

纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 晶间 非晶相结构弛豫与模量的振荡变化

胡西多 林德明 林光明

(中山大学物理系, 广州 510275)

郑国桢

(广东工业大学机械系, 广州 510643)

(1999 年 4 月 5 日收到; 1999 年 5 月 3 日收到修改稿)

采用 X 射线衍射 (XRD) 杨氏模量测量方法研究了非晶态 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金 500°C 等温晶化时, 纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相的平均晶粒尺寸 (d)、晶化体积分数 (V_c)、杨氏模量 (E) 随保温时间 (t) 的变化. $d-t$ 关系具有阶梯式长大特征, 而 $E-t$ 关系则呈现相应的周期性变化. 分别计算了纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶生长前沿非晶区的化学成分以及晶间非晶区平衡化学成分. 由 Fick 扩散方程计算晶间非晶区成分均匀化的时间, 与纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 阶梯式长大周期相当. $E-t$ 关系的振荡性变化可能是由扩散控制的纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相的阶梯式长大与晶间非晶区周期性弛豫引起的.

PACC: 6220

1 引 言

纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金是近年开发的具有优异软磁性能的材料^[1-3]. 经过适当的纳米晶化处理后, 其显微组织为复相纳米结构, 即由平均尺寸为 10—20 nm 的晶相与晶间非晶相组成, 其中晶相是含约 20% S(at) 的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 固溶体. 事实上, 在纳米晶化过程中除了析出纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相之外, 晶间非晶相亦发生某种弛豫过程, 对材料的性能产生影响. 由于元素 B 的高扩散能力, 含 B 非晶材料的结构弛豫受到广泛的关注. 其中令人感兴趣的有 Liu^[4] 对 Ni-Si-B 非晶合金以及 Moy^[5], Arcon-d^[6] 对 Fe-Ni-B 非晶合金的结构弛豫研究. 前者发现 $\text{Ni}_{85-x}\text{Si}_{15}\text{B}_x$ ($x = 12-20$) 非晶合金在不同温度等时保温 30 min, 室温电阻随退火温度呈现振荡性的起伏现象; 后者发现, 对 $\text{Fe}_{44}\text{Ni}_{38}\text{B}_{18}$ 非晶合金, 其杨氏模量 (E) 随弛豫温度 (等时保温) 或随弛豫时间 (等温弛豫) 均出现振荡性周期变化. 此外, 在 $\text{NiP}^{[7]}$, $\text{FeSiB}^{[8,9]}$ 合金中也观察到在结构弛豫过程中 E 的不连续的变化, 对于 E 随退火温度或退火时间周期性变化现象, 尚未见有详细的分析讨论. 本文报道采用 X 射线衍射 (XRD) 杨氏模量测量方法研究 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金在 500°C 等温退火过程中纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相晶粒的尺寸 (d) 随退火时间 (t) 的长大特征以及相应的 E 的变化. 实验表明, 纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相的长大具有阶梯式的特征, 而 $E-t$

关系亦出现相应的振荡式变化. 由 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金晶化动力学模型和 Fick 扩散方程分析与计算在等温退火过程中晶间非晶相的化学成分变化. 最后由非晶态合金结构弛豫概念分析讨论 $d-t$, $E-t$ 关系周期性变化的可能原因.

2 实验方法

实验用材料是由单辊熔融急冷法制成的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金条带, 宽 10 mm, 厚 30 μm , 经 XRD 分析验定为非晶态. 等温退火是在 500°C, Ar 气保护下进行, 最长退火时间为 60 min. 等温退火后, 由 XRD 测定试样结构, 证实由 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相与剩余的非晶相组成, 形成纳米复相结构. 根据文献 [10] 的方法分峰处理后 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相的平均晶粒尺寸 (d)、晶化体积分数 (V_c) 分别由下面公式计算^[11]:

$$\alpha = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

$$V_c = I_c / (I_c + KI_{am}), \quad (2)$$

式中 θ 为晶相衍射峰所在位置, β 为衍射峰半高宽, λ 为 X 射线波长, I_c 和 I_{am} 分别为衍射谱中晶相部分和非晶相部分的累积衍射强度, K 为与实验条件有关的常数. 采用静态拉伸方法测定试样的杨氏模量. 试样长 100 mm, 测量长度约 70 mm. 试验是在自行设计的小型拉伸机上进行, 拉伸机夹头移动速度约 1 mm/min. 拉伸负载 (P) 信号由应力传感器检测, 经 Y6D 型动态动变仪放大; 位移 (δ) 由 SW-1 型微

