

Nb对非晶态Fe-Co-Nd-B合金的晶化动力学的影响*

徐 民^{1,2)} 易 军¹⁾ 全明秀²⁾ 王沿东¹⁾ 左 良¹⁾

1) 东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110004

2) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

摘 要 在 Fe-Co-Nd-B 非晶合金中添加 4% 的 Nb(原子分数) 可延迟其晶化过程, 提高晶化温度, 并使其热稳定性显著提高. Nb 抑制 Fe₃B 晶化相的形核, 但促进 Fe₂₃B₆ 相的形核及长大. Nb 可使晶化相的平均晶粒尺寸从 30—60 nm 减至 14—20 nm. Nb 使由初始晶化温度计算的晶化激活能明显降低. Fe-Co-Nd-B 合金中, α -Fe(Co), Fe₃B 和 Nd₂(Fe, Co)₁₄B 晶化相的形核过程要难于长大过程, 而加 Nb 后 α -Fe(Co), Fe₂₃B₆ 和 Nd₂(Fe, Co)₁₄B 晶化相的长大过程要难于形核过程, 但 Nb 基本未改变晶化相的形核及长大机制. 非晶合金的晶化主要是一维界面控制的形核以及形核率随时间减小的三维长大过程.

关键词 铁基非晶合金, 晶化动力学, 晶化激活能, 局域 Avrami 指数

中图分类号 TG139

文献标识码 A

文章编号

0412-1961(2009)01-0091-06

EFFECT OF Nb ON CRYSTALLIZATION KINETICS OF Fe-Co-Nd-B AMORPHOUS ALLOYS

XU Min^{1,2)}, YI Jun¹⁾, QUAN Mingxiu²⁾, WANG Yandong¹⁾, ZUO Liang¹⁾

1) Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004

2) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: XU Min, associate professor, Tel: (024)83681455, E-mail: xum@smm.neu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50471075)

Manuscript received 2008-01-29, in revised form 2008-02-20

ABSTRACT The addition of 4% niobium in Fe-Co-Nb-B amorphous alloy may retard the crystallization process, raise the crystallized temperature and enhance the thermal stability. The nucleation of Fe₃B crystallized phase is checked while the nucleation and growth of Fe₂₃B₆ phase is promoted. The average grain sizes can be reduced from 30-60 nm to about 14-20 nm. The crystallization activation energy calculated by the onset crystallization temperatures decreases obviously. The nucleation process of α -Fe(Co), Fe₃B and Nd₂(Fe, Co)₁₄B phases is more difficult than the growth process, while the growth process of α -Fe(Co), Fe₂₃B₆ and Nd₂(Fe, Co)₁₄B phases is more difficult than the nucleation process caused by the addition of niobium. However, the mechanism of the nucleation and growth of the crystallized phases is almost unchanged. The crystallization process is mainly dominated by one-dimensional nucleation and three-dimensional growth with decreasing nucleation rate.

KEY WORDS Fe-based amorphous alloy, crystallization kinetics, crystallization activation energy, local Avrami exponent

非晶态磁性合金由于没有晶界、位错和空穴等晶态合金固有的缺陷, 微结构不存在磁晶各向异性, 因而一般具有较小的矫顽力、较高的最大磁导率和很低的磁滞损耗, 具有重要的研究和应用价值^[1,2]. 自从 1967 年在 Fe-P-

C 系^[3] 首次发现铁磁性非晶合金以来, 研究人员已先后开发出大量的铁基非晶合金^[4-6]. 其中, (Fe, Co)-P-B 和 (Fe, Co)-Si-B 非晶合金已经以商品名称“METGLAS”用作软磁材料^[7]. 纳米晶合金 Fe-Si-B-Cu-Nb (FINEMET)^[8] 和 Fe-(Zr, Nb)-B (NANOPERM)^[9] 作为软磁材料分别于 1988 和 1990 年被报道. 众所周知, 上述铁基非晶合金的形成需要极高的冷却速率, 因此所得到的熔体旋淬带材限制在数十微米的厚度范围, 不利于材料在工频范围的应用.

