

Co₉₀Zr₇Ta₃ 三元合金微观组织及磁性能的研究

罗俊锋, 顾晓倩, 徐国进, 李勇军, 贺 昕, 熊晓东

(有研亿金新材料有限公司 北京市高纯金属靶材工程技术研究中心, 北京 102200)

摘 要: 通过金相组织观察、XRD 分析和透磁率检测, 研究了 Co₉₀Zr₇Ta₃ 三元合金微观组织, 并通过分析材料组织与透磁率(pass through flux, PTF)变化, 得到热机械处理对透磁率的影响。结果表明: 真空熔炼制备的 Co₉₀Zr₇Ta₃ 三元合金有大量枝晶组织, 主要包含 Co 基体和枝晶结构的 (Co, Ta)₁₁Zr₂。采用轧制及热处理后, 合金内部枝晶结构破碎, 发生球化。合金中 Co 基体中的 fcc 相转变为 hcp 相, hcp 相中 (0001) 含量的增加提高了靶材透磁率。

关键词: CoZrTa 合金; 溅射靶材; 热处理; 显微组织; 透磁率

中图分类号: TG146.1⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-1016-04

CoZrTa 薄膜由于具有良好的软磁性能, 可用于薄膜磁头和微电感器。CoZr 合金具有高饱和磁化强度、低矫顽力等特性。添加 Ta 元素, 可以使合金形成零磁致伸缩^[1-3]。CoZrTa 合金薄膜可采用溅射靶材物理气相沉积 (PVD) 方法制备。通常, 靶材的微观组织影响着溅射薄膜的性能与质量, 需要严格控制^[4,5]。CoZrTa 合金靶材由于其铁磁性能, 导致在溅射过程中对磁场具有很强的屏蔽作用, 为了保证溅射速率靶材的透磁率 (pass through flux, PTF), 透磁率即为直流磁场从磁性靶材一面透过另一面的比率^[6-9], 三元 CoZrTa 合金靶材通常可采用粉末冶金的方法制备, 也可采用熔炼法结合热机械变形来制备。后者可以提高材料纯度, 保证靶材纯度和溅射薄膜质量。然而, 从文献报道来看, 对 CoZrTa 合金铸锭热机械变形对微观组织以及磁性能方面的研究较少。

本研究从改善靶材的制备工艺出发, 选用典型的 Co₉₀Zr₇Ta₃ 三元合金, 采用金相组织观察、XRD 分析和透磁率检测等手段, 观察分析了合金的铸态微观组织, 研究了轧制与热处理对 Co₉₀Zr₇Ta₃ 合金微观组织的影响, 以及微观组织对透磁率的影响。

1 实 验

采用纯度为 99.99% 以上的金属 Co、Zr 及 Ta 金属为原料, 按照 Co-7Zr3Ta (原子分数, %) 比例进行配料。实验前, 先将原料表面经化学侵蚀和超声波清洗, 采用真空感应熔炼法制备尺寸为 100 mm×100 mm×20 mm 合金板材。为了确定材料相变温度, 从铸锭坯

料上切取 $\Phi 3$ mm×1 mm 试样进行 DSC 试验。将熔炼的试样分为 3 组进行实验: 样品 A 为铸态; 样品 B 是在 900 °C 热轧, 然后在 650 °C 热处理; 样品 C 是在样品 B 的工艺基础上进一步冷轧, 然后在 650 °C 热处理; 3 个样品最终加工成 $\Phi 100$ mm×4 mm 的圆片, 进行透磁率测试。

金相样品的制备过程: 首先将样品用砂纸进行研磨, 用 3%HF+2%HNO₃+95%C₂H₆O 溶液在室温下进行电解抛光, 然后用 Keller 腐蚀液在室温下进行腐蚀, 时间 3 min。制备好的金相样品利用 Olympus MKV-E 金相显微镜进行观察。采用电镜配带的 EDS 能谱仪对微区进行成分分析。采用 Ultima IV 型 X 射线分析仪, 使用 Cu 靶 K α 表征相结构。

