

几种铁基非晶合金激波诱导晶化中的 若干奇异物理效应研究*

赵鹤云¹⁾²⁾ 阚家德¹⁾ 柳清菊¹⁾ 刘佐权¹⁾

¹⁾ 云南大学化学与材料工程学院, 昆明 650093)

²⁾ 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

(2004 年 5 月 17 日收到, 2004 年 11 月 15 日收到修改稿)

应用 x 射线衍射、透射电子显微镜和差示扫描量热实验技术, 研究了 FeCuNbBSi, FeBSi, FeMoBSi 几种铁基非晶合金的激波诱导晶化. 研究表明, 非晶态合金激波诱导晶化中存在若干应用传统长程扩散相变理论难以解释的奇异物理效应. 用非晶态合金激波流化晶化可以很好地解释激波诱导非晶晶化中的各种奇异物理效应.

关键词: 激波晶化, 非晶态合金, 激波流化, 流体扩散

PACC: 6250, 5235T, 6475, 6630

1. 引 言

自 20 世纪 60 年代发现非晶合金以来, 人们采用各种方法对非晶态合金的晶化进行了广泛的研究. 结果证明, 所有非晶合金的晶化都是扩散性相变, 具有典型的固态下长程扩散相变的特征, 是一种非均匀转变 (heterogeneous transition).

1996 年, 我们发现 Fe₇₈B₁₃Si₉ 非晶合金在激波直接作用下高速完全地转变为纳米晶态, 这是一种非晶态合金的激波诱导晶化现象^[1]. 随后, 又在 FeBSi, FeMoBSi, FeCuNbBSi (又称 FINEMET), FeP, FeCrP 等多种铁基非晶合金中实现了这种晶化^[2-10]. 本文应用 x 射线衍射 (XRD), 透射电子显微镜 (TEM) 和差示扫描量热 (DSC) 实验技术, 研究了 FeCuNbBSi, FeBSi, FeMoBSi 几种铁基非晶合金的激波诱导晶化, 发现了这种晶化的若干奇异物理效应. 这些物理效应很难用固态长程扩散的相变理论来解释. 非晶合金激波诱导晶化是一种新的物理冶金现象, 具有深刻的物理意义和广阔的应用前景.

2. 实验及现象

激波实验是在氢氧爆炸破膜的气体激波管中进

行. 实验装置和条件可参见文献 [2]. 表 1 列出了 FeCuNbBSi, FeBSi, FeMoBSi 三种非晶合金 14 个样品的成分、状态和实验条件等情况. 表 2 是 3 种非晶合金主要晶化相和晶粒度及晶格常数的 XRD 谱分析结果. 图 1 列出了表 1 中 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 非晶合金的退火、激波、退火 + 激波或激波 + 退火等多种作用下部分样品的 XRD 谱及晶化相检索的结果. Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 非晶合金 XRD 谱分析的晶化相在文献 [4] 中也有相同的分析结果. 图 2 是表 1 中 14 个非晶合金样品的 DSC 曲线图.

以上实验结果表明, 非晶态合金激波诱导晶化在动力学、热力学、结晶学以及微观机理等方面, 表现出一系列不同于退火晶化的新特征和新效应, 主要表现为独特而稳定的晶化相、100% 的晶化度、极高的晶化速率及 FINEMET 中 Cu 和 Nb 作用的失效.

2.1. 独特而稳定的晶化相

表 2 结果表明, 三种非晶合金经不同方法处理晶化后的主晶化相都是 α -Fe, 但次晶化相却差别很大. (1) Fe₇₈B₁₃Si₉ 和 (Fe_{0.99}Mo_{0.01})₇₈B₁₃Si₉ 在激波诱导晶化中都有 Fe₃Si 相, 而退火晶化却没有观察到这个晶化相. (2) FeBSi 和 FeMoBSi 在激波诱导晶化时都没有含 B 相 (Fe₂B 或 Fe₃B), 但是单纯退火晶化的

* 国家自然科学基金 (批准号 59671013) 资助的课题.

