

## 硼含量对 Fe-Zr-B-Nb 非晶合金的晶化、 形成能力和磁性能的影响\*

肖利<sup>1,2)</sup> 张可<sup>2)</sup> 华中<sup>1)</sup> 姚斌<sup>2)</sup>

1) 吉林师范大学物理学院, 四平 136000

2) 吉林大学物理学院, 长春 130023

**摘要** 用快冷法制备了  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{B}_x\text{Nb}_4$  (FZBN) 合金, 当  $x=5-30$  时, 样品为非晶态. 研究了 B 含量对非晶合金的晶化、玻璃形成能力 (GFA) 和磁性能的影响. FZBN 的 GFA 在其共晶成分  $x=27.5$  附近达到极大值. 当  $x \leq 20$  时, FZBN 非晶合金以一次晶化的模式晶化; 当  $20 < x < 30$  时, 以共晶模式晶化; 当  $x=30$  时, 以多晶模式晶化, 其晶化产物为具有立方结构的 Fe-Zr-B-Nb 合金相, 该相的室温饱和磁化强度和矫顽力分别为  $137 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  和  $580.9 \text{ A}/\text{m}$ . 随着  $x$  的增加, FZBN 非晶合金的玻璃转化温度 ( $T_g$ )、晶化温度 ( $T_x$ )、Curie 温度 ( $T_C$ ) 和饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 增加, 但矫顽力 ( $H_c$ ) 下降. 当  $x > 20$  时, 由于晶化模式的改变, 不仅  $T_g$ ,  $T_x$  和 GFA 突然迅速增加, 而且  $T_C$ ,  $M_s$  和  $H_c$  及其随  $x$  变化的规律也发生变化. FZBN 非晶合金在高 B 含量区 ( $25 \leq x \leq 30$ ) 具有很好的 GFA、热稳定性和软磁性能.

**关键词** Fe 基非晶合金, 晶化, 磁性能, 玻璃形成能力

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)02-0203-06

## EFFECTS OF BORON CONTENT ON CRYSTALLIZATION, FORMABILITY AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{B}_x\text{Nb}_4$ AMORPHOUS ALLOYS

XIAO Li<sup>1,2)</sup>, ZHANG Ke<sup>2)</sup>, HUA Zhong<sup>1)</sup>, YAO Bin<sup>2)</sup>

1) College of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000

2) Faculty of Physics, Jilin University, Changchun 130023

Correspondent: YAO Bin, professor, Tel: (0431)5670421, E-mail: binyao@mail.jlu.edu.cn

Manuscript received 2004-04-06, in revised form 2004-08-06

**ABSTRACT** The effects of boron on crystallization, glass-forming ability (GFA) and magnetic properties of  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{B}_x\text{Nb}_4$  (FZBN) amorphous alloys are studied in the B content ( $x$ ) ranging from 5 to 30. The GFA changes with B content and reaches maximum near eutectic composition of  $x=27.5$ . Fully amorphous alloys of FZBN are prepared by melt-spinning in the range of  $x=5-30$ . FZBN amorphous alloys crystallized in primary crystallization mode at low B content of  $x \leq 20$ , but in eutectic mode at high B range of  $20 < x < 30$  and in polymorphous mode at  $x=30$ . A metastable Fe-Zr-B-Nb cubic phase with saturated magnetization of  $137 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  and coercivity of  $580.9 \text{ A}/\text{m}$  at room temperature forms in polymorphous crystallization process. The glass transition temperature ( $T_g$ ), crystallization temperature ( $T_x$ ), Curie temperature ( $T_C$ ) and magnetizations ( $M_s$ ) of the FZBN amorphous alloys increase with increasing B content, while its coercivity ( $H_c$ ) decreases. When the B content exceeds 20, not only the  $T_g$ ,  $T_x$  and GFA increase sharply, due to the change of crystallization mode, but also the B content dependences of  $T_C$ ,  $M_s$  and  $H_c$  change. The FZBN amorphous alloys with  $x=25$  to 30 exhibit better GFA, thermal stability and soft magnetic properties.

**KEY WORDS** Fe-based amorphous alloy, crystallization, magnetic property, glass-forming ability

由于低 B 含量 (原子分数, %) 的  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{B}_x\text{Nb}_4$

纳米合金体系 ( $x \leq 20$ ) 具有非常优异的软磁性能<sup>[1,2]</sup>, 且其非晶合金具有非常奇异的交换相互作用<sup>[2-5]</sup>, 因而被广泛研究. B 含量  $x < 20$  的 Fe-Zr-B 非晶合金均以一次晶化模式晶化, 控制晶化条件可获得由  $\alpha$ -Fe 纳米固溶体和部分剩余非晶组成的合金, 该合金具有非常好的软磁

\* 收到初稿日期: 2004-04-06, 收到修改稿日期: 2004-08-06

作者简介: 肖利, 男, 1958 年生, 副教授

性能<sup>[6,7]</sup>. 在整个低 B 成分范围内 FZBN 合金非晶相的晶化模式和结晶产物基本没有变化. 然而, 有关 FZBN 非晶相在高 B 范围 ( $x > 20$ ) 的晶化过程, 包括晶化模式、晶化产物及其随  $x$  的变化的研究尚未见报道.

