



B 对 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 非晶合金热稳定性、软磁性能和电阻率的影响

法 阳, 朱 满, 陶 鹏, 南瑞华, 靳长清, 坚增运, 常芳娥

(西安工业大学 材料与化工学院, 西安 710021)

摘 要: 采用单辊甩带法制备 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) (摩尔分数, $x\%$) 非晶合金, 并用 X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热分析仪(DSC)、振动样品磁强计(VSM)和四探针测试仪等研究 B 含量对其热稳定性、软磁性能和电阻率的影响规律。结果表明: $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 非晶合金的晶化过程分两个阶段进行, $\text{Fe}_{77}\text{B}_6\text{Nb}_{17}$ 合金具有高热稳定性和良好的非晶形成能力, 其晶化起始温度 T_{x1} 为 864 K, 过冷液相区 ΔT_x 、 T_{rg} 和 γ 分别为 48 K、0.524 和 0.359。 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 非晶合金的饱和磁感应强度为 80~108 A·m²/kg, 电阻率为 122~133 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。合金的非晶形成能力和电阻率随 B 含量的增加而增加, 软磁性能则随 B 含量的增加呈先增大后减小的趋势。 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 非晶合金较高的非晶形成能力、优良的软磁性能和高电阻率使得其可以作为一种功能材料来使用。

关键词: Fe 基非晶合金; 单辊甩带法; 非晶形成能力; 软磁性能; 电阻率

文章编号: 1004-0609(2017)-06-1222-06

中图分类号: TG139.8

文献标志码: A

Fe 基非晶合金不仅具备其他体系非晶合金的高强度、高硬度和强耐腐蚀性等性能, 而且还具有高饱和磁感应强度、高磁导率和低铁损、低能耗等优点^[1-4], 在变压器和电机铁芯等领域应用广泛, 是替代传统硅钢片和铁氧体的理想材料。因而, 开发具有高非晶形成能力、优异综合性能且成本低廉的新型铁基非晶合金, 不仅有重要的理论研究意义, 而且工业应用前景良好。

非晶软磁合金具有矫顽力低、电阻率高, 不存在由晶体结构引起的磁晶各向异性, 性能优异。自 1967 年美国 DUWEZ 等^[5]在 Fe-P-C 系合金中报道了首例铁基软磁合金以来, 世界各国材料学家在制备具有优异软磁性能的新型铁基非晶合金方面做了大量研究工作。1993 年, SUZUKI 等^[6]报道了 Fe-M-B (M=Zr, Nb, Hf) 非晶合金, 并通过一定的退火工艺制备得到软磁性能优异的非晶纳米晶(商品牌号为 Nanoperm), Fe-Nb-B 系非晶合金因其优异的软磁性能而成为研究的重点。ITOI 等^[7]研究了富 B 区 Fe-Nb-B 非晶合金的热稳定性与软磁性能, 指出其过冷液相区(ΔT_x)取决于 B 含量, 而软磁性能与合金中 Nb 含量有关。STOICA 等^[8]采用熔体净化法和铜模铸造法制备得到首例 $\text{Fe}_{66}\text{Nb}_4\text{B}_{30}$ 块体非晶合金, 其晶化起始温度为 876 K,

居里点温度为 646 K, 机械强度达 4 GPa。YAO 等^[9]通过研究 Fe-Nb-B 系合金的非晶形成能力(GFA)与显微组织之间的关系, 确定出形成非晶的最佳成分为 $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_6\text{B}_{23}$, 该合金的 ΔT_x 为 39 K。Fe 基非晶合金的研究工作主要集中在 Fe-Nb-B 非晶合金的非晶形成能力^[10-12]、晶化过程与机理^[13-14]以及多组元 Fe 基非晶合金的制备^[15-17], 然而, 关于 B 元素含量对其非晶形成能力和磁学性能的影响机理尚不清楚。因而, 本文作者主要研究 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) 合金中 B 含量与其 GFA、软磁性能及电阻率之间的关系, 并揭示 B 元素对其性能影响的内在机制。

