

# B 元素添加对 FePBCCu 合金非晶形成能力、磁性能和力学性能的影响\*

孙吉<sup>1)</sup> 沈鹏飞<sup>1)</sup> 尚其忠<sup>1)</sup> 张鹏雁<sup>1)</sup> 刘莉<sup>2)†</sup>  
李明瑞<sup>1)</sup> 侯龙<sup>1)‡</sup> 李维火<sup>1)</sup>

1) (安徽工业大学材料科学与工程学院, 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 马鞍山 243002)

2) (安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243002)

(2022 年 8 月 1 日收到; 2022 年 10 月 22 日收到修改稿)

铁基非晶合金因其低矫顽力、高磁导率和低铁耗等被广泛应用于变压器、电抗器等电力电子领域, 然而, 较低的饱和磁感值限制了其进一步应用. 铁含量增大可有效提高合金的饱和磁感, 但相应非磁性元素含量的降低又将引起合金非晶形成能力的下降, 导致后续纳米晶带材的软磁性能及弯折韧性的恶化. 针对上述问题, 文章基于金属-类金属间的杂化作用, 通过原子百分比为 7% 的 B 替代 P, 利用单辊甩带法制备了厚度约为 25  $\mu\text{m}$  的 FePBCCu 非晶薄带, 并研究了 B 添加对薄带非晶形成能力、磁性能和力学性能的影响. 热动力学行为揭示出小原子 B 添加能够降低合金结构的异质性, 有效提高非晶基体的热稳定性; 熔化与凝固曲线表明 B 元素能够促使合金系接近共晶成分且具有较大的过冷度. 因此合金的非晶形成能力显著提高, 其临界厚度从基体的约 21  $\mu\text{m}$  提高到约 30  $\mu\text{m}$ . B 添加促使合金系磁性原子有效磁矩的增大, 导致非晶薄带的饱和磁感值增大. 纳米压痕实验结果表明, B 添加合金的约化模量值较大且在一个较小范围内波动, 这与合金的结构均匀性密切相关.

**关键词:** 铁基非晶薄带, 非晶形成能力, 饱和磁感, 约化模量

**PACS:** 61.43.Dq, 65.60.+a, 75.60.Ej

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221553

## 1 引言

铁基非晶合金是一类以 Fe 元素为主的多组元合金, 因其长程无序, 短程有序的独特原子结构而具有金属特性和液体流动性, 集高强度、高硬度、耐腐蚀、软磁性能、高居里温度等优异性能于一体的亚稳态合金材料<sup>[1–3]</sup>, 有望应用于未来精密机械、新能源、高端制造业、航空航天、国防工业等高新技术的关键领域. 就铁基非晶薄带而言, 因其低

的矫顽力、高的磁导率、低的铁耗和几乎为零的磁致伸缩系数等优点而被广泛应用于变压器、互感器、电抗器等电力电子领域<sup>[4–6]</sup>, 成为国家大力发展的绿色节能材料. 然而, 尽管与传统软磁材料相比, 铁基非晶薄带在众多应用中具有明显的优势, 但仍存在譬如铁基非晶薄带的饱和磁感相对传统硅钢仍偏低, 一些高饱和磁感合金, 其矫顽力往往较大, 综合软磁性能有待进一步提高等问题<sup>[6,7]</sup>. 众所周知, 铁基非晶合金的饱和磁感取决于磁性原子间的交换耦合作用<sup>[8,9]</sup>, 要提高饱和磁感, 需尽可

\* 安徽省自然科学基金青年项目 (批准号: 2208085QE121)、安徽省高等学校自然科学研究项目 (批准号: KJ2020A0225, KJ2020A0272)、江苏省基础研究计划 (批准号: BK20201282) 和先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室开放基金 (批准号: GFST2020KF05) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 18855579760@163.com

‡ 通信作者. E-mail: longhou@ahut.edu.cn

能提高合金中铁磁性元素含量, 不可避免地降低非铁磁性元素含量, 而非铁磁性元素含量的降低会导致非晶形成能力的下降, 原位纳米晶异常析出引起的薄带变脆等一系列问题. 因此, 探索兼具一定非晶形成能力及优异磁性能与力学性能的铁基非晶薄带成为当代结构与功能材料领域的研究热点, 具有重要科学意义与实践价值.

大量研究表明, 类金属元素的添加不仅可以提高合金的非晶形成能力, 而且改善合金的软磁性能, 但其饱和磁感值不可避免地降低<sup>[10-12]</sup>. 这种类金属添加不利的影响主要考虑到在有类金属与过渡金属元素的合金系中将发生 p-d 杂化, 即类金属元素如 B, C, Si 和 P 等的外层 p 电子参与过渡金属元素 Fe/Co 的 3d 未填满壳层配对<sup>[13,14]</sup>. 参与成键的 p 电子越多, Fe/Co 原子剩余未配对的电子数越少, 这将直接影响铁磁性元素的有效磁矩, 进而导致合金整体磁性能的下降. 换句话说, 如果用外层电子数少的类金属元素替代外层电子数多的类金属参与磁性原子的成键, 合金的饱和磁感将可能得到改善, 而不降低合金的非晶形成能力. 基于上述观点, 本文选用含类金属 P 和 C 的具有优异综合磁性能的纳米晶成分 FePCCu 为基础合金<sup>[15]</sup>, 通过原子百分比为 7% 的 B 替代 P, 利用铜辊甩带法制备 FeP(B)CCu 非晶薄带, 研究 B 元素添加对该合金非晶形成能力及磁性能、力学性能的影响.

## 2 实验方法

按  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$  (原子百分比), 简称 B0 和 B7 合金) 合金名义成分分配比各元素质量, 其元素纯度为: Fe (质量分数为 99.99%)、B (质量分数为 99.99%)、Cu (质量分数为 99.995%), Fe-P 锭 (Fe 质量分数为 75%, P 质量分数为 25%)、Fe-C 锭 (Fe 质量分数为 96%, C 质量分数为 4%). 将各元素混合后利用高真空感应熔炼炉充分熔融制备均匀母合金锭; 利用快淬-铜辊甩带法制备不同厚度的非晶薄带, 其中, 喷带压差为约 0.02 MPa, 铜辊表面线速度为 45—50 m/s.