在  $x < 20$  范围内, Fe-Zr-B 非晶的 Curie 温度随 B 含量的增加而增加<sup>[3-5]</sup>, 这与富 Fe 的 Fe-Zr<sup>[8]</sup> 或 Fe-B 非晶合金相似<sup>[9,10]</sup>. 然而, 在  $x > 20$  的高 B 含量范围内, Fe 基非晶合金的 Curie 温度随成分的变化尚不清楚, 其物理机制仍是一个值得探讨的问题.

最近, 人们发现在 Fe-Zr-B 合金中加入少量的 Nb, Ta, Co, Ni 等过渡金属可极大的提高该合金的玻璃形成能力 (GFA), 从而在较低的冷却速率下制备出直径为 2—6 mm 的块体 Fe-Zr-B 基非晶合金<sup>[11-16]</sup>. 这些块体非晶合金不但具有优异的化学和力学性能, 而且还具有优异的软磁性能, 在许多领域, 如能交换器、电力通风等具有潜在的应用前景. 但是, 在过去的几年里, 人们只研究了 Nb, Ta 和 Co 对 Fe 基非晶合金的 GFA、热稳定性、晶化过程和磁性能的影响及规律, 对 B 元素的研究很少. 所制备出的 Fe 基非晶合金中 B 含量一般在 15—20. 众所周知, B 与过渡金属有很强的相互作用, 大的原子半径和电负性差别. 如果 B 与过渡金属的比例适当, 这些作用和差别不仅可能大大降低合金熔化温度和原子扩散, 导致 GFA 和热稳定性的提高<sup>[17,18]</sup>, 而且还会影响合金 Curie 温度 ( $T_C$ )、饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 等磁性能. 因此, 为了提高 GFA 和热稳定性, 寻找使 Fe 基合金具有较低熔点的 B 含量是非常有意义的. 另一方面, 通过在较宽的 B 含量范围研究 B 替代 Fe-Zr-B 中的 Fe 对其磁性能的影响, 有利于认识富 Fe 基非晶中 Fe 原子的磁交换相互作用规律和机制.

## 1 实验方法

在 Ar 气氛下, 用电弧熔炼技术熔炼纯度为 99.95% 以上的 Fe, Zr, B, Nb 原材料, 制备名义成分 (原子分数, %) 为  $Fe_{91-x}Zr_5B_xNb_4$  (FZBN) ( $x=0-36$ ) 多元合金. 并用单铜轮急冷甩带技术制备非晶 FZBN 条带, 轮的线速度为 30 m/s. 利用 X 射线衍射 (XRD,  $CuK\alpha$ ) 进行结构表征. 利用差热分析仪 (DTA) 以 20 °C/min 的升温速率测量合金熔点和液相点的温度. 为了防止合金氧化, 样品存放于充满 Ar 的石英玻璃器皿中, 利用扫描量热计 (DSC) 在流动 Ar 气氛下, 以 20 °C/min 的升温速率测量非晶相的玻璃转变温度 ( $T_g$ ), 晶化温度 ( $T_x$ ) 和 Curie 温度 ( $T_C$ ). 利用振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的磁性.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 B 含量对 FZBN 非晶合金晶化过程的影响

利用急冷甩带技术制备出 B 含量  $x$  在 0—36 的 FZBN 条带, 条带的 X 射线衍射结果 (图 1) 表明, B 含

量  $x$  在 5—30 的 FZBN 合金是非晶合金. 图 2 中  $x \leq 20$  的 FZBN 非晶合金的 DSC 曲线表明, FZBN 非晶以一次晶化模式晶化. 当 FZBN 非晶被加热到第一个放热峰时, 如图 3 中谱 a 所示, 非晶晶化为  $\alpha$ -Fe(Zr, B) 固溶体和剩余非晶相<sup>[19,20]</sup>. 当加热到第二个放热峰后, 如图 3 中谱 b 所示, 剩余非晶晶化为  $\alpha$ -Fe(Zr, B) 和少量的  $ZrB_2$  和  $Fe_2Nb$ (Zr) 相. 由图 2 还可以看出, 随着  $x$  的增加, 第一放热峰的初始晶化温度变化很小, 但其强度增加, 而剩余非晶的晶化温度和放热峰强度 (第二放热峰) 随  $x$  增加而减小. 当  $x = 20$  时, 第二放热峰已消失, 以

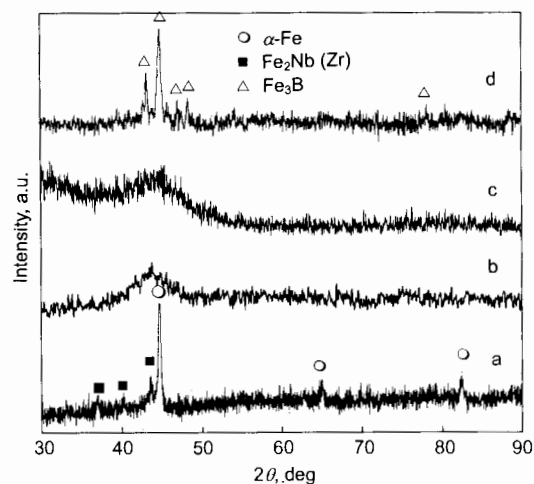


图 1 不同 B 含量  $Fe_{91-x}Zr_5B_xNb_4$  (FZBN) 合金快冷条带的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of melt-spun ribbons of  $Fe_{91-x}Zr_5B_xNb_4$  (FZBN) alloys with  $x=0$  (a), 5 (b), 30 (c) and 33 (d)

