

# 非晶粉末爆炸固结材料的磁性能\*

邱军<sup>1)</sup> 解子章<sup>1)</sup> 杨让<sup>1)</sup> 邵炳璜<sup>2)</sup> 刘智跃<sup>2)</sup>

1) 北京科技大学材料科学与工程系, 北京 100083 2) 中国科学院力学研究所

**摘要** 本文研究了非晶粉末爆炸固结材料的磁性能. 结果表明爆炸固结态样品磁性能表现为  $B_r/B_s$ 、初始磁导率偏低, 不易磁化到饱和, 矫顽力偏高. 经低温短时保温退火处理后样品磁性能显著提高, 但过长的保温时间、较高的退火温度则会导致样品晶化而造成磁后退,  $400\text{ }^\circ\text{C} \times 20\text{ min}$  水淬为最佳退火工艺条件.

**关键词** 磁性, 退火/非晶粉末, 爆炸固结

**中图分类号** TF 124. 83, TG 115. 27

## The Magnetic Properties of the Explosive Consolidating Amorphous Powder\*

Qiu Jun<sup>1)</sup> Xie Zizhang<sup>1)</sup> Yang Rang<sup>1)</sup> Shao Binghuang<sup>2)</sup> Liu Zhiyue<sup>2)</sup>

1) Department of Materials Science and Engineering, USTB, Beijing 100083, PRC

2) China Academy of Sciences

**ABSTRACT** An investigation on magnetic properties of explosive consolidating amorphous powder is performed. The results indicate as follow: The consolidated specimen has weak magnetic properties such as low  $B_r/B_s$  and  $\mu_m$ , not easy to get saturation magnetization and high coercivity. The magnetic properties are raised obviously after short time annealing at  $380\text{ }^\circ\text{C}$  or  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . It can cause crystallization and magnetic retreat if annealing time is longer and temperature is higher.  $400\text{ }^\circ\text{C} \times 20\text{min}$  and quenching by water is the best annealing process.

**KEY WORDS** magnetism, annealing/amorphous powder, explosive consolidation

爆炸固结的优点在于冲击波作用的瞬间颗粒表面层聚集大量能量, 以致颗粒表层具有极高的升温率和降温率, 能使非晶粉末颗粒保持原有的非平衡态组织特征<sup>[1~4]</sup>. 爆炸固结技术比较适合于硬度较高的金属粉末, 如高速钢粉末和非晶粉末的固结<sup>[3]</sup>. 特别是非晶粉末的爆炸固结引起了国内外的广泛重视.

非晶材料的最终磁学性能与随后的热处理工艺密切相关. 虽然非晶合金基本上呈现各向

同性, 但任何制备态都存在各向异性. 尤其是在爆炸固结后样品中的缺陷增多、内应力集中较严重的情况下, 可通过在一定温度和时间的退火处理消除或改善结构起伏、内应力、缺陷等对磁性能的影响. 本文研究非晶软磁材料最终性能, 特别是  $B_s$ 、 $\mu_m$ 、 $H_c$  等以及热处理工艺条件.

## 1 实验原材料及实验方法

非晶粉末由非晶带剪切、研磨制成. 在一定的固结参数下获得爆炸固结态 Co 基非晶粉末样品, 其致密度均在 98.5% 以上, 且全部保持非晶状态<sup>[3]</sup>.

在文献[4~6]的实验基础上制定了长时间退火和短时间退火工艺, 如表 1 所示.

表 1 非晶样品退火工艺

Table 1 Annealing processes of amorphous alloys

$T/^\circ\text{C}$	保温时间/h							
	$\frac{1}{6}$	—	—	1	6	12	18	24
380	$\frac{1}{6}$	—	—	1	6	12	18	24
400	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	6	12	18	24
420	$\frac{1}{6}$	—	—	—	—	—	—	—

注: 冷却方式—水淬, 保护气氛—氩气.

