



Co/Ni 摩尔比对 FeCoNiCrZr 非晶合金晶化过程及磁性能的影响

谢春晓¹, 杨元政², 钟守炎¹, 邓世春¹

(1. 东莞理工学院 机械工程学院, 东莞 523808 ;

2. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 采用单辊急冷法制备一系列不同 Co/Ni 摩尔比的 FeCoNiCrZr 非晶薄带, 并对该系非晶合金进行等温热处理。采用 X 射线衍射仪(XRD)和振动样品磁强计(VSM)研究 Co/Ni 摩尔比的变化对 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 系非晶合金的晶化过程和磁性能的影响。结果表明: x 在 0.06~0.30 之间变化时, 所制备的合金薄带基本为非晶结构; $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.18, 0.30$) 两种非晶合金的晶化过程为 $\text{Am} \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co}) + \text{Am}' \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co}) + \text{Cr}_2\text{Ni}_3 + \text{Fe}_3\text{Ni}_2 + \text{Cr}_2\text{Zr}$ + 未知相; Co/Ni 摩尔比的增加增强了合金的热稳定性, 抑制了退火后 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相的析出。两种合金的饱和磁化强度 M_s 随退火温度的变化趋势相同, 在低于第一晶化峰值温度 T_{p1} 退火时, M_s 随退火温度的升高逐步上升; 在温度高于 T_{p1} 退火时, M_s 随退火温度的升高而迅速下降。

关键词: 非晶合金; 热处理; 晶化过程; 磁性能

中图分类号: TG139

文献标志码: A

Effects of Co/Ni mole ratio on crystallization processes and magnetic properties of FeCoNiCrZr amorphous alloys

XIE Chun-xiao¹, YANG Yuan-zheng², ZHONG Shou-yan¹, DENG Shi-chun¹

(1. School of Mechanical Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;

2. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: FeCoNiCrZr amorphous ribbons with different Co/Ni mole ratio were prepared by melt-spun method and the amorphous alloys were studied using isothermal heat treatment. X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM) were used to study the effects of Co/Ni mole ratio on the crystallization processes and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ amorphous ribbons. The results show that when x in the range of 0.06 to 0.30, the ribbons are in an amorphous state. The crystallization process of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.18})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ is the same as $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.18}\text{Ni}_{0.30})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$: $\text{Am} \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co}) + \text{Am}' \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co}) + \text{Cr}_2\text{Ni}_3 + \text{Fe}_3\text{Ni}_2 + \text{Cr}_2\text{Zr}$ + unidentified phase. With increasing Co/Ni mole ratio, the thermal stability of the alloys is enhanced and the precipitation of $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ after annealing is restrained. The changing trends of magnetic properties of the two alloys are the same with increasing annealing temperature. When the annealed temperature is below T_{p1} , saturation magnetization M_s increases with increasing annealing temperature; when the annealed temperatures is over T_{p1} , M_s decreases quickly with increasing annealing temperature.

Key words: amorphous alloys; heat treatment; crystallization processes; magnetic properties

非晶合金因其随机、无序的原子排列方式使得其比相应的晶态合金具有更高的力学、物理及化学性能^[1]。然而, 非晶合金是一种亚稳态材料, 随着温度

的升高和时间的延长, 有自发向晶态合金转变的趋势。在晶化转变过程中合金的许多性能会发生变化, 如果控制得当, 则会使某些性能大大改善。1988 年,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50971046); 高等学校博士学科点专项科研基金(20124420110007); 广东省联合培养研究生示范基地人才培养项目(2013JDXM27)

收稿日期: 2014-07-13; 修订日期: 2015-01-09

通信作者: 谢春晓, 博士; 电话/传真: 0769-22861122; E-mail: xiechx@dgut.edu.cn

YOSHIZAWA 等^[2]通过对非晶合金晶化而获得了具有高磁导率、低损耗的由 10 nm 左右结构为体心立方 Fe 纳米晶颗粒与残存非晶基体相组成的 Finemet ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$) 纳米晶软磁合金。因此, 研究非晶合金的晶化过程具有重要的学术和工程意义。等温退火因工艺简单、成本低和易控制等特点而成为研究非晶晶化过程的最常用的方法。

