

机械合金化法制备 Ni-Zr 非晶软磁合金粉末的研究

张 静¹, 陈学定², 王翠霞², 魏恒斗²

(1. 河西学院 机电工程系, 甘肃 张掖 734000;

2. 兰州理工大学 省部共建有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 研究 Ni 基非晶软磁合金粉末在 Ni-Zr 二元相图上三个稳定化合物成分配方 Ni_7Zr_2 、 $Ni_{21}Zr_8$ 、 $NiZr$ 和两个共晶点 $Ni_{64}Zr_{36}$ 、 $Ni_{36}Zr_{64}$ 组分在机械合金化条件下的非晶合金形成能力和热稳定性。五种配方在一定的时间内都能形成非晶态合金; 其中 $Ni_{64}Zr_{36}$ 的过冷液相区间 ΔT_x 达到 69.9K。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了不同球磨时间混合粉末的形貌, 发现球磨时间对混合粉末的结构及颗粒形貌存在显著影响。随着球磨时间的增加, Ni、Zr 颗粒都发生严重塑性变形, 并且通过冷焊团聚起来, 形成具有层状结构的复合颗粒。由于磨球的剧烈撞击, 使得结构发生了严重的畸变, 从而破坏了原有的有序结构而形成了无序结构。另外, 在进一步的球磨过程中, 合金的晶粒不断减小, 形成高体积分数的晶界, 而金属粉末不断的发生塑性变形, 形成了点缺陷、位错等高密度缺陷, 晶格发生严重的畸变, 晶体自由能也相应不断上升, 最后发生了非晶转变。磁性测量表明合金粉末具有较好的软磁性能。

关键词: 镍基非晶合金; 机械合金化; 非晶形成能力; X 射线衍射; 软磁性能

中图分类号: TG139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-8192(2009)01-0004-06

Study on Ni-Zr Amorphous Soft Magnetic Alloy Prepared by Mechanical Alloying

ZHANG Jing¹, CHEN Xue-ding², WANG Cui-xia², WEI Heng-dou²

(1. Department of Mechatronics, Hexi Univ., Zhangye 734000, China;

2. State Key Lab of Advanced New Non-ferrous Materials, Lanzhou Univ of Tech, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The glass forming ability of five compound compositions based on the Ni-Zr phase diagram such as Ni_7Zr_2 , $Ni_{21}Zr_8$, $NiZr$, $Ni_{64}Zr_{36}$ and $Ni_{36}Zr_{64}$ was studied under mechanical alloying conditions. The composite powders were performed in a Pulverisette 5 planetary mill using high purity argon at 1atm pressure in the same technical parameter. The structure of the powders was examined by X-ray diffraction (XRD) and the parameter of thermal stability was measured by differential thermal analysis (DTA). It is found that all the alloys form amorphous alloys, and the maximum undercooled liquid temperature region (ΔT_x) among five alloys is 69.9K. Micrography of ball-milled powders after selected MA processing time were observed using scanning electron microscopy. The results show that the milling time has significant influence on the powder structure and particle configuration. As the MA time increases, the Ni and Zr powders particles are heavy plastic deformed, getting flattened to platelet/pancake shapes, by the micro-forging process. These flattened particles get cold welded together and form a composite lamellar structure of the constituent metals. Because of acute impacts during the ball milling, particle configuration of the Ni and Zr powders are seriously abnormal deformed, which destroys intrinsic order configuration and transforms out of order. In addition, the average grain size of alloy powders decreases continuously during the further ball milling, volume fraction of interface becomes higher. Ball-milling leads to an increase in the defect density and free energy in elements Zr and Ni, finally, alloy powder transforms into amorphous state. The result of VSM indicates that Ni_7Zr_2 amorphous alloy

基金项目: 国家 863 项目 (2003AA32X150).

作者简介: 张静 (1976-), 女, 甘肃张掖人, 硕士生, 讲师, 主要从事材料的非平衡制备。

电话: 0936-3660362; E-mail: zjdb8282451@126.com

powder exhibits excellent soft magnetic properties.

