

# Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> 非晶合金的激波纳米晶化速率 和晶化度的对比研究\*

周效锋<sup>1)</sup> 陶淑芬<sup>1)</sup>

(曲靖师范学院物理系,曲靖 655000)

刘佐权<sup>2)</sup> 阚家德<sup>2)</sup> 李德修<sup>2)</sup>

(云南大学物理系,昆明 650092)

(2001 年 2 月 12 日收到 2001 年 8 月 19 日收到修改稿)

对 Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> 等非晶合金进行了退火和激波诱导两种方式的晶化实验以及 XRD 和 DSC 分析.着重对合金的晶化速率和晶化度等特性展开了研究和讨论.进一步证实了激波纳米晶化是一种包含着新机理的寓意丰富的晶化现象.也再次验证了作者曾经提出过的“激波流化相变”模型的合理性.

关键词:非晶合金,激波,纳米晶化

PACC:6250,6140,6470,6170

## 1 引 言

我们曾经分别报道过 Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> 和 (Fe<sub>0.99</sub>Mo<sub>0.01</sub>)<sub>8</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> 及 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> 非晶合金在激波晶化中的一些基本情况<sup>[1-4]</sup>.在此基础上,我们进一步地做了一些对比实验.除常规的 XRD 分析外,还系统地做了差示扫描量热分析(DSC)和透射电镜分析(TEM).发现非晶在激波作用下所显示出的晶化特性,与常规退火情形有很大的不同.这些特性是固态下的扩散理论难以解释的.综合这些特性并通过对这些特性的分析,我们更加确信激波晶化是包含着新机理的一种新晶化方式.这一领域中尚有许多东西有待我们去挖掘、去探索.

本文着重就合金的激波纳米晶化速率和晶化度两个方面进行对比性研究.

## 2 实验及检测分析结果

我们对非晶合金 Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> 等样品材料进行了退火晶化和激波晶化以及激波处理后再退火等对比实验.对样品在上述各种处理前后的情况进行了 XRD 分析(XRD 分析是在日 Rigaku 公司产的 D/Max-III B 自动 X 射线衍射仪上进行的,Cu 靶,λ = 0.15406nm,管压 35kV,管流 25mA,石墨单色器).

其图谱如图 1 所示,图谱显示了所有经过处理的样品都已全部或部分晶化.实验条件及对应分析数据如表 1 所示.

对样品的差示扫描量热实验(DSC)分析是在美国流体科学仪器公司生产的 STA-1500 同步热分析仪上进行的(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚,Ar 气保护,加热速率为 20°C/min).其曲线如图 2 所示,对应分析数据如表 2 所示.

## 3 讨 论

### 3.1 关于激波晶化速率的对比

由图 2 及表 2 可以看到:连续加热下的退火晶化所需时间在几分钟范围.如果等温退火则晶化所需时间更长.根据 Koster 等人的研究<sup>[5]</sup>,FeCuNbBSi 非晶在一定温度退火时,晶粒尺寸  $r$  和时间  $t$  关系满足扩散理论中的抛物线规律.即

$$r = \alpha (Dt)^{1/2}$$

其中  $D$  为扩散系数,可表为  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ , $Q$  为扩散激活能, $k$  为波尔兹曼常数.

在 490°C 时,他们得到的  $D = 9.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .单个晶粒长大到 10nm 时,需几分钟,与表 2 中的数据一致.可见固态下扩散性相变理论与退火晶化实验是相吻合的.然而,激波晶化的速率则是相当快的.