表 1 样品的成分及实验条件

样品编号	成 分	DSC 前状态	DSC 实验条件	备 注
1	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	原始非晶	20 °C/min 升温	
2	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	已作一次升温 DSC	20 °C/min 升温	
3	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	经 500 °C 退火(1h)	20 °C/min 升温	同一样品
4	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	原始非晶激波处理	20 °C/min 升温	
5	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	退火(500 °C)+ 激波	20 °C/min 升温	
6	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	激波 + 退火(500 °C, 30 min)	20 °C/min 升温	
7	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	原始非晶	20 °C/min 升温	
8	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	已作过一次升温 DSC	20 °C/min 升温	同一样品
9	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	经 480 °C 退火(30 min)	20 °C/min 升温	
10	$(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	原始非晶	20 °C/min 升温	
11	$(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	原始非晶激波处理	20 °C/min 升温	
12	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	原始非晶	520 °C 等温	同一样品
13	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	已作过一次 520 °C 等温 DSC	20 °C/min 升温	
14	$\text{Fe}_{77.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	原始非晶	20 °C/min 升温	

表 2 三种合金晶化相的 XRD 谱分析结果

样 品	处理条件	主要晶化相	主晶化相($\alpha\text{-Fe}$)常数	
			晶粒尺寸/nm	晶格常数/nm
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	退火(550 °C, 30 min)	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}$	65	0.286
	激波	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Si}$	27	0.285
	激波 + 退火(550 °C, 30 min)	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Fe}_2\text{B}$	24	0.285
$(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	退火(550 °C, 30 min)	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}$	67	0.286
	激波	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Si}$	40	0.285
	激波 + 退火(550 °C, 30 min)	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Fe}_2\text{B}$	34	0.285
$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (FINEMET)	退火(550 °C, 30 min)	$\alpha\text{-Fe}$	10	0.286
	退火(550 °C, 8.5 h)	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{76}\text{B}_{18}\text{Nb}_6$	9	0.285
	退火(700 °C, 60 min)	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Fe}_{76}\text{B}_{18}\text{Nb}_6$	18	0.286
	激波	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{23}\text{B}_6 + \text{Fe}_{76}\text{B}_{18}\text{Nb}_6 + \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Fe}_7\text{B}$	34	0.284
	激波 + 退火(500 °C, 30 min)	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{23}\text{B}_6 + \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Fe}_7\text{B} + \text{Fe}_{76}\text{B}_{18}\text{Nb}_6$	56	0.284
	退火 + 激波(550 °C, 8.5 h)	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{23}\text{B}_6 + \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Fe}_7\text{B} + \text{Fe}_{76}\text{B}_{18}\text{Nb}_6$	43	0.284

样品却出现 Fe_3B 相。(3) 经激波作用后的样品再经退火处理(激波 + 退火)时,析出了高 B 相,但它不是单纯退火晶化时的 Fe_3B ,而是热力学稳定的 Fe_2B 相。(4) FeCuNbSiB 的激波晶化相和退火晶化相除个别相外,没有差别。(5) 先退火再激波作用和先激波作用再退火样品的晶化相完全相同,晶化相和处理顺序无关。这表明先退火晶化析出的亚稳相 Fe_3B ,在激波作用中高速地转变成稳定相 Fe_2B ;而原始 FeCuNbSiB 非晶合金样品在激波作用下,可直接高速地转变成稳定相 Fe_2B 。(6) 所有经激波作用后的

样品,再经长时间(约 8 h)退火后,既没有观察到有新相形成,也未发现原有晶化相的任何变化,说明激波晶化生成相具有极高的稳定性。

2.2. 100%的晶化度

根据 DSC 曲线晶化峰面积可以估计出晶化转变度和剩余非晶。由 DSC 基本原理可知,设某非晶样品完全晶化时的总放热量为 Q_{TP} ,某一时刻 t 的晶化放热量为 Q_t ,那么在这一时刻的晶化转变度 x 、未转变度 y 、转变速率 R 就可表示为