Key words: Ni-based amorphous alloys; mechanical alloying(MA); glass forming ability(GFA); X-ray diffraction (XRD); soft magnetic properties

1 前 言

目前很多电子仪器和设备都需要使用高频软磁材料,如铁氧体或坡莫合金,但这些材料制作工序流程较长,工艺较为复杂,而非晶材料是一种新型的功能材料,它具有一般晶态材料所不具有的许多卓越的物理和化学特性^[1~4],其生产工序较为简单。其中,Ni 基非晶软磁材料是迄今为止人们发现的最优异的软磁材料之一,它具有较高的磁导率、很低的矫顽力和损耗,良好的高频性能,可以做电子变压器、磁头等,因而,开发非晶态 Ni 基高频软磁材料,对材料工业和电子工业的发展都具有重要的意义。

粉体对于压制成接近最终制品形状是一种方便的材料,对机械合金化(MA)方法制得的非晶合金粉末进行热固化压结,可形成大块非晶合金,且非晶形成范围不受熔体过冷度的限制^[5~9]。近年来,用高能球磨法已生产出诸多合金体系的非晶态合金粉末。有序和无序现象和结构转变影响着大多数合金的物理性质,这些规律常常收集在相图中,作为合金设计的基础,用于设计具有符合特殊技术要求的一系列性能的新材料^[10]。然而,如何选择恰当的合金体系成分,获得较大的非晶形成能力的问题仍没有得到很好的解决,根据稳定化合物和共晶点的成分附近容易形成非晶态合金的原理^[11],以 Ni-Zr 二元相图的三个稳定化合物和两个共晶点成分配方进行 MA,研究其非晶形成能力。

2 实验方法与材料

在 Ni-Zr 二元相图(图 1)上,选取三个稳定化合物(Ni_7Zr_2 、 $Ni_{21}Zr_8$ 、 $NiZr$)和两个共晶点($Ni_{64}Zr_{36}$ 、 $Ni_{36}Zr_{64}$)成分配方。

试验材料为纯度 $>99.9\%$,粒度为 270 目的镍粉和纯度 $>99.8\%$,粒度为 200 目的锆粉。在充纯氩的手套箱内,首先通过精确称量,得到原子百分比为 Ni_7Zr_2 、 $Ni_{21}Zr_8$ 、 $Ni_{64}Zr_{36}$ 、 $NiZr$ 、 $Ni_{36}Zr_{64}$ 的混合粉末。然后将混合粉末和硬化 GCr15 轴承钢球按 1:20 封装在和钢球材质同样的球磨罐内,球磨罐采用 O 形橡胶圈密封。使用 Pulverisette 5 型行星式球磨机在球磨罐内充氩保护的条件下进行 MA,球磨机转速为 200rpm。为防止球磨过程中温升过大,采

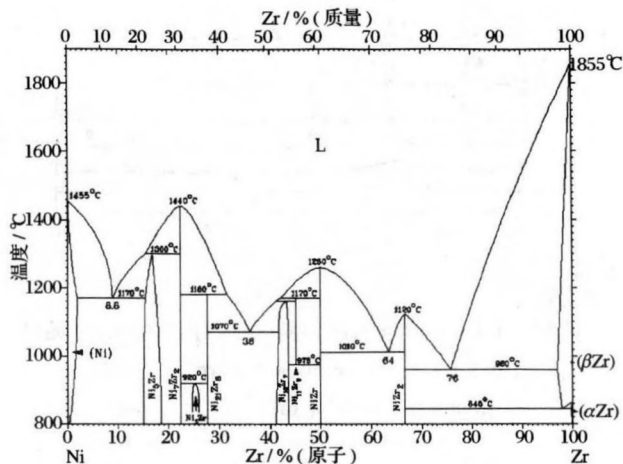


图 1 Ni-Zr 二元合金相图

Fig. 1 The binary Co-Zr alloy phase diagram

用每转 10min 停 5min 的方式进行球磨,经测定球磨罐外壁的温度不超过 50°C 。不同球磨时间的试样分别球磨,不采用中途取样的方式,以避免中途取样对后续成分产生影响。采用 XPert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析混合粉末的物相结构随球磨时间的变化,XRD 工作条件为:Cu 靶,管电压为 40kV,电流为 30mA。用 Diamond TG/DTA 差热分析仪对合金粉末的热稳定性进行测量分析,DTA 分析在流动的高纯氩气中进行,升温速度为 $40\text{K}/\text{min}$ 。用扫描电子显微镜(SEM)对不同球磨时间混合粉末的形貌进行观察。

