

# Mo 对 Fe-Nb-B 非晶热稳定性和软磁性能的影响

朱 满, 姚丽娟, 陈思思, 许军锋, 张 雷, 坚增运, 常芳娥

(西安工业大学, 陕西 西安 710021)

**摘 要:** 研究了 Mo 元素部分替代 Fe 元素对 Fe-Nb-B 非晶热稳定性和软磁性能的影响。结果表明, Fe 基非晶的晶化过程与合金中 Mo 含量密切相关, 当 Mo 含量为 1% 和 3% (原子分数) 时, 合金经历 2 次晶化过程; 而当 Mo 含量为 5% 时, 合金仅经历 1 次晶化过程。添加 Mo 元素能够有效提高 Fe 基非晶的玻璃化转变温度  $T_g$  和晶化起始温度  $T_{x1}$ 。随着合金中 Mo 含量的增加, Fe 基非晶的热稳定性显著改善, 而非晶形成能力则略有降低。Fe<sub>70</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>1</sub> 合金具有较低的玻璃化转变温度  $T_g$  (=830 K) 和较宽的过冷液相区宽度  $\Delta T_x$  (=53 K), 具有最佳的非晶形成能力, 与热力学参数  $P_{HS}$  的预测结果相一致。Fe<sub>71-x</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>x</sub> (x=1, 3, 5) 非晶薄带具有较高的饱和磁感应强度  $M_s$  和低的矫顽力  $H_c$ ,  $M_s$  值为 60~84 (A m<sup>2</sup>) kg<sup>-1</sup>。Fe 基非晶合金热稳定性的高低与其软磁性能具有一致性, 即高热稳定性的非晶合金具有更优异的软磁性能。

**关键词:** Fe 基非晶; 热稳定性; 非晶形成能力; 过冷液相区; 软磁性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0715-05

Fe 基非晶合金具有高强度、高硬度和优异的磁学性能等优势, 在变压器和电机铁芯等领域得到广泛的工程应用<sup>[1-3]</sup>, 是替代传统硅钢片和铁氧体的理想候选材料。为了进一步拓展应用范围, 开发具有较高非晶形成能力(GFA)、高饱和磁感应强度和低矫顽力的多组元 Fe 基非晶软磁合金具有重要的理论意义和实际应用价值。

1967 年, P. Duwez 等<sup>[4]</sup>报道了首例 Fe-P-C 铁基非晶合金。1998 年, Y. Yoshizawa 等<sup>[5]</sup>开发了 Fe-Si-B-M (M=Cu, Nb, Mo, W, Ta, etc) 等一系列软磁合金。在众多合金体系中, Fe-Nb-B 系合金由于具有更高的强度、低矫顽力和高磁导率而备受人们的青睐, 成为人们研究的重点。研究表明, Fe<sub>84</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>9</sub> 非晶/纳米晶合金的饱和磁感应强度为 1.49 T、1 kHz 下的磁导率为 22000、在 1 kHz 和 1.0 T 条件下的磁损低至 1.70~2.50 W/kg<sup>[6]</sup>。J. H. Yao 等<sup>[7]</sup>指出, 成分为 Fe<sub>71</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub> 的合金具有较高的 GFA 和优异力学性能, 其压缩极限强度和塑性应变分别为 4850 MPa 和 1.6%。在此基础上, 人们通过向 Fe-Nb-B 系合金中添加微量的 Ni、Co、Y、Zr 等元素, 显著提高了其非晶形成能力与力学性能, 获得了一系列四元或五元系 Fe 基非晶合金<sup>[8-11]</sup>。采用热力学模型可以准确预测出形成非晶的成分范围

<sup>[12,13]</sup>, 并已在一系列 Fe 基非晶合金中获得了成功应用, 有效解决了非晶合金成分设计的问题, 为多组元 Fe 基非晶合金的开发奠定了理论基础。

本实验主要研究 Mo 元素部分替代 Fe 元素对 Fe-Nb-B 非晶热稳定性和软磁性能的影响, 从热力学模型角度预测了其非晶形成能力, 并分析了添加 Mo 元素引起这些变化的内在机理。

