

文章编号: 1000-5773(2002)02-0131-06

# FeCuNbBSi 等多种 Fe 基非晶态合金 激波晶化的 DSC 研究<sup>\*</sup>

赵鹤云, 阚家德, 王 海, 刘佐权

(云南大学理学院材料科学与工程系, 云南昆明 650091)

**摘要:** 应用升温、等温和重复加热的 DSC 技术, 对几种非晶合金的激波晶化和退火晶化作了对比研究。结果表明, 尽管激波晶化时间极短, 仅为退火晶化时间的  $10^{-6} \sim 10^{-8}$ , 但晶化度却极高, 接近 100%。激波晶化形成多种成分和结构的结晶相, 形式上很像扩散性相变, 然而其相变速率却是退火转变的千万倍, 而且生成相十分稳定, 这一现象用传统的固态扩散相变理论很难解释。激波晶化是一种新的晶化形式, 是一种新的纳米合成技术。

**关键词:** 非晶合金; 激波; 激波晶化

**中图分类号:** O736

**文献标识码:** A

## 1 引 言

在一定能量的激波作用下, 非晶合金在微秒量级的时间内, 高速、完全地转变为稳定的结晶态, 称为非晶合金的激波晶化。自从 1996 年我们首次在 FeSiB 非晶中观察到这一现象以来<sup>[1]</sup>, 我们已经在 FeMoSiB、FeCuNbSiB、TiZrNiCu、FeP 等多种非晶中观察到了这种新的物理冶金效应<sup>[2~5]</sup>, 表明该效应在非晶金属中具有普遍意义。虽然激波晶化往往形成多个结构和成分都不同于母相的新相, 形式上和扩散性相变相同。但和常规的扩散性退火晶化比较, 激波晶化具有一系列固态扩散相变不存在的新特征<sup>[6]</sup>, 用扩散性的生核、长大理论很难解释。研究这些特征的存在和机理不论在理论还是应用方面, 都是一个重要的新课题。我们采用升温 DSC、等温 DSC 及重复 DSC 实验技术揭示了激波晶化的超高速特性和完全性这两个重要特征的存在和表现。

## 2 实验与结果

实验用非晶合金为宽约 10~20mm 厚  $30\mu\text{m}$  的条带, 由中国科学院金属研究所和钢铁研究总院提供, 经 XRD 检测均呈现良好非晶态。从同一原始非晶条带上截取退火处理和激波处理样品, 退火是在 0.05~0.10Pa 真空下进行的, 退火样品光亮如新无氧化现象。激波处理在氢氧单膜激波管中完成, 处理装置和条件可参见文献<sup>[1,3]</sup>。

实验样品分别有原始非晶、激波处理、退火、激波处理后又退火(记为激波+退火)及退火后又激波处理(记为退火+激波)五种状态。其中“激波+退火”和“退火+激波”中的两次处理都是对同一个样品进行的, 文中所涉及的 14 个样品的状态和情况见表 1。

DSC 分析是在 STA 1500 型热分析仪器上完成的, 实验中采用了升温 DSC、等温 DSC 和重复 DSC

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2001-02-21; 修回日期: 2001-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(59671013)

作者简介: 赵鹤云(1969—), 男, 博士研究生, 讲师。

几种不同形式。升温速率为  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，等温 DSC 是采用快速 ( $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 升温至实验温度后保温，实验中所有样品都采用高纯 Ar(99.99%) 气流 ( $50\text{mL}/\text{min}$ ) 保护。

表 1 样品情况

Table 1 Conditions of samples

No.	Sample	Condition before DSC	Condition of DSC	Remarks
1	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	Original amorphous	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Same sample
2	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	DSC treatment	Repeating DSC	
3	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	Annealing ( $T=500^{\circ}\text{C}$ )	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Same sample
4	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	Shock treatment	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
5	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	Annealing+Shock	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
6	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	Annealing+Shock	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
7	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	Original amorphous	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
8	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	DSC treatment	Repeating DSC	
9	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	Annealing ( $T=480^{\circ}\text{C}$ )	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Same sample
10	$(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	Original amorphous	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
11	$(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	Shock treatment	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Same sample
12	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	Original amorphous	Isothermal DSC ( $T=520^{\circ}\text{C}$ )	
13	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	DSC treatment ( $T=520^{\circ}\text{C}$ )	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
14	$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	Original amorphous	Increasing temperature rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	