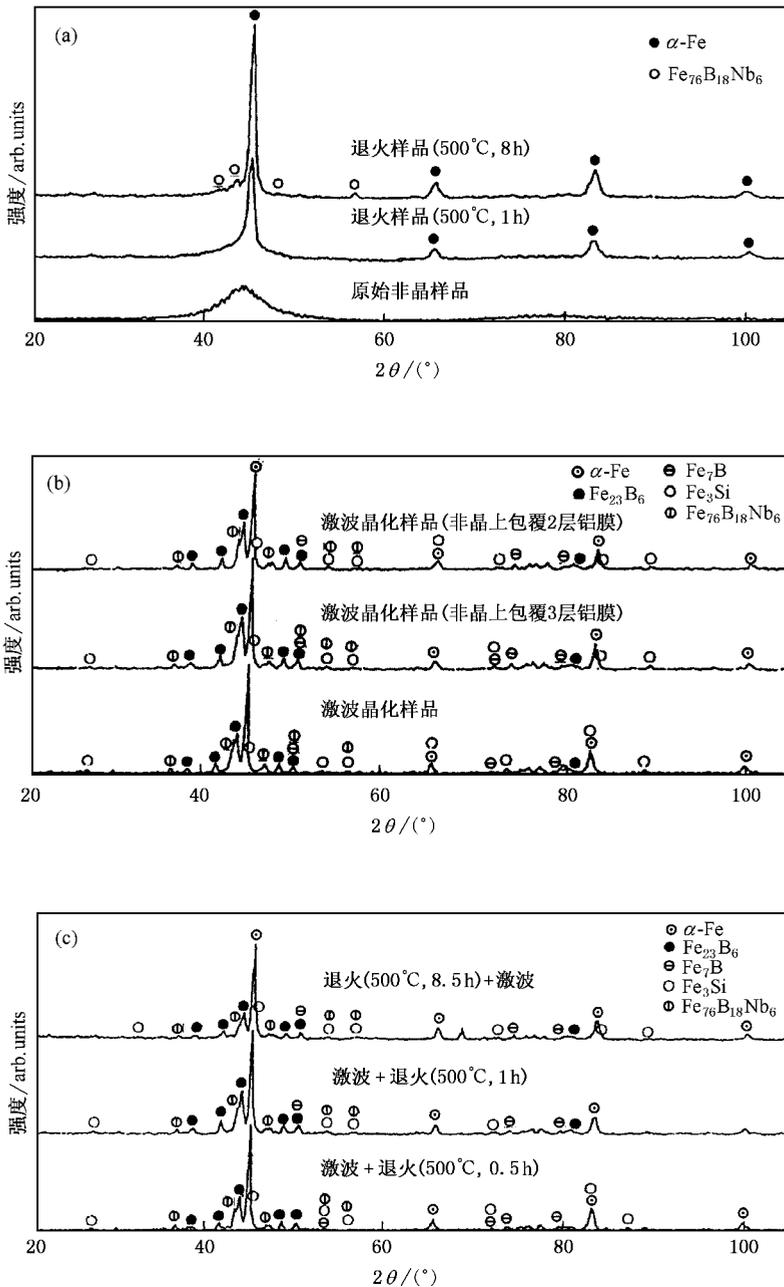


图1 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金部分样品的 XRD 谱 (a)退火 XRD 谱 (b)激波 XRD 谱 (c)退火+激波或激波+退火的 XRD 谱

$$x = \frac{Q_l}{Q_{\text{TP}}}, \quad (1)$$

$$y = 1 - x = \frac{Q_{\text{TP}} - Q_l}{Q_{\text{TP}}}, \quad (2)$$

$$R = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{Q_{\text{TP}}} \frac{dQ_l}{dt}. \quad (3)$$

具体的计算方法和计算结果可参见文献 [5, 6]. 表 1 中 14 个样品的计算结果如表 3 所列. 在表 3 中 Q_1 , Q_2 代表 DSC 曲线上第一、第二晶化峰的晶化放热

量. 表中短划线“—”表示该量不可测或没有测量. 由表 3 结果可以看到, 全部连续升温 DSC (升温到 800 °C 以上) 样品和所有经激波处理样品的 DSC 曲线上晶化峰都已完全消失, 其晶化转变度 x 为 100%, 非晶已完全晶化. 而等温 DSC 的晶化不完全, 存在部分剩余非晶, 见图 2 中的样品 12、样品 13、样品 14. 图中样品 13 和样品 14 的 DSC 曲线很相似, 都有 2 个放热峰.

