

Cu 添加对 FeCoZrB 非晶合金热稳定性和晶化过程的影响

于万秋¹, 田博¹, 王志群², 刘尧棣^{1,3}, 孙亚明¹

(1. 吉林师范大学 物理国家级实验教学示范中心, 吉林 四平 136000)

(2. 国网内蒙古东部电力有限公司经济技术研究院, 内蒙古 呼和浩特 010020)

(3. 长春理工大学, 吉林 长春 130022)

摘要:选择在低 B 含量的 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 和高 B 含量的 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 合金基础上添加 1at% Cu, 制备 Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁ 和 Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 非晶合金, 利用同步热分析仪(STA), X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)测试分析合金的晶化曲线及晶化相的结构, 研究 Cu 添加对 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 和 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 非晶合金热稳定性和晶化过程的影响。结果表明, Cu 添加稍微提高了 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 非晶合金的热稳定性, 明显提高了 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 非晶合金的热稳定性。对于 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 和 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 非晶合金, 晶化初期 XRD 存在明显的峰位移动; 对于添加 Cu 后的 Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁ 和 Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 合金, 晶化过程中几乎没有峰位移动。TEM 测试表明 Cu 添加改善了纳米晶粒分布的均匀度。Cu 添加对高 B 含量 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 合金热稳定性和晶化过程的影响大于低 B 含量的 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 合金。

关键词: 非晶合金; Cu 添加; 热稳定性; 晶面间距; 晶粒尺寸

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1735-06

Fe 基非晶纳米晶软磁材料具有优异的软磁性能、低廉的价格, 兼具节能和环保特性等优点, 在电子元器件行业有着广泛的应用, 且在市场上所占份额逐渐增大, 国内外的高校、科学研究机构和相关企业等对该类材料的研究成果也逐年增加。目前, Fe 非晶纳米晶软磁材料主要分为五大类: 商业牌号为 Finemet^[1] 的 FeCuNbSiB 系软磁合金, 商业牌号为 Nanoperm^[2] 的 FeMB(Cu) (M=Zr, Hf, Nb)系软磁合金, 商业牌号为 Hitperm^[3] 的 FeCoMB(Cu)(M=Zr, Hf, Nb)系软磁合金, 商业牌号为 Nanomet^[4] 的 FeSiBPCu 系软磁合金和商业牌号为 HBNA^[5] 的 FeSiBPCCu 合金体系。无论哪类 Fe 基纳米晶软磁合金, 为了获得优异的软磁性能, 往往在合金中添加纳米晶形成元素 Cu。

Cu 作为一种典型的纳米晶形成元素, 一直受到国内外学者的关注^[1-16]。对于大部分 Fe 基合金, 晶化反应前生成 Cu 团簇, 充当 α -Fe 晶粒异质成核位置并降低合金的界面能。Ayers 等人^[17]的研究结果表明 Cu 团簇可以充当 α -Fe 颗粒的形核位置作用并减小合金的晶粒尺寸。但是对于 Hitperm 合金, Cu 在含 Zr 和含 Nb 合金的作用不同。在合金成分为

Fe₃₉Co₃₉Nb₆B₁₅Cu₁ 的合金中, 原子探针结果清楚地观察到 Cu 团簇的存在^[18]; 在合金成分为 Fe₄₄Co₄₄Zr₇B₄Cu₁^[18]的合金中, 却未观察到 Cu 团簇, Cu 原子均匀分布在非晶态基体中, Ping^[19]认为添加 Cu 的合金与未添加 Cu 的合金经 823 K 热处理后的微观结构相差不大, α -Fe(Co)纳米晶相的形成不一定需要 Cu 的添加。对于 FeCoZrB 合金, Cu 添加未形成团簇, 但是 Cu 添加对该类合金热稳定性及晶化过程的影响还需进一步研究, 以便明确在设计该类合金成分时是否有必要添加 Cu 元素。

