



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109440023 A

(43)申请公布日 2019.03.08

(21)申请号 201811597955.4

(22)申请日 2018.12.26

(71)申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72)发明人 黎嘉威 王文泉 董亚强 贺爱娜 李润伟

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 刘诚午

(51)Int.Cl.

G22C 45/02(2006.01)

G21D 1/26(2006.01)

H01F 1/047(2006.01)

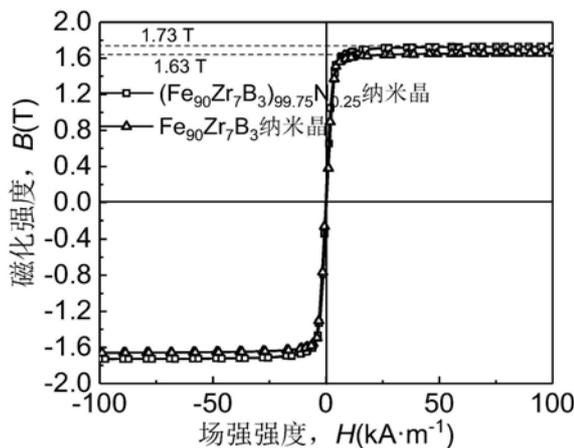
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金及其制备方法,该方法包括:(1)将含氮原料进行熔炼得到氮耦合铁基合金铸锭;(2)将得到的氮耦合铁基合金铸锭破碎、重熔后,采用快速急冷制备技术制备得到完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金;(3)将得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金依次进行二段退火和回火得到高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金,所述的二段退火的第一段退火的温度比第一晶化开始温度低20~50℃,第二段退火的温度介于第一晶化开始温度和第二晶化开始温度之间。上述方法提高了铁基非晶纳米晶合金的饱和磁感应强度,同时也提高了铁基非晶纳米晶软磁合金在复杂、恶劣的环境中的服役性能。



1. 一种高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法,包括:

(1) 将Fe、非晶形成元素、大原子尺寸元素和纳米晶形核元素的单质和/或化合物,以及氮化物作为原料进行熔炼得到氮耦合铁基合金铸锭,所述的非晶形成元素选自Al、B、P、C或Si中的至少一种,大原子尺寸元素选自IV B、V B或VI B族元素中的至少一种,纳米晶形核元素选自Cu、Ag或Zn中的至少一种;

(2) 将得到的氮耦合铁基合金铸锭破碎、重熔后,采用快速急冷制备技术制备得到完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金;

(3) 将得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金依次进行二段退火和回火得到高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金,所述的二段退火的第一段退火的温度比第一晶化开始温度低20~50℃,第二段退火的温度介于第一晶化开始温度和第二晶化开始温度之间。

2. 根据权利要求1所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法,其特征在于,所述的氮化物为 Fe_xN 、ZrN、CrN、NbN、AlN和MoN中的一种或多种,其中 $x=2\sim 4$ 。

3. 根据权利要求1所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法,其特征在于,所述的大原子尺寸元素选自Zr、Cr、Nb、Mo、W或Hf中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法,其特征在于,所述的快速急冷制备技术为单辊快淬法或气雾化法。

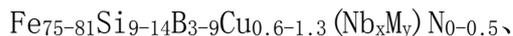
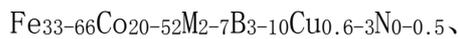
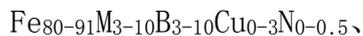
5. 根据权利要求1所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法,其特征在于,所述的第一段退火的温度为460~510℃,时间为10~20min,第二段退火的温度为530~750℃,时间为10~60min。

6. 根据权利要求1所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法,其特征在于,所述的回火的温度为150~250℃,时间为60~120min。

7. 根据权利要求1~4任一权利要求所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法制备得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金,其特征在于,所述的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金的氮含量为500~1100ppm。

8. 根据权利要求1~6任一权利要求所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金,其特征在于,所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的纳米晶的晶粒尺寸为10~15nm,饱和磁感应强度为1.37~1.84T。

9. 根据权利要求8所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金,其特征在于,所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金为下列组成中的一种:



其中,M为Nb、Mo、Zr、Hf、Al、Cr、Ta和V中的一种或两种, $1.2\leq x+y\leq 2.5$ 。

一种高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磁电功能材料领域,具体涉及一种高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子电力行业的发展,迫切需要开发一种高饱和磁感应强度的合金材料。铁基非晶纳米晶合金具有矫顽力低、有效磁导率高、铁损低等优点,且成本低廉、生产工艺简单,近年来受到广泛的关注。

[0003] 公告号为CN 101796207 B的专利说明书公开了一种可加工性优异的非晶态合金薄带,实施例1提供的 $\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Cu}_{0.98}\text{Nb}_{3.1}\text{Si}_{13.4}\text{B}_{9.3}$ 非晶态合金带的饱和磁感应强度为1.24T。