靶材的透磁率 PTF, 可利用透磁率测试仪进行测量, 检测时先通过霍尔探头得到空载时的参考磁场, 再放入靶材测量表面的磁场强度得到测量磁场, 两者的比值即为靶材 PTF。测量标准采用 ASTM^[10]。

2 结果与讨论

2.1 合金凝固组织分析

图 1 所示为 Co-Zr 二元合金相图^[11], 虚线为 Zr 含量在 7% (原子分数) 的位置, 从图中可以看出 Co-Zr 合金在 1254 °C 时发生亚共晶转变, 铸锭室温条件下主要含有 Co₁₁Zr₂ 和密排六方 hcp-Co。

图 2a 为 Co₉₀Zr₇Ta₃ 三元合金的铸态 (样品 A) 金相组织形貌。从图 2a 可以看到合金的铸态组织基本上由白亮色的树枝晶以及深灰色的固溶体相所组成。图中

收稿日期: 2020-03-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0305502)

作者简介: 罗俊锋, 男, 1977 年生, 博士, 教授级高工, 有研亿金新材料有限公司, 北京市高纯金属靶材工程技术研究中心, 北京 102200, 电话: 010-80103388, E-mail: ljf@grikin.com

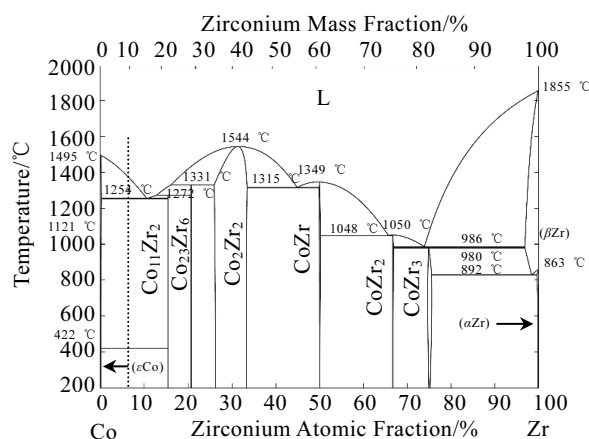
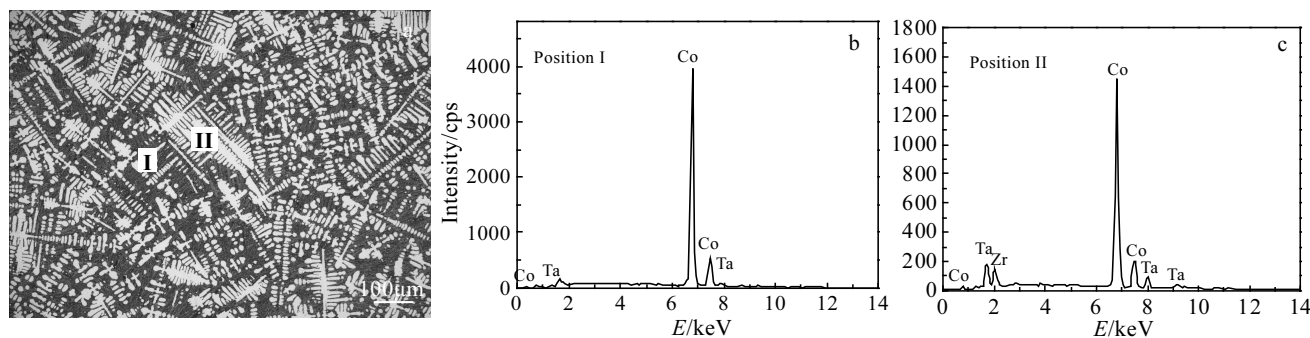


图1 Co-Zr 二元合金相图

Fig.1 Co-Zr binary alloy phase diagram

显示,在发达的枝晶组织中还出现了二次枝晶。图 2b 和 2c 分别为 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金的铸态组织中位置 I、II 的 EDS 能谱分析。I 点固溶体基体的主要成分包含 Co 和 Ta, II 点为枝晶,主要包含 Co、Zr 和 Ta 元素,EDS 成分分析结果见表 1。