薄带的微观结构采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征, X 射线源为 Cu 的  $K_\alpha$  线; 薄带的内部结构利用 FEI Tecnai G2F20 型透射电子显微镜 (TEM) 观测, 表面形貌利用 FEI Sirion 200 型

场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观测, 其内部/表面的元素分布分别利用与 TEM 和 SEM 匹配的能谱仪 (EDS) 获得, 对于 TEM 样品, 测试前样品需经 Gatan Inc., PIPS-M691 型精密离子减薄仪减薄, 具体减薄过程如下: 开始减薄利用小角度 ( $10^\circ$ ) 在 5 kV 的电压下从样品的两侧开始减薄, 当样品击穿后, 更换角度为  $4^\circ$  在 4 kV 的电压下继续减薄大约 10 min, 最终保证减薄后的样品厚度在 100 nm 以下, 以便 TEM 观察. 样品的热动力学特性利用差示扫描量热仪 (DSC, NETZSCH 404 F3) 在特定的加热和冷却速度及氩保护气氛下测量; 饱和磁感应强度采用振动样品磁强计 (VSM, Lake Shore 7410) 测试, 施加磁场为 800 kA/m; 矫顽力采用交/直流磁化特性分析仪 (B-H Curve Tracer, EXPH-100) 测量, 施加磁场为 1 kA/m; 力学性能测试采用 Nano Indenter G200 型纳米压痕仪进行, 施加最大载荷为 10 mN, 加载速率为 1 mN/s, 保载时间为 10 s. 为避免压痕位置选取对结果的影响, 本文压痕实验取点主要从以下角度优先考虑: 1) 条带的边缘位置不选取, 距离边缘区域一般大于 0.25 mm; 2) 表面可能污染或带材表面不平整的区域不选取; 3) 一般沿着条带的轴向方向依次取点, 且相邻压痕之间的距离大于 20  $\mu\text{m}$ , 以避免前一次压痕对后续压痕的影响. 其压痕分布示意图如图 1 所示. 样品密度利用阿基米德原理, 采用精度 0.0001 g 的密度天平测量, 每个样品密度由测量 3 次后取平均值决定. 本文中的形貌观测及磁学、力学性能测试均选用由铜辊表面线速度为 50 m/s 制备得到的试样进行.

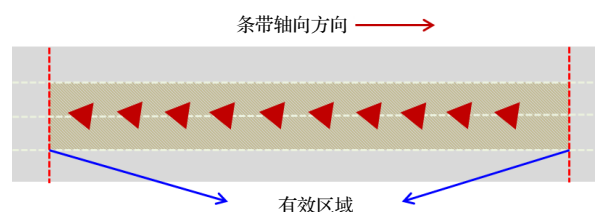


图 1 纳米压痕实验中的压痕分布示意图

Fig. 1. Schematic diagram of indentation distribution in nanoindentation tests.

## 3 实验结果与分析

为确定制备得到的带材组分的有效性, 图 2 给出了淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  非晶薄带的自由面形貌及 EDS 结果. 由图 2 可知, B0 和 B7 条带

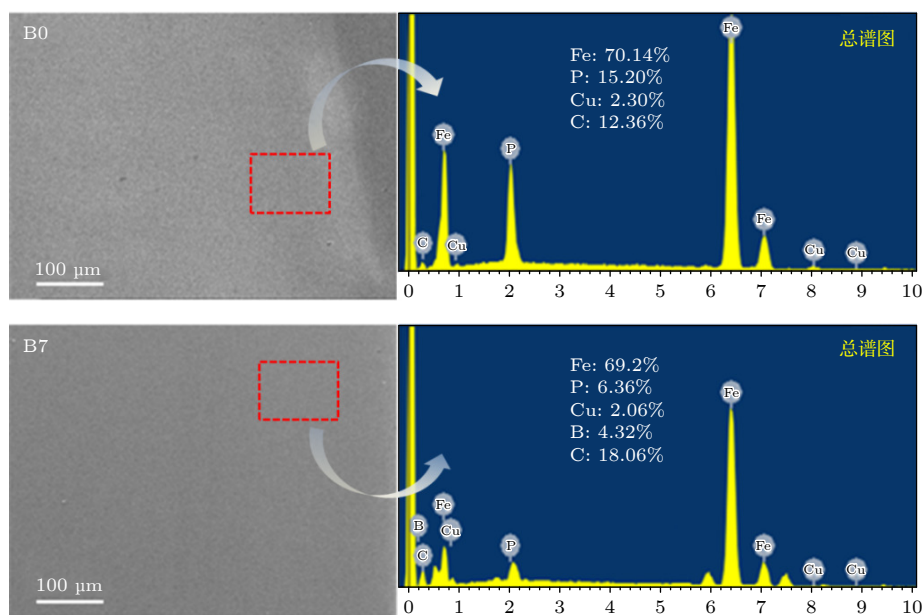


图2 淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  非晶薄带的自由面形貌及局部区域对应的元素分布

Fig. 2. Surface morphologies of free-side of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  amorphous ribbons and the elemental distribution of local region.

均显示出光滑且平整的表面形貌. 通过 EDS 分析, 条带表面的元素分布 (Fe, Cu 和 P 元素) 含量与名义成分的  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) 合金接近. 值得注意的是, 尽管 B 元素能够被检测到, 但由于 B 元素是轻质元素且相对含量较小而无法精确测量, 同时, C 元素可能因为导电胶及空气中 C 污染等同样不能被精确测量<sup>[16,17]</sup>, 因此, 仅对比了 Fe, Cu 和 P 元素的原子百分比含量.

图3 显示为不同甩带速率下淬态 B0 和 B7 非晶薄带的自由面 XRD 图谱. 由图可知, 当甩带速率为 45 m/s 时, B0 合金图谱中在衍射角  $2\theta = 65.5^\circ$  附近观察到明显的晶化衍射峰, 该特征峰被

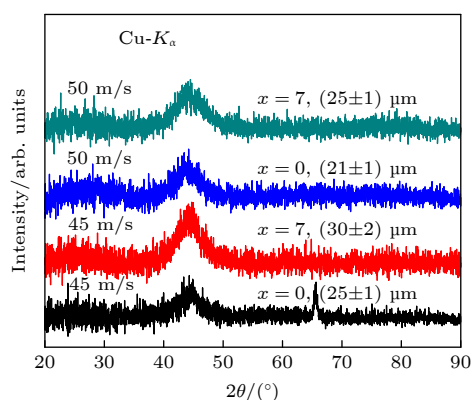


图3 淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  非晶薄带的自由面 XRD 图谱

Fig. 3. XRD patterns of free-side of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  amorphous ribbons.

