

熔体冷速对 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 块体非晶合金晶化及磁性能的影响

袁子洲, 姚 林, 包石磊, 王英君

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要:分别用单辊甩带法和铜模铸造法制备了 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 非晶合金薄带以及 $\phi 2$ mm 和 $\phi 7$ mm 的非晶圆棒。利用差热分析仪和振动样品磁强计研究了冷却速率对 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 非晶合金的晶化动力学及磁性能的影响。结果表明, 冷却速率对晶化动力学有显著影响。对非等温晶化来说, 随着冷速降低, 试样的玻璃转变温度下降, 玻璃转变激活能减小。虽然晶化峰值温度不受冷速的影响, 但是晶化激活能随冷速降低而降低。对等温晶化来说, 虽然不同冷速条件下制备的试样都表现出扩散控制的晶核三维长大过程, 但是形核速率随时间增加而降低的速度与冷速有关。冷速越快, 降低速度越快, 同时晶化孕育时间越短。 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 非晶合金的磁性能受冷却速率的影响很大。冷速高时, 合金表现为顺磁性; 冷速低时, 合金表现为铁磁性。饱和磁感应强度随冷速的降低而增大。

关键词: 钴基非晶合金; 冷却速率; 晶化动力学; 磁性能

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-0999-06

处于平衡状态的液态合金发生凝固时, 如果冷却速率足够高, 那么合金组元将来不及进行充分的结构重组, 也就是说来不及析出晶体相, 其液态结构将被“冻结”到室温从而形成非晶态合金。但是, 当过冷度较小时, 熔体内部不断进行着结构弛豫而保持内平衡状态。只有当过冷度大到某种程度, 以至于在这种过冷度下原子运动变得非常迟缓, 结构弛豫时间变得很长, 在实验时间尺度内可以排除结构弛豫时, 我们才说熔体已经发生了玻璃化转变, 即形成了非晶态合金。不难理解, 熔体冷却速率决定了过冷熔体能够进行结构弛豫的时间, 因而会影响非晶合金的局域原子结构, 进而会影响非晶合金的热稳定性和性能, 当然, 这种影响还与合金本身的特性密切相关。许多学者对此进行了广泛研究^[1~5]。

由于在目前技术条件下直接观察非晶合金的局域原子结构还很困难, 因此可以通过熔体冷却速率对非晶合金的晶化和性能的影响来推测冷速对局域原子结构的影响。文献[1]研究了冷却速率对 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$ 非晶合金晶化的影响, 结果表明合金的晶化动力学参数与冷却速率之间存在紧密关系; 文献[2]研究了不同制备工艺条件下 $\text{Zr}_{53}\text{Hf}_2\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶合金的短程序结构, 结果发现制备态合金的短程序结构与制备条件没

有关系, 合金的晶化过程不受冷却速率的影响; 文献[3]研究了熔体冷速对非晶态 $\text{Co}_{65}\text{Fe}_5\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ 合金的结构和热稳定性的影响, 结果表明合金的短程序结构与冷却速率有关, 而合金的热稳定性也随冷速提高而提高; 文献[4]研究了薄带状和块状 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 非晶合金的磁性能, 实验发现, 虽然在冷速较快和较慢的试样中都存在铁磁相和顺磁相之间的交互作用, 但是, 交互作用强度与冷却速率之间存在紧密关系。文献[5]研究了冷却速率对 $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ 非晶合金的显微硬度和局域原子构型的影响, 结果发现, 随着冷速降低, 合金的显微硬度增加, XRD 图谱的半高宽减小, 局域有序原子团的尺寸变大, 形成了中程有序结构。

钴基非晶合金具有优异的软磁性能, 已经作为功能材料在工业领域得到实际应用。但是, 和锆基、铜基以及镁基等合金体系相比, 能够形成块体非晶合金的钴基合金体系非常少。2006 年张涛等^[6,7]报道了临界直径高达 10 mm 的 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 大块非晶形成合金, 为钴基块体非晶研究打开了新局面。