1 实验

按照一定的化学计量比 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) (摩尔分数, $x\%$) 称量原材料, 采用熔体净化处理工艺在高频感应加热设备上完成母合金的熔配, 所用原材料为工业纯 Fe、Fe-60%Nb 和 Fe-17.5%B(质量分数)中间合金。待熔炼完成后, 用砂纸将母合金表面的氧化物打磨掉, 置于超声波清洗器中清洗 10 min。之后, 采用单辊甩带法制备铁基非晶带材。制备过程如下:

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51301125, 51171136, 11404251, 51502234); 陕西省教育厅科研计划项目(2013JK0907)

收稿日期: 2016-05-03; **修订日期:** 2016-09-27

通信作者: 朱 满, 副教授, 博士; 电话: 029-86173324; E-mail: zhuman0428@126.com

将母合金置于底部为矩形喷嘴的石英管中, 采用机械泵和分子泵将炉腔内抽真空至 3×10^{-3} Pa, 待真空度达到要求后, 关闭插板阀, 并向炉腔内充高纯氩气。打开高频感应电源对合金进行加热至熔化, 然后将熔融的合金液喷射到高速旋转的铜辊表面制备得到合金带材, 铜辊转速为 40 m/s, 喷铸压力为 0.15 MPa。所制备的带材厚度约为 30 μm , 宽度为 4 mm。

利用日本岛津公司的 XRF-6000 型 X 射线衍射仪对制备的合金带材进行结构鉴定, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 2θ 为 $30^\circ \sim 80^\circ$, 步长 0.06° 。热分析在 Mettler-Toledo TGA/DSC 型差示扫描量热仪上完成, 升温速率为 40 K/min, 保护气氛为高纯氩气, 实验中采用的样品坩埚和校准坩埚均为 Al_2O_3 坩埚。铁基非晶合金的软磁性能在 Lake Shore 7410 型振动样品磁强计(VSM)上进行, 测试过程中施加的最大磁场为 7.96×10^5 A/m。采用 SZT-2 型四探针测试仪检测非晶带材的电阻率 ρ , 在带材的不同部位随机选择 10 个点, 结果为 10 次测量的平均值。

2 实验结果

2.1 结构鉴定

图 1 所示为 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) (摩尔分数, $x\%$) 合金的 X 射线衍射谱。由图 1 可知, 不同 B 含量 Fe 基合金的 XRD 谱均在 $35^\circ \sim 55^\circ$ 较宽范围内存在一个漫散衍射峰, 未检测到与晶体相对应的尖锐 Bragg 衍射峰, 符合典型的非晶态结构特征。这说明, 所制备的 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) 合金为单一的非晶态结构。

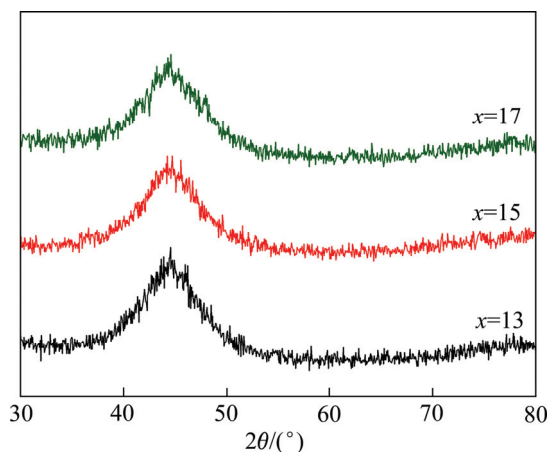


图 1 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) 合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) alloys

