

非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 在脉冲电流 作用下的单相晶化*

晁月盛 滕功清 耿 岩 刘晓武 赖祖涵

(东北大学理学院, 沈阳 110006)

(1996 年 11 月 27 日收到)

对非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 进行了超短脉冲电流处理, 实现了晶化时 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 单相结构析出. 可以认为, 脉冲电流作用时, 电子运动与非晶中空位型结构缺陷间的周期性排斥效应促进了类金属原子从非晶结构单元中析出, 使 $\text{Fe}(\text{Si})$ 原子局部富集, 导致基体金属相在较低温度下优先成核. 而在空位的定向迁移的同时, 将伴随 B 原子的扩散, 则 B 原子局域富集, Fe-B 化合物的形核析出就要受到这两个因素的抑制.

PACC: 6140; 6170A; 7680

1 引 言

众多实验研究表明, 非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (Metglas 2605S-2) 在退火晶化过程中要析出基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 和 Fe-B 化合物^[1-3]. 而 Fe-B 化合物的析出对非晶合金的磁性能, 如矫顽力 H_c , 初始磁导率 μ_i 等, 往往产生不利影响^[4,5]. Datta 等人^[6] 指出, 在 Metglas 2605S-2 非晶基体中, 若能出现少量(体积比约为 0.05)的晶化相 $\alpha\text{-Fe}$, 而没有其他晶化相或晶化相所占比例不过高, 能够降低高频损耗. Bang 和 Lee^[7] 报道 Metglas 2605S-2 非晶在 450 °C/30 min 保温就开始析出少量 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, 但同时出现 Fe_3B 过渡相, 500 °C/2h 退火 Fe_3B 逐渐转化成稳定相 $\text{Fe}_2\text{B} + \alpha\text{-Fe}$. 由此可以看到, 对 Metglas 2605S-2 非晶, 如在 450—500 °C 之间保温半小时以上, 不可避免地有 Fe-B 化合物伴随 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 析出. 如果在温度低于 450 °C 退火, 虽然可能造成极少量 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 单相析出, 但处理时间要很长. 所以, 如何在较短的时间内, 温度又比较低的情况下, 使 Metglas 2605S-2 非晶仅仅析出不过多的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 单相, 就成为很有实际意义和理论意义的研究课题.

本文对非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (Metglas 2605S-2) 进行了超短连续脉冲电流处理, 通过调节脉冲电流参数, 实现了基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 单相析出. 初步探讨了脉冲电流作用导致非晶合金 Metglas 2605S-2 单相结构晶化的物理机制.

* 国家自然科学基金及冶金工业部科学技术司基金资助的课题.

2 实验过程

实验用非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 薄带系以液态急冷单辊法制备, 宽为 20 mm, 厚约为 30 μm . 用 DTA 方法测量其晶化曲线, 参比物为 Al_2O_3 , 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 试样在多用途直流电脉冲发生器上进行脉冲电流处理, 处理条件如表 1 所示, 电脉冲处理期间的试样温升以点焊于其表面的 NiCr-NiSi ($\phi 0.07\text{ mm}$) 热电偶测量.

表 1 脉冲电流处理条件

试样	电流密度 $J_p/\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$	脉冲频率 ν_p/Hz	脉冲宽度 $\tau_p/\mu\text{s}$	通电时间 t_p/min	试样温升 $T/^\circ\text{C}$
No.1	2637	20	40	5	440(± 20)
No.2	2637	20	40	10	440(± 20)

全部试样的透射穆斯堡尔谱用恒加速谱仪在室温下测量, γ 射线辐射源为 Pd 载体的 ^{57}Co , 谱最高计数为 $(1.0-1.2)\times 10^6$. 实验谱以 $\alpha\text{-Fe}$ 标定, 实验数据用 MSU8 程序进行拟合. 为了验证穆斯堡尔谱相结构分析结果, 对全部试样做了 X 射线衍射分析, X 射线衍射仪为日本理学 D/MAX-RB 型 ($\text{Cu K}\alpha$).