本工作以 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 合金为对象, 研究熔体冷却速率对其晶化和磁性能的影响, 目的是为该合金的工程应用提供基础数据。

收稿日期: 2009-02-25

基金项目: 甘肃省教育厅开放基金(0503-08); 兰州理工大学优秀中青年基金(Q200303)项目资助

作者简介: 袁子洲, 男, 1964 年生, 教授, 兰州理工大学材料学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2806145, E-mail: yuanzz@lut.cn

1 实 验

将高纯原料(纯度大于 99.9%) Co、Cr、Mo、C、B 和 Er 分割成小块后进行仔细清洗,然后按名义成分 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2(\text{at}\%)$ 进行称量、配料。母合金熔炼是在真空非自耗电弧炉(钨电极、水冷铜坩埚)中进行的。先将电弧炉的工作腔抽真空至 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 然后充入高纯氩气压力(纯度为 99.99%)至 0.06 MPa, 随后重新抽真空和充氩气, 如此反复 3 遍。在正式熔炼母合金之前, 先将空余坩埚中的金属钛块熔化, 以便吸收工作腔内部的残余氧气。为了保证母合金的成分均匀, 每个母合金锭都翻炼了 5 遍。

将熔炼好的母合金锭打磨、清洗、破碎后, 装入底部有小孔的石英管中, 利用真空单辊甩带机上的感应加热装置, 将母合金重熔。然后在 0.06~0.08 MPa 的压差下, 将熔融金属通过石英管底部的小孔吹到高速旋转的铜辊表面上或具有圆柱形型腔的铜模中, 制得宽约 2 mm, 厚约 65 μm 的 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 合金薄带以及直径为 $\phi 2 \text{ mm}$ 和 $\phi 7 \text{ mm}$ 的圆棒状试样, 并将它们分别标记为试样 S_0 、 S_2 和 S_7 。整个熔化及吹铸过程均在密封的工作室内完成, 实验时先抽真空至 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 然后通入高纯氩气进行保护。

用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)检测样品的结构, 辐射源为 Cu 靶; 热分析是在 NETZSCH STA 449C 型差示扫描量热分析仪(DSC)以及 Perkin-Elmer Pyris Diamond TG/DTA 型差热分析仪(DTA)上完成的。前者用来进行非等温热分析, 选用的升温速率为 10~45 K/min。后者用来进行等温热分析, 选用的等温温度为 903 K。DTA 信号用仪器自带的程序转换成 DSC 信号后输出。样品保护气体均为高纯氩气, 测试所用的样品坩埚和参比坩埚均为 Al_2O_3 质。进行等温热分析时, 先用 100 K/min 的速率将试样加热到 863 K, 然后再以 5 K/min 的速率接近目标温度。试样的磁滞回线是用 JDM-13 型振动样品磁强计(VSM)来测量的。

2 实验结果

2.1 制备态试样结构分析

Lin 等人^[8]通过对 Zr 基块体非晶合金的研究提出非晶合金试样尺寸与冷却速率的关系为:

$$R = 1000/d^2 \tag{1}$$

式中: R 为冷却速率 (K/s); d 为试样直径, 测量单位为 mm, 应用时作为量纲-数值代入式(1)中。

根据式(1)可知, 试样 S_0 、 S_2 和 S_7 的冷却速率相差很大, S_0 的冷却速率大约是 S_7 的 10^6 倍, S_2 的冷却

速率大约是 S_7 的 12 倍。图 1 为制备态试样的 XRD 图谱。可以明显看出 3 个试样的图谱上只在 $2\theta=45^\circ$ 的位置附近出现 1 个漫散衍射峰, 未见到来自晶体相的尖锐衍射峰。漫散衍射峰的位置与其它钴基非晶合金是相符的, 这说明所有制备态试样都具有非晶态结构。