[0004] 公开号为CN 106917042 A的专利说明书公开了一种高频高磁感应强度铁基纳米晶软磁合金及其制备方法,惰性气氛保护下进行熔炼,熔炼温度为1300~1800℃,熔化后保温10~20min,冷却得到母合金锭,母合金锭破碎后通过单辊急冷法制备连续的非晶合金,最后在500~600℃下热处理1~90min后冷却得到高频高磁感应强度铁基纳米晶软磁合金,饱和磁感应强度为1.30~1.55T。

[0005] 然而,铁基非晶纳米晶合金在研发和应用方面仍存在诸多挑战,例如:

[0006] (1) 非晶合金的脆性问题。铁基非晶合金,特别是纳米晶合金,存在延性低、脆性大的问题,需要深入研究影响其延性的因素,探索提升延性的方法,保证使用安全。

[0007] (2) 饱和磁感强度仍偏低,综合磁学性能仍有待进一步提升。需要进一步研究新工艺或工艺性更好的合金,使合金具有高饱和磁感强度、低的矫顽力和高的磁导率,即获得具有优异综合性能的铁基非晶合金或非晶纳米晶合金。

[0008] (3) 缺乏高效的非晶合金加工技术。非晶合金/纳米晶合金因硬度高、较脆,加工较困难,加工效率不高。需要深入研究影响非晶/纳米晶合金加工性能的因素,探索提高加工效率和保证加工质量的技术方法。

[0009] (4) 开发满足不同需求的软磁非晶/纳米晶合金体系。不同工业产品对非晶合金磁学性能的要求存在很大差异,需要针对不同应用领域、不同产品,开发满足不同产品需要的多种软磁非晶纳米晶合金体系。

[0010] 此外,铁基非晶纳米晶合金随着饱和磁感应强度的提高,非晶的形成能力会逐渐下降,不利于获得宽厚的非晶纳米晶带材合金。而且,铁基非晶纳米晶合金,尤其是具有高饱和磁感应强度的铁基非晶纳米晶合金,在高温潮湿等恶劣环境下的耐腐蚀性能差,导致其服役稳定性较差。

[0011] 所以,如何在保证铁基非晶纳米晶合金耐蚀性以及非晶形成能力的同时提高体系的饱和磁感应强度具有重要的意义。

[0012] 氮元素的引入有利于提高非晶形成能力,可以改变合金原子之间的自旋相互作用,使体系的饱和磁感应强度得到有效的提高,还可以调控合金的相析出行为以及在腐蚀介质中的离子种类和离子行为。例如在钢铁中适量添加氮可以极大地提高钢铁的耐蚀性和

力学性能。

[0013] 在母合金中引入氮元素的方法称之为渗氮。常见的渗氮方法为在含氮气氛下对母合金进行熔炼。此方法通常需要长时间的高温处理,一方面受氮在母合金中溶解度的影响,另一方面往往需要在高压下进行,因而渗氮后的产物往往氮含量偏低,且此方法操作难度较大。上述渗氮方法如果应用于铁基非晶材料,易导致铁基非晶材料在渗氮过程中转变为晶体结构,无法得到非晶态产品。此外,上述渗氮方法只能使氮分布在铁基非晶材料表面,且氮分布不均匀。

[0014] 因此,本领域研究除了存在效率低以及无法得到完全非晶结构的问题之外,还存在传统渗氮方法导致的氮分布不均匀、富集于材料表面以及渗氮之后材料变脆、加工困难的问题。本领域亟需一种能够获得高韧性且氮分布均匀的氮耦合铁基非晶纳米晶合金的方法。

发明内容

[0015] 针对本领域存在的不足之处,本发明提供了一种高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法,采用含氮原料进行制备,不仅大大地提高了铁基非晶纳米晶合金的饱和磁感应强度,而且还省略了后续渗氮步骤,克服了以往铁基非晶合金渗氮困难、氮元素分布不均匀的问题,具有简单高效、成本低、产品质量可控以及适合大规模生产等优点,对提高材料的饱和磁感应强度有指导意义。

[0016] 一种高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法,包括:

[0017] (1) 将Fe、非晶形成元素、大原子尺寸元素和纳米晶形核元素的单质和/或化合物,以及氮化物作为原料进行熔炼得到氮耦合铁基合金铸锭,所述的非晶形成元素选自Al、B、P、C或Si中的至少一种,大原子尺寸元素选自IV B、V B或VI B族元素中的至少一种,纳米晶形核元素选自Cu、Ag或Zn中的至少一种;

[0018] (2) 将得到的氮耦合铁基合金铸锭破碎、重熔后,采用快速急冷制备技术制备得到完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金;

[0019] (3) 将得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金依次进行二段退火和回火得到高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金,所述的二段退火的第一段退火的温度比第一晶化开始温度低20~50℃,第二段退火的温度介于第一晶化开始温度和第二晶化开始温度之间。

[0020] 步骤(1)中,优选地,所述的大原子尺寸元素选自Zr、Cr、Nb、Mo、W或Hf中的至少一种。

[0021] 优选地,纳米晶形核元素为Cu。

[0022] 优选地,所述的氮化物熔点较低,且氮元素不易分解溢出,具体可以为 Fe_xN 、ZrN、CrN、NbN、AlN和MoN中的一种或多种,其中 $x=2\sim 4$,从而实现氮含量的调控。更优选地,所述的氮化物为 Fe_xN ,其中 $x=2\sim 4$ 。

