

# 钆含量对 Fe-B-Nb-Gd 非晶合金磁学性能和氧化机制的影响规律\*

糜晓磊 胡亮 武博文 龙强 魏炳波†

(西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072)

(2023 年 12 月 29 日收到; 2024 年 2 月 14 日收到修改稿)

研究了 Gd 含量对  $(\text{Fe}_{73}\text{B}_{22}\text{Nb}_5)_{100-x}\text{Gd}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 合金非晶形成能力、热稳定性和磁学性能的影响规律, 并对比分析了非晶氧化机制. 通过添加 Gd 元素, 合金的原子尺寸差超过 13%, 构型熵增大了 30%, 提升了合金的非晶形成能力. 随着 Gd 含量的增大, 过冷液相区范围达到 73 K, 热稳定性得到明显增强. Gd 元素导致合金局部各向异性受到限制, 准位错偶极子型缺陷密度降低. 这有效减少了阻碍磁畴壁旋转的钉扎位点, 提高合金软磁性能. 此外, Gd 元素使得非晶在氧化过程中对温度的变化更为敏感, 达到最大氧化速率的温度降低了 15 K, 但是并未恶化其抗氧化性能. Gd 原子受结合能影响向表层迁移, 形成的富 Gd 氧化物填充了表层缺陷, 占据了大量顶部空间, 合金表面附近的结构更加致密. 这种结构减少了氧原子通过微观组织界面进行扩散的通道, 有助于增强抗氧化性能.

**关键词:** 稀土元素, 非晶合金, 快速凝固, 氧化机制

**PACS:** 71.23.Cq, 71.20.Eh, 81.05.Kf, 81.65.Mq

**DOI:** 10.7498/aps.73.20232040

## 1 引言

与传统硅钢相比, 铁基非晶合金具有高饱和磁化强度、低铁损和低矫顽力等优点, 是软磁材料的理想选择<sup>[1-4]</sup>. 一些过渡族元素 (如 Zr, Nb, Ni 和 Cu) 和准金属元素 (如 Si 和 B) 通常被添加到该体系中, 旨在提高合金的非晶形成能力<sup>[5-8]</sup>. 铁基非晶合金因其优异的机械强度、高的热稳定性和耐腐蚀性引起了许多研究人员的关注<sup>[9-11]</sup>. 目前, 铁基非晶合金已被广泛应用于海洋工程和电力电子等领域<sup>[12,13]</sup>. 然而, 随着工程应用的不断深入, 进一步优化铁基合金的非晶形成能力和软磁性能已成为主要研究方向之一.

为了在优化非晶合金服役性能的同时避免造

成非晶形成能力恶化, 研究人员在成分设计过程中重点考虑添加稀土元素<sup>[14,15]</sup>. 稀土元素 (如 Y, Gd 和 Dy) 通常具有较大的原子半径、较低的电负性, 其与氧的结合能较高. 稀土的加入可以增大体系的无序度, 净化熔体, 并有利于提高非晶形成能力<sup>[16-19]</sup>. 对于 Fe-B 基非晶合金而言, 文献<sup>[20]</sup>指出 Fe-RE 和 RE-B 的化学亲和力对非晶形成能力有很大影响. 此外, 稀土元素具有独特的 4f 亚层电子结构、大的原子磁矩和强的自旋-轨道耦合, 产生了优异的光学、电学和磁学性能. 研究人员证实, Y 元素可以有效改善钴基非晶合金的软磁性能<sup>[21]</sup>. 重稀土元素 Gd 和 Dy 可以降低铁基非晶合金的居里温度, 增加磁熵变和制冷能力, 适用于生产低成本磁制冷材料<sup>[22,23]</sup>. 当然, 稀土元素的加入也会影响非晶氧化性能. 稀土与氧具有很强的亲和力, 因而容

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0716301)、国家自然科学基金 (批准号: 52088101) 和陕西省自然科学基金 (批准号: 2023JCJQ30) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

易被氧化, 这限制了它们的应用. 研究含稀土非晶合金的氧化机制对拓展其应用范围具有重要的指导作用.

本文通过添加 Gd 元素实现了对三元  $\text{Fe}_{73}\text{B}_{22}\text{Nb}_5$  合金非晶形成能力的提升. 阐明了 Gd 元素含量对合金热稳定性和室温磁学性能的影响规律, 系统揭示稀土元素在合金氧化过程中的作用机制, 为铁基非晶合金的成分设计提供了一种优化方案.

## 2 实验方法

四元  $(\text{Fe}_{73}\text{B}_{22}\text{Nb}_5)_{100-x}\text{Gd}_x$  合金是由高纯 Fe (99.999%), B (99.99%), Nb (99.99%) 和 Gd (99.96%) 在超高真空电弧炉内分步合成制备. 具有  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$  不同 Gd 含量的合金分别由 Gd0, Gd0.5, Gd1, Gd1.5 和 Gd2 表示. 在单辊急冷实验过程中, 将母合金放置于石英试管底部. 试管尺寸为  $\phi 16 \times 150$  mm, 底部开有  $\phi 1.5$  mm 的小孔. 将试管固定在铜辊上方, 并将样品放置在电磁感应线圈的中间位置. 将装置腔体真空度抽至  $3 \times 10^{-4}$  Pa 后, 反充高纯 Ar 气. 采用高频感应加热设备将母合金熔化, 在过热 200 K 的温度下保温 5 s 后, 向试管内通入高压 Ar 气. 液态合金从试管底部喷射到高速旋转的铜辊表面, 快速凝固形成带状样品. 铜辊的线速度为 40 m/s, 对应的转速为 3472 r/min.

合金样品的相组成通过 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射仪进行分析, 扫描范围在  $30^\circ$ — $100^\circ$  之间, 扫描速度为  $3^\circ/\text{min}$ . 采用 CFMS-14T 多功能物理性能测量系统对非晶合金的磁学性能进行研究, 磁场测试范围为  $-40$ — $40$  kOe. 合金样品

经 FEI Helios G4CX 聚焦离子束制备后, 采用 FEI Talos F200X 型高分辨透射电子显微镜 (TEM) 进行微观形貌分析. 通过 Netzsch DSC 404C 差示扫描量热仪在 10 K/min 的加热速率下分析非晶合金的热力学性质. 非晶氧化实验则是在 Netzsch STA 449F5 同步热分析仪中进行, 加热速率为 20 K/min. 气体氛围为  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , 其中  $\text{O}_2$  浓度为 21%, 气体流速为  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ . 使用 FEI Sirion 200 型扫描电子显微镜和 Oxford INCA energy 3000 型能量色散光谱仪 (EDS) 分析氧化物的组织形态以及微区溶质分布.