2.2 冷速对晶化动力学的影响

2.2.1 冷速对非等温晶化的影响

图 2 是试样 S_2 在 40 K/min 的升温速率条件下所测试的完整 DSC 曲线。在这个曲线上共有 2 个因晶化而产生的放热峰, 如图中箭头 T_{p1} 和箭头 T_{p2} 所示。可以明显看出第 1 个晶化峰的放热量要比第 2 个晶化峰的大得多, 这说明 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 块体非晶合金的晶化主要是在第 1 个晶化峰中完成的, 因此下面仅仅对第 1 个晶化峰的动力学进行研究。

在第 1 个放热峰之前, 出现了 1 个小小的吸热反应, 如图 2 中箭头 T_g 所示。存在这个吸热反应就表示合金在晶化之前有玻璃转变发生。在第 2 个放热峰之后, 由于合金熔化而出现了 1 个大的吸热峰, 如图 2 中箭头 T_{mp} 所示。只有 1 个熔化峰表明 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 合金接近共晶成分。图 2 所呈现的 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 块体非晶合金的晶化与溶化行为特征与文献[7]是相符的。

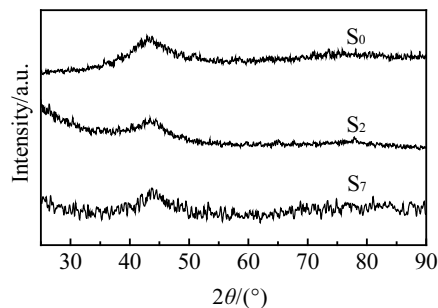


图 1 不同冷速下的制备态试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast samples different cooling rates

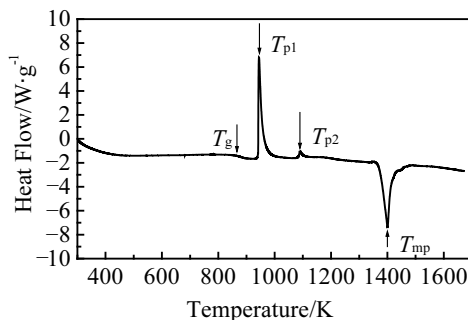


图 2 试样 S_2 的 DSC 曲线(升温速率为 40 K/min)

Fig.2 DSC curves of sample S_2 at a heating rate of 40 K/min

图 3 为试样 S_0 、 S_2 和 S_7 在升温速率为 20 K/min 时的典型 DSC 曲线。其它升温速率下的 DSC 曲线未列出。从图 3 可以看出, 3 条曲线的晶化峰位置和形状几乎是相同的, 这说明冷速速率不改变 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 块体非晶合金非等温晶化过程的基本动力学特征。

对试样 S_0 、 S_2 和 S_7 在各种升温速率下的 DSC 曲线进行测量可以确定出它们在不同升温条件下的玻璃转变温度 T_g 以及第 1 个晶化峰的峰值温度 T_p , 具体见表 1 所示。

从表 1 可以看出, 不论是哪个试样, 它们的 T_g 和 T_p 都随加热速率的提高而向高温方向偏移, 这说明熔体冷速不改变热力学参数的动力学效应。在相同升温速率下, T_g 随试样尺寸的增大, 也就是随熔体冷速的降低而降低。而 T_p 则不呈现有规律的变化。考虑到实验误差, 可以认为同一加热速率下, 不同试样的 T_p 是相同的。

非晶合金发生玻璃转变或晶化时需要克服一定的激活能。玻璃转变激活能和晶化激活能可以采用 Kissinger 方程^[9]进行计算。

$$\ln(T^2/\beta) = E/RT + \text{constant} \quad (2)$$

式中: T 为热力学参数 T_g 或 T_p ; β 为升温速率; R 为

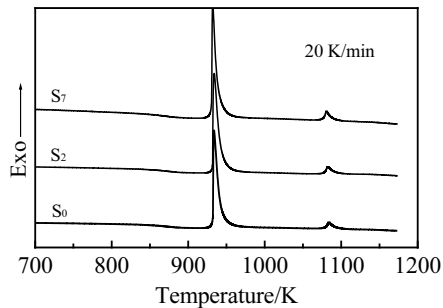


图 3 试样 S_0 、 S_2 和 S_7 在 20 K/min 时的非等温 DSC 曲线
Fig.3 Non-isothermal DSC curves of samples S_0 , S_2 and S_7 at a heating rate of 20 K/min

