• 试验研究 Experimental Research •
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.11.001

Mo 元素对$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$ = 0, 0.5, 1, 2)非晶薄带玻璃形成能力和软磁性能的影响

姚丽娟,李 坤,陶 鹏,朱 满,坚增运
(西安工业大学材料与化工学院,陕西 西安 710021)

摘 要:采用单辊甩带法制备了$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ (x=0, 0.5, 1, 2)非晶合金带材,利用 X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)和振动样品磁强计(VSM)等手段,研究了该非晶合金的结构特征、热学和磁学性能。结果表明,不同 Mo 含量的合金在升温过程中均存在明显的玻璃化转变阶段和一个晶化过程。添加 Mo 元素有利于提高合金的热稳定性和玻璃形成能力。随着 Mo 含量由 x=0 增加至 x= 2,合金的晶化起始温度 T_x 由 884 K 增加至 940 K,而过冷液相区宽度 ΔT_x 则由 91 K 增加至 104 K。$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{66}Nb_6B_{26}Mo_2$ 非晶合金具有高热稳定性和优异的玻璃形成能力,其 T_x = 940 K、ΔT_x = 104 K。该合金带材为典型的软磁合金,矫顽力较低。随 Mo 含量的增加,M_s 由 81 emu·g^{-1} 降低到 59 emu·g^{-1},这主要是由于添加 Mo 元素产生反铁磁耦合作用导致合金磁矩减小所导致的。

关键词:单辊甩带法;非晶合金;玻璃形成能力;热稳定性;软磁性能

中图分类号: TG139 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2021)11-0929-04

Effect of Mo on the Formability and Soft Magnetic Properties of $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2) Thin Amorphous Ribbons

YAO Lijuan, LI Kun, TAO Peng, ZHU Man, JIAN Zengyun
(School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2) amorphous alloy ribbons was prepared by melt-spinning method. The microstructural characteristics, thermal and magnetic properties of the amorphous alloy were investigated by means of X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that the alloy with different Mo content has obvious vitrification transition stage and a crystallization process during the heating process. The addition of Mo element can improve the thermal stability and amorphous formability of the alloy. With the increase of Mo content x from 0 to 2, the initial crystallization temperature T_x increases from 884 K to 940 K, while the width ΔT_x increases from 91 K to 104 K. The amorphous ribbons exhibit a typical soft magnetic alloy with low coercivity. With the increase of Mo content, M_s decreases from 81 emu·g^{-1} to 59 emu·g^{-1}, which is mainly due to the decrease of magnetic moment caused by the antiferromagnetic coupling effect of Mo addition.

Key words: melt-spinning; amorphous alloys; amorphous formability; thermal stability; soft magnetic properties

Fe 基非晶合金具有高强度、高硬度和良好的软磁性能,引起了国内外材料学者的广泛关注[1-8]。张亚宁等[9]指出,添加适量 Mo、Nb 元素显著提高了合金的热稳定性和玻璃形成能力,并提高了合金的耐蚀性能;然而添加过量 Mo、Nb 元素则会恶化合金的性能。Man 等[6]研究了稀土元素 Er, Tb, Y 和 Dy 对$(Co_{0.5}Fe_{0.5})_{62}Nb_6M_2B_{30}$ (M=Er, Tb, Y or Dy)合金玻璃形成能力的影响,合金的过冷液相区高达 130 K,断裂强度高达 4 750 MPa。贺自强[10]指出,适量 Mo 元素添加可提高合金的玻璃形成能力和热稳定性,但当 Mo 含量达到一定浓度时,其热稳定性将不在发生变化。Huang 等[11]通过向 Fe-B-Y 系合金掺杂 Mo 元素制备非晶合金棒材,发现 Mo 元素添加显著提高了合金的玻璃形成能力,其临界直径高达 6.5 mm。朱凯睿等[12]指出,在 Fe-Nb-B-Y 系合金添加 2%Mo 时,合金具有最优的玻璃形成能力。然而,目前过渡族元素对合金热学与磁学性能的研究较少,尚未揭示其作用机制。本文作者添加 Mo 元素制备出$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2)非晶合金,揭示 Mo 含量对其玻璃形成能力、热稳定性及软磁性能的影响规律。

收稿日期:2021-07-14
基金项目:陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2020JM-557)
作者简介:姚丽娟(1984—),女,河南三门峡人,硕士,工程师.
研究方向:非晶与高熵合金,电子显微分析研究.
电话:02986173324,Email: ylj8453@126.com