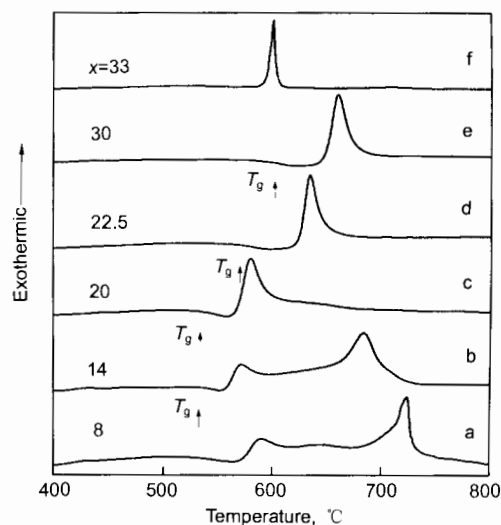


图 2 不同 B 含量的 FZBN 合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of the FZBN alloys with different B contents at a heating rate of 20 °C/min

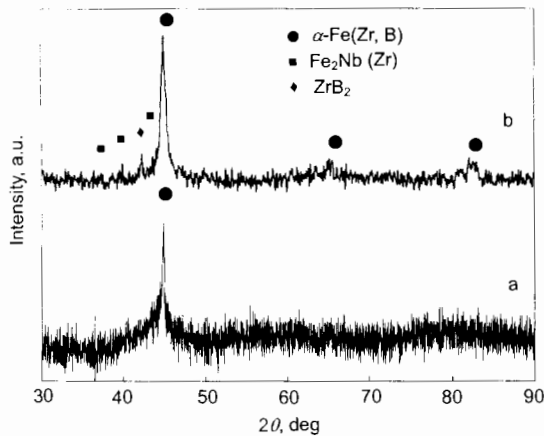


图 3 B 含量  $x$  为 11 的 FZBN 非晶合金以 20 °C /min 升温速率加热至 600 °C 和 700 °C 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the FZBN amorphous ribbons with  $x=11$  heated to 600 °C (a) and 700 °C (b) at 20 °C /min in DSC running

上实验结果表明, 随着  $x$  的增加, 越来越多的  $\alpha$ -Fe(Zr, B) 在初始晶化时析出, 剩余非晶中的 Fe 含量减少, Zr 与 B 的比值降低.  $\alpha$ -Fe(Zr, B) 相析出量的增加使第一放热峰强度增加. Kaptas 等<sup>[19]</sup> 和 Kemeny 等<sup>[20]</sup> 的研究结果表明, Fe 含量的减少和 Zr 与 B 的比值降低使剩余非晶的晶化温度和放热峰强减小.

图 2 中曲线 d 和 e 表明, 当  $x > 20$  时, DSC 曲线上只有一个放热峰, 且初始晶化温度 ( $T_x$ ) 和玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 都突然增加. 对比图 4 中 a-c 谱可知, 晶化产物并不是一次晶化模式中的晶化产物  $\alpha$ -Fe(Zr, B),  $ZrB_2$  和  $Fe_2Nb(Zr)$ , 而是  $\alpha$ -Fe 和具有立方结构的 Fe-Zr-B-Nb 相. 这一立方相与  $Fe_{78}B_{18}Nb_4$  相似. 以上结果说明在  $20 < x < 27.5$  的高 B 含量区, FZBN 非晶以共晶模式晶化, 其短程有序亦与低 B 区的 FZBN 非晶的不同, 这一点在后面的磁测量中亦被证明. 由图 4 中谱线 a-d 还可以看出, 随着  $x$  的增加,  $\alpha$ -Fe 的衍射峰强减弱, 而立方 Fe-Zr-B-Nb 相的增强. 当  $x=30$  时,  $\alpha$ -Fe 的衍射峰完全消失. 表明 B 含量为 30 的 FZBN 非晶以多晶晶化模式晶化. XRD 测定的 Fe-Zr-B-Nb 相的晶格常数为 1.0704 nm, 小于  $Fe_{78}B_{18}Nb_4$  的 1.0816 nm.  $Fe_{61}Zr_5B_{30}Nb_4$  相可写成  $(Fe_{61}Zr_5B_{12})B_{18}Nb_4$  的形式, 即 Fe-Zr-B-Nb 相是由 Zr 和 B 原子替代  $Fe_{78}B_{18}Nb_4$  中部分 Fe 原子形成的. 由于 B 的原子半径远小于 Fe, 而且括号中 B 的原子百分数大于 Zr, 所以, 尽管 Zr 的原子半径比 Fe 大, 但当 5% 的 Zr 和 12% 的 B 替代  $Fe_{78}B_{18}Nb_4$  中的 Fe 时, 总的效果是使  $(Fe_{61}Zr_5B_{12})B_{18}Nb_4$  固溶体的晶格常数小于  $Fe_{78}B_{18}Nb_4$ . 磁测量表明, Fe-Zr-B-Nb 立方相的饱和磁化强度为 137 A·m<sup>2</sup>/kg, 矫顽力为 580.9 A/m, 说明

