

# Investigation of Crystallization of Melt-Spun Fe-Pt-B Amorphous Alloy under High Magnetic Field

Tao Zhang, Xing-guo Zhang, Fei Jia, Nan-nan Wu, Wei Zhang

School of materials science and engineering, Dalian university of Technology, Dalian, China

Email: zxgwj@dlut.edu.cn

**Abstract:** The crystallization of melt-spun Fe-Pt-B amorphous alloy in steady high magnetic field (HMF) was investigated. The intensity of the applied magnetic field is 0-10 T along with the ribbons annealed at temperatures ranging from 673 K to 873 K. The direction of the performed magnetic field is perpendicular to the direction of surface of the ribbons. The thermal magnetic properties of the samples were obtained by thermal magnetic gravity analysis. The phase transformations of Fe-Pt-B amorphous alloy on heating with and without the steady HMF were studied by X-ray diffractometry. The average grain size of the samples annealed in HMF was calculated from the X-ray diffraction patterns. The HMF was thought to be effective on the refinement of nanograins which were produced by the crystallization of the amorphous ribbon.

**Keywords:** amorphous alloy; magnetic field; thermal magnetic properties; crystallization

## 强磁场下磁性 Fe-Pt-B 薄带非晶合金的晶化行为研究

张涛, 张兴国, 贾非, 吴楠楠, 张伟

<sup>1</sup>大连理工大学材料科学与工程学院, 大连, 中国, 116024

Email: zxgwj@dlut.edu.cn

**摘要:** 利用强磁场对非晶合金  $\text{Fe}_{56.25}\text{Pt}_{18.75}\text{B}_{25}$  的晶化过程进行了研究。施加磁场范围是 0-10T, 施加磁场的方向为薄带面的垂直方向, 热处理的温度范围是 673 K-873 K。利用差热分析、X 射线衍射和热磁分析的方法分析了样品的热稳定性和相组成及热磁特性。利用 X 射线衍射的数据计算得到了样品的平均晶粒尺寸。强磁场的施加有效细化了非晶合金结晶析出相。

**关键词:** 非晶合金; 磁场; 热磁分析; 结晶化

### 1 引言

随着超导磁体技术的不断发展, 10 T 或者 10 T 以上的强磁场可以较为容易的获得并被用于进行科学实验<sup>[1]</sup>。近些年来, 在强磁场中对材料进行热处理和加工的论文多有发表<sup>[2-10]</sup>。在强磁场材料学中<sup>[9]</sup>, 材料的设计和制备领域尤其受人关注。在材料的扩散控制和非扩散控制的固态相变过程中, 强磁场也其有用武之地<sup>[11]</sup>。Yang 等人发现<sup>[2]</sup>,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  基磁体在外部磁场中热处理后, 相比未经磁场处理过的样品其  $\text{Fe}_3\text{B}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  颗粒尺寸减小了 20%, 同时颗粒分布更加均匀, 并因此使样品的剩磁比提高了 30%。Zhao 等人<sup>[3]</sup>在实验中也发现了相似的研究结果。Ji 等人<sup>[5]</sup>通过研究发现磁场的存在使得样品基体中的结晶趋向更加一致

从而促进了硬软磁相之间的交换耦合效应。H.Kato<sup>[7]</sup> 发现经强磁场处理的烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力得到提高。在对处于居里温度下的纳米复相  $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Zr}_{2.7}\text{Ga}_{0.6}\text{B}_{6.2}$  合金施加 5 T 的强磁场进行热处理后, 其磁性能得到明显的提高<sup>[12]</sup>。Wu 等人<sup>[6]</sup>发现球墨铸铁在铁素体转变过程中, 珠光体中的渗碳体在强磁场的作用下溶解速度加快。在过去二十年中, 随着大量非晶合金体系<sup>[13]</sup>不断被开发出来, 非晶晶化过程中的固-固相变的研究也逐渐受到人们的关注。Wang 等人<sup>[14]</sup>已经研究了大块非晶合金  $\text{Zr}_{62}\text{Al}_8\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{17}$  在强磁场下的结晶行为。