1 实验

按照一定的化学计量比$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ (x=0, 0.5, 1, 2) 称量原材料，所用原材料是纯度为99.8%Fe、99.8%Co 以及 Fe-60%Mo、Fe-60%Nb 和 Fe-17.5%B 的中间合金。首先，将原材料表面氧化物打磨掉，并置于超声波清洗器中清洗 10~20 min。其次，在高纯石英管底部先铺上 B_2O_3，将称量好的原材料放入石英管内，并在其上方再铺上 B_2O_3，确保原材料被 B_2O_3 完全包覆。开启高频感应加热设备进行加热，利用 B_2O_3 的吸附作用，最大限度去除合金熔体中的杂质元素，达到净化合金的目的，获得母合金。之后，将母合金置于底部为矩形喷嘴的高纯石英管中，待炉腔内真空度达到 3×10^{-3} Pa 后，关闭真空泵插板阀，向炉腔内反充氩气，氩气压力为 -0.5 MPa；然后采用高频感应电源对合金进行加热熔化并过热一定温度，将熔融的合金液喷射到高速旋转的铜辊表面，甩出得到合金带材。实验过程中，铜辊转速为 40 m/s，喷射压力为 0.15 MPa。制备得到的合金带材宽度为 4 mm，厚度约为 25 μm。

合金带材的结构鉴定在日本岛津公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪上进行，辐射源为 Cu Kα，衍射角 2θ 为 20°~80°。采用 Mettler-Toledo TGA/DSC 型差示扫描量热仪，检测 Fe 基非晶带材的热学行为，升温速率为 40 K/min，升温区间为 400~ 1 350 ℃。采用 Lake Shore 7410 型振动样品磁强计(VSM)上测试铁基非晶带材的室温磁滞回线，测试过程中施加的最大磁场为 10 000 Oe。

2 实验结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ (x=0, 0.5, 1, 2) 合金的 XRD 衍射图谱如图 1。由图 1 看出，不含 Mo 元素合金的 XRD 图谱上仅有一个较宽的漫散衍射峰，为典型的非晶态结构特征。添加 Mo 元素后，制备的非晶带材的 XRD 图谱中仍然仅在 35°～55°内有一个较宽漫散衍射峰，未检测到与晶体相相对应的尖锐 Bragg 衍射峰的存在。这表明，不同 Mo 含量的 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 合金具有单一的非晶态结构。

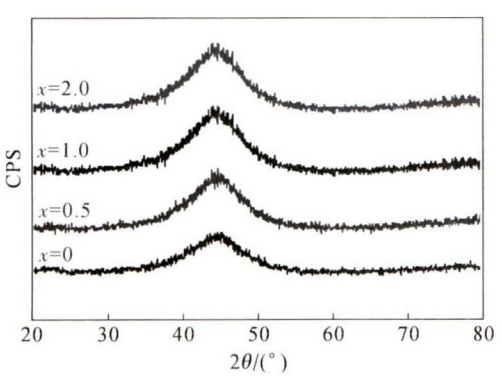

图 1 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2)合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ (x=0, 0.5, 1, 2) ribbons

2.2 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 合金的热稳定性与玻璃形成能力

图 2 为$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2)非晶合金在加热过程中的 DSC 曲线，图中标注了玻璃化转变温度(T_g)、晶化起始温度(T_x)、固相线温度(T_m)和液相线温度(T_l)。表 1 列出了该合金的 T_g、T_x、T_m、T_l 以及过冷液相区宽度(ΔT_x)、约化玻璃转变温度 T_{rg}[13] 和参数 γ[14]。由图 2 可知，在加热升温过程中，不同 Mo 含量的合金均存在明显的玻璃化转变阶段，之后出现一个显著的放热峰，这说明合金在加热过程中都仅经历一次晶化过程；在高温阶段，不同 Mo 含量的合金均只检测出一个较强的吸热峰。对于不含 Mo 的合金，其 T_g 和 T_x 分别为 792 K 和 884 K，ΔT_x 为 92 K。随着 Mo 含量的增加，合金的 T_g 由 x=0.5 时的 807 K 增加到 x=2 时的 836 K，T_x 由 x=0.5 时的 898 K 增加到 x=2 时的 940 K；而 ΔT_x 则由 x=0.5 时的 91 K 增加到 x=2 时的 104 K。T_x 是表征非晶合金热稳定性的一个重要参数，其值越大，说明合金的热稳定性越高。实验结果表明，合金的 T_x 由 x=0 时的