表 1 试样 S_0 、 S_2 和 S_7 在不同升温条件下的热力学参数 T_g 和 T_p

Table 1 Thermodynamic parameters T_g and T_p of samples S_0 , S_2 and S_7 under different heating rates

Parameter	Samples	Heating rate/K·min ⁻¹				
		10	20	30	40	45
T_g	S_0	839.8	846.7	850.7	853.7	855.1
	S_2	835.3	842.6	846.9	850.2	851.4
	S_7	831.9	839.5	843.9	847.1	848.2
T_p	S_0	923.1	931.7	936.8	940.3	941.8
	S_2	923.1	933.0	938.6	942.7	944.4
	S_7	922.0	932.1	938.5	942.7	945.1

气体常数; E 为玻璃转变激活能 E_g 或晶化激活能 E_c 。利用表 1 的数据, 以 $\ln(T_g^2/\beta)$ 或 $\ln(T_p^2/\beta)$ 对 $1/T$ 做图, 根据式(2)可知该图在理论上为直线。对实验点进行线性回归, 将回归直线的斜率乘以 R 即可得到 E_g 或 E_c 。图 4 是计算试样 S_0 、 S_2 和 S_7 的 E_g 和 E_c 的 Kissinger 曲线。所求出的相关激活能数据也标在图 4 上。这些曲线的线性相关系数均大于 0.999, 说明据此求出的激活能误差较小。

由图 4 可知, $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 非晶合金的玻璃转变激活能和晶化激活能都随熔体冷速降低而降低, 尤其是晶化激活能下降得较大, 试样 S_7 的晶化激活能约比试样 S_0 的低 100 kJ/mol。

非晶合金的晶化是一个形核与核长大过程, 非等温晶化过程中形核与核长大方式的变化可以通过局域晶化激活能的变化表示出来。局域晶化激活能 $E(x)$ 的计算公式与式(2)相同, 只是要将式(2)中的 T 换成不同升温速率下与同一晶化体积分数 x 相对应的温度 $T(x)$ 即可^[10]。晶化体积分数可按下式计算。

$$x(T) = S(T)/S \quad (3)$$

式中: $x(T)$ 为与某温度或时间相对应的晶化体积分数, $S(T)$ 为与某温度或时间相对应的晶化放热峰面积; S 为整个晶化放热峰面积。由于在晶化起始和结束阶段的 $x(T)$ 受基线影响很大, 因此, 一般不对这两个阶段进行计算。

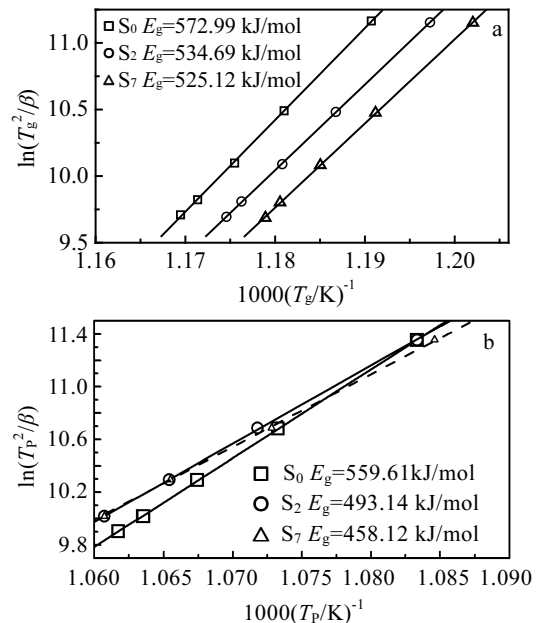


图 4 计算试样 S_0 、 S_2 和 S_7 的 E_g (a) 和 E_c (b) 的 Kissinger 曲线
Fig.4 The Kissinger plots of samples S_0 , S_2 and S_7 , from whose slope the effective activation energy for glass transition E_g (a) and crystallization E_c (b) can be calculated

