

## 机械合金化法制备 Co-Zr 非晶软磁合金粉末的研究

陈学定, 郝雷, 王晓军, 胡勇, 王晓丽

(兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 研究了 Co-Zr 二元相图上 4 个共晶点成分配方  $\text{Co}_{99}\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$ 、 $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$  和  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$  在球磨条件下的非晶态合金形成能力。分析结果表明 4 种配方在一定的球磨时间内都能形成非晶态合金, 其中非晶形成能力最强的为  $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$ 。球磨时间对非晶的形成有重要影响, 球磨时间过长, 使形成的非晶态合金粉体反而向晶体转化。

**关键词:** 机械合金化; 非晶态合金; 非晶形成准则

中图分类号: TG132.2<sup>+</sup>71, TF123.7<sup>+</sup>1 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2004)05-0001-04

### Study on Co-Zr Amorphous Soft Magnetic Alloy Powder Produced by Mechanical Alloying

CHEN Xue-ding, HAO Lei, WANG Xiao-jun,  
HU Yong, WANG Xiao-li

(School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of  
Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The glass forming ability of four eutectic compositions such as  $\text{Co}_{99}\text{Zr}_{10}$ ,  $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$ ,  $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$  and  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$  based on the Co-Zr phase diagram was studied under mechanical alloying conditions. X-ray diffraction (XRD) results show that all the alloys formed amorphous alloys.  $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$  alloy play the best glass forming ability among four alloys. The milling time plays an important role in formation of Co-Zr amorphous alloys. If the milling time is too long, the formed amorphous alloys will turn to crystallization.

**Key words:** mechanical alloying; amorphous alloy; glass forming criteria

非晶材料是一种新型的功能材料, 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<sup>[1]</sup>。其中, Co 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, 它具有高的磁导率、低的矫顽力和能量损耗、良好的高频性能, 可以做电子变压器、磁头等。Co 基非晶合金最好的特性还在于它具有磁致伸缩为零的特性, 可以制备性能很好的磁

屏蔽网罩<sup>[2]</sup>。因而, 开发非晶态 Co 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。

传统的非晶态合金需要很高的冷却速度(大于  $10^5/\text{s}$ <sup>[3]</sup>)才能获得, 非晶合金最初是通过合金熔体或气体快速冷凝法而合成的。同液态急冷制备非晶合金的方法相比, 机械合金化法制备非晶合金具有独特的优点: (1) 机械合金化可以扩大非晶的成分范围; (2) 一些用急冷法难以得到的非晶合金材料, 如熔态不互溶的两种金属组成的合金以及高熔点合金均可通过机械合金化方法获得非晶结构。而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。与雾化法配合粉末冶金技术相比, 机械合金化方法前期资本投入很小<sup>[4]</sup>。

近年来, 用机械合金化法已生产出大多数合金体系的非晶态合金粉末<sup>[5]</sup>。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, 本文依据合金相图上共晶点成分最易形成非晶态合金这一原理<sup>[6]</sup>, 以 Co-Zr 二元相图的 4 个共晶点成分配方进行机械合金化, 研究其非晶形成能力。

## 1 实验方法与材料

在图 1 的 Co-Zr 二元相图上, 有 4 个共晶点, 选取这 4 个点的成分作为 Co-Zr 合金体系的配方成分, 具体如下:

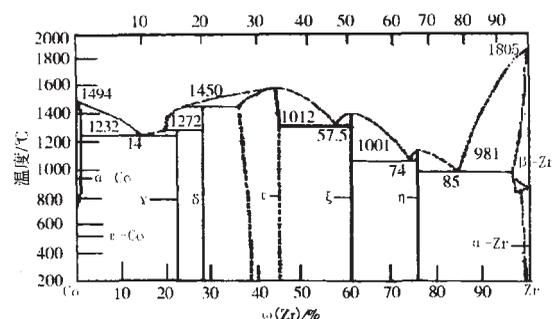


图 1 Co-Zr 二元合金相图

收稿日期: 2003-12-12, 修回日期: 2004-03-09

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划项目, 编号: 2003AA32X151。

第一作者简介: 陈学定(1939-), 男, 教授, 博士生导师。

# 理论研究

配方 1 : Zr 的原子分数/% :  

$$\left[ \frac{14}{91.224} \right] / \left[ \frac{14}{91.224} + \frac{(100-14)}{58.933} \right]$$

$$= 9.516\%$$

Co 的原子分数/% :  $1 - 9.516\% = 90.484\%$

配方 1 的化学式记为  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$  ;

配方 2 : Zr 的原子分数/% :

$$\left[ \frac{57.5}{91.224} \right] / \left[ \frac{57.5}{91.224} + \frac{(100-57.5)}{58.933} \right]$$

$$= 46.639\%$$

Co 的原子分数/% :  $1 - 46.639\% = 53.361\%$

配方 2 的化学式记为  $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$  ;

配方 3 Zr 的原子分数/% :

$$\left[ \frac{74}{91.224} \right] / \left[ \frac{74}{91.224} + \frac{(100-74)}{58.933} \right]$$

$$= 64.772\%$$

Co 的原子分数/% :  $1 - 64.772\% = 35.228\%$

配方 3 的化学式记为  $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$  ;

配方 4 : Zr 的原子分数/% :

$$\left[ \frac{85}{91.224} \right] / \left[ \frac{85}{91.224} + \frac{(100-85)}{58.933} \right]$$

$$= 78.544\%$$

Co 的原子分数/% :  $1 - 78.544\% = 21.456\%$

配方 4 的化学式记为  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$  ;

表 1 为 4 种配方的化学组成和熔点。

表 1 4 种配方的化学组成和熔点

配方	化学式	Zr 的原子分数/(其余 Co)	熔点/°C
1	$\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$	10	1032
2	$\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$	47	1312
3	$\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$	65	1061
4	$\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$	79	981

实验采用德国 Fritsch GmbH 公司生产的 Pulverisette 5 行星式球磨机进行, 磨球直径为 20 mm 和 7 mm, 两者个数比为 1:4, 球罐直径为 80 mm。每个配方配料 15 g, 通氩气(纯度  $\geq 99.99\%$ )保护, 转速为 200 r/min, 球料比 20:1, 为防止粉末粒子粘附在磨球和罐壁上, 可加少量乙醇作为过程控制剂。每球磨 5、10、20、30 h 停止, 取少量粉末进行 XRD 结构分析, 并使球磨机冷却。如果 XRD 分析结果显示全部形成非晶态或 XRD 结果无明显变化, 则停止球磨。若还没有完全形成非晶态或 XRD 结果变化异常则继续球磨。使用的 Co 粉和 Zr 粉的晶体结构、点阵常数、纯度等见表 2。

表 2 实验原料的基本情况

名称	晶体结构	点阵常数/Å	纯度/%	粒度/μm	生产厂家
钴	密排六方	$a=2.507; c=4.070$	99.65	300	金川公司
锆	密排六方	$a=3.232; c=5.147$	99.8	200	西北有色金属研究院

## 2 实验结果与分析

图 2 到图 5 分别是不同球磨时间  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$ 、 $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$  和  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$  的 XRD 图。

从图 2 中可以看出, 球磨 5 h 后, Co、Zr 原子的晶体衍射峰强度明显降低, 同时有  $\text{CoZr}_2$  晶体相生成; 球磨 10 h 后, XRD 曲线上有一个漫散的衍射

峰, 但仍有  $\text{CoZr}_2$  晶体衍射峰, 证明样品不是完全由非晶组成; 球磨 20、30、40 h 后 XRD 曲线上出现了一个平滑的漫散的衍射峰, 表明粉体基本上转变为非晶。说明该配方非晶形成能力较强, 形成的非晶合金较为稳定。