## 1 实 验

采用真空电弧炉熔炼名义成分为 Fe<sub>71-x</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>x</sub> (x=1, 3, 5, at%) 的母合金, 选用的原材料为: Fe (99.8%)、Nb (99.8%)、Mo (99.7%) 和 Fe-17.5%B (质量分数, 下同) 中间合金。熔炼过程中, 在电磁搅拌条件下将母合金反复熔炼 6 次, 以确保合金成分的均匀性和准确性。然后, 用循环过热和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆相结合的方法对母合金进行净化处理, 以去除熔体内部的杂质。

Fe 基非晶薄带的制备在真空单辊甩带机上完成。将经过净化处理的母合金锭打磨、清洗后, 装入底部有矩形孔的石英管中。然后, 利用高频感应加热装置将母合金加热熔化, 将熔融的合金液通过石英管底部的矩形孔吹到高速旋转的铜辊表面, 制备得到厚度约为 20 μm、宽度为 3~5 mm 的非晶薄带, 制备过程中

收稿日期: 2015-03-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973”项目) (2011CB610403); 国家自然科学基金项目 (51071115, 51171136, 51301125, 51401156); 陕西省教育厅科研计划项目 (2013JK0907); 西安工业大学校长基金 (XAGDXJJ1111); 陕西省大学生创新创业训练计划项目 (1334)

作者简介: 朱 满, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, 电话: 029-86173324, E-mail: zhuman0428@126.com

的喷铸压力为 20 kPa, 铜辊转速为 40 m/s。

用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行结构鉴定, 扫描步长为 0.02°, 衍射角 2θ 为 20°~80°, 辐射源为 Cu 靶。Fe 基非晶薄带的热分析在 Mettler-Toledo TGA/DSC1 型差示扫描热分析仪(DSC)上完成, 升温速率为 40 K/min。采用振动样品磁强计 (VSM)检测 Fe 基非晶薄带的软磁性能, 施加的磁场强度为 8×10<sup>5</sup> A/m。

## 2 热力学模型

由 Gallego 模型<sup>[14]</sup>可知, 对于一个给定的由 *i* 和 *j* 2个组元所组成的二元体系合金而言, 化学混合焓(Δ*H*<sup>c</sup>)可以表示为:

$$\Delta H^c = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^3 \Delta H_{ij}^c \quad (1)$$

$$\Delta H_{ij}^c = x_i x_j \left[ x_i \Delta H_{j \text{ in } i}^{\text{interface}} + x_j \Delta H_{i \text{ in } j}^{\text{interface}} \right] \quad (2)$$

式中, *x<sub>i</sub>* 和 *x<sub>j</sub>* 分别表示第 *i* 和 *j* 组元的摩尔分数, Δ*H<sub>i in j</sub>*<sup>interface</sup>表示第 *i* 组元在 *j* 组元无限稀溶液中的固溶焓, 其数据取自于文献[15]。

错配熵(Δ*S<sub>σ</sub>*)<sup>[16]</sup>为:

$$\Delta S_\sigma = k_B \left\{ \frac{3}{2}(\zeta^2 - 1)y_1 + \frac{3}{2}(\zeta - 1)^2 y_2 - \left[ \frac{1}{2}(\zeta - 1)(\zeta - 3) + \ln \zeta \right] (1 - y_3) \right\} \quad (3)$$

式中, *k<sub>B</sub>* 为 Boltzmann 常数, 参数 ζ(=1/(1-ξ)), ξ 为堆积分数, 本研究中 ξ 取 0.64, 无量纲参数 *y<sub>1</sub>*, *y<sub>2</sub>* 和 *y<sub>3</sub>* 的表达式如下:

$$y_1 = \frac{1}{\sigma^3} \sum_{j \geq i=1}^n (d_i + d_j)(d_i - d_j)^2 x_i x_j \quad (4)$$

$$y_2 = \frac{\sigma^2}{(\sigma^3)^2} \sum_{j \geq i=1}^n (d_i d_j)(d_i - d_j)^2 x_i x_j \quad (5)$$

$$y_3 = \frac{(\sigma^2)^3}{(\sigma^3)^2} \quad (6)$$

$$\sigma^k = \sum_{i=1}^n x_i d_i^k \quad (k=2, 3) \quad (7)$$

式中, *x<sub>i</sub>* 表示第 *i* 组元的摩尔分数, *d<sub>i</sub>* 和 *d<sub>j</sub>* 分别表示第 *i* 和 *j* 组元的原子直径, *d<sub>i</sub>* 和 *d<sub>j</sub>* 的数据取自文献[17]。