表1 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2)非晶合金的热学性能参数

Tab.1 Thermal properties of the $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ (x=0, 0.5, 1, 2) ribbons

Alloys	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_l/K	ΔT_x/K	T_{rg}	γ
x=0	792	884	1 386	1 438	92	0.571	0.396
x=0.5	807	898	1 380	1 431	91	0.585	0.401
x=1	814	909	1 384	1 441	95	0.588	0.403
x=2	836	940	1 381	1 452	104	0.605	0.411

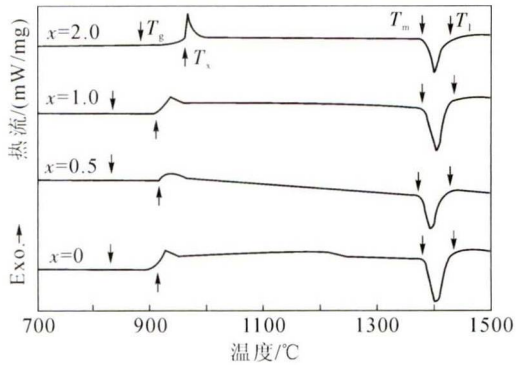

图 2 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2)非晶合金在升温过程中的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curve of heating traces of the $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ (x = 0, 0.5, 1, 2) ribbons

884 K 增加到 x=2 时的 940 K，增加了 56 K。因而，添加 Mo 元素可以显著提高合金的热稳定性。

未添加 Mo 元素时，合金的 T_m 和 T_l 分别为 1 386 K 和 1 432 K。添加 Mo 元素后，T_m 为 1 380～1 384 K，T_l 为 1 431～1 452 K，这表明添加 Mo 元素并未改变合金的熔化特征温度。由表 1 可知，随着Mo 含量的增加，T_{rg} 由 0.571 增加至 0.605，γ 由 0.396 增加至 0.411。T_{rg} 和 γ 越大，合金从液态转为非晶态之间的温度差越小，越容易趋向于发生玻璃化转变，玻璃形成能力越好。研究表明，T_{rg} 和参数 γ 随 Mo 含量的变化趋势与 ΔT_x 随 Mo 含量的变化是相一致的。在所研究的合金中，成分为$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{66}Nb_6B_{26}Mo_2$ 的合金具有高热稳定性和优异的玻璃形成能力，此时其 T_x = 940 K、ΔT_x=104 K。

2.3 合金玻璃形成能力提高的原因分析

以上研究结果表明，添加 Mo 元素有利于提高 Fe 基合金的玻璃形成能力。合金的原子尺寸差 δ、混合焓 ΔH_{mix} 和混合熵 ΔS_{mix} 表达式为[15]：

$$\delta=100\sqrt{\sum_{i=1}^{n}c_i\left(1-r_i\Big/\sum_{i=1}^{n}c_ir_i\right)^2} \tag{1}$$

$$\Delta H_{mix}=\sum_{i=1,i\neq j}^{n}4\Delta H_{mix}^{ij}c_ic_j \tag{2}$$

$$\Delta S_{mix}=-R\sum_{i=1}^{n}c_i\ln c_i \tag{3}$$

其中，c_i 和 r_i 分别表示第 i 个元素的原子百分数和原子半径，H_{mix}^{ij} 为 i-j 二元合金系的混合焓（见表 2）[16]，R 为气体常数。

表 2 主要组元的原子半径以及组元之间的混合焓 /kJ·mol^{-1}
Tab.2 The atomic radius of the main constituent and the enthalpy of mixing between components

溶质溶剂	Fe	Co	Nb	Mo	Ni	B
Fe (0.124 nm)	-	-1	-16	-2	-2	-11
Co (0.125 nm)	-1	-	-25	-5	0	-9
Nb (0.143 nm)	-16	-25	-	0	-18	-27
Mo (0.136 nm)	-2	-5	0	-	-7	-16
Ni (0.215 nm)	-2	0	-18	-7	-	-9
B (0.080 nm)	-11	-9	-27	-16	-9	-

