

# FeCoNbSiBCu 大块非晶合金的热稳定性与晶化过程研究

Thermal Stability and Crystallization Process of  
FeCoNbSiBCu Bulk Metallic Glasses

贾元智<sup>1, 2</sup>, 魏尊杰<sup>1</sup>, 马明臻<sup>2</sup>, 曾松岩<sup>1</sup>, 王文魁<sup>2</sup>

(1 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

2 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

JIA Yuan-zhi<sup>1, 2</sup>, WEI Zun-jie<sup>1</sup>,

MA Ming-zhen<sup>2</sup>, ZENG Song-yan<sup>1</sup>, WANG Wen-kui<sup>2</sup>

(1 School of Material Science and Technology, Harbin Institute of

Technology, Harbin 150001, China; 2 State Key Laboratory of Metastable

Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

**摘要:** 用差示扫描量热分析和原位高温 X 射线衍射研究了  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 0.5, 0.6, 0.7$ ) 大块非晶合金的热稳定性及其晶化过程。结果表明, 微量 Cu 显著改变了  $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$  大块非晶合金的晶化过程, 无铜合金表现出单一尖锐晶化峰, 而含铜量原子分数为 0.5%, 0.6% 和 0.7% 的晶化过程分为四个阶段, Cu 的加入提高了非晶合金纳米析出相的热稳定性。原位 X 射线衍射研究表明, FeCoNbSiBCu 大块非晶合金初始晶化相为 bcc-FeCo 并于 930K 转变为 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 相。Cu 添加后 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 的晶化表观激活能由 460.41kJ/mol 升高至 545.69kJ/mol。用谢乐公式计算样品在 840K 保温 17.5min 的平均晶粒尺寸为 22.3nm。

**关键词:** 大块非晶; 热稳定性; 晶化; 晶粒尺寸

中图分类号: TG132.271 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0033-03

**Abstract:** Thermal stability and crystallization process of  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 0.5, 0.6, 0.7$ ) Bulk Metallic Glasses (BMGs) were studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and *in situ* high temperature X Ray Diffraction (XRD). The minor addition of Cu significantly changes the crystallization process of the  $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$  BMG. The Cu free alloy shows single sharp exothermic peak during crystallization, whereas the Cu containing alloys exhibit four broad crystallization peaks. *In situ* high temperature X ray diffraction study shows that the bcc-FeCo precipitated from the amorphous precursor and transformed to bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> at 930 K in the Cu containing alloys. The apparent crystallization active energy of bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> is increased from 460.41kJ/mol to 545.69kJ/mol after Cu addition. The average grain size of the sample annealed at 840K for 17.5 minutes is 22.3nm calculated by Scherrer method.

**Key words:** bulk metallic glass; thermal stability; crystallization; grain size

铁、钴、镍等元素由于具有天然的铁磁性和丰富的资源而作为主要的磁性材料得到了广泛的应用。其中, 铁基非晶合金以其良好的成分均匀性、较低的磁晶各向异性及较高的电阻特性, 已成为一种比较理想的软磁材料。作为变压器铁心, 铁基非晶合金具有较低的磁滞损耗及涡流损耗。自 20 世纪 80 年代末以来, 人们发现, 铁基非晶材料通过退火可以获得纳米晶结构的材料, 因其具有超细化的显微组织而显示了极佳的软磁性能<sup>[1-4]</sup>。该类材料作为变压器磁芯材料及其

他软磁功能材料获得了广泛的应用。由于这类非晶合金的制备需要很高的临界冷却速率, 早期的非晶及纳米晶材料多为细丝和薄带, 使其应用受到了限制。近年来, Shen<sup>[5, 6]</sup> 等人通过将大块非晶在略高于第一晶化峰温度附近进行退火, 制备了块体的 Fe-Co-Nb-Si-B-Cu 纳米晶材料, 其饱和磁感应强度可达 1.35T, 矫顽力为 5A/m。由于非晶及纳米晶材料在热力学上处于亚稳态, 较高的温度往往会诱发其结构转变。因此, 其热稳定性对材料的应用起到至关重要的作用。此