3 实验结果与分析

3.1 混合粉末结构随球磨时间的变化

图 2 为 Ni_7Zr_2 混合粉末经过不同球磨时间后的 X 射线衍射图。可以看出,原始混合粉末由面心立方的 Ni 和密排六方的 Zr 组成。经 0.5h 球磨后,组元 Ni、Zr 衍射峰宽化,强度降低,Zr 的衍射峰强度快速下降。随球磨时间的增加,Ni、Zr 的衍射峰进一步宽化,强度进一步下降,组元 Ni 的衍射峰发生了微小的左移,这是由于 Zr 已部分溶入 Ni。球磨 5h 后,Zr 的衍射峰已基本消失,说明 Zr 已经全部固溶进 Ni 元素中。球磨 10h 后,Ni、Zr 的衍射峰完全消失,谱线上只剩下一个漫散射峰包,合金粉末发生了非晶转变。球磨 20h 后的 XRD 图谱和 10h 的相似,合金粉末为非晶态。

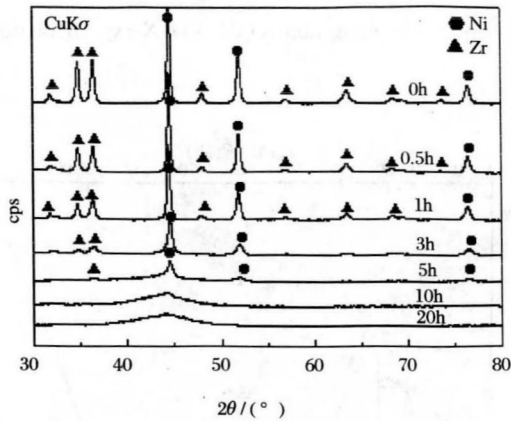


图2 Ni_7Zr_2 混合粉未经不同球磨时间后的 XRD 图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ni_7Zr_2 mixing powders for different MA times

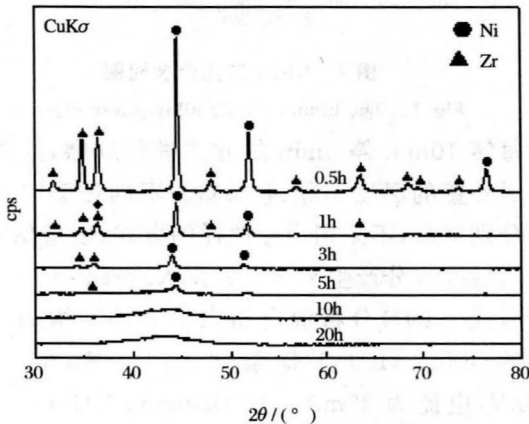


图3 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 混合粉未经不同球磨时间后的 XRD 图谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ mixing powders for different MA times

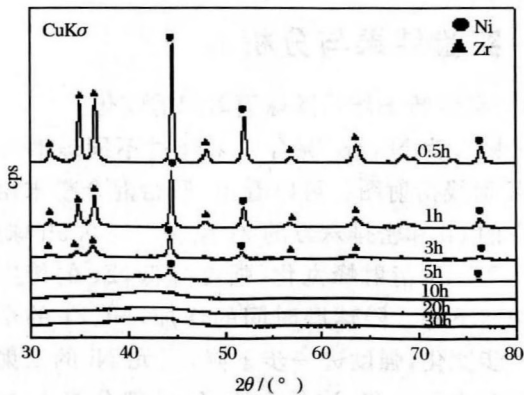


图4 $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ 混合粉未经不同球磨时间后的 XRD 图谱
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ mixing powders for different MA times

图3、4分别为 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 、 $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ 混合粉未经不同球磨时间后的 XRD 图谱,可以看出,球磨 3h 后,

Ni、Zr 的晶体衍射峰强度明显降低,随着球磨时间的延长,球磨 10h 后, $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 合金混合粉末的 XRD 图谱上形成一个漫散射的衍射峰呈现明显的非晶包现象。而 $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ 在球磨时间延长至 20h 才出现上述现象。同时可以看出, $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ 的非晶包所对应的 $2\theta=42.5^\circ$, 和 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ ($2\theta=44.2^\circ$) 相比较发生了左移。这是由于 Zr 溶进 Ni 中的缘故。图 5、6 分别为 NiZr 、 $\text{Ni}_{36}\text{Zr}_{64}$ 混合粉未经不同球磨时间后的 XRD 图谱,和图 3、4 相似,只是最后形成的非晶包所对应的 2θ 发生了进一步的左移。