由于面心四方 FePt 所具有的超大磁晶各向异性<sup>[15]</sup> ( $7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ), FePt 合金做为一种潜在的超高密度磁记录介质已经吸引了科研人员的很多注意力。Xiao 等<sup>[16]</sup>人对大块 Fe-Pt 磁体中相转变对提高剩磁的影响做了研究。最近, Zhang 等人<sup>[17]</sup>成功开发出了 Fe-Pt-B 非晶合

作者: 张涛 (1981-), 男, 河北邢台市, 在读博士  
通讯作者: 张兴国, 男, 49 周岁, 教授, 博士生导师  
本项目得到国家自然科学基金 (50875031) 的支持。

金系。虽然此种合金的 XRD 图谱表明其为非晶相，但是深入的研究发现有纳米级的立方 Fe (Pt) 固溶颗粒存在于非晶基体中<sup>[18]</sup>。研究<sup>[19]</sup>还发现硼的添加不仅促进了无序到有序转变过程，而且导致了不同种类的铁硼化合物的形成。在强磁场下热处理由磁控溅射法得到的 FePt 薄膜后，其有序化过程得到促进，晶粒得以细化，矫顽力也得到较高<sup>[20,21]</sup>。对处于非晶态的 Fe-Pt-B 合金的强磁场下热处理的相转变的研究文献较少，本文将在实验基础上探讨强磁场热处理对 Fe-Pt-B 非晶合金晶化过程的影响。

## 2 实验过程

实验所用的  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  合金锭是由纯度分别为 99.9%、99.99%和 99.5%的纯 Fe、Pt 和 B 在高纯氩气气氛中电弧熔炼制备而来。为保证合金中原子混合的较为均匀，合金锭需要在电弧炉中反复熔炼数次。合金锭破碎后装入底部带有出口的感应加热石英坩埚内用于甩带实验。加热熔化的合金液在气体压差作用下喷射到以 45 m/s 圆周速度旋转的铜辊表面，从而制备出所需的  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  合金薄带。薄带样品厚度约为 20  $\mu m$ 。样品在四种不同的温度下进行热处理，温度分别为 683 K, 713 K, 743 K 和 783 K；等温热处理时间为 15 min。样品由特殊夹具固定并随炉加热，加热速率约为 20 K/min。在样品所在加热炉腔内通入高纯氩气流以防止样品氧化。热处理时施加的磁场强度分别为 0 T, 5 T 和 10 T，磁场的施加方向为垂直于条带的表面。实验中采用的强磁场装置为 JMTD-10T100 型磁场发生器。利用 XRD 确定样品的非晶性和析出相，实验所用的 XRD 型号为岛津公司的 XRD-6000。利用 DSC 来分析样品的热性能，样品在氩气保护气氛下加热，加热速率为 40 K/min，所用的热分析仪器型号为 DSC822/TGA/SDTA851。通过在热分析仪器样品室外部固定磁铁的方式(TMA)进行热磁重分析来研究的热磁性能，所用加热速率为 40 K/min<sup>[22,23]</sup>。

## 3 结果与分析

图 1 是  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  甩带样品的 DSC 曲线。从 DSC 曲线中可以看到三个放热峰。第一个放热峰所在的温度用 Tx1 表示，约为 671 K。此放热峰表明在 671 K 开始有非晶相转变为  $\gamma$ -FePt 晶化相。第二个放热峰开始温度为 820 K，表明四方  $\gamma_1$ -FePt 相在此温度时开始形成。第三个放热峰峰值最大温度也最高，对应于  $Fe_2B$  相的析出。