结构熵(Δ*S<sub>c</sub>*)表达式如下:

$$\Delta S_c = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (8)$$

式中, *x<sub>i</sub>* 表示第 *i* 组元的摩尔分数, *R* 为气体常数。对金属-金属型非晶, Δ*S<sub>c</sub>*/*R* 在 0.8~1.0 之间; 对金属-过渡族型非晶, Δ*S<sub>c</sub>*/*R* 在 0.6~1.0 之间。

热力学参数 *P<sub>HS</sub>* 和 *P<sub>HSS</sub>* 可用以判断非晶形成的成

分范围<sup>[12,13]</sup>, 其表达式分别为:

$$P_{HS} = \Delta H^c (\Delta S_\sigma / k_B) \quad (9)$$

$$P_{HSS} = \Delta H^c (\Delta S_\sigma / k_B) (\Delta S_c / R) \quad (10)$$

## 3 结果与分析

### 3.1 XRD 结构分析

图 1 给出了 Fe<sub>71-x</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>x</sub> (*x*=1, 3, 5)合金的 XRD 图谱。由图可知, 不同 Mo 含量的合金均在 35°~53°较宽范围内存在 1 个漫散射衍射峰, 未检测到与晶体相对应的尖锐 Bragg 衍射峰的存在。表明样品为无序结构, 不同 Mo 含量的合金均呈现出完全非晶态结构。

### 3.2 热力学模型预测

由公式(1)~(10)分别计算得到 Fe<sub>71-x</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>x</sub> (*x*=1, 3, 5)合金的Δ*H*<sup>c</sup>、Δ*S<sub>σ</sub>*/*k<sub>B</sub>*、Δ*S<sub>c</sub>*/*R*、*P<sub>HS</sub>* 和 *P<sub>HSS</sub>*, 见表 1。当合金中 Mo 含量为 1% (原子分数, 下同) 时, 合金的化学混合焓为-10.17 kJ/mol, *P<sub>HS</sub>* 为-4.69 kJ/mol。随着合金中 Mo 含量增加至 5%, Δ*S<sub>σ</sub>*/*k<sub>B</sub>* 和 Δ*S<sub>c</sub>*/*R* 分别由 0.46 增加到 0.48 和由 0.80 增加到 0.93, Δ*H*<sup>c</sup> 和 *P<sub>HS</sub>* 的负值逐渐减小, *P<sub>HSS</sub>* 的负值逐渐增大。研究表明, *P<sub>HS</sub>*≈-5.0 kJ/mol 时, 合金具有较高的 GFA。B. R. Rao 等<sup>[18]</sup>指出, 当 *P<sub>HSS</sub>*>-0.55 kJ/mol 时, 合金凝固时易生产固溶体相; 当 *P<sub>HSS</sub>*>-6.00 kJ/mol 时, 液态金属有序度增加使得合金凝固时易于形成化合物; 当-7.00 kJ/mol<*P<sub>HS</sub>*<-1.2 kJ/mol、-6.00 kJ/mol<*P<sub>HSS</sub>*<-0.55

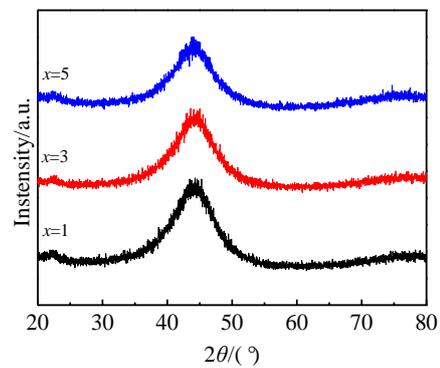


图 1 Fe<sub>71-x</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>x</sub> (*x*=1, 3, 5)合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Fe<sub>71-x</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>x</sub> (*x*=1, 3, 5) alloys

表 1 Fe<sub>71-x</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>x</sub> (*x*=1, 3, 5)合金的热力学参数  
Table 1 Calculated thermodynamic parameters for Fe<sub>71-x</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>23</sub>Mo<sub>x</sub> (*x*=1, 3, 5) alloys

