简介: 张志纯, 男, 1965 年生, 硕士, 讲师, 湘潭大学能源工程学院, 湖南湘潭 411105; 通讯作者: 龙志林, 博士, 教授, 电话: 0731-58298287, E-mail: longzl@xtu.edu.cn

Si-Nb 块体非晶合金系在工程应用中更具有吸引力。

据文献报道^[7], 少量 Cr 的加入能改善 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2(\text{Si}_{0.3}\text{B}_{0.7})_{100-z}$ ($x=0\sim 0.1, z=5\sim 83$, 原子分数%) 和 Co-Cr-Fe-Al-Ga-P-C-B 非晶合金的软磁及抗腐蚀性; 在 $\text{Fe}_{77.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ ($x=0\sim 8$, 原子分数%) 非晶中添加少量 Cr, 可以提高其抗拉强度; 加入少量 Cr 还可以增强 Fe-Mo-Ga-P-C-B 非晶合金的 GFA。由此推测, 添加少量的 Cr 对 (Fe,Co)-B-Si-Nb 块体非晶合金的 GFA 和性能将产生有益的影响。

本研究选择 $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{0.96}\text{Nb}_4$ 作为基合金, 研究添加少量 Cr 对其 GFA 和性能的影响。

1 实验方法

研究的合金成分为 $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=0\sim 4$) (原子分数%, 下同)。为了表述方便, 约定 $\text{B}=\text{Cr}$ 和 $\text{A}=\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\}$ 。在高纯 Ar 气氛中, 把纯度为 99.9% 以上的金属 Fe、Co、B、Si、Nb、Cr 原料, 按 $\text{A}_{100-x}\text{B}_x$ ($x=0\sim 4$) 标称成分配制后, 利用电弧炉、真空甩带和打棒装置分别熔炼母合金、甩带和打棒。利用 XRD/Max-III A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 JEM-3010 透射电子显微镜分析 (HRTEM) 合金的结构; 利用 Perkin-Elmer Pyris I 型 DSC 差热扫描量热 (DSC) 仪测量非晶样品的热稳定性参数; 利用 Perkin-Elmer DTA7 型差热分析 (DTA) 仪测量母合金的熔化和凝固行为; 利用 JDM-1314A 振动样品磁强计 (VSM) 检测样品的饱和磁感应强度 (I_s)、矫顽力 (H_c); 利用 Instron 型电子万能材料试验机检测样品室温下的宏观压缩力学性能; 利用 TriboIndenter 压痕仪 (Berkovich 压头) 检测材料的微观力学性能 (纳米压痕实验仪器选用 TriboIndenter 压痕仪; 压头类型为标准的 Berkovich 压头; 载荷模式为力加载模式, 并选择 0.75、1、3 和 6 mN/s 4 组加载速率进行试验; 在每组加载速率下, 分别从零加载到最大载荷为 231 mN 后保载 10 s, 然后以加载模式下相同的速率卸载, 并卸载到零; 为了减少实验误差, 同一组加载速率做 4 次压痕测试。所有压痕测试都在室温条件下进行); 利用 Digital Instruments NS-3D 原子力显微镜观测样品纳米压痕形貌; 利用 JSM-5610 扫描电子显微镜观察样品表面形貌; 利用 ZAHNER IM6E 电化学综合测试仪测试样品的腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 块体非晶合金的热稳定性与玻璃形成能力 (GFA)

图 1 是利用单辊甩带法制备的 $\text{A}_{100-x}\text{B}_x$ ($x=0\sim 4$) 非

晶合金带的 DSC 曲线。图中箭头示意标注了玻璃转变温度 (T_g) 和起始晶化温度 (T_x) 在 DSC 曲线上的位置。表 1 为 $\text{A}_{100-x}\text{B}_x$ 合金系的特征温度和 GFA 参数值。从图 1 中可以看出, 在 0.67 K/s 的恒加热速率下所有的合金带样品都呈现明显的玻璃转变现象, 并具有较大的过冷液相区 (ΔT_x) 和两个晶化峰。当铬含量由 $x=0$ 逐渐增加到 $x=4$ 的过程中, T_g 由 826 K 增加到 833 K, T_x 从 870 K 增加到 874 K; 然而, 随 Cr 含量增加, T_g 的增加大于 T_x 的变化。因此, ΔT_x 从 44 K ($x=0$) 下降到 41 K ($x=4\%$), 如表 1 所列。