图 5 为试样 S₀、S₂ 和 S₇ 在 10% < x < 90% 时的局域晶化激活能与晶化体积分数之间的关系曲线。可以明显看出，3 个试样的局域晶化激活能都随晶化体积分数增加而单调下降，这说明随着晶化的进行晶化阻力越来越小。虽然晶化快结束时 3 个试样的局域晶化激活能趋于一致，但它们的局域晶化激活能下降速度是有区别的，试样 S₀ 的下降速度明显大于试样 S₂ 和 S₇ 的，而试样 S₂ 和 S₇ 的下降速度相差不大。

2.2.2 冷速对等温晶化的影响

等温晶化过程中晶化体积分数与时间的关系可以用 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)方程^[11]来描述。

$$x = 1 - \exp\{-[k(t-\tau)]^n\} \tag{4}$$

式中：x 为晶化体积分数；k 为反应速度常数；τ 为孕育时间；t 为晶化时间；n 为 Avrami 指数，它可以反映晶化过程中形核与核长大的方式。

将式(4)移项后两边取对数，得

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln(t-\tau) \tag{5}$$

利用等温 DSC 曲线数据，做 ln[-ln(1-x)]对 ln(t-τ)的图，根据式(5)该图应该为一条直线，但是在实际做图时，JMA 曲线的线性度往往很差。这种情况下，式(5)中应该减去一个比实际孕育时间要长的迟滞时间 τ_{JMA}。引入 τ_{JMA} 实际上是为了将晶化起始阶段的瞬态形核效应反映到式(5)中去^[12]。

图 6 是试样 S₀、S₂ 和 S₇ 在 903 K 时的 DSC 曲线。由图可明显看出：随冷却速率的降低，样品的晶化孕育时间延长，同时晶化放热量减少。经过计算，试样 S₀、S₂ 和 S₇ 的晶化放热量分别为 34.6、32.3 和 2.02 J/g。

图 7 是利用图 5 中 20% < x < 90% 的相关数据作出的试样 S₀、S₂ 和 S₇ 在 903 K 时的 JMA 曲线。以线性相关系数 r 最大为依据，确定出试样 S₀、S₂ 和 S₇ 在 903 K 等温晶化时的 τ_{JMA} 和 n 分别为：

- 试样 S₀: n=1.55, τ_{JMA}=7.0, r²=0.997;
- 试样 S₂: n=2.05, τ_{JMA}=7.86, r²=0.996;
- 试样 S₇: n=2.24, τ_{JMA}=8.1, r²=0.9999.

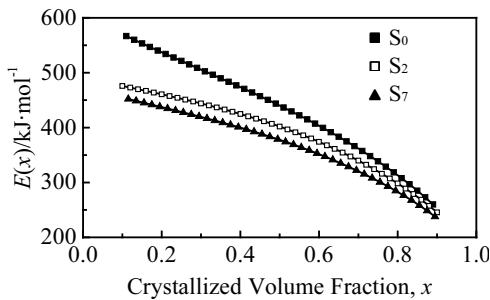


图 5 3 种试样的局域晶化激活能与晶化体积分数的关系
Fig.5 The correlation between local activation energy and crystallized volume fraction for samples S₀, S₂ and S₇