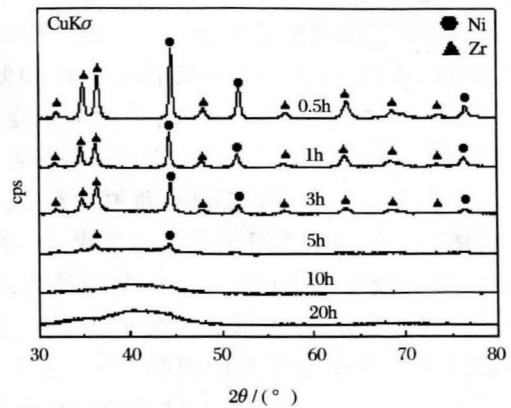


图5 NiZr 混合粉未经不同球磨时间后的 XRD 图谱
Fig. 5 X-ray diffraction patterns of NiZr mixing powders for different MA times

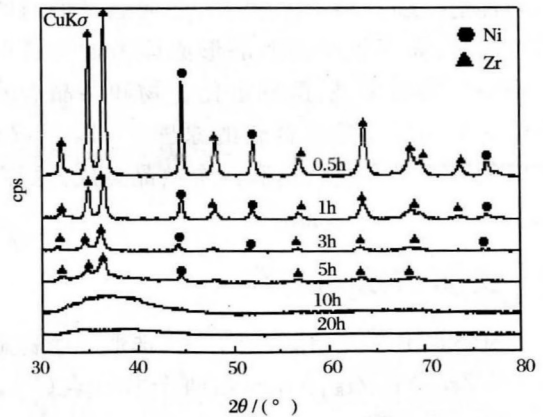


图6 $\text{Ni}_{36}\text{Zr}_{64}$ 混合粉未经不同球磨时间后的 XRD 图谱
Fig. 6 X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{36}\text{Zr}_{64}$ mixing powders for different MA times

3.2 晶粒大小的计算

根据 XRD 谱线,采用谢乐(Scherrer)公式^[12]可以计算 Ni 的晶粒大小随球磨时间的变化。

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

式中: λ 为衍射波的波长, β 为最大半高宽, θ 为半衍射角。

结果如图 7 所示。可以看出, Ni-Zr 系合金粉末中 Ni 晶粒大小随球磨时间的延长基本是逐渐减小的。五种混合合金粉末球磨 0~3h 晶粒急剧减小, 球磨 3~5h 变化缓慢, 球磨 10h 以后发生了非晶转变。

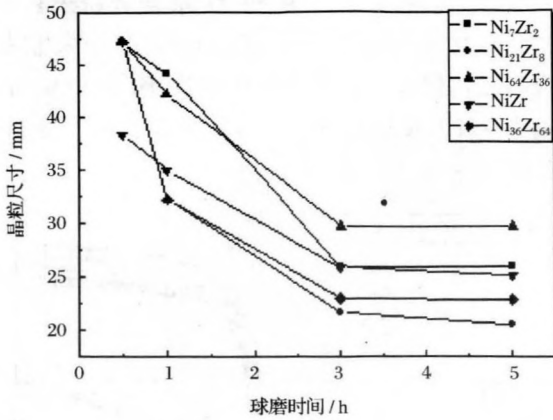


图 7 Ni-Zr 系合金粉末 Ni 晶粒大小随球磨时间的变化
Fig. 7 Variation of average grain size of Ni powder with milling times.

纯元素混合粉末 MA 时形成非晶的过程可以大致分为两个阶段^[13], 第一阶段是机械力诱发固态反应, 以元素间的相互扩散为主要特征。当组元间

的互扩散系数相差较大时, 产生超饱和固溶体。超饱和固溶体形成后 MA 进入第二阶段, 在这个阶段中, 由于球磨介质的撞击和剪切作用, 超饱和固溶体内部的各种晶体缺陷, 如位错、层错、空位及亚晶界等的密度不断提高, 晶格发生严重畸变, 晶体自由能也相应地不断增高。当超饱和固溶体的自由能高于晶态结构的自由能时, 长程周期性被彻底破坏, 于是发生非晶化转变。