图 2 为 $\text{A}_{100-x}\text{B}_x$ ($x=0\sim 4$) 母合金的 DTA 曲线。加热曲线和冷却曲线对应的加热和冷却速率分别为 0.67 和 0.067 K/s。无论是加热曲线还是冷却曲线均表示 $x=0$ 到 $x=4$ 的合金均是非共晶成分, 如冷却曲线呈现多个放热峰。

图 3 为特征温度 T_g 、 T_x 、 T_m 和 T_l 与 Cr 含量的关系。图 4 为 GFA 参数 T_{rg} 、 ΔT_x 、 γ 和 δ 与 Cr 含量的关系。可见, 当 Cr 含量由 $x=0\sim 4$ 变化时 (见图 2、图 3 和表 1), 所有合金的熔化温度 (T_m) 几乎保持在 1340 K 不变, 而液相温度 (T_l) 则从 1380 K 增加到 1416 K。由 T_m 和 T_l 的变化表明, 该合金系随 Cr 含量的增加, 其成分更加偏离了共晶点。基于测得的 T_x 、 T_g 和 T_l 值, 分别计算了玻璃形成能力参数 $T_{rg}=(T_g/T_l)$ 、 $\Delta T_x=$

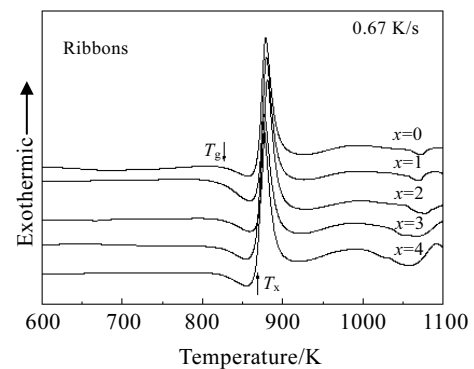


图 1 $\text{A}_{100-x}\text{B}_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金带的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of $\text{A}_{100-x}\text{B}_x$ ($x=0\sim 4$) amorphous alloy ribbons

表 1 $\text{A}_{100-x}\text{B}_x$ ($x=0\sim 4$) 合金系的特征温度和 GFA 参数^[9-11]

Table 1 Thermal stability and GFA parameters of cast $\text{A}_{100-x}\text{B}_x$ amorphous alloys

Cr content, $x/\text{at}\%$	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_l/K	T_{rg}	ΔT_x	γ	δ
0	826	870	1338	1380	0.599	44	0.394	1.570
1	827	871	1339	1386	0.597	44	0.393	1.558
2	830	873	1341	1395	0.595	43	0.392	1.545
3	831	874	1339	1409	0.590	43	0.390	1.512
4	833	874	1343	1416	0.588	41	0.389	1.499

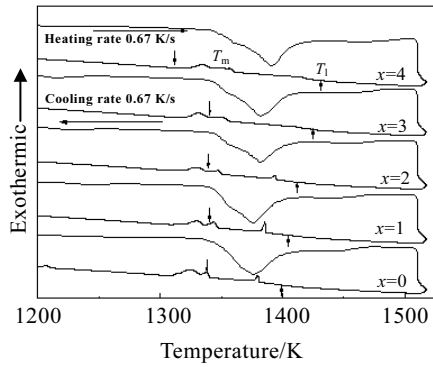


图 2 $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ 非晶合金的 DTA 曲线
Fig.2 DTA curves of $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ amorphous alloys