## 3 结果与讨论

### 3.1 非晶合金微观结构和热力学性质

图 1(a) 是四元 Fe-B-Nb-Gd 合金样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 5 种不同 Gd 含量的合金样品均无尖锐的晶体衍射峰, 在  $40^\circ$ — $50^\circ$  之间具有非晶合金典型的漫散射峰特征. 根据 XRD 图谱可以发现, 随着合金中 Gd 含量的增加, 漫散射峰逐渐向小角度方向移动. 通过对漫散射峰进行高斯拟合, 这一差异变得更为明显. 当 Gd 含量由 0 增至 2% (原子百分数) 时, 漫散射峰峰值位置减小了  $1.5^\circ$ , 这与合金的平均键距有关<sup>[24]</sup>. Gd 的原子半径为 1.82 Å, 且具有更为活跃的外层电子, 它的加入可以形成键长较长的 Fe—RE 键. 合金中 Gd 含量越高, 平均键距也就越长. 图 1(b) TEM 明场像表明合金中无明显的晶体相存在, 选区电子衍射 (SAED) 花样也无任何衍射斑点, 样品表现出各向同性. 因此, 采用单辊急冷快速凝固法制备的 Fe-B-Nb-Gd 合金样品均为非晶合金.

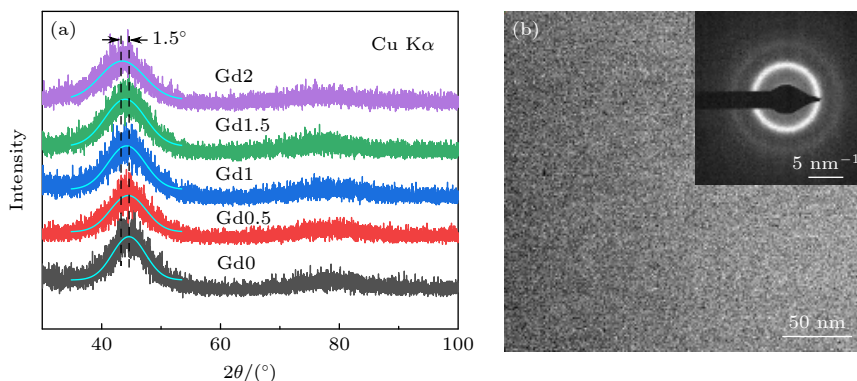


图 1 四元 Fe-B-Nb-Gd 非晶合金的相分析 (a) XRD 图谱; (b) Gd2 合金的 TEM 明场像及选区电子衍射花样

Fig. 1. Phase analysis of quaternary Fe-B-Nb-Gd metallic glasses: (a) XRD patterns; (b) bright-field TEM image and SAED patterns of Gd2 alloy.

非晶合金样品在 10 K/min 升温速率下的 DSC 曲线如图 2 所示. 显然, 非晶合金的结晶过程主要发生在 850—950 K 之间. 随着 Gd 含量的增加, 结晶峰逐渐向高温区移动, 熔化峰则反而向低温区移动. 通过 DSC 曲线可以获得包括玻璃化转变温度  $T_g$ 、初始结晶温度  $T_x$ 、结晶峰值温度  $T_p$ 、合金固相线温度  $T_s$  以及液相线温度  $T_L$  等在内的热物性参数. 基于上述特征温度, 通过计算可以得到表征合金非晶形成能力和热稳定性的参数, 如过冷液相区  $\Delta T$ 、约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  和  $\gamma$  参数, 其分别满足:

$$\Delta T = T_x - T_g, \quad (1)$$

$$T_{rg} = T_g/T_s, \quad (2)$$

$$\gamma = T_x/(T_g + T_L). \quad (3)$$

过冷液相区  $\Delta T$  表征了过冷熔体的稳定性,  $\Delta T$  越大, 合金在过冷液相区稳定性越高.  $T_{rg}$  是源于非晶形成动力学的一种判据, 其值越大表明熔体黏度随温度降低增大越快, 非晶形成能力越好.  $\gamma$  参数综合了动力学和热力学因素, 其值越大, 非晶形成能力越强. 表 1 列出了上述参数的具体值. 随着 Gd 含量增加,  $T_g$  由 811 K 增至 864 K, 并且由于结晶峰右移,  $T_x$  以及  $T_p$  也逐渐增大, 这种特征温度的变化使得  $\Delta T$  从 44 K 增至 73 K. 非晶合金可以在

更高的温度和更宽的温度范围内抵抗结晶, 表明 Gd 元素提高了非晶合金的热稳定性. 由图 3(a) 显示的各组成原子外层电子构型可知, Gd 原子具有活跃的半满外层电子. Gd 的 4f 层和过渡族元素 Fe 的 3d 层电子之间会发生相互传输, 电子云重叠效应明显. 这增强了原子之间的相互作用力, 使得合金从短程有序向长程有序转变的能量势垒增大, 原子重排变得困难, 抵抗结晶的能力更为突出. Gd 作为熔点较低的第 4 组元被引入合金中, 这使得  $T_s$  和  $T_L$  呈显著下降的趋势. 因此, 与这两个参数相关的  $T_{rg}$  和  $\gamma$  都有着不同程度的增大. 当 Gd 含量为 2% (原子百分数) 时,  $T_s$  和  $T_L$  最低分别为 1357 K 和 1494 K, 而  $T_{rg}$  和  $\gamma$  最高分别为 0.637 和 0.400. 合金的  $T_{rg}$  和  $\gamma$  较高表明随着温度降低, 过冷熔体的黏度急剧增大, 结晶形核率和生长速度大幅降低, 这有利于过冷熔体直接固化为非晶合金. 根据计算可知, Gd2 合金的非晶形成能力在所研究的 5 种合金中是最优异的.

通过计算原子尺寸差  $\delta$ 、混合焓  $\Delta H_m$  和构型熵  $\Delta S_{cf}$ , 可以从原子混合的角度深入揭示非晶形成能力变化的原因, 这三者分别表示为 [25]

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (4)$$

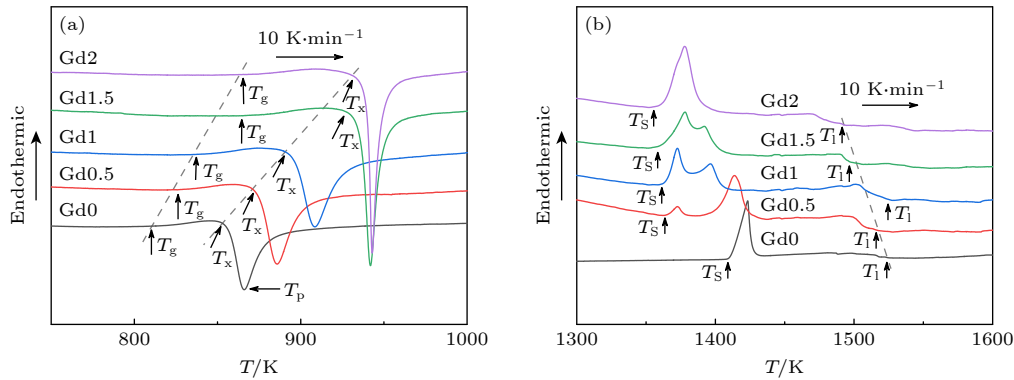


图 2 不同 Gd 含量非晶 Fe-B-Nb-Gd 合金的 DSC 曲线 (a) 玻璃转变和结晶曲线; (b) 熔化曲线

Fig. 2. DSC curves of Fe-B-Nb-Gd metallic glasses with different Gd contents: (a) Glass transition and crystallization curves; (b) melting curves.