证实是非晶表面晶化导致的结果<sup>[18,19]</sup>, 同速率下, B7 合金图谱中仅在  $2\theta = 44.5^\circ$  附近表现出漫散射峰, 无明显尖锐的晶化峰出现, 为典型的非晶特征, 且该试样厚度可达到约 30  $\mu\text{m}$ . 进一步提高铜辊转速, 两合金 XRD 图谱均表现出完全的非晶特征, 其中, B0 试样厚度约为 21  $\mu\text{m}$ , B7 试样厚度约为 25  $\mu\text{m}$ , 可见, B7 非晶薄带表现出更好的可制备性. 结果表明, 微量 B 元素添加可以有效提高合金的非晶形成能力.

为进一步表征 50 m/s 转速下非晶薄带的内部微观组织, 图4 给出了 B0 和 B7 合金的 TEM 明场像及对应的选区电子衍射 (SAED) 花样. 从图4(a), (c) 看出, B0 和 B7 样品均呈现出均匀且单一的非晶组织结构, 没有明显的晶化相被检测到, 同时, SAED 花样仅表现出非晶晕的特征, 表明两者的完全非晶特性, 这与 XRD 结果相吻合. 值得注意的是, 尽管 B0 合金表现出完全的非晶特征, 但通过 HR-TEM 分析发现, 非晶基体中存在尺寸约 5 nm 的类似团簇的结构不均匀区域, 如图4(b) 箭头所示处, 因尺寸较小且数量较少 XRD 无法分辨.

为探究 B 元素提高合金非晶形成能力的机制, 图5 给出了淬态 B0 和 B7 合金薄带的升温 DSC 曲线, 其升温速率为 40 K/min. 由图5 可知, B0 合金的晶化过程经历了一个较宽温度的放热阶段,



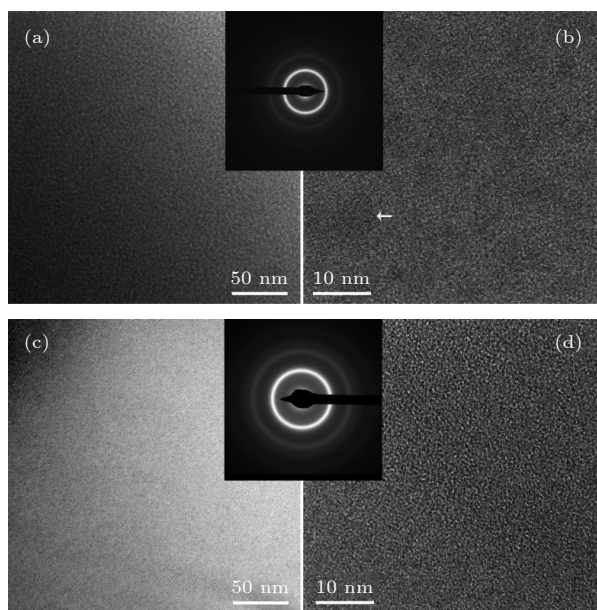


图4 淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  非晶薄带的明场 TEM 图像 (a)  $x = 0$ ; (b) (a) 的局部放大图; (c)  $x = 7$ ; (d) (c) 的局部放大图. 插图分别为对应合金的 SAED 花样

Fig. 4. Bright-field TEM images of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  amorphous ribbons: (a)  $x = 0$ ; (b) locally enlarged image in (a); (c)  $x = 7$ ; (d) locally enlarged image in (c). The insets correspond to the SAED patterns, respectively.

其放热峰的部分重叠表明不同晶化相的析出有相近的温度依赖关系, 而 B7 合金经历了两个明显的放热阶段, 其中第一放热峰对应为  $\alpha\text{-Fe}$  晶化相, 随温度升高优先析出, 第二放热峰对应为  $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B}, \text{P})$  化合物<sup>[20,21]</sup>. 此外, 相比 B0 合金, B7 合金非晶相具有更高的居里温度 ( $T_C$ ), 揭示了 B 的添加导致磁性 Fe 原子之间交换刚度以及近邻配位数的增加, 同时表明非晶相从铁磁性转变为顺磁性变的更加困难, 意味着该合金具有较好的高温磁性能. 放大 B0 合金初始晶化温度 ( $T_{x1}$ ) 以下的 DSC 曲线, 如图 5 插图所示. 清楚地看到, B0 合金在  $T_C$  与  $T_g$  (玻璃化转变温度) 之间具有一个明显的微小放热峰 ( $T_{\text{clust}}$ ), 该放热峰被证实与合金的力学性能、磁性能及热处理过程中合金的微观结构演变密切相关<sup>[22,23]</sup>. 有研究表明, 该放热峰是熔体快淬过程中化学元素偏聚引起的局部结构不均匀性<sup>[24]</sup>, 而从原子范围考虑是由不稳定原子尺度异质性的增加或中程有序原子团簇的重构引起的<sup>[25,26]</sup>. 本文从元素键合角度考虑到 Fe-Cu 混合焓为 +13 kJ/mol, Fe-P, Fe-C, Cu-P 分别为 -39.5, -50, -17.5 kJ/mol<sup>[27]</sup>, 其中, Fe 与 Cu 的排斥作用及 Cu 与 P 的吸引作用

可能导致熔融液体快冷过程中形成 Cu, P 富集区, 形成类似于 Cu/Cu-P 团簇的结构不均匀性, 热力学上表现出上述微小的放热峰. 当原子百分比为 7% 的 B 替代 P 后, 该放热峰消失, 仅表现出明显的  $T_g$ , 这可能由于小原子 B 的添加导致原子重排过程中  $T_{\text{clust}}$  不明显或高于  $T_{x1}$  所致, 该结果与前人在  $\text{FeCoNbSiBCu}$  体系中报道的异常放热行为一致<sup>[24]</sup>, 表明 B 元素添加降低了合金基体中的结构异质性, 影响了  $\alpha\text{-Fe}$  晶粒的形核, 提高了合金的热稳定性及非晶形成能力. 利用 DSC 对 B0 合金在  $T_{\text{clust}}$  处退火处理, 发现该放热峰伴随结构弛豫几乎消失, 意味着此异质结构对温度敏感. 因此, 热力学行为间接证明了一定量 B 的添加在一定程度上抑制了基体非均匀结构的形成, 这与图 4 的 TEM 结果一致.