在已开发的众多非晶合金体系中, Fe 基非晶合金因兼备性能优良和成本低廉的双重优势而表现出巨大的潜在应用前景, 其在玻璃形成能力、晶化行为、力学性能及磁性能等方面获得了广泛的研究^[3]。目前, 已开发出来的 Fe 基非晶合金大致可分为以下 11 个系列: Fe-(Al, Ga, Sn)-(P, B, C)^[4]、(Fe, Co)-(Nb, V)-B-Cu^[5]、Fe-Ni-P-B^[6]、Fe-C-Si-(B, P)^[7]、(Fe, Co, Ni)-Si-B^[8]、Fe-(Sc, Y, Dy, Ho, Er)-B^[9]、Fe-Nb-B^[10]、Fe-Si-B-P^[11]、Fe-Mo-(P, C, B)^[12]、(Fe, Co, Ni)-(Cr, Mo)-(C, B)^[13] 和 Fe-Nd-B^[14]。通过对成分分析发现, 以上各个合金成分体系中均有较高含量的一种或一种以上的类金属元素(B、C、Si、P 等)存在。研究表明, 高含量的类金属元素不仅损害 Fe 基非晶合金的磁性能, 还会使合金存在脆性极大的缺陷^[15], 这使得 Fe 基非晶合金作为功能材料或结构材料在工程中广泛应用受到了限制。

目前, 全金属组元的 Zr 基、Cu 基、Ni 基等大块非晶已被开发出来^[16-17], 而不含类金属元素的全金属组元 Fe 基非晶合金还罕有报道。相对于其他合金体系而言, Fe 基非晶合金体系的非晶形成能力还比较弱, 因此其成分特点为组元比较多, 通过调整组元的比例将对合金的玻璃形成能力、晶化过程及磁性能等产生重大的影响^[18]。通过成分设计, 本课题组成功制备了一系列全金属组元 FeCoNiCrZr 非晶合金薄带, 本文作者主要研究不同的 Co/Ni 摩尔比对 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 非晶合金的晶化过程及磁性能的影响, 探讨晶化析出相与磁性能之间的关系。

1 实验

试验合金名义成分为 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$

($x=0.06, 0.18, 0.30, 0.42, 0.48$), 样品母合金采用纯度大于 99.9% 的纯金属在 Ti 吸收的高纯 Ar 气保护下的 WK-II a 型非自耗真空电弧炉中熔炼, 母合金铸锭被翻面后反复熔炼 4 次以确保成分均匀。将得到的母合金表面打磨干净并粉碎成若干小块后在 Ar 气保护下用 NMS-II 型真空电带机制成非晶薄带, 铜辊表面线速度为 50 m/s, 带材厚度为 25~30 μm , 宽度为 2~3 mm。采用 SDT-2960 示差扫描量热分析仪(DSC)在 20 K/min 的加热速率下研究试样的热稳定性; 采用 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K_α 靶, 石墨单色器)在衍射角为 20°~80°范围内分析铸态及退火后试样的相结构; 利用 Solver P47 扫描探针显微镜的 AFM 模式来观察非晶薄带退火后的表面组织形貌; 采用 WK-II 型振动样品磁强计(VSM)在磁场为 -398~398 kA/m 条件下测量铸态与退火后合金样品的磁滞曲线和饱和磁化强度 M_s 。