2.2 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 合金的热稳定性及非晶形成能力

$\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) 非晶合金在升温过程中的 DSC 曲线如图 2 所示。图 2 中标注了玻璃化转变温度 T_g 、晶化起始温度 T_{x1} 和 T_{x2} 、固相线温度 T_m 和液相线温度 T_l , 典型特征温度见表 1。由图 2(a)可知, 不同 B 含量的非晶合金在升温过程中均存在两个明显的放热峰, 说明 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 非晶合金的晶化过程是分为两个阶段进行的。当合金中 B 含量由 13% 增加到 17% 时, 合金的玻璃化转变温度 T_g 由 774 K 增加到 815 K, 晶化起始温度 T_{x1} 则由 814 K 增加到 864 K, 相应的过冷液相区宽度 $\Delta T_x (=T_{x1} - T_g)$ 亦由 40 K 增加到 48 K。玻璃化转变温度 T_g 的提高表明合金的内部结构发生了改变。

$\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 非晶合金在高温阶段的 DSC 曲线见图 2(b)。不同 B 含量的非晶合金均存在两个明显的吸热峰, T_m 为 1406~1408 K, T_l 为 1579~1584 K。这说明 B 含量的增加并未显著改变合金的熔化特性。计算得出其约化玻璃温度 $T_{rg} = T_g / T_l^{[18]}$ 和参数 $\gamma = T_{x1} / (T_g + T_l)^{[19]}$ 见表 1。由表 1 可知, T_{rg} 和 γ 随着 B 含量的

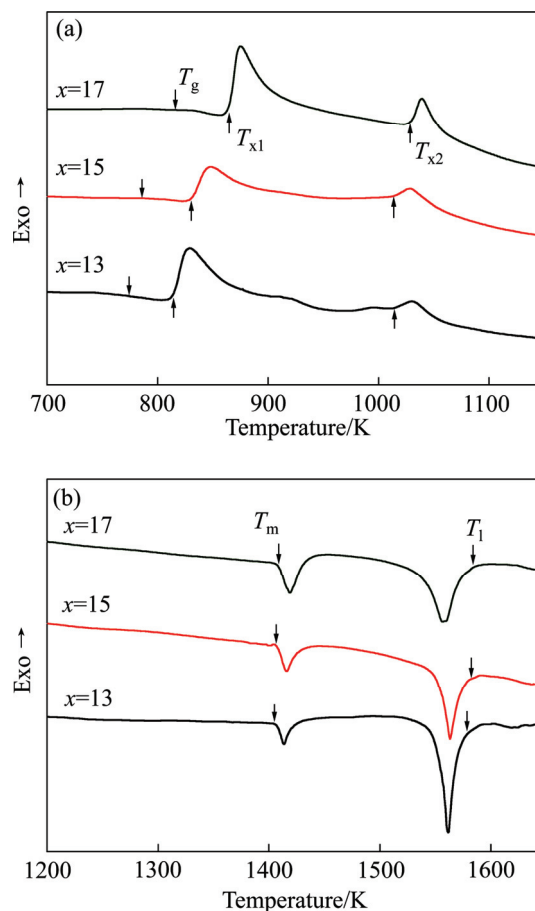


图 2 $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) 非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) glassy alloys at low temperature(a) and high temperature(b)

表 1 Fe_{94-x}Nb₆B_x (x=13, 15, 17)非晶合金的热学性能参数

Table 1 Thermal parameters of Fe_{94-x}Nb₆B_x (x=13, 15, 17) glassy alloys

<i>x</i>	<i>T_g</i> /K	<i>T_{x1}</i> /K	<i>T_{x2}</i> /K	<i>T_m</i> /K	<i>T_i</i> /K	ΔT_x /K	<i>T_{ig}</i>	γ
13	774	814	1014	1406	1584	40	0.488	0.345
15	786	830	1013	1407	1583	43	0.497	0.350
17	816	864	1029	1408	1579	48	0.524	0.359

增加分别由 0.488 增加到 0.524 和由 0.345 增加到 0.359, 这与 ΔT_x 的变化规律相一致。这说明增加 B 含量有利于改善 Fe_{94-x}Nb₆B_x 合金的热稳定性和非晶形成能力, 这与 ITOI 等^[7]的研究结果相一致。在本实验中所研究的成分范围内, Fe₇₇Nb₆B₁₇ 的非晶合金具有高的热稳定性(T_{x1} =864 K)和较宽的过冷液相区(ΔT_x =48 K)。