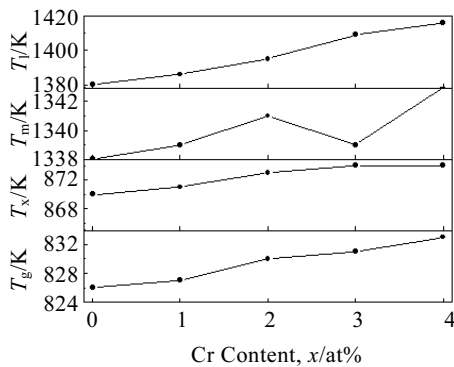


图 3 $A_{100-x}B_x$ 非晶合金的特征温度 T_g 、 T_x 、 T_m 和 T_l 与 Cr 含量的关系

Fig.3 T_g , T_x , T_m and T_l of $A_{100-x}B_x$ amorphous alloys as a function of Cr content

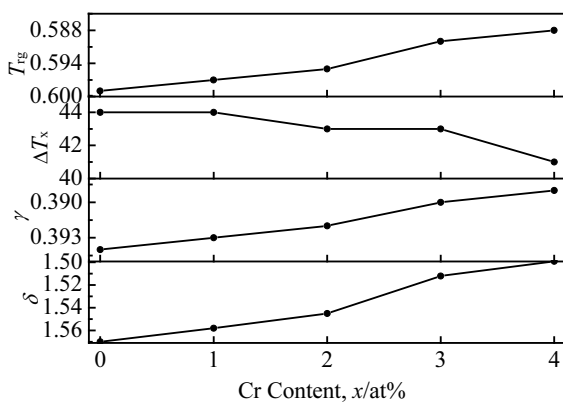


图 4 $A_{100-x}B_x$ 非晶合金的 GFA 参数 T_{fg} 、 ΔT_x 、 γ 和 δ 与 Cr 含量的关系

Fig.4 T_{fg} , ΔT_x , γ and δ of $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ amorphous alloys as a function of Cr content

$(T_x - T_g)$ 、 $\gamma = [T_x / (T_1 + T_g)]$ 和 $\delta = [T_x / (T_1 - T_g)]$ 的值 (见图 4 和表 1)。

由图 4 和表 1 可知, 随着 Cr 含量的增加, GFA 参数值均逐渐降低。因此, Cr 的添加略降低了合金的玻璃形成能力。为了验证 $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ 合金系的玻璃形成能力, 对每一种成分的合金, 用铜模铸造法制备了各种直径的棒。借助于 DSC、XRD 和 TEM 分析其薄带和棒形样品的结构。

图 5 为 $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ 合金系不同成分临界直径的外观形貌。可见, 当 x 分别等于 0, 1, 2, 3, 4 时的合金对应的临界直径分别为 4、4、4、3.5 和 3 mm。从图 5 可以看出, 所得到的玻璃合金棒外表光亮。

图 6 为 $A_{96}B_4$ 合金的非晶带和非晶棒的 DSC 曲线。从图 6 中可以看出, 直径为 2 和 3 mm 的棒与其对应成分的非晶带具有相似的特征温度 (T_g 和 T_x) 和晶化焓, 这表明棒和带样品具有相似的非晶结构。

图 7 为 $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ 非晶带的 XRD 图谱。图 8 为 $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ 非晶棒的 XRD 图谱。可见, 具有相同成分的合金棒与其非晶带具有相同的 XRD 图谱。

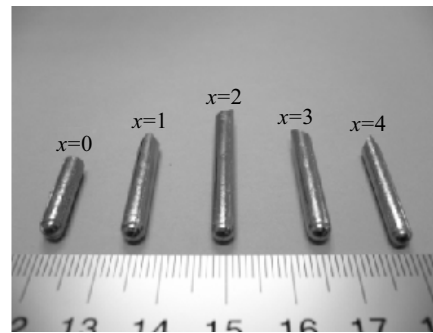


图 5 铸造的 $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ 非晶合金棒的外观形貌
Fig.5 Appearance of the cast $A_{100-x}B_x(x=0\sim 4)$ amorphous alloy rods