在氮气保护下的 LTKC-6-13 箱式电炉中进行等温退火实验, 根据 XRD 和 DSC 研究结果, 选取合金系中非晶形成能力最好的两个成分($x=0.18, 0.30$)进行等温退火处理, 退火温度 θ_i 的分布根据各特征温度(见表 1)按以下方式来选择: $\theta_1 < \theta_g < \theta_2 < \theta_x < \theta_3 < \theta_{p1} < \theta_4 < \theta_{p2} < \theta_5$, 退火时间均为 40 min。当 $x=0.18$ 和 $x=0.30$ 时, 合金的 θ_i 分别选择为: 490、526、565、732、760 °C 以及 450、490、526、705、732 °C。

2 结果与讨论

2.1 非晶形成能力与热稳定性

$(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金薄带的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可知, 当 $x=0.18$ 时, 样品在整个 XRD 图谱中只具有一个非晶结构特有的宽化的漫散射峰, 表明合金样品为非晶结构; 当 x 为 0.06 和 0.30 时, 样品的 XRD 谱上均出现了宽化的漫散射峰且在衍射角度 2θ 为 65°的位置出现了强度微弱的晶化峰, 表明这两种合金薄带基本为非晶结构; 而当 x 为 0.42 和 0.48 时, 样品的 XRD 谱上有明显的尖锐的且强度高的衍射峰, 表明这两种合金基本为晶态结构, 也表

表 1 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 非晶合金的特征温度

Table 1 Characteristic temperatures of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ amorphous alloys

x	$\theta_g/^\circ\text{C}$	$\theta_x/^\circ\text{C}$	$\theta_{p1}/^\circ\text{C}$	$\theta_{p2}/^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_x/^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_{p1}/^\circ\text{C}$
0.06	558.9	598.5	613.5	766.5	39.6	153.0
0.18	506.8	548.3	575.8	740.0	41.5	164.2
0.30	475.9	516.5	536.1	715.0	40.6	178.9

明Ni过量替代Co会降低合金的非晶形成能力。

图2所示为 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.06, 0.18, 0.30$)合金薄带在20 K/min的加热速率下的DSC曲线,表1所列与图2相对应的特征温度。从图2与表1中分析可知,该体系非晶合金的DSC曲线上有两个放热峰,表明合金的晶化为二级晶化过程,随着Co/Ni摩尔比的增加, $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 系非晶合金的晶化温度 θ_x 和第一晶化峰值温度 θ_{p1} 和第二晶化峰值温度 θ_{p2} 均向高温区移动,表明合金的热稳定性逐渐增高;而过冷液相区 $\Delta\theta_x$ 呈现少量的先增后降的变化规律。结果表明:当 $x=0.18$ 时,合金样品具有最宽的过冷液相区和最强非晶形成能力。同时,该合金系的 $\Delta\theta_p$ ($\theta_{p2}-\theta_{p1}$)值都较大,这有利于控制热处理过程中晶化相的析出。

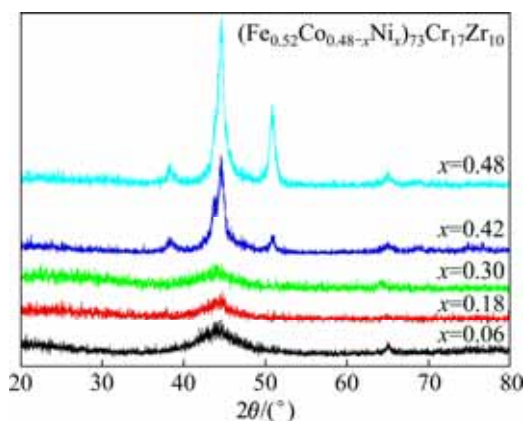


图1 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.06, 0.18, 0.30, 0.42, 0.48$)合金薄带的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.06, 0.18, 0.30, 0.42, 0.48$) alloy ribbons