表 1  $(\text{Fe}_{73}\text{B}_{22}\text{Nb}_5)_{100-x}\text{Gd}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 非晶合金的热物性参数

Table 1. Thermophysical parameters of  $(\text{Fe}_{73}\text{B}_{22}\text{Nb}_5)_{100-x}\text{Gd}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) metallic glasses.

Alloy	$T_g/\text{K}$	$T_x/\text{K}$	$T_p/\text{K}$	$T_s/\text{K}$	$T_L/\text{K}$	$\Delta T/\text{K}$	$T_{rg}$	$\gamma$
Gd0	811	855	862	1409	1529	44	0.576	0.365
Gd0.5	826	875	885	1364	1521	49	0.606	0.377
Gd1	838	897	908	1362	1528	59	0.615	0.384
Gd1.5	863	933	941	1359	1504	70	0.635	0.398
Gd2	864	937	943	1357	1494	73	0.637	0.400

$$\Delta H_m = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_m^{ij} c_i c_j, \quad (5)$$

$$\Delta S_{cf} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (6)$$

其中,  $c_i$ ,  $r_i$  和  $R$  分别为摩尔分数、原子半径和摩尔气体常数, 计算所需各元素的基本参数如图 3(a) 所示. 从图 3(b) 可看出, 三元 Fe-B-Nb 合金的  $\delta$  值为 12.97%, 随着 Gd 含量  $C_{Gd}$  的增加,  $\delta$  不断增大. 四元 Fe-B-Nb-Gd 合金的  $\delta$  值均大于 13%, 其中 Gd2 的  $\delta$  值达到 13.95%, 合金的无序度有所增大. 较大的原子尺寸差异会导致原子失配, 从而形成在短程序上具有独特原子构型和多成分相互作用的过冷熔体 [26]. 这种过冷熔体呈现 3 个典型特征: 首先, 大尺寸原子的加入会使得非晶合金与初始成分合金相比具有更高程度的随机密堆积原子构型. 其次, 大量研究指出通过添加大尺寸原子所形成的多元非晶合金, 其结晶前后至少存在一个配位数有显著差异的原子对 [27], 这种局部原子构型差异意味着过冷熔体在结晶过程中需要经历长程原子重排过程. 此外, 合金中第 4 组元的加入会

导致非晶合金的总结构因子更接近于液相的结构因子. 这表明尽管体系原子尺寸差较大, 过冷熔体的各组成原子仍混合均匀. 具备上述特征的过冷熔体可以获得更高的固液界面能, 有利于抑制晶体形核. 同时, 这种过冷熔体还会增加原子长程扩散的难度, 抑制晶体相成长 [21,28], 提高非晶形成能力.

图 3(c) 是  $\Delta S_{cf}$  的计算结果, 随着  $C_{Gd}$  的增大,  $\Delta S_{cf}$  从 7.27 kJ/(mol·K) 增至 9.44 kJ/(mol·K), 提升了 30%. 构型熵的变化通常与系统微观状态数成正比, 合金组元数的增加使得  $\Delta S_{cf}$  显著升高, 体系变得更加无序. 根据热力学原理, 在合金凝固过程中, 过冷熔体与晶体相之间的吉布斯自由能差  $\Delta G$  决定了合金能否形成非晶. 通常,  $\Delta H_m$  与  $\Delta G$  负相关, 更小的  $\Delta H_m$  更有利于非晶形成. 根据图 3(d) 发现,  $C_{Gd}$  增大会使得  $\Delta H_m$  变大, 但合金的非晶形成能力却变得更加优异. 事实上, 这种现象也出现在其他铁基非晶体系中 [29]. 其主要由两方面的因素导致, 一方面是由于 Fe 与 Y, Gd 等稀土元素的二元混合焓较大, 在基于加权平均原理的计算过程中, 较大的  $\Delta H_{Fe-Gd}$  和  $\Delta H_{Fe-Y}$  会使得  $\Delta H_m$  增大. 另