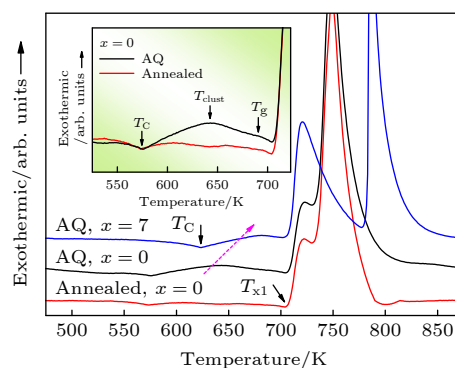


图5 淬态/退火态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  非晶薄带的 DSC 曲线, 插图为未添加 B 合金结构弛豫前后的局部放大图

Fig. 5. DSC curves of as-quenched/annealed  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  amorphous ribbons. The inset is the locally enlarged curves of B-free alloy before and after relaxation.

为进一步证实上述 Cu/Cu-P 团簇的存在, 本文利用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 分析了 B0 和 B7 合金的内部结构及对应的元素分布信息, 其结果分别如图 6 和图 7 所示. 该结果分析与图 2 相似, 不考虑 B 和 C 元素, 仅给出了 Fe, Cu 和 P 的元素分布. 对于淬态 B0 非晶薄带, 从图 6 可以看到明显的明-暗相间的微观结构不均匀区域. 通过元素分析发现, 相比 Fe 元素, Cu 元素表现出更加明显的局部偏聚现象, 即富 Cu 和贫 Cu 区域, 而 P 元素显示出较微弱的不均匀性特征, 表明了淬态  $\text{FePCCu}$  非晶基体中预先存在有局部的化学成分偏聚, 即 Cu/Cu-P 团簇, 这与 DSC 的热力学行为分析是一致的, 证

明了基体中 Cu/Cu-P 团簇的存在. 相反, 对于淬态 B7 非晶薄带 (图 7), HAADF-STEM 像图表现出均匀的微观结构, 其对应的 Fe, Cu 和 P 元素也显示出相对均匀的分布, 证明了 B 添加合金的结构均匀性.

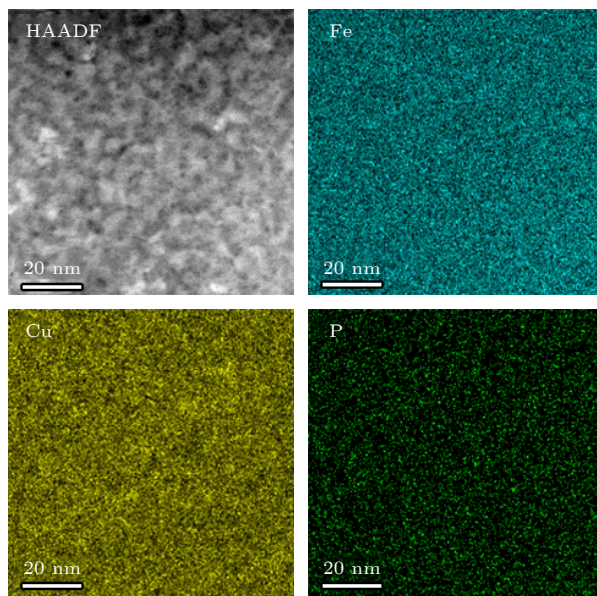


图 6 淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14}\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  非晶薄带的高角环形暗场 (HAADF-STEM) 图及对应 Fe, Cu 和 P 的元素分布图

Fig. 6. HAADF image of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14}\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  amorphous ribbons, and the elemental mappings of Fe, Cu and P elements, respectively.

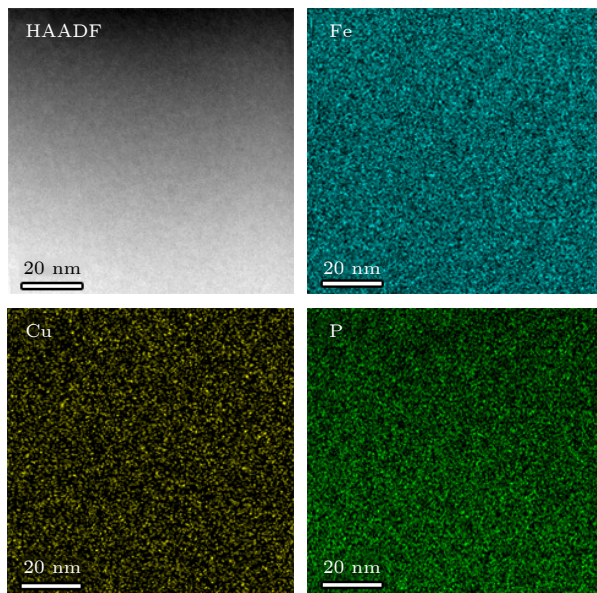


图 7 淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_7\text{B}_7\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  非晶薄带的高角环形暗场 (HAADF-STEM) 图及对应 Fe, Cu 和 P 的元素分布图

Fig. 7. HAADF image of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_7\text{B}_7\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  amorphous ribbons, and the elemental mappings of Fe, Cu and P elements, respectively.

借助前人建立的 Fe-类金属非晶合金局域团簇结构模型分析<sup>[28]</sup>, 小原子 B 的添加有可能使合金系原子重排过程局域结构中团簇间原子的关联作用增强, 导致熔液中容易发生许多团簇和许多胶原子的协同运动. 随着过冷度的提升, 团簇与胶原子的动态协同性增强, 直接影响合金的非晶形成能力. 为此, 本文测量获得了 B0 和 B7 合金的熔化和凝固 DSC 曲线, 如图 8 所示. 随 B 元素添加, 合金的熔化开始温度 ( $T_m$ ) 和终止温度 ( $T_{ml}$ ) 均移向更高温度, 而凝固过程的液相温度 ( $T_{ls}$ ) 则轻微降低. 利用过冷度 ( $\Delta L = T_{ml} - T_{ls}$ <sup>[29]</sup>) 分析, B7 合金表现出较大的  $\Delta L$  值 (矩形区域长度所示), 且在凝固过程中, 放热过程从 B0 的两阶段变成 B7 的一个阶段, 表明添加 B 元素的合金与共晶成分接近. 这些结果共同表明小原子 B 的添加更多的是占据团簇/原子间的空隙, 增强了液体中原子的协同性, 提高了合金的密堆程度, 改善了其非晶形成能力, 这与 XRD 结果相吻合.