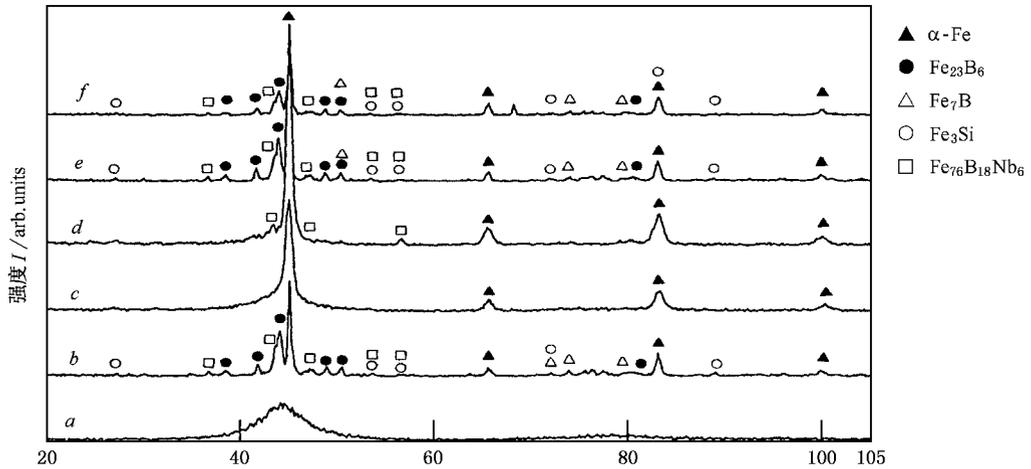


图1 样品的XRD图谱

曲线 *a* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  非晶原始样品; *b* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  经激波处理的样品; *c* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  非晶  $500^\circ\text{C}$  退火(0.5h); *d* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  非晶  $500^\circ\text{C}$  退火(8.5h); *e* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  激波 +  $500^\circ\text{C}$  退火(1h); *f* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  激波 +  $500^\circ\text{C}$  退火(8.5h)

表1 XRD 主要检测结果

样品	主要晶化相	$\alpha\text{-Fe}$ 主相					
		<i>hkl</i>	峰位 ( $^\circ$ )	峰高 /a. u	半高宽 ( $^\circ$ )	晶粒度 /nm	晶格常数 /nm
$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ (退火处理 $500^\circ\text{C}$ , 30min)	$\alpha\text{-Fe}$	110	44.852	178	0.759	8.5	0.2835
		211	83.119	129	0.831		
		220	100.120	43	1.005		
$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ (激波处理)	$\alpha\text{-Fe}$ , $\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ , $\text{Fe}_{76}\text{B}_{18}\text{Nb}_6$ , $\text{Fe}_7\text{B}$	110	44.894	180	0.232	34.5	0.2848
		200	65.422	41	0.366		
		211	82.905	139	0.415		
$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ (激波 + 退火处理 $550^\circ\text{C}$ 8.5h)	$\alpha\text{-Fe}$ , $\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ , $\text{Fe}_{76}\text{B}_{18}\text{Nb}_6$ , $\text{Fe}_7\text{B}$	110	44.981	223	0.228	60.2	0.2847
		200	65.490	56	0.325		
		211	82.981	174	0.329		

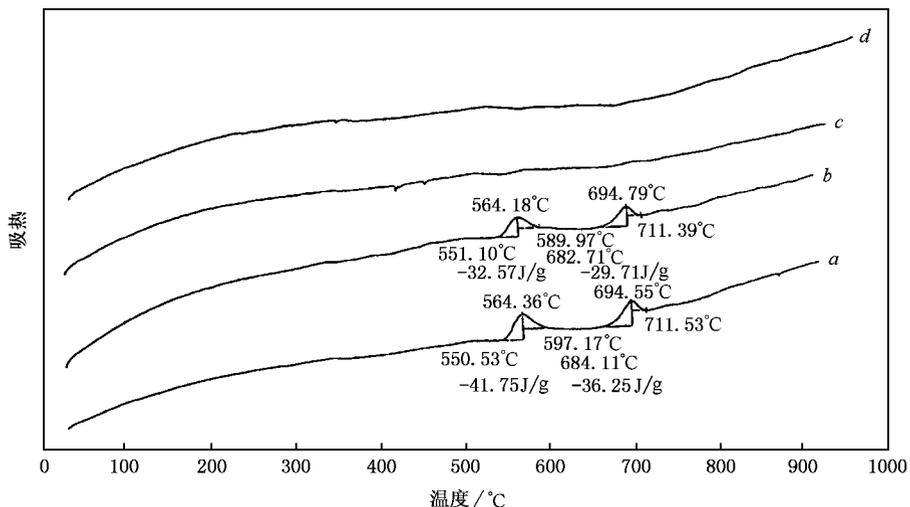


图2 DSC 曲线

曲线 *a* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  原始非晶样品; *b* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  非晶退火( $500^\circ\text{C}$ , 50min)处理样品; *c* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  激波处理样品; *d* 为  $\text{FeCuNbBSi}$  激波 + 退火( $500^\circ\text{C}$ , 1h)处理样品