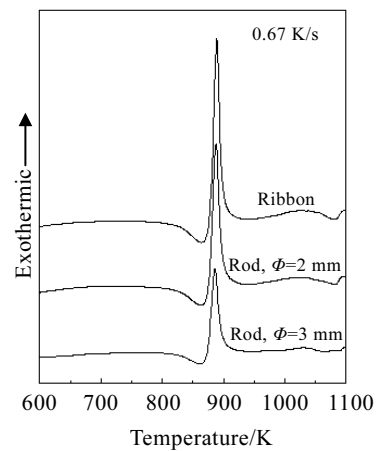


图 6 $A_{96}B_4$ 的非晶合金薄带和非晶棒的 DSC 曲线
Fig.6 DSC curves of the cast $A_{96}B_4$ amorphous alloy rods and the melt-spun amorphous alloy ribbon

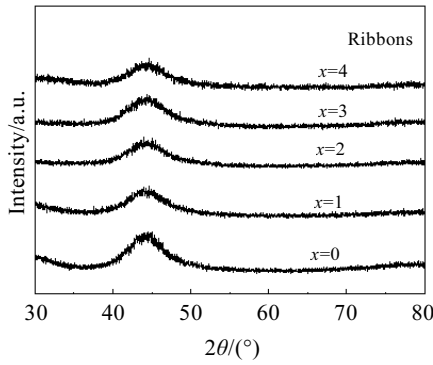


图 7 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金薄带的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) amorphous alloy ribbons

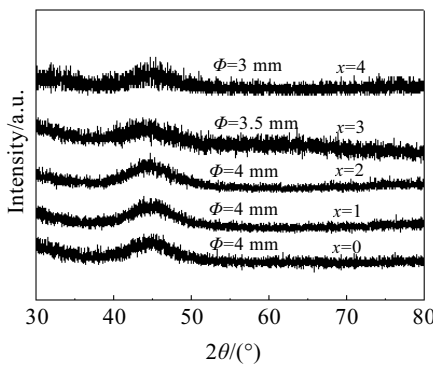


图 8 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金棒的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) amorphous alloy rods with different critical diameters

因此, 所获得的棒均具有非晶结构。这说明该合金系的合金有较好的铸造成型能力。

图 9 为 $A_{96}B_4$ 玻璃合金的高分辨透射电镜 (HRTEM) 的图像及选区电子衍射花样。从图中可以看出, 在所能达到的分辨率范围内(约 1 nm), 观察不到任何有序的晶体存在, 可以认为该合金棒为非晶结构。

2.2 Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 块体非晶合金的软磁性能

图 10 是 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金的磁滞回线。图

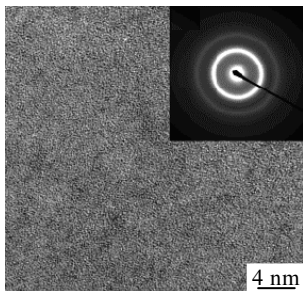


图 9 直径 4 mm 的 $A_{96}B_4$ 非晶合金的 TEM 照片及 SAED 谱

Fig.9 HRTEM image and SAED pattern (insert map) of the annealed $A_{96}B_4$

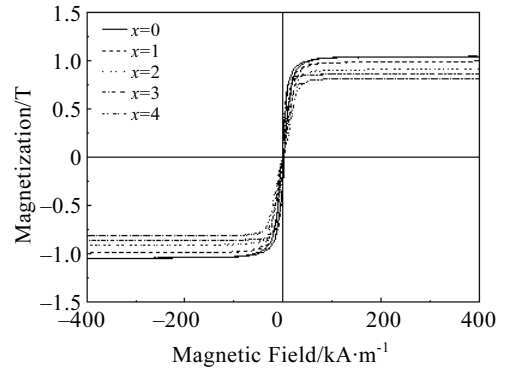


图 10 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金的磁滞回线曲线

Fig.10 Hysteresis I_s - H loops of $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) amorphous alloy rods with a diameter of 2 mm