3 结果与讨论

非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 试样的 DTA 曲线如图 1 所示. 图 1 出现两个晶化峰, 对应温度分别为 $T_{p1} = 530\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{p2} = 545\text{ }^\circ\text{C}$. 此结果与文献[6]所报道的 520 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 略有差别, 但都表明

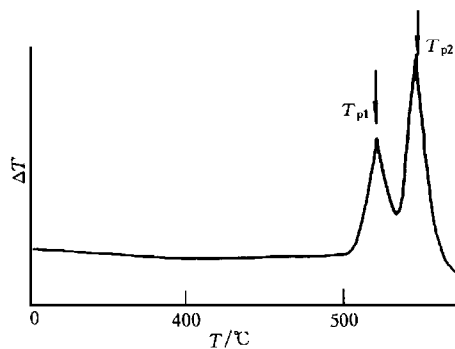


图 1 非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 的 DTA 曲线

这两个放热峰温差比较窄. 而 Metglas 2605S-2 在晶化过程中要先后析出基体金属相和 Fe-B 化合物, 所以 DTA 分析结果表明在 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 非晶合金先晶化析出基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 固溶体, 加热温度 $T = 545\text{ }^\circ\text{C}$, 才开始析出晶化相 Fe-B 化合物. 虽然二者析出的温度相差甚少, 但仍说明 Fe-B 化合物的晶化激活能相对较高.

全部试样的穆斯堡尔谱如图 2 所示. 从图 2 可见, 原始制备态试样 (No. 0) 的谱线为具有非晶特征的不对称六线谱, 第 2, 5 峰峰高明显大于第 1, 6 峰峰高. 但在脉冲电流处理后, 试样的谱线形状发生了显著的变化 (No. 1 和 No. 2), 第 2, 5 峰的峰高相对第 1, 6 峰的峰高明显降低, 且吸收峰明显增宽, 表明试样已经发生了部分晶化. 实验数据计算机拟合结果 (表 2) 可进一步说明试样在脉冲电流处理后的晶化相结构特点.

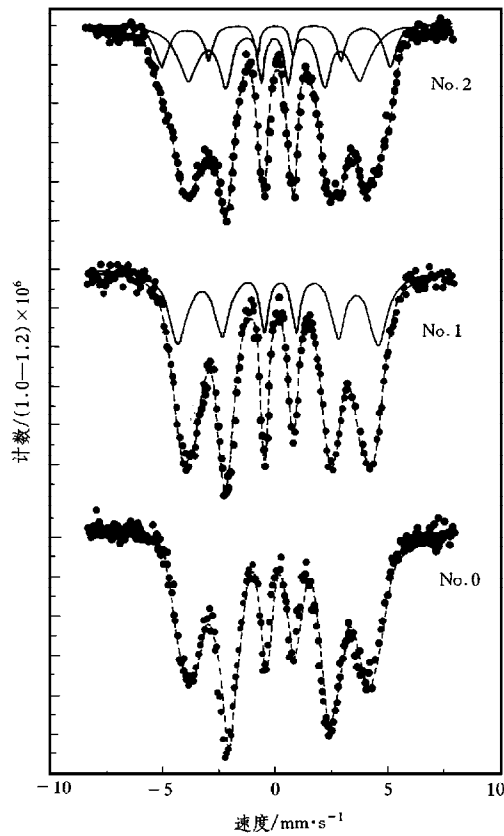


图2 试样在电脉冲处理前后的穆斯堡尔谱 ● 为实验数据;---为拟合曲线;—为晶化亚谱曲线

表2 脉冲电流处理前后试样的相结构和平均超精细磁场

试样	相结构	平均超精细磁场 $\bar{H}_{\text{hf}}/\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$
No.0	全部非晶	19.16
No.1	非晶 + 11.12% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	19.45
No.2	非晶 + 11.77% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$	19.70

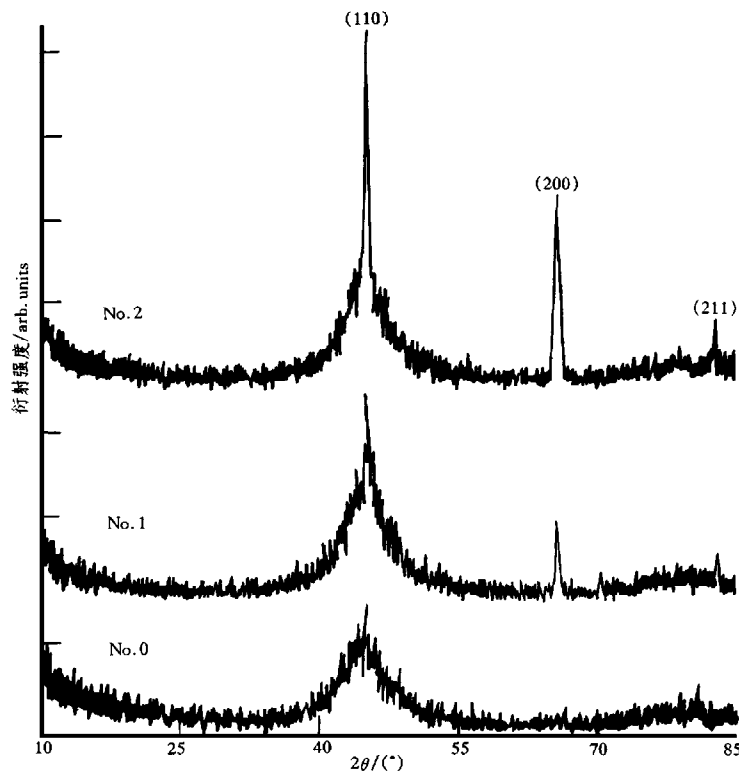
注:No.0号试样未做电脉冲处理,为非晶的原始制备态.

