

非晶合金的制备、形成机理及应用前景展望

李兴照 (长春汽车工业高等专科学校, 吉林 长春 130000)

摘要: 本文概述了非晶合金的发展历史, 对比了单辊急冷法、双辊急冷法、悬滴熔化提取法及平面流铸法的优缺点, 并从合金的结构、热力学和动力学 3 个方面阐述了合金的非晶形成机理, 总结了表征合金非晶形成能力的各种参数, 主要包括熔化焓、熔化熵、约化玻璃转变温度和黏度等, 展望了非晶合金在我国的应用前景。

关键词: 非晶合金; 软磁性能; 制备方法; 非晶形成机理

0 引言

非晶态材料很早以前就被人类所使用, 例如玻璃。非晶合金又被称为金属玻璃, 是 20 世纪 60 年代以来才发展起来的一种新型软磁性材料, 被称为 21 世纪的新型功能材料。由于非晶合金的内部结构的特殊性, 原子排列结构为长程无序、短程有序, 所以它与传统金属材料的晶体结构不同, 这使得它具有与传统金属材料不同的性能特点, 例如软磁性、超导性、低磁损耗性、耐磨性、耐腐蚀性、高强度和高硬度等。目前, 非晶软磁材料主要有钴基非晶合金、铁基非晶合金和铁镍基非晶合金, 其中钴基非晶合金具有强磁性、低矫顽力等性能, 经常作为磁屏蔽、磁记录的好材料。同时由于非晶合金的性能优异, 工艺过程简单等特点, 近年来已经得到飞速发展。目前在材料科学应用中已成为一大研究热点, 而且已经被广泛应用于计算机、通讯和电力电子等高新技术领域。

1979 年, 美国联信公司开发了与非晶合金宽带有关的平面流铸带技术, 并在 1982 年建立了非晶带材生产厂, 相继钴基、铁基和铁镍基非晶合金带材的大批生产得到了实现。1989 年, 美国联信公司的非晶合金带材的生产能力已达到年产量 6 万 t, 在这段时间里, 美国在非晶带材生产技术及其产品应用方面基本形成了垄断。1988 年, 日本日立金属公司的 YOSHIKAWA 等在 Fe-Si-B 非晶合金基体中加入微量的 Cu 和 M (Nb、W、Ta 等), 然后经过退火处理后得到铁基纳米晶软磁合金。此类纳米晶软磁合金不仅具有钴基非晶合金的高磁导率和低损耗, 而且还具有铁基非晶合金的高饱和磁感应强度, 并且它还具有低成本的特点。纳米晶合金可以代替晶态坡莫合金、钴基非晶合金和铁氧体, 所以它在电力电子和通信领域中被广泛地应用。实现了轻量化、小型化、低成本等目的, 是目前世界上所公认的具有突出综合性能的软磁性材料。20 世纪

70 年代中期, 我国开始对非晶合金材料进行了研究, 虽然起步较晚, 但其发展极其迅速。在“六五”至“十一五”连续 6 个 5 年计划的攻破下, 我国在材料研究、工艺装备、基础研究等方面都取得了巨大成就。在国家的大力支持下, 我国非晶纳米晶材料的应用将会迅速发展并满足电力电子等高新技术日益增长的需求。

1 非晶合金的制备方法

非晶合金常用的制备方法有: 单辊急冷法、双辊急冷法、悬滴熔化提取法和平面流铸造法。

1.1 单辊急冷法

单辊急冷法简称 SMS 法, 是将石英管内的合金熔体快速喷射到快速旋转的冷却铜辊表面, 利用离心力将合金熔体甩出而快速冷却形成薄且连续的非晶合金条带。制备条带时应该注意: 整个装置必须在无氧而充满惰性气体的环境下, 才能进行甩带。将合金样品置于石英管底部, 调节石英管底部与铜辊表面的距离, 利用感应线圈将合金样品加热至熔融状态, 启动铜辊, 待铜辊的转速达到设定转速后, 往石英管另一端通入高压氩气, 在高压氩气的作用下, 合金熔体将被喷射到铜辊表面, 同时瞬间被甩出而形成非晶合金条带。

该方法所需设备比较简单, 操作比较方便, 所制备出来的非晶合金条带宽度和厚度都比较均匀, 质量比较好, 因此应用十分广泛。用该方法一般可以制成宽度约几毫米, 厚度约几十微米, 长度达十几米的均匀非晶合金薄带。

1.2 双辊急冷法

双辊急冷法简称 DMS 法, 其基本设备装置与单辊急冷法相同, 但与单辊法不同的是在石英管下方有两个可以相对高速旋转的铜辊。两个铜辊侧面之间有一条缝隙, 当合金熔体从石英管下方喷射出来时正好下落到两铜辊之间, 冷却凝固成非晶薄带。这种方法的

优点是冷却速度比单辊法快,因为合金熔体凝固时,热量可以同时向两个铜辊面传导,从而提高冷却速度。但其缺点也比较明显,薄带在凝固时受到两个铜辊的挤压会产生相应的形变和残余应力,影响非晶薄带的质量。