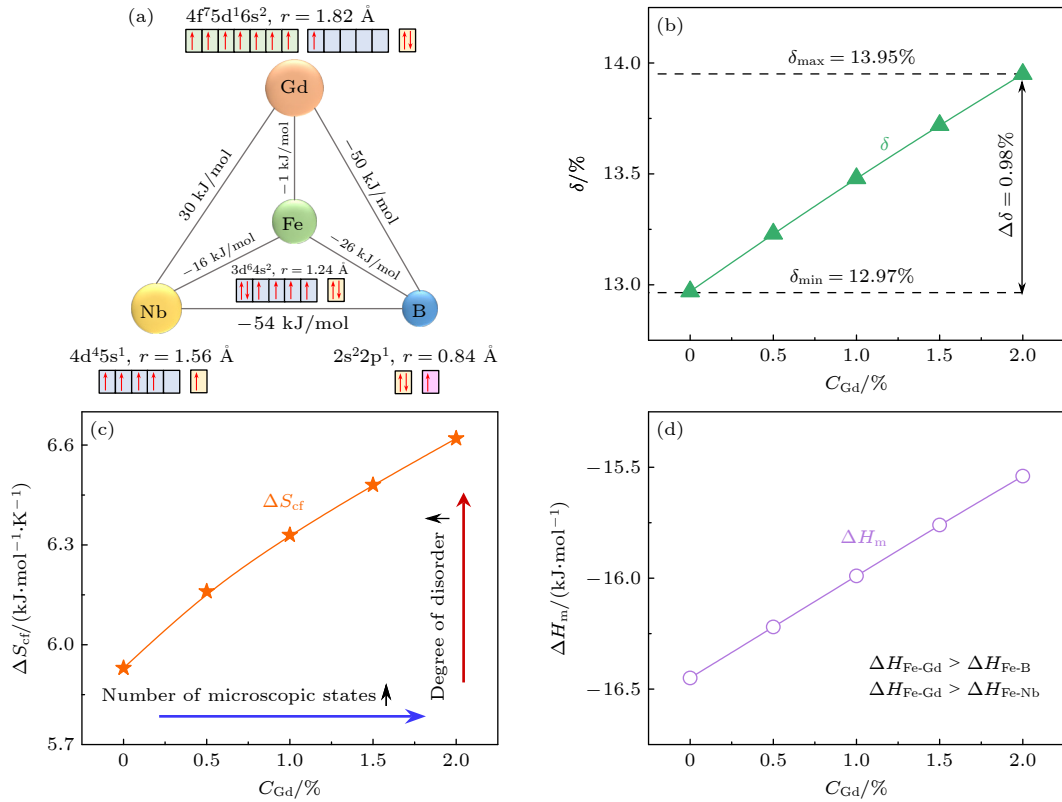


图 3 非晶合金的微观结构及热力学参数 (a) 各组成原子基本参数; (b) 原子尺寸差; (c) 构型熵; (d) 混合焓

Fig. 3. Microstructure and thermodynamic parameters of metallic glasses: (a) Basic parameters of each constituent atom; (b) atomic size difference; (c) configuration entropy; (d) enthalpy of mixing.



一方面, 引入大尺寸原子会产生无序密堆积结构, 这种复杂结构也会显著影响合金体系的熵, 从而使得  $\Delta H_m$  发生变化.

### 3.2 非晶合金的室温磁学性能

图 4 给出了非晶合金的室温磁学性能分析结果, 施加的外部磁场范围为  $-40 \sim 40$  kOe. 如图 4(a) 所示, 在较小的外部磁场作用下, 非晶的磁化强度迅速达到饱和, 磁滞回线没有明显的矩形区, 展现出优异的软磁性能. 通过图 4(a) 中的磁滞回线可以获得非晶的剩磁  $B_r$ 、矫顽力  $H_c$  和饱和磁化强度  $B_s$ , 结果如图 4(b)–(d) 所示. 显然, Gd0 合金的  $B_r$ 、 $H_c$  和  $B_s$  相对较高, 分别可以达到  $0.82 \text{ emu/g}$  ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ),  $11.34 \text{ Oe}$  ( $1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$ ) 和  $117.6 \text{ emu/g}$ . 添加 Gd 后, 剩磁  $B_r$  和饱和磁化强度  $B_s$  有着不同程度的降低, 而矫顽力  $H_c$  则呈现出先增大后减小的趋势. 磁滞回线所包围的矩形区面积随着  $C_{\text{Gd}}$  增大逐渐减小, 这说明非晶的磁滞损耗降低, 软磁性能得到明显的改善. 当 Gd 含量为 2% (原子百分比) 时,  $B_r$ 、 $H_c$  和  $B_s$  分别降至  $0.28 \text{ emu/g}$ ,  $10.45 \text{ Oe}$  和  $52.26 \text{ emu/g}$ . 值得注意的是, 添加 Gd 会导致饱和磁化强度急剧恶化, 降幅超过 55%. 这是由于 Gd 原子和 Fe 原子的磁矩是反平行排列的, 随着  $C_{\text{Gd}}$  的增大, 部分原子磁矩被抵消, 因而总磁矩持续减小, 饱和磁化强度随之降低.

当添加 0.5% (原子百分比) 的 Gd 时,  $H_c$  略有增大. 这是由于 Gd 元素的磁性来源于 4f 层电子, Gd 原子间的交换耦合作用则是通过传导电子实现的 [30]. 而 Fe 元素中类流动的 3d 层电子在磁矩产

生和原子交换耦合方面起着重要作用. 两种元素在磁性来源上的显著差异会导致磁各向异性的产生, 矫顽力随之增大 [31]. 当  $C_{\text{Gd}}$  较小时, 成分变化较小, 合金受磁各向异性的影响较大, 矫顽力略有升高. 但由于 Gd 元素的轨道角动量为 0, 磁各向异性较小, 当  $C_{\text{Gd}}$  继续增大时, 内应力和结构缺陷 [4] 会成为  $H_c$  变化的主要因素. 在三元 Fe-B-Nb 合金体系中,  $\Delta H_{\text{Nb-B}}$  明显小于  $\Delta H_{\text{Fe-B}}$  和  $\Delta H_{\text{Fe-Nb}}$ . 换言之, 原子之间的相互作用具有明显的方向性. 这种局部各向异性容易形成钉扎位点, 恶化合金的软磁性能. 添加 Gd 元素后, 由于  $\Delta H_{\text{Gd-Nb}}$  为  $30 \text{ kJ/mol}$ , 而  $\Delta H_{\text{Gd-B}}$  为  $-50 \text{ kJ/mol}$ , 原子间相互作用变得复杂, 各原子相互制约, 这种内部力场的复杂性有利于阻碍局部各向异性区域的形成. 此外, 准位错偶极子 (QDD) 型缺陷的密度与非晶合金的  $H_c$  也有着密切的联系. 这类缺陷会产生短程应力场, 在磁化过程中成为阻碍磁畴壁旋转的钉扎位点, 显著增大合金的矫顽力 [21,32]. 添加大尺寸原子会导致更大程度的原子失配, 有利于促进高密度随机堆积原子构型的形成. 原子构型的致密化会使得非晶合金表现出较低密度的 QDD 型缺陷, 减弱钉扎效应, 减小影响磁畴壁旋转的阻力, 有助于降低  $H_c$ . 综上所述, 添加 Gd 后, 非晶局部各向异性受到限制, QDD 型缺陷密度较低, 矫顽力、剩磁和磁滞损耗明显减小, 软磁性能得到了改善. 这一结论表明 Gd 元素在改善非晶合金软磁性能方面的作用明显优于 Dy 和 Tb 等其他稀土元素. 虽然 Dy 和 Tb 元素在提升合金非晶形成能力上也有着显著作用, 但二者因其较强的磁各向异性均已被证明无法有效改善合金的软磁性能 [33,34].