选择在低 B 含量的 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 和高 B 含量的 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 非晶合金基础上添加 1at% Cu, 制备 Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁ 和 Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 非晶合金, 深入研究 Cu 添加对 FeCoZrB 合金热稳定性和晶化过程的影响。

1 实验

选用纯度高于 99.92% 的 Fe、Co、Zr、Cu 金属块体和高纯 B 粒为原材料, 以 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉、Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁、Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅、Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 非晶合金为基础。

收稿日期: 2021-05-17

基金项目: 吉林省教育厅项目 (JKH20210451KJ); 吉林师范大学大学生国家级创新创业训练计划项目 (G2021)

作者简介: 于万秋, 女, 1981 年生, 博士, 高级实验师, 吉林师范大学物理国家级实验教学示范中心, 吉林 四平 136000, E-mail: yuwanqiu2004@126.com

B₁₅Cu₁ 的名义成分配制原料, 在高纯氩气保护下, 采用真空电弧方法炼炉制备母合金锭, 熔炼时开启磁搅拌功能, 重复熔炼 4 次后得到均匀的类似纽扣状的母合金锭。之后放入真空甩带机, 采用单辊快淬法制备非晶合金条带, 快淬速率为 38 m/s, 条带厚度约为 30 μm、宽度约为 1 cm。最后, 将非晶薄带样品放置在真空管式炉内在 823~923 K 范围内进行等温热处理制备相应的纳米晶合金。

利用同步热分析仪(STA, STA449 F5 Jupiter 型)测量合金薄带的热分析 DSC 曲线。利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2500/PC)对淬态合金及热处理后合金样品的结构进行测试, 该衍射仪采用 Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 步长为 0.02 $^\circ$), 测量过程中的管电压为 40 kV, 管电流为 200 mA, 扫描速度为 4 %/min, 衍射角 (2θ) 范围为 30 $^\circ$ ~90 $^\circ$ 。利用 Jade 5.0 软件计算热处理后合金的晶粒尺寸。TEM 仪器型号为 FEI Talos F200 场发射透射电子显微镜, 加速电压为 200 kV。样品观察前先用砂纸打磨用以减小厚度, 再采用 Fischione1050 型离子减薄仪对合金薄带进行相应的离子减薄处理, 用以获得大面积电子可穿透的薄区。最后利用 Digital Micrograph 软件对 TEM 图像进行图像处理和数据分析。

2 结果与讨论

图 1 给出了 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉、Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁、Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅、Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 4 种非晶合金在升温速率为 20 K/min 时的 DSC 曲线。可以看出, Cu 元素的添加对 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 和 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 2 种非晶合金初始晶化峰值温度影响不同, Cu 添加提高了 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 合金的初始晶化温度, 降低了 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 合金的初始晶化温度。

图 2 给出了 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉、Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁、

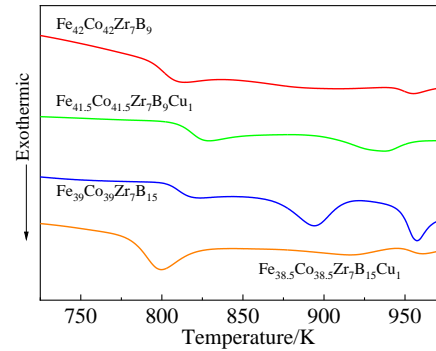


图 1 4 种非晶合金在升温速率为 20 K/min 时的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves of four kinds of amorphous alloys at a heating rate of 20 K/min