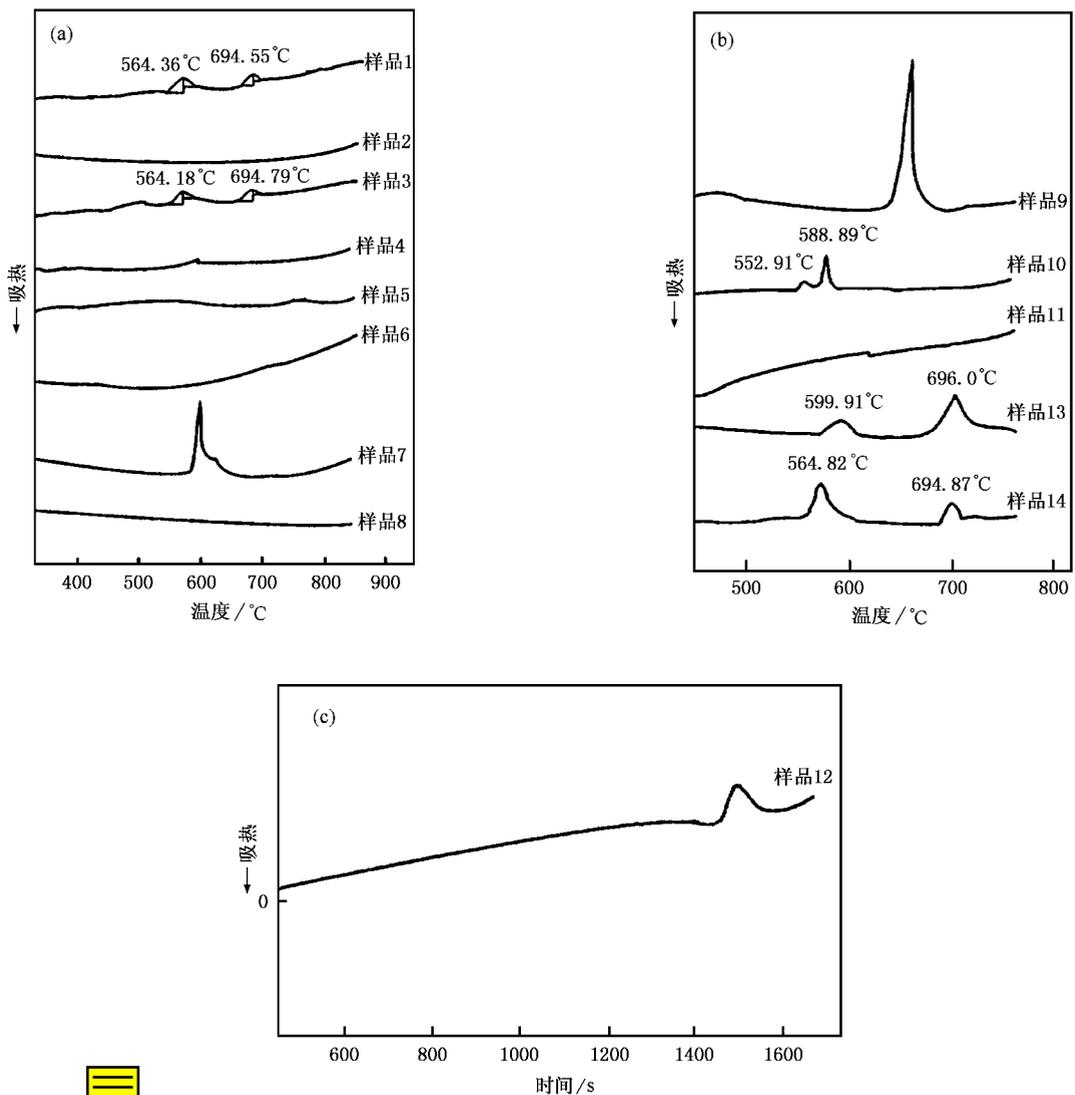


图2 三种非晶合金样品的 DSC 曲线 (a) 样品 1—样品 8 的 DSC 曲线 (b) 样品 9—样品 11 和样品 13、样品 14 的 DSC 曲线 (c) 样品 12 的 520 °C 等温 DSC 曲线

表 3 晶化转变度、未转变度、晶化时间及晶化速率

样品编号	晶化峰数	$Q_1/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_2/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	晶化转变度 $x/\%$	未转变度 $y/\%$	晶化时间 t_c/s	晶化速率 R/s^{-1}	备注
1	2	41.51	36.03	~100	~0	483.00	3.5×10^{-3}	原始非晶升温 DSC
2	0	—	—	—	—	—	—	表明样品在第一次 DSC 时已完全晶化
3	2	32.38	29.18	79.42	~9.1	480.87	2.1×10^{-3}	退火样品的 DSC ; y 为退火剩余非晶贡献
4	0	—	—	~100	~0	10^{-4} — 10^{-6}	10^4 — 10^6	表明原始非晶微波作用后完全晶化
5	0	—	—	~100	~0	10^{-4} — 10^{-6}	10^4 — 10^6	退火剩余非晶在微波处理中已完全晶化
6	0	—	—	~100	~0	10^{-4} — 10^{-6}	10^4 — 10^6	非晶已在微波中完全晶化
7	1	7.72	—	~100	~0	212.67	4.7×10^{-3}	原始非晶升温 DSC
8	0	—	—	—	—	—	—	表明样品 7 在 DSC 中已完全晶化
9	1	7.18	—	—	—	211.11	4.7×10^{-3}	已退火样品 DSC 表明样品退火后未完全晶化
10	1	102.00	—	~100	~0	250.08	9.0×10^{-3}	原始非晶升温 DSC
11	0	—	—	~100	~0	—	—	表明原始非晶在升温 DSC 中完全晶化
12	1	—	0.29	—	>90	—	—	原始非晶 520 °C 等温 DSC 部分晶化
13	2	0.99	4.07	—	—	456.63	2.2×10^{-3}	已作过等温 DSC 的样品 12 升温 DSC
14	2	14.21	5.32	—	—	510.87	2×10^{-3}	原始非晶升温 DSC