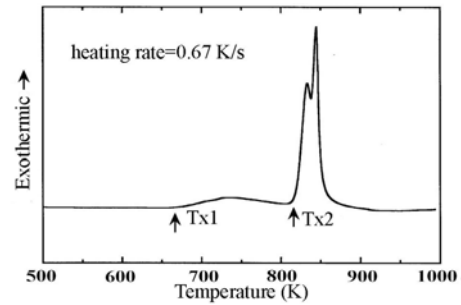


Figure.1. DSC curve of the melt-spun  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  amorphous alloy

图 1 甩带  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  非晶合金的 DSC 曲线

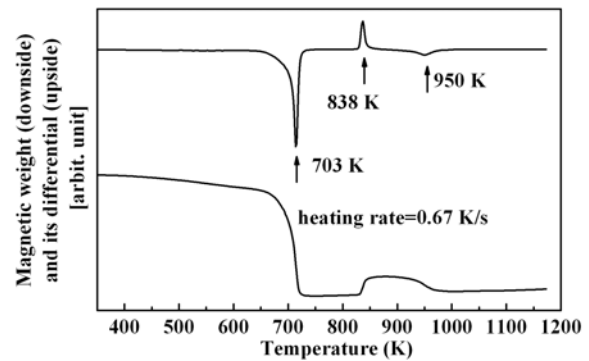


Figure.2. TMA scan of melt-spun  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  amorphous alloy.

图 2 甩带  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  非晶合金的 TMA 曲线

磁重随温度的变化趋势如图 2 所示。在热磁重分析过程中有三个磁重变化温度分别出现在 703 K, 838 K 和 950 K。第一个磁重变化表明合金在 703 K 发生了铁磁到顺磁的转变。由于  $\gamma$ -FePt 晶化相的大量析出，导致合金的相组成发生了很大变化。由于相变后合金中析出相的居里温度低于 703 K，在 703 K 相转变的合金出现了磁重突变。第二个磁重变化表明在 838 K 时  $Fe_2B$  开始从剩余非晶相中析出。第三个磁重变化说明在 950 K 时  $Fe_2B$  由铁磁性变成了顺磁性。由此可知析出的  $Fe_2B$  在  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  合金中的居里温度为 950 K，这也是第一次测定出  $Fe_{56.25}Pt_{18.75}B_{25}$  合金中  $Fe_2B$  晶化析出相的居里温度。

图 3 给出了样品在不同温度和不同磁场强度下等温热处理 15 分钟所得到的样品的 XRD 图谱。热处理温度分别为 683 K, 713 K, 743 K 和 783 K；所施加磁场分别为 0 T, 5 T 和 10 T，强磁场施加方向与样品表面垂直。文献<sup>[17]</sup>曾经指出利用 XRD 数据计算出来的颗粒尺寸与透射电镜得到数据有比较好吻合性。因为大量磁性样品的 TEM 试样制备有较大的困难，所

以本文采用 XRD 数据计算的方法来获得热处理后样品的析出相颗粒尺寸。表 1 给出了利用 XRD 数据计算得到的不同条件下制备的样品的平均颗粒尺寸（具体计算方法参考参考文献 24）。

如表 1 中所示,在 683 K 不施加磁场或者施加 5 T 的强磁场等温处理条件下,样品的颗粒尺寸基本相同。当磁场从 5 T 增加到 10 T 时,颗粒尺寸由 7 nm 增加到 10 nm,增加较为明显。所以 683 K 时,磁场强度越大,磁场对颗粒尺寸的增长影响越明显。在无磁场条件下热处理,温度为 713 K 时,颗粒尺寸为 8.8 nm,