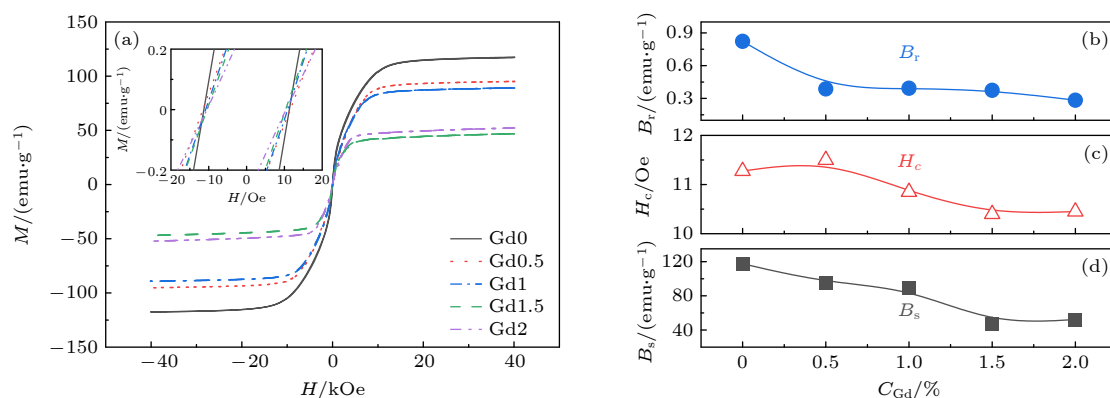


图 4 四元 Fe-B-Nb-Gd 非晶合金的磁学性能 (a) 磁滞回线; (b) 剩磁; (c) 矫顽力; (d) 饱和磁化强度

Fig. 4. Magnetic properties of quaternary Fe-B-Nb-Gd metallic glasses: (a) Hysteresis loop; (b) remanence; (c) coercivity; (d) saturated magnetization.

### 3.3 非晶合金的氧化机制

将非晶合金样品置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中, 以  $20 \text{ K/min}$  的加热速率从  $300 \text{ K}$  加热至  $1450 \text{ K}$ . 图 5(a) 给出的结果显示, 所有样品随温度升高的增重曲线具有相似的变化趋势. 当温度  $T$  低于  $850 \text{ K}$  时, 样品随温度升高的质量变化较小, 证明非晶合金中氧原子的扩散速度极小. 当温度超过  $850 \text{ K}$  时, 非晶合金逐渐软化直至发生结晶, 晶体含量随着温度升高不断增加. 氧原子随之通过晶格、晶界和部分结构边界向合金内部扩散, 扩散速率显著提高, 样品迅速增重. 同时, 温度升高也会使得氧原子更加活跃, 进一步提高氧化效率. 然而, 这种剧烈的氧化仅维持到  $1200 \text{ K}$ , 随后合金氧化速率明显减慢, 最终达到饱和状态. 图 5(a) 中的插图更为直观地反映了非晶合金在完全氧化时的质量增重. 随着 Gd 元素的增加, 氧化饱和时的质量增重由  $52.8\%$  下降至  $51.4\%$ . 这表明随着 Gd 的加入, 合金的抗氧化性能略有提升. 此外, Gd0 的质量增重速率相比于其他非晶合金率先下降到较小的值.

图 5(b) 对非晶合金氧化增重曲线进行了一阶微分处理, 增重速率最大和结束氧化的对应温度分别为  $T_f$  和  $T_z$ . 添加 Gd 后, 曲线逐渐向低温区移动, 这与图 2 中的熔化曲线的变化相似. 添加  $2\%$  (原子百分比) 的 Gd 元素使  $T_f$  从  $1174 \text{ K}$  降低至  $1160 \text{ K}$ , 合金的剧烈氧化发生在更低的温度, 合金对温度的敏感性有所提高. 这是由于稀土元素具有相对活跃的化学性质, 即使在室温下也易与氧结合形成稳定的氧化物. 因此, Gd 元素作为易氧化组元, 会使合金在氧化过程中对温度的敏感性提高.

Gd0 比 Gd2 合金的  $T_z$  大  $43 \text{ K}$ , 这说明尽管 Gd0 的氧化速率先下降到非常小的值, 但其结束氧化的温度更高. 该现象被认为与  $T_s$  相关, 合金的主要氧化过程会在温度接近  $T_s$  时完成.  $T_s$  较高的合金, 其结束氧化的温度也通常较高. 曲线上在  $T_s$  之后的少量氧化增重则归因于合金氧化对温度变化需要一定的响应时间, 在恒定的加热速率下, 该响应时间会以曲线上温度滞后的形式表现.

由图 5 可见, Gd 含量越高的非晶合金其完全氧化时的质量增重越小, 这一发现对 Gd 元素的应用具有重要的指导意义, 分析氧化产物有助于进一步揭示其氧化机制. 为了避免合金熔化对氧化产物产生影响, 将合金氧化至低于固相线温度  $10 \text{ K}$ , 并对氧化产物进行分析. 图 6(a) 是 Gd0 氧化后的截面微观形貌和微区溶质分布图. 在对三元  $\text{Fe}_{73}\text{B}_{22}\text{Nb}_5$  合金的研究中发现, 该合金在平衡凝固下由  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  及  $\text{FeNbB}$  相组成. 然而, Gd0 在完全氧化后仅由富 Fe 和富 Nb 两种氧化物组成. 根据图 6(a<sub>2</sub>)—(a<sub>4</sub>) 的 EDS 图谱结果, 两种氧化物的溶质差异较大. Fe 元素主要存在于富 Fe 氧化物中, 而 Nb 元素则大量存在于另一氧化物中. 富 Nb 氧化物中的氧含量明显低于富 Fe 氧化物中的氧含量, 这是因为 Nb 和 O 元素的结合能相对较小, 具有较强的抗氧化能力. 此外, 在两种氧化物之间存在着大量的裂纹和缩孔. 裂纹主要存在于两个富 Fe 氧化物之间, 而在富 Fe 氧化物和富 Nb 氧化物之间则容易形成缩孔, 这与两种氧化物的生长形态直接相关. 富 Nb 氧化物以小面相的方式生长, 这与三元  $\text{Fe}_{73}\text{B}_{22}\text{Nb}_5$  合金平衡凝固时的  $\text{FeNbB}$  相类似, 这种小面相的生长方式使得缩孔容易在其周围形成. 同

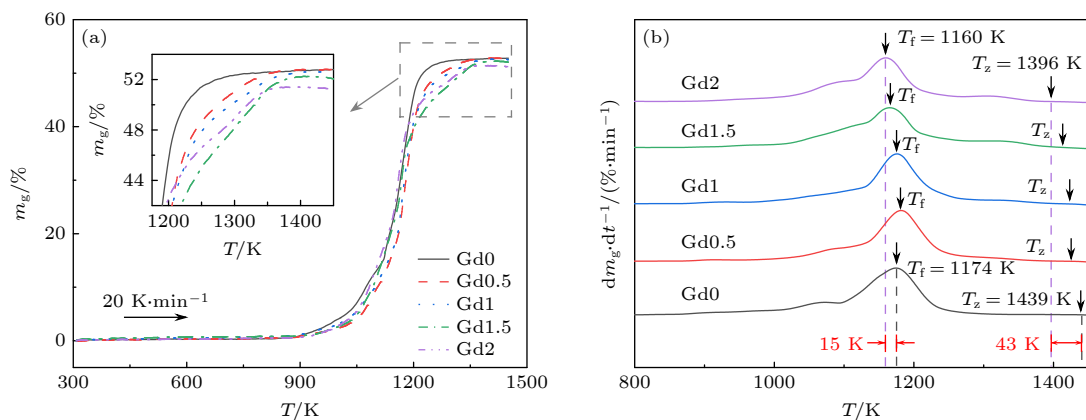


图 5 非晶 Fe-B-Nb-Gd 合金氧化过程与温度的相关性 (a) 氧化增重曲线; (b) 氧化增重速率曲线

Fig. 5. Temperature dependence of oxidation process for Fe-B-Nb-Gd metallic glasses: (a) Mass gain curves; (b) mass gain rate curves.