2.3. 极高的晶化速率

为简便起见,非晶合金的晶化速率 R 可近似地用晶化所需时间 t_{cr} 的倒数代替,即

$$R \approx 1/t_{cr}. \quad (4)$$

激波晶化的晶化速率 R_s 是用激波波前区(高压高温区)的有效时间宽度 t_{sc} 来估计,可作如下估算:假设激波晶化时间 t_{scr} 就是激波波阵面和样品的作用时间,若波阵面有效宽度为 Δx ,激波的当地速度为 v ,则

$$t_{scr} = \Delta x/v. \quad (5)$$

理论证明^[11]

$$\Delta x = \frac{\lambda M}{(M^2 - 1)}, \quad (6)$$

式中 λ 为激波管低压段中工作气体的平均自由程, M 是激波的马赫数. 在我们实验条件下 $\lambda \approx 100\text{--}200 \mu\text{m}$, $M = 8\text{--}10$, $v = 3\text{--}4 \text{ cm}/\mu\text{s}$, 由此可得 $t_{scr} \approx 10 \mu\text{s}$. 在实际实验工作中, $t_{scr} \approx 10\text{--}200 \mu\text{s}$.

退火晶化速率 R_a 由图 2 中 DSC 曲线上所经历的晶化时间 t_{acr} 计算. t_{acr} 代表第一晶化峰起点到第二晶化峰终点的时间间隔.

由以上的实验结果可以得出 (1) 所有原始非晶样品(样品 1、样品 7、样品 10、样品 14)的 DSC 曲线都有 1 个或 2 个晶化峰,晶化时间 t_{acr} 在 200—500 s, 对应的晶化率为 $R_a \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 等温 DSC 的晶化速率比该值还要低一个数量级. 这些结果和在加热电子显微镜上测得非晶晶化的实验结果在数量级上一致^[12]. (2) 所有经过激波作用样品的 DSC 曲线(样品 4、样品 5、样品 6、样品 11)没有观测到任何晶化峰,晶化放热量 Q 为零. 这说明样品经激波作用后已经完全晶化,晶化时间 10—200 μs , 晶化速率 R_s 约为 $10^4\text{--}10^6 \text{ s}^{-1}$, $R_s/R_a = 10^6\text{--}10^8$, 激波晶化速率比退火晶化速率大 6—8 个数量级.

2.4. FINEMET 中 Cu 和 Nb 作用的失效

三种非晶合金的激波诱导晶化和退火晶化的主晶相都是 $\alpha\text{-Fe}$, 但它们的平均晶粒尺寸却差别很大,如表 2 所示. 这里的晶粒尺寸是用 XRD 和 TEM 技术测定的. 在 FeBSi 和 FeMoBSi 中激波诱导晶化的晶粒度要比退火晶化的晶粒度小得多. 但是 FINEMET 非晶合金晶化的情况正好相反,激波晶化的晶粒度比退火晶化的晶粒度大 6—7 倍. 如图 3 所示.