实验中采用的 Co 基非晶材料晶化温度  $T_{\text{cr}} = 514^\circ\text{C}$ , 居里点  $T_c = 397^\circ\text{C}$ . 显然, 退火温度应低于  $T_{\text{cr}}$ . 在居里点温度以下退火时会感生方向有序, 但由于长时间退火往往导致晶化, 因此在研究长时间退火工艺时必需考虑到降低退火温度, 这是制定  $380^\circ\text{C}$  退火工艺的原因. 采用水淬的方式是为了避免在冷却过程中感生方向有序而引起磁后退. 为防止氧化采用氩气做保护气氛. 用感应冲击法进行磁性测量.

## 2 非晶材料的磁性能

### 2.1 Co 基非晶粉末爆炸固结态的磁性能

表 2 Co 基非晶粉末爆炸固结样品的磁性能

Table 2 Magnetic properties of cobalt-base amorphous powder

样品	$\eta/\%$	$B_s/\text{T}$	$B_i/\text{T}$	$B_i/B_s$	$\mu_i^*, \times 10^{-3}/\text{Hm}^{-1}$	$H_c/\text{Am}^{-1}$	$\mu_m, \times 10^{-3}/\text{Hm}^{-1}$
1	98.7	0.591	0.159	0.268	2.40	23.95	4.74
2	98.8	0.568	0.192	0.338	2.40	28.81	4.20
3	99.1	0.586	0.145	0.248	2.40	26.58	3.75
4	99.3	0.560	0.148	0.264	2.40	25.94	3.68
5	99.5	0.551	0.172	0.312	2.40	21.72	5.21
6	99.7	0.633	0.192	0.304	2.40	20.77	5.45

注: \*  $0.796 \text{ A/m}$  下的测量值

从表 2 中的数据看，虽然爆炸固结样品的密度极高，但磁性能并不好。\$B\_s\$ 最高值为 0.633T，矫顽力明显偏高，达 25A/m 左右。

剩磁 \$B\_r\$ 是指铁磁体磁化到饱和后去掉外磁场，在磁化方向保留的磁矩。剩磁比 \$B\_r/B\_s\$ 在理论上由各向异性大小和磁化方向决定。表 2 中低 \$B\_r/B\_s\$ 值 (0.3 左右) 说明样品各向异性严重，表现为初始磁导率偏低，矫顽力偏高，不易磁化到饱和。样品软磁性能差。

### 2.2 非晶粉末爆炸固结样品退火工艺对磁性能的影响

为了提高爆炸固结样品的软磁性能，改善样品各向异性的后续热处理是必要的。图 1 是 380℃、400℃ 下非晶样品的 \$B\_r/B\_s\$ 值与退火时间的关系曲线。把 \$B\_r/B\_s\$ 值作为各种因素综合影响材料各向异性的衡量值，可从图 1 看到两个温度下 \$B\_r/B\_s\$ 值变化趋势基本一致，只是 400℃ 时其值较高，而且曲线上一一般都存在最佳值，这个值在 1h 左右退火时出现，最高达 \$B\_r/B\_s=0.44\$。最佳值维持范围并不太宽，原因在于非晶态物质结构非稳定性。一旦退火时间或温度稍控制过高，性能将明显改变。根据 \$B\_r/B\_s\$ 值，可以认为 400℃ × 1h 的退火工艺对消除爆炸固结引起的各向异性是有效的，但这并不意味着试样在此时磁性能最好，因为长时间加热，非晶材料（尤其是爆炸固结非晶材料）无法保持性能的稳定。400℃ 不同时间保温退火样品的 X 射线衍射分析表明，400℃ × 1h 退火样品中已析出大量结晶相<sup>[3]</sup>。

图 2 是 380℃、400℃，1h 以上长时间保温退火后样品的 \$\mu\_m\$、\$H\_c\$、\$B\_s\$ 变化曲线。由于样品中结晶相的析出，非晶软磁性能遭到破坏，降到极低水平。

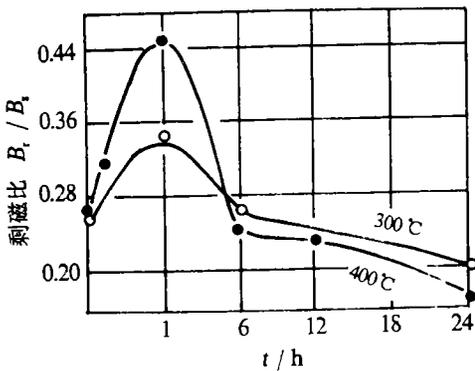


图 1 不同保温时间退火后的 \$B\_r/B\_s\$ 值变化曲线  
Fig.1 The \$B\_r/B\_s\$ curves of specimen at varied annealing time