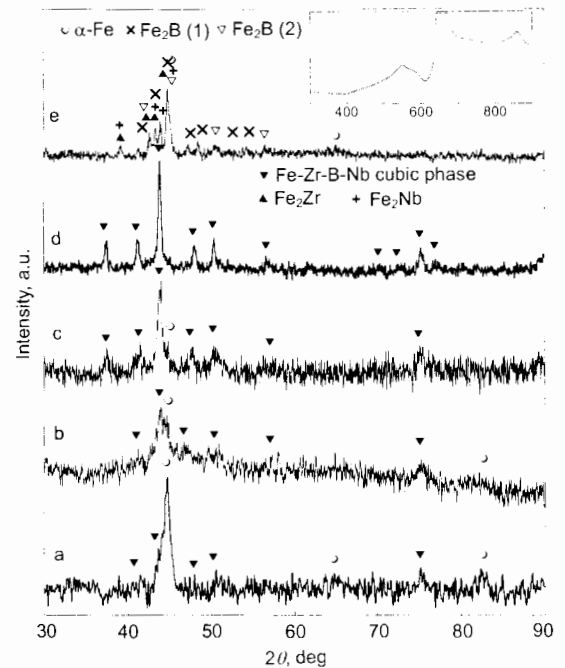


图 4 B 含量  $x$  为 22.5, 25, 27.5 和 30 的 FZBN 非晶合金以 20 °C /min 升温速率加热到 700 °C 和 B 含量为 30 的 FZBN 非晶合金在 900 °C 加热 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the FZBN amorphous ribbons with  $x=22.5$  (a), 25 (b), 27.5 (c), and 30 (d) heated to 700 °C at 20 °C /min and XRD pattern of FZBN with  $x=30$  annealed for 2 h at 900 °C (e) (the inset is DTA curve of the FZBN amorphous ribbons with  $x=30$  running at 20 °C /min)

Fe-Zr-B-Nb 立方相具有很好的软磁性能.

图 4 中的插图为  $x=30$  的 FZBN 非晶的 DTA 曲线, 在高于晶化温度的 850 °C 左右有一放热峰, 说明 Fe-Zr-B-Nb 立方相为亚稳相, 在 850 °C 开始向热力学稳定相转变. 图 4 谱 e 说明经 900 °C 等温加热 2 h 后 Fe-Zr-B-Nb 立方相转变为  $\alpha$ -Fe,  $Fe_2B(a=0.8620$  nm,  $c=0.4270$  nm),  $Fe_2B(a=0.5099$  nm,  $c=0.4240$  nm),  $Fe_2Nb$  和  $Fe_2Zr$  相.

## 2.2 B 含量对 FZBN 合金非晶形成能力的影响

图 1 中谱 a 说明无 B 的  $Fe_{91}Zr_5Nb_4$  合金条带由  $\alpha$ -Fe 和一个六方结构相 ( $a=0.4852$  nm,  $c=0.7974$  nm) 组成. 此六方相的晶格常数比  $Fe_2Zr_{0.6}Nb_{0.4}$  的小, 比  $Fe_2Nb$  的大. 由于 Zr 的原子半径比 Nb 的大, 所以此六方相为  $Fe_2Nb(Zr)$  固溶体. 当  $5 \leq x \leq 30$  时, 如图 1 中 b, c 谱所示, 所制备的 FZBN 条带为非晶合金. 当  $x \geq 33$  时, 图 1 中的曲线 d 和图 2 中的曲线 f 表明 FZBN 条带由非晶和  $Fe_3B$  晶体相组成.

约化玻璃转变温度  $T_{rg}(=T_g/T_l, T_l$  为合金的液相线温度) 是反映合金的玻璃形成能力的常用参数. 为了计算

$T_{rg}$ , 利用 DSC 和 DTA 分别测量了各种 B 含量的 FZBN 非晶合金的  $T_g$  和  $T_l$ . 图 5 给出非晶 FZBN 的  $T_g$  和  $T_x$  随 B 含量的变化, 图 6 给出熔点温度 ( $T_m$ ) 和液相线温度随 B 含量的变化. 图 6 结果表明, B 含量  $x$  在 0—36 的范围内, FZBN 合金有两个共晶反应区. 在本文中, B 含量  $x$  在 0—14 的反应区叫高温共晶反应区, 其共晶点的 B 含量和温度分别是  $x=5$  和  $1227^\circ\text{C}$ . B 含量  $x$  在 14—36 的反应区叫低温共晶反应区, 其共晶点的 B 含量和温度分别是  $x=27.5$  和  $1140^\circ\text{C}$  左右. 这与 Fe-B 合金的不同. 在 Fe-B 合金中, 只有一个共晶反应区, 共晶点