从合金固态凝固相变的角度来讲,先凝固的部分含高熔点组元较多,后凝固部分含低熔点组元较多,对于 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金来说,合金成分中的 Zr、Ta 等元素的熔点高,Co 元素的熔点相对较低,因此,先凝固的树枝状骨架为富 Zr、Ta 等元素的析出相。图 3 为高纯 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金铸态的 XRD 图谱。可以发现样品 A 主要由 Co 的高温相面心立方 fcc-Co 和少量低温相 hcp-Co 组成,这表明由于合金元素 Zr、Ta 的添加使 Co 基体的 β 相高温相得到稳定,并保留下来。根据

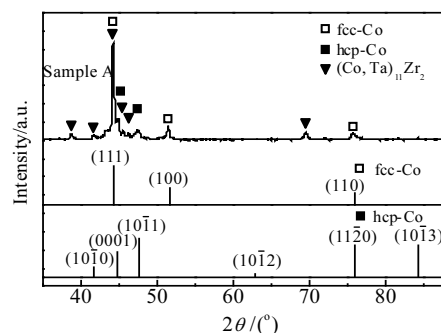
图2 高纯 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 铸锭微观组织及析出相的 EDS 能谱Fig.2 OM microstructure (a) and EDS spectra of matrix of position I (b) and precipitation of position II (c) of $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ alloy ingot表1 图 2a 中 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金铸锭位置 I 和 II 的 EDS 分析结果Table 1 EDS analysis results of $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ alloy ingot in Fig.2a (wt%)

Position	Co	Zr	Ta
I	92.73	-	6.95
II	76.88	14.65	8.47

$\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 相的结构分析^[6,7],从图 3 物相分析看主要是 $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$,其中未发现 Co-Ta 合金相,Ta 元素可能固溶在 $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 结构中,形成 $(\text{Co}, \text{Ta})_{11}\text{Zr}_2$ 。

2.2 热机械处理对合金组织结构的影响

溅射靶材合金组织是影响溅射薄膜质量的关键因素,通常溅射靶材内部组织均匀,第二相呈球状、弥散分布^[8,9]。而 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金铸态组织存在大量枝晶,这些枝晶在溅射过程中会形成较大颗粒,导致溅射薄膜质量差。为了消除 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 靶材内部的长棒状枝晶,可采用热机械处理将枝晶破碎。图 4 给出了热机

图3 高纯 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金铸态的 XRD 图谱Fig.3 XRD patterns of as-cast $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ alloy

械处理后,靶坯样品 B 和样品 C 中组织分布情况。样品 B 采用 900 °C 高温热轧工艺使大部分的枝晶结构破碎,并细化靶材内部组织。图 4a 为样品 B 热轧后微

观组织, 基体和枝晶组织变形拉长。图 4b 为样品 B 经过热轧及热处理后组织。可以看出合金内部枝晶基本上完全被打断。由于合金硬度大, 样品 C 在冷轧过程中, 总变形量不超过 10%。图 4c 为样品 C 光学显微镜照片。可以看出, 当合金样品 C 经过进一步冷轧及热处理后, 组织开始长大, 枝晶得到进一步破碎, 发生球化。对比图 4b 和 4c, 可以看出热轧后热处理样品的组织均匀性更好, 这表明热轧过程中, 由于材料更容易变形, 使得材料变形更均匀, 微观组织均匀性更好。

2.3 组织结构与透磁率关系

单质钴存在同素异构的马氏体转变, 如图 1 中 Co-Zr 合金相图中所示, 转变温度为 422 °C。在转变温度以下为 hcp-Co, 而在该温度以上则为 fcc-Co。研究表明, 由于 hcp-Co 特殊的结构, 其晶粒存在一个易磁方向[0001]以及一个难磁方向[1000], hcp 钴在难磁方向上矫顽力要比易磁方向大得多^[12,13]。因此, 要提高 Co 靶透磁率可以提高 hcp-Co 的 (0001) 在溅射