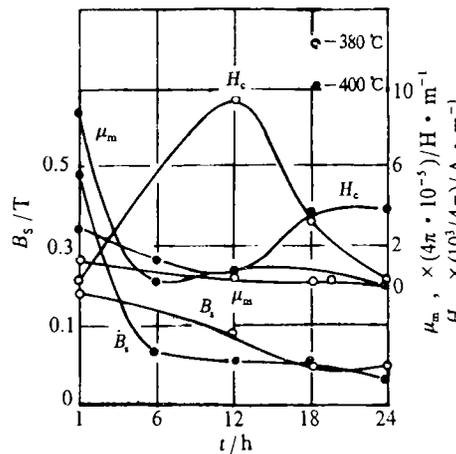


图 2 长时间保温退火样品的磁性能  
Fig.2 Magnetic properties of the specimen at long time annealing

从 X 射线衍射分析看<sup>[5]</sup>，保温时间小于 30 min 时，在 400℃ 的退火不会引起晶化现象，因此应进一步研究短时保温退火工艺对样品磁性能的影响。表 3 列出了 380℃、400℃、420℃ 在 10min 短时保温退火后的磁性能。其中 420℃ 发生了严重的磁后退现象，而 380℃、400℃ 处理后的样品磁性能剧烈上升，以 400℃ × 10min 退火工艺最佳。表 4 给出在 400℃ 短时保温退火样品的磁性能。可以确定非晶爆炸固结体的最佳退火工艺为 400℃ × 20min 保温

处理,  $\mu_m$  升高148%,  $H_C$  下降64%.

由此可见, 在短时保温退火不引起晶化的前提下由于改善了爆炸态样品的各向异性 (见图1), 非晶样品的磁性能得到较大的提高.

表3 10min 保温退火磁性能  
Table 3 The magnetic properties at 10min annealing

退火温度 / °C	$B_S / T$	$H_C / A m^{-1}$	$\mu_m, \times 10^{-3} / H m^{-1}$	$H_m / A m^{-1}$	$\mu_i, \times 10^{-3} / H m^{-1}$	$H_i / A m^{-1}$
380	0.595	14.32	7.81	8.75	2.53	0.796
400	0.577	10.74	10.50	4.77	5.81	0.796
420	0.438	598	0.23	14.3	—	—

注: 爆炸态  $\mu_m = 5.2 \times 10^{-3} H/m$ ,  $H_C = 21.72 A/m$ ,  $\eta = 99.6\%$

表4 400 °C 下短时保温退火磁性能  
Table 4 The magnetic properties at short time annealing of 400 °C

退火时间 / min	$\mu_m$		$H_C$	
	处理态, $\times 10^{-3} / H m^{-1}$	提高幅度 / %	处理态 / $A m^{-1}$	下降幅度 / %
10	10.49	102	10.74	50.5
20	12.94	148	7.80	64
30	8.17	57	15.68	27.8

注: 爆炸态  $\mu_m = 5.2 \times 10^{-3} H m^{-1}$ ,  $H_C = 21.72 A m^{-1}$ ,  $\eta = 99.6\%$

### 3 讨论

(1) 虽然 Co 基非晶材料是各向同性的, 且  $\lambda_s \rightarrow 0$ , 但在爆炸固结强动载荷的作用下非晶合金内部不可避免地存在着较大的应力场. 由磁弹性公式  $E = -1.5 \lambda_s \cdot \sigma \cos^2 \psi$  ( $\psi$  为内应力与磁化方向夹角) 可知, 样品中存在应力—磁致伸缩耦合的各向异性. 此外, 爆炸固结过程中缺陷 (如裂纹) 增多, 以及操作过程中的杂质和少量其他合金如铁等也是引起各向异性的原因, 从而使得其软磁性能变差.