2.3 软磁性能

采用振动样品磁强计检测 Fe_{94-x}Nb₆B_x (x=13, 15, 17)非晶合金的室温磁滞回线, 结果如图 3(a)所示。图 3(b)给出了合金饱和磁感应强度 M_s 随 B 含量的变化规律。由图 3 可知, 在低磁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逐渐趋于平缓, 直至最终达到饱和, 呈现出典型的软磁特性。合金矫顽力较低, 为 2.39~617.70 A/m。当合金中 B 含量(摩尔分数)由 13%增加到 15%时, 合金的 M_s 由 105 A·m²/kg 增加到 108 A·m²/kg; 当进一步增加 B 含量到 17%时, M_s 降低至 80 A·m²/kg。由插图可知, 该非晶合金的饱和磁感应强度随 B 元素含量的增加, 不是单调变化, 而是先升高后减小。

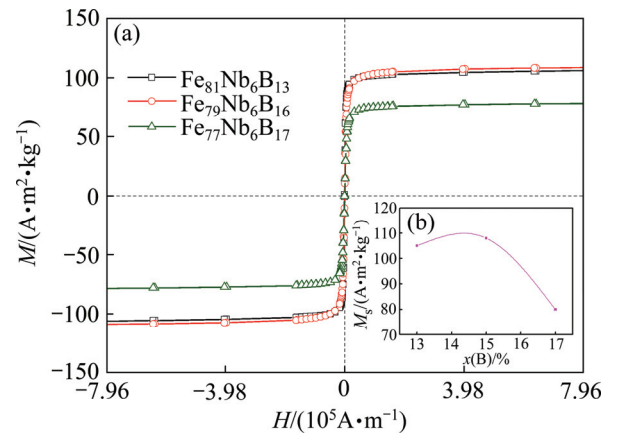


图 3 Fe_{94-x}Nb₆B_x (x=13, 15, 17)非晶合金的室温磁滞回线以及合金饱和磁感应强度 M_s 随 B 含量的变化规律

Fig. 3 Room-temperature magnetic hysteresis loops of Fe_{94-x}Nb₆B_x (x=13, 15, 17) glassy alloys(a) and change of saturation magnetic induction M_s of alloy with B content

2.4 合金电阻率

图 4 所示为 Fe_{94-x}Nb₆B_x (x=13, 15, 17)非晶合金的电阻率 ρ 与合金中 B 含量之间的关系。当 x=13 时, 合金的电阻率为 122 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 进一步增加 B 含量使得合金的电阻率增大, 当 x=17 时, 合金的电阻率达到最大值 133 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。这说明 B 含量的增加有利于提高非晶合金的电阻率。

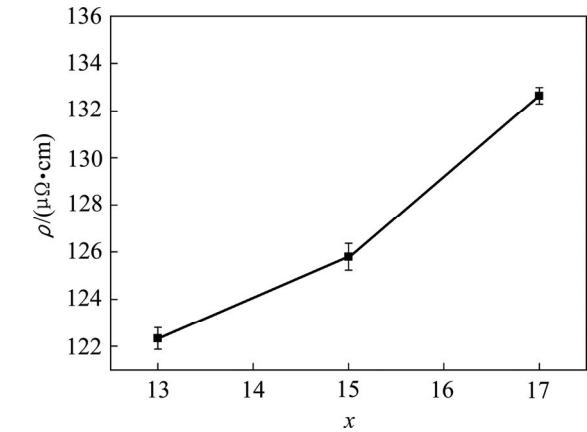


图 4 Fe_{94-x}Nb₆B_x (x=13, 15, 17)非晶合金的电阻率随 B 含量的变化规律

Fig. 4 Variation of electrical resistivity as function of B content for Fe_{94-x}Nb₆B_x (x=13, 15, 17) glassy alloys