外, 纳米晶材料可以通过非晶材料部分晶化而获得, 在非晶晶化过程中, 纳米析出相的稳定性对于能否获得理想的纳米材料具有重要的作用, 因此, 研究非晶态合金的退火晶化过程对获得理想的纳米磁性材料具有重要意义。本工作以  $\text{Fe-Co-Nb-Si-B-Cu}$  体系大块非晶合金为对象, 研究其在连续加热条件下的热稳定性和晶化行为。

## 1 实验方法

实验用纯度为 99 % (质量分数, 下同) 的工业硼铁 (主要杂质为 C, Al, S, P 及其氧化物) 及纯度分别为 99.9 % 至 99.99 % 的铁、钴、铌、硅、铜为原料。先用石墨坩锅在中频感应电炉中熔炼硼铁, 待硼铁熔炼均匀并通过化学分析测定硼铁中铁和硼的相对含量后, 按  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 0.5, 0.6, 0.7$ ) 的成分配制合金进行熔炼。在电弧炉中用氩气保护, 纯钛除氧熔炼预合金。预合金反复熔炼四次以上使其成分均匀, 然后通过真空吸铸装置将其吸入到型腔直径为 2~3 mm 的铜模具中, 制备出成分为  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 0.5, 0.6, 0.7$ ) (原子分数, 下同) 的大块非晶合金棒。用 Netzsch model-404 差示扫描量热分析仪 (DSC) 通过连续加热研究合金的热稳定性和晶化行为, 加热速率为 5, 10, 20, 40 K/min。样品重量约 15mg, 测试时预抽真空并用高纯氩气作为保护气氛。在  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 0.6$ ) 非晶合金棒的轴心部位, 用电火花线切割切下一个厚度为 1mm 的矩形薄片, 并用金相砂纸磨平。用 D/MAX-RB (日本理学) X 射线衍射仪所附带的高温附件装置, 在 300~1150 K 的温度范围内, 进行高温原位 X 射线衍射分析了合金的晶化行为。

## 2 实验结果与讨论

图 1 为四种不同成分 (原子分数, 下同) 的非晶合金在加热条件下的 DSC 曲线。由图 1 可见, 添加 Cu 后几种大块非晶合金的第一峰晶化温度  $T_{x1}$  都不含 Cu 的  $T_x$  略低, 表明 Cu 的加入导致非晶合金的热稳定性略有降低。另一方面, 不含 Cu 的非晶合金的曲线仅有一个明显的放热峰, 含 Cu 0.5%~0.7% 的三种非晶合金 DSC 曲线都有四个较小规模的放热峰, 并且第一晶化峰明显宽化, 合金的晶化过程明显延长。

当非晶合金加热至高于晶化温度时, 晶化相开始析出并随着温度的继续升高和保温时间的延长而长大。为了获得超细化的纳米材料, 晶化相的形核率和

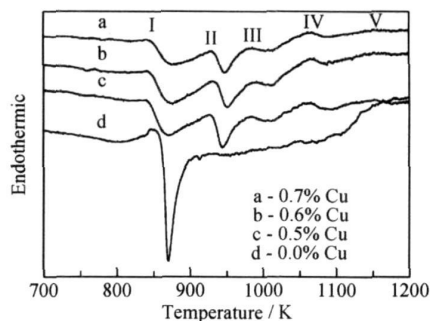


图 1 四种不同非晶合金在 20K/min 加热速率下的 DSC 曲线

Fig 1 DSC curves of the different amorphous alloys under the heating rate of 20K/min

长大速度必须满足一定的要求。为了避免晶化相生长过于粗大, 非晶晶化的退火温度往往选取为略高于晶化温度, 并要选择适当的保温时间。因此, 研究合金主要初始晶化相的热稳定性是十分重要的。图 2 所示为  $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$  大块非晶合金的晶化峰 (bcc- $\text{Co}_7\text{Fe}_3$ ) 及  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{99.4}\text{Cu}_{0.6}$  大块合金的两个主要晶化峰 (bcc- $\text{FeCo}$  和 bcc- $\text{Co}_7\text{Fe}_3$ ) 析出体积分数与温度之间的关系。由图可见, 含 Cu 的非晶合金第一晶化相具有相对较长的晶化时间, 而且 Cu 加入后两种合金的相同晶化相 (bcc- $\text{Co}_7\text{Fe}_3$ ) 的析出温度明显升高。这说明添加 Cu 之后合金的纳米析出相的热稳定性得到改善。