1.3 悬滴熔化提取法

悬滴熔化提取法简称 PDME 法,同样有一个铜辊,但与单辊法不同的是,它没有石英管和感应线圈。它是将合金棒的一端固定,然后用激光或者高能电子束加热熔合金棒的另一端,使合金熔体在重力的作用下滴向铜辊而凝固成非晶合金薄带。这种方法的优点在于避免了高温熔体与石英管发生反应的可能性,同时又避免了石英管因熔体高温而软化。其缺点是无法制成优质连续的非晶合金薄带。

1.4 平面流铸造法

平面流铸造法简称 PFC 法,是在单辊法的基础上发展起来的。其设备与单辊急冷法基本相同,但石英管嘴的狭缝宽度与薄带的宽度基本相同,喷嘴与铜辊表面的距离更近,仅为 100~300 μm 。与单辊法相比,该方法有以下两个优点:第一,由于石英管喷嘴更加靠近铜辊表面,所以冷却速率更加均匀;第二,熔池较稳定,所受到的扰动较小,所以薄带的形状和尺寸变动较小。这种方法适合制作较宽和较薄的薄带,其宽度最大可达 15cm,厚度一般为 20~100 μm 。

2 非晶合金的形成机理

液态合金的凝固有两种趋势:第一,当冷却速度较小时,液态合金凝固时体积缓慢减小,同时原子有足够的时间进行扩散排列,形成长程有序的晶体结构;第二,当冷却速度较大时,液态合金通过玻璃化转变后体积随着温度下降而急剧减小,在这一过程中,液体的能量被迅速带走,原子动能急剧下降,成为过冷体,导致其来不及扩散有序排列就被凝固下来,从而形成长程无序的非晶结构。

与晶体形成理论相同,非晶形成理论也属于凝固理论的范畴。因此,非晶合金的形成机理源于凝固理论。合金液体在降温结晶过程中,首先要发生原子的扩散以准备做有序排列,当合金液体中的结构起伏和成分起伏发展到一定程度时就会开始形成晶核,然后经过扩散、长大成为晶界。因此,只要控制工艺条件,防止合金液体发生形核和长大,就能有效促进非晶体的形成。也就是说,抑制合金液体中形核和长大的理论和机理就是非晶合金的形成机理。

关于非晶合金的形成机理,可以从结构、热力学及动力学 3 个方面来进一步分析。

2.1 结构分析

非晶合金在整体上原子的排列是长程无序的,不具备晶体有序的点阵结构,但在几个原子间距的范围内仍然具有一定的短程有序结构,即存在化学短程有序。研究证明,化学短程有序与无序原子间存在动态平衡。文献的试验结果表明,负的混合焓是合金具有短程有序的直接原因。化学短程有序是在均匀熔体中产生的,但它不会导致均匀熔体发生分层。在合金液体连续冷却的过程中,合金液体中原子排列结构渐渐地由非稳态向亚稳态或者平衡态接近,体系建立稳定的平衡态需要体系中各组分原子的长程扩散。当体系熔体中存在多种多元短程有序时,熔体的吉布斯自由能在某些成分点处会达到最小值,存在化学短程有序的熔体的吉布斯自由能比均匀的理想液态结构的吉布斯自由能低,因此形成一个晶核就需要更大的过冷度,这就意味着熔体黏度必须增加。在过冷熔体中,熔体黏度的增加会使原子的长程迁移变难,因此亚稳态的原子构型便有机会在一定时间内存在,这增加了均质形核的难度,有利于非晶的形成。

对于多元合金体系,由于各组元间原子的尺寸差别较大、组元的多样性和组元间较大的负混合焓等,使合金过冷熔体中的随机堆垛层错结构变得更加致密,增加熵变的同时也有利于增加固液界面能和降低焓变;与此同时抑制了形核的发生,促进了非晶的形成。因此,组元数目的增加有利于提高玻璃形成能力。

2.2 热力学分析

非晶结构是一种内部原子排列呈长程无序而短程有序的固态结构。非晶合金形成过程中,液态合金凝固成固态合金的过程满足相应的热力学原理。增强玻璃形成能力就要抑制结晶,也就是减小结晶的驱动力。该驱动力符合吉布斯自由能公式:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

式中: ΔH 为熔化焓; T 为体系热力学温度; ΔS 为熔化熵; ΔG 为吉布斯自由能差。

ΔG 越大结晶就越容易发生,反之越容易形成非晶。从式(1)中可以明显看出,在体系温度不变的情况下获得小 ΔG 的条件是:增大 ΔS ,减小 ΔH 。其中, ΔS 与体系中的微观状态数成正比,因此,合金组元越多, ΔS 就越大。而随着 ΔS 的增大,紧密的随机堆垛程度也会增加,这有利于减小 ΔH ,因而