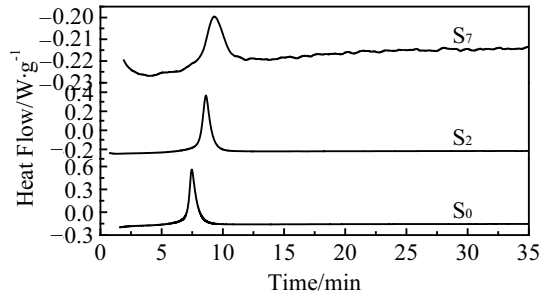


图 6 试样 S₀、S₂ 和 S₇ 在 903 K 时的等温 DSC 曲线
Fig.6 Isothermal DSC curves at 903 K for samples S₀, S₂ and S₇

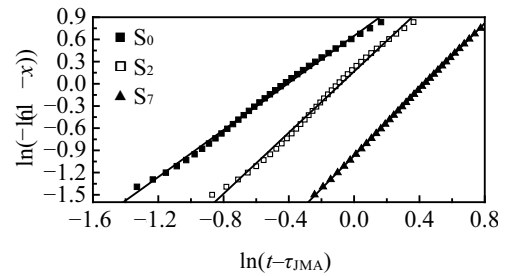


图 7 试样 S₀、S₂ 和 S₇ 在 903 K 时的 JMA 曲线
Fig.7 The JMA plots at 903 K for samples S₀, S₂ and S₇

2.3 冷速对磁性能的影响

图 8 是制备态试样 S₀、S₂ 和 S₇ 的室温磁滞回线。图中的插图为试样 S₀ 的室温放大磁滞回线。可明显看出：试样 S₀ 呈现顺磁性，而试样 S₂ 和 S₇ 呈现铁磁性。试样 S₂ 和 S₇ 的饱和磁感应强度分别为 16.2 和 30.8 (A·m²)/kg，矫顽力分别为 423.4×79.6 A/m 和 151.7×79.6 A/m。因此，试样 S₂ 为硬磁材料，而 S₇ 为半硬磁材料。它们饱和磁感应强度随冷速降低而增大。

3 分析与讨论

制备态试样 S₀、S₂ 和 S₇ 都具有非晶态结构，但是它们在晶化和磁性能方面表现出来的差异表明它们的局域原子结构是不同的。由于过冷合金液能够进行结构弛豫的时间随熔体冷速增加而缩短。因此，可以推测试样 S₀ 的短程有序原子团簇尺寸是最小的，也就是说它内部的原子处于更加无序的状态，其原子结构与平衡熔点以上的液态合金更接近，含有较多的自由体积。相反，试样 S₇ 的短程有序原子团簇的尺寸是最大的，其原子结构与同成分的晶态合金更相似，自由体积也最小。

在加热过程中非晶合金发生玻璃转变的实质是内部原子通过结构弛豫而使多余的自由体积消失^[13]，使合金变成内平衡的深过冷合金熔液^[14]。因此，对于冷速较低的非晶试样，由于其内部原子相对来说更接近

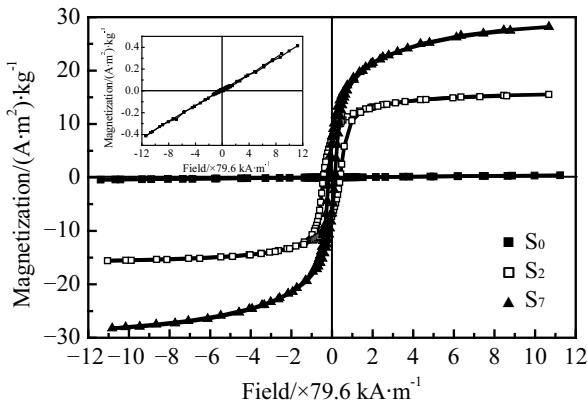


图8 制备态试样 S_0 、 S_2 和 S_7 的室温磁滞回线

Fig.8 Magnetic hysteresis loops at room-temperature for as-cast samples S_0 , S_2 and S_7