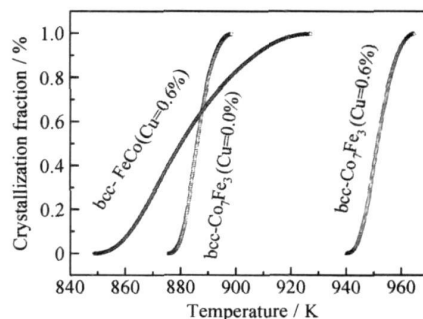


图 2  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 0.6$ ) 非晶合金先析出析出体积分数与温度的关系

Fig 2 Crystallization fraction of the primary endothermic peaks of the  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2})_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 0.6$ ) BMGs

图 3a 所示为  $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}\text{B}_{19.2}$  大块非晶合金于 923K 退火的 XRD 衍射结果, 其晶化产物主要为 bcc- $\text{Co}_7\text{Fe}_3$ 。图 3b 所示为含 0.6% Cu 的非晶合金的原位高温 XRD 衍射图谱。由图可见, 样品在室温时 (300K) XRD 图谱为典型的非晶态合金曲线, 没有晶化相衍射峰。继续升温至 840 K 时, XRD 曲线可见较

明显的 bcc-FeCo 相衍射峰的出现。当温度升高至 930K, 发生由 bcc-FeCo 相向 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 相的转变。从 930K(图 1 中第 II 晶化峰的起始温度) 至 980K(图 1 中第 III 晶化峰起始温度) 之间, XRD 曲线所显示的相变过程主要是 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 相的析出及长大过程, 无其它晶态相的析出。以上原位高温 XRD 研究表明, 晶化的早期阶段非晶中析出 bcc-FeCo, 温度继续升高, bcc-FeCo 转化为 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>。而当温度达到 980K 以上, XRD 曲线显示有新的稳定相 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 析出。

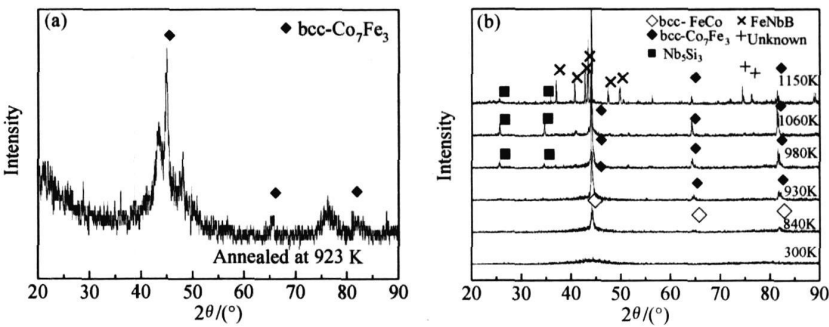


图 3 (Fe<sub>36</sub>Co<sub>36</sub>Nb<sub>4</sub>Si<sub>48</sub>B<sub>19.2</sub>)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0, 0.6) 大块非晶合金晶化相 XRD 分析 (a) x=0; (b) x=0.6  
Fig. 3 XRD pattern of (Fe<sub>36</sub>Co<sub>36</sub>Nb<sub>4</sub>Si<sub>48</sub>B<sub>19.2</sub>)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0, 0.6) BMGs after anneal (a) x=0; (b) x=0.6

为了进一步研究 Cu 加入对非晶晶化行为的影响, 用 Kissinger 方法<sup>[7]</sup> 计算了 Cu 加入前后 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 的表观激活能, 图 4 为 Cu 加入前后合金主要晶化峰峰值温度与加热速率的关系及 Kissinger 拟合曲线。经拟合得到, Cu 添加后 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 的表观激活能由 460.41kJ/mol 升高至 545.69kJ/mol。

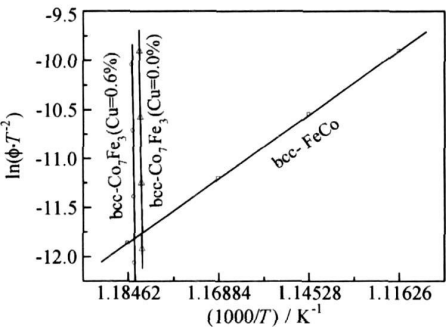


图 4 晶化峰值温度与加热速率关系及 Kissinger 拟合  
Fig. 4 Dependence of peak temperatures on heating rate and the Kissinger plots