表 3 为采用式(1)~(3)计算的$(Fe_{05}Co_{05})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 合金的 δ、ΔH_{mix} 和 ΔS_{mix}。由表 3 可知，$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 合金的 δ>18%，且增加 Mo 含量使得合金的原子尺寸差逐渐增大。由于合金内部不同元素原子间尺寸差较大，在急冷条件下，层层交错趋于形成一种排列合理的紧密堆垛，提高了不同原子之间的粘滞性，从而抑制了原子的重新排列，降低原子活性，使得形核更加困难。其次，Mo 元素添加使

表3 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2)非晶合金的热力学参数
Tab.3 Calculated thermodynamic parameters of the $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ amorphous alloys

Alloys	δ(%)	ΔH_{mix}/kJ·mol^{-1}	ΔS_{mix}/kJ·mol^{-1}·K^{-1}
$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68}Nb_6B_{26}$	18.10	-12.56	10.41
$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{67.5}Nb_6B_{26}Mo_{0.5}$	18.13	-12.61	10.63
$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{67}Nb_6B_{26}Mo_1$	18.16	-12.66	10.79
$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{66}Nb_6B_{26}Mo_2$	18.22	-12.75	11.04

得合金内部的混乱度增加，因为合金的 ΔS_{mix} 由 x=0 时的 10.41 kJ·mol^{-1}·K^{-1} 增加到 x=2 时的 11.04 kJ·mol^{-1}·K^{-1}。由 Greer[17]提出的“混乱原则”可知，组元数越多，合金满足形核的机会就越小，形成非晶的机会也就越大。再者，Mo 元素与主要组元之间均存在较大的负混合焓，合金的混合焓由 -12.56 kJ·mol^{-1} 降低至 -12.75 kJ·mol^{-1}。也就是说，ΔH_{mix} 负值变大，使得原子之间的结合更为牢固，原子间作用力变得更加混乱，使得原子挣脱并独自晶化难以进行。因此，添加 Mo 元素有助于提高合金原子排列的混乱度，易于形成更为复杂的堆垛层错结构，有效抑制了晶体的形核，从而提高了合金的玻璃形成能力。

2.4 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 非晶合金的软磁性能

图 3 为 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2)非晶合金的室温磁滞回线。如图 3 所示，不同成分合金的磁感应强度的曲线在较低外加磁场作用下迅速增加，当外加磁场达到一定值后，合金磁感应强度增速缓慢并逐渐达到饱和状态，说明该合金具有典型的软磁材料的特征。图 3 给出了合金的饱和磁感应强度(M_s)和矫顽力(H_c)随 Mo 含量的变化规律。随着合金中 M_o 含量的增加，M_s 由 81 emu·g^{-1} 降低到 59 emu·g^{-1}；而矫顽力则较低，为 0.03～0.07 Oe。

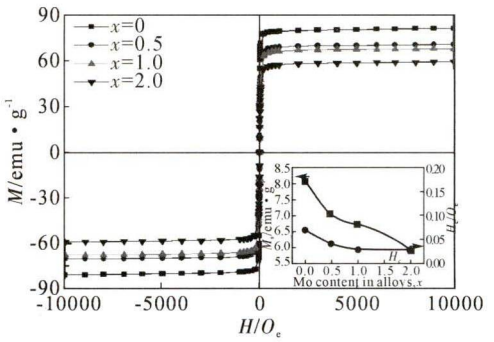

图 3 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$($x$=0, 0.5, 1, 2)非晶合金的室温磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops for the $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ (x=0, 0.5, 1, 2) amorphous alloys at room temperature

Fe 基非晶合金的磁学性能与合金的元素组成密切相关，一般来讲，合金中具有铁磁性元素含量越高，合金的饱和磁化强度也就越高。铁磁性合金其磁性产生主要是其内部电子经过复杂的交换作用呈同

向排列后，产生了磁矩。Fe、Co、Ni 为铁磁性元素，Nb 为非铁磁性元素，Mo 为反铁磁性元素。对于 $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 合金，Mo 替代 Fe、Co 元素后有效改变了 Fe 原子周围的化学环境，Mo 的最外层电子与 Fe 和 Co 的电子云相交叉，产生反铁磁耦合作用[18]，导致合金同向排列的磁矩减小，降低了合金的饱和磁感应强度。