3 分析与讨论

B 元素含量的增加显著提高了 Fe_{94-x}Nb₆B_x 合金的热稳定性与非晶形成能力, 其原因可由以下几方面予以解释。原子尺寸差 δ 、混合焓 ΔH_{mix} 和混合熵 ΔS_{mix} 分别为^[20]

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}$$

(1)

式中: $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ 表示原子平均半径; c_i 、 r_i 分别为第 i 个组元的摩尔分数和原子半径; Fe、Nb 和 B 元素的原子半径分别为 0.12412、0.14290 和 0.08200 nm^[21]。

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (2)$$

式中: $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}}^{AB}$; $\Delta H_{\text{mix}}^{AB}$ 为由 A、B 两个组元组成的 A-B 二元合金系的混合焓; Fe-Nb、Fe-B、Nb-B 的混合焓分别为 -16、-11、-27 kJ/mol^[22]。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (3)$$

式中: R 为摩尔气体常数。

计算得到 Fe_{94-x}Nb₆B_x ($x=13, 15, 17$) 非晶合金的 δ 、 ΔH_{mix} 和 ΔS_{mix} 见表 2。由表 2 可知, B 含量由 13% 增加到 17% 时, 混合熵 ΔS_{mix} 由 5.0 kJ/(mol·K) 增加到 5.6 kJ/(mol·K), 这说明合金体系原子堆积的混乱度增加。合金体系混乱度越大, 凝固过程中原子扩散有序化的结构势垒越大, 有利于抑制晶体相的形核, 形成非晶的机会就越大。其次, Fe_{94-x}Nb₆B_x 合金的原子尺寸差 (δ) 均大于 12%, 且 δ 随 B 含量的增加而增加。原子尺寸差越大, 合金在结晶过程中原子堆砌效率就越高, 构成无规密堆积多面体结构几率也会有所提高, 使得原子有序化排列难度增加, 形成更加合理且紧密堆垛的原子结构^[23]。Fe-Nb、Fe-B、Nb-B 主要组元之间都具有负的混合热。B 含量的增加使得混合焓 ΔH_{mix} 由 -8.6 kJ/mol 降至 -9.8 kJ/mol, 混合焓 ΔH_{mix} 的负值越大越有利于提高合金的 GFA。因而, 增加合金中 B 含量的使得体系混乱程度增大, 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, 从而提高了合金的 GFA。

Fe 基非晶合金的磁性产生主要是由未填满的 3d 电子层空位和原子之间的相互键合作用所决定, Fe 的 3d 电子层有 4 个空位, 而且 d 电子层与 s 电子层能量相差不大; 原子相互接近时 d、s 层电子云要相互重叠, 电子要相互交换位置, 产生交换能使得相邻原子内 d 层未被抵消的原子磁矩同向排列, 从而实现自发磁化^[24]。一般而言, M_s 随着 Fe 含量的减少而呈现降低的趋势。然而, Fe_{94-x}Nb₆B_x 非晶合金的 M_s 随 Fe 含量的减少呈先增加后减小的变化趋势, 当 B 含量为 15% 时, 合金的 M_s 达到最大值 108 A·m²/kg。HIROYOSHI 等^[25]指出, Fe_{100-x}B_x ($11 \leq x \leq 22$) 非晶合金的磁矩 (μ_B) 随着 B 含量的增加呈先增加而后减小的变化规律, 当 B 含量为 14% 时, 磁矩达到最大值。B 含量较低时, 最外层 2p 电子云参与合金原子磁矩形成, 所形成的磁畴矢量和增大, 使得合金的 M_s 增大。进一步增加 B 含量可能引起 Fe-Fe 原子间距增大导致电子云间的相

互作用减弱, 减小其磁矩, 致使 M_s 降低。也就是说, Fe_{94-x}Nb₆B_x 非晶合金的软磁性能不仅与合金中 Fe 含量有关, 而且也与 B 含量密切相关。