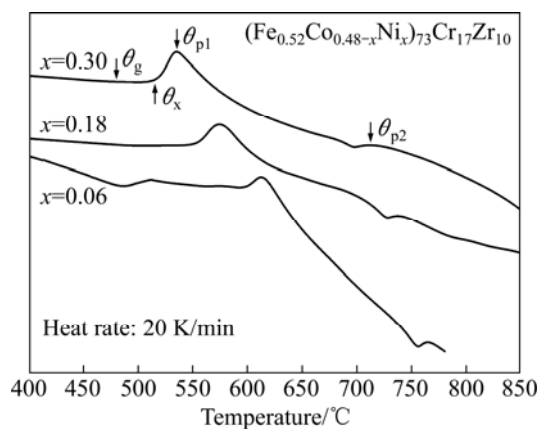


图2 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.06, 0.18, 0.30$)合金薄带的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.06, 0.18, 0.30$) alloy ribbons

2.2 铸态合金的磁性能

铸态 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金的室温磁滞回线见图3(a),图3(b)所示为铸态合金的 M_s 随 x 变化曲线。由图3可知,在FeCoNiCrZr合金系中,当 $x=0.48$ 时,合金为晶态结构,其 M_s 值最高($55.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$);而当 $x=0.30$ 时,合金为非晶结构,其 M_s 值最低($25.1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)。随着 x 值的增加,即Co/Ni摩尔比的减少,非晶合金的 M_s 值呈降低趋势。这是由于非晶合金的磁性能主要由其成分来决定,虽然Ni与Co同为铁磁性元素,但由于Ni的原子磁矩要比Co的原子磁矩小得多,所以在合金中的Fe的原子总量不变的情况下,Co/Ni摩尔比的减少就会使得 M_s 值降低。从总体来看,FeCoNiCrZr非晶合金系的 M_s 值较低,这可能与非晶合金的无规密堆结构相关联,而这种无规密堆结构与合金的非晶形成能力相关。

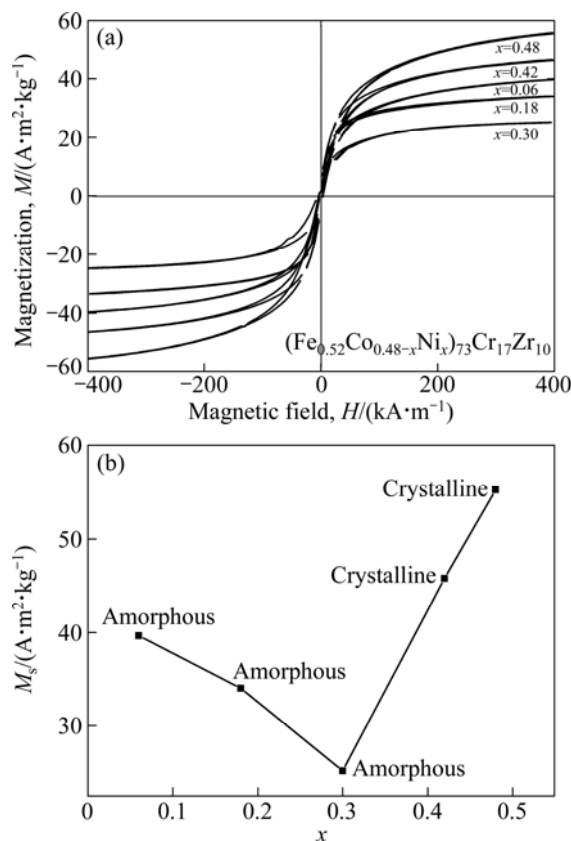


图3 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.06, 0.18, 0.30, 0.42, 0.48$)合金薄带的磁滞回线以及 M_s 随 x 变化曲线

Fig. 3 Hysteresis $M-H$ loops (a) and relationship between M_s and x (b) of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.06, 0.18, 0.30, 0.42, 0.48$) alloy ribbons

2.3 非晶合金的晶化过程

图4所示为 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.18, 0.30$)非晶合金在不同等温温度退火后的XRD谱。由