<i>x</i>	Δ <i>H</i> <sup>c</sup> / kJ mol <sup>-1</sup>	Δ <i>S<sub>σ</sub></i> / <i>k<sub>B</sub></i>	Δ <i>S<sub>c</sub></i> / <i>R</i>	<i>P<sub>HS</sub></i> / kJ mol <sup>-1</sup>	<i>P<sub>HSS</sub></i> / kJ mol <sup>-1</sup>
1	-10.17	0.46	0.80	-4.69	-3.75
3	-9.75	0.47	0.87	-4.57	-4.00
5	-9.35	0.48	0.93	-4.50	-4.19

kJ/mol 时, 可以形成非晶。热力学预测结果表明, 向合金中添加 1%~5%Mo 后,  $-4.69 \text{ kJ/mol} < P_{\text{HS}} < -4.5 \text{ kJ/mol}$ 、 $-4.19 \text{ kJ/mol} < P_{\text{HS}} < -3.75 \text{ kJ/mol}$ , 这说明  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )合金在凝固过程中易于形成非晶。 $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_1$  合金的  $P_{\text{HS}}$  值最接近  $-5.0 \text{ kJ/mol}$ , 因而 1%Mo 替代 Fe 元素的合金其非晶形成能力最佳。

### 3.3 热稳定性与非晶形成能力

图 2 是  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )合金的在恒定升温速率  $40 \text{ K/min}$  条件下的 DSC 曲线, 图中标出了玻璃化转变温度  $T_g$ 、晶化起始温度  $T_x$ 、晶化峰值温度  $T_p$ 、固相线温度  $T_m$  和液相线温度  $T_l$ 。图 2a 为低温阶段的 DSC 曲线, 不同 Mo 含量的合金在升温过程中均经历玻璃化转变和晶化阶段; Mo 含量为 1%和 3%时, 合金在升温过程中经历 2 次晶化过程, 而当 Mo 含量增加到 5%时, 合金仅经历 1 次晶化过程, 说明其晶化过程与合金成分密切相关。不同 Mo 含量的合金在高温阶段均有 2 个吸热峰的存在(图 2b), 这说明合金成分偏离共晶点成分。

表 2 列出了  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )合金的热学性能参数  $T_g$ 、 $T_x$ 、 $T_p$ 、 $T_m$ 、 $T_l$ 、 $\Delta T_x$ 、 $T_{\text{rg}}$  和  $\gamma$ 。1% Mo 替代 Fe 元素后, 合金的  $T_g$  和  $T_{x1}$  分别为  $830 \text{ K}$  和  $883 \text{ K}$ ; 当 Mo 含量增加到 3%和 5%时,  $T_g$  和  $T_{x1}$  分别为  $848 \text{ K}$  和  $900 \text{ K}$ 、 $859 \text{ K}$  和  $909 \text{ K}$ 。随着 Mo 元素从 1%增加到 5%,  $T_g$  值增加了  $29 \text{ K}$ 。 $T_g$  值反映出组元之间的结合力<sup>[19]</sup>, 这表明添加 Mo 元素增加了主要组元之间的结合力。此外, Mo 原子部分取代 Fe 原子使得合金的晶化起始温度由  $883 \text{ K}$  提高到  $909 \text{ K}$ 。随着 Mo 含量的增加, 过冷液相区宽度  $\Delta T_x (=T_{x1}-T_g)$  由  $53 \text{ K}$  减小到  $50 \text{ K}$ , 而参数  $T_{\text{rg}}$  和  $\gamma$  则分别由  $0.530$  增加到  $0.544$  和由  $0.369$  增加到  $0.373$ 。在所研究的不同 Mo 含量的非晶中, 合金的  $\Delta T_x \geq 50 \text{ K}$ , 大于未添加 Mo 的合金的  $\Delta T_x (=39 \text{ K})$ <sup>[7]</sup> 值; 含 1% Mo 合金的  $\Delta T_x$  最大, 说明  $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_1$  合金具有最大的非晶形成能力, 这与热力学参数  $P_{\text{HS}}$  值的预测结果(表 1)相一致。

DSC 结果表明, Mo 元素部分替代 Fe 元素后, 提高了非晶的热稳定性和晶化温度。Mo 的添加对 Fe-Nb-B 合金非晶形成能力的影响可用 Inoue 提出的 3 条经验准则<sup>[20, 21]</sup>给予解释。(1) Mo 元素替代 Fe 元素后, 增加了体系的组元数, 使得体系内原子堆积的混