面的组分。为了提高 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 靶的透磁率, 可通过轧制结合热处理温度使 Co 基体组织 fcc-Co 转变为 (0001) 择优的 α 相组织。图 5 为 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金的 DSC 曲线。可以看出, 铸造成形 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金的马氏体相转变比单质 Co 的相变温度有所提高, 相变开始温度 781 °C, 结束温度 880 °C。由此, 确定合金材料要得到 hcp-Co, 热处理温度低于相转变温度, 为 650 °C。

图 6 为 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金样品 B 与样品 C 的 XRD 图谱。从图中可以看出, 样品 B 的合金相主要由正四面体结构的 $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 、fcc-Co 和 hcp-Co 所构成, 可以看出通过热轧及热处理的样品 B 中 fcc-Co 减少, hcp-Co 增多。在冷轧及低温热处理后的样品 C 中, fcc-Co 经过马氏体相变转变成 hcp-Co, 且其 (0001) 的组分进一步增多。表 2 为样品 A、样品 B 及样品 C 透磁率。从表 2 可以看出 3 个不同状态样品的 PTF 结果逐渐升高。分析认为, 铸态样品 A 透磁率最低, 热轧退火态样品 B 透磁率得到提高, 这是由于样品 B 中 hcp-Co (0001) 有所提高, 透磁率增加。

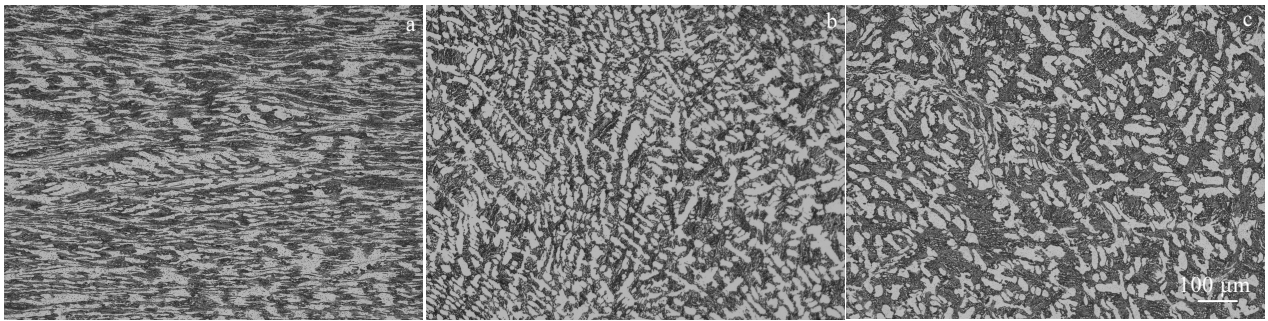


图 4 高纯 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金样品不同状态微观组织

Fig.4 Microstructures of $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ samples under different states: (a) 900 °C hot rolling; (b) hot rolling and annealing at 650 °C; (c) cold rolling and annealing at 650 °C

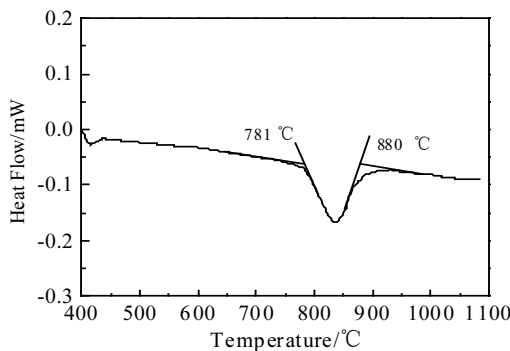


图 5 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of the $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ alloy

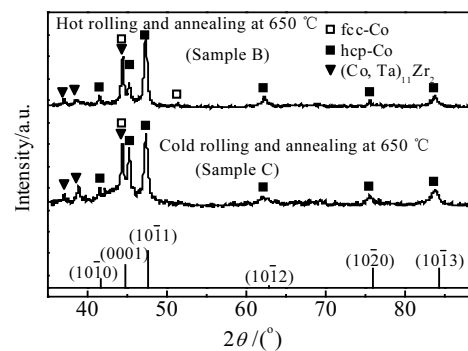


图 6 高纯 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 不同状态下的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ alloy under different states