从表2可见,非晶试样经表1所示的脉冲电流作用后,晶化析出了约11%的单相结构的基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 固溶体.随脉冲电流作用时间延长, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的析出量变化甚小,从11.12%到11.77%,只是该晶相中的Fe原子近邻组态数有所增多,从含一种Fe原子组态 Fe_1 转变为含两种Fe原子组态 Fe_1 和 Fe_2 ,对应的超精细参数如表3所示.

表 3 电脉冲作用后晶化相 α -Fe(Si) 的超精细参数

超精细参数	化学移位 $IS/mm \cdot s^{-1}$	电四极分裂 $QS/mm \cdot s^{-1}$	超精细磁场 $H_{hf}/MA \cdot m^{-1}$	相对强度 $\Delta/\%$
No. 1	Fe_1 0.155 0	-0.117 0	22.09	11.21
No. 2	Fe_1 0.038 3	-0.027 9	24.86	6.49
	Fe_2 -0.047 5	-0.091 2	19.86	5.28

图 3 为上述试样对应的 X 射线衍射花样. 图 3 中的衍射分析结果经计算机检索, 表明三个衍射峰分别对应 α -Fe(Si) 的 (110), (200) 和 (211) 三个晶面的衍射, 并未出现 Fe-B 化合物的衍射线条. 这一实验结果说明 X 射线衍射结果与穆斯堡尔实验结果完全相符. 可见本实验所采取的超短脉冲电流处理可使非晶合金 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 在远低于其体晶化的温度下发生晶化, 析出基体金属相 α -Fe(Si) 约为 (11.21—11.77)%, 而未见 Fe-B 化合物析出, 实现了非晶合金 Metglas 2605S-2 的单相结构析出. 而通常的退火晶化法, 一般都在基

图 3 脉冲电流处理前后试样的 X 射线衍射花样 (Cu $K\alpha$)

体金属相 α -Fe(Si) 析出的同时伴随产生 Fe-B 化合物. 显然有必要考虑超短连续脉冲电流对非晶合金作用的特点.

当试样被脉冲电流作用时, 则根据脉冲电流的特点可知试样中的电子将作 $0 \rightarrow V_{max}$

$\rightarrow 0$ 的快速周期性运动. Egami 指出, 以熔体急冷法形成的非晶合金, 由于内应力波动, 将产生原子密度分布的波动, 导致非晶合金中存在原子密度高于平均密度的压缩区或 p 型区和原子密度低于平均密度的扩展区或 n 型区^[8]. 其中 n 型区含有较多空位, 带等效负电荷^[9], 则非晶中的空位必将受到电子迁移的强烈排斥. 由于脉冲电流作用时电子运动速度在 $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow 0$ 区间的周期性变化, 使非晶中空位的运动产生瞬间弛豫. 如此将使非晶结构单元中的过饱和的类金属原子, 如 B 原子, 析出并向空位区域跃迁, 以降低系统能量, 从而为非晶中 Fe(Si) 原子局域偏聚、基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的优先形核析出创造了条件^[10,11]. 同时自由电子与非晶中空位型结构缺陷之间的周期变化的强烈的排斥效应, 将加速非晶合金中空位的迁移和湮没. 根据相变动力学理论, 这时体系的总自由能变化为 $\Delta G = -gV + S\sigma + \epsilon V - \Delta G_D$, 式中等号右端前三项能量分别为化学自由能、界面能与应变能, 最后一项能量为非均匀生核时空位型结构缺陷湮没所降低的能量^[12]. 如此将降低非晶晶化时晶态相的势垒, 使晶相的形核率 $\left(I \propto n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \right)$ 增大. 秦荣山等人^[13]通过理论计算亦证明, 随电流密度增加, 成核势垒降低, 可以提高低电导介质向高电导新相转变的成核率. 而高密度超短脉冲电流处理对基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 形核率的剧烈促进, 又间接地对第二相 Fe-B 化合物的形核析出产生一定的抑制作用.