表 2 Fe_{94-x}Nb₆B_x ($x=13, 15, 17$) 非晶合金的热力学参数

Table 2 Calculated thermodynamic parameters of Fe_{94-x}Nb₆B_x ($x=13, 15, 17$) glassy alloys.

x	$\delta/\%$	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{mix}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
13	12.7	-8.6	5.0
15	13.6	-9.2	5.3
17	14.3	-9.8	5.6

Fe_{94-x}Nb₆B_x 非晶合金的电阻率远高于坡莫合金与硅钢合金^[26], 且随着 B 含量的增加而升高(见图 4), 其变化规律与其 GFA 的变化规律是一致的, 成分为 Fe₇₇Nb₆B₁₇ 的非晶合金具有最大的 GFA 和最大的电阻率, 表明 Fe 基非晶合金的 GFA 与其电子输运性质有着极为密切的内在联系。材料电阻特性主要影响因素包括原子热振动与原子空位等对电子的散射两方面, 本实验中 Fe 基非晶合金的电阻率均是在室温条件下测得, 故而合金的原子热振动基本不受影响, 因此, 所研究非晶带材的电阻率主要由其内部无序堆垛的原子和空位缺陷对电子的散射所决定^[26]。而且, 非晶合金内部电子主要划分为扩展态和局域态两种状态。相比于扩展态电子, 局域态电子只能从一个局域态跳跃到另一个局域态, 其导电十分困难, 非晶态合金电阻率主要贡献来自于扩展态电子^[27-28]。吕云卓^[29]指出, 具有较高电阻率的非晶合金具有较多的局域态电子, 由此可以推断 Fe₇₇Nb₆B₁₇ 非晶合金具有最多的局域态电子。B 元素含量的增加有利于提高合金内部局域态电子数目, 局域态电子数目越多, 原子之间结合的也越紧密, 液态合金快冷过程原子越不容易有序化, 有利于形成非晶态结构。此外, 类金属元素 B 的添加使得 Fe 和 Nb 原子的周围环境发生改变, 原子之间的化学键键合情况更加复杂, 其中金属与非金属之间的类共价键具有较强的键能, 这种较强的类共价键有利于原子之间形成更加紧密的结构^[30], 使得结晶时所需的长程扩散难以进行, 抑制了晶体的形核, 因而也促进了 GFA 的提高。

4 结论

1) B 含量的增加改善了 Fe_{94-x}Nb₆B_x 非晶合金的热

稳定性和非晶形成能力,但未改变其熔化特性。当B含量为17%(摩尔分数)时,合金的非晶形成能力最佳,此时 $\Delta T_x=48\text{ K}$ 、 $T_g=0.524$ 和 $\gamma=0.359$ 。

2) $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 非晶合金软磁性能优异,饱和磁感应强度 M_s 为80~108 A·m²/kg,且 M_s 随Fe含量的减少呈先增加后减小的变化趋势,这主要与合金中Fe和B含量密切相关。

3) $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ 非晶合金的电阻率随着B含量的增加而增大,在B含量为17%时合金具有最大的电阻率133 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