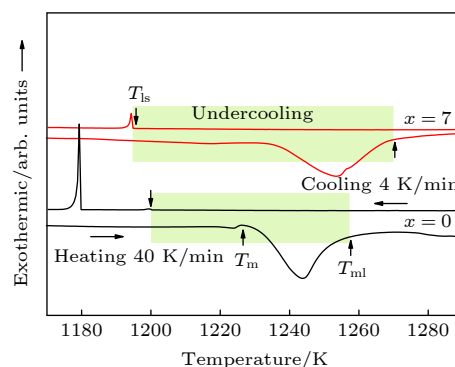


图 8 淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) 非晶薄带的熔化与凝固 DSC 曲线

Fig. 8. The melting and cooling DSC curves of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{C}_6\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) amorphous ribbons.

利用 DSC 分析了 B0 和 B7 合金在不同升温速率下的晶化热力学行为, 结果分别如图 9(a), (b) 所示. 可以看出有无 B 元素添加, 合金的初始晶化温度  $T_{x1}$  以及第一放热峰峰位 ( $T_{p1}$ ) 均随升温速率移向高温区, 表明非晶合金的热稳定性明显提高. 利用 Arrhenius 关系<sup>[30]</sup>:  $\ln(T^2/\beta) = E_x/RT + \text{constant}$  计算得到了不同合金的  $\ln(T^2/\beta)$  与  $1000/T$  的线性关系, 如图 9(a), (b) 插图所示, 其中  $\beta$  代表不同升温速率,  $E_x$  代表晶化所需激活能,  $R$  为气体常数. 可以看出拟合线斜率即代表  $E_x/R$  值, 其 B7 合金的初始晶化所需激活能为  $39.10R$ , 明显高于



B0 合金的  $36.68R$ , 这意味着添加 B 的合金其晶化形核所需要克服的能量势垒更高. 同时, B7 合金的第一晶化峰对应激活能为  $40.94R$ , 高于 B0 合金的  $40.94R$ , 表明前者晶粒长大、析出所需要的能量仍高于后者. 综上所述, B 元素添加的非晶合金, 其晶化过程中, 晶粒形核、长大所需克服的能量势垒均较高, 即晶化驱动力较低, 合金更不容易发生晶化, 表明 B 元素对 FePCu 体系的修正可以改变合金系的热动力学行为, 有效提高合金的热稳定性和非晶形成能力.

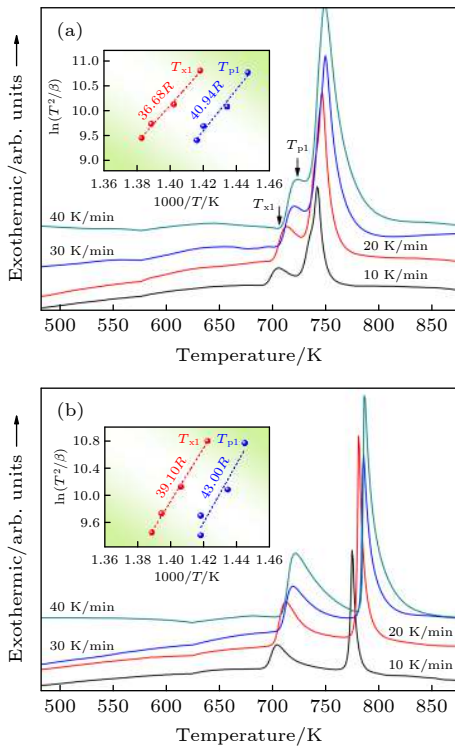


图 9 不同升温速率下的淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) 非晶薄带的 DSC 曲线 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 7$ . 插图分别为  $\ln(T^2/\beta)$  与  $1000/T$  的线性关系

Fig. 9. The DSC curves of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) amorphous ribbons under the different heating rates: (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 7$ . The insets correspond to the relationship of  $\ln(T^2/\beta)$  and  $1000/T$ , respectively.

图 10 给出了淬态 B0 和 B7 合金的磁滞回线. 可以看出, 两种合金均表现出典型的软磁材料特有的矩形特征, 表明磁化过程起初在较小的外加场下由畴壁位移控制, 随后由磁畴旋转至接近饱和磁化区域. 同时, 随 B 添加, B7 合金的饱和磁感 ( $B_s$ ) 为  $162 \text{ emu/g}$ , 明显高于 B0 合金的  $148 \text{ emu/g}$ , 而两者的矫顽力值均保持在  $15 \text{ A/m}$  左右, 如图 10 插图 (左上) 所示, 表明 B 的添加可以有效提高淬

态合金的  $B_s$ . 众所周知, 非晶合金的饱和磁感本质上由体系所含的磁性原子的总磁矩决定<sup>[30,31]</sup>. 理论上, 磁性 Fe 原子 d 能带被自旋向上的 5 个电子和自旋向下的 1 个电子占据, 因此具有较强的磁性. 由于金属-类金属元素间的杂化影响, Fe 原子有效磁矩大大降低<sup>[14,32]</sup>. 正如 Shi 等<sup>[13]</sup> 在研究 C 元素添加对 FeBSiP 非晶合金软磁性能的影响时指出金属-类金属间的 s-d 杂化会引起 Fe 基非晶合金 3d 壳层有效磁矩的降低, 导致合金系饱和磁感应强度减小的结果一样, 当 B 元素替代 P 元素后, 考虑到与 P 原子相比, B 原子核外 p 能带只有 1 个电子, 当 Fe 与 B 杂化后, Fe 原子有效磁矩的衰减程度相比 Fe 与 P 将得到有效抑制, 其电子杂化示意图如图 10 插图 (右下) 所示. 同时, 相比 P 元素, B 元素较轻, 相同原子个数的替换将导致体系 (25 g 母合金锭) 中 Fe 元素含量的相对值增大 38.5%, 故淬态合金的  $B_s$  将随 B 元素添加而增大. 此外, 就非晶而言, 未晶化前, 其  $B_s$  与自身的原子密堆结构相关<sup>[33]</sup>, 即合金结构越均匀, 原子密堆程度越大, 原子之间的交换耦合作用越强, 饱和磁感将可能更高. 为此, 本文测量了淬态 B0 和 B7 合金的密度, 分别为  $7.4689 \text{ g/cm}^3$  和  $7.5028 \text{ g/cm}^3$ , 计算得到 B0 和 B7 合金的物质的量体积分别为  $6.6715 \text{ cm}^3/\text{mol}$  和  $6.4533 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . 可以得出: B 元素添加的合金密度较大, 物质的量体积较小, 意味着体系原子排列的更加密堆, 结构更加均匀,