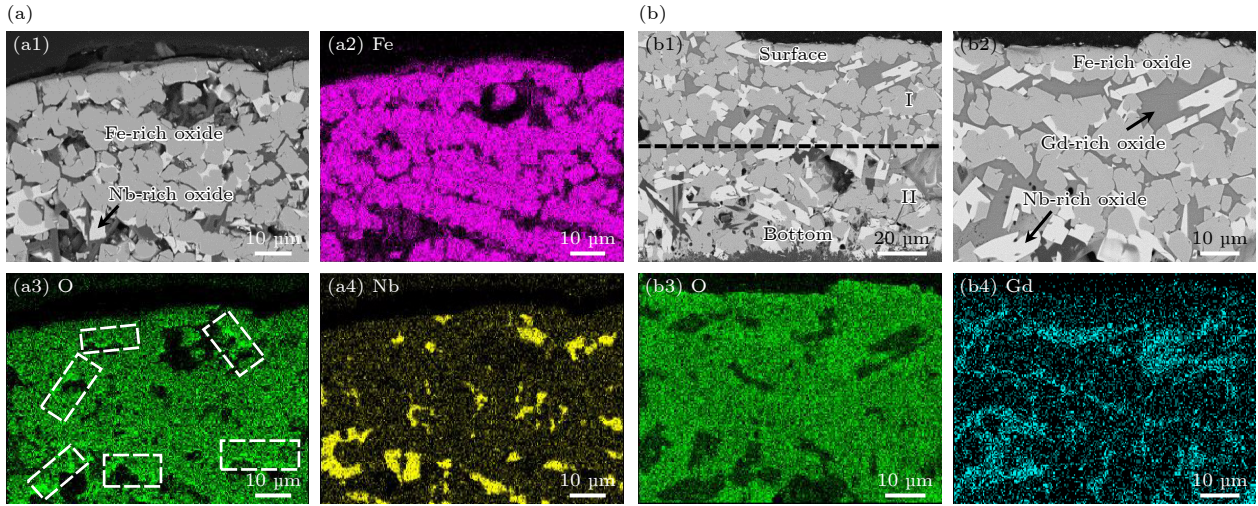


图 6 非晶 Fe-B-Nb-Gd 合金氧化产物的微观形貌与溶质分布 (a) Gd0; (b) Gd2

Fig. 6. Microstructure morphology and solute distribution of oxidation products for Fe-B-Nb-Gd metallic glasses: (a) Gd0; (b) Gd2.

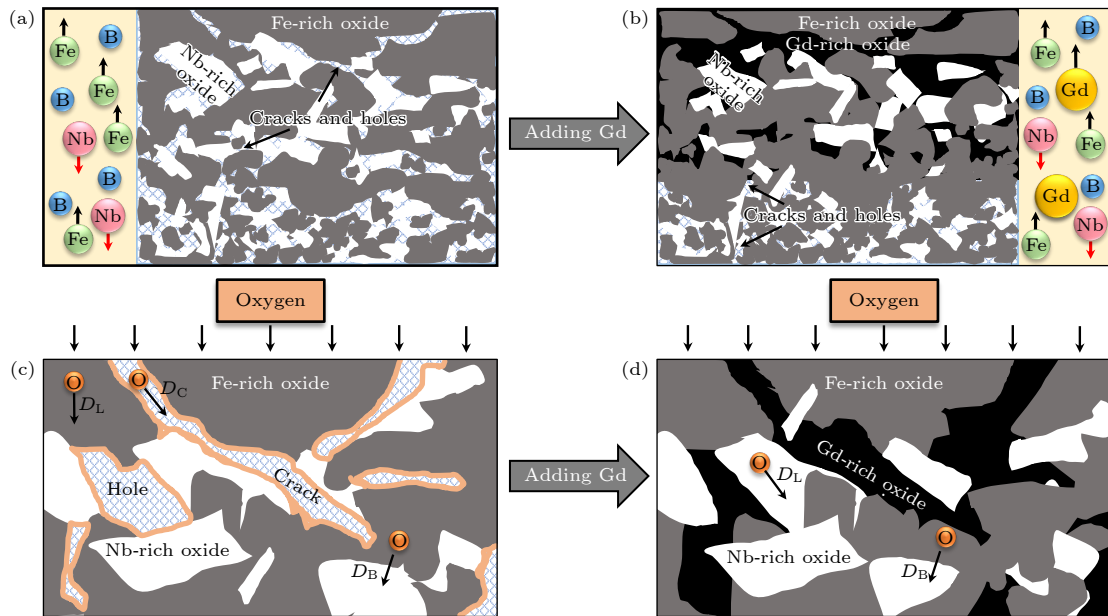


图 7 非晶 Fe-B-Nb-Gd 合金的氧化机制 (a), (b) 合金原子扩散和氧化物结构模型; (c), (d) 氧元素扩散模型

Fig. 7. Oxidation mechanism of Fe-B-Nb-Gd metallic glasses: (a), (b) Atomic diffusion and oxide structure models; (c), (d) oxygen diffusion models.

时, Nb-O 和 Fe-O 较大的结合能差异也会加剧缩孔的形成与扩大. 分析图 6(a<sub>3</sub>) 虚线框中的结果发现, 在这些裂纹和缩孔的边缘, 氧有着明显富集. 图 6(b) 为 Gd2 合金的氧化产物分析结果, 除了具有上述两种氧化产物外, 还有富 Gd 氧化物的存在. 如图 6(b<sub>1</sub>) 所示, 大部分富 Gd 氧化物存在于合金表面附近的区域 I 中, 而在 II 区域中的氧化物种类和微观形貌则与 Gd0 相似. 图 6(b<sub>4</sub>) 中 Gd 元素的分布直观地表明不规则的富 Gd 氧化物弥散分布在其他两种氧化物之间, 这使得区域 I 变得致密, 几乎没有裂纹和缩孔. 由图 6(b<sub>3</sub>) 的 O 元素分

布可知, 富 Fe 和富 Gd 氧化物更易氧化, 两者氧含量几乎相同且分布均匀, 致密的结构使得区域 I 没有明显的局部富氧区.