另外, 根据上述分析, 超短连续脉冲电流作用时, 非晶合金中空位的迁移将伴随 B 原子的扩散, 显然要造成 B 原子的局域偏聚需做长程的扩散, 或脉冲电流作用需较长时间. 但在本实验中超短连续脉冲电流的有效作用时间 $t_{\text{eff}} (t_{\text{eff}} = t_p \times v_p \times \tau_p)$ 很短, 所以对这一处理, 试样中观察不到有 Fe-B 化合物的析出.

近年来 Zaluski 等人^[14,15]利用短电脉冲快速加热对非晶合金的晶化过程进行了研究. 但是, 他们采用的是单脉冲, 脉冲宽度约为 20—30 ms, 较我们的高三个数量级, 所以非晶合金在这一条件下的晶化显然是短时高温引起的, 他们称之为闪光退火 (flash annealing). 可见, 闪光退火方法导致非晶晶化的机理与本文有明显区别. 当然, 本文所采用的超短脉冲电流处理导致 Metglas 2605S-2 非晶 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 单相结构析出的物理机制尚待进一步研究. 因为脉冲电流作用也可能改变非晶中电子的能量分布, 从而促进非晶态向晶态转变, 这一部分内容将另文讨论.

4 结 论

1. 在对非晶合金 Metglas 2605S-2 进行超短连续脉冲电流处理时, 通过控制电脉冲参数, 可获得基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 单相析出.

2. 超短脉冲电流作用时, 由于电子运动与非晶中空位型结构缺陷间的周期排斥效应, 使基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 优先形核析出. 而 B 原子将伴随空位迁移而产生扩散, 则 B 原子的局域富集、Fe-B 化合物的析出, 将受到抑制.

感谢冶金工业部钢铁研究总院李玉国先生提供实验样品.

[1] H. Y. Tong, J. T. Wang, B. Z. Ding, H. G. Jiang and K. Lu, *J. Non-Cryst. Sol.*, **150**(1992), 444.

- [2] 佟华宇、丁炳哲、姜洪刚、李淑琴、李谷松、王景唐, 金属学报, **28**(1992), B259.
- [3] H. Y. Tong, B. Z. Ding, H. G. Jiang, Z. Q. Hu, L. Dong and Q. Zhou, *Mater. Lett.*, **16**(1993), 260.
- [4] M. Vazquez, P. Marin, F. Leccabue, B. E. Watts, A. Deriu, D. Hegri, G. Bocell, *IEEE Trans. Magn.*, **29**(1993), 2685.
- [5] 张延忠、年素珍, 金属学报, **28**(1992), B264.
- [6] A. Datta, Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals, Eds. I. Masumoto and K. Suzuki, Japan Institute of Metals (Sendai, Japan, 1982), p. 1007.
- [7] J. Y. Bang, R. Y. Lee, *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 4961.
- [8] T. Egami, *IEEE Trans. Magn.*, **17**(1981), 2600.
- [9] Z. Kajcsos, T. Winter, S. Mantl and W. Triftshauer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **58**(1980), 77.
- [10] 晁月盛、孙少权、滕功清、赖祖涵, 物理学报, **45**(1996), 1506.
- [11] 晁月盛、滕功清、谢春辉、耿 岩、赖祖涵, 金属学报, **32**(1996), 1204.
- [12] 汪复兴主编, 金属物理(机械工业出版社, 北京, 1981), 第 183 页.
- [13] 秦荣山、鄢红春、何冠虎、周本濂, 材料研究学报, **9**(1995), 219.
- [14] L. Zaluski, A. Zaluska, R. Schulz, *J. Mater. Res.*, **6**(1991), 1028.
- [15] T. Kulik, T. Horubala and H. Matyja, *Mater. Sci. Eng.*, **A157**(1992), 107.

SINGLE-PHASE CRYSTALLIZATION IN AMORPHOUS $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ALLOY INDUCED BY ELECTROPULSING

CHAO YUE-SHENG TENG GONG-QING GENG YAN LIU XIAO-WU LAI ZU-HAN

(College of Science, Northeastern University, Shenyang 110006)

(Received 27 November 1996)

ABSTRACT

Amorphous specimens of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ have been treated by ultrashort pulse current. It was obtained that the $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ single-phase structure precipitated from the amorphous matrix of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ by adjusting the parameters of pulse current. It can be considered that the single-phase crystallization results from the periodic repulsion between the moving electrons and the vacancy-like structural defects in the amorphous parts. That is, the repulsive effect causes the metalloid atoms B to precipitate from the amorphous structural units and Fe(Si) atoms segregate in some localized region. So the basic metal phase is forced to nucleate at a lower temperature. However the directional migration of vacancy-like defects will be accompanied by diffusion of atoms B. Obviously, the segregation of atoms B and the precipitation of Fe-B compound will be checked by both factors the mentioned above.

PACC: 6140; 6170A; 7680