从图 3 中可以看出, 球磨 5 h 后, Co、Zr 原子的晶体衍射峰强度明显降低, Co 原子的晶体衍射峰逐

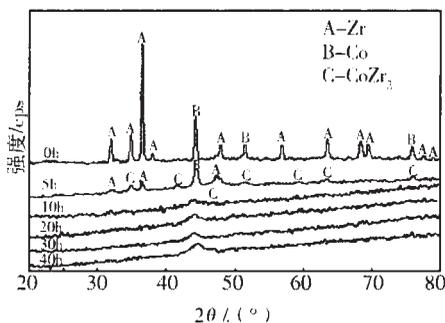


图 2 不同球磨时间  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$  的 XRD 图

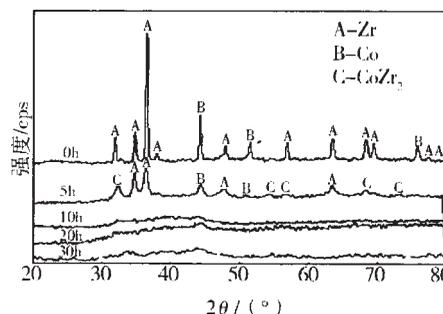


图 3 不同球磨时间  $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$  的 XRD 图

渐消失,同时有  $\text{CoZr}_2$  晶体相生成;球磨 10 h 后, XRD 曲线上有一个平滑的漫散的衍射峰,证明样品为完全非晶;球磨 20 h 后, XRD 曲线上仍由一平滑的漫散的衍射峰组成;球磨 30 h 后, XRD 曲线上由两个平滑的漫散的衍射峰组成。表明粉体基本上转变为非晶。

从图 4 中可以看出,球磨 5 h 后,Co、Zr 原子的晶体衍射峰强度明显降低,Co 原子的晶体衍射峰逐渐消失,同时有  $\text{CoZr}_2$  晶体相生成;球磨 10 h 后,衍射峰明显宽化,非晶包络线趋于平滑,表明粉体基本上转变为非晶。球磨 20 h 后,较强的衍射峰逐渐呈现出来。球磨 30 h 后, XRD 曲线上微弱的漫散峰逐渐变的尖锐起来。图 4 衍射峰趋于弥散化可能是由于非晶合金发生了结构弛豫,局部原子发生了微小的移动,其结构无序度有所降低,向能量更高的亚稳态转变。

从图 5 中可以看出,球磨 5 h 后,Co、Zr 原子的晶体衍射峰强度明显降低,同时有  $\text{CoZr}_2$  晶体相生成;球磨 10 h 后, XRD 曲线上有一个平滑的漫散的衍射峰,没有明显的晶体衍射峰,证明样品由非晶组成;球磨 20 h 后 XRD 曲线由两个平滑的漫散的衍射峰组成,说明样品为非晶态;球磨 30 h 后, XRD 曲线由若干漫散的衍射峰组成,并且有晶体相的衍

射峰出现;球磨 40 h 后,衍射谱上微弱的漫散峰逐渐变的尖锐起来,样品没有进一步非晶化,而是有重新晶化的趋势,表现在衍射峰上是衍射峰的增强。

从图 2~5 的 XRD 图谱上可以看出 4 种配方最终都能形成非晶态合金,非晶形成时间由大到小依次为  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$ 、 $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$ 、 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$  和  $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$ 。关于共晶非晶态合金形成能力的大小,Davies 提出半经验参数来评价。Davies 提出的描述非晶态合金形成能力的半经验参数—— $\Delta T^*$  的计算公式:

$$\Delta T^* = (T_l^{\text{mix}} - T_l) / T_l^{\text{mix}} \quad (1)$$

$$T_l^{\text{mix}} = T_m^A \chi_A + T_m^B \chi_B \quad (2)$$

式中  $T_m^A = 1495^\circ\text{C}$ ,  $T_m^B = 1855^\circ\text{C}$ ,  $T_m^A$ 、 $T_m^B$  分别为 Co 和 Zr 的熔点,  $\chi_A$  和  $\chi_B$  分别为 Co 和 Zr 的原子分数;  $T_l$  为配方合金的熔点,其值见表 1。经计算  $\Delta T^*_1 = 0.33$ ,  $\Delta T^*_2 = 0.21$ ,  $\Delta T^*_3 = 0.39$ ,  $\Delta T^*_4 = 0.45$ 。由于 4 种配方的非晶态合金形成能力预测值  $\Delta T^*$  都大于 0.2,因而都能形成非晶。按照 Davies 的共晶线准则 4 种配方的非晶形成能力由大到小应该是  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$ 、 $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$ 、 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$  和  $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$ ,因而作为选择非晶态合金成分的判据来说,Davies 的共晶线准则比较合适。

在对 4 种 Co-Zr 体系的非晶化过程的结果分析中,发现  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$  和  $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$  两种配方形成非晶后,继续球磨,衍射峰变化不明显。而发现对于  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$  和  $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$ ,在一定的球磨时间后,如果再进一步球磨,样品没有进一步非晶化,而是具有重新晶化的趋势,这在其它合金系中很少见到。一般而言,随着球磨时间的增加,非晶化继续进行,非晶态的含量进一步增加,最后部分或完全非晶化,而本文研究发现  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$  和  $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$  重新晶化的趋势较为明显。这充分表明,在机械合金化非晶化的过程中,反应的过程临界能量是十分重要的因素,值得进一步探讨。

需要指出的是,机械合金化法虽然简单,但氧化和污染是两个难以克服的问题。原始粉末中含氧量一般就很高,在装粉和取粉的过程中也容易吸附氧,特别是取粉时,由于此时粉末颗粒特别细小,表面活性大更容易吸氧及发生氧化。在研磨过程中,由于磨球、粉体、球罐之间的交互作用,在粉体被研磨的同时,磨球及磨罐中的物质或多或少要进入到粉体中而造成污染,因而机械合金化法制备的材料无法达到高纯度。为减少氧化和污染,可根据研磨

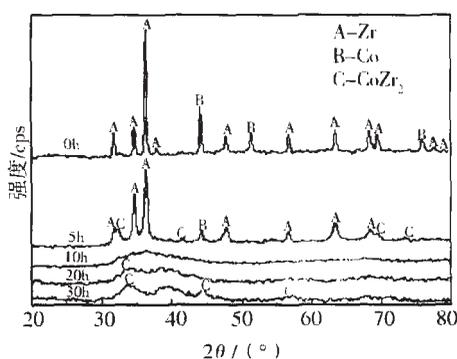


图 4 不同球磨时间  $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$  的 XRD 图

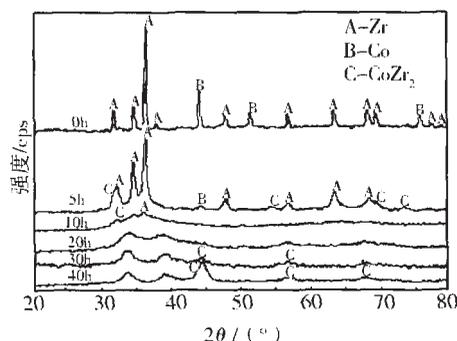


图 5 不同球磨时间  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$  的 XRD 图

# 理论研究

不同的物质选用不同的磨罐和磨球。

本实验采用的是不锈钢球,粉末在钢球的碰撞下发生严重的变形,并冷焊合形成层片结构。随球磨碰撞的不断进行,层片结构愈加细化。由于变形引入的大量的晶体缺陷和冷焊合引入的大量界面的存在,以及球磨碰撞引起的温升,使得组元的扩散能力极大的增强。通过层片间界面发生互扩散导致相变,从而形成非晶相、准晶相和纳米晶的合金、金属间化合物、亚稳相、过饱和固溶体等。而影响机械合金化过程的因素很多,包括磨料尺寸和磨料比,球磨气氛,球磨转速和球磨量,机械合金化的方式以及机械合金化过程控制剂等。