位移计检测放大。 P - δ 曲线由高精度 8066X-Y 记录仪记录, P 和 δ 的测量精度分别为 2.9 N 和 0.005 mm。

3 实验结果

3.1 纳米晶化过程与复相结构

图 1 是在 500°C 不同退火时间试样的 XRD 图, 由图可见在 $t = 8 \text{ min}$ 保温后, 在非晶衍射谱基础上开始产生新晶相衍射峰的痕迹. 随着保温时间延长, 晶相峰逐渐加强, 经确定析出的晶相为 bcc 结构的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. 在整个等温退火过程中没有发现其他的晶相, 因此退火处理后试样相组织为纳米复相结构, 即由 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相与剩余晶间非晶相组成。

图 2 是利用 (1) 式分别计算的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相平均晶粒尺寸 (d), 晶相体积百分比 (V_c) 随退火时间

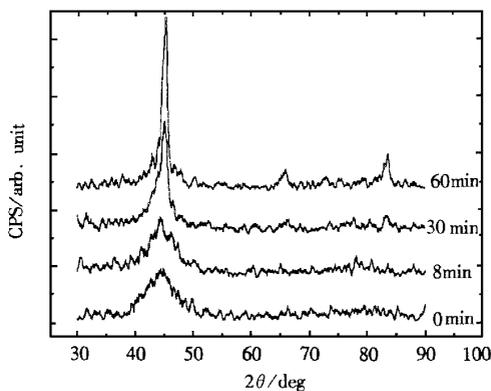


图 1 试样经不同等温退火时间后的 XRD 谱

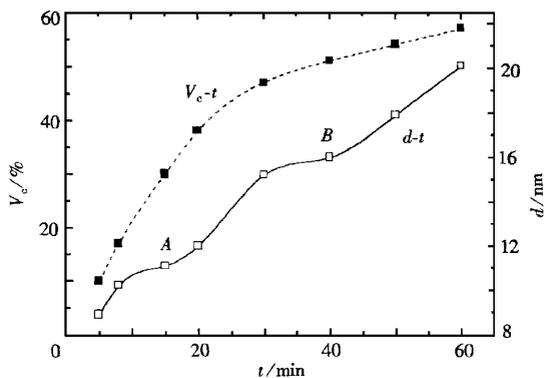


图 2 500°C 等温晶化过程 d - t 及 V_c - t 曲线

的变化. 由图可见 d - t 曲线以阶梯式上升, 说明 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相生长具有间歇式特征. 根据图 2 中 d - t 曲线 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相的生长在两处发生停顿, 即 A 处和 B 处, 相应的 d 值为分别为 $d_A = 11 \text{ nm}$ $d_B = 15 \text{ nm}$; 而停顿时间, 大致为 10 min. 与此同时 V_c - t 曲线呈近似抛物线形式增长, 说明在 d 值停止增加的时间内, V_c 的增加是依靠新的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 成核长大而实现

的. 根据定量金相学的概念与公式^[12], 可以计算 A, B 两处 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相粒子的平均间距 λ

$$\lambda = d \left(\frac{1 - V_c}{V_c} \right). \quad (3)$$

表 1 列出在 A, B 处试样纳米复相结构的有关参数.

表 1 纳米复相结构参数

生长阶段	d/nm	$V_c/\%$	λ/nm
A	11	20	44
B	15	40	22.5

3.2 杨氏模量变化

图 3 是典型的 σ - ϵ 拉伸曲线, 可见 σ - ϵ 关系为较理想的线性关系, 说明试样断裂前没有出现宏观的范性变形, 图 4 是试样经等温退火后的 E - t 曲线. 在本实验退火时间范围内, E - t 曲线出现两个峰, 即随