析出相的平均晶粒尺寸可以用谢乐公式进行计算<sup>[8]</sup>。

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

式中: D 为晶粒尺寸(nm); K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89; β 为积分半高宽度; λ 为 X 射线波长; θ 为衍射

角。在后续的升温过程中主要是 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的长大过程。温度升高至 1150 K 时, 非晶态合金样品完全晶化, 晶化产物主要是 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 相和 FeNbB 相。为获得理想的非晶纳米晶复合材料需要严格控制退火温度范围和保温时间以避免晶化析出相的长大。本研究中, 不含 Cu 的非晶合金第一晶化析出和长大比较快, 而添加了 Cu 的非晶合金的纳米析出相相对来说更加稳定, 有利于从块体的非晶合金中获得理想的纳米材料。

角。根据退火温度为 840K 得到的 XRD 曲线计算得到的平均晶粒尺寸为 22.3nm, 930K 温度下 XRD 曲线计算得到的晶粒尺寸为 40.2nm。即在 20K/min 的加热速率下将样品从室温加热到 840K 并保温 17.5min 得到的晶粒尺寸是 22.3nm。可见, 通过严格控制非晶的退火的温度和保温时间可以避免晶化相的过度长大而获得理想的块体纳米材料。

3 结论

- (1) Fe<sub>36</sub>Co<sub>36</sub>Nb<sub>4</sub>Si<sub>48</sub>B<sub>19.2</sub> 大块非晶合金在 20 K/min 的加热速率下于 855.4 K 晶化, 析出 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 相。(Fe<sub>36</sub>Co<sub>36</sub>Nb<sub>4</sub>Si<sub>48</sub>B<sub>19.2</sub>)<sub>99.4</sub>Cu<sub>0.6</sub> 在 20 K/min 的加热速率下于 847.3 K 晶化, 首先析出 bcc-FeCo 并于 930 K 转变为 bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>。
  - (2) 微量 Cu 加入后, Fe<sub>36</sub>Co<sub>36</sub>Nb<sub>4</sub>Si<sub>48</sub>B<sub>19.2</sub> 大块非晶合金的晶化过程由一步晶化转变为多步晶化, 每一晶化峰的晶化时间都明显延长, bcc-Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> 的析出温度由 855.4K 升高至 930K, 其表观激活能由 460.41 kJ/mol 升高至 545.69kJ/mol。
  - (3) (Fe<sub>36</sub>Co<sub>36</sub>Nb<sub>4</sub>Si<sub>48</sub>B<sub>19.2</sub>)<sub>99.4</sub>Cu<sub>0.6</sub> 大块非晶合金以 20K/min 的加热速率将样品从室温加热到 840K
- (下转第 80 页)