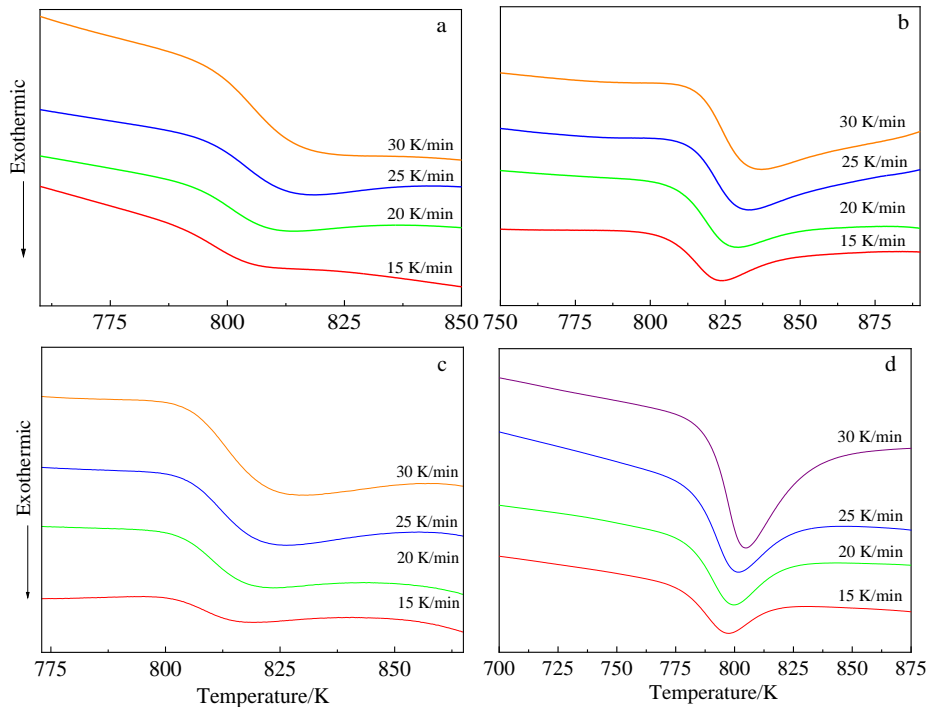


图 2 4 种非晶合金在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of four kinds of amorphous alloys at different heating rates: (a) Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉, (b) Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁, (c) Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅, and (d) Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁

Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅、Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 4 种非晶合金在不同升温速率下的 DSC 曲线。根据图 2, 表 1 列出了 4 种合金在不同升温速率下第 1 个晶化放热峰峰值温度。

晶化激活能 E 的大小可以表征非晶合金的热稳定性, 可利用 Kissinger^[20] 方法进行计算获得。根据表 1 中的数据, 将升温速率 β 和峰值温度 T_p 代入 Kissinger 公式, 利用 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T$ 做图, 得到斜率为 $-E/R$ 的直线, 从而计算得到 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉、Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁、Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅、Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 4 种非晶合金的晶化激活能, 如图 3 所示。

Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉、Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁、Fe₃₉Co₃₉-Zr₇B₁₅、Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 4 种非晶合金的晶化激活能值 E_p 分别为 298.5、307.1、352.9 和 479.4 kJ/mol, 添加 1at%Cu 的 Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁ 非晶合金的晶化激活能稍大于未添加 Cu 的 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ 非晶合金; 添加 1at%Cu Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 非晶合金的晶化激活能明显大于未添加 Cu 的 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 非晶态合金。对于 FeZrB 非晶合金^[9], Cu 团簇作为异质成核点, 增加了 α -Fe 相析出的动力学条件, 从而降低了非晶合金的热稳定性。Cu 添加没有降低高 Co 含量的 FeCoZrB 合金的晶化激活能, 不同于未添加 Cu 的 FeZrB 合金的晶化激活能。Cu 添加对高 B 比例的 Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ 合金的热稳定性影响较大。

图 4 分别给出了快淬态 Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉、Fe_{41.5}Co_{41.5}-

Zr₇B₉Cu₁、Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅、Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ 4 种非晶合金经不同温度热处理后的 XRD 图谱。所有快淬

表 1 快淬态 FeCoZrB(Cu)合金在不同升温速率下 T_{p1} 值
Table 1 T_{p1} values of FeCoZrB(Cu) alloys as-quenched at different heating rates (K)