图4可知,两种非晶合金的晶化过程均为 $\text{Am} \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co}) + \text{Am}' \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co}) + \text{Cr}_2\text{Ni}_3 + \text{Fe}_3\text{Ni}_2 + \text{Cr}_2\text{Zr} + \text{未知相}$ 。在玻璃转变温度 θ_g 以下退火时,合金仍然保持非晶特有的宽化的漫散射峰,只是漫散射峰峰形变尖了;在 θ_g 与 θ_{p1} 之间退火时,XRD谱上可观察到明显的晶化现象,即在非晶的漫散射峰上叠加有尖锐的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶化峰,且 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶化峰强度随着退火温度的升高不断地加大;在 θ_{p1} 以上退火时,新的晶化相 Cr_2Ni_3 、 Fe_3Ni_2 和 Cr_2Zr 开始不断析出,当退火温度继续增高至 θ_{p2} 以上时,合金中析出的晶化相无论从数量上还是种类上均大大地增加。

通过对比两种合金在 490、526 和 732 °C 退火后的 XRD 谱发现 在 490 °C 退火时, $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.18})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 的衍射峰强度比 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.18}\text{Ni}_{0.30})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 的弱,且存在明显的非晶相的基底;当退火温度升高至 526 °C 时,在衍射角为 65.4 °C 的位置处, $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.18}\text{Ni}_{0.30})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金析出的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶化峰强度比

$(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.18})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金的要大得多;当继续升高温度至 732 °C 退火时, $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.18})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金的所有晶化衍射峰都比相对应衍射角的 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.18}\text{Ni}_{0.30})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金的晶化衍射峰强度大,这表明随着 Co/Ni 摩尔比的增加,FeCoNiCrZr 系非晶合金的热稳定性增加,这与 DSC 曲线的结果一致。

图5(a)和(b)所示分别为 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.18})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金在 490 和 565 °C 退火后的表面选区典型 AFM 图。从图5(a)中可见,扁平椭球状颗粒结构,颗粒的短轴尺寸约在 50~100 nm 范围,长轴尺寸约在 200~500 nm 范围内,由于合金在制备过程产生了残余内应力,使得扁平椭球状颗粒具有一定的方向团聚优势。从图5(b)可见,在 565 °C 退火的方向优势已基本消失,随着退火温度升高,残留在合金里的内应力将逐渐减小,颗粒逐渐呈近似球状且分布较为均匀,颗粒尺寸约 100~200 nm 左右。同时,内应力的释放也会使得合金的磁性能得到一定程度的提高。

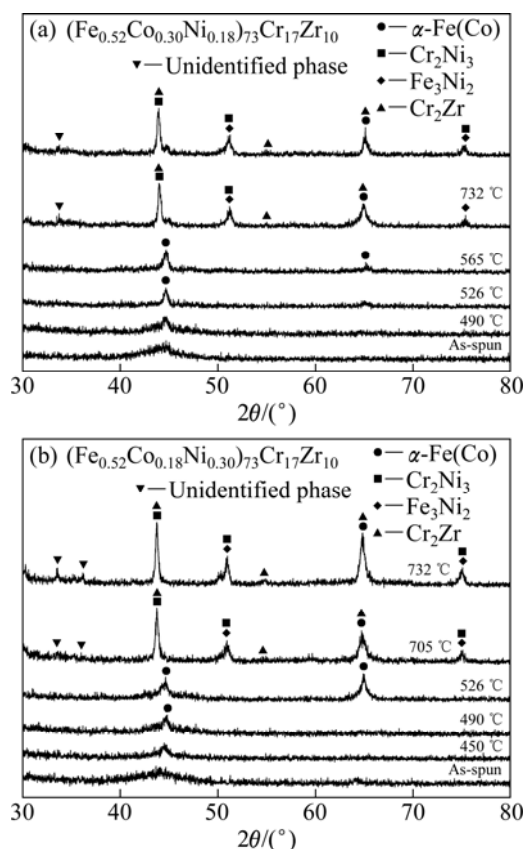


图4 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.18, 0.30$) 非晶合金经不同温度退火的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ amorphous alloys annealed at different temperatures: (a) $x=0.18$; (b) $x=0.30$