有利于减小 ΔG , 大大提高玻璃形成能力。所以, 一般情况下, 合金组元数目越多, 越容易形成非晶。

2.3 动力学分析

从动力学观点来分析, 合金从液态到固态的快速冷却凝固过程中, 如果形成非晶的动力学条件抑制了结晶的形核与长大, 就能够避免发生结晶而形成非晶合金。因此, 分析非晶形成动力学与分析晶体形成动力学所考虑的因素是一致的, 抑制结晶形核与长大的条件就是提高玻璃形成能力的条件。当过冷液相以球形均质形核并长大时, 形核率和长大率可分别用下式来表达:

$$I=10^{30}\{\eta \exp[-b\alpha\beta^{1/3}/(T_{rg}(1-Trg)^2)]\} \quad (2)$$

$$U=10^2f\{\eta[1-\exp(-\beta(\Delta T_{rg}/Trg)(T/T_m))]\} \quad (3)$$

式(2)和式(3)中: I 为均匀形核率; U 为长大率; $Trg=T_g/T_m$ 为约化玻璃转变温度; $\Delta T_{rg}=(1-Trg)Trg$ 为约化过冷度; η 为黏度; b 为形状因子, 球形的形状因子 $b=16\pi/3$; f 为固液界面上形核位置数; T 为合金体系的温度; T_m 为熔化初始温度; α 和 β 为与固液界面能 σ 有关的无量纲参数。

$$\alpha=\frac{(NV^2)^{1/3}\sigma}{\Delta H} \quad (4)$$

$$\beta=\frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

式(4)和式(5)中: N 为 Avogadro 常数; V 为摩尔体积; R 为理想气体常数。

由式(4)和式(5)可以看出, ΔS 的增大和 ΔH 的减小将导致 α 和 β 增大, 从而导致 I 和 U 减小, 抑制结晶形核和长大, 即提高了合金的玻璃形成能力。由式(2)可以看出, 在其他参数不变的情况下, I 与 η 成反比, 即 η 越大, I 就越小, 则玻璃形成能力越强。

由式(2)和式(3)可以看出, 随着约化玻璃转变温度 Trg 的升高, 形核率降低, 合金熔体容易过冷到非晶态, 形成非晶合金。合金熔体黏度 η 增大使各组元原子的扩散激活能增大, 阻碍了合金熔体的形核与长大, 从而抑制了结晶, 提高了玻璃形成能力。

3 我国非晶合金应用前景展望

随着社会的进步和生产的发展, 非晶态金属涉及的领域将越来越广, 与之相关的功能材料和特殊材料将不断涌现, 对非晶态金属的需求量也将越来越高。

非晶合金发展潜力较大的两个领域分别是智能电网和新能源领域。非晶、纳米晶产品主要应用于智能电网中的智能电表、太阳能并网发电的光伏逆变器和新能源汽车。非晶合金研发的新产品主要有第3代高性能纳米晶薄带、高端共模电感铁芯、高频功率变压器铁芯、C型铁芯和高效电机非晶定子铁芯。

非晶材料应用的另一个新兴领域是非晶高效电机。非晶高效电机具有高扭矩密度、高效率、小体积和大功率等特点, 因而开发非晶高效电机对于我国工业电机系统有着巨大的节能意义。在我国电力消费结构中, 电机系统用电所占比例达60%以上, 而我国现行主体系列电机的平均运行效率仅为87.6%, 而目前国际上采用非晶合金定子铁芯开发研制的非晶高效电机, 其运行效率可达到95.0%。由此可见, 开发节能潜力巨大的非晶高效电机成为必然趋势。由于非晶合金带材薄、脆、硬, 而且磁性能对应力非常敏感, 因而面临的技术难题是研发一种经济的非晶铁芯加工方法或设计出不用切割的非晶合金铁芯。

非晶态金属材料的发展还与纳米材料的发展密切相关。纵观纳米材料的研究过程, 不难看出, 纳米材料的推广应用关键在于块体纳米材料的制备。而块体金属纳米材料制备技术发展的主要目标是发展工艺简单、产量大、适用范围宽、能获得样品界面清洁、无微孔隙的大尺寸纳米材料的制备技术。而通过块状大块非晶合金的晶化可制备具有特殊性能、全致密、颗粒小(5~10nm)以及界面清洁的三维大尺寸块体纳米金属合金材料, 故纳米材料的发展趋势则是发展大块非晶直接晶化的纳米制备技术。

参考文献:

- [1] 袁丽卿, 钟德刚, 陈永校. 非晶合金电机及其发展前景[J]. 微特电机, 2004,32(4):34-36.
- [2] 王晓军, 陈学定, 夏天东, 等. 非晶合金应用现状[J]. 材料导报, 2006,20(10):75-79.
- [3] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure[J]. Journal of Applied Physics, 1988,64(10):6044-6046.
- [4] 杨兰芳, 王启锋. 我国非晶、纳米晶材料技术获重大突破, 跻身世界前三强 - 北京市重大科技项目开始进入成果收获季节[J]. 新材料产业, 2005(4):32-32.

作者简介:

李兴照(1990-), 男, 汉族, 吉林长春人, 助教, 硕士研究生, 研究方向: 材料科学与工程。