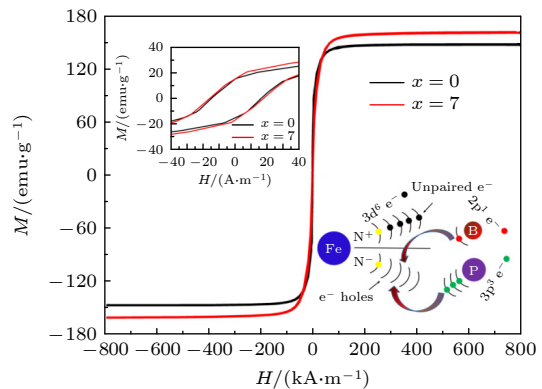


图 10 淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) 非晶薄带的磁滞回线, 插图 (左上) 为局部放大的磁滞回线, 插图 (右下) 为磁性 Fe 与类金属 B, P 原子间的电子杂化机制图示

Fig. 10. Hysteresis loops of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) amorphous ribbons. The inset (top-left) is the locally enlarged hysteresis loops, and the inset (bottom-right) is the mechanism of electron hybridization between magnetic Fe and metalloid B, P atoms.

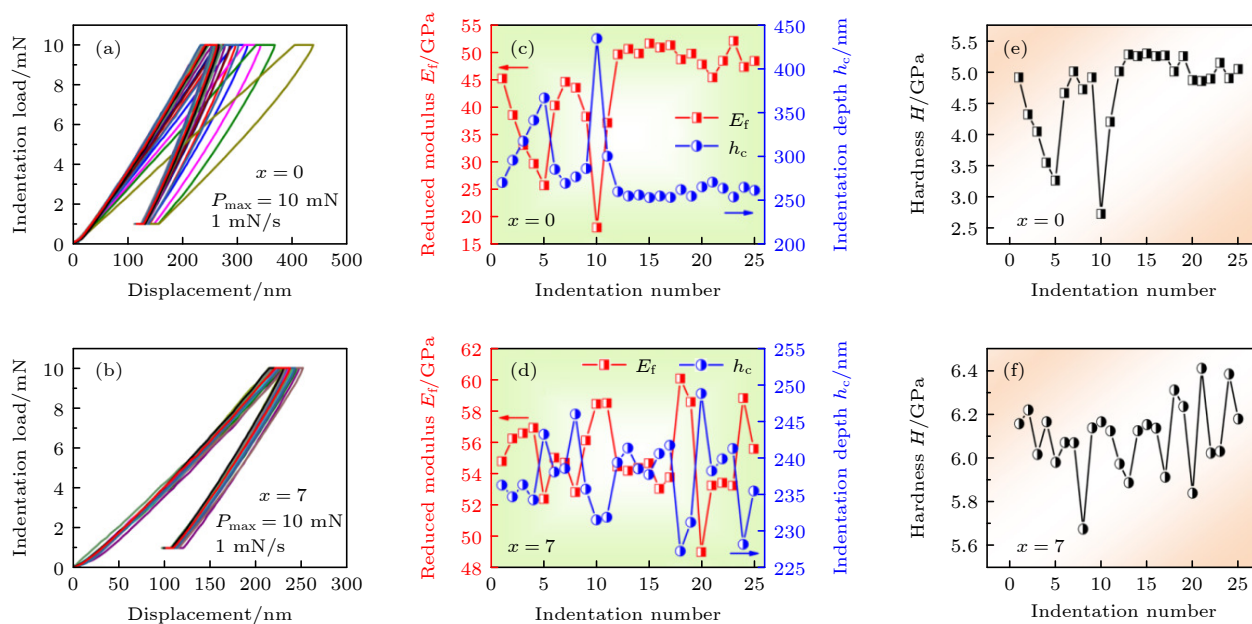


图 11 淬态  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) 非晶薄带的纳米压痕实验 (a), (b) B0 和 B7 合金的载荷-位移曲线; (c), (d) 合金的约化模量与压入深度值; (e), (f) 合金的硬度变化值

Fig. 11. The nanoindentation tests of as-quenched  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) amorphous ribbons: (a), (b) The load-displacement curves of B0 and B7 alloys, respectively; (c), (d) the reduced modulus and indentation depth of alloys, respectively; (e), (f) the variations in hardness of alloys, respectively.

这与热力学分析的 B 元素添加导致晶化温度前的异常放热峰 (结构不均匀性) 消失的结论一致. 淬态合金的矫顽力则与其薄带的表面形貌、内应力、结构异质性等有关<sup>[30,34]</sup>.

图 11(a), (b) 分别为 B0 和 B7 合金纳米压痕实验的载荷-位移曲线. 为体现微观结构差异导致的力学性能变化, 每种试样均进行了 25 次实验. 由图可知, B0 合金的载荷-位移曲线相对分散, 而 B7 合金的载荷-位移曲线相对集中, 曲线几乎重合, 说明 B7 合金的实验重复性更好, 这与合金更加均匀的微观结构密切相关, 表明 B 的添加导致合金系的结构更加均匀、密堆. 此外, 本文统计了两种试样 25 次试验的力学参量值 (约化模量  $E_f$ 、压头压入深度  $h_c$  和硬度  $H$ ), 结果如图 11(c)—(f) 所示. 两种合金的力学参量表现出明显的差异性. B0 合金的  $E_f$  和  $H$  值分别保持在 52 GPa 和 5.5 GPa 以下, 其中, 前 11 次结果的模量振幅波动明显, 而后 14 次模量值几乎保持不变, 表明该值具有显著的区域依赖性, 揭示出该合金存在一定的结构不均匀性. 此外,  $h_c$  与  $E_f$ ,  $H$  表现出大致相反的变化趋势, 即合金约化模量、硬度较小时, 压头的压入深度较大, 其值均在 250 nm 以上, 表明该合金具有较大的柔软度. 相反, B7 合金的  $E_f$  值几乎超过 52 GPa,

$H$  值在 5.6 GPa 以上, 而  $h_c$  值均在 250 nm 以下. 值得注意的是, 合金的  $E_f$ ,  $H$  和  $h_c$  值都在一个较小的范围内波动, 这与 B0 合金的结果明显不同. Sarac 等<sup>[35]</sup> 在研究  $\text{FeNiPC}$  非晶合金的塑性变形行为时发现, 非晶基体中的结构不均匀性与其纳米压痕实验里约化模量的大幅度波动密切相关. B0 合金的非晶基体上存在有由 Cu/Cu-P 团簇引起的结构不均匀性, 该异质性类似于前人报道的非晶基体上的“软区”<sup>[36]</sup>. 它的存在不仅为剪切带的萌生提供了形核位点, 而且阻碍剪切带的快速传播, 导致剪切带之间相互交割、阻止、分叉并诱导多重复杂剪切带的形成, 进而有效耗散施加的载荷, 表现出合金较大的  $h_c$  和较小的  $E_f$  和  $H$  值. 随着半径较小的 B 元素添加, 原子重排导致合金结构更加均匀、密堆, 缺少非均匀结构来缓冲施加的载荷而使其表现出较小的  $h_c$  和较大的  $E_f$  和  $H$  值. 由此可见, B 元素添加可有效提高合金的力学性能.