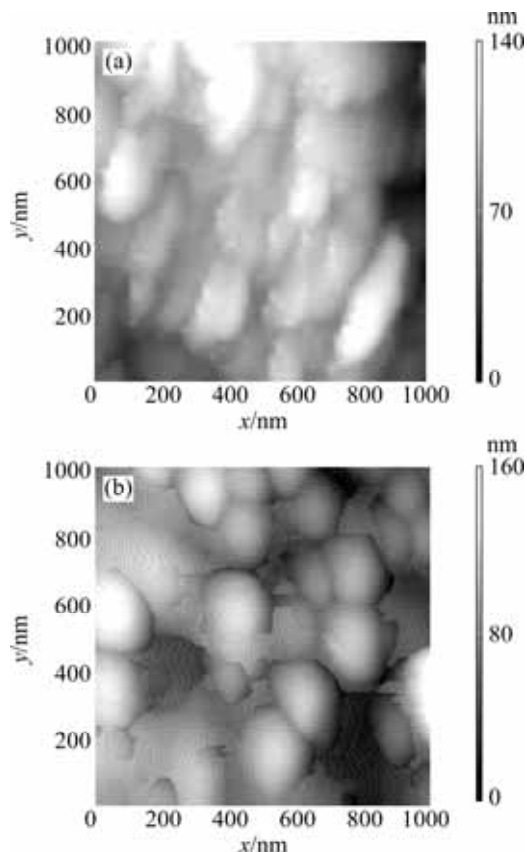


图5 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.18})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 非晶合金在不同温度下退火后的 AFM 像

Fig. 5 AFM images of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.18})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ amorphous alloys after annealing at different temperatures: (a) 490 °C; (b) 565 °C

2.4 非晶合金退火后的磁性能

图 6 所示为退火温度对 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.18, 0.30$) 非晶合金的 M_s 的影响曲线。由图 6 可见, 退火温度对非晶合金的饱和磁化强度产生显著的影响。对于 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.30}\text{Ni}_{0.18})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金, 在 565°C 以下退火时, M_s 随退火温度的升高呈明显增加趋势; 在 565°C 退火时, M_s 值达到最高 ($106.8 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$); 在 565°C 以上退火时, M_s 呈下降趋势, 且退火温度越高, 降幅越大。对于 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.18}\text{Ni}_{0.30})_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 合金, 在 526°C 以下退火时, M_s 随退火温度的升高呈较大幅度增加的趋势, 在 526°C 退火时 M_s 值达到最高 ($95.4 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$); 在 526°C 以上退火时, M_s 随退火温度升高呈大幅下降的趋势。结合 XRD 谱分析可知, 在 θ_x 以下退火, 由于非晶合金的内应力得到释放以及发生结构弛豫而形成短程有序团簇, M_s 获得一定程度的提高; 在 θ_x 与 θ_{p1} 之间退火时, 由于非晶基体上要析出初始铁磁性 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 纳米晶化相, 故合金的 M_s 得到显著提升; 当在 θ_{p1} 以上退火时, 由于 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 晶化相的粗化, M_s 开始下降; 当进一步在 θ_{p2} 以上温度退火时, 非铁磁性第二相的析出和长大, 使得磁性能急剧下降。两种合金的饱和磁化强度随退火温度变化的趋势与幅度非常相近, 这与两种合金的晶化过程和析出相的一致性相符合。