$\beta/\text{K min}^{-1}$	15	20	25	30
Fe ₄₂ Co ₄₂ Zr ₇ B ₉	806.0	810.2	814.1	818.2
Fe _{41.5} Co _{41.5} Zr ₇ B ₉ Cu ₁	823.4	828.4	832.0	835.9
Fe ₃₉ Co ₃₉ Zr ₇ B ₁₅	815.9	819.2	822.2	826.5
Fe _{38.5} Co _{38.5} Zr ₇ B ₁₅ Cu ₁	797.1	799.2	801.6	804.5

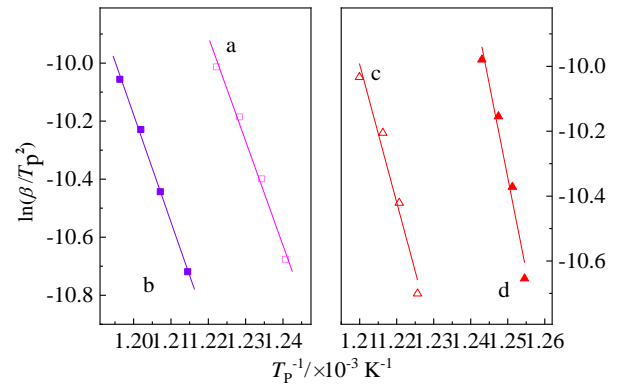


图 3 快淬态 FeCoZrB(Cu)合金的 Kissinger 曲线

Fig.3 Kissinger curves of as-quenched FeCoZrB(Cu) alloys (a-Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉, b-Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁, c-Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅, and d-Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁)

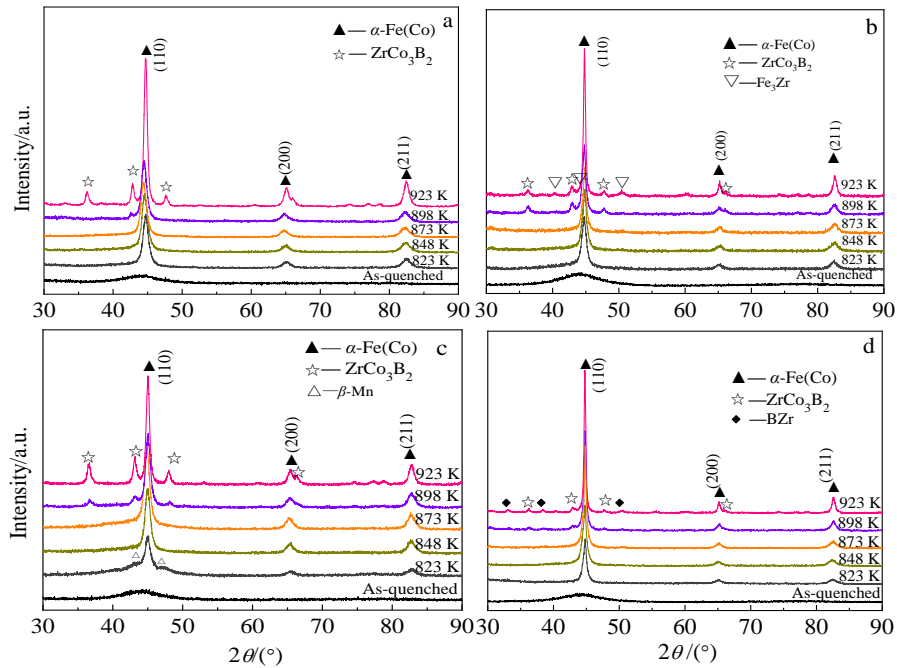


图 4 FeCoZrB(Cu)合金经不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of as-quenched FeCoZrB(Cu) alloys after annealing at different temperatures: (a) Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉, (b) Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁, (c) Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅, and (d) Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁

态合金 XRD 均呈现非晶特有的宽化漫散射峰特征。对 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 合金, 经 823 K 热处理, 合金中析出单一 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相。随着热处理温度的升高, $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相晶面衍射峰强度逐渐增强, 且观察到明显的峰位移动。当热处理温度高于 898 K, ZrCo_3B_2 相析出。对于添加 1at%Cu 的 $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 合金, 晶化过程与未添加 Cu 合金的晶化过程相似, 但晶化过程中 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相衍射峰的峰位几乎没有偏移, $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相晶化体积分数有所提高, 高温晶化产物除了 ZrCo_3B_2 相, 还观察到 Fe_3Zr 相析出。对 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 合金, 经 823 K 热处理, 合金中析出 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相和 $\beta\text{-Mn}$ 相, 随着热处理温度的升高, $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相晶面衍射峰强度逐渐增强, $\beta\text{-Mn}$ 相消失, 当热处理温度高于 898 K, 析出 ZrCo_3B_2 相。对于添加 1at%Cu 的 $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金, 晶化过程与未添加 Cu 合金的晶化过程不同, 晶化初期仅析出单一 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相, 未观察到其他晶化相的析出, 晶化过程中 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相衍射峰的峰位几乎没有偏移, 高温晶化产物除了 ZrCo_3B_2 相, 还有 ZrB 相析出。高温热处理后添加 Cu 合金的二次晶化产物含量少于不含 Cu 合金的晶化产物。

图 5 分别给出了快淬态 $\text{FeCoZrB}(\text{Cu})$ 合金经 823 K 热处理后的透射电镜组织、选区电子衍射花样和高分辨像。对 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 合金, 从 TEM 组织中可以观察到较小尺寸的晶粒分布在非晶基体中, 但区域内存

在较多的晶粒聚集现象, 右上角选区电子衍射花样表明该合金经热处理后的析出相为单一 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相 (图 5a), 与 XRD 结果相一致。图 5a₁ 高分辨像测量晶粒得到的晶面间距值 $d=0.202$ nm, 对应 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相的 (110) 晶面。对添加 Cu 的 $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 合金 (图 5b), 从 TEM 组织中可以观察到晶粒的尺寸相对未添加 Cu 的合金有所增加, 晶粒聚集现象明显得到改善, 右上角选区电子衍射花样表明合金经热处理后的析出相为单一 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相, 与 XRD 结果相一致。图 5b₁ 高分辨图像测量晶粒得到的晶面间距值 $d=0.202$ nm, 对应 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相的 (110) 晶面。

对 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 合金 (图 5c), 从 TEM 组织中可以观察到合金中存在无规则形状、尺寸大小不一的晶粒, 右上角选区电子衍射花样显示经热处理后的析出相为 $\alpha\text{-Fe}$ 相和 $\beta\text{-Mn}$ 型相。图 5c₁ 高分辨图像测量晶粒得到的晶面间距值 $d=0.202$ nm 和晶面间距值 $d=0.224$ nm, 分别对应 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相的 (110) 晶面和 $\beta\text{-Mn}$ 型相的 (220) 晶面。对添加 Cu 的 $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金 (图 5d), 从 TEM 组织中可以观察到 Cu 添加增加了纳米晶粒的密度和晶粒分布的均匀度。右上角选区电子衍射花样表明合金经热处理后的析出相为单一 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相, 与 XRD 结果相一致, 合金中不再存在亚稳相。图 5d₁ 高分辨图像测量晶粒得到的晶面间距值分别为 $d=0.202$ nm 和 $d=0.143$ nm, 对应体心立方 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相的 (110) 晶面和 (200) 晶面。