[0023] 氮化物作为熔炼的原料可以保证氮以氮化物的形式存在于得到的氮耦合铁基合金铸锭合金当中。相比于传统钢铁材料渗氮,本方法得到的氮耦合铁基合金铸锭合金中的氮的存在形式更稳定,不易分解为氮气溢出。

[0024] 所述的熔炼可以是感应熔炼或电弧熔炼,为保证母合金铸锭不受污染且不发生较大的成分失比,熔炼时保持腔体洁净,且熔炼在保护气氛下进行。

[0025] 优选地,所述的熔炼在稀有气体气氛或氮气气氛中进行。

[0026] 优选地,所述的熔炼的温度为1300~1800℃,原料熔化后的保温时间为15~45min。

[0027] 熔炼过程需要达到一定的保温温度和一定的保温时间以保证成分均匀。温度过低或保温时间较短时会导致氮化物熔化不完全,氮化物和氮分布不均匀,进而导致在后续的单辊快淬法或雾化法制备非晶合金过程中产生严重的异质形核而无法获得完全非晶态的合金;温度过高或保温时间较长则会导致氮元素以氮气的形式溢出,无法保证产物中的氮含量,使掺氮的作用不明显。

[0028] 不完全非晶态或成分分布不均匀的氮耦合铁基非晶合金无法通过进一步的退火获得尺寸可控且均一的纳米晶,极大地降低了得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的性能。另一方面,这种不完全非晶态或成分分布不均匀的氮耦合铁基非晶合金由于发生了部分晶化,导致韧性大大下降,从而也极大地限制了氮耦合铁基非晶合金进一步的加工生产。

[0029] 所述的熔炼可通过较长时间的保温而使合金的成分分布均匀,故避免了在之后快淬以及退火处理过程中产生异质形核,进而导致部分晶化。同时,由于氮原子与其他组成元素之间存在较大的原子尺寸差和负混合焓,从而抑制原子的长程扩散,避免晶化。在退火处理过程中会形成能量较低的以氮为中心的原子团簇,这些团簇需要越过更高的能垒才会发生演变,因此氮耦合合金的热稳定性得到了有效的提高。

[0030] 步骤(2)中,所述的快速急冷制备技术可以是单辊快淬法或雾化法。

[0031] 单辊快淬法是将熔融合金喷向高速旋转的冷却辊表面,喷射时在辊面上形成一个动平衡熔潭,熔融合金快速固化形成连续的非晶或微晶条带的方法。单辊快淬法可制备得到完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金带材。

[0032] 雾化法是以快速运动的流体冲击或以其他方式将金属或合金液体破碎为细小液滴,继之冷凝为固体粉末的方法。雾化法可制备得到完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金粉末。

[0033] 所述的单辊快淬法和雾化法均需要先进行抽真空,使单辊快淬装置或雾化装置内的气压不大于0.02Pa,然后再充入稀有气体或氮气,使单辊快淬装置或雾化法装置内的气体压力低于标准大气压0.09~0.04MPa。

[0034] 优选地,为避免带材晶化或氧化,所述的单辊快淬法的铜辊线速度为20~40m/s。

[0035] 所述的重熔在稀有气体气氛或氮气气氛中进行。

[0036] 所述的氮耦合铁基合金铸锭破碎后可放置在石英管内后进行重熔、单辊快淬制备带材或雾化制粉。通过控制重熔加热时间、石英管口下端喷嘴尺寸、石英管到铜辊的距离、石英管内外气压差以及铜辊转速来获得良好的完全非晶态的带材或粉末。

[0037] 所述的重熔可以是在石英管中通过感应线圈加热重熔,石英管内外的气压差为200~300Pa,同时石英管下端的喷嘴宽度控制为0.4~0.8mm,从而控制单辊快淬得到的带材厚度为22~28μm,控制雾化得到的粉末的粒径为75~100μm。

[0038] 步骤(3)中,所述的二段退火用于调控完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金的晶化行为,控制得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金中纳米晶的晶粒尺寸,析出有助于提高耐蚀性和饱和磁感应强度的晶相,进而有效提高高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的饱

和磁感应强度,提高了高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金在复杂、恶劣的环境中的服役性能,极大地拓宽了高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的应用范围。

[0039] 所述的二段退火和回火在稀有气体气氛和氮气气氛保护下进行,避免完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金在退火和回火过程中发生氧化或表面晶化。