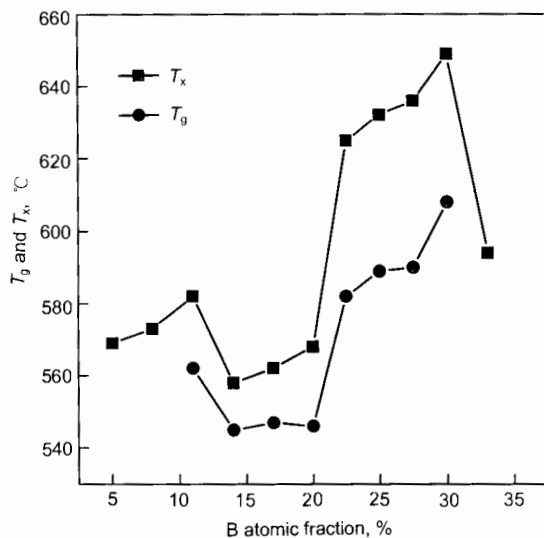


图 5 FZBN 非晶合金晶化温度和玻璃转变温度随 B 含量的变化曲线

Fig.5 Plots of crystallization temperature and glass transition temperature of the FZBN amorphous alloys as a function of B content

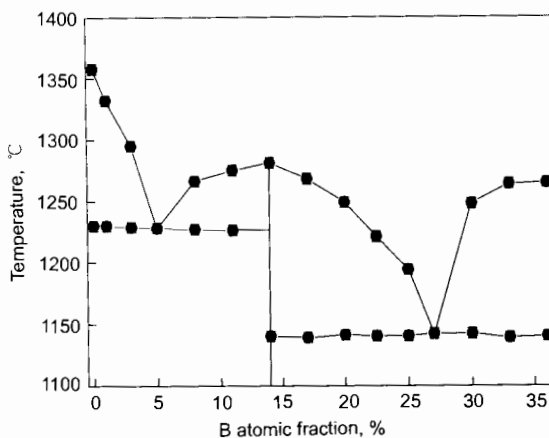


图 6 FZBN 合金的熔化和液相温度随 B 含量的变化曲线

Fig.6 Plots of melting and liquidus temperatures of the FZBN alloy as a function of B content

的 B 含量和温度分别是  $x=18$  和  $1180^\circ\text{C}$  左右.

利用图 5 给出的  $T_g$  和图 6 给出的  $T_l$ , FZBN 合金的  $T_{rg}$  随 B 含量的变化如图 7 所示. 图 7 表明, 当  $x>20$  时, FZBN 合金的 GFA 迅速增加, 在  $x=27.5$  左右达到最大, 说明具有较高 B 含量的 FZBN 合金具有较高的 GFA. 这一结论与本实验的结果一致. 如: 当用铜模铸造方法冷却  $x=25-30$  的 FZBN 合金时, 可获得直径为 1 mm 的外层为非晶内部为纳米晶的晶体/非晶体复合合金棒, 即可获得部分非晶合金. 但冷却其它 B 含量的 FZBN 合金时, 没有观察到有任何非晶合金形成. 当在  $x=27.5$  的 FZBN 合金中加入 7.5% (原子数) 的 Co 时, 其  $T_{rg}$  增加到 0.62, 利用铜模铸造法可获得直径为 1 mm 的非晶合金棒.

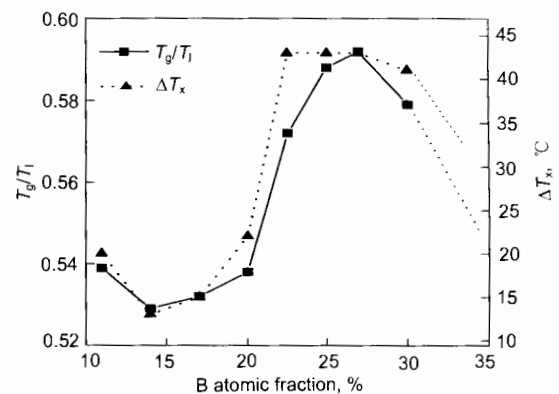


图 7 FZBN 非晶合金的约化玻璃转变温度和过冷液相温区随 B 含量的变化曲线

Fig.7 Plots of supercooled liquid region  $\Delta T_x$  and reduced glass-transition temperature  $T_{rg}$  as a function of B content

过冷液态温区  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) 通常用来表征非晶合金的热稳定性, 最近, 它也被成功地用作表征许多合金的 GFA<sup>[21-23]</sup>. 然而, 也有报道指出对某些合金  $\Delta T_x$  并不能很好的表征合金的 GFA<sup>[24]</sup>. 利用图 5 的数据可以给出  $\Delta T_x$  随 B 含量的变化, 如图 7 所示. 比较图 7 中的  $T_{rg}$  和  $\Delta T_x$ , 二者随 B 含量的变化规律基本一致, 说明 Fe 基非晶合金的热稳定性和 GFA 随 B 含量的变化是相同的. 所以, 对于 Fe 基合金  $\Delta T_x$  可以很好的表征它们的 GFA.