表 2 DSC 结果

样品	峰数	第一晶化峰				第二晶化峰				放热比 $\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$	晶化时间 /min
		$T_{s1}$ /°C	$T_{m1}$ /°C	$T_{f1}$ /°C	$\Delta Q_1$ (J/g)	$T_{s2}$ /°C	$T_{m2}$ /°C	$T_{f2}$ /°C	$\Delta Q_2$ (J/g)		
a	2	550.53	564.36	597.17	-41.75	684.11	694.55	711.53	-36.25	0.868	8.1
b	2	551.10	561.48	589.97	-32.57	682.71	694.79	711.39	-29.38	0.902	8.0
c	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

注： $T_s$ 、 $T_f$ 、 $T_m$  和  $\Delta Q$  分别对应于晶化峰的初、终、最大值和晶化放热量。

在我们的实验条件下,激波在非晶样品中的速率  $U_s$  可做如下估计<sup>[6]</sup>:

$$U_s = C_0 + S_1 U_p, \quad (1)$$

$C_0$  是样品材料的声速,近似取纯 Fe 值为  $3.5\text{mm}/\mu\text{s}$ ,  $U_p$  为样品中的粒子速度,在我们的弱激波条件下,它比  $C_0$  要小约 2 个数量级; $S_1$  为材料常数  $\approx 1.9$ . 故(1)式中的第二项可以忽略.

样品厚约  $30\mu\text{m}$ ,激波穿过样品所需时间小于  $1\mu\text{s}$ . 这样,激波对样品的作用时间主要由激波波前区时间宽度决定,我们实验条件下的波前区  $10\text{—}100\mu\text{s}$  的范围即为整个“激波晶化”的时间范围. 这一时间比起退火晶化要相差  $10^6\text{—}10^7$  个数量级.

由以上对比分析可见:激波晶化有着极高的晶化速率. 这样高的速率甚至超过了非扩散型的“马氏体”转变速率. 这是固态下扩散性相变不可能达到的.

### 3.2 关于晶化度

激波晶化的高晶化率是退火晶化难以实现的.

大量研究表明,非晶的退火晶化可用 J-M-A 方程来描述<sup>[7]</sup>

$$X(t) = 1 - \exp[-b(t - t_0)^n], \quad (2)$$

式中  $X(t)$  为样品在  $t$  时的转变分数; $t_0$  是转变孕育期; $n$  为转变指数,通常在  $1.5\text{—}4$  之间; $b$  是速率常数,和温度  $T$  有关,可表为

$$b = b_0 \exp(-E/kT), \quad (3)$$

$k$  为 Boltzman 常数; $E$  是晶化激活能,一般为几十万焦耳/克分子,数值上接近黏滞流变激活能. 将(2)式对时间求导( $dX(t)/dt$ )就是转变速率.

(2)式表明,只有当  $t \rightarrow \infty$  时,转变分数  $X \rightarrow 1$  (即 100%),所以固态下扩散性相变的一个共同特点就是其转变往往不能 100% 完成. 像 FINEMET 非晶在  $500^\circ\text{C}$  左右退火其转变分数约为  $50\%$ <sup>[8]</sup>. 这种情形在我们的实验中也得到证实.

再看我们的实验:由图 1 所示的各种实验样品的 XRD 曲线可见,原始样品具有典型的非晶特征;所有退火和激波处理的样品都出现了明锐衍射线条,表明已晶化.

将  $500^\circ\text{C}$  退火已部分晶化的样品再作 DSC 实验时,其结果如图 2 中曲线  $b$  所示. 其 DSC 曲线和原始非晶曲线  $a$  一样有两个晶化峰. 它们的位置与原始非晶晶化两峰位置几乎完全相同,仅只是放热量有所不同,表明在退火晶化样品中仍有残余非晶. 这两个峰就是部分残余非晶晶化的结果.