内平衡状态,因而发生玻璃转变需要克服的热力学阻力较小,表现为 T_g 温度降低,玻璃转变激活能减小。

非晶合金的晶化包括形核与核长大两个方面。冷却速率越高,试样内部短程序团簇越小,可供长大的晶核数量就越少。但是冷却速率高的试样内部自由体积多,结构缺陷多,因而原子扩散系数高,晶核容易长大。冷却速率低的试样的形核与核长大情况正好相反。晶化峰值温度 T_p 是晶化产物开始相互接触时的温度^[15],上述两方面的因素导致试样 S_0 、 S_2 和 S_7 在相同升温速率条件下具有几乎相同的 T_p 值。但是,随着熔体冷速的提高,合金处于势阱深度更深的内能更高的非晶状态,因此,它的晶化需要克服更大的激活能,同时释放出更多的热量。

非等温晶化过程中任一时刻的局域激活能是由形核激活能与长大激活能构成的。冷却速率高的试样的短程序团簇尺寸小,晶化初期的形核任务重。因此,形核激活能对总激活能的贡献大,表现出冷却速率越高的试样局域激活能越大。随着温度的升高,形核速率逐渐下降,形核激活能对总激活能的贡献越来越小。所以,局域激活能是随晶化体积分数的增大而下降的。当晶化进行到一定程度后,晶化产物相互接触,发生晶粒彼此吞并现象,此时,不同冷速试样的局域晶化激活能趋于一致。因此,冷却速率越高的试样局域激活能的下降速度也越快。

等温晶化时,试样 S_0 、 S_2 和 S_7 的 Avrami 指数 n 都大于 1.5 而小于 2.5,这表明 3 种试样的等温晶化都是扩散控制的晶核三维长大过程,且形核速率随时间增加而降低^[11]。但是图 6 的结果表明 n 值本身是随着熔体冷速的升高而降低的,这说明形核速率随时间增加降低的速度是随冷速的提高而加快的。根据前面提

到的原因,试样 S_0 的初始形核率高,自然表现出降低速度快。冷却速度慢的试样具有较大尺寸的短程序团簇,它们能够作为预存晶核直接长大。因此,我们可以推测等温晶化时试样 S_0 的晶化是从形核开始的,而 S_7 的晶化是从核长大开始的。由于核长大比形核需要原子作更大范围的结构重排,因此,冷速低的试样需要较长的孕育时间。

将非晶合金在低于 T_g 温度的某个温度进行等温退火,也同样会引起结构弛豫,进而对晶化过程产生影响。但是这种影响与熔体冷速的影响差别很大。文献[16,17]的研究发现,退火使 T_g 温度升高,而使 T_g 温度降低,同时使玻璃转变激活能和晶化激活能都提高。这说明退火过程发生的结构弛豫与熔体冷却过程中发生的结构弛豫对非晶合金局域原子结构的影响是不一样的。

合金的磁性能对原子结构非常敏感。不同冷速条件下制备的 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 非晶合金的磁性能变化很大。随着冷却速率降低,合金的磁性能由顺磁变为硬磁最终变为半硬磁,同时饱和磁感应强度逐渐增高,这说明冷却速率确实对非晶合金的局域原子结构产生了很大的影响。由于 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 合金的组元较多,本文未对同成分的晶态合金的相组成进行研究,因此无法说明磁性能变化与相组成的关系。但是,本实验结果表明,可以通过改变熔体冷速来对 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 非晶合金的磁性能进行调制。文献[18]对呈现顺磁性的 $\text{Co}_{53}\text{Mn}_{25}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$ 非晶条带进行不同温度的等温退火,结果发现:随着退火温度的升高,当合金析出 Co_2MnSi 以及 Co 这 2 种晶体相后,合金由顺磁性转变为铁磁性。在调制磁性能方面,改变冷速也许与退火有异曲同工的效果。

4 结 论

1) 熔体的冷却速率对 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 非晶合金的晶化动力学有显著影响。对非等温晶化来说,随着冷速降低,试样的玻璃转变温度下降,玻璃转变激活能减小。虽然晶化峰值温度不受冷速的影响,但是晶化激活能随冷速降低而降低。对等温晶化来说,虽然不同冷速条件下制备的试样都表现出扩散控制的晶核三维长大过程,但是形核速率随时间增加而降低的速度与冷速有关。冷速越快,降低速度越快,同时晶化孕育时间越短。