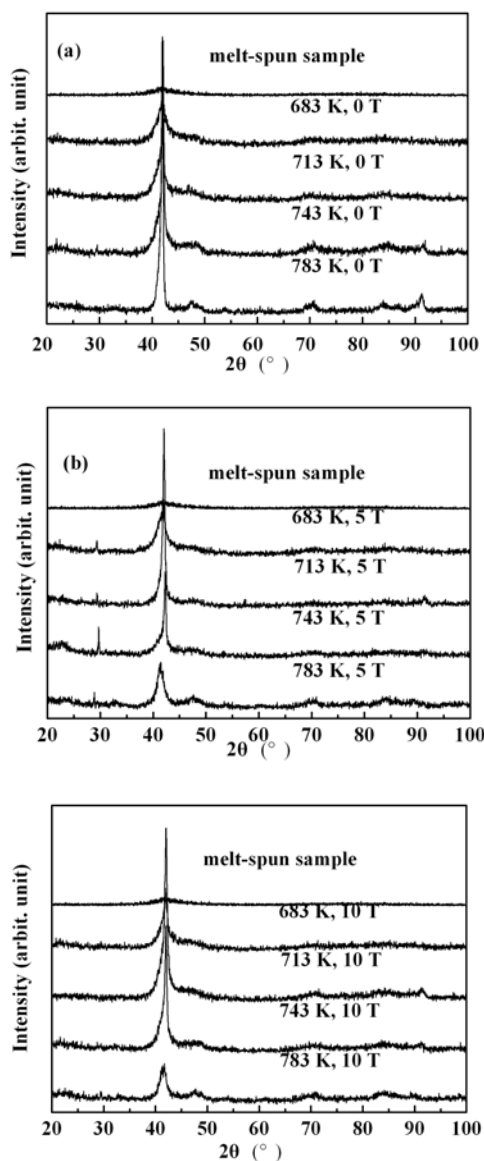


Figure.3. XRD patterns of samples annealed with different HMF at various temperatures for 15min (a, b and c)

图 3 在不同温度和不同磁场强度下进行热处理 15 分钟后的样品 XRD 曲线, 磁场方向垂直样品表面, (a, b 和 c)

Table 1 The average grain size of the samples annealed for 15 min at different temperatures with the HMF perpendicular to the sample surface (unit: nm).

表 1 HMF 方向垂直于样品表面在不同磁场和不同温度下热处理 15 min 的平均颗粒尺寸 (单位: nm)

	783 K	743 K	713 K	683 K
0 T	18.6	14.5	8.8	6.8
5 T	8	14.4	15	7
10 T	8.5	11.6	11.7	10

温度为 683 K 时,颗粒尺寸为 6.8 nm。很显然,热处理温度的提高并没有明显影响样品的颗粒尺寸。当样品在施加 5 T 强磁场的条件下进行热处理且温度为 713 K 时,颗粒尺寸为 15 nm,而在温度为 743 K 未施加强磁场热处理的条件下,得到的样品颗粒尺寸为 14.5 nm,两种情况下得到的颗粒尺寸几乎相同。显然,在 713 K 时,5 T 磁场的施加促进了样品析出相颗粒的长大,其颗粒尺寸是温度为 713 K 时未施加强磁场热处理样品颗粒尺寸的 2 倍。在 713 K 时,当施加的磁场强度进一步提高到 10 T 时,所得样品的颗粒尺寸稍低于施加的磁场强度为 5 T 时的颗粒尺寸。在 713 K 时,样品在更 10 T 磁场的强磁场作用下,析出相形核率大大提高,最终导致了更加细化的晶粒出现。由上面的分析可知,更强的 10 T 磁场不仅有利于晶化相的长大,更有利于析出相形核率的提高,对析出相的形核率提高尤为明显。

热处理温度为 743 K 时,5 T 强磁场的作用下样品的颗粒尺寸与未施加磁场几乎相同,但当磁场进一步施加到 10 T 时,样品的颗粒尺寸相比未施加或者较弱的 5 T 磁场才有所降低。这表明样品在此温度下的施加强 5 T 强磁场等温处理对析出相的影响不明显,施加强磁场增大到 10 T 时析出相颗粒才有所减小,由 14 nm 左右减小到 11.6 nm。