乱度增加; 由 A. L. Greer<sup>[22]</sup>提出的“混乱原则”可知, 组元数越多, 合金能满足形核的机会就越小, 形成非晶的机会也就越大; (2) Fe、Nb、B、Mo 元素的原子半径分别为  $0.12412$ 、 $0.14290$ 、 $0.08200$  和  $0.13626 \text{ nm}$ <sup>[17]</sup>, 主要组元之间的原子尺寸半径差大于  $12\%$ , 有利于合金内部的原子排列更加合理且紧密堆积; (3) 主要组元之间一般都具有负的混合热, 如 Fe-Nb、Fe-B、Fe-Mo 的混合焓为  $-16$ 、 $-11$ 、 $-2 \text{ kJ/mol}$ ; Nb-B、Nb-Mo、B-Mo 的混合热则为  $-27$ 、 $0$ 、 $-16 \text{ kJ/mol}$ 。这使得组元之间具有较强的结合力。因而, Mo 元素的添加使得原子的密堆排列更加紧密, 原子间的结合力变得更加复杂, 使得过冷液体从短程有序到长程有序结构所需的原子重排变得困难, 有效抑制了晶体相的形核与长大, 提高了合金的非晶形成能力。这种多组元的机制是 Fe-Nb-B-Mo 合金具有更高热稳定性的原因。

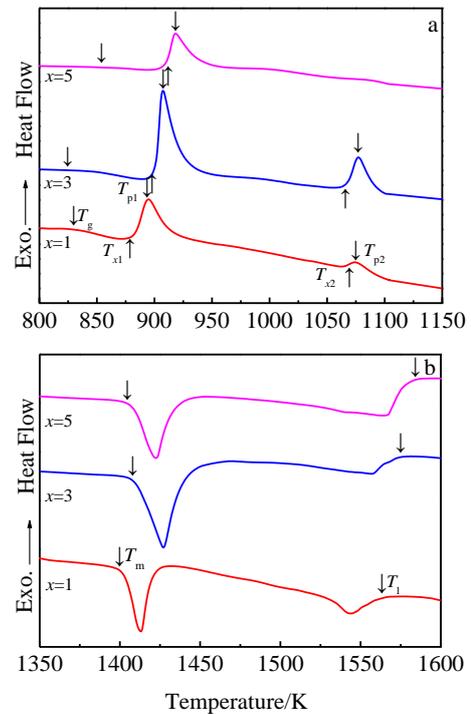


图 2  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )合金在加热过程中的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ ) alloys: (a) low temperature region and (b) high temperature region

表 2  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )非晶薄带的热学性能参数  
Table 2 Thermal properties for the melt-spun  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ ) ribbons

$x$	$T_g/\text{K}$	$T_{x1}/\text{K}$	$T_{p1}/\text{K}$	$T_{x2}/\text{K}$	$T_{p2}/\text{K}$	$T_m/\text{K}$	$T_l/\text{K}$	$\Delta T_x/\text{K}$	$T_{\text{rg}}$	$\gamma$
1	830	883	895	1063	1075	1403	1565	53	0.530	0.369
3	848	900	907	1066	1078	1410	1573	52	0.539	0.372
5	859	909	918	-	-	1411	1578	50	0.544	0.373

### 3.4 软磁性能

图 3 是  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )合金在室温下的磁滞回线( $M-H$ )。由图可知,  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )非晶薄带都显示典型的软磁特征, 在低场下随着外加磁场的增加而急剧增大, 当磁场达到某一数值后曲线趋于平缓, 直至最终达到饱和, 良好的软磁性能归因于非晶合金中均匀的结构和低的磁晶各向异性。当合金中含 1% Mo 时, 合金的饱和磁感应强度  $M_s$  达到  $84 (\text{A m}^2) \text{kg}^{-1}$ ; 当进一步增加 Mo 含量时,  $M_s$  降低到  $60\sim 78 (\text{A m}^2) \text{kg}^{-1}$ , 但与 Mo 含量之间不呈线性变化规律。在 Fe-Nb-B-Mo 合金体系中, Mo 元素与合金中的 B 元素的负混合热较 Fe 元素的大, 而 Mo 元素与合金中的 Nb 元素的负混合热较 Fe 元素的小, 使得 Mo-B 与 Fe-Mo 组元之间的结合力更强, 改变了 Fe 原子周围的化学环境, 使得铁磁性原子之间的交互作用减弱。