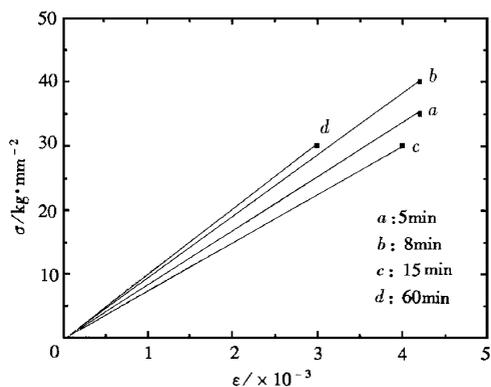


图 3 典型的拉伸曲线

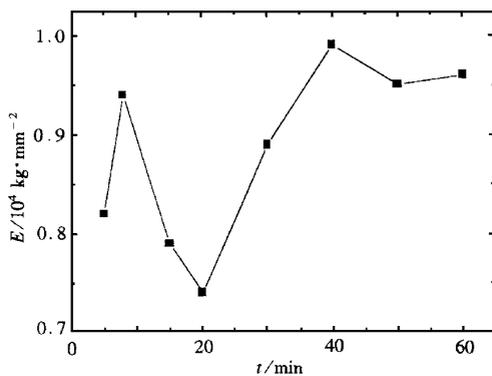


图 4 500°C 等温晶化过程 E - t 曲线

t 发生周期性变化, 与文献 5, 6, 8 报道的结果大致相同. 值得注意的是峰的位置与 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 生长停顿区间大约一致, 由于 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相相对固定的结构和原子间距因 E - t 的变化应主要来自晶间非晶区的贡献. 说明杨氏模量随试样纳米晶化退火时间的周期性或振荡性变化可能与 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 生长动力过程有关.

4 讨 论

4.1 $d-t$ 关系与纳米晶化动力学

根据 FeCuNbSiB 非合金纳米晶化动力学研究结果^[13] α -Fe(Si)晶相是含约 20at% 的固溶体,它在非晶基体富 Cu 的团簇(Clusters)位置上成核长大.元素 Cu, Nb, B 基本上不溶于 α -Fe 晶相.因此在 α -Fe(Si)成核长大时这些元素便被排斥在生长前沿,形成富 Nb, Cu, B 的非晶薄层.由于 Nb 和 B 均有提高非晶相晶化温度(T_X)稳定非晶基体的作用,因而大大提高 α -Fe(Si)晶相周围或生长前沿非晶区的稳定性,阻止 α -Fe(Si)晶相的继续生长.一旦晶相前沿非晶区内的 Nb, B 元素通过扩散在 α -Fe(Si)晶相之间的非晶基体内均匀化,使剩余的非晶相化学成分达到平衡值, T_X 值有所下降, α -Fe(Si)晶相又继续长大.这种动力学过程可以说明我们观察到的 $d-t$ 曲线阶梯式长大特征.由于元素 B 的扩散能力比元素 Nb 大几个数量级^[13],而元素 Nb 对提高 T_X 的作用又比元素 B 显著,因此整个生长动力过程应该由元素 Nb 的扩散所控制.

4.2 晶相周围非晶薄层与晶间非晶相的化学成分变化

首先计算在生长 A 阶段初期 α -Fe(Si)成核长大时周围非晶薄层的化学成分.假设 1) α -Fe 相中 Si 的含量为 20at% 2) Nb, Cu, B 不溶于 α -Fe 内 3) 有 0.5% 的 Si 原子分布在非晶相内.文献[14]的计算方法,可得在生长 A 阶段开始时 α -Fe(Si)晶相周围非晶薄层的化学成分为: $\text{Fe}_{61.8}\text{Cu}_{2.8}\text{Nb}_{8.4}\text{Si}_{1.9}\text{B}_{2.5}$.

其次计算 A 阶段末期,经扩散均匀化后晶间非晶相的平衡化学成分.考虑到此时的 $V_c = 20\%$,因此可将晶相前沿非晶薄层与原始非晶基体的成分算术平均,平衡后的化学成分为: $\text{Fe}_{71.2}\text{Cu}_{1.36}\text{Nb}_{4.08}\text{Si}_{11.16}\text{B}_{12.2}$.