* 国家自然科学基金资助项目 50471075

收到初稿日期: 2008-01-29, 收到修改稿日期: 2008-02-20

作者简介: 徐 民, 男, 1967 年生, 副教授

自 1995 年在 Fe-Al-Ga-P-C-B 系^[10] 合成了具有高热稳定性和高玻璃形成能力 (GFA) 的非晶合金以来, 研究人员已成功地发现了一些具有良好 GFA 和磁性的非晶合金, 并在一些合金体系制备出了毫米尺度的铁基块体非晶合金. 通过铸造方法和粉末冶金方法已制成了厚度为 1 mm 的环形铁基非晶铁芯, 其外径和内径分别为 10 和 6 mm^[11,12]. 这两种方法制备的非晶铁芯均具有优异的软磁性能. 目前已报道的铁基非晶合金系主要包括: Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)^[13,14], Fe-(Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta, Mo, W)-B^[15,16], Fe-(Co, Cr, Mo, Ga, Sb)-(P, B, C)^[17], Fe-Ni-P-B^[18] 和 (Fe, Co)-RE-B^[19,20] (RE 为稀土元素). 新型铁磁性非晶合金的成分、玻璃形成能力、热力学、动力学、结构和磁性等研究都取得了很大进展, 其中具有软磁性能的铁基非晶合金是当前研究最多、最活跃的材料之一.

(Fe, Co)-RE-B (RE 为 Sm, Pr, Nd, Dy 等) 非晶合金具有较大的 GFA, 可以制成 250 μm 的厚带^[19,20], 在室温下具有良好的软磁性能. 在 Fe-Co-Nd-B 合金系中添加适量的 Nb 元素, 会显著提高非晶合金的热稳定性, 并改善其部分软磁性能. 非晶合金的晶化动力学和热稳定性对其应用和相变机制的理解具有重要意义. 本工作通过熔体旋转法制备了 Fe-Co-Nd-B 和 Fe-Co-Nd-Nb-B 非晶合金, 利用示差扫描量热法研究了 Nb 对这两种合金在升温 and 等温过程中晶化动力学的影响.

1 实验方法

本实验所用合金成分为 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10-x}\text{Nd}_3\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ ($x=0, 4$). 将纯 Fe, Co, Nd, Nb 和 B 按标称成分配制合金, 并在高纯 Ar 气保护下通过电弧熔炼制成母合金锭. 在熔炼过程中, 合金锭要反复熔炼 5 次以上, 以保证母合金的均匀性. 在氩气保护下, 利用单辊熔体旋转法采用 10 m/s 的辊轮线速度喷制出宽为 2—4 mm 和厚为 20—40 μm 的非晶条带. 将非晶样品在氩气保护下进行不同温度的等温退火 8 min 处理.

X 射线衍射 (XRD) 在 Rigaku D/Max-rA 型衍射仪上进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射. 差热分析 (DSC) 在法国 SETARAM EVOLUTION-16 综合热分析仪上进行, 采用 Al_2O_3 坩埚, 每次实验前都用厂家提供的标准样品对温度进行校正. 非晶合金晶化动力学的研究利用 DSC 通过连续恒速升温和等温退火来进行, 实验过程中通以流动的高纯氩气. 在连续恒速升温过程中, 采用的升温速率为 4—20 K/min; 在等温退火过程中, 先快速加热到非晶晶化反应开始前的特定温度, 然后保温直到晶化反应完成.

2 实验结果与分析

2.1 合金在恒速升温过程中的晶化动力学

XRD 证实制得的两种成分 (无 Nb 和加 Nb) 的急冷薄带均为非晶态. 图 1 为非晶态 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Nd}_3\text{B}_{20}$ 合

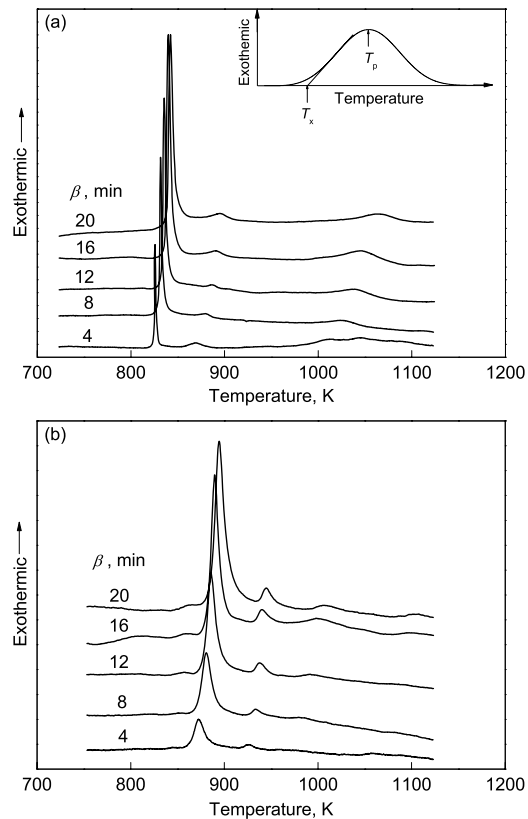


图 1 两种非晶合金 ($\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Nd}_3\text{B}_{20}$ 和 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_6\text{Nd}_3\text{Nb}_4\text{B}_{20}$) 在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves at different heating rates β of the amorphous $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Nd}_3\text{B}_{20}$ (a) and $\text{Fe}_{67}\text{Co}_6\text{Nd}_3\text{Nb}_4\text{B}_{20}$ (b) alloys