目前所报道的块状 Fe 基非晶合金的 B 含量  $x$  都在 15—20 的范围内. 本研究结果表明 Fe-Zr-B-Nb 合金在高 B 含量  $x$  在 25—30 将具有更高的 GFA. 所以, 具有较高 B 含量的 Fe 基合金可能被制备出来.

### 2.3 B 含量对 FZBN 非晶合金磁性能的影响

如图 8 所示, FZBN 非晶合金的 Curie 温度  $T_C$  随 B 含量的增加 (或者说 Fe 含量的减小) 而增加. 这一现

象与在富 Fe 基  $\text{Fe}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $85 < x < 93$ )<sup>[8]</sup>,  $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$  ( $70 < x < 89$ )<sup>[9,10]</sup> 和  $\text{Fe}_x\text{Zr}_7\text{B}_{93-x}$  ( $79 < x < 87$ )<sup>[3-5]</sup> 非晶合金中观察到的结果相似, 但并不完全相同. 在这三种富 Fe 基非晶合金中, 这种现象被归因于部分交换相互作用的淬灭或 Fe 原子对的交换相互作用随 Fe 含量的减小而增加<sup>[25-26]</sup>. 与以上三种富 Fe 基非晶不同的是 FZBN 非晶的  $T_C$  随 B 含量的变化规律在低 B 区 ( $x=5-20$ ) 和高 B 区 ( $x=22.5-30$ ) 不同. 这种变化规律的差别在  $-195\text{ }^\circ\text{C}$  测得的饱和磁化强度随 B 含量的变化规律中显得更加明显, 如图 9 所示.

由于 FZBN 非晶的磁性能直接与 Fe 原子的状态有关, 如 Fe 的含量, Fe 的原子间距等; 为了叙述方便, 以下在研究 FZBN 非晶的磁性随 B 含量变化时, 将以非晶的磁性能随 Fe 含量变化代替随 B 含量变化的方式叙述. 拟合图 8 的实验数据,  $T_C$  在低 B 和高 B 含量区域随 Fe 含量  $x_{\text{Fe}}$  (原子分数, %) 的变化规律分别表达为:

$$T_C = 643.95 - 7.26x_{\text{Fe}}\% \quad (71 \leq x_{\text{Fe}} \leq 86) \quad (1)$$

$$T_C = 896.2 - 10.69x_{\text{Fe}}\% \quad (61 \leq x_{\text{Fe}} < 71) \quad (2)$$

众所周知,  $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$  非晶合金的 Curie 温度在 Fe 含量  $70 \leq x_{\text{Fe}} \leq 89$  时, 随 Fe 含量的减少而增加, 在  $x_{\text{Fe}} \leq 70$  时, 随 Fe 含量的减少而减少. Fe 含量  $x_{\text{Fe}}$  的下限为 70. 对于 FZBN 非晶合金, 在  $71 \leq x_{\text{Fe}} \leq 86$ , 其 Curie 温度随 Fe 含量的减少而增加, 然而当  $x_{\text{Fe}} \leq 71$  时, 其 Curie 温度并没有象  $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$  非晶那样停止增加转向减少, 而是继续随  $x_{\text{Fe}}$  的减少而增加直到  $x_{\text{Fe}}=61$ . Fe 含量  $x_{\text{Fe}}$  下限为 61, 远小于  $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$  非晶的 70, 这是 FZBN 非晶与  $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$  非晶的另一重要区别.

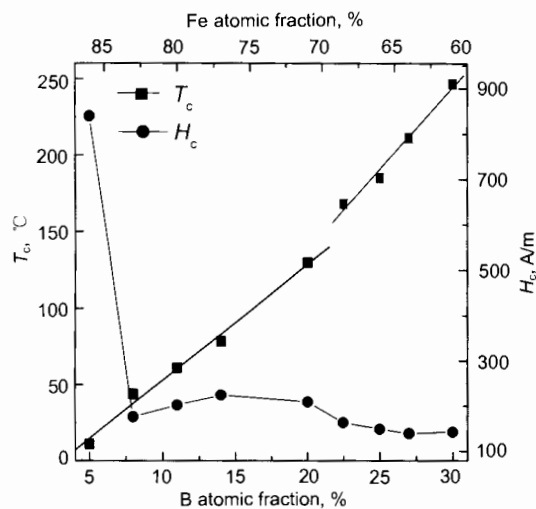


图 8 FZBN 非晶合金的 Curie 温度和矫顽力随 B 含量的变化  
Fig.8 Changes of Curie temperature  $T_C$  and coercivity  $H_c$  with B contents for the FZBN amorphous alloy