REFERENCES

- [1] BETANCOURT I, LANDA R. Magnetic properties of B-rich (Fe, Co)-Nb-B amorphous alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1): 87–90.
- [2] 魏珊, 徐晖, 侯雪玲. $[\text{Fe}_{0.71}(\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.05}\text{B}_{0.24}]_{96}\text{Nb}_4$ ($x=0-1$) 块体合金的非晶形成能力和磁性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(7): 1799–1803.
WEI Shan, XU Hui, HOU Xue-lin. Glass-forming ability and magnetic property of $[\text{Fe}_{0.71}(\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.05}\text{B}_{0.24}]_{96}\text{Nb}_4$ ($x=0-1$) bulk alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(7): 1799–1803.
- [3] SHEN T D, XIN S W, SUN B R. Low power loss in $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{B}_{5.5}\text{C}_5$ bulk metallic glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 658: 703–708.
- [4] WU H, LAN X D, LIU Y, LI F, ZHANG W D, CHEN Z J, ZAI X F, ZENG H. Fabrication, tribological and corrosion behaviors of detonation gun sprayed Fe-based metallic glass coating[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(6): 1629–1637.
- [5] DUWEZ P, LIN S C H. Amorphous ferromagnetic phase in Iron-Carbon-Phosphorus alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 1967, 38(10): 4096–4097.
- [6] SUZUKI K, MAKINO A, INOUE A, MASUMOTO T. Low core losses of nanocrystalline Fe-M-B (M=Zr, Hf, or Nb) alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 74(5): 3316–3322.
- [7] ITOI T, INOUE A. Thermal stability and soft magnetic properties of Fe-Nb-B amorphous alloys with high boron concentrations[J]. *Materials Transactions Jim*, 1999, 40(7): 643–647.
- [8] STOICA M, HAJLAOUI K, LEMOULEC A, YAVARI A R. New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2006, 86(4): 267–275.
- [9] YAO J H, YANG H, ZHANG J, LI Y. The influence of Nb and Zr on glass-formation ability in the ternary Fe-Nb-B and Fe-Zr-B and quaternary Fe-(Nb,Zr)-B alloy systems[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(2): 392–401.
- [10] TORRENS-SERRA J, ROTH S, RODRIGUEZ-VIEJO J, CLAVAGUERA-MORA M T. Effect of Nb in the nanocrystallization and magnetic properties of FeNbBCu amorphous alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(47): 5110–5112.
- [11] MASOOD A, STRÖM V, BELOVA L, RAO KV, ÅGREN J. Effect of Ni-substitution on glass forming ability, mechanical, and magnetic properties of FeNbBY bulk metallic glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(1): 1–7.
- [12] CHROBAK A, NOSENKO V, HANECZOK G, BOICHYSHYN L, KOTUR B, BAJOREK A, ZIVOTSKY O, HENDRYCH A. Effect of rare earth additions on magnetic properties of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE=Y, Gd, Tb and Dy) amorphous alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130(1/2): 603–608.
- [13] HIRATA A, HIROTSU Y, MATSUBARA. Crystallization behaviours around the glass transition temperature in an amorphous Fe-Nb-B alloy[J]. *Intermetallics*, 2009, 17(10): 796–801.
- [14] 卢斌, 易丹青, 严彪, 殷俊林, 刘会群, 吴标理, 陈小丽, 王花宾. 高压下 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 纳米晶软磁块体合金的形成[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(2): 173–178.
LU Bin, YI Dan-qing, YAN Biao, YIN Jun-lin, LIU Hui-qun, WU Biao-li, CHEN Xiao-li, WANG Hua-bin. Preparation of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ nanocrystalline soft magnetic bulk alloy under high-pressure[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(2): 173–178.
- [15] CATTO F L, YONAMINE T, KIMINAMI C S, AFONSO C R M, BOTTA W J, BOLFARINI C. Amorphous phase formation by spray forming of alloys $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ and $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ modified with Ti[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(11): S148–S154.
- [16] MENG Shang-yong, LING Hai-bo, LI Qiang, ZHANG Ji-jun. Development of Fe-based bulk metallic glasses with high saturation magnetization[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 81(11): 24–27.
- [17] 周欢华, 甘章华, 徐黎明, 戴义, 刘静. B含量对FeSiBMoCrCuP系铁基纳米晶合金结构和软磁性能的影响[J]. *磁性材料及器件*, 2014, 45(4): 15–19.
ZHOU Huan-hua, GAN Zhang-hua, XU Li-ming, DAI Yi, LIU Jing. Effects of boron content on the structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{81-x}\text{Si}_{13}\text{B}_x\text{Mo}_2\text{Cr}_1\text{Cu}_1\text{P}_2$ nanocrystalline alloys[J]. *Journal of Magnetic Materials and Devices*, 2014, 45(4): 15–19.
- [18] LU Z P, LI Y, NG S C. Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 270(1/3): 103–114.
- [19] LU Z P, LIU C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(13): 3501–3512.
- [20] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, CHEN G L, LIAW P K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(6): 534–538.