3.3 扫描电子显微镜分析 (SEM)

对经过不同球磨时间的 Ni₇Zr₂ 混合粉末进行 SEM 观察, 以确定球磨过程中粉末形貌及尺寸的变化。图 8 为 Ni₇Zr₂ 混合粉末球磨不同时间的 SEM 照片, 可以看出, 在初始球磨阶段 (0~1h), Ni 颗粒和 Zr 颗粒都发生塑性变形, Zr、Ni 颗粒变成扁平状, 同时 Ni 粉向 Zr 粉表面聚集, 将 Zr 粉包裹起来。球磨 3~5h, Ni、Zr 颗粒都发生了严重塑性变形, 并且通过冷焊团聚起来, 形成具有层状结构的复合颗粒。球磨 10h 时, 粉末发生碎化, 形成大小不一的扁平层状颗粒, 此时的颗粒外表面凸凹不平。球磨 20h 时, 粉末又一次发生碎化, 但这时的颗粒尺寸差别不大, 形状基本为等轴形。

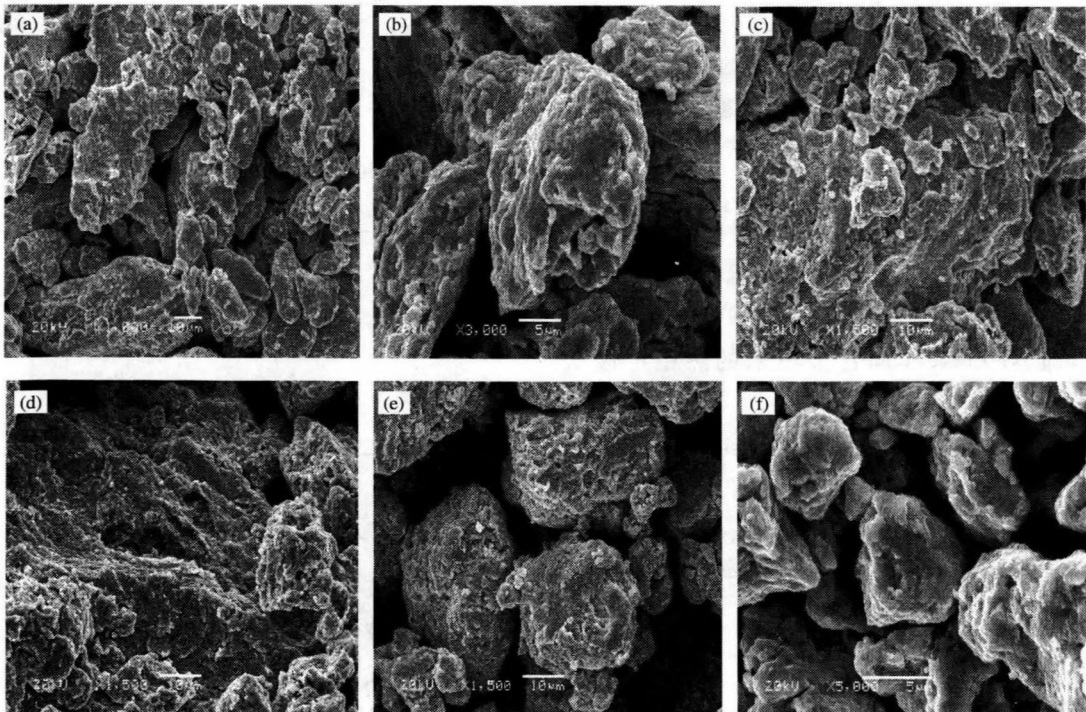


图 8 Ni₇Zr₂ 混合粉末在选定的不同球磨时间时的 SEM 形貌照片
(a)0.5h; (b)1h; (c)3h; (d)5h; (e)10h; (f)20h

Fig. 8 SEM micrographs of ball-milled Ni₇Zr₂ powders after selected MA processing time

Ni、Zr 都属于延性元素, 在初始球磨阶段, 由于 球磨介质的撞击和剪切作用, 粉末颗粒很容易发生

塑性变形,变成扁平状,并且通过冷焊聚集形成尺寸较大具有层状结构的复合颗粒。这种层状结构使组元之间具有大量的高活性界面,为组元之间的扩散提供了较大的通道。继续球磨时,层间距减小,片层内部的各种晶体缺陷密度增加,这一方面加剧扩散进行,另一方面使粉末颗粒产生加工硬化,导致颗粒变脆,发生碎化。随着球磨的继续进行,冷焊和碎化交替占据主导,最终二者达到平衡,颗粒尺寸稳定下来。