[0040] 如果没有稀有气体气氛和氮气气氛保护的条件下,二段退火和回火可在高真空下进行,需保证真空度不大于 1.0×10^{-2} Pa。

[0041] 所述的第一晶化开始温度是指热处理过程中开始析出 α -Fe的温度,一般为480~530℃。

[0042] 第一晶化结束温度指的是 α -Fe完全析出的温度,一般为590~610℃。

[0043] 所述的第二晶化开始温度指的是除 α -Fe以外可能对磁性能有不利影响的其他相开始析出的温度,在含有不同杂质的合金体系中往往不同。

[0044] 所述的第二段退火的温度应当处在第一晶化开始温度与第二晶化开始温度的区间内,从而使 α -Fe尽可能多的析出而避免磁性恶化相的析出。

[0045] 所述的第一段退火的目的是析出 Fe_3N 和 Fe_4N 纳米颗粒,优选地,第一段退火的温度可视为氮化物析出温度,为460~510℃,时间为10~20min。

[0046] 所述的第二段退火的目的是析出 α -Fe纳米晶粒,可视为淬火处理,优选地,第二段退火的温度为530~750℃,时间为10~60min。

[0047] 在第二段退火之后可采用水淬急冷使合金温度迅速降低后再进行回火。

[0048] 所述的回火是为了调控氮化物的析出行为,促进部分 Fe_3N 、 Fe_4N 以及无序 α' -马氏体相铁基化合物转变为有序的 α'' - Fe_{16}N_2 ,从而使铁基非晶纳米晶合金的饱和磁感应强度得到提高。优选地,所述的回火的温度为150~250℃,时间为60~120min。

[0049] 本发明又提供了一种根据所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法制备得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金。

[0050] 所述的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金为含氮铁基纳米晶软磁合金的制备方法制备过程中的中间产物,氮含量高,为500~1100ppm,可承受最大弯折角度不小于 180° ,具有优异的弯折韧性,有利于进一步的纳米晶化处理和机械卷绕加工过程的进行。

[0051] 在一优选例中,所述的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金的组成包括 $\text{Fe}_{80-91}\text{M}_{3-10}\text{B}_{3-10}\text{N}_{0-0.5}$,M为Nb、Mo、Zr、Hf、Al和V中的一种或两种,该组成形式的氮耦合铁基非晶合金的原子之间较大的负混合焓以及原子尺寸差大,因而作为制备高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的前驱体具有更高的非晶稳定性。

[0052] 本发明还提供了一种根据所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的制备方法制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金。

[0053] 所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的纳米晶的晶粒尺寸为10~15nm,饱和磁感应强度高,为1.37~1.84T,耐蚀性好,腐蚀速率低,在腐蚀介质为0.5M NaCl溶液的条件下,腐蚀速率不大于0.12mm/a。

[0054] 所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金可以是下列组成中的一种:

[0055] $\text{Fe}_{73-84}\text{Si}_{3-16}\text{B}_{8-12}\text{M}_{2.4-3}\text{Cu}_{0.6-3}\text{N}_{0-0.5}$ 、

[0056] $\text{Fe}_{80-91}\text{M}_{3-10}\text{B}_{3-10}\text{Cu}_{0-3}\text{N}_{0-0.5}$ 、

[0057] $\text{Fe}_{33-66}\text{Co}_{20-52}\text{M}_{2-7}\text{B}_{3-10}\text{Cu}_{0.6-3}\text{N}_{0-0.5}$ 、

[0058] $\text{Fe}_{75-81}\text{Si}_{9-14}\text{B}_{3-9}\text{Cu}_{0.6-1.3}(\text{Nb}_x\text{M}_y)\text{N}_{0-0.5}$ 、

[0059] $\text{Fe}_{80-91}\text{M}_{3-10}\text{B}_{3-10}\text{N}_{0-0.5}$ ，

[0060] 其中，M为Nb、Mo、Zr、Hf、Al、Cr、Ta和V中的一种或两种， $1.2 \leq x+y \leq 2.5$ 。

[0061] 优选地，所述的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的组成包括 $\text{Fe}_{80-91}\text{M}_{3-10}\text{B}_{3-10}\text{N}_{0-0.5}$ ，M为Nb、Mo、Zr、Hf、Al和V中的一种或两种。 $\text{Fe}_{80-91}\text{M}_{3-10}\text{B}_{3-10}$ 作为Nanoperm型纳米软磁材料的经典成分之一，具有高的饱和磁感应强度，约1.63T，而通过氮化物掺杂之后可获得1.71~1.84T的饱和磁感应强度。

[0062] 本发明与现有技术相比，主要优点包括：

[0063] (1) 有效地达到了氮耦合的目的，可获得高氮含量的铁基非晶纳米晶合金，且氮含量可控。

[0064] (2) 克服了掺氮过程中铁基非晶晶化的问题，解决了铁基非晶合金掺氮后韧性变差、不易加工的问题，简单高效，成本低，产品质量可控，适合大规模生产。

[0065] (3) 中间产物为完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金，可承受最大弯折角度不小于 180° ，具有优异的弯折韧性，氮含量高，为500~1100ppm。

[0066] (4) 制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金的纳米晶的晶粒尺寸为10~15nm，饱和磁感应强度高，为1.37~1.84T，耐蚀性好，腐蚀速率低，在腐蚀介质为0.5M NaCl溶液的条件下，腐蚀速率不大于0.12mm/a。