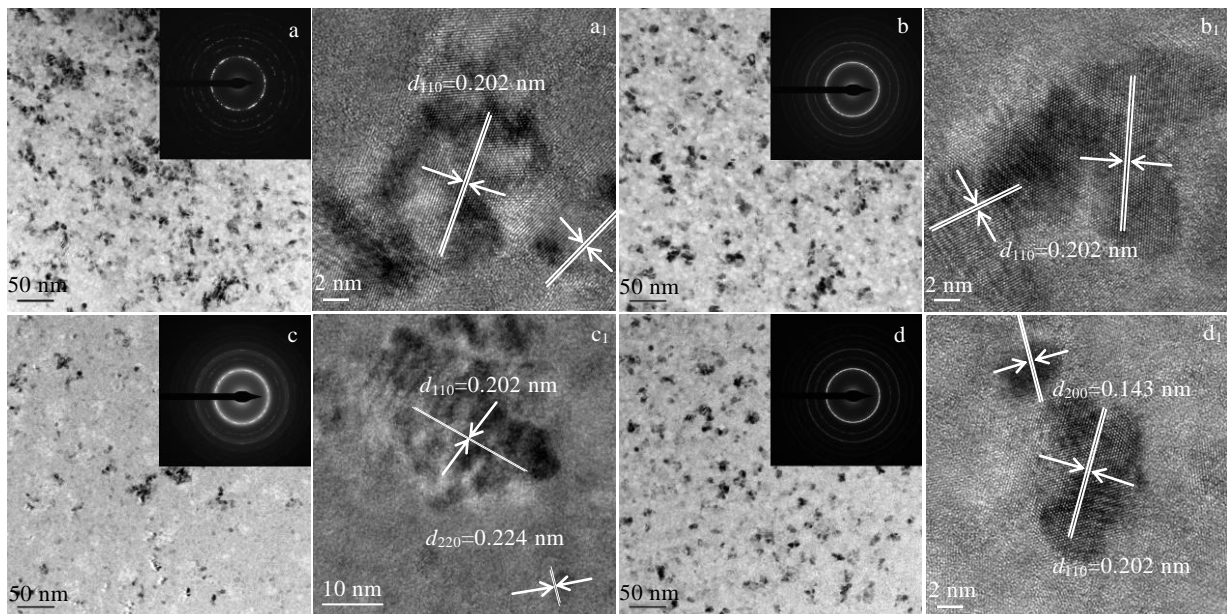


图 5 快淬态 $\text{FeCoZrB}(\text{Cu})$ 合金经 823 K 热处理后的透射电镜组织、选区电子衍射花样和高分辨图像

Fig.5 TEM images, SAED patterns and HRTEM images of as-quenched alloys annealed at 823 K: (a, a₁) $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$, (b, b₁) $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$, (c, c₁) $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$, and (d, d₁) $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$

表 2 给出了 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 、 $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 、 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 非晶合金经不同温度热处理后 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相 (110) 晶面的晶面间距值。纯 $\alpha\text{-Fe}$ 相 (110) 晶面的晶面间距值为 0.2027 nm, 纯 $\alpha\text{-FeCo}$ 相 (110) 晶面的晶面间距值为 0.2015 nm。对 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 合金, 经 823 K 热处理, 合金中析出单一晶化相, 其晶面间距稍小于纯 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶面间距, 说明仅有少量的 Co 进入 $\alpha\text{-Fe}$ 晶格中, 随着热处理温度的升高, 晶面间距明显增大, 说明有部分具有较大原子半径的 Zr 固溶进入了 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶格中。而当热处理温度高于 898 K 时, 由于 ZrCo_3B_2 相的析出, 晶面间距减小; 当热处理温度为 923 K 时, 晶面间距接近纯 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶面间距。对 $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 非晶合金, 经不同温度热处理后合金的晶面间距均小于纯 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶面间距, 且数值相差不大, 不同于 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 合金, Zr 原子没有固溶进入了 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶格中, 结合 XRD, 在晶化初期, Zr 分布在非晶相中, 随着热处理温度的升高, 一部分 Zr 与 Fe 原子和 B 原子生成 ZrCo_3B_2 相, 另一部分 Zr 与 Fe 原子生成 Fe_3Zr 相从非晶基体中析出。

对 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 合金, 该合金成分比例中含有较高的 B 含量, 不同温度热处理后合金的晶面间距较小, 小于纯 $\alpha\text{-FeCo}$ 相的晶面间距, 说明在整个晶化过程中均有 B 原子固溶进入 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶化相中。对 $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金, 经不同温度热处理后合金的晶面间距稍小于纯 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶面间距, 且数值相差不大, 不同于 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 合金, 结合 XRD, 在晶化初期, B 分布在非晶相中, 随着热处理温度的升高, 一部分 B 与 Co 原子和 Zr 原子生成 ZrCo_3B_2 相, 另一部分与 Zr 原子生成 BZr 相。Cu 添加对 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 合金的晶面间距影响较大, 添加 Cu 后的 $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 和 $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金经不同温度热处理后的晶面间距相近。