图 7 是添加 Gd 元素前后的氧化机制示意图, 合金在氧化过程中其内部原子在不同方向作用力的影响下会发生迁移. 这种迁移实际上与不同元素原子同氧原子之间的结合能大小有着很大的关系. 随着氧化的进行, 与氧原子具有高结合能的 Fe 原子逐渐迁移到合金表面. 相反, Nb 与 O 原子的结合能较低, 这使得 Nb 原子向合金内部运动. 添加 Gd 元素促进了合金在氧化过程中的原子迁移,



易氧化原子占据大量的顶部空间, 并导致更多的 Nb 原子向内部迁移. 原子迁移会引起合金微观形貌发生变化, 图 7(a) 为 Gd0 合金氧化产物的微观结构示意图, 合金氧化物中几乎每个部分都分布着大量的裂纹和缩孔. 由图 7(b) 分析, 随着 Gd 的加入, 合金只在底部附近产生少量较小裂缝和缩孔, 顶部因富 Gd 氧化物成功填充了原本易形成裂纹和缩孔的位置变得更加致密, 这种结构在抑制氧扩散方面起着关键作用. 材料的氧化速率主要是由氧的有效扩散率  $D_e$  控制的<sup>[35,36]</sup>, 其满足:

$$D_e = (1 - f)D_L + fD_B, \quad (7)$$

其中,  $f$  是晶界面积占比,  $D_L$  和  $D_{GB}$  分别为晶格和晶界扩散率. 当合金内部存在裂纹或缩孔时, 需要引入结构边界扩散率  $D_C$ , 此时有效扩散率则遵循:

$$D'_e = D_C + D_e \quad (8)$$

一般地, 扩散率满足  $D_C \gg D_B \geq D_L$ . 图 7(d) 给出的 O 的局部富集表明氧通过裂纹和缩孔的结构边界扩散率远高于通过晶界和晶格的有效扩散系数, 其在整个扩散过程占据主导位置<sup>[31]</sup>. 本文中 Gd0 合金的氧化产物呈现出相对蓬松的结构, 它显著增大了合金的比表面积, 增加了氧扩散的通道, 提高了氧化效率. 这种由结构边界主导的氧化通常会使得合金快速增重, 氧更充分地与合金接触使得氧化饱和时合金增重较大. 添加 Gd 后的氧化物结构如图 7(d) 所示, 富 Gd 氧化物的形成使得合金上部几乎没有明显的缺陷, 致密的顶部结构形成了保护层, 阻碍氧原子向内扩散. 考虑到氧仅通过晶格和边界扩散将会变得更加困难, 因而 Gd2 合金表现出最高的抗氧化性. 这一发现为设计具有高抗氧化性的合金提供了新的思路和方法.

## 4 结 论

采用急冷快速凝固技术制备了 5 种不同 Gd 含量的  $(\text{Fe}_{73}\text{Nb}_{22}\text{B}_5)_{100-x}\text{Gd}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 非晶合金. 深入分析了其非晶形成能力、热稳定性和磁学性能, 并系统揭示了合金的氧化机制, 得到如下结论:

1) 随着 Gd 的加入, 合金原子尺寸差超过 13%, 构型熵从 7.27 kJ/(mol·K) 增至 9.44 kJ/(mol·K), 提升了合金的非晶形成能力. Gd 含量的增加使得合金的玻璃化转变温度提高至 864 K, 过冷液相区温度范围增至 72 K, 热稳定性得到显著增强.

2) Gd 元素可以限制局部各向异性的形成, 降低准位错偶极子型缺陷密度, 减少合金内部阻碍磁畴壁旋转的钉扎位点, 对降低非晶合金的矫顽力、剩磁和磁滞损耗做出了有益贡献. 相较于不含 Gd 的非晶合金, 仅 2% (原子百分比) 的 Gd 添加即可使矫顽力降低 8%.

3) Gd 元素增强了非晶合金氧化对温度的敏感性, 含有 Gd 元素的非晶在较低的温度下即可发生剧烈氧化. 在氧化过程中, 合金内部原子的迁移对微观组织有着显著影响. 富 Gd 氧化物可以占据原有的裂纹和孔洞所在位置, 使合金顶部组织更加致密, 减少氧通过晶界和相界扩散的通道, 从而提升合金的抗氧化性能.

感谢西北工业大学代富平教授以及谭力和万梓煊等同事在实验和分析过程中提供的帮助和建议.

## 参考文献

- [1] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 464
- [2] Dou L T, Liu H S, Hou L, Xue L, Yang W M, Zhao Y C, Chang C T, Shen B L 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **358** 23
- [3] Xu S, Wang J R, Wang N R, Wang T, Han Z H, Wang Y 2021 *Mater. Today Commun.* **26** 101906
- [4] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 6044
- [5] Torrens-Serra J, Bruna P, Rodriguez-Viejo J, Roth S, Clavaguera-Mora M T 2010 *Intermetallics* **18** 773
- [6] Suzuki K, Makino A, Inoue A, Masumoto T 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6232
- [7] Shen B L, Akiba M, Inoue A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104204
- [8] Ramasamy P, Stoica M, Bera S, Calin M, Eckert J 2017 *J. Alloys Compd.* **707** 78
- [9] Sun J, Shen P F, Shang Q Z, Zhang P Y, Liu L, Li M R, Hou L, Li W H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 026101 (in Chinese) [孙吉, 沈鹏飞, 尚其忠, 张鹏雁, 刘莉, 李明瑞, 侯龙, 李维火 2023 物理学报 **72** 026101]
- [10] Guo S F, Chen K C, Xie S H, Yu P, Huang Y J, Zhang H J 2013 *J. Non Cryst. Solids* **369** 29
- [11] Tsai P H, Xiao A C, Li J B, Jang J S C, Chu J P, Huang J C 2014 *J. Alloys Compd.* **586** 94
- [12] Wang S Y, Jiang W, Hu H D, Liu P F, Wu J L, Zhang B 2017 *Prog. Nat. Sci. Mater.* **27** 503
- [13] Greer A L, Rutherford K L, Hutchings I M 2002 *Int. Mater. Rev.* **47** 87
- [14] Zhang Y N, Wang Y J, Kong L T, Li J F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157502 (in Chinese) [张雅楠, 王有骏, 孔令体, 李金富 2012 物理学报 **61** 157502]
- [15] Meng S Y, Hao Q, Lyu G J, Qiao J C 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 076101 (in Chinese) [孟绍怡, 郝奇, 吕国建, 乔吉超 2023 物理学报 **72** 076101]
- [16] Shen J, Chen Q, Sun J, Fan H, Wang G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 151907
- [17] Zhao Y B, Bai Y W, Ding Y J, Hu L N 2020 *J. Non Cryst. Solids* **537** 120020
- [18] Styles M J, Sun W W, East D R, Kimpton J A, Gibson M A, Hutchinson C R 2016 *Acta Mater.* **117** 170