表2 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 样品中主晶面含量及透磁率Table 2 XRD crystal plane amount and PTF results of $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ alloy

Sample	Crystal plane amount/%						PTF/%
	(111) _{fcc}	(100) _{fcc}	(110) _{fcc}	(10 $\bar{1}$ 0) _{hcp}	(0001) _{hcp}	(10 $\bar{1}$ 1) _{hcp}	(11 $\bar{2}$ 0) _{hcp}
A	66.30	8.28	11.05	11.05	0.00	3.31	0.00
B	22.94	1.72	0.00	22.94	19.12	27.53	5.74
C	18.4	0.00	0.00	24.54	31.90	19.63	5.52

3 结 论

1) $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金的铸态组织由枝晶 $\text{Co}_{11}\text{Zr}_6$, fcc-Co 和 hcp-Co 所构成。

2) 通过轧制及热处理, 可使 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 合金内部枝晶组织破碎、球化。

3) $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ 靶材内部 hcp-Co (0001) 含量增多, 使靶材透磁率得到提高。

参考文献 References

- [1] Nakagawa S, Tanaka S, Naoe M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1996, 155(1-3): 231
- [2] Crawford A M, Gardner D, Wang S X. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2002, 38(5): 3168
- [3] Wang Yue(王 粤), Xie Zhiwei(谢致薇), Yang Yuanzheng(杨元政) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2012, 26(16): 91
- [4] Dong Tingyi(董亭义), Luo Junfeng(罗俊锋), Wan Xiaoyong(万小勇) *et al. Material & Heat Treatment(材料热处理技术)* [J], 2011, 40(24): 68
- [5] Mu Jiangang(穆健刚), Zhang Fengge(张凤戈), Li Jiankui(李

建奎) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology(真空科学与技术学报)*[J], 2014, 34(11): 1267

[6] Hou Zhipeng(侯志鹏), Su Feng(苏 峰), Wang Wenquan(王文全) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2014, 63(8): 087 501

[7] Ivanova G V, Shchegoleva N N, Gabay A M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 432: 135

[8] Shang Zaiyan(尚再艳), Jiang Xuan(江 轩), Li Yongjun(李勇军) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2005, 29(4): 475

[9] Luo Junfeng(罗俊锋), Wang Xinping(王欣平), Wan Xiaoyong(万小勇) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2011, 25(20): 11

[10] ASTM F1761-00[S]. 2011

[11] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2011, 32(2): 169

[12] Paulsen J A, Ring A P, Lo C C H *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2005, 97(4): 44 502

[13] Sort J, Nogués J, Suriñach S *et al. Philosophical Magazine*[J], 2003, 83(4): 17

Microstructure and Magnetic Properties of $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ Ternary Alloy

Luo Junfeng, Gu Xiaoqian, Xu Guojin, Li Yongjun, He Xin, Xiong Xiaodong

(Beijing Engineering Research Center of High Purity Metal Sputtering Targets, Grikin Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 102200, China)

Abstract: The microstructure of $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ ternary alloy and the effect of microstructure on the PTF (pass through flux) were studied by metallographic observation, X-ray diffraction (XRD) analysis and pass through flux (PTF) measurement. The influence of thermo mechanical treatment on the permeability was obtained by the structure and PTF of the material. The results show that the ternary alloy of $\text{Co}_{90}\text{Zr}_7\text{Ta}_3$ prepared by vacuum melting mainly contains the precipitates of Co matrix and dendrite structure of $(\text{Co}, \text{Ta})_{11}\text{Zr}_2$. After rolling and heat treatment, the dendrite structure in the alloy is broken to form dispersed precipitates. At the same time, the fcc phase in Co matrix is transformed into hcp phase, and the permeability of the target is improved by increasing the orientation of (0001) in hcp phase.

Key words: CoZrTa alloy; sputtering target; heat treatment; microstructure; PTF

Corresponding author: Luo Junfeng, Ph. D., Professor, Beijing Engineering Research Center of High Purity Metal Sputtering Targets, Grikin Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 102200, P. R. China, Tel: 0086-10-80103388, E-mail: ljf@grikin.com