### 3 实验结果

#### 3.1 主要实验数据

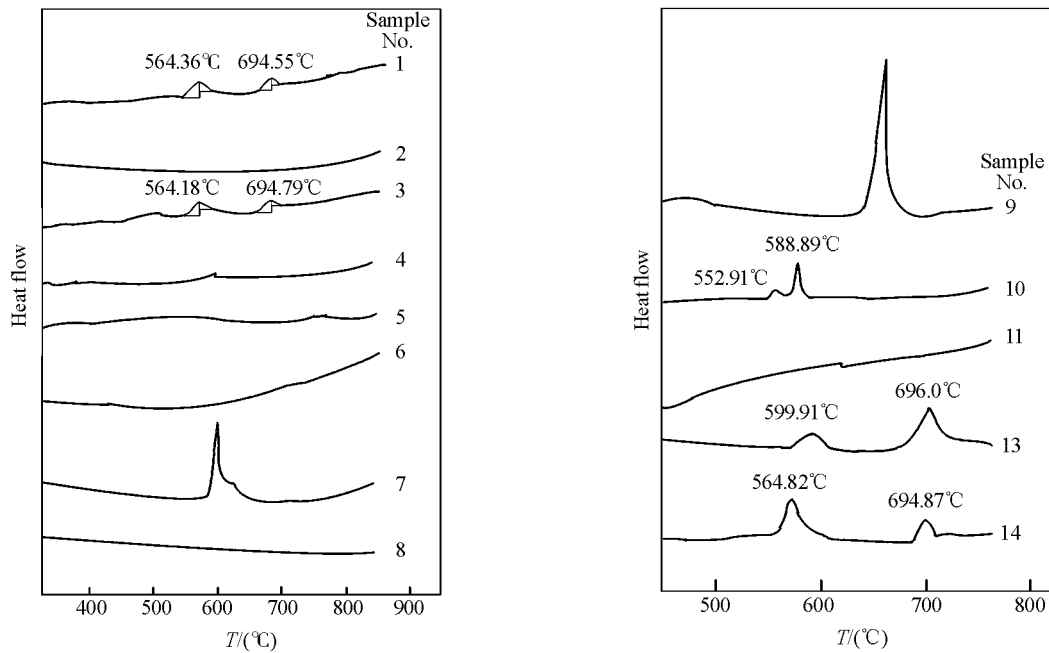
图 1 升温 DSC 曲线(升温速率  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )Fig. 1 Curves of DSC scans(illustrating in Table 1)increasing temperature rate of  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

图 1 是升温 DSC 曲线,多数曲线都有两个放热峰,部分曲线第一峰和第二峰尾首相相互重叠,组成一个峰。峰的起始温度( $T_s$ )、峰顶温度( $T_m$ )、终止温度( $T_f$ )以及各个峰对应的单位质量的放热量  $Q$ (J/mg),都是由仪器的计算机系统对曲线进行处理后给出的,各对应值分别列入表 2 中,各符号的下标“ $i$ ”表示对应的峰号( $i=1$  或 2)。图 2 是原始非晶样品在 DSC 仪器中快速加热( $100^\circ\text{C}/\text{min}$ )到  $520^\circ\text{C}$  保温得到的等温 DSC 曲线,仅有一个很弱的放热峰;将这个已作过等温 DSC 的第 12 号样品再作一次升温 DSC 时,所得结果见图 1 中曲线 13。为了便于对比,我们把和第 12 号样品完全相同的原始非晶,在条件完全相同的升温 DSC 实验中所

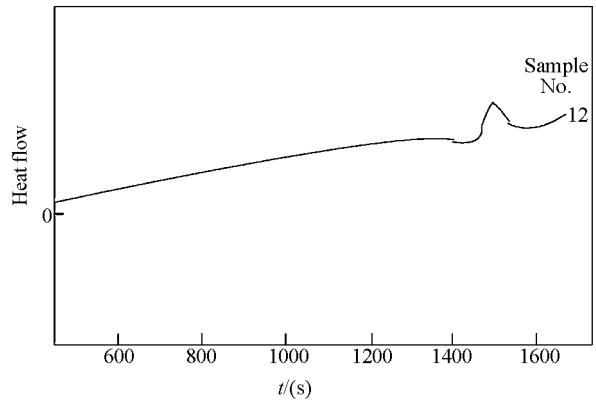


图 2 等温 DSC 曲线

Fig. 2 Curve of isothermal DSC scan( $T=520^\circ\text{C}$ ,  $t=1700\text{s}$ )