11 是 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金的饱和磁感应强度和矫顽力与铬含量的关系。由图 10 和图 11 可知, 当 x 为 0、1、2、3 和 4 时, 矫顽力分别为 1.7、1.6、1.4、0.8 和 0.6 A/m; 饱和磁感应强度分别为 1.040、0.984、0.909、0.862 和 0.811 T。由此可以看出, Cr 的加入使矫顽力由 1.7 减小到 0.6 A/m, 而 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金系的饱和磁感应强度略有降低。矫顽力的减小是由于该体系具有高的玻璃形成能力及结构均匀性好所致, 而饱和磁化强度的降低主要是由于 Cr 元素是非铁磁性元素, 即 Cr 的加入改善了 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 合金体系的软磁性能。

2.3 Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 块体非晶合金的腐蚀性能

图 12 是 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金棒的动电位极化曲线。图 13 为 Cr 对直径为 2 mm 的 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 块体金属玻璃合金腐蚀速率的影响。从图 12 和图 13 中可以看出, 加 Cr 的合金的腐蚀电位正移; 在同样的电位条件下, 加 Cr 的合金的阳极电流密度比无 Cr 的

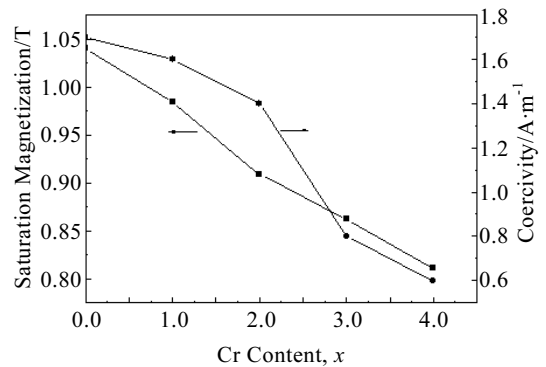


图 11 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金的饱和磁感应强度(I_s) 和矫顽力(H_c)随 Cr 含量的变化

Fig.11 I_s and H_c of $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) amorphous alloys as a function of Cr content

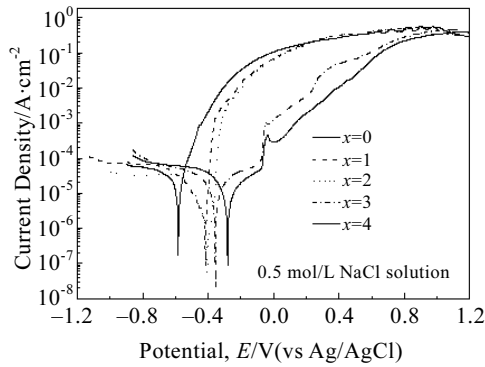


图 12 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金棒的动电位极化曲线
Fig.12 Potentiodynamic polarization curves of $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) amorphous alloy rods with a diameter of 2 mm in 0.5 mol/L NaCl solution open to air at 298 K

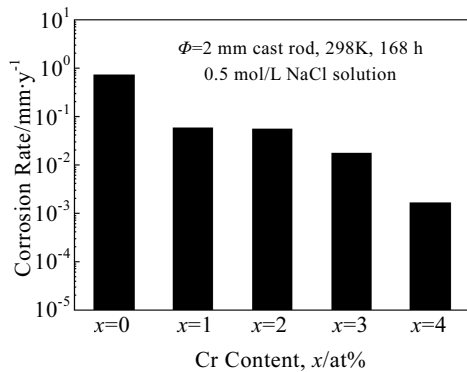


图 13 Cr 对直径 2 mm 的 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 块体金属玻璃合金腐蚀速率的影响
Fig.13 Corrosion rates of cast $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) amorphous alloy rods with a diameter of 2 mm as a function of Cr content (x) in 0.5 mol/L NaCl solution at open to air 298 K for 168 h