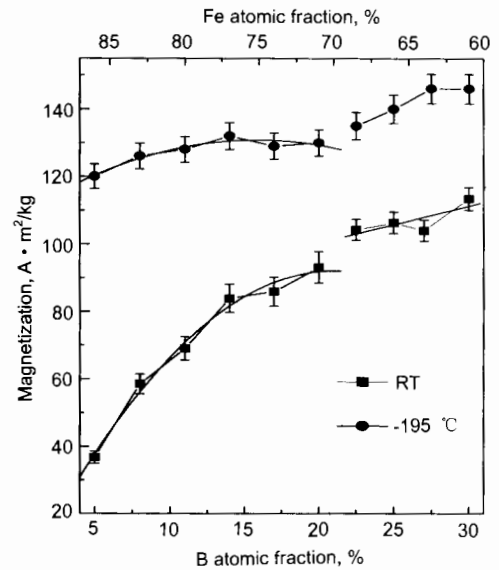


图 9 FZBN 非晶合金在室温和  $-195\text{ }^\circ\text{C}$  下的饱和磁化强度随 B 含量的变化

Fig.9 Change of magnetization with B content for the FZBN amorphous alloy measured at room temperature and  $-195\text{ }^\circ\text{C}$

如图 9 所示, 在低 B 区非晶 FZBN 的饱和磁化强度  $M_s$  随 B 含量的变化与测量温度有关, 可以期望在  $-268.8\text{ }^\circ\text{C}$  时, 在  $71 \leq x_{\text{Fe}} \leq 86$ , FZBN 非晶的  $M_s$  随 B 含量的增加 (或 Fe 含量的减少) 而减少, 如同  $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$  非晶在 Fe 含量 70—89 观察的结果一样<sup>[27]</sup>. 对于  $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$  非晶合金,  $x$  在 70—89 范围,  $T_C$  随 Fe 含量的减少而增加这一现象可归因于 Fe 原子间的交换相互作用随 Fe-Fe 原子对的间距的增加而增加. 而  $M_s$  与 Fe 含量的依赖关系随测量温度的改变被归因于不同 Fe 含量的 Fe-B 非晶的 Curie 温度的不同和平均原子磁矩随 Fe 含量的减少而减少的原因<sup>[27]</sup>. 由于在  $71 \leq x_{\text{Fe}} \leq 86$  范围内, FZBN 非晶的  $T_C$  和  $M_s$  的变化趋势与 Fe-B 非晶的相同, 所以, 在低 B 区, FZBN 非晶 Curie 温度随 Fe (或 B) 含量而变化的机制与 Fe-B 非晶的相同.

在  $61 \leq x_{\text{Fe}} < 71$  (或高 B 含量区), 尽管在  $-195\text{ }^\circ\text{C}$  下 FZBN 非晶合金的  $M_s$  大于室温的  $M_s$ , 但  $M_s$  随  $x_{\text{Fe}}$  变化的趋势几乎与测量温度无关. 在两个测量温度下,  $M_s$  都随 Fe 含量的减少而增加, 只是在  $-195\text{ }^\circ\text{C}$  下  $M_s$  的增加速率大于在室温下测得的值. 因此我们推测在 Fe 含量  $x_{\text{Fe}}=61-71$ , FZBN 非晶的  $T_C$  不是由 Fe-Fe 原子的间距决定的, 而是由其平均原子磁矩决定的. 与低 B 含量的 FZBN 非晶的情况不同, 在高 B 含量的 FZBN 非晶的平均原子磁矩可能随 Fe 含量的减小而增加, 从而导致  $T_C$  和  $M_s$  随 Fe 含量的减少而增加. 这意味着在高 B 含量 FZBN 非晶中, 从 B, Zr 或 Nd 原子转移到 Fe 中的

电子数目随 B 含量的增加而减少。

如 2.1 节所述, 当 B 含量  $x > 20$  时, FZBN 非品合金的品化模式和品化产物都发生了改变, 而且  $T_g$  和  $T_x$  突然增加。这意味着在两个不同 B 含量区 FZBN 非品的短程有序是不同的。由于非品  $T_C$  和  $M_s$  的变化与其原子的短程有序有关<sup>[28,29]</sup>, 所以 FZBN 非品合金在高 B 和低 B 区所表现出的  $M_s$  和  $T_C$  与 Fe 含量不同的依赖关系可归因于在这两个不同的区域具有不同原子短程序。

图 8 给出 FZBN 非品矫顽力 ( $H_c$ ) 随 B 含量的变化规律。在  $5 < x < 8$ , FZBN 非品合金的  $H_c$  迅速减小, 在  $8 < x < 30$ ,  $H_c$  减小缓慢, 在  $27.5 < x < 30$ ,  $H_c$  达到 135.3 A/m 左右。本实验表明, 具有较高 B 含量的 FZBN 非品合金具有较好的软磁性能。如:  $x=30$  的 FZBN 非品合金, 其室温饱和磁化强度  $M_s = 114 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ,  $T_C = 247 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H_c = 135.3 \text{ A/m}$ 。

由以上讨论可以得出: 高 B 含量不仅可以极大地增加 FZBN 合金的 GFA, 而且还会使 FZBN 非品合金的热稳定性和软磁性能得到极大的改善。因此, 在高 B 含量范围, 可以获得具有好的热稳定性和软磁性能的块状 FZBN 非品合金。