值得注意的是,图中所有经激波处理的晶化样品 DSC 曲线  $c, d$  上的放热峰完全消失,表明它们已经发生了相当完全的晶化,而且这种近乎 100% 晶化分数的晶化仅在微秒量级时间内就实现了,这一特性是异乎寻常的,有实际应用价值的. 也是固态下扩散性相变难以实现的.

关于激波晶化其他方面的特性,我们将另文陆续报道和讨论.

### 3.3 “激波流化相变”模型对上述特性的解释

对以上特性,固态下的扩散型相变理论完全无法解释. 但若用我们曾提出过的“激波流化相变”模型<sup>[1]</sup>,则完全是可以理解的. 整个激波晶化过程也就是流化相变过程(固态非晶  $\rightarrow$  流态非晶  $\rightarrow$  流态多晶  $\rightarrow$  固态多晶). 这一过程从激波对样品的单向压应力达某一临界值起,一直到激波卸载为止,其时间宽度在激波波前区以内. 而正是由于流化后势垒的消失,使合金中原子获得充分重排的能力. 故可在极短时间“重排”完毕. 而达几乎 100% 的晶化度和高稳定性.

## 4 结 论

1. 激波晶化是包含新机理和新理论的一种新

的晶化现象.

2.  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  非晶的激波晶化相都非常稳定,其晶化速率极高,转变却相当完全.晶化度接近 100%.

3.  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  非晶在激波诱导下的晶化

不同于退火晶化,其激波晶化的各项特性是固态下的扩散型相变理论难以解释的.

4. 激波晶化的机理以及本文着重讨论的激波晶化中两个方面的特性,可用“激波流化相变”模型解释.

[ 1 ] Zhou X F *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **11** 2099 ( in Chinese ) [ 周效锋等 1999 物理学报 **11** 2099 ]

[ 2 ] Liu Y K , Zhou X F *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **11** 2304 ( in Chinese ) [ 刘应开、周效锋等 1999 物理学报 **12** 2304 ]

[ 3 ] Liu Z Q , Zhou X F *et al* 2000 *Acta Metal.* **2** 120 ( in Chinese ) [ 刘佐权、周效锋等 2000 金属学报 **2** 120 ]

[ 4 ] Liu Y K , Zhou X F *et al* 1999 *Chinese Journal of High Pressure Physics* **3** 230 ( in Chinese ) [ 刘应开、周效锋等 1999 高压物理学报 **3** 230 ]

[ 5 ] Koster U , Schunemann U , Blank-Bewersdorff M 1991 *Mat. Scienc. Eng. A* **133** 661

[ 6 ] Meyer M A , Murr L E 1981 *Shock Waves and High-strain-Rate Phenomena in Metals* ( New York : Pleum )

[ 7 ] Lubersky F E 1998 *Non-crystalline Alloys* ( Beijing : Metallurgical Industry Press ) ( in Chinese ) [ ( 美 ) Lubersky F E ( 柯成等译 ) 1998 非晶态金属合金 ( 北京 : 冶金工业出版社 ) ]

[ 8 ] Li Z H , Chen W Z 1992 *Research of Metal Material* **18** 52 ( in Chinese ) [ 李志华、陈文智 1992 金属材料研究 **18** 52 ]

## The comparative study for both crystallization velocity and crystallization extent in the $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ non-crystalline alloy treated by the shock wave technique and annealing\*

Zhou Xiao-Feng<sup>1)</sup> Tao Shu-Fen<sup>1)</sup> Liu Zuo-Quan<sup>2)</sup> Kan Jia-De<sup>2)</sup> Li De-Xiou<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> ( Yunnan Qujing Normal College Physics Department , Qujing 655000 , China )

<sup>2)</sup> ( Department of Physics , Yunnan University , Kunming 650091 , China )

( Received 12 February 2001 ; revised manuscript received 19 August 2001 )

### Abstract

A series of experiments on the amorphous alloys  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  were made by way of annealing treatment and shock wave technique. The experimental results of both crystallization velocity and crystallization extent of the samples after the shock wave crystallization were summed up and discussed. It is further proved that nano-crystallization of the amorphous alloy under shock waves is an abundantly meaningful crystallization phenomenon implying a novel mechanism, and the model of fluid-change for shock wave crystallization is feasible.

**Keywords** : amorphous alloys , shock wave , nano-crystallization

**PACC** : 6250 6140 6470 6170