- [21] SENKOV O N, MIRACLE D B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys[J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(12): 2183–2198.
- [22] de BOER F R, BOOM R, MATTENS W C M, MIEDEMA A R, NIESSEN A K. Cohesion and structures Vol.1: Cohesion in metals-transition metal alloys[M]. Netherlands: North-Holland Physics Publishing, 1988: 217–258.
- [23] YU Q, WANG X D, LOU H B, GAO Q P, JIANG J Z. Atomic packing in Fe-based metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 116–124.
- [24] 田 蔚. 材料物理性能[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003: 258–260.
- TIAN Shi. Physical properties of materials[M]. Beijing: Beihang University Press, 2003: 258–260.
- [25] HIROYOSHI H, FUKAMICHI K, KIKUCHI M, HOSHI A, MASUMOTO T. Magnetic moment and high-field susceptibility of amorphous FeB Invar-type alloys[J]. *Physics Letters A*, 1978, 65(2): 163–165.
- [26] 戴道生. 非晶态物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 288–395.
- DAI Dao-sheng. Amorphous physics[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1989: 288–395.
- [27] ABRAHAMS E, ANDERSON P W, LICCIARDELLO D C, RAMAKRISHNAN T V. Scaling theory of localization: absence of quantum diffusion in two dimensions[J]. *Physical Review Letters*, 1979, 42(10): 673–676.
- [28] MOTT N. Conduction in glasses containing transition metal ions[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1968, 1(1): 1–17.
- [29] 吕云卓. Co 对 Fe 基块体非晶合金玻璃形成能力的影响机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 32–40.
- LÜ Yun-zhuo. Effect mechanism of Co on the glass-forming ability of Fe-based bulk metallic glasses[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013: 32–40.
- [30] TANAKA K, SAITO T, SUZUKI K, HASEGAWA R. Role of atomic bonding for compound and glass formation in Ni-Si, Pd-Si and Ni-B systems[J]. *Physical Review B*, 1985, 32(10): 6853–6860.

Influence of B on thermal stability, soft magnetic properties and electrical resistivity of $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ glassy alloys

FA Yang, ZHU Man, TAO Peng, NAN Rui-hua, JIN Chang-qing, JIAN Zeng-yun, CHANG Fang-e

(School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=13, 15, 17$) (mole fraction, $x\%$) amorphous alloys were prepared by melt-spinning. The influence of B content on thermal stability, soft magnetic properties and electrical resistivity was investigated by X-ray diffractometry (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), vibrating sample magnetometry (VSM) and four-point probe. DSC results indicate that the $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ glassy alloys undergo two-stage crystallization events. The $\text{Fe}_{77}\text{Nb}_6\text{B}_{17}$ glassy alloy exhibits high thermal stability and excellent glass forming ability, in which onset crystallization temperature (T_{x1}) is 864 K, and supercooled liquid region (ΔT_x), T_g , γ are 48 K, 0.524, and 0.359, respectively. The saturation magnetization and electrical resistivity of the $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ glassy alloys are 80–108 A·m²/kg and 122–133 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, respectively. With increasing the B content in the $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ glassy alloys, the glass forming ability and electrical resistivity increase, while the soft magnetic properties firstly increase and then decrease. These newly developed Fe-based glassy alloys can be used as a functional material due to their high glass forming ability, excellent soft magnetic properties and good electrical resistivity.

Key words: Fe-based glassy alloy; melt spinning; glass forming ability; soft magnetic properties; electrical resistivity

Foundation item: Projects(51301125, 51171136, 11404251, 51502234) supported by National Natural Science Foundation of China; Project(2013JK0907) supported by Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department, China

Received date: 2016-05-03; **Accepted date:** 2016-09-27

Corresponding author: ZHU Man; Tel: +86-29-86173324; E-mail: zhuman0428@126.com

(编辑 龙怀中)