合金低；随着 Cr 含量的增加($x=0\sim 4$)，腐蚀电流密度降低($3.9 \times 10^{-6} \sim 8.7 \times 10^{-7} A/cm^2$)；相似于腐蚀电流密度，随着 Cr 含量的增加，腐蚀速率也降低($7.0 \times 10^{-1} \sim 1.6 \times 10^{-3} mm/y$)； $x=1$ 和 $x=2$ 时的合金与无 Cr 的合金具有相似的均匀腐蚀特征，而含 $x=3$ 和 $x=4$ 时的合金显示瞬态钝化。从腐蚀实验结果看出，Cr 的加入明显改善合金的耐蚀性。Cr 是很好的耐蚀性元素，Cr 的加入使玻璃合金棒在腐蚀溶液中形成了钝化膜，从而提高它们的耐蚀性^[12]。

2.4 Fe-Co-B-Si-Nb-Cr 块体非晶合金的力学行为

图 14 为玻璃 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 合金棒的压缩应力应变曲线。可见，所有的合金棒都表现出典型块体非晶合金力学特性，即大约 2% 的弹性应变、较小的塑性应

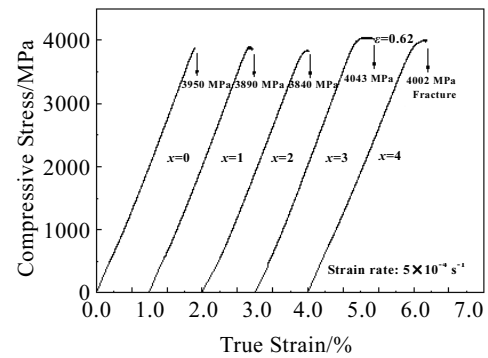


图 14 $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) 非晶合金棒的压缩应力应变曲线
Fig.14 Compressive true stress-strain curves of cast $A_{100-x}B_x$ ($x=0\sim 4$) amorphous alloy rods with a diameter of 2 mm

变(最大 0.7%)。当合金中 Cr 含量 x 为 0、1、2、3 和 4 时，该体系玻璃合金棒的断裂强度分别为 3950、3890、3840、4043 和 4002 MPa；杨氏模量分别为 215、212、208、205 和 200 GPa，明显高于锆基和铜基等合金系^[13]的断裂强度和杨氏模量。这种高的断裂强度和 200~215 GPa 杨氏模量起因于金属(如 Fe、Co、Cr)和类金属(如 B、Si)的强相互作用^[13,14]。

图 15 是直径为 3mm 的 $A_{96}B_4$ 块体非晶合金在不同加载卸载速率下的纳米压痕试验的荷载-位移($P-h$)曲线。从图中可以看出，随着加载速率的增加， $A_{96}B_4$ 非晶合金的变形行为发生显著变化：不同的加载速率下，加载曲线有一小段重合直至分叉点(约 350 nm 处)后出现分离，且在该阶段加载曲线光滑连续(没有 pop-in 现象发生)。从分叉点加载到极限载荷(231 mN)的过程中，当加载速率为 0.75、1 和 3 mN/s 时加载曲

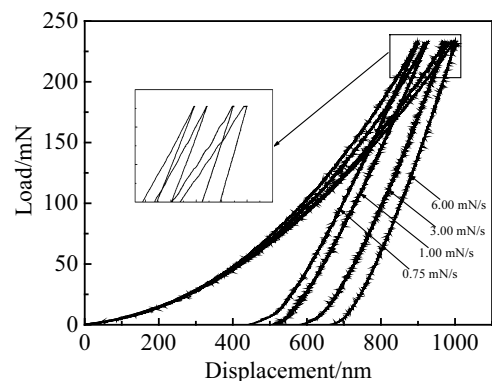


图 15 $A_{96}B_4$ 块体非晶合金在不同加载速率下纳米压痕试验的荷载-位移($P-h$)曲线
Fig.15 Load-displacement curves of $A_{96}B_4$ amorphous alloy at different loading rates during nanoindentation