金 (以下简称为无 Nb 合金) 和 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_6\text{Nd}_3\text{Nb}_4\text{B}_{20}$ 合金 (以下简称为加 Nb 合金) 在不同升温速率 β 时的 DSC 曲线 (图 1a 中的插图示出初始晶化温度 T_x 和峰值晶化温度 T_p 的确定方法). 无 Nb 合金, 其晶化过程主要包含 1 个较强的放热峰和随后的 2 个较弱的放热峰. 随升温速率 β 的提高, 第 1 晶化峰变得越来越强, 但单位质量的合金所放出的晶化热基本保持不变; 而第 2 和第 3 晶化峰变化不大. 同时可以看到, 晶化峰的位置随升温速率 β 的提高向高温位移, 显示出晶化特征温度 (T_x 和 T_p) 随升温速率 β 的增大明显提高. 从图 1b 可见, 加入 4%Nb 合金的晶化过程与无 Nb 合金的相似. 但在升温速率 β 较低时, 第 3 晶化峰明显弱化, 而第 1 晶化峰变宽、变低, 所对应的晶化热由 95 J/g 降至 86 J/g; 同时, Nb 的添加明显降低了原子的扩散速率, 从而使第 1 晶化峰所对应的晶化反应过程明显变慢. 值得注意的是, Nb 的加入使初始晶化温度 T_x 大大提高 (在不同的 β 值下, T_x 提高了 47—59 K), 而峰值晶化温度 T_p 也提高了 46—52 K. 这表明 Nb 元素有效地阻碍了非晶合金的晶化过程, 使合金的热稳定性显著提高.

两种成分的非晶合金分别在 853 和 903 K 等温退火 8 min 后的 XRD 谱如图 2 所示. 对无 Nb 合金, 其晶化

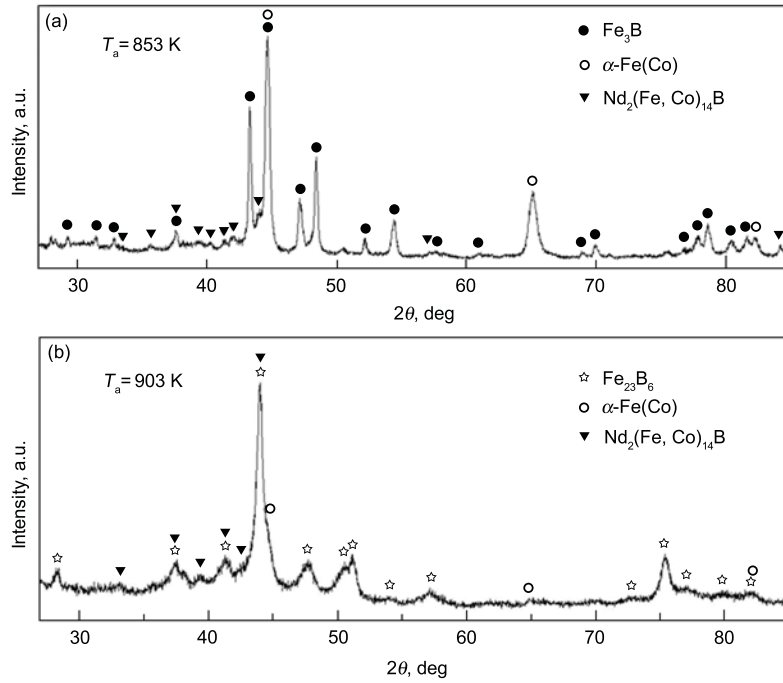


图 2 两种合金退火态的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of the amorphous Fe₆₇Co₁₀Nd₃B₂₀ (a) and Fe₆₇Co₆Nd₃Nb₄B₂₀ (b) alloys annealed for 8 min at annealed temperature T_a of 853 and 903 K, respectively