未施加磁场时,随着等温热处理温度由 683 K 到 743 K 的变化,样品颗粒尺寸也随之由 6.8 nm 增大到 14.5 nm。在施加 10 T 的强磁场时,等温热处理温度在 683 K 到 743 K 之间变化时,颗粒尺寸在 10-12 nm 之间变化,且幅度很小。这表明合金在 683 K 到 743 K 这一较低温度段进行相转变时,10 T 强磁场的施加对合金析出相晶粒尺寸增长有着决定性作用的。

在未施加强磁场的条件下,在 783 K 等温热处理 15 min 后样品的颗粒尺寸为 18.6 nm;施加强磁场后样品的颗粒尺寸骤降到 8 nm 左右。这表明磁性相  $\text{Fe}_2\text{B}$



的析出受强磁场的影响非常明显。

假设析出相形核为球形，在强磁场存在时，其临界形核自由能表示为如下方程式<sup>[14]</sup>：

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\left[\Delta G_v + \frac{1}{2}H^2(\mu_2 - \mu_1)\right]^2}$$

$\Delta G_v$  单位体积自由能， $\sigma$  是晶核与基体之间的单位面积界面能， $H$  是施加的强磁场。相变发生时，新相从母相中析出，样品的磁导率由  $\mu_1$  变为  $\mu_2$ 。磁导率为  $\mu_2$  的铁磁性相  $\text{Fe}_2\text{B}$  从磁导率为  $\mu_1$  的顺磁性相中析出时，由于  $\mu_2 \gg \mu_1$ ，导致施加强磁场热处理时  $\Delta G_v$  明显降低。由于临界形核自由能的降低，析出相的临界形核半径也随着减小。所以强磁场提高了此种合金的形核率和形核速度。大量细小  $\text{Fe}_2\text{B}$  相的形成导致了合金的平均颗粒尺寸明显降低。

## 4 结论

非  $\text{Fe}_{56.25}\text{Pt}_{18.75}\text{B}_{25}$  样品在较低温度段(683 K 到 743 K) 的铁磁性到顺磁性的相变过程中，相比温度参数改变来说，10 T 强磁场的施加更能影响相变过程析出相的尺寸。实验还确定了非晶合金  $\text{Fe}_{56.25}\text{Pt}_{18.75}\text{B}_{25}$  的析出相  $\text{Fe}_2\text{B}$  在合金中的居里温度。强磁场显著的影响了合金中铁磁性相  $\text{Fe}_2\text{B}$  析出的形核率和形核速度。