[0067] 综上所述，本发明提高了铁基非晶纳米晶合金的饱和磁感应强度，同时也提高了铁基非晶纳米晶软磁合金在复杂、恶劣的环境中的服役性能，可最大程度地迎合目前电子电力器件要求的“小型化，高效化，轻量化和绿色化”，极大地拓宽了铁基非晶纳米晶软磁合金的应用范围，有极大的应用前景和研究意义。

附图说明

[0068] 图1为实施例1制备得到的氮耦合铁基非晶合金带材、实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材、对比例1制备得到的无氮铁基非晶合金带材和对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材的X射线衍射(XRD)图；

[0069] 图2为实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材的透射电镜照片；

[0070] 图3为实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材和对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材的室温磁滞回线对比图；

[0071] 图4为实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材和对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材的极化曲线对比图。

具体实施方式

[0072] 下面结合附图及具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。

[0073] 实施例1

[0074] 制备氮耦合铁基非晶合金带材，化学分子式为 $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3)_{99.75}\text{N}_{0.25}$ 。

[0075] (1) 将单质Fe、Zr和B,以及ZrN按上述化学计量比混合均匀,利用电弧熔炼炉制备成分均匀的氮耦合铁基合金铸锭。首先抽真空至气压低于 2.0×10^{-2} Pa,然后充入氩气至气压为0.05MPa进行多次熔炼,熔炼后将熔融合金锭冷却30min,得到成分均匀的氮耦合铁基合金铸锭。

[0076] (2) 将得到的氮耦合铁基合金铸锭用砂轮磨掉表面杂质,破碎、重熔后装入底部设有喷嘴的石英管中,喷嘴的宽度为0.8mm,调节炉腔气体压力为低于标准大气压0.09MPa,调节石英管内外气压差为300Pa,在有氮气气氛保护的单辊快淬装置中以40m/s的线速度甩带,获得氮耦合铁基非晶合金带材,氮含量为900ppm,表面光滑,厚度为23 μ m。

[0077] 如图1所示,得到的 $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3)_{99.75}\text{N}_{0.25}$ 氮耦合铁基非晶合金带材为完全非晶态。

[0078] 得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金带材具有优异的弯折韧性,可对折180°。

[0079] 使用得到的完全非晶的含氮铁基非晶合金带材进一步卷绕制成铁芯制品,所制成的铁芯制品具有氮分布均匀的特点。

[0080] 实施例2

[0081] 对实施例1制备得到的氮耦合铁基非晶合金带材进行高真空热处理获得高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材,化学分子式为 $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3)_{99.75}\text{N}_{0.25}$ 。

[0082] 将得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金带材置于石英管中,抽真空至 5.0×10^{-3} Pa,将石英管置于热处理炉中,以大约2°C/s的升温速率升至510°C,保温15min后升温到630°C,保温1h,然后迅速将石英管取出并置于水中淬火至室温,随后在200°C下进行90min的高真空回火,得到高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材。

[0083] 得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材的氮含量为890ppm,饱和磁感应强度为1.73T,在腐蚀介质为0.5M NaCl溶液的条件下,腐蚀速率为0.12mm/a,具有优异的饱和磁感应强度和抗腐蚀能力。

[0084] 得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材的XRD图如图1所示,透射电镜照片如图2所示,纳米晶的晶粒尺寸约为13nm,析出了少量的 Fe_3N 以及ZrN。

[0085] 实施例3

[0086] 制备高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材,化学分子式为 $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{12.7}\text{B}_8\text{Cu}_1(\text{Nb}_{0.75}\text{Mo}_{0.75})\text{N}_{0.3}$ 。

[0087] (1) 将单质Fe、Si、B、Cu、Nb和Mo,以及NbN按上述化学计量比混合均匀后放入感应熔炼炉内的氧化铝坩埚内,抽真空至气压低于 2.0×10^{-2} Pa,然后充入氩气至气压为0.05MPa进行熔炼,熔化后保温25min,然后将熔融合金锭倒入铜模中冷却30min,得到成分均匀的氮耦合铁基合金铸锭。

[0088] (2) 将得到的氮耦合铁基合金铸锭用砂轮磨掉表面杂质,破碎、重熔后装入底部设有喷嘴的石英管中,喷嘴的宽度为0.8mm,调节炉腔压力为低于标准大气压0.09MPa,调节石英管内外气压差为300Pa,在有氮气气氛保护的单辊快淬装置中以40m/s的线速度甩带,获得完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金带材,氮含量为760ppm,表面光滑。

[0089] (3) 将得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金带材置于石英管中,抽真空至 5.0×10^{-3} Pa,将石英管置于热处理炉中,以大约2°C/s的升温速率升至490°C,保温15min后再升温至560°C,保温10min,然后迅速将石英管取出并置于水中淬火至室温,最后在200°C下高

真空回火1h得到高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材。

[0090] 得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材的饱和磁感应强度高达1.63T。

[0091] 公开号为CN 106917042 A的专利说明书公开了一种化学分子式为 $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{12.7}\text{B}_8\text{Cu}_1(\text{Nb}_{0.75}\text{Mo}_{0.75})$ 的无氮铁基非晶纳米晶合金带材,饱和磁感应强度为1.50T。