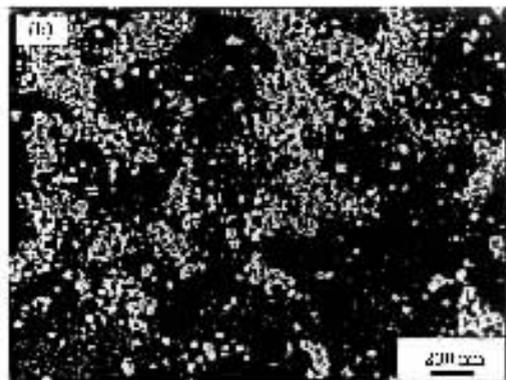
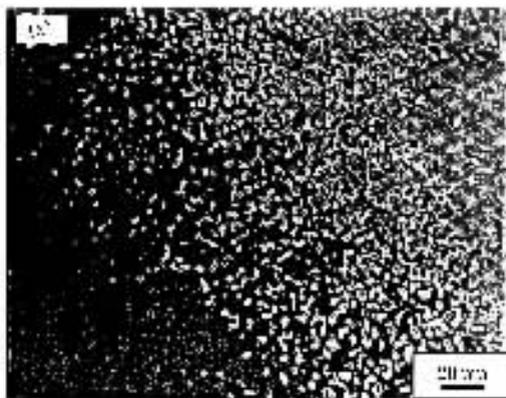


图 3 两种晶化条件的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_3\text{Si}_{13.5}$ TEM 照片 (a) 退火晶化的 TEM 照片 ($T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$) (b) 激波晶化的 TEM 照片(马赫数 $M \approx 8$)

FINEMET 是在非晶 FeBSi 合金系中加入适量 Cu 和 Nb 而开发出来的软磁材料^[13]. 在退火过程中 Cu 使非自发晶核数增加两个数量级以上, Nb 不仅使晶粒细化,而且还起到阻止晶粒长大和稳定非晶的作用. 因而该合金退火后其组织晶粒尺寸小于 10 nm, 而剩余非晶高达 50%, 具有很好的软磁性能. 然而在 FINEMET 的激波诱导晶化中, 由表 2、表 3 以及图 3 结果可以看出, Cu 和 Nb 的上述作用失效了.

(1) FINEMET 退火晶化的晶粒尺寸 D 为 8—9 nm, 比另外两种合金晶粒尺寸小得多, 这是由于 Cu 和 Nb 作用的结果.

(2) FINEMET 激波晶化的晶粒尺寸 D 在 36—45 nm 范围, 与未加 Cu 和 Nb 的 FeBSi 非晶合金激波晶化的晶粒尺寸一样, 这表明 Cu 和 Nb 细化晶粒作用失效了.

(3) FINEMET 激波处理后再经 8 h 退火, 晶粒又有明显长大, 这表明 Nb 阻止晶粒长大的作用已经失效.

(4) 激波作用后的 FINEMET 已完全晶化, 剩余非晶为零, 说明 Nb 稳定非晶相的作用在激波晶化中也失效了.

3. 讨 论

上述实验结果表明, 在激波作用下非晶态合金瞬间高速完全转变为多种成分和结构都不同于母相的稳定晶态相组织, 和退火晶化一样, 激波诱导非晶晶化是一种长程扩散控制的非均匀相变. 但是固态下长程扩散相变理论却难以解释激波诱导非晶合金晶化表现的物理事实.

(1) 与非扩散性相变比较, 固态下扩散相变(固-固型)在动力学上的一个重要特征是转变的缓慢性(sluggish). 正如以上的实验结果那样, 非晶退火晶化时完成转变的时间是以分钟计算的, 而激波晶化则只是几十到几百个微秒, 这对于尺寸以纳米计算的生成相, 在如此短的时间内, 固态下的扩散是无法完成的.

(2) 与其他非“固-固”型相变相比, “固-固”型长程扩散相变在热力学上另外一个重要特征是生成相的亚稳性(metastable), 正像以上三种合金经几十到几百分钟退火后, 所得到的高 B 相, 仍然是亚稳态的 Fe_3B . 而相同的非晶合金在激波作用下, 几百微秒内就形成了热力学稳定的 Fe_2B 平衡相. 用固态下的扩散理论难以对其进行理解.

(3) Köster 等^[12]的工作已经证明, 当 $\text{Si} \leq 10\text{at}\%$ 时, FeBSi 非晶合金即使长时间(几十小时)退火, 也不会形成 Fe_3Si 相, 当 Si 含量为 $13\text{at}\%$ 时, 经过 76 h 退火后, 才能观察到少量的 Fe_3Si . 这与我们退火中观察到的情况一样. 但是在激波诱导非晶晶化中, Si 含量只有 $9\text{at}\%$ 的 FeBSi 和 FeMoBSi 非晶合金, 激波诱导晶化时在瞬间就形成了 Fe_3Si 相, 这令人费解.

(4) FINEMET 非晶合金是为了获得超细晶粒、高剩余非晶、高热稳定性以保证优良的软磁特性而根据扩散相变的成核、长大理论精心设计的非晶合金^[14], 然而它在退火晶化中表现出来的上述优良特性在激波晶化中完全消失, 再一次表明固态下长程扩散相变理论难以解释激波诱导非晶晶化现象.