## 4 结 论

本文从金属-类金属间的杂化角度出发, 通过 7% 的 B 替代 P, 制备了  $\text{Fe}_{78.8}\text{P}_{14-x}\text{B}_x\text{Cu}_{1.2}$  ( $x = 0, 7\%$ ) 合金薄带, 并研究了 B 添加对该合金非晶形

成能力及磁性能、力学性能的影响, 具体结论如下.

1) B 元素添加改变了 FePCCu 非晶薄带的晶化行为, 诱导合金接近共晶成分且具有较大的过冷度, 改善了合金的热稳定性和非晶形成能力, 这是因为小原子 B 的添加促使合金系具有更加密堆的原子结构.

2) B 元素添加提高了淬态 FePCCu 非晶薄带的饱和磁感, 其值从 B0 合金的 148 emu/g 增加到 B7 合金的 162 emu/g, 而矫顽力保持在约 15 A/m, 这主要归因于 B 添加导致原子密堆程度增大, 原子间的交换耦合作用增强, 其合金系的有效磁矩增大.

3) 纳米压痕实验结果表明, B0 合金的约化模量振幅波动明显, 具有显著的区域依赖性, 揭示出该合金存在一定的结构不均匀性, 而 B7 合金的约化模量值较大且均在一个较小范围内波动, 表明 B 添加提高了合金的结构均匀性, 改善了合金的力学性能.

## 参考文献

- [1] Inoue A, Shen B L, Chang C T 2004 *Acta Mater.* **52** 4093
- [2] Xu D D, Zhou B L, Wang Q Q, Zhou J, Yang W M, Yuan C C, Xue L, Fan X D, Ma L Q, Shen B L 2018 *Corros. Sci.* **138** 20
- [3] Li F C, Liu T, Zhang J Y, Shuang S, Wang Q, Wang A D, Wang J G, Yang Y 2019 *Mater. Today Adv.* **4** 100027
- [4] McHenry M E, Willard M A, Laughlin D E 1999 *Prog. Mater. Sci.* **44** 291
- [5] Wang A D, Zhao C L, He A N, Men H, Chang C T, Wang X M 2016 *J. Alloy. Compd.* **656** 729
- [6] Yao K F, Shi L X, Chen S Q, Shao Y, Chen N, Jia J L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 016101 (in Chinese) [姚可夫, 施凌翔, 陈双琴, 邵洋, 陈娜, 贾蓓丽 2018 *物理学报* **67** 016101]
- [7] McHenry M E, Laughlin D E 2014 *Physical Metallurgy* (5th Ed.) (Elsevier) p1881
- [8] Hou L, Fan X D, Wang Q Q, Yang W M, Shen B L 2019 *J. Mater. Sci. Technol.* **35** 1655
- [9] Meng S Y, Ling H B, Li Q, Zhang J 2014 *Scr. Mater.* **81** 24
- [10] Wang C J, He A N, Wang A D, Pang J, Ling X, Li Q, Chang C, Qiu K, Wang X 2017 *Intermetallics* **84** 142
- [11] Mizoguchi T 1976 *AIP Conf. Proc.* **34** 286
- [12] Xu J, Yang Y Z, Li W, Xie Z, Chen X 2017 *Mater. Res. Bull.* **97** 452
- [13] Shi L X, Qin X L, Yao K F 2020 *Prog. Nat. Sci-Mater.* **30** 208
- [14] Zuo M Q, Meng S Y, Li Q, Li H X, Chang C T, Sun Y F 2017 *Intermetallics* **83** 83
- [15] Jin Y L, Fan X D, He M, Liu X C, Shen B L 2012 *Sci. China Technol. Sci.* **55** 3419
- [16] Wang Q Q, Chen M X, Lin P H, Cui Z Q, Chu C L, Shen B L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 10686
- [17] Wang Q Q, Yun L, Chen M X, Xu D D, Cui Z Q, Zeng Q S, Lin P H, Chu C L, Shen B L 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 214
- [18] Jafari S, Beitollahi A, Eftekhari Yekta B, Ohkubo T, Budinsky V, Marsilius M, Herzer G, Hono K 2016 *J. Alloy. Compd.* **674** 136
- [19] Fan X D, Zhang T, Jiang M F, Yang W M, Shen B L 2019 *J. Non-Cryst. Solid.* **503** 36
- [20] Hou L, Yang W M, Luo Q, Fan X D, Liu H S, Shen B L 2020 *J. Non-Cryst. Solid.* **530** 119800
- [21] Li Y L, Dou Z X, Chen X M, Lv K, Li F S, Hui X D 2020 *Mater. Sci. Eng. B* **262** 114740
- [22] Hono K, Ping D H, Ohnuma M, Onodera H 1999 *Acta Mater.* **47** 997
- [23] Hu F, Yuan C C, Luo Q, Yang W M, Shen B L 2019 *J. Alloy. Compd.* **807** 151675
- [24] Ohnuma M, Ping D H, Abe T, Onodera H, Hono K, Yoshizawa Y 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9186
- [25] Yang W M, Li J W, Liu H S, Dun C C, Zhang H L, Huo J T, Xue L, Zhao Y C, Shen B L, Dou L M, Inoue A 2014 *Intermetallics* **49** 52
- [26] Lan S, Ren Y, Wei X Y, Wang B, Gilbert E P, Shibayama T, Watanabe S, Ohnuma M, Wang X L 2017 *Nat. Commun.* **8** 14679
- [27] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817
- [28] Geng Y X, Wang Y M 2020 *Acta Metall. Sin.* **56** 1558 (in Chinese) [耿遥祥, 王英敏 2020 *金属学报* **56** 1558]
- [29] Fan X D, Jiang M F, Zhang T, Hou L, Wang C X, Shen B L 2020 *J. Non-Cryst. Solid.* **533** 119941
- [30] Hou L, Li M R, Jiang C, Fan X D, Luo Q, Chen S S, Song P D, Li W H 2021 *J. Alloy. Compd.* **853** 157071
- [31] Yan M, Peng X L 2011 *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Materials* (Hangzhou: Zhejiang University Press) (in Chinese) [严密, 彭晓领 2011 *磁学基础与磁性材料* (杭州: 浙江大学出版社)]
- [32] Zhang J H, Chang C T, Wang A D, Shen B L 2012 *J. Non-Crystal. Solids* **358** 1443
- [33] Wang F, Inoue A, Han Y, Kong F L, Zhu S L, Shalaan E, Al-Marzouki F, Obaid A 2017 *J. Alloy. Compd.* **723** 376
- [34] Sun B R, Xin S W, Shen T D 2018 *J. Mag. Magn. Mater.* **466** 130
- [35] Sarac B, Ivanov Y P, Chuvilin A, Schoberl T, Stoica M, Zhang Z L, Eckert J 2018 *Nat. Commun.* **9** 1333
- [36] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan, M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385