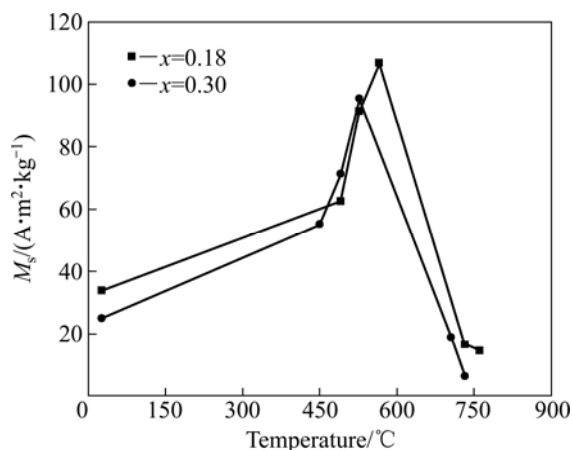


图 6 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.18, 0.30$) 非晶合金的 M_s 随退火温度变化曲线

Fig. 6 Change curves of M_s of $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.18, 0.30$) amorphous alloys with annealed temperatures

3 结论

1) x 值为 0.06、0.18 和 0.30 时, 所制备的 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ 非晶薄带基本上为非晶结

构; 随着 Co/Ni 摩尔比的增加, 合金系的特征温度 θ_x 、 θ_{p1} 、 θ_{p2} 均向高温区移动, 表明合金的热稳定性逐渐增高。

2) $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.18, 0.30$) 两种非晶合金的晶化过程同为 $\text{Am} \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co}) + \text{Am}' \rightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{Co}) + \text{Cr}_2\text{Ni}_3 + \text{Fe}_3\text{Ni}_2 + \text{Cr}_2\text{Zr} + \text{未知相}$; Co/Ni 摩尔比的增加抑制了退火后 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相的析出。

3) 随着 Co/Ni 摩尔比的增加, 铸态非晶合金的 M_s 增大。 $(\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48-x}\text{Ni}_x)_{73}\text{Cr}_{17}\text{Zr}_{10}$ ($x=0.18, 0.30$) 非晶合金在低于 θ_{p1} 退火, 随退火温度的升高铁磁性 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 不断析出, 故 M_s 逐步上升; 非晶合金在高于 θ_{p1} 退火时, 由于非铁磁性第二相的析出和长大, M_s 随退火温度的升高而迅速下降。

REFERENCES

- [1] WANG Tuo, YANG Xiao-hui, LI Qiang. Effect of Cu and Nb additions on crystallization kinetics of $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ bulk metallic glasses[J]. Thermochimica Acta, 2014, 579: 9–14.
- [2] YOSHIKAWA Y, OGUMA S, YAMAUCHI K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure[J]. Journal of Applied Physics, 1988, 64: 6044–6046.
- [3] LI Jia-wei, YANG Wei-ming, ESTEVEZ D, CHEN Guo-xin, ZHAO Wen-guang, MAN Qi-kui, ZHAO Yuan-yun, ZHANG Zhi-dong, SHEN Bao-long. Thermal stability, magnetic and mechanical properties of Fe-Dy-B-Nb bulk metallic glasses with high glass-forming ability[J]. Intermetallics, 2014, 46: 85–90.
- [4] 陈非非, 周少雄. 放电等离子烧结法制备 $\text{Fe}_{74}\text{Al}_4\text{Sn}_2(\text{PSiBC})_{20}$ 块体非晶合金磁粉芯[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(6): 44–48. CHEN Fei-fei, ZHOU Shao-xiong. Preparation of $\text{Fe}_{74}\text{Al}_4\text{Sn}_2(\text{PSiBC})_{20}$ bulk amorphous powder rings by spark plasma sintering (SPS) method[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(6): 44–48.
- [5] 唐翠勇, 肖志瑜, 罗飞, 庄哲峰, 陈学永, 张翔. 退火温度对 Fe-Co-(Nb,V)-B-Cu 非晶合金组织及软磁性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(7): 27–31. TANG Cui-yong, XIAO Zhi-yu, LUO Fei, ZHUANG Zhe-feng, CHEN Xue-yong, ZHANG Xiang. Effect of annealing temperature on microstructure and soft magnetic properties of melt-spun Fe-Co-(Nb,V)-B-Cu amorphous alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(7): 27–31.
- [6] YAO K F, ZHANG C Q. Fe-based bulk metallic glass with high plasticity[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(6): 061901-1–3.
- [7] JUNG H Y, STOICA M, YI S, KIM D H, ECKERT J. Electrical and magnetic properties of Fe-based bulk metallic glass with minor Co and Ni addition[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 364: 80–84.