(2) 实验结果表明, 虽然 400 °C、1h 退火可以有效地改善材料的各向异性, 但保温时间大于 30min 的长时间退火将引起非晶样品的晶化, 造成软磁性能急剧下降; 保温时间小于 30min, 在保持非晶状态的同时, 消除了部分内应力及缺陷, 使得样品的软磁性能急剧升高, 尤以 400 °C、20min 退火工艺为最佳.

(3) 从表 5 可以看到, 与非晶带相比, 虽然爆炸固结样品的致密度极高, 但其软磁性能却低于非晶带的水平. 这一结果和透射电镜观察、RDF 测试研究结果<sup>[3]</sup> 都表明, 爆炸固结样品在低温短时退火时虽未晶化. 但仍然可能因剩余内应力、缺陷及退火过程中发生的结构弛豫引发各向异性, 影响样品软磁性能的进一步提高. 图 2 中 400 °C、20min 退火样品的  $B_i/B_S$  值仅为 0.31, 说明样品中仍然存在较严重的各向异性.

(4) 除应力引起的各向异性外, 非晶材料中主要存在二类各向异性. 第一类是结构和成分各向异性, 即 Co 基非晶材料制备态总存在微结构的各向异性, 这是由它短程有序、长程无序的原子排列决定的<sup>[9]</sup>. 在极低温下 (如 70 ~ 85 °C) 结构弛豫会引起磁导率的衰减, 这个过程需要较长时间. 目前认为磁导率的下降是由于非晶材

表 5 爆炸样与非晶带磁性能比较

Table 5 The magnetic properties of explosive consolidating alloy and amorphous belt

样品	状态	$\eta/\%$	$B_s/T$	$H_c/Am^{-1}$	$\mu, \times 10^{-3}/Hm^{-1}$
爆炸态	烧结态	99.6	0.67	29.44	4.15
	处理态	99.6	0.64	7.80	12.94
非晶带	理论态	100	0.66	1.11	90.85
	使用态	62	0.41	1.11	56.17

料中微观各向异性缺陷在一定情况下, 在畴壁中发生重排所致. 不过, 在高于居里温度退火时, 这个弛豫值引起的性能下降可以忽略<sup>[5]</sup>. 第二类是方向有序各向异性, 即 Co 基非晶材料在低于居里温度下退火时在磁畴尺寸内产生原子的方向有序排列.

实验中 380 °C、400 °C 退火, 靠近居里点 ( $T_c=397\text{ °C}$ ), 特别是在 380 °C 退火时上述两类各向异性的影响是不可避免的. 这是 380 °C 样品磁性能低于 400 °C 退火样品的一个原因.

### 4 结 论

(1) 380 °C 和 400 °C 短时保温退火急剧提高爆炸固结样品的软磁性能. 最佳退火工艺为 400 °C、20min 水淬, 此时  $B_s$  可达  $6.4 \times 10^{-1}T$ ,  $H_c$  为 7.8A/m,  $\mu$  值为  $1.3 \times 10^{-2}H/m$ .

400 °C 短时保温退火虽未发生晶化, 但因各向异性的影响, 样品软磁性能仍达不到非晶带的水平. 420 °C、10min 退火导致严重的磁后退.

(2) 虽然爆炸固结非晶粉末样品的致密度在 98% 以上, 但因样品中各向异性较严重, 故软磁性能不高, 表现为  $B_r/B_s$ , 初始磁导率偏低, 不易磁化到饱和, 矫顽力偏高.

(3) 经保温时间大于 1h 的长时间退火处理后样品发生晶化, 磁性能急剧下降.

### 参 考 文 献

- Schwarz R B, et al. A Theory for the Shock-Wave Consolidation of Powders. Acta Metall, 1984, 32(8): 1243
- Raybould D. The Properties of Stainless Steel Compacted Dynamically to Produce Cold Interparticle Welding. J Mater Sci, 1981, 16: 58
- 邱军. 金属粉末爆炸固结技术及理论: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学材料系, 1992.
- 杨勇强. 非晶粉末的爆炸固结: [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学材料系, 1990
- 陈国钧等. 金属软磁材料及其热处理. 北京: 机械工业出版社, 1986
- 罗阳. 非晶磁性材料的应用现状. 金属材料研究, 1986, 12(2): 19