表 3 给出了 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 、 $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 、 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 4 种非晶合金经

表 2 4 种非晶合金经不同温度热处理后 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相 (110) 晶面的晶面间距

Table 2 Crystal plane spacing d of $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ phase in four kinds of amorphous alloys after annealing at different temperatures (nm)

Temperature/K	823	848	873	898	923
$\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$	0.2024	0.2032	0.2037	0.2035	0.2025
$\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$	0.2023	0.2019	0.2019	0.2022	0.2021
$\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$	0.2013	0.2013	0.2015	0.2011	0.2011
$\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$	0.2022	0.2022	0.2020	0.2021	0.2021

表 3 4 种非晶合金经不同温度热处理后 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相的晶粒尺寸

Table 3 Grain size D of $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ phase in four kinds of amorphous alloys after annealing at different temperatures (nm)

Temperature/K	823	848	873	898	923
$\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$	8.9	9.7	10.2	11.5	14.9
$\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$	11.0	11.7	13.7	14.4	29.3
$\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$	7.4	10.3	11.1	11.6	16.2
$\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$	12.7	13.9	18.8	22.3	32.5

不同温度热处理后 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相的平均晶粒尺寸。添加 Cu 后的 FeCoZrBCu 合金的 D 值稍大于未添加 Cu 的 FeCoZrB 合金, 不同于未添加 Co 的 FeZrB 合金 (之前研究表明^[9], 在 3 种具有不同初始晶化产物 FeZrB 合金的合金基础上添加 Cu, Cu 均起到抑制晶粒长大的作用) 在 FeCoZrB 合金中添加 Cu 元素, 不能起到抑制晶粒长大的作用。

3 结论

1) Cu 添加稍微提高了 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 合金的热稳定性, 明显提高了 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 合金的热稳定性。

2) $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 非晶合金晶化初期的析出相为单一 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相, Zr 原子固溶入 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶格中; $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 合金中 Cu 元素的添加提高了 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶化体积分数, 晶化中没有 Zr 固溶入晶格中。 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 非晶合金晶化初期有 B 原子固溶入 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶格中; $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金中 Cu 添加明显改变了合金的晶化过程, 抑制了初晶亚稳相的析出, 提高了 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 的晶化体积分数, 晶化过程中没有 B 固溶入晶格中。Cu 添加减少了合金中二次晶化产物的晶化体积分数, 增加了 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 的晶粒尺寸。

3) 在 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 合金中, 尺寸较小的晶粒分布在非晶基体中, 区域内存在较多的晶粒聚集现象; 添加 Cu 的 $\text{Fe}_{41.5}\text{Co}_{41.5}\text{Zr}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 合金的晶粒尺寸相对未添加 Cu 的合金有所增加, 晶粒聚集现象明显得到改善。在 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 合金中, 存在无规则形状、尺寸大小不一的晶粒, 观察到 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相和 $\beta\text{-Mn}$ 相的晶粒。 $\text{Fe}_{38.5}\text{Co}_{38.5}\text{Zr}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金晶粒尺寸相对未添加 Cu 的合金有所增加, 增加了纳米晶粒的密度和晶粒分布的均匀度, 析出相为单一 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相。

4) Cu 添加对高 B 含量的 $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ 合金热稳定性和晶化过程的影响大于低 B 含量 $\text{Fe}_{42}\text{Co}_{42}\text{Zr}_7\text{B}_9$ 合金。虽然 Cu 元素的添加增加了 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶相的晶粒尺寸, 但整体上对于 FeCoZrB 合金, Cu 元素的添