Fe 基非晶的室温饱和磁感应强度主要取决于过渡族金属原子之间交互作用的强弱, 过渡族金属原子的平均磁矩反映出各过渡族金属原子之间交互作用的大小。将本研究的  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )合金改写为  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mo}_y)_{71}\text{Nb}_6\text{B}_{23}$ , 因而可得到 Fe 基非晶中每个 Mo 原子的平均磁矩  $\bar{\mu}$  的表达式:

$$\bar{\mu} = \mu_{\text{Fe}} \cdot (1 - y) + \mu_{\text{Mo}} \cdot y \quad (11)$$

式中,  $\mu_{\text{Fe}}$  和  $\mu_{\text{Mo}}$  分别表示每个 Fe 原子和每个 Mo 原子的平均磁矩,  $y$  为原子百分比。由 Fe-(Cr,Mo)-B 非晶中得到的原子磁矩数据:  $\mu_{\text{Mo}} = -4.62\mu_{\text{B}}$ ,  $\mu_{\text{Fe}(\text{Mo})} = 2.00\mu_{\text{B}}$ <sup>[23]</sup>, 将其代入到式(11)中可以得到  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )合金中每个 Mo 原子的平均磁矩分别为 1.92、1.58 和 1.51  $\mu_{\text{B}}$ 。也就是说, Fe 基非晶中过渡族金属原子的平均磁矩随着 Mo 含量的增加而逐渐减小, 这些磁矩的变化与  $M_s$  的变化规律相同。因而, Fe 基非晶中添加过渡族元素 Mo 的磁矩为负值, 表明 Mo

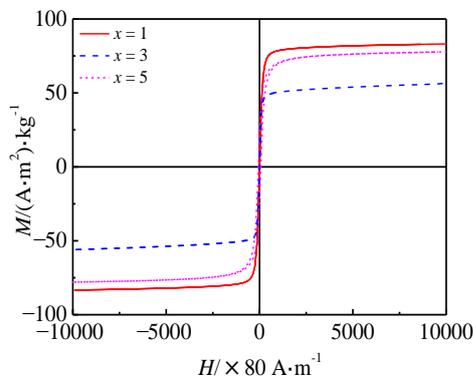


图 3  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )非晶合金薄带的室温磁滞回线  
Fig.3 Room-temperature magnetic hysteresis loops for the melt-spun  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ ) amorphous ribbons

原子外层价电子与磁性 Fe 原子的 3d 层电子形成反铁磁耦合, 减少了磁矩平行排列的 Fe 原子数。因此, Mo 原子部分替代 Fe 原子后引起了合金  $M_s$  的降低, 类似的结果在文献[24]中亦有报道。

$\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )合金矫顽力分别为 800、1440、5600 A/m, 也就是合金中 Mo 元素的增加使得合金的矫顽力增加。这与合金制备时使用的工业级别原材料有关, 因为低纯度材料中含有更多的杂质质点, 这些杂质质点的存在导致其结构的不均匀性增加, 在磁畴壁产生钉扎效应<sup>[24,25]</sup>。

## 4 结 论

1)  $\Delta H^c$  和  $P_{\text{HS}}$  随着合金中 Mo 含量的增加, 其负值逐渐变小; 在 1%~5%Mo 添加范围内, 合金凝固后易于形成非晶。 $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_1$  合金的  $P_{\text{HS}}$  值为  $-4.69 \text{ kJ/mol}$ , 具有最佳的非晶形成能力。

2)  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )非晶合金的晶化过程与合金中 Mo 含量有关。添加 Mo 元素提高了合金的热稳定性, 且其热稳定性随着 Mo 含量的增加而增加。

3)  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ )非晶合金具有较高的饱和磁感应强度和低的矫顽力,  $M_s$  值为  $60\sim 84 (\text{A m}^2) \text{kg}^{-1}$ 。