3.4 差热分析(DTA)

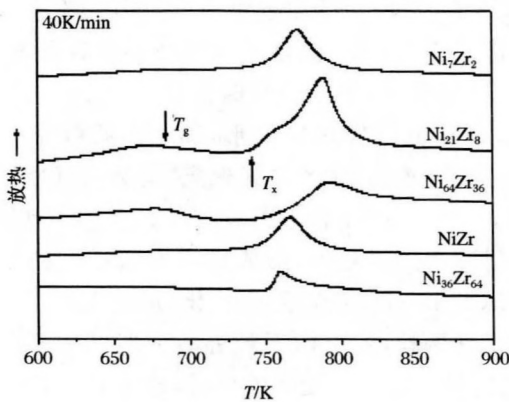


图9 Ni-Zr系非晶合金粉末的DTA图谱

Fig. 9 DTA patterns of ball-milled Ni-Zr amorphous alloy powders

图9为Ni-Zr系非晶合金粉末的DTA图谱。从图可看出,DTA曲线上在晶化之前有玻璃转变点 T_g ,随后是较宽的晶化前过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$),然后是晶化放热峰。表1为Ni-Zr系非晶合金粉末的玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 和过冷液相区温度范围 ΔT_x 。从表中可以看出, ΔT_x 从大到小的顺序为: $Ni_{64}Zr_{36} > Ni_{21}Zr_8 > NiZr > Ni_{36}Zr_{64} > Ni_7Zr_2$,即Ni-Zr系非晶合金粉末的热稳定性从大到小的顺序。

表1 Ni-Zr系非晶合金粉末的玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 和过冷液相区温度范围 ΔT_x

Table 1 Temperatures of glass transition, crystallization temperatures and undercooled liquid temperature regions

合金	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/K$
Ni_7Zr_2	681.5	742.1	60.6
$Ni_{21}Zr_8$	669.4	736.6	67.2
$Ni_{64}Zr_{36}$	667.9	737.8	69.9
NiZr	686.5	749.9	63.4
$Ni_{36}Zr_{64}$	688.7	750.8	62.1

3.5 Ni-Zr系非晶粉末的磁性能

软磁材料性能优异的标志是:矫顽力小、磁导率

高、铁损小、 B_s 高。铁芯损耗包括涡流损耗和磁滞损耗。涡流损耗小要求电阻大,而磁滞损耗小则要求矫顽力小。图10是Ni-Zr非晶合金粉末的 $M-H$ 曲线及其局部放大图。从图中看出,磁滞回线呈倾斜状且狭长。饱和磁化强度 B_s ,剩余磁化强度 B_r 和矫顽力 H_c 见表2,表明Ni-Zr系合金粉末具有优异的综合软磁性能。其中 Ni_7Zr_2 非晶粉末制备态的饱和磁化强度 B_s ,剩余磁化强度 B_r 和矫顽力 H_c 分别为 $2.98 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, $0.48 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ 和 $126.91 A \cdot m^{-1}$ 。

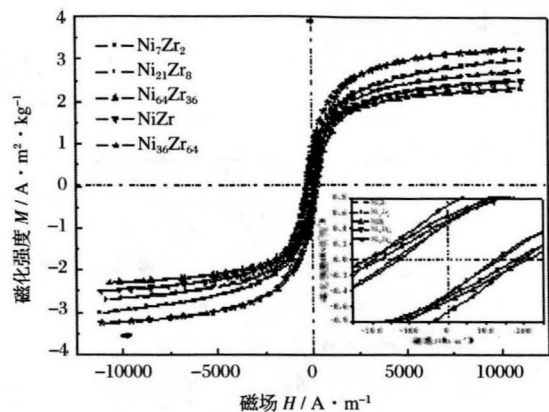


图10 球磨Ni-Zr系非晶粉末的 $M-H$ 曲线及其局部放大图

Fig. 10 $M-H$ pattern of ball-milled Ni-Zr amorphous alloy powders

表2 Ni-Zr系非晶合金的软磁性能参数值

Table 2 Soft magnetic properties of Ni-Zr amorphous alloy powders

配方	饱和磁化强度/ $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	剩余磁化强度/ $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	矫顽力 H_c / $A \cdot m^{-1}$
Ni_7Zr_2	2.98	0.48	126.91
$Ni_{21}Zr_8$	2.72	0.46	143.08
$Ni_{64}Zr_{36}$	2.48	0.49	181.74
NiZr	2.28	0.70	214.07
$Ni_{36}Zr_{64}$	3.27	0.70	197.90