表 2 各 DSC 曲线主要相关数据

Table 2 The data of DSC

Curve No.	Number of peak	The 1st peak				The 2nd peak				Remarks
		$T_{s1}/(^\circ\text{C})$	$T_{m1}/(^\circ\text{C})$	$T_{f1}/(^\circ\text{C})$	$Q_1/(J/g)$	$T_{s2}/(^\circ\text{C})$	$T_{m2}/(^\circ\text{C})$	$T_{f2}/(^\circ\text{C})$	$Q_2/(J/g)$	
1	2	557	564	597	41.51	684	695	712	36.06	Same sample
2	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	2	551	564	590	32.38	683	695	711	29.21	Same sample
4	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	0	—	—	—	—	—	—	—	—	Same sample
6	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	1	557	565	628	7.72	—	—	—	—	Same sample
8	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	1	556	564	626	7.18	—	—	—	—	Same sample
10	2	531	553	—	102.00	—	589	614	—	
11	0	—	—	—	—	—	—	—	—	Same sample
12	1	—	—	—	—	—	—	—	0.29	
13	2	568	600	647	0.99	686	687	720	1.16	Same sample
14	2	547	565	632	14.21	677	695	716	5.32	

### 3.2 讨论与分析

根据 DSC 基本原理,晶化中的热焓变化  $\Delta H$  为

$$\Delta H = \frac{k}{m} \int_{t_s}^{t_f} \Delta T dt \tag{1}$$

它表现为 DSC 曲线上的放热峰,式中  $m$  为晶化质量,  $t_s$ 、 $t_f$  是峰的起始和终止时间,  $\Delta T$  是比较(标准)物和样品的温差,  $k$  为校正常数,仪器处于线性条件下的热流差  $\Delta q$  可表示为

$$\Delta q = k \Delta T \tag{2}$$

于是

$$\Delta H = \frac{1}{m} \int_{t_s}^{t_f} \Delta q dt \quad (3)$$

$\Delta H \cdot m$  就是总晶化热  $Q_{T,P}$ , 它和总的峰面积成正比

$$Q_{T,P} = \Delta H \cdot m = k' \cdot A \quad (4)$$

$A$  为总的晶化峰面积,  $k'$  是校正系数, 假设全部 DSC 曲线的  $k'$  相等, 对上述实验而言,  $Q_{T,P} = Q_1 + Q_2$ ,  $m$  为晶化质量, 为了便于比较, 我们把热量  $Q$  归一化为单位质量的放热量 (J/g)。

设某样品完全晶化时的总放热量为  $Q_{T,P}$ , 任一时刻  $t$  的放热量为  $Q_t$ , 那么任一时刻的转变度  $x$ 、未转变度  $y$  和转变速率  $R$  就可表示为

$$x = \frac{Q_t}{Q_{T,P}} \quad (5)$$

$$y = 1 - x = \frac{Q_{T,P} - Q_t}{Q_{T,P}} \quad (6)$$

$$R = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{Q_{T,P}} \frac{dQ_t}{dt} \quad (7)$$

为简单起见, 我们近似地以晶化时间  $t_{cr}$  的倒数代替  $R$  ( $R \approx 1/t_{cr}$ )。升温 DSC 的晶化时间  $t_{D,cr}$  可表示为双峰时:

$$t_{D,cr} = [(T_{f2} - T_{s1})/20] \times 60 \text{ (s)} \quad (8)$$

单峰时:

$$t_{D,cr} = [(T_{f1} - T_{s1})/20] \times 60 \text{ (s)} \quad (9)$$

等温 DSC 的  $t_{D,cr}$  可直接从时间轴上得到, 显然以上晶化时间不包含孕育期。

直接测定激波晶化时间比较困难, 可作如下估计, 假定激波晶化时间  $t_{s,cr}$  是激波波阵面和样品的作用时间, 若波阵面有效宽度为  $\Delta x$ , 激波的当地速度为  $v$ , 则