产物包括 α -Fe(Co), Fe₃B 和 Nd₂(Fe, Co)₁₄B(图 2a). 利用 Scherrer 公式 [21], 去除仪器宽化效应后估算出以上各析出相的平均晶粒尺寸分别为 29, 64 和 43 nm. 所以, Fe-Co-Nd-B 合金 DSC 曲线上的第 1 放热峰对应于纳米尺度的 3 种晶化相的形核及长大. 添加 Nb 后, 合金的晶化产物为 α -Fe(Co), Fe₂₃B₆ 和 Nd₂(Fe, Co)₁₄B(图 2b), 平均晶粒尺寸减至 14—20 nm. Nb 使晶化产物发生了显著变化, 晶化相中的 Fe₃B 变为 Fe₂₃B₆. 可见 Nb 明显抑制了 Fe₃B 晶化相的形核, 而促进 Fe₂₃B₆ 相的形核及长大; 同时, Nb 可减小晶化相的平均晶粒尺寸, 有利于纳米晶粒细化. 合金在更高温度退火后的 XRD 结果显示, 较弱的第 2 和第 3 放热峰主要对应于 3 种晶化相的长大过程.

晶化激活能是非晶合金重要的晶化动力学参数, 它表征合金的热稳定性, 可以通过 DSC 曲线计算出来. 晶化激活能的计算通常包括等温和非等温两种模式. 严格意义上的等温实验很难实现, 尤其在反应开始阶段. 由于实际应用中大多是在非等温条件下进行, 而且非等温模式更加快速简便, 所以在升温过程中的非等温晶化激活能具有更重要的意义. 目前尚无统一的非等温晶化激活能的计算方法.

假设晶化反应的相变速率是两个函数的乘积, 其中一个函数仅依赖于温度 T , 而另一个函数仅依赖于相变体积分数 α , 则恒速升温过程中晶化反应动力学方程可以表示如下 [22]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (1)$$

式中, t 为反应时间, s; $f(\alpha)$ 为相变分数函数; $k(T)$ 为温度函数. $k(T)$ 通常满足如下 Arrhenius 关系式:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, k_0 为常数, E 为晶化激活能, kJ/mol; R 为气体常数.

将式 (2) 代入式 (1), 并采用分离变量法进行积分, 可得

$$\begin{aligned} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} &= \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \\ &= \frac{k_0 E}{\beta E} \int_{y_f}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \end{aligned} \quad (3)$$

式中, β 为恒速升温速率; $y = E/(RT)$; $y_f = E/(RT_f)$, 其中 T_f 是在一定转变分数下的特征温度.

式 (3) 右侧的积分没有解析解, 称为 Arrhenius 积分.

$$p(y_f) = \int_{y_f}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (4)$$

对式 (4) 进行不同的数学近似, 可以得出不同的晶化动力学方程. 式 (4) 积分的近似解可表示为

$$p(y) \approx \frac{\exp(-Ay + B)}{y^\kappa} \quad (5)$$

式中, A , B 和 κ 均为常数.

将式 (5) 代入式 (3), 可得到晶化动力学近似方程的一般表达式^[23] 如下:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^\kappa} = -A \frac{E}{RT_f} + C \quad (6)$$

式中, C 为常数. 采用 Starink 近似 (即 $A=1.0008$, $\kappa=1.92$), 可得 Starink 方程^[23] 如下:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^{1.92}} = -1.0008 \frac{E}{RT_f} + C \quad (7)$$

采用 Murray-White 近似 (即 $A=1$, $\kappa=2$), 可得 Kissinger 方程^[23] 如下:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^2} = -\frac{E}{RT_f} + C \quad (8)$$

采用 Doyle 近似 (即 $A=1.0516$, $\kappa=0$), 可得 Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 方程^[23]. 在 $9 < y < 100$ 的情况下, E 的计算精度一般按 Starink, Kissinger 和 FWO 的顺序依次降低.

利用图 1 的 DSC 曲线, 可以确定不同升温速率的晶化特征温度; 采用不同的动力学方程, 用 $\ln(T_f^\kappa/\beta)$ 对 $A(1000/T_f)$ 作图, 然后线性拟合图中的数据点, 求出直线的斜率, 可以计算出非晶合金的表观晶化激活能.