## References (参考文献)

- [1] [Http://nap.edu/catalog/11211.html](http://nap.edu/catalog/11211.html). "Opportunities in HMF science".
- [2] Choong Jin Yang, E.B. Park. Mössbauer study on Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B composite magnet treated by an external magnetic field[J]. *J. Magn. Magn. Mater.* 168 (1997) 278-284.
- [3] T.M. Zhao, Y.Y. Hao, X.R. Yang and Z.Q. Hu. Influence of the annealing procedures on magnetic properties of  $\alpha$ -Fe/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanocrystalline alloys[J]. *J. Appl. Phys.* 85 (1) (1999) 518-521.
- [4] H. Chiriac, M. Marinescu, K.H.J. Bushow. Influence of the annealing procedures on magnetic properties of  $\alpha$ -Fe/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanocrystalline alloys[J]. *J. Magn. Magn. Mater.* 202 (1999) 22-26.
- [5] Q.G. Ji, B.X. Gu, S.L. Thang, Y.W. Du. Effect of magnetic heat-treatment on magnetic properties and microstructure of Nd<sub>10</sub>Fe<sub>84-x</sub>B<sub>6</sub>In<sub>x</sub>(x=0,1) nanocomposite[J]. *J. Magn. Magn. Mater.* 257 (2003) 146-150.
- [6] C.Y. Wu, T.J. Li, B. Wen, J.Z. Jin. Ferrite transformation in spheroidal graphite cast iron under a high magnetic field[J]. *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1129-1130.
- [7] H. Kato, T. Miyazaki and M. Sagawa. Coercivity enhancements by high-magnetic-field annealing in sintered Nd-Fe-B magnets[J]. *Appl. Phys. Lett.* 84(2004), 4230.
- [8] B.Z. Cui, K. Han, D.S. Li, H. Garmestani, J.P. Liu. Magnetic-field-induced crystallographic texture enhancement in cold-deformed FePt nanostructured magnets[J]. *J. Appl. Phys.* 100(2006), 013902.
- [9] M. Usui, K. Iwai and S. Asai. Crystal Alignment of Sn-Pb Alloy by Controlled Imposition of a Static Magnetic Field and an Alternating Electric Current during Solidification[J]. *ISIJ Int.* 46 (2006) 859.
- [10] X. Li, Y. Fautrelle, Z. Ren. Influence of a high magnetic field on columnar dendrite growth during directional solidification[J]. *Acta Mater.* 55(2007) 5333-5347.
- [11] T. Kakeshita, J.H. Kim, T. Fukuda. Microstructure and transformation temperature in alloys with a large magnetocrystalline anisotropy under external fields[J]. *Mater. Sci. Eng: A* 481-482 (2008) 40-48.
- [12] S. Zhang, H. Xu and X. Tan. Effect of pulsed magnetic field treatment on the magnetic properties for nanocomposite Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe alloys[J]. *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 41-44.
- [13] A. Inoue, X.M. Wang, W. Zhang. Developments and applications of bulk metallic glasses[J]. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (2008) 1-9.
- [14] X.D. Wang, M. Qi, S. Yi. Crystallization behavior of bulk amorphous alloy Zr<sub>62</sub>Al<sub>8</sub>Ni<sub>13</sub>Cu<sub>17</sub> under high magnetic field[J]. *Scripta Mater.* 51 (2004) 1047-1050.
- [15] T. Shima, K. Takanashi, and Y.K. Takahashi. Coercivity exceeding kOe 100 in epitaxially grown FePt sputtered films[J]. *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), 2571-2573.
- [16] Q.I. Xiao, P.D. Thang, and E. Bruck. Effect of phase transformation on remanence enhancement in bulk Fe-Pt magnets[J]. *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3672-3674.
- [17] W. Zhang, P. Sharma, K. Shin, D.V. Louzguine, A. Inoue. New type of  $\gamma$ 1-FePt/Fe<sub>2</sub>B exchange-coupled spring magnet obtained from Fe<sub>56.25</sub>Pt<sub>18.75</sub>B<sub>25</sub> amorphous alloy[J]. *Scripta Mater.* 54 (2006) 431-435.
- [18] D.V. Louzguine-luzgin, W. Zhang, A. Inoue. Nanoscale precipitates and phase transformations in a rapidly-solidified Fe-Pt-B amorphous alloy[J]. *J. Alloys Compd.* 402 (2005) 78-83.
- [19] C.W. Chang, H.W. Chang, C.H. Chiu, W.C. Chang. Effect of boron on the magnetic properties and exchange-coupling effect of FePtB-type nanocomposite ribbons[J]. *J. Appl. Phys.* 97(2005), 10N117
- [20] H.Y. Wang, X.K. Ma, Y.J. He. Enhancement in ordering of FePt films by magnetic field annealing[J]. *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2304-2306.
- [21] H.Y. Wang, W.H. Mao, W.B. Sun, Y.J. He. High coercivity and small grains of FePt films annealed in high magnetic fields[J]. *J. Phys. D:Appl. Phys.* 39 (2006) 1749-1753.
- [22] W.C. Chang, D.Y. Chiou, S.H. Wu. High performance  $\alpha$ -Fe/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type nanocomposites[J]. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 121-123.
- [23] J.S. Blazquez, C.F. Conde, A. Conde. Thermomagnetic detection of recrystallization in FeCoNbBc nanocrystalline alloys[J]. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2898-2900.
- [24] D.V. Louzguine, A. Inoue. Devitrification of Ni-based glassy alloys containing noble metals in relation with the supercooled liquid region[J]. *J. Non-Cryst Solids.* 337(2004):161-165.