激波对非晶样品的作用十分复杂, 但是它的高温和高压是最基本和最重要的两个特点, 下面从这两方面对非晶合金的激波诱导晶化进行简单讨论.

3.1. 温度的作用

激波对样品的温度作用有两个来源, 一是激波本身的高温传递给样品, 另一个是对样品的绝热压缩引起的升温, 但后者相对于前者可略去不计, 在此只讨论前者.

根据 Köster 等^[12]的研究, $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ 非晶在一定温度下进行退火时, 扩散系数 D 和扩散生成相的尺寸 r 可写为

$$r = a \sqrt{Dt}, \quad (7)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (8)$$

式中, a 为比例系数, D_0 为频率因子, E 为激活能, k_B 和 T 分别是玻尔兹曼常数和绝对温度. 在 500°C 退火时, $D = 9.6 \times 10^{-20} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 晶粒长大到 10nm 时, 需要几分钟的时间, 这与表 3 中的实验结果一致, 说明 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ 非晶的退火晶化满足固态下的扩散相变理论. 然而激波晶化完成的时间则在微秒量级.

对于同一合金, 频率因子 D_0 是和激活能 E 相同的. 由 (8) 式可知, 影响晶粒尺寸的主要因素是温度 T . 式中 t 可用晶化时间代替. 设两种晶化条件下, 晶粒长大到相同尺寸时, 这些量在数量级上有如下关系:

$$D_s/D_a = t_a/t_s = 10^6 - 10^8 \approx T_s/T_a, \quad (9)$$

式中下标“a”、“s”分别代表退火晶化和激波诱导晶化. 这表明, 如果要达到激波诱导非晶晶化的晶化速率, 按照扩散理论温度 T_s 至少要达到百万度, 而在我们的实验中激波温度在 $3000 - 5000^\circ\text{C}$ 范围^[1], 两者相差甚远, 而且激波和样品作用时间太短, 热交换有限, 样品的实际温度 T_s 要比激波温度低得多. 用温度来解释激波晶化的高速性显然是不行的. 为了探明温度的影响, 我们曾用金属铝箔包覆样品和多层样品层叠来做激波晶化实验, 样品同样高速完全地晶化了^[8], 如图 1(b) 所示. 贺红亮等^[15]应用二级氢气炮中的“飞片”撞击非晶也观察到了撞击晶化现象. 这里飞片的物理温度比激波温度要低 1—2 个数量级. 再次证明激波晶化中温度不是主要因素.

3.2. 激波冲击压力的作用

激波能量突然沉积在样品上, 产生一个巨大的冲击压力以压力波(固体中的激波)传播, 与静水压力不同, 激波压力是一维的动态压力, 它的应力矩阵

是非对角化的,存在切应力分量.当这种切应力足够大时,固体转变为一种不可压缩的流体态^[16],其切变模量 G 趋于零,黏度系数 η 特别是动态剪切黏度系数 η 也趋于零.根据 Stokes-Einstein 关系,

$$D = \frac{KT}{6\pi a\eta}. \quad (10)$$

对应的扩散系数 $D \rightarrow \infty$,通常固态金属 η 在 $10^{14}—10^{24}$ Pa·s 之间,而液态金属 η 在 $10^{-2}—10^{-4}$ Pa·s,非晶合金在玻璃化温度附近 $\eta \approx 10^{11}$ Pa·s.因此,当非晶合金在激波压力作用下转变为流态时,相对于固态金属 η 值可能会降低 6—8 个数量级,从而 D 值增加 6—8 个数量级,即实验中看到的 $D_s/D_a \approx 10^6—10^8$ 就应该是合理的.于是激波诱导非晶晶化的高速性和完全性就可得到解释.

另外,由于激波压力导致的流化温度比熔化温度 T_s 低得多,这种流体不同于高温下熔化的液态流体,其原子的动能 $k_B T$ 远小于熔化时的 $k_B T_s$,这时

流体中原子间的化学势(键能)大于动能.加上 $G \rightarrow 0$, $D_s = (10^6—10^8)D_a$,于是流体中的原子在键能的作用下,迅速重排组成热力学势最低的各种平衡相.非晶合金的激波晶化不是固态下的扩散相变,而是激波流态流体中的扩散(或原子重排)转变.因此,根据固态相变的形核、长大原理设计的 FINEMET 特性,在流体相变中当然会失效.