加提高了合金的热稳定性及纳米晶粒分布的均匀度，抑制了 Zr 或 B 在晶相中的固溶。

参考文献 References

- [1] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. *J Appl Phys*[J], 1988, 64: 6044
- [2] Suzuki K, Kataoka N, Inoue A *et al. Mater Trans JIM*[J], 1991, 32(1): 93
- [3] Willard M A, Laughlin D E, Mchenry M E *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1998, 84(12): 6773
- [4] Makino A, He M, Kubota T *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2009, 45(10): 4302
- [5] Liu T, Kong F, Xie L *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2017, 441: 174
- [6] Li Y L, Dou Z X, Chen X M *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2020, 262: 114 740
- [7] Liu C, Inoue A, Kong F L *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2021, 554: 120 606
- [8] Li Y, Lv K, Shen N *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2021, 530: 167 915
- [9] Yu Wanqiu, Lin Huai, Lu Liping *et al. Physics Letters A*[J], 2020, 384(26): 126 640
- [10] Chen Jie, Zhu Zhenghou, Lin Qianying *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(4): 1204
- [11] Yang Weiming, Liu Haishun, Fan Xingdu *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2015, 419: 65
- [12] Blazquez J S, Conde C F, Conde A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 397(1-2): 173
- [13] Xiong X Y, Muddle B C, Finlayson T R. *J Phys D: Appl Phys*[J], 2003, 36: 223
- [14] Blázquez J S, Franco V, Conde A. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14 (45): 11 717
- [15] Hono K, Ping D H, Ohnuma M *et al. Acta Mater*[J], 1999, 47(3): 997
- [16] Li Guangmin, Li Deren, Ni Xiaojun *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(7): 1352
- [17] Ayers J D, Sprague V G, Elam W T *et al. Acta Mater*[J], 1998, 46(6): 1861
- [18] Zhang Y, Blazquez J S, Conde A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 353 (1-2): 158
- [19] Ping D H, Wu Y Q, Hono K *et al. Scripta Materialia*[J], 2001, 45(7): 781
- [20] Kissinger H E. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*[J], 1956, 57(4): 217

Effect of Cu Addition on Thermal Stability and Crystallization Process of FeCoZrB Amorphous Alloy

Yu Wanqiu¹, Tian Bo¹, Wang Zhiqun², Liu Yaodi^{1,3}, Sun Yaming¹

(1. National Demonstration Center for Experimental Physics Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

(2. State Grid Economic Research Institute of East Inner Mongolia Electric Power Company Limited, Hohhot 010020, China)

(3. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁ and Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ amorphous alloys were prepared by adding 1at% Cu based on Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ with low B content and Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ alloy with high B content. Crystallization curves and structure of crystalline phase of the alloys were tested by synchronous thermal analyzer (STA), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The effects of Cu addition on the thermal stability and crystallization process of Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ and Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ amorphous alloys were investigated. The results show that the addition of Cu slightly improves the thermal stability of Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ amorphous alloy, and significantly improves the thermal stability of Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ amorphous alloy. For Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ and Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ amorphous alloys, there is obvious peak shift at the initial stage of crystallization. For Fe_{41.5}Co_{41.5}Zr₇B₉Cu₁ and Fe_{38.5}Co_{38.5}Zr₇B₁₅Cu₁ alloys, there is almost no peak shift during the crystallization process. TEM results show that the addition of Cu improves the distribution uniformity of nanocrystals and slightly increases the grain size. The effect of Cu addition on the thermal stability and crystallization process of Fe₃₉Co₃₉Zr₇B₁₅ alloy with high B content is greater than that of Fe₄₂Co₄₂Zr₇B₉ alloy with low B content.

Key words: amorphous alloy; Cu addition; thermal stability; lattice constant; grain size

Corresponding author: Sun Yaming, Ph. D., Research Associate, National Demonstration Center for Experimental Physics Education, Jilin Normal University, Siping 136000, P. R. China, Tel: 0086-434-3291986, E-mail: sunyaming@jlnu.edu.cn