线上有较为明显的 pop-in 现象, 加载速率为 6 mN/s 时 pop-in 现象基本消失。总体趋势是锯齿流变现象随着加载速率增大而减少。载荷达到最大值后的保载阶段, 加载速率为 6 mN/s 的加载曲线出现了一个宽约 5 nm 的蠕变平台, 蠕变平台的宽度随着加载速率的减小逐渐减小, 在 0.75 mN/s 速率下已无明显蠕变平台。不同加载速率下, 随加载速率的增加残余深度增大, 这反映了合金的硬度随加载速率的增加而减小, 从 0.75 mN/s 时的 19.7 GPa 逐渐减小到 6 mN/s 时的 14.43 GPa^[15-17]。

Schuh 等人^[18]认为, 锯齿流变与剪切带的形成和扩展相对应, 低应变速率下单一剪切带可以充分扩展, 对应于明显的锯齿流变现象; 而高应变速率下, 多重剪切带同时开动, 不能充分扩展, 锯齿不明显。A₉₆B₄ 块体非晶合金的加载曲线中, 低加载速率下表现显著的锯齿流变现象, 而高加载速率下锯齿流变现象基本消失, 表明该合金的锯齿流变行为机制与其他合金系相同。即低应变速率下单一剪切带可以充分扩展, 而高应变速率下, 多重剪切带同时开动。

进一步分析图 15 可以发现, 高的加载速率曲线的保载阶段有一段蠕变平台, 而在低加载速率下这种平台不明显。这一现象的产生与材料的黏弹性和黏性流动直接相关^[19-22]。高加载速率下, 加载过程中黏弹性和黏性流动受到抑制, 而主要集中在最大载荷处的保载阶段, 表现为最大载荷处的明显蠕变变形; 低加载速率下, 黏性流动和黏弹性变形在缓慢的加载过程中已基本完成, 最大载荷处的蠕变不明显。

3 结 论

- 1) 用铜模铸造法可以获得直径为 4 mm 的玻璃棒。
- 2) 这些玻璃合金呈现高的饱和磁化强度(0.81~1.04 T)和极好的软磁性能(矫顽力为 0.6~1.6A/m)。
- 3) 块体合金玻璃棒呈现超高的强度(3840~4043 MPa)和 200~215 GPa 的杨氏模量, 合金棒的最大塑性应变为 0.7%, 弹性应变大约 2%。
- 4) A₉₆B₄ 块体非晶合金的变形行为与加载速率有关: 低加载速率下, 表现为显著的锯齿流变现象(pop-in); 随加载速率的增大, 锯齿流变现象逐渐消失。
- 5) 在 0.5MNaCl 溶液中, 当 Cr 含量从 0 增加到 4 时, 腐蚀电流密度从 3.9×10^{-6} 降低到 8.7×10^{-7} A/cm², 腐蚀速率从 7.0×10^{-1} 降低到 1.6×10^{-3} mm/year。

参考文献 References

[1] Duwez P, Lin S C. *Journal of Applied Physics*[J], 1967, 38:

- 4096
- [2] Inoue A, Shinohara Y, Gook J S. *Materials Transactions, JIM*[J], 1995, 36(12): 1427
- [3] Shen T D, Schwarz R B. *Applied Physics Letters*[J], 1999, 75(1): 49
- [4] Bitoh T, Makino A, Inoue A et al. *Applied Physics Letters*[J] 2006, 88(18): 2510
- [5] Chen Ding(陈 鼎), Chen Zhenhua(陈振华), Inoue A. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(3): 406
- [6] Long Z L, Shao Y, Deng X H et al. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 1453
- [7] Long Z L, Shao Y, Xie G Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 462: 52
- [8] Inoue A, Shen B L, Chang C T. *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 4093
- [9] Inoue A, Shibata T, Zhang T. *Materials Transactions, JIM*[J], 1995, 36(12): 1420
- [10] Zhao Deqiang(赵德强), Yang Yuanzheng(杨元政), Li Xifeng(李喜峰). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2003, 10(3): 36
- [11] Ji Gang(嵇 罡), Ji Yingfei(季颖斐), Ma Xueming(马学鸣) et al. *Materials Science and Engineering*(材料科学与工程)[J], 1999, 17(3): 55
- [12] Pang S J, Zhang T, Inoue A. *Corrosion Science*[J], 2002, 44: 1847
- [13] Inoue A. *Acta Materials*[J], 2000, 48: 279
- [14] Subhash G, Dowding R J, Kecskes L J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 334: 33
- [15] Mukai T, Nieh T G, Kawamura Y et al. *Scripta Materials*[J], 2002, 46: 43
- [16] Inoue A, Shen B L, Yavari A R et al. *Journal of Materials Research*[J], 2003, 18: 1487.
- [17] Golovin Y I, Ivolgin V I, Khonik V A et al. *Scripta Materials*[J], 2001, 45: 947
- [18] Schuh C A, Nieh T G. *Acta Materials*[J], 2003, 51: 87
- [19] Wei B C, Zhang T H, Zhang L C et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007(449-451): 962
- [20] Zhang L C, Wei B C, Xing D M et al. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 791
- [21] Li W H, Shin K, Lee C G et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 478: 371
- [22] Donald I W, Davies H A. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1978, 30: 77

Preparation and Properties of Fe-Co-B-Si-Nb-Cr Soft-Magnetic Bulk Amorphous Alloys

Zhang Zhichun, Long Zhilin, Peng Jian, Wei Hongqing, Tang Ping, Li Xiangan
(Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Fe-Co-B-Si-Nb-Cr bulk amorphous alloys with critical diameters up to 4 mm were prepared by copper mold casting method using micro-alloying technology. The glass-forming ability (GFA) and soft magnetic properties of the obtained bulk amorphous alloys were characterized by means of XRD, TEM, DSC, DTA and VSM. Corrosion and mechanical properties of bulk amorphous alloys were measured using potentiodynamic polarization, macro compressive experiment and nanoindentation testing techniques. The results show that the addition of Cr element slightly decreases GFA of Fe-Co-B-Si-Nb alloys, but is very effective in increasing corrosion resistance and improving mechanical properties and soft magnetic properties for the glassy alloys. The copper-mold-cast alloys exhibit high GFA with diameters up to 4 mm. These Fe-based bulk amorphous alloys exhibit high saturation magnetization of 0.81-1.04 T, extremely low coercive force of 0.6~1.6 A/m, Yong's modulus of 200-215 GPa, elastic strain of about 2% and plastic strain of 0.7%, and they also possess ultrahigh fracture strength of 3840-4043 MPa. The plastic deformation of the $\{[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\}_{96}\text{Cr}_4$ bulk amorphous alloy at room temperature was studied by depth-sensing nanoindentation technique. It is shown that the deformation behavior of the bulk amorphous alloys depends on the applied loading rate during nanoindentation. Distinct serrated flow was observed in the loading rate range from 0.75 to 3 mN/s. However, it disappeared at a loading rate of 6 mN/s. Furthermore, corrosion measurements show that corrosion rate and corrosion current density of the bulk amorphous alloys in 0.5 mol/L NaCl solution decrease from 7.0×10^{-1} to 1.6×10^{-3} mm/y and from 3.9×10^{-6} to 8.7×10^{-7} A/cm², respectively, with increasing Cr content from $x=0$ to $x=4$ (at%).

Key words: Fe-based bulk amorphous alloy; copper mold casting method; mechanical behavior; soft magnetic properties; corrosion properties

Corresponding author: Zhang Zhichun, Master, Lecturer, College of Energy Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, P. R. China; Long Zhilin, Ph. D., Professor, Tel: 0086-731-58298287, E-mail: longzl@xtu.edu.cn