图 3a, b 分别示出采用 Starink 方程得到的两种合金的 Starink 图 (其中, T_{x1} , T_{p1} 和 T_{x2} , T_{p2} 分别代表第

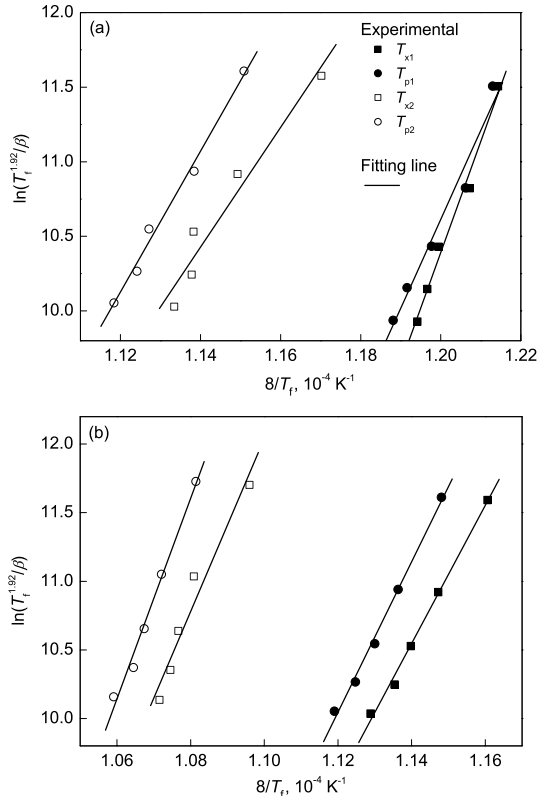


图 3 两种合金的 Starink 图

Fig.3 Starink plots for the crystallization process of the amorphous $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Nd}_3\text{B}_{20}$ (a) and $\text{Fe}_{67}\text{Co}_6\text{Nd}_3\text{Nb}_4\text{B}_{20}$ (b) alloys

1 和第 2 晶化峰的初始晶化温度及峰值晶化温度). 可以看出, 实验数据与拟合直线符合得很好, 表明恒速升温过程中非晶合金的晶化符合 Starink 动力学方程. 初始晶化温度的拟合结果没有峰值晶化温度的拟合结果好, 这是因为峰值晶化温度是可以准确确定的量, 而初始晶化温度的确定与基线的选择有关.

采用 Starink 方程和 Kissinger 方程计算的表观晶化激活能如表 1 所示.

表 1 两种合金的晶化激活能

Table 1 Crystallization activation energies derived from the Starink and Kissinger equations by using different characterization temperatures of the two amorphous alloys

x	Calculation equation	E , kJ/mol			
		T_{x1}	T_{p1}	T_{x2}	T_{p2}
0	Starink ^[23]	589.6	495.2	333.7	393.0
	Kissinger ^[23]	589.6	495.0	333.4	392.7
4	Starink ^[23]	418.4	455.9	523.5	607.4
	Kissinger ^[23]	418.2	455.7	523.3	607.3

可以看出, 采用这两种方程计算的晶化激活能非常接近. 加 Nb 合金, 由初始晶化温度 T_{x1} 计算的晶化激活能明显降低. 由 DSC 曲线的分析已知, Nb 的添加使初始晶化温度 T_{x1} 提高了 47—59 K. 原子在较高温度下的扩散能力增强, 形核所需的能量起伏减小. 初始晶化温度与形核过程相联系, 而峰值晶化温度与长大过程相联系, 因此可以假定由初始晶化温度和峰值晶化温度计算的晶化激活能分别代表形核和长大的激活能^[24]. 而无 Nb 合金, 由初始晶化温度 T_{x1} 计算的晶化激活能远高于由峰值晶化温度 T_{p1} 计算的晶化激活能, 表明其形核过程要比长大过程难. 结合 XRD 结果分析可知, 无 Nb 合金的晶化反应中, $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, Fe_3B 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相的形核过程难于长大过程; 而加 Nb 合金的结果正好相反, 由 T_{x1} 计算的晶化激活能明显低于由 T_{p1} 计算的晶化激活能, 表明 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, Fe_{23}B_6 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相的长大过程难于形核过程.