- [12] O' BRIEN T K, PARIS ISABE L L. Exploratory investigation of failure mechanisms in transition regions between solid laminates and X-cor truss sandwich [J]. *Composite Structures*, 2002, 57: 189–204.
- [13] 田旭, 肖军, 李勇. X-cor 夹层结构试制与性能研究 [J]. *飞机设计*, 2004, (3): 22–25.
- [14] 杜龙. X-cor 夹层复合材料力学性能研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- [15] 杜龙, 矫桂琼, 黄涛. X 状 Z 向碳 pin 增强泡沫夹层结构剪切刚度预报 [J]. *固体力学学报*, 2007, 28(4): 370–374.
- [16] 杜龙, 矫桂琼, 黄涛, 等. X 状 Z-pin 增强泡沫夹层结构的剪切性能 [J]. *复合材料学报*, 2007, 24(6): 140–146.
- [17] VAIDYA U K, MAHFUZ H, JEELAN S. Damage tolerance of resin transfer molded composite sandwich constructions, AFRL-VA-WP-TR-1999-3053 [R]. USA, Ohio: Tuskegee University Center for Advanced Materials, 1999.
- [18] VAIDYA U K, KAMATH M V, HOSUR M V, et al. Low-velocity impact response of cross-ply laminated sandwich composites with hollow and foam-filled Z-pin reinforced core [J]. *Journal of Composites Technology and Research*, 1999, 21(2): 84–97.
- [19] VAIDYA U K, KAMATH M V, HOSUR M V, et al. Low velocity and compression-after-impact response of pin-reinforced sandwich composites [R]. The ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Tennessee, Nashville: ASME, 1999.
- [20] VAIDYA U K, PALAZOTTO A, GUMMADI L N B. Low velocity impact response and nondestructive evaluation of sandwich composite structures [R]. International Mechanical Engineering Congress and Exposition, ASME Winter Annual Meeting, Dallas: ASME, 1997.
- [21] PALAZOTTO A N, HERUP E J, HARRINGTON T. An experimental investigation of sandwich panel under low velocity impact [R]. In: ASCE 11<sup>th</sup> Engineering Mechanics Conference, Florida: ASCE, 1996.
- [22] PALAZOTTO A N, GUMMADI L N B, VAIDYA U K, et al. Low velocity impact damage characteristic of Z-fiber reinforced sandwich panels—an experimental study [R]. In: 38<sup>th</sup> AIAA/ASME/ASCE/AHS SDM Conference, Kissimmee: AIAA, 1997.
- [23] PALAZOTTO A N, GUMMADI L N B, VAIDYA U K, et al. Low velocity impact damage characteristic of Z-fiber reinforced sandwich panels—an experimental study [J]. *Composite Structures*, 1999, 43: 275–288.
- [24] VAIDYA U K, PALAZOTTO A N, GUMMADI L N B. Low velocity impact and compression after-impact response of Z-pin reinforced core sandwich composites [J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2000, 122(10): 434–442.
- [25] VAIDYA U K, KUNAR P, HOSUR M V, et al. Low velocity and high strain rate impact of pin reinforced foam core sandwich composite [R]. In: Proceedings of the Eighth Japan-US Conference on Composite Materials, Baltimore: Technomic Publication, 1998.

基金项目: 国防科研计划资助项目 (JPPT-1446)

收稿日期: 2007-05-24; 修订日期: 2008-03-13

作者简介: 党旭丹 (1979—), 女, 博士研究生, 主要从事 X-cor 夹层结构制备及性能分析, 联系地址: 南京航空航天大学 (御道街) 316 信箱 (210016)。E-mail: dangxudan@nuaa.edu.cn

(上接第 35 页)

并保温 17.5 min 得到的 bcc-FeCo 相的晶粒尺寸为 22.3 nm。

### 参考文献

- [1] MCHENRY M E, WILLARD M A, LAUGHLIN D E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets [J]. *Prog of Mater Sci*, 1999, 44: 291–433.
- [2] YOSHIZAWA Y, OGUMA S, YAMAUCHI K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure [J]. *J Appl Phys*, 1988, 64(10): 6044–6046.
- [3] KOJIMA A, HORIKIRI H, KAMAMURA Y, et al. Production of nanocrystalline bcc Fe-Nb-B bulk alloys by warm extrusion and their magnetic properties [J]. *Mat Sci Eng A*, 1994, 179/180: 511–515.
- [4] WILLARD M A, LAUGHLIN D E, MCHENRY M E, et al. Structure and magnetic properties of  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  nanocrystalline alloys [J]. *J Appl Phys*, 1998, 84(12): 6773–

6777.

- [5] SHEN B L, INOUE A. Soft magnetic properties of bulk nanocrystalline Fe-Co-B-Si-Nb-Cu alloy with high saturated magnetization of 1.35T [J]. *J Mater Res*, 2004, 19(9): 2549–2552.
- [6] INOUE A, SHEN B L. Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co-B-Si-Nb-Cu alloys in ribbon and bulk forms [J]. *J Mater Res*, 2003, 18(12): 2799–2806.
- [7] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702–1706.
- [8] 范雄. X 射线金属学 [M]. 天津: 机械工业出版社, 1980.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 SKPBRC (2006CB605201)

收稿日期: 2007-05-30; 修订日期: 2007-11-22

作者简介: 贾元智 (1974—), 男, 博士研究生, 现从事大块非晶的制备及物性研究, 联系地址: 河北省秦皇岛市燕山大学西校区材料学院 (066004)。E-mail: yzh.jia@hit.edu.cn