4 结论

(1) Ni-Zr二元混合元素粉末通过MA可以获得非晶。该体系具有较强的非晶形成能力和热稳定性,其中 $Ni_{64}Zr_{36}$ 的 ΔT_x 达69.9K。

(2) 球磨过程中,Ni、Zr颗粒都发生严重塑性变形,并且Zr通过置换溶入Ni晶格中形成固溶体,进一步球磨固溶体分解,最后发生非晶转变。

(3) Ni-Zr系非晶合金粉末具有优异的综合软

(下转第12页)

参考文献:

- [1] 张鹏,王兆华编著. 丙烯酸树脂防腐涂料及应用[M],北京:化学工业出版社,2003,9:159~169.
- [2] 何益艳,杜仕国. 偶联剂在涂料中的应用[J],化工时刊,2002,(2):3.
- [3] 美国 F. E. 卢博斯基博士 主编,柯成,唐与谏等译. 非晶态金属

合金[M],北京:冶金工业出版社,1989,7.

- [4] 王新林主编. 非晶态合金及其应用[M],1990,12.
- [5] 毛健,陈家钊,涂铭旌,等. 偶联剂和固化工艺对电磁波屏蔽用 Ni 涂料导电性能的影响[J]. 功能材料,1997,28(2):137.
- [6] 施冬梅,杜仕国,田春雷,等. 铜系电磁屏蔽涂料防氧化技术研究进展[J]. 现代涂料与涂装,2003,(3):33.

收稿日期:2007-10-16

(上接第8页)

磁性能,其中 Ni_7Zr_2 非晶合金粉末制备态的饱和磁化强度 B_s , 剩余磁化强度 B_r 和矫顽力 H_c 分别为 $2.98 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, $0.48 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ 和 $126.91 A \cdot m^{-1}$.

参考文献:

- [1] 何圣静,高莉如. 非晶态材料及其应用[M]. 北京:机械工业出版社,1987.
- [2] 郑兆勃. 非晶固态材料引论[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [3] 王一禾,杨膺善,主编. 非晶态合金[M]. 北京:冶金工业出版社,1989.
- [4] 穆加尼 K,科埃 JMD 著. 赵见高等译. 磁性玻璃[M]. 北京:科学出版社,1989.
- [5] Paridaa S, Rama S, et al. Bulk glass forming and thermal stability in $Fe_{67.0}Co_{9.5}Nd_{3.0}Dy_{0.5}B_{20}$ alloy [J]. Materials Letters, 2004, 58:1844~1852.
- [6] Shoji Yoshida, Takao Mizushima, et al. Structure and soft magnetic properties of bulk Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloys prepared by consolidating amorphous powders [J]. Materials Sci-

ence and Engineering, 2001, A304-306:1019~1022.

- [7] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. Progress in Material Science, 2001, 46: 1~184.
- [8] 刘绍军,曲选辉,等. Mo-Si 系机械合金化非晶转变[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 66~68.
- [9] 杨红川,张久兴,等. 纳米 Fe 粉制备的高性能 $NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x$ 氮化物[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(s2): 139~142.
- [10] 张永刚,韩雅芳,等主编. 金属间化合物结构材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2001: 8~80.
- [11] Schwarz R B, Johnson W L. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals[J]. Physical Review Letters, 1987, 51(5): 415~418.
- [12] Qin F X, Zhang H F, et al. Nanocrystallization kinetics of Ni-based bulk amorphous alloys. Intermetallics 2004; 12: 1197~1203.
- [13] Sherif El-Eskandarany M, Zhang Wei, Inoue A. Mechanically induced crystalline-glassy phase transformations of mechanically alloyed $Ta_{55}Zr_{10}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ multicomponent alloy powders [J]. J of Alloys and Compounds, 2003, 350: 222~231.

收稿日期:2008-06-30