图 5 表示纳米晶 α -Fe(Si)第一次成核生长(即 A 阶段),元素 Nb 在原始非晶基体的浓度 C_1 ,晶相周围非晶薄层的浓度 C_0 ($x=0, \Delta t=0$)和经均匀化后在晶间非晶相的浓度 $C(x, \Delta t)$ 的关系

$$C(x, \Delta t) = C_0 \left[1 - \frac{C_0 - C_1}{C_0} \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4D\Delta t}} \right]. \quad (4)$$

根据 Fick 方程^[15]可以计算经 $\Delta t = 10 \text{ min}$ 扩散均匀化达到平衡值 $C(x, \Delta t)$ 后,元素 Nb 的扩散距离 x .式中 $\operatorname{erf}(\cdot)$ 为误差函数, D 为元素 Nb 在 500°C 时在 α -Fe 中的扩散系数, $D_{\text{Nb}}(500^\circ\text{C}) \approx 2.66 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[16].计算可得 $x(\Delta t = 10 \text{ min}) \approx 20 \text{ nm}$,相当于 A 处的 λ 值的一半(见表 1).采用类似方法可计算在

新的非晶基体成分基础上, α -Fe(Si)第二次(即 B 处)长大并经扩散均匀化后相应的化学成分变化,列于表 2 中, $x(\Delta t = 10 \text{ min})$ 数值与表 1 的退火试样纳米复相结构参数符合.

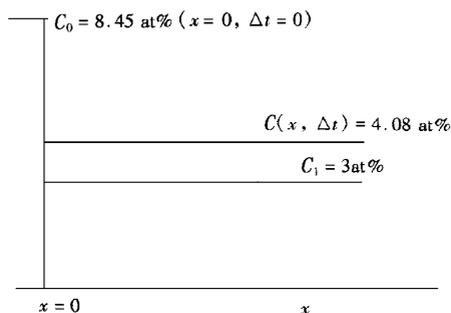


图 5 元素 Nb 在纳米晶周围非晶区,晶间非晶区的浓度关系示意图

4.3 $E-t$ 周期变化与晶间非晶相弛豫

如上所述,随着纳米晶相的成核长大, V_c 逐渐增大的同时,晶间非晶相的实际化学成分也发生显著变化,主要是 Fe, Si 含量减少而 Cu, Nb 和 B 的含量增加.可见在纳米晶化过程中存在原子的长程扩散,同时晶间非晶相的内应力场、拓扑短程序(TSRO)和化学短程序(CSRO)均发生不同程度的弛豫^[17].此外还应指出,通常非晶合金含有一定数量的过剩自由体积,这些自由体积在纳米晶相成核长大时通常都被排出至周围非晶相区^[18],导致剩余晶间非晶相的自由体积聚集,然后随着结构弛豫进程而逐渐减少.由于纳米晶相的生长具有阶梯形式,因此晶间非晶相的自由体积数量也会发生周期性的变化.因此影响 $E-t$ 曲线的因素是多方面的.一方面由于纳米 α -Fe(Si)晶相的形成与 V_c 的增加,以及晶间非晶相的结构弛豫均导致 E 值的增大;另一方面晶间非晶相的 Fe, Si 含量逐渐减少, Nb, B 含量逐渐增加,同时自由体积的聚集均会导致 E 值的减少.因此随着纳米晶 α -Fe(Si)阶梯式长大,形成 $E-t$ 曲线的周期性变化,此外随着 V_c 的增加, E 值振荡幅度减小并有逐渐增大的趋势.

5 结 论

(1) $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金经 $500^\circ\text{C}/\text{h}$ 等温退火后,形成由纳米 α -Fe(Si)晶体相与晶间非晶相组成的纳米复相结构.晶间非晶相的化学成分亦随之变化.

(2) 纳米 α -Fe(Si)晶相的成核长大具有阶梯式特征.元素 Nb 的扩散是 α -Fe(Si)阶梯式长大的控制因素.