2.2 合金的等温晶化动力学

通过等温退火可以进一步分析非晶合金的晶化动力学过程. 两种合金在不同温度下的等温晶化 DSC 曲线如图 4 所示. 从图可见, 随等温温度的降低, 孕育期明显增长, 而且晶化速率变慢、晶化过程变长. 假设晶化体积与晶化反应热成正比, 通过计算晶化放热峰相应部分的面积可以获得晶化过程中的晶化体积分数. 晶化体积分数与退火时间呈典型的 S 形曲线. 晶化体积分数 $X(t)$ 与退火时间 t_a 的依赖关系可用如下 Johnson-Mehl-Avrami(J-M-A) 方程^[25] 来描述:

$$X(t) = 1 - \exp[-k_T(t_a - \tau)^n] \quad (9)$$

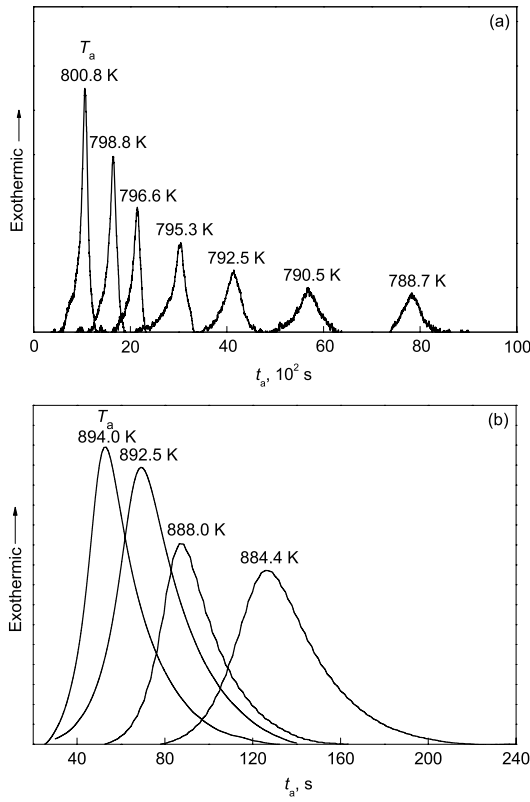


图 4 两种合金在不同温度下的等温晶化 DSC 曲线

Fig.4 Isothermal DSC curves at different temperatures for the amorphous Fe₆₇Co₁₀Nd₃B₂₀ (a) and Fe₆₇Co₆-Nd₃Nb₄B₂₀ (b) alloys (t_a —annealed time)

式中, τ 为孕育期; k_T 为反应速率常数, 是温度 T 的函数; n 为 Avrami 指数, 反映了晶化过程中的形核及长大机制.

由 J-M-A 方程可以推导出如下关系式:

$$\ln[\ln(1-X)^{-1}] = n \ln k_T + n \ln(t_a - \tau) \quad (10)$$

若 J-M-A 方程有效, 则 Avrami 指数 n 不应随晶化体积分数或相变温度的变化而变化, 用 $\ln[\ln(1-X)^{-1}]$ 对 $\ln(t_a - \tau)$ 作图应该得到一条直线, 直线的斜率即为 Avrami 指数. 图 5 为两种合金的 $\ln[\ln(1-X)^{-1}]$ 与 $\ln(t_a - \tau)$ 的关系图, 显然两者之间的关系并不是简单的直线关系, 这表明 Avrami 指数 n 在晶化过程中并非常数. 大多数多元非晶合金的晶化过程不是通过单一机制进行, 而是更为复杂. Calka 和 Radlinski^[26] 认为, 非晶合金的晶化过程中包含各种不同的晶化机制, 因而提出局域 Avrami 指数, 它反映了晶化过程不同阶段的形核及长大机制的变化. 将晶化体积分数为 X 时的局域 Avrami 指数 $n(X)$ 定义如下:

$$n(X) = \partial \ln\{\ln[(1-X)^{-1}]\} / \partial \ln(t_a - \tau) \quad (11)$$

对图 5 的曲线进行数值微分, 可得到局域 Avrami 指

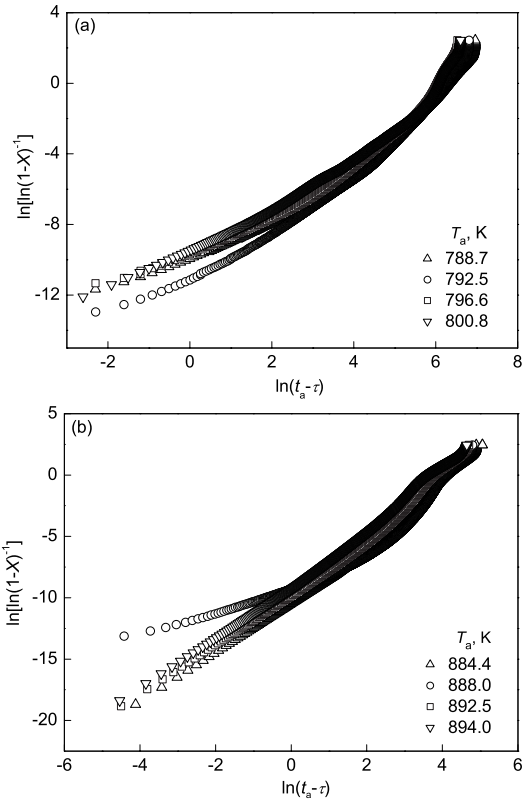


图 5 两种合金的 $\ln[\ln(1-X)^{-1}]$ 和 $\ln(t_a - \tau)$ 关系图

Fig.5 Plots of $\ln[\ln(1-X)^{-1}]$ vs $\ln(t_a - \tau)$ for the amorphous Fe₆₇Co₁₀Nd₃B₂₀ (a) and Fe₆₇Co₆Nd₃Nb₄B₂₀ (b) alloys

数 $n(X)$ 与晶化体积分数 X 的关系, 如图 6 所示. 对无 Nb 合金 (图 6a), 晶化初始阶段的 Avrami 指数 $n \approx 2$, 表明晶化初期是一维界面控制的形核及长大过程, 主要是表面晶化过程, 形核速率恒定. 随着晶化体积分数 X 的增加, n 值稳步增加. 当 $0.35 < X < 0.9$ 时, $3 < n < 3.5$, 晶化的主要阶段是形核率随时间减小的三维长大过程; 当 $X > 0.9$ 时, n 值减至 2, 表明晶化的最后阶段是形核率恒定的晶刃形核. 因为根据 J-M-A 方程计算 Avrami 指数时, 在晶化后期会引起很大的不确定性, 所以对 $X > 0.96$ 时 n 值发生的较大变化可不予考虑. 对加 Nb 合金 (图 6b), 晶化初期的 n 值也是 2; 在晶化中期 ($0.1 < X < 0.4$), $3 < n < 4$; 在晶化后期 ($X > 0.4$), n 值逐渐减至 2. 可见加入 Nb 后基本未改变晶化相的形核及长大机制, 但使晶化不同阶段的时间发生改变. 结合 XRD 结果分析可知, Nb 抑制了 Fe₃B 相的形核, 而促进了 Fe₂₃B₆ 相的形核及长大. 晶化产物的变化可能导致晶化不同阶段的改变. 总之, Fe-Co-Nd-B 和 Fe-Co-Nd-Nb-B 非晶合金的晶化主要是一维界面控制的形核以及形核率随时间减小的三维长大过程, 是典型的多晶型晶化. α -Fe(Co), Fe₃B (或 Fe₂₃B₆) 和 Nd₂(Fe, Co)₁₄B 这 3 种晶化相同时形核及长大, 导致了非晶合金的高热稳定性.

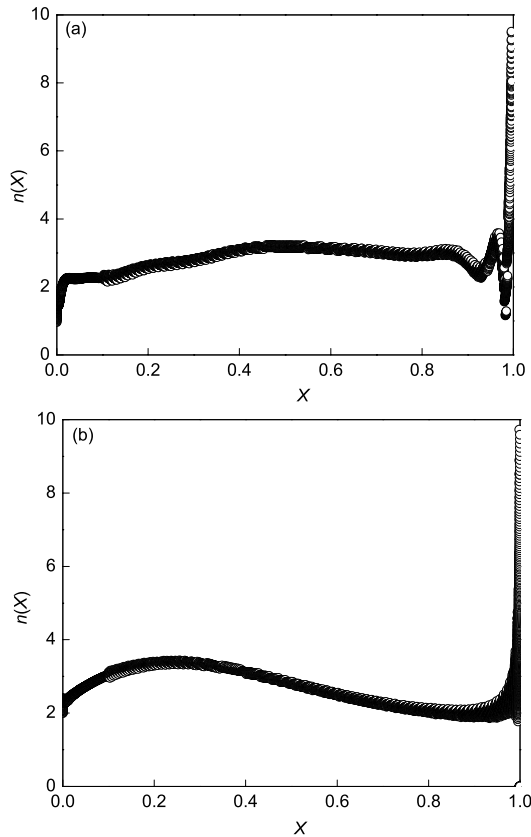


图 6 两种合金的局域 Avrami 指数的变化

Fig. 6 Variations of the local Avrami exponents $n(X)$ with the crystallized volume fraction X for the amorphous $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Nd}_3\text{B}_{20}$ (a) and $\text{Fe}_{67}\text{Co}_6\text{Nd}_3\text{Nb}_4\text{B}_{20}$ (b) alloys

3 结论

(1) 在 Fe-Co-Nd-B 非晶合金中添加 4% 的 Nb, 有效地阻碍了该合金的晶化过程, 使初始晶化温度大大提高, 并使合金的热稳定性显著提高. $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Nd}_3\text{B}_{20}$ 合金的晶化相为 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, Fe_3B 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$; 添加 Nb 使晶化产物发生了显著变化, 晶化相变为 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, Fe_{23}B_6 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$. Nb 明显抑制了 Fe_3B 晶化相的形核, 而促进了 Fe_{23}B_6 相的形核及长大. Nb 可将晶化相的平均晶粒尺寸减至 14—20 nm, 有利于纳米晶粒细化.