# Effects of adding B element on amorphous forming ability, magnetic properties, and mechanical properties of FePBCCu alloy<sup>\*</sup>

Sun Ji<sup>1)</sup>   Shen Peng-Fei<sup>1)</sup>   Shang Qi-Zhong<sup>1)</sup>   Zhang Peng-Yan<sup>1)</sup>   Liu Li<sup>2)</sup>†  
 Li Ming-Rui<sup>1)</sup>   Hou Long<sup>1)‡</sup>   Li Wei-Huo<sup>1)</sup>

1) (*Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China*)

2) (*School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China*)

( Received 1 August 2022; revised manuscript received 22 October 2022 )

## Abstract

Fe-based amorphous alloys are widely used in power electronics fields such as transformers and reactors due to their low coercivity, high permeability and low loss. However, the relatively low saturation magnetization ( $B_s$ ) limits their further applications. Generally speaking, the adjustable magnetic Fe content as an effective strategy can ameliorate the magnetic properties, and the higher the Fe content, the higher the obtained  $B_s$  is, but the decrease of the corresponding non-magnetic element content will result in the drop of the ability of alloys to form amorphous phase, leading to the deterioration of the magnetic softness and bending ductility of nanocrystalline alloys. To address this critical issue, in this work, based on the metal-metalloid hybridization, the FePBCCu amorphous ribbons, each with a thickness of  $\sim 25\ \mu\text{m}$ , are prepared by the single-roller melt spinning method via 7% (atomic percent) B substitution for P, and the effects of B element addition on the ability to form amorphous phase, magnetic properties and mechanical properties of ribbons are investigated. Thermodynamic behavior shows that the addition of small quantities of B element can reduce the structural heterogeneity of alloy and the crystallization driving force as well, thus effectively improving the thermal stability of the amorphous matrix. The melting and solidification curves show that the addition of B can promote alloy to approach to the eutectic composition, and there is a large degree of undercooling. As a result, the critical thickness of ribbons increases from  $\sim 21\ \mu\text{m}$  for B-free alloy to  $\sim 30\ \mu\text{m}$  for B-added alloy due to the micro-alloying effect. The addition of B increases the effective magnetic moment of magnetic atoms in alloy, resulting in the increase of the saturation magnetization. Furthermore, the results of nanoindentation tests show that the modulus value of the B-added alloy decreases greatly and fluctuates in a smaller range than that of the B-free alloy, which is closely associated with the structural uniformity of the alloy.

**Keywords:** Fe-based amorphous ribbon, amorphous forming ability, saturation magnetization, reduced modulus

**PACS:** 61.43.Dq, 65.60.+a, 75.60.Ej

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221553

<sup>\*</sup> Project supported by the Anhui Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. 2208085QE121), the University Natural Science Research Project of Anhui Province, China (Grant Nos. KJ2020A0225, KJ2020A0272), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20201282), and the Open Project of Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, China (Grant No. GFST2020KF05).

† Corresponding author. E-mail: [18855579760@163.com](mailto:18855579760@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [longhou@ahut.edu.cn](mailto:longhou@ahut.edu.cn)

## B元素添加对FePBCCu合金非晶形成能力、磁性能和力学性能的影响

孙吉 沈鹏飞 尚其忠 张鹏雁 刘莉 李明瑞 侯龙 李维火

## Effects of adding B element on amorphous forming ability, magnetic properties, and mechanical properties of FePBCCu alloy

Sun Ji Shen Peng-Fei Shang Qi-Zhong Zhang Peng-Yan Liu Li Li Ming-Rui Hou Long Li Wei-Huo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 026101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221553

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221553>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

类金属元素影响Co–Y–B合金非晶形成能力和磁性能的机制分析

Mechanism analysis of metalloid elements affecting amorphous forming ability and magnetic properties of Co–Y–B alloy

物理学报. 2022, 71(22): 228102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220873>

铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景

Research progress and application prospect of Fe–based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys

物理学报. 2018, 67(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171473>

退火时间对Fe<sub>80</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>Cu<sub>1</sub>非晶合金纳米尺度结构不均匀性和磁性能的影响

Effects of annealing time on nanoscale structural heterogeneity and magnetic properties of Fe<sub>80</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>Cu<sub>1</sub> amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(15): 156102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220446>

外磁场与带轴夹角对非晶FeSiB/Cu/FeSiB三明治薄带巨磁阻抗特性的影响

Effects of the angle between magnetic field and ribbon axis on the magneto–impedance properties of amorphous FeSiB/Cu/FeSiB sandwiched ribbon

物理学报. 2019, 68(6): 067501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181806>

铁基合金薄带多次等温回火特性的研究

The characteristics of multiple isothermal tempered Fe–based alloy ribbons

物理学报. 2019, 68(13): 137501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190017>

基于剪切模量和热分析数据研究Zr<sub>50x</sub>Cu<sub>34</sub>Ag<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>Pd<sub>x</sub> (x = 0, 2)非晶合金缺陷浓度演化

Evolution of defect concentration in Zr<sub>50x</sub>Cu<sub>34</sub>Ag<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>Pd<sub>x</sub> (x = 0, 2) amorphous alloys derived using shear modulus and calorimetric data

物理学报. 2021, 70(14): 146401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210256>