2) 熔体冷速对 $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ 非晶合金的磁性能影响很大。冷速高时,合金表现出顺磁性;冷速低时,合金表现出铁磁性。饱和磁感应强度随冷速的降低而增大。

参考文献 References

- [1] Wang H R, Gao Y L, Hui X D *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2003, 350: 178
- [2] Damonte L C, Mendoza-Zelis L A, Deledda S *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2003, 343: 194
- [3] Gupta A, Jayaraj M E. *J Non-Cryst Solids*[J], 1992, 149: 275
- [4] Bracchi A, Schneider S, Thiagarajan P *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2004, 272~276: 1423
- [5] Chen N, Yao K F, Ruan F *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2007(3): 094
- [6] Men H, Pang S J, Zhang T. *J Mater Res*[J], 2006, 21: 958
- [7] Men H, Pang S J, Zhang T. *Mater Sci Eng*[J], 2007, A449~451: 538
- [8] Lin X H, Johnson W L. *J Appl Phys*[J], 1995, 78: 6514
- [9] Ruitenberg C. *Thermochimica Acta*[J], 2003, 404: 207
- [10] Starink M J. *Thermochim Acta* [J], 2003, 404: 163
- [11] Malek J. *Thermochim Acta*[J], 1995, 267: 61
- [12] Thompson C V, Greer A L, Spaepen F. *Acta Metall*[J], 1983, 31: 1883
- [13] Wen P, Tang M B, Pan M X *et al.* *Phys Rev*[J], 2003, B67 (212201): 1
- [14] Hui Xidong(惠希东), Cheng Guoliang(程国良). *Bulk Metallic Glass(块体非晶合金)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 40
- [15] Qin F X, Zhang H F, Ding B Z *et al.* *Intermetallics*[J], 2004, 12: 1197
- [16] Yuan Z Z, Wang B X, Tong Y D *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2007, 429: 104
- [17] Zhuang Y X, Zhao D Q, Zhang Y *et al.* *Science in China, Series A: Mathematics, Physics, Astronomy*[J], 2000, 43: 1195
- [18] Lim S K, Kim S J, Kim C K *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2005, 288: 315

Effect of Melt Cooling Rate on Crystallization and Magnetic Properties of $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ Bulk Metallic Glass

Yuan Zizhou, Yao Lin, Bao Shilei, Wang Yingjun

(State Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Metal Materials of Gansu Province,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ amorphous ribbon and rods with diameters of 2mm and 7mm were prepared by melt spinning and copper mold casting. The different Scanning calorimetry and the vibrating sample magnetometer were employed to investigate the effect of cooling rate on crystallization kinetics and magnetic properties of metallic $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ glass. It was found that the cooling rate had significant influence on the crystallization kinetics. In the case of non-isothermal crystallization process, the glass transition temperature and the activation energy for the glass transition decreased with decreasing of cooling rate. The activation energy for crystallization also decreased with decreasing of cooling rate, in despite of that the peak temperature of crystallization was independent of cooling rate. Although the isothermal crystallization was governed by diffusion-controlled three-dimensional growth with decreasing of nucleation rate for $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ glasses under different cooling rates, how rapidly the nucleation rate decreased was related to cooling rate. The more rapid the cooling rate was, the faster the decrease of the rate was. The magnetic properties of $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ glass was significantly affected by cooling rate. The sample obtained at high cooling rate took on paramagnetic property, whereas the sample obtained at low cooling rate took on ferromagnetic property. The saturation magnetization increased with decreasing of cooling rate.

Key words: Co-based bulk metallic glass; cooling rate; crystallization kinetics; magnetic property

Biography: Yuan Zizhou, Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2806145, E-mail: yuazz@lut.cn