(2) 添加 Nb 使由初始晶化温度 T_{x1} 计算的晶化激活能明显降低. 对 Fe-Co-Nd-B 非晶合金, 由 T_{x1} 计算的晶化激活能要远高于由峰值晶化温度 T_{p1} 计算的晶化激活能, 表明在晶化反应中 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, Fe_3B 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相的形核过程要难于长大过程; 而加 Nb 合金的结果正好相反, 由 T_{x1} 计算的晶化激活能明显低于由 T_{p1}

计算的晶化激活能, 表明 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, Fe_{23}B_6 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相的长大过程难于形核过程.

(3) 添加 Nb 后基本未改变晶化相的形核及长大机制, 但使晶化不同阶段的时间发生变化. 非晶合金的晶化主要是一维界面控制的形核以及形核率随时间减小的三维长大过程, 是典型的多晶型晶化. 3 种晶化相同时形核及长大, 导致了非晶合金的高热稳定性.

参考文献

- [1] Raskin D, Smith C H. In: Luborsky F E, ed., *Amorphous Metallic Alloys*. London: Butterworths, 1983: 381
- [2] O'Handley R C. *J Appl Phys*, 1987; 62: R15
- [3] Duwez P, Lin S C H. *J Appl Phys*, 1967; 38: 4096
- [4] Masumoto T, Kimura H M, Inoue A, Waseda Y. *Mater Sci Eng*, 1976; 24: 141
- [5] Inoue A, Masumoto T, Arakawa S, Iwadachi T. In: Canter B, ed., *Rapidly Quenched Metals III*. London: The Metals Society, 1978: 265
- [6] Inoue A, Kobayashi K, Kanehira J, Masumoto T. *Sci Rep Res Inst Tohoku Univ*, 1981; 29A: 331
- [7] Smith C H. In: Liebermann H H, ed., *Rapidly Solidified Alloys*. New York: Marcel Dekker, 1993: 617
- [8] Yoshizawa Y, Yamauchi K, Yamane T, Sugihara H. *J Appl Phys*, 1988; 64: 6047
- [9] Suzuki K, Kataoka N, Inoue A, Makino A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 743
- [10] Inoue A, Gook J S. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 1180
- [11] Ikarashi K, Mizushima T, Makino A, Inoue A. *Mater Sci Eng*, 2001; A304-306: 763
- [12] Yoshida S, Mizushima T, Hatanai T, Inoue A. *IEEE Trans Magn*, 2000; 36: 3424
- [13] Shen B L, Akiba M, Inoue A. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 131907
- [14] Shen B L, Masahiro A, Inoue A. *Phys Rev*, 2006; 73B: 104204
- [15] Shen B L, Chang C T, Zhang Z F, Inoue A. *J Appl Phys*, 2007; 102: 023515
- [16] Amiya K, Urata A, Nishiyama N, Inoue A. *J Appl Phys*, 2007; 101: 09N112
- [17] Shen T D, Schwarz R B. *Appl Phys Lett*, 1999; 75: 49
- [18] Shen T D, Schwarz R B. *Acta Mater*, 2001; 49: 837
- [19] Zhang W, Inoue A. *Mater Trans*, 2001; 42: 1142
- [20] Zhang W, Inoue A. *Mater Trans*, 2001; 42: 1835
- [21] Aronin A S, Abrosimova G E, Gurov A F, Kiryanov Y V, Molokanov V V. *Mater Sci Eng*, 2001; A304-306: 375
- [22] Vyazovkin S. *Thermochim Acta*, 2000; 355: 155
- [23] Starink M J. *Thermochim Acta*, 2003; 404: 163
- [24] Wang H R, Gao Y L, Min G H, Hui X D, Ye Y F. *Phys Lett*, 2003; 314A: 81
- [25] Avrami M. *J Chem Phys*, 1939; 7: 1103
- [26] Calka A, Radlinski A P. *J Mater Res*, 1985; 3: 59