$$t_{s,cr} = \Delta x / v \quad (10)$$

理论证明<sup>[7]</sup>

$$\Delta x = \lambda M (M^2 - 1) \quad (11)$$

$\lambda$  为激波管中低压段中的工作气体的平均自由程,  $M$  是激波的马赫数, 在我们的实验条件下,  $\lambda \approx 100 \sim 200 \mu\text{m}$ ,  $M = 8 \sim 10$ ,  $v = 30 \sim 40 \text{ km/s}$ , 由此可得  $t_{s,cr} \approx 10 \mu\text{s}$ 。另一个简单方法是直接用激波脉冲的时间宽度来代替激波晶化时间, 根据我们在相似实验条件下测定的结果, 这个时间宽度为  $1 \sim 100 \mu\text{s}$ , 这时  $t_{s,cr} \approx 1 \sim 100 \mu\text{s}$ 。而贺红亮等人在二级轻气炮实验中, 用飞片冲击非晶时产生“冲击晶化”的晶化时间仅只  $1 \mu\text{s}$  左右<sup>[8]</sup>。我们取激波晶化时间 ( $t_{s,cr}$ ) 在  $1 \sim 100 \mu\text{s}$  范围内变化。激波晶化的热效应同样很难直接测定, 我们按下式估计激波晶化的晶化度  $x_s$

$$x_s = \frac{Q_{T,P} - Q_{DSC}}{Q_{T,P}} \times 100\% \quad (13)$$

以上粗略计算和估计的  $x$ 、 $y$ 、 $R$ 、 $t_{cr}$  等量的数值见表 3。

由于经激波处理后所有样品的 DSC 曲线都没有可见的放热峰, 即  $Q_{DSC} \equiv 0$ , 所以我们认为激波晶化度为 100%。

### 3.3 主要结果

由以上图表及分析可得以下主要结果:

(1) 原始非晶样品的升温 DSC 曲线 (曲线 1、7、10) 都有两个放热峰, 这和许多人做过的工作一致, 它们分别代表  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  相和 Fe-B 相的析出, 晶化时间在  $200 \sim 500 \text{ s}$  范围, 对应速率数量级为  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

(2) 已做过一次升温 DSC 的样品, 再做第二次升温 DSC 时, 没有观察到放热峰 (曲线 2、8), 表明第一次升温 DSC 中非晶相已完全晶化。于是可以认为第一次升温 DSC 的晶化度  $x \approx 100\%$ 。

(3) 已经做等温退火或等温 DSC 的样品 (3、9、13), 它们的连续升温 DSC 仍然有放热峰 (曲线 3、9、

13), 它们的位置、形状和原始非晶的 DSC 十分相似。表明等温退火(约 500°C)并没有完全晶化, 这些放热峰就是剩余非晶晶化的贡献。其晶化时间及晶化速率和原始非晶晶化在同一数量级范围。

(4) 所有经激波处理过的样品(4、5、6、11), 不论它们是原始非晶态还是等温退火态, 其升温 DSC (曲线 4、5、6、11) 上的放热峰完全消失, 放热量  $Q_{DSC}$  为零, 表明激波使原始非晶和剩余非晶都完全转变为晶化相。其晶化速率  $R$  为  $10^4 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。

表 3 晶化度、晶化时间及晶化速率

Table 3 Fraction, period and rate of crystallization

DSC curve No.	Heat of crystallization $Q/(J/g)$		Fraction of crystallization $x(\%)$	Remnant of amorphous $y(\%)$	Period of crystallization $t_{cr}/(s)$	Rate of crystallization $R/(s^{-1})$
	$Q_T$	$Q_{T,P}$				
	1	—	77.55	$\approx 100$	$\approx 0$	483.00
2	0	0	—	—	—	—
3	61.59	—	79.42	—	480.87	$2.1 \times 10^{-3}$
4	—	—	$\approx 100^*$	$\approx 0$	$10^{-4} \sim 10^{-6}$	$10^4 \sim 10^6$
5	—	—	$\approx 100^*$	—	$10^{-4} \sim 10^{-6}$	$10^4 \sim 10^6$
6	—	—	$\approx 100^*$	—	$10^{-4} \sim 10^{-6}$	$10^4 \sim 10^6$
7	—	7.72	$\approx 100$	$\approx 0$	212.67	$4.7 \times 10^{-3}$
8	0	0	—	—	—	—
9	5.28	—	—	—	211.11	$4.7 \times 10^{-3}$
10	—	102.00	$\approx 100$	$\approx 0$	250.08	$9.0 \times 10^{-3}$
11	0	0	$\approx 100^*$	$\approx 0$	—	—
12	0.29	—	—	—	$\approx 120.00$	$0.3 \times 10^{-3}$
13	—	2.13	—	—	456.63	$2.2 \times 10^{-3}$
14	—	19.52	—	—	510.87	$2.0 \times 10^{-3}$