4. 结 论

非晶激波晶化是一种激波流化相在键能作用下的扩散性相变.从激波流化相变出发,可以解释激波诱导非晶合金晶化中表现的各种奇异物理效应.激波晶化是一种新的晶化形式,这种晶化可能是一种在复杂系统中快速可靠地获得平衡相的新技术,有深刻的物理意义和广泛的应用前景.

- [1] Liu Z Q, Zhao H Y, Lü Y S *et al* 1996 *Acta Metall. Sin.* **32** 860 (in Chinese) 刘佐权、赵鹤云、吕毓松等 1996 金属学报 **32** 860]
- [2] Zhou X F, Liu Z Q, Li D X *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2098 (in Chinese) 周效锋、刘佐权、李德修等 1999 物理学报 **48** 2098]
- [3] Liu Y K, Zhou X F, Liu Z Q *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2304 (in Chinese) 刘应开、周效锋、刘佐权等 1999 物理学报 **48** 2304]
- [4] Zhou X F, Liu Z Q, Li D X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 322 (in Chinese) 周效锋、刘佐权、李德修等 2002 物理学报 **51** 322]
- [5] Zhao H Y, Wu X H, Liu Z Q *et al* 2002 *Key Engin. Mater.* **224—226** 243]
- [6] Zhao H Y, Kan J D, Liu Z Q *et al* 2002 *J. High Pres. Phys.* **16** 131 (in Chinese) 赵鹤云、阚家德、刘佐权等 2002 高压物理学报 **16** 131]
- [7] Liu Z Q, Zhang Y D, Zhou X F *et al* 2000 *Acta Metall. Sin.* **36** 120 (in Chinese) 刘佐权、张远第、周效锋等 2000 金属学报 **36** 120]
- [8] Liu Z Q, Zhang Y D, Lü Y S 2000 *J. High Pres. Phys.* **14** 257 (in Chinese) 刘佐权、张远第、吕毓松 2000 高压物理学报 **14** 257]
- [9] Liu Y K, Zhou X F, Liu Z Q *et al* 1999 *J. High Pres. Phys.* **13** 230 (in Chinese) 刘应开、周效锋、刘佐权等 1999 高压物理学报 **13** 230]
- [10] Liu Z Q, Yang Y 2000 *Proceeding of International Conference on Engineering and Technological Sciences* (Beijing: New World Press) p191]
- [11] Dovich Y Z, Laegil U P 1980 *Physics of Shock Wave and High Temperature Fluid Dynamic Phenomena* (II) (Beijing: Science Press) p10 (in Chinese) 泽尔道维奇 Я Б, 莱依捷尔 Л Ю 1980 激波和高温流体动力学现象(下)(中译本)(北京:科学出版社)第 10 页]
- [12] Köster U, Schünemann U, Brauer S *et al* 1991 *Mater. Sci. Eng. A* **133** 661]
- [13] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 6044]
- [14] Ayno D, Kawamura T 1979 *J. Non-Cryst. Solids* **34** 405]
- [15] He H L, Jing X G, Chen P S *et al* 1989 *J. High Pres. Phys.* **3** 211 (in Chinese) 贺红亮、金孝刚、陈攀森等 1989 高压物理学报 **3** 211]
- [16] Jing F Q 1986 *Introduction to the Equation of Experimental Solid State* (Beijing: Science Press) p61 (in Chinese) 经福谦 1986 实验物态方程导引(北京:科学出版社)第 61 页]

Novel physical effects in amorphous alloy crystallization induced by shock wave^{*}

Zhao He-Yun^{1,2)} Kan Jia-De¹⁾ Liu Qing-Ju¹⁾ Liu Zuo-Quan¹⁾

¹⁾ College of Chemistry and Materials Engineering, Yunnan University, Kunming 650093, China)

²⁾ College of Materials and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 17 May 2004 ; revised manuscript received 15 November 2004)

Abstract

Both shock wave crystallization and annealing crystallization of amorphous alloys FeSiB, FeMoSiB and FeCuNbSiB were studied by x-ray diffraction, transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry techniques. A series of novel physical effects of shock wave crystallization have been found according to the experimental results. These physical effects are very difficult to explain by the diffusion theory of solid-state phase transition, but using the theory of fluid diffusion change for shock wave crystallization is feasible.

Keywords : shock wave crystallization, amorphous alloy, shock wave fluid, fluid diffusion

PACC : 6250, 5235T, 6475, 6630

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59671013).