合金的矫顽力与晶粒大小、杂质元素、缺陷及热处理工艺等因素有关。$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 合金的矫顽力均较低。这主要在熔炼过程中对合金熔体做了净化处理，最大限度去除了合金内部的杂质元素，削弱了杂质元素对磁畴壁的钉扎作用[19]。此外，快淬获得的非晶条带内部保留的液态结构更加均匀，减少了内部缺陷。因而，合金的矫顽力较低。

3 结论

随着 Mo 含量的增加，$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 合金的玻璃形成能力和热稳定性得到提高。当 Mo含量由 $x=0.5$ 时增加至 $x=2$ 时，合金的 T_x 由 884 K 增加到 940 K，合金的 ΔT_x 则由 92 K 增加到 104 K。$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{68-x}Nb_6B_{26}Mo_x$ 合金具有良好的软磁性能，矫顽力较低。Mo 含量的增加使得合金的饱和磁感应强度降低。

参考文献：

[1] WILLARD M A, LAUGHLIN D E, MCHENRY M E, et al. Structure and magnetic properties of $(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{88}Zr_7B_4Cu_1$ nanocrystalline alloys [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84: 6773-6775.

[2] MCHENRY M E, JOHNSON F, OKUMURA H, et al. The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials [J]. Scripta Materialia, 2003, 48(7): 881-887.

[3] 李剑斌，李宏伟，马林，等. Fe 基块体非晶合金制备工艺的研究概况 [J]. 铸造, 2019, 68(10) : 1087-1093.

[4] 方允樟，许启明，叶慧群，等. FeCo 基薄带气流中应力退火感生的磁结构 [J], 金属学报, 2011, 47(4): 475-481.

[5] SHEN J, CHEN Q J, SUN J F, et al. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86: 151907.

[6] MAN Q K, INOUE A, DONG Y Q, et al. A new CoFe-based bulk metallic glasses with high thermoplastic forming ability [J]. Scripta Materialia, 2013, 69(7): 553-556.

[7] PAWLIK P, DAVIES H A, GIBBS M R J. Magnetic properties and glass formability of Fe61Co10Zr5W4B20 bulk metallic glassy alloy [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(14): 2775.

[8] 邓燕，王慧敏，裴文利，等. 单辊法制备 $Fe_{26.8}Co_{11}Ni_{57.6}Si_{0.81}B_{3.79}$ 声磁标签用非晶合金 [J]. 铸造, 2015, 64(10): 1017-1021.

[9] 张亚宁. Mo、Nb 对 ZrCu 基非晶合金玻璃形成能力、热稳定性及耐蚀性的影响 [D]. 焦作：河南理工大学, 2014.

[10] 贺自强，王新林，全白云，等. $(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{80-x}Mo_xB20$ 非晶态合金的玻璃形成能力与热稳定性 [J]. 材料工程, 2007, (9): 14-17.

[11] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glasses. Materials Science and Engineering R: Reports, 2004, 44(2-3): 45-89.

[12] 朱凯睿. Mo 元素掺杂对 Fe-B-Y-Nb 铁基非晶形成能力及性能影响的研究[D]. 合肥：合肥工业大学, 2017.

[13] 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): 103-114.

[14] LU Z P, LIU C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses [J]. Acta Materialia, 2002, 50(13): 3501-3512.

[15] RAO B R, SHAH A K, SRINIVAS M, et al. On prediction of amorphous phase forming compositions in the iron-rich Fe-Zr-B ternary system and their synthesis [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42: 3913-3920.

[16] DE BOER F R, BOOM R, MATTENS W C M. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys [M]. North-Holland: Cohesion and structure, 1988.

[17] GREER A L. Confusion by design [J]. Nature, 1993, 366: 303-304.

[18] CARDARELLI F. Magnetic materials [M]. Materials Handbook, Springer, Cham, 2018: 737-775.

[19] ZHU M, FA Y, JIAN Z Y, et al. Glass formation and magnetic properties of Fe-based metallic glasses fabricated by low purity industrial materials [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27: 857-862.

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

《铸件均衡凝固技术及应用实例》由西安理工大学魏兵教授编著。共 8 章：1 铸铁件均衡凝固与有限补缩；2 铸铁件冒口补缩设计及应用；3 压边浇冒口系统；4 浇注系统大孔出流理论与设计；5 铸件均衡凝固工艺；6 铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7 浇注系统当冒口补缩设计方法；8 铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书 320 页，特快专递邮购价 280 元。

邮购咨询：李巧凤 13991824906，技术咨询：13609155628