[0092] 公告号为CN 101796207 B的专利说明书公开了一种化学分子式为 $\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Cu}_{0.98}\text{Nb}_{3.1}\text{Si}_{13.4}\text{B}_{9.3}$ 的非晶态合金带,饱和磁感应强度为1.24T。

[0093] 与上述两个专利说明书所公开的技术方案相比较,本实施例的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材拥有更高的饱和磁感应强度。

[0094] 实施例4

[0095] 制备高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材,化学分子式为 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{11.75}\text{B}_{8.5}\text{P}_{0.5}\text{Nb}_{1.4}\text{V}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Cu}_1\text{N}_{0.25}$ 。

[0096] (1) 将纯度大于99.8%的原料Fe、Si、B、 Fe_3P 、Nb、FeV、Mo、Cu以及NbN按上述化学计量比放入清理干净的感应熔炼炉内的氧化铝坩埚内,抽真空至气压低于0.02Pa,然后充入氩气至气压为0.05MPa进行熔炼,熔炼温度为1300℃,熔化后保温20min,然后将熔融合金锭倒入铜模中冷却20min,得到成分均匀的氮耦合铁基合金铸锭;

[0097] (2) 将得到的氮耦合铁基合金铸锭破碎后装入底部设有宽度为0.8mm的喷嘴的石英管中,调节炉腔气体压力为低于标准大气压0.09MPa,调节石英管内外气压差为300Pa,采用单辊快淬法,在氮气氛围中以40m/s的速度甩带,制得连续的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金带材;

[0098] (3) 将得到的氮耦合铁基非晶合金带材置于石英管中,抽真空至气压不大于 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,将石英管放置于热处理炉中,以大约3℃/min的升温速率升至480℃,保温10min后再升温至560℃,保温10min,然后迅速将石英管取出并置于水中淬火至室温,最后在150℃下进行90min的高真空回火得到高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材。

[0099] 得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材的饱和磁感应强度高达1.57T。

[0100] 实施例5

[0101] 制备高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金粉末,化学分子式为 $(\text{Fe}_{78}\text{Nb}_8\text{B}_{13}\text{Cu}_1)_{99.63}\text{N}_{0.37}$ 。

[0102] (1) 将单质Fe、Nb、B和Cu,以及NbN按上述化学计量比混合均匀,利用电弧熔炼炉制备成分均匀的氮耦合铁基合金铸锭。首先抽真空至气压低于 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$,然后充入氩气至气压为0.05MPa进行多次熔炼至均匀,熔炼后将熔融合金锭冷却30min,得到成分均匀的氮耦合铁基合金铸锭。

[0103] (2) 将得到的氮耦合铁基合金铸锭用砂轮磨掉表面杂质,气雾化获得完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金粉末,粒径为75~100 μm ,氮含量为960ppm。

[0104] (3) 将得到的氮耦合铁基非晶合金粉末放入石英管中,以大约3℃/min的升温速率升至480℃,保温10min后再升温至550℃,保温30min,二段退火时均保证石英管内真空度不高于 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,随后取出石英管并在水中迅速冷却至室温,随后在150℃条件下进行90min的高真空回火,得到高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金粉末。

[0105] 使用得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金粉末制备的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶磁粉芯,具有氮分布均匀的特点,氮含量为960ppm。

[0106] 对比例1

[0107] 与实施例1相比,区别仅在于原料中不加入ZrN,其他条件相同,得到化学分子式为 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ 的无氮铁基非晶合金带材。

[0108] 对比例2

[0109] 采用对比例1的铁基非晶合金带材,进行与实施例2相同的二段退火和回火处理,得到无氮铁基非晶纳米晶合金带材。

[0110] 利用振动样品磁强计测试实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材和对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材的软磁性能。如图3所示,对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材的饱和磁感应强度为1.63T,实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材的饱和磁感应强度为1.73T。

[0111] 用电化学工作站测试实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材和对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材在0.5MNaCl溶液中的极化曲线,表征耐蚀性。

[0112] 如图4所示,与对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材相比,实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材有更小的腐蚀电流、更正的腐蚀电位。

[0113] 在腐蚀介质为0.5M NaCl溶液的条件下,对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材的腐蚀速率为0.3mm/a,实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材的腐蚀速率有明显降低,为0.12mm/a,说明实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材的耐蚀性远好于对比例2制备得到的无氮铁基非晶纳米晶合金带材。

[0114] 这是由于铁基非晶纳米晶体系通过氮化物掺杂氮后,纳米晶晶化析出相行为得到控制。如图2B、2C所示,实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材获得了 Fe_3N 相和ZrN相的析出,因此,实施例2制备得到的高磁感氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材有更小的腐蚀电流、更正的腐蚀电位。