## 3 结 论

(1)所有的配方  $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Co}_{53}\text{Zr}_{47}$ 、 $\text{Co}_{35}\text{Zr}_{65}$  和  $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$  球磨后都能获得非晶态合金,配方四( $\text{Co}_{21}\text{Zr}_{79}$ )的非晶形成能力最强;

(2)球磨过程中伴随有金属相变,中间产物为  $\text{CoZr}_2$ ,该相变有别于常见的固态相变,突出表现在其非平衡性和强制性,表明球磨能量( $E_m$ )与非晶形

成临界能( $E_a$ )有如下关系  $E_m \geq E_a$ ,可形成非晶; $E_m \gg E_a$ ,非晶发生晶化,说明球磨对晶化行为和残余非晶相有很大影响;

(3)球磨时间对非晶态的形成有很大影响,研磨时间太短时扩散速度不够,非晶化困难;研磨时间过长时会导致粉末温度过高超过晶化温度,促进平衡相的生成,也不利于形成非晶相。

## 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,1987.61-107.
- [2] 边 赞.大体积非晶材料的研究[D]博士学位论文,北京科技大学,2001.
- [3] Inoue A Bulk Amorphous Alloys (Practical Characteristics and Application) [M] Switzerland: Trans Tech Publication Ltd, 1999.141.
- [4] 陈平昌,朱六妹,李 赞.材料成形原理[M]北京:机械工业出版社,2001.124-125.
- [5] Koch C C, Cavin O B, Mckamey C G, et al. Preparation of "amorphous"  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  by mechanical alloying[J] Applied Physical Letters, 1983, 43(11): 1017-1019.
- [6] Donald I W, Davies H A. Prediction of glass-forming ability for metallic systems[J] Journal of Non-crystalline Solids, 1978, 30(1): 77-85.

信息之窗

## 欢迎订阅 2005 年《中国非金属矿工业导刊》

邮发代号 82-319

◆全国性非金属矿行业期刊,《中国科学引文数据库》来源期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国期刊全文数据库全文收录期刊,中国核心期刊数据库全文收录期刊。

◆国内外公开发行人,国际标准刊号:ISSN 1007-9386;国内统一刊号:CN11-3924/TD;全国各地邮局订阅,邮发代号 82-319。订户可通过当地邮局订阅中直接向本刊编辑部订阅。

◆本刊为双月刊,逢双月 25 日出版,大 16 开,每期正文 64 页,约 13 万字,平装胶订。每期定价 8 元,全年 48 元。

◆本刊兼营广告业务,广告经营许可证:京东工商广字第 0016 号。

主办单位:中国非金属矿工业(集团)总公司、中国建筑材料工业地质勘查中心、中国非金属矿工业协会

主要内容:主要报告我国非金属矿行业产业政

策、行业发展及动态、非金属矿产应用与开发、矿产品加工与利用、矿产资源、选矿工艺与技术、加工设备、测试技术、环境保护与评价、市场信息及动态、企业管理与企业介绍。本刊融政策、技术、信息于一体,内容丰富、信息量大。

读者对象:从事建材、非金属矿及其相关行业的生产、科研、设计、设备制造单位、管理部门及大专院校的科研人员、生产技术人员、管理人员等。

欢迎订阅!欢迎投稿!

欢迎刊登广告!

地址:北京市西直门内北顺城街 11 号

邮编:100035

电话/传真:010-62259367

广告联系:13901215508

Http://LGFK.chinajournal.net.cn

E-mail:LGFK@chinajournal.net.cn