- [19] Park J M, Park J S, Na J H, Kim D H 2006 *Mater. Sci. Eng.*, **A 435** 425
- [20] Pan S P, Qin J Y, Gu T K 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 033503
- [21] Liang X Y, Li Y H, Bao F, Zhu Z W, Zhang H F, Zhang W 2021 *Intermetallics* **132** 107135
- [22] Zhao L Z, Tian H C, Zhong X C, Liu Z W, Greneche J M, Ramanujan R V 2020 *J. Rare Earth* **38** 1317
- [23] Chrobak A, Nosenko V, Haneczok G, Boichyshyn L, Kotur B, Bajorek A, Zivotsky O, Hendrych A 2011 *Mater. Chem. Phys.* **130** 603
- [24] Li X M, Wang Y, Yi J, Kong L T, Li J F 2019 *J. Alloys Compd.* **790** 626
- [25] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, Chen G L, Liaw P K 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 534
- [26] Inoue A 1997 *Proc. Jpn. Acad.* **73** 19
- [27] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [28] Dong Y, Wunderlich R, Biskupek J, Cao Q P, Wang X D, Zhang D X, Jiang J Z, Fecht H J 2017 *Scripta Mater.* **137** 94
- [29] Huang X M, Chang C T, Chang Z Y, Wang X D, Cao Q P, Shen B L, Inoue A, Jiang J Z 2008 *J. Alloys Compd.* **460** 708
- [30] Ruderman M A, Kittel C 1954 *Phys. Rev.* **96** 99
- [31] Yano K 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **208** 207
- [32] Tao S, Ma T Y, Jian H, Ahmad Z, Tong H, Yan M 2010 *Mater. Sci. Eng.*, **A 528** 161
- [33] Jian H, Luo W, Tao S, Yan M 2010 *J. Alloys Compd.* **505** 315
- [34] Bitoh T, Makino A, Inoue A 2003 *Mater. Trans.* **44** 2020
- [35] Guo W M, Wu Y P, Zhang J F, Yuan W H 2016 *Surf. Coat. Technol.* **307** 392
- [36] Koster U, Jastrow L, Meuris M 2007 *Mater. Sci. Eng.*, **A 449** 165

# Influence of gadolinium content on magnetic property and oxidation mechanism of Fe-B-Nb-Gd metallic glass<sup>\*</sup>

Mi Xiao-Lei    Hu Liang    Wu Bo-Wen    Long Qiang    Wei Bing-Bo<sup>†</sup>

(School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

( Received 29 December 2023; revised manuscript received 14 February 2024 )

## Abstract

In this work, we use the rapid solidification technique to prepare five kinds of metallic glasses with different Gd content, and investigate in depth the influences of Gd content on the amorphous formation capability, thermal stability, and magnetic properties of  $(\text{Fe}_{73}\text{B}_{22}\text{Nb}_5)_{100-x}\text{Gd}_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) alloys. By comparing the microstructural morphology and solute distribution of oxidation products before adding Gd and those after adding Gd, the amorphous oxidation mechanism is analyzed systematically. With the addition of Gd, the atomic size difference of the alloys exceeds 13%, and the configuration entropy increases from 7.27 kJ/(mol·K) to 9.44 kJ/(mol·K). The glass-forming ability of the alloy is significantly improved. The increase of Gd content can increase the glass transition temperature of the alloy to 864 K, and the undercooled liquid region can reach 73 K, significantly enhancing the thermal stability of the metallic glasses. The Gd limits the local anisotropy of the alloy and reduces the density of quasi-dislocation dipole defects. This can effectively reduce the pinning sites that hinder the rotation of magnetic domain walls, thereby improving the soft magnetic property. By comparing with the metallic glasses without Gd, only 2% (atomic percentage) Gd can reduce the coercivity by 8%. Moreover, the Gd makes the metallic glasses more sensitive to temperature variation in the oxidation process, and the temperature of the maximum oxidation rate is reduced by 15 K. However, their antioxidant performance does not deteriorate. The Gd atoms are influenced by binding energy and migrate to the surface, forming Gd-rich oxides. They fill surface defects and occupy a large part of the top space, leading to the structure becoming more compact near the surface. This structure reduces the channels for oxygen atoms to diffuse through the microstructure interface, which helps to improve antioxidant capability. This work provides a new approach for designing high performance Fe-based metallic glasses.

**Keywords:** rare earth element, metallic glass, rapid solidification, oxidation mechanism

**PACS:** 71.23.Cq, 71.20.Eh, 81.05.Kf, 81.65.Mq

**DOI:** 10.7498/aps.73.20232040

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA0716301), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52088101), and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2023JCJQ30).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [bbwei@nwpu.edu.cn](mailto:bbwei@nwpu.edu.cn)

## 钆含量对Fe-B-Nb-Gd非晶合金磁学性能和氧化机制的影响规律

糜晓磊 胡亮 武博文 龙强 魏炳波

## Influence of gadolinium content on magnetic property and oxidation mechanism of Fe-B-Nb-Gd metallic glass

Mi Xiao-Lei Hu Liang Wu Bo-Wen Long Qiang Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 097102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20232040

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232040>

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

#### 液态五元Ni-Zr-Ti-Al-Cu合金快速凝固过程的高速摄影研究

Rapid solidification mechanism of liquid quinary Ni-Zr-Ti-Al-Cu alloy investigated by high-speed cinematography

物理学报. 2019, 68(19): 196401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190910>

#### 液态三元Fe-Cr-Ni合金中快速枝晶生长与溶质分布规律

Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys

物理学报. 2018, 67(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180062>

#### 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>

#### Bi/Sb原子置换位置对Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.375</sub>Sn<sub>0.625</sub>合金电子传输性能的影响

Effect of Sb/Bi atom substitution site on electronic transport properties of Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.375</sub>Sn<sub>0.625</sub> alloy

物理学报. 2022, 71(24): 248401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221364>

#### 深过冷条件下Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究

Dendrite growth and Vickers microhardness of Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> intermetallic compound under large undercooling condition

物理学报. 2018, 67(4): 046402 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172156>

#### 快凝Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>合金原子团簇的演化特性及遗传机制

Evolution characteristics and hereditary mechanisms of clusters in rapidly solidified Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> alloy

物理学报. 2020, 69(4): 046401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190970>