### 3 结论

(1)  $5 \leq x \leq 20$  时,  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{B}_x\text{Nb}_4$  非品合金以一次品化模式品化为  $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr}, \text{B})$ ,  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  和  $\text{ZrB}_2$  相;  $20 < x < 30$  时, 以共品模式品化为  $\alpha\text{-Fe}$  和具有立方结构的 Fe-Zr-B-Nb 亚稳相; 当  $x=30$  时, 以多品模式品化为立方 Fe-Zr-B-Nb 亚稳相。在常温, Fe-Zr-B-Nb 相的饱和磁化强度为  $137 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ , 矫顽力是  $580.9 \text{ A/m}$ 。FZBN 非品合金的  $T_g$  和  $T_x$  随 B 含量的增加而增加。在  $x=20$ , 其品化模式由一次品化转变为共品品化, 同时  $T_g$  和  $T_x$  突然大幅度的增加。

(2) FZBN 非品合金的 GFA 随 B 含量的增加而增加, 当 B 含量在 20(由低 B 区过渡到高 B 区) 时, 其 GFA 迅速增加并在其共品点  $x=27.5$  附近达到极大。当  $x > 30$  时, 其 GFA 迅速下降。

(3) 随着 B 含量的增加, FZBN 非品合金的  $M_s$  和  $T_C$  增加, 而矫顽力下降。在低 B 含量区  $x=5-20$  和高 B 区 ( $x=22.5-30$ )  $M_s$  和  $T_C$  与 Fe 含量的依赖关系不同: 在低 B 区,  $T_C$  的增加归因于 Fe 原子间的交换相互作用随 Fe 含量的降低而增加; 在高 B 区, 归因于 Fe 的平均原子磁矩随 Fe 含量的减少而增加。这种不同可能与 FZBN 非品合金在两个不同 B 含量区具有不同的短程序有关。

(4) B 含量  $x=25-30$  时, FZBN 非品合金具有较

好的 GFA、热稳定性和软磁性能。

### 参考文献

- [1] Suzuki K, Makino A, Kataoka N, Inoue A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1991; 32: 93
- [2] Makino A, Suzuki K, Inoue A, Hirotsu Y, Masumoto T. *J Magn Magn Mater*, 1994; 133: 329
- [3] Shen B G, Xu R F, Zhao J G, Zhan W S. *Phys Rev B*, 1991; 43: 11005
- [4] Slawaska-Waniewska A, Zuberek R. *J Magn Magn Mater*, 1996; 160: 253
- [5] Brzozka K, Slawaska-Waniewska A, Jezuita K. *J Magn Magn Mater*, 1996; 160: 255
- [6] Kim K Y, Noh T H, Kang I K. *Mater Sci Eng*, 1994; A179/A180: 552
- [7] Kemeny T, Kaptas D, Kiss L K, Pusztai T, Balogh J, Vincze I. *J Magn Magn Mater*, 2000; 215/216: 268
- [8] Ohnuma S, Shirakawa K, Nose M, Masumoto T. *IEEE Trans Magn*, 1980; 16: 1129
- [9] Hasegawa R, Ray R. *J Appl Phys*, 1978; 49: 4174
- [10] Chien C C, Musser D, Gyorgy E M, Sherwood R C, Chen H S, Lubersky F E, Walfer J L. *Phys Rev B*, 1979; 20: 283
- [11] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 464
- [12] Inoue A. *Acta Mater*, 2000; 48: 279
- [13] Makino A, Bitoh T, Kojima A, Inoue A, Masumoto T. *J Appl Phys*, 2000; 87(9): 7100
- [14] Müller M, Grahl H, Mattern N, Kühm U. *Mater Sci Eng*, 1997; A226-228: 565
- [15] Ma L Q, Wang L M, Zhang T, Inoue A. *J Mater Sci Lett*, 1998; 17: 1893
- [16] Ma L Q, Wang L M, Zhang T, Inoue A. *Mater Res Bull*, 1999; 34(6): 915
- [17] Greer A L. *Nature*, 1993; 366: 303
- [18] Wang W H, Yang H B. *J Appl Phys*, 1998; 84: 5961
- [19] Kemeny T, Kaptas D, Kiss L, Pusztai T F, Balgh J, Vincze I. *J Magn Magn Mater*, 2000; 215 216: 268
- [20] Kaptas D, Kemeny T, Balogh J, Bujdosó L, Kiss L F, Pusztai T, Vincze I. *J Phys Condens Matter*, 1999; 11: L179
- [21] Hong R, Ryan D H. *Phys Rev B*, 1995; 51: 15885
- [22] Saito N, Hiroyoshi H, Fukamuchi K, Nakagawa Y. *J Phys F Met Phys*, 1986; 16: 911
- [23] Kaul S N, Siruguri V, Chandra G. *Phys Rev B*, 1992; 45: 12343
- [24] Jackson K A. *Nucleation Phenomena*, Washington: American Chem Soc, 1966: 37
- [25] Turbull D. *Contemp Phys*, 1969; 10: 473
- [26] Chen H S. *Appl Phys Lett*, 1976; 29(1): 12
- [27] Luborsky F E, Liebermann H H, Becker J J, Walter J L. *Amorphous Metallic Alloys*. London Butterworths: Luborsky F E, 1983: 188
- [28] Durand J. *Amorphous Magnetism II*, New York Plenum Press: R A Levy and R Hasegawa, 1977: 275
- [29] Becker J J. *IEEE Trans Magn*, 1977; 13: 988