### 参考文献 References

[1] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R *et al. Phys Rev Lett*[J], 2004, 92(24): 245 503  
 [2] Inoue A. *Acta Mater*[J], 2000, 48(1): 279  
 [3] Meng S Y, Ling H B, Li Q *et al. Scripta Mater*[J], 2014, 81: 24  
 [4] Duwez P, Lin S C H. *J Appl Phys*[J], 1967, 38(1): 4096  
 [5] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. *J Appl Phys*[J], 1988, 64(10): 6044  
 [6] Suzuki K, Makino A, Inoue A. *J Appl Phys*[J], 1993, 74(5): 3316  
 [7] Yao J H, Wang J Q, Li Y. *Appl Phys Lett*[J], 2008, 92: 251 906  
 [8] Song D S, Kim J H, Fleury E *et al. J Alloy Compd*[J], 2005, 389: 159  
 [9] Park J M, Wang G, Li R *et al. Appl Phys Lett*[J], 2010, 96: 031 905  
 [10] Chang Z Y, Huang X M, Chen L Y *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2009, 517(1-2): 246  
 [11] Park J M, Park J S, Kim D H *et al. J Mater Res*[J], 2006, 21(4): 1019  
 [12] Rao B R, Shah A K, Srinivas M *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2011, 42: 3913  
 [13] Bhatt J, Jiang W, Junhai X *et al. Intermetallics*[J], 2007,

- 15(5-6): 716
- [14] Gallego L J, Somoza J A, Alonso J A. *J Phys Condens Mater* [J], 1990, 2: 6245
- [15] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M *et al.* *Cohesion and Structures Vol.1: Cohesion in Metals-Transition Metal Alloys* [M]. Amsterdam: North Holland, 1988
- [16] Mansoori G A, Carnahan N F, Starling K E *et al.* *J Chem Phys*[J], 1971, 54(4): 1523
- [17] Senkov O N, Miracle D B. *Mater Res Bull*[J], 2001, 36: 2183
- [18] Rao B R, Srinivas M, Shah A K *et al.* *Intermetallics*[J], 2013, 35: 73
- [19] Itoi T, Inoue A. *Materials Transactions JIM*[J], 1999, 40(7): 643
- [20] Inoue A, Takeuchi A, Zhang T. *Metall Mater Trans A*[J], 1998, 29: 1779
- [21] Takeuchi A, Inoue A. *Mater Trans*[J], 2005, 42(12): 2817
- [22] Greer A L. *Nature*[J], 1993, 366: 303
- [23] Shi Songyao(石松耀), Xu Qingzhen(徐庆镇), Huang Gangxiang(黄钢祥) *et al.* *J Magn Mater Devices(磁性材料及器件)*[J], 1988, 19: 21
- [24] Li H X, Gao J E, Wang S L *et al.* *Metall Mater Trans A*[J], 2012, 43: 2615
- [25] Betancourt I, Landa R. *J Alloy Compd*[J], 2009, 481(1-2): 87

## Influence of Partial Replacement of Fe by Mo Element on Thermal Stability and Soft Magnetic Properties of the Fe-Nb-B Amorphous Alloys

Zhu Man, Yao Lijuan, Chen Sisi, Xu Junfeng, Zhang Lei, Jian Zengyun, Chang Fang'e  
(Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The influence of partial replacement of Fe by Mo element on thermal stability and soft magnetic properties of the Fe-Nb-B amorphous alloys was investigated. The results indicate that the crystallization behavior of the Fe-based amorphous alloys is dependent on the Mo content. The alloys containing 1 at% Mo and 3 at% Mo undergo two-stage crystallization, while the alloy containing 5 at% Mo undergoes single crystallization. The addition of Mo element is beneficial to increase the glass transition temperature  $T_g$  and the onset crystallization temperature  $T_{x1}$ . As the Mo content increases, the thermal stability is enhanced and the glass forming ability (GFA) decreases slightly. The  $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_1$  alloy presents the largest GFA with the low glass transition temperature  $T_g$  ( $=830$  K) and wide supercooled liquid region  $\Delta T_x$  ( $=53$  K), which agrees well with prediction of thermodynamic parameter  $P_{\text{HS}}$ . The  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ ) amorphous ribbons show good soft magnetic properties with high saturation magnetization ( $M_s$ ) in the range of 60~84 ( $\text{A m}^2$ )  $\text{kg}^{-1}$  and low coercivity ( $H_c$ ). The  $\text{Fe}_{71-x}\text{Nb}_6\text{B}_{23}\text{Mo}_x$  ( $x=1, 3, 5$ ) amorphous alloys exhibit a correspondence between thermal stability and soft magnetic properties.

**Key words:** Fe-based amorphous alloys; thermal stability; glass forming ability; supercooled liquid region; soft magnetic property

Corresponding author: Zhu Man, Ph. D., Associate Professor, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, Tel: 0086-29-86173324, E-mail: zhuman0428@126.com