- [8] YODOSHI N, YAMADA R, KAWASAKI A, MAKINO A. Stress relaxation behavior of Fe-Co-Si-B-Nb metallic glassy alloys in their supercooled-liquid state[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 612: 24–251.
- [9] HUANG X M, CHANG C T, CHANG Z Y, INOUE A, JIANG J Z. Glass forming ability, mechanical and magnetic properties in Fe-W-Y-B alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527: 1952–1956.
- [10] 魏 珊, 徐 晖, 侯雪玲. $[\text{Fe}_{0.71}(\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.05}\text{B}_{0.24}]_{96}\text{Nb}_4$ ($x=0\sim 1$) 块体合金的非晶形成能力和磁性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(7): 1799–1803.
- WEI Shan, XU Hui, HOU Xue-ling. Glass-forming ability and magnetic property of $[\text{Fe}_{0.71}(\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.05}\text{B}_{0.24}]_{96}\text{Nb}_4$ ($x=0\sim 1$) bulk alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(7): 1799–1803.
- [11] LYASOTSKY I V, DYAKONOVA N B, DYAKONOV D L. Metastable primary precipitation phases in multicomponent glass forming Fe-base alloys with metalloids[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: S20–S23.
- [12] GUO Sheng-feng, WANG Jing-feng, ZHANG Hong-ju, XIE Sheng-hui. Enhanced plasticity of Fe-based bulk metallic glass by tailoring microstructure[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(2): 348–353.
- [13] HAN Jia-jia, WANG Cui-ping, KOU Sheng-zhong, LIU Xing-jun. Thermal stability, crystallization behavior, Vickers hardness and magnetic properties of Fe-Co-Ni-Cr-Mo-C-B-Y bulk metallic glasses[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(1): 148–155.
- [14] 刘繁茂, 张慧燕, 张 涛. Fe-Nd-B-Zr 块体非晶合金的形成能力和磁性能[J]. *材料工程*, 2014(10): 6–10.
- LIU Fan-mao, ZHANG Hui-yan, ZHANG Tao. Glass forming ability and magnetic properties of Fe-Nd-B-Zr bulk metallic glass[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(10): 6–10.
- [15] GU X J, MCDERMOTT A G. Critical Poisson's ratio for plasticity in FeMoCBLn bulk amorphous steel[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 211905-1–3.
- [16] LIU Yan-hui, WANG Gang, WANG Ru-ju, ZHAO De-qian, PAN Ming-xiang, WANG Wei-hua. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature[J]. *Science*, 2007, 315: 1385–1388.
- [17] TAO Ping-jun, YANG Yuan-zheng, BAI Xiao-jun, XIE Zhi-wei, CHEN Xian-chao, DONG Zhen-jiang, WEN Jian-guo, LONG Hong-jun. Zr-based bulk metallic glasses with super-plasticity under uniaxial compression at room temperature[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(31): 3742–3746.
- [18] DOU Lin-tao, LIU Hai-shun, HOU Long, XUE Lin, YANG Wei-ming, ZHAO Yu-cheng, CHANG Chun-tao, SHEN Bao-long. Effects of Cu substitution for Fe on the glass-forming ability and soft magnetic properties for Fe-based bulk metallic glasses[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 358/359: 23–26.

(编辑 王 超)