[0115] 对比例3

[0116] 采用实施例1的氮耦合铁基非晶合金带材,采用常规退火处理。首先将得到的完全非晶态的氮耦合铁基非晶合金带材置于石英管中,抽真空至 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,然后将石英管置于热处理炉中,以大约 $2^\circ\text{C}/\text{s}$ 的升温速率升至 630°C ,保温1h,最后迅速将石英管取出并置于水中淬火至室温,随后在 200°C 下进行90min的低温回火,得到氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材,氮含量为890ppm,饱和磁感应强度为1.68T。

[0117] 对比例4

[0118] 采用实施例1的氮耦合铁基非晶合金带材,采用与实施例2相同的二段退火处理,但不进行回火处理,得到氮耦合铁基非晶纳米晶合金带材,氮含量为890ppm,饱和磁感应强度为1.67T。

[0119] 此外应理解,在阅读了本发明的上述描述内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

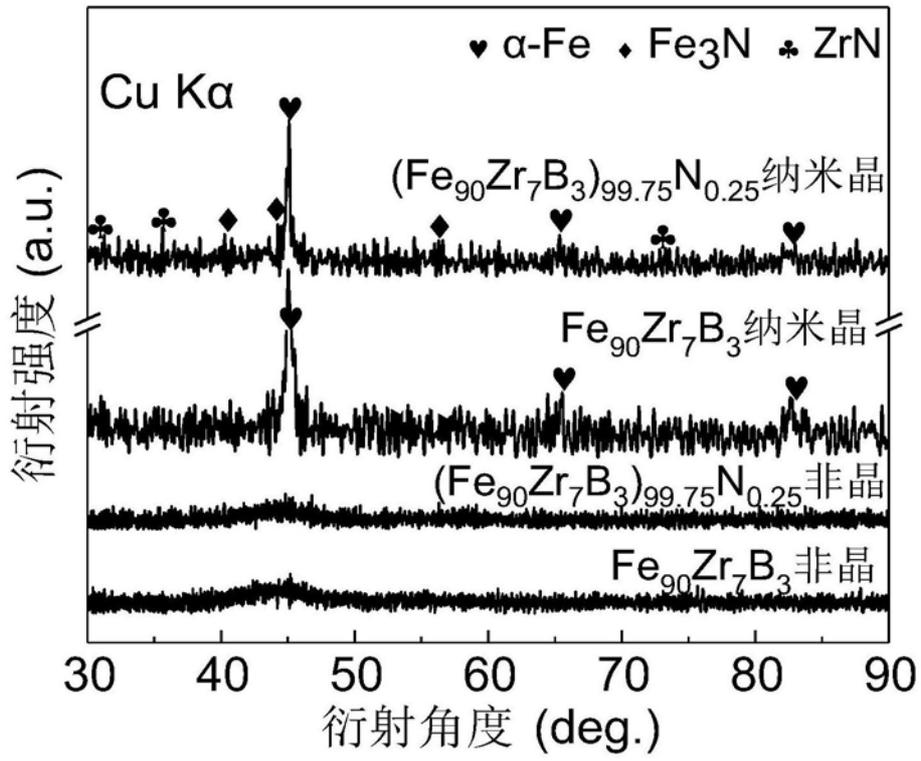


图1

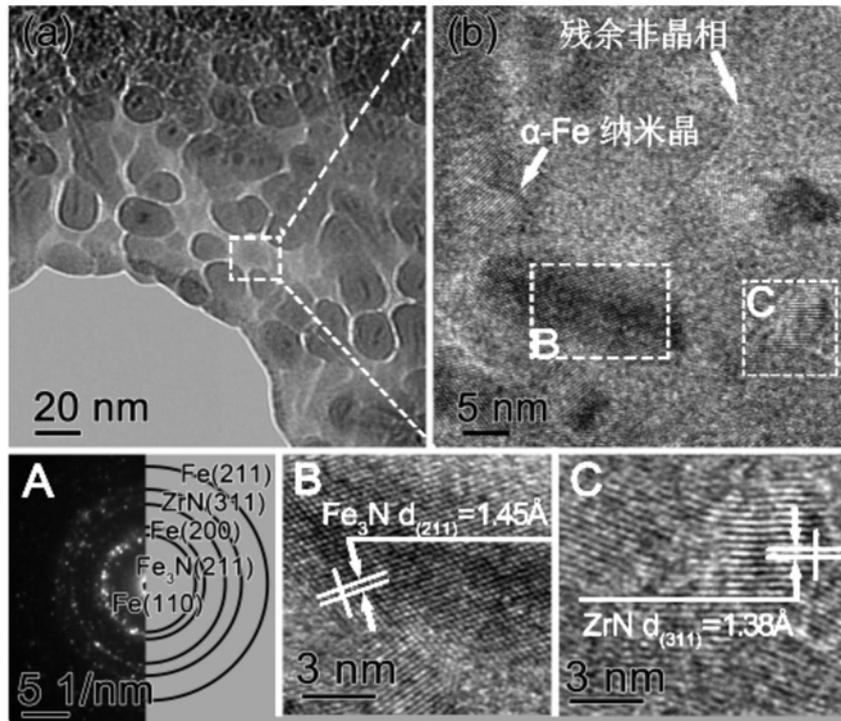


图2

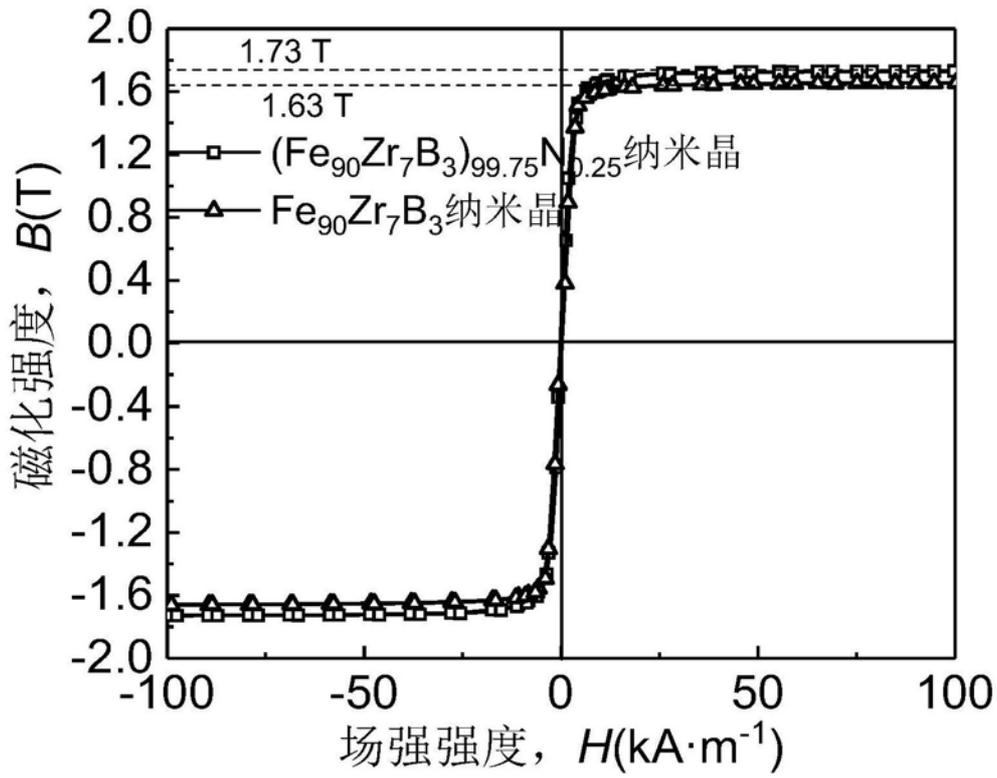


图3

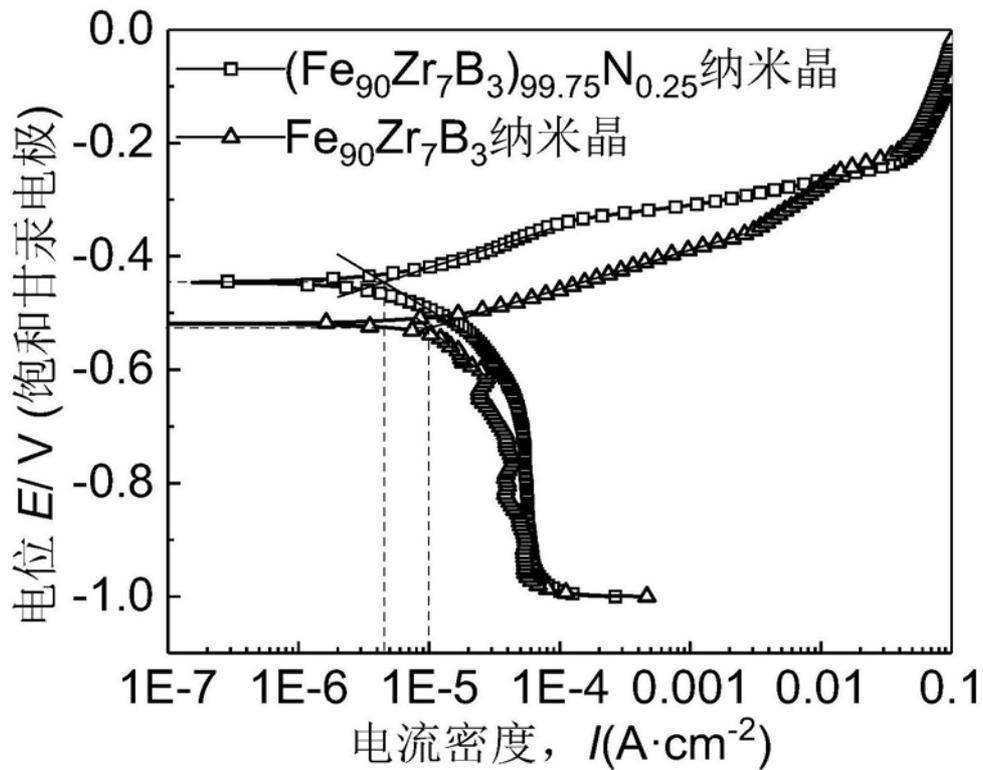


图4