表 2 纳米晶生长过程基体非晶区化学成分变化

生长阶段	晶体相周围非晶区	晶间非晶区	$\alpha(\Delta t = 10 \text{ min}) \gamma_{\text{nm}}$
A	$\text{Fe}_{61.8}\text{Cu}_{2.8}\text{Nb}_{8.4}\text{Si}_{1.9}\text{B}_{2.5}$	$\text{Fe}_{71.2}\text{Cu}_{1.36}\text{Nb}_{4.08}\text{Si}_{11.16}\text{B}_{12.2}$	22
B	$\text{Fe}_{61.3}\text{Cu}_{2.9}\text{Nb}_{8.7}\text{Si}_{1.2}\text{B}_{2.5.9}$	$\text{Fe}_{67.2}\text{Cu}_{1.98}\text{Nb}_{5.93}\text{Si}_{7.18}\text{B}_{17.7}$	15

(3) 随着等温退火晶化过程, 试样的模量随退火时间发生周期性的变化. 这种周期性变化极可能是由纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的成核长大与数量增加, 晶间非晶相化学成分的变化和结构弛豫等多种因素综合形成的.

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 6044.
 [2] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane, H. Sugihara, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 6047.
 [3] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, *Mater. Trans. JIM.*, **31** (1990), 307.
 [4] Liu Rang-su, *Mater. Sic. Eng.*, **100** (1988) 41.
 [5] J. Moya, F. Audebert, H. Sirkin, *Scripta Metall. et Mater.*, **27** (1992), 1045.
 [6] B. Arcondo, J. Moya, F. Audebert, H. Sirkin, *Hyperfine Inter.*, **83** (1994) 293.
 [7] E. Bonetti, E. Langoni, G. Poli, *J. Non-Crystall. Sol.*, **93** (1987) 67.

- [8] A. M. Aboki, G. Bouquet, *Scripta Met.*, **21** (1987) 889.
 [9] A. Kursumovic, R. W. Cahn, M. G. Scott, *Scripta Met.*, **14** (1980) 1245.
 [10] M. Wang, *J. Non-Crystall. Solids*, **81** (1986) 397.
 [11] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray procedures for polycrystalline and amorphous materials* (John Wiley & Sons, New York, 1974).
 [12] Corti, C. W., P. Cotterill, G. A. Fitzpatrick, *Int. Metall. Rev.*, **19** (1974) 77.
 [13] A. R. Yavari, O. Drbohlav, *Mater. Trans. JIM.*, **36** (1995), 896.
 [14] 徐晖、贺淑莉、何开元、程力智、董心权, *金属功能材料*, **5** (1998) 201 [Hui Xu, Shu-li He, Kai-yuan He, Li-zhi Cheng, Xing-quan Dong, *Metallic Functional Materials*, **5** (1998) 201 (in Chinese)].
 [15] M. A. Omar, *Elementary Solid State Physics* (1975) 536.
 [16] D. Crespo, T. Pradell, M. T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, *Phys. Rev.*, **B55** (1997) 3435.
 [17] T. Egami, *Mater. Res. Bull.*, **13** (1978) 557.
 [18] M. Sui and K. Lu, *Phys Rev.*, **B44** (1991) 6466.

STRUCTURAL RELAXATION OF GRAIN-BOUNDARY AMORPHOUS LAYERS ON NANOCRYSTALLINE FeSiNbCuB ALLOY AND THE OSCILLATING BEHAVIOR OF YOUNG'S MODULUS

HU XI-DUO LIN DE-MING LIN GUANG-MING

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

ZHENG GUO-ZHEN

(Department of Mechanical, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643)

(Received 5 April 1999; revised manuscript received 3 May 1999)

ABSTRACT

Amorphous alloys $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ prepared by a melt-spinning technique were annealed at a temperature of 500°C for different times. The change of the average grain size (d), the volume fraction (V_c) of the $\alpha\text{-Fe}$ phase and the Young's modulus with the annealing time (t) were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Modulus measurements. The relation of $d-t$ shows that the $\alpha\text{-Fe}$ phase has the character of staged-growth. The relation of $E-t$ has an oscillating behavior. The chemical composition of the amorphous layer surrounding the $\alpha\text{-Fe}$ phase and the balanced chemical composition of the grain-boundary amorphous layers were calculated. The time of the composition balanced was calculated by using Fick equation it had the same scale with the period of the $\alpha\text{-Fe}$ phase staged-growth. The oscillating behavior of $E-t$ may come from the staged-growth of $\alpha\text{-Fe}$ phase controlled by Nb atom diffusion and the periodical structural relaxation of grain-boundary amorphous layers.