\* Fraction of shock wave crystallization( $x_s$ )

## 4 结 论

应用升温、等温和重复加热的 DSC 技术, 对 FeSiB、FeMoSiB 及 FeCuNbSiB 等多种非晶合金的激波晶化和退火晶化作了对比研究。激波使非晶合金在  $10 \sim 200 \mu\text{s}$ , 甚至更短(约  $1 \mu\text{s}$ ) 时间内, 高速、完全地发生晶化。尽管激波晶化时间极短, 仅为退火晶化时间的千万分之一, 但晶化度却极高, 接近 100%, 其转变速率是退火晶化速率的  $10^7 \sim 10^9$  倍。非晶合金的激波晶化是一种新的物理冶金现象。

## 参考文献:

- [1] 刘佐权, 赵鹤云, 吕毓松, 等. 激波诱导非晶合金  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$  的晶化 [J]. 金属学报, 1996, 32(8): 862.
- [2] 周效锋, 刘佐权, 刘应开, 等.  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$  非晶合金的激波纳米晶化研究 [J]. 物理学报, 1999, 48(11): 2098-3002.

- [3] 刘应开,侯德东,刘佐权,等. 非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 、 $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  激波晶化主相  $\alpha\text{-Fe}$  变化研究 [J]. 物理学报, 1999, 48(12): 2304-2307.
- [4] LIU Ying-kai, ZHOU Xiao-feng, LIU Zuo-quan, et al. Experimental Studies on the Nanocrystallizations of Amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  and  $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  Alloys under Shock Wave [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(3): 230-236. (in Chinese)  
刘应开, 周效锋, 刘佐权, 等.  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 、 $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶合金的激波晶化实验研究 [J]. 高压物理学报, 1999, 13(3): 230-236.
- [5] 刘佐权, 张远第, 刘 贤, 等. FINEMET 非晶合金激波晶化中 Cu 和 Nb 作用的失效 [J]. 金属学报, 2000, 36: 120-125.
- [6] LIU Zuo-quan, ZHANG Yuan-di, LÜ Yu-song. Shock-Wave Nanocrystallization of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  Alloy and Its Characteristics [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(4): 257-263. (in Chinese)  
刘佐权, 张远第, 吕毓松, 等. 非晶合金  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  的激波晶化及其特征 [J]. 高压物理学报, 2000, 14(4): 257-263.
- [7] 经福谦. 实验物态方程导引. 北京: 科学出版社, 1986.
- [8] HE Hong-liang, JIN Xiao-gang, CHEN Pan-sen, et al. Experimental Studies on the Crystallization of Amorphous  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{12}\text{B}_8$  Alloy under Shock Loading [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1989, 3(3): 211-220. (in Chinese)  
贺红亮, 金孝刚, 陈攀森, 等.  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{12}\text{B}_8$  非晶合金的冲击晶化实验研究 [J]. 高压物理学报, 1989, 3(3): 211-220.

## SHOCK WAVE CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS ALLOYS FeSiB, FeMoSiB AND FeCuNbSiB

ZHAO He-yun, KAN Jia-de, WANG Hai, LIU Zuo-quan

(Department of Materials Science and Engineering,  
Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** Shock wave and annealing crystallization of amorphous alloys FeSiB, FeMoSiB and FeCuNbSiB were investigated by isothermal and non-isothermal DSC technique. It is found that shock wave crystallization is very perfect (fraction crystallized is very close to 100%) though the period of crystallization is very short, only about  $10^{-6} \sim 10^{-8}$  of annealing's. Produced phases are different from the parent phase in structure and composition, shock wave crystallization is similar to the diffusion solid state phase transition in form, however, it is very difficult to explain the high velocity of transformation by the diffusion theory of solid state phase transition. Shock wave crystallization of amorphous alloy is a new method.

**Key words:** amorphous alloy; shock wave; shock wave crystallization