非晶 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉合金激光 纳米化的超精细结构研究*

陈岁元[†] 刘常升 李慧莉 崔 彤

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004) (2004年11月30日收到 2004年12月21日收到修改稿)

在 CO_2 激光功率为 50—300W、扫描速度为 20mm/s、激光散光斑为 20mm 照射条件下,诱导非晶 $Fe_{73.5}Cu_1 Nb_3 Si_{13.5} B_9$ 带中发生结构重组,产生定量纳米 α -Fe(Si)晶相形成双相组织结构材料.利用穆斯堡尔谱研究了 非晶 $Fe_{73.5}Cu_1 Nb_3 Si_{13.5} B_9$ 合金激光纳米化的超精细结构.实验结果表明,激光诱导非晶 $Fe_{73.5}Cu_1 Nb_3 Si_{13.5} B_9$ 合金激光纳米化的超精细结构.实验结果表明,激光诱导非晶 $Fe_{73.5}Cu_1 Nb_3 Si_{13.5} B_9$ 纳米化后,其超精细磁场的分布随着激光功率变化由单峰向双峰变化,在高功率辐照时,出现了双峰分布,并且峰位向高场 移动.高激光功率辐照非晶 $Fe_{73.5}Cu_1 Nb_3 Si_{13.5} B_9$ 合金纳米晶化相有四种超精细结构,即 2 个超精细磁场较小的初晶 相和 2 个超精细磁场较大的纳米晶化相.其中超精细磁场较大(17—25MA/m)的 α -Fe(Si)相为 DO_3 结构.

关键词:激光,纳米晶 α -Fe(Si),非晶 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉,超精细结构,超精细磁场 PACC:4262A,7550K,3340

1.引 言

显微组织结构为纳米级 α-Fe(Si)加非晶相双相 组织的 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 由于其具有高导磁率和 饱和磁化强度,成为重点研究的对象[1-5]. Fe₇₃,Cu₁Nb₃Si₁₃,B₀非晶合金经过激光辐照后产生纳 米晶化相 α -Fe(Si)的结构和数量对其磁性能具有重 要作用,能否通过控制激光晶化的工艺参数来获得 有价值的超精细结构的 α -Fe(Si)纳米晶是激光纳米 晶化的重要课题. 所以,研究激光诱导非晶带纳米 晶化相的超精细结构具有重要意义. 文献 6.7 对 CO, 激光诱导非晶 Fera, Cu, Nb, Si, 5B, 合金微量晶 化进行了初步研究 发现微量晶化相是 Fe-Si 初晶结 构,没有形成纳米级晶粒的相结构.在此基础上, 本文选择 CO, 激光,在扫描速度为 20mm/s、提高激 光功率辐照条件下,诱导 Fe73.5 Cu1 Nb3 Si13.5 B9 非晶合 金产生定量的 α -Fe(Si)纳米晶,采用穆斯堡尔谱和 透射电镜 (TEM)分析,重点研究激光纳米晶化相的 形成、大小数量、结构以及纳米晶化后材料超精细磁

场的变化规律,进一步探索 Fe 基非晶合金激光纳米 晶化的微观机理.

2. 研究方法

2.1. 原材料与实验装置

实验原材料是单辊熔体急冷法制备出 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉非晶带,宽度为 20mm,厚度为 30μm.实验装置如图1所示.



图 1 CO₂ 激光辐照样品实验装置图

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50274028)和沈阳市科技计划项目(1032040-1-01)资助的课题.

 $^{^{\}dagger}\text{E-mail}$: sychen @ mail.neu.edu.cn

2.2. 实验样品的制备

截取 6cm 长的 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 非晶带共 7 段,分别自由面朝上平放在 CO₂ 激光器的样品台 上,调整激光散光斑直径为 20mm,以确保样品得到 均匀照射.实验时激光功率从 50W 依次递进至 300W,具体工艺参数如表1所示.

表1 激光诱导非晶试样晶化的工艺条件

试样号	1	2	3	4	5	6	7
激光功率/W	0	50	100	150	200	250	300
散光斑直径/mm	0	20	20	20	20	20	20
辐照速率 <i>(</i> (mm/s)	0	20	20	20	20	20	20

2.3. 分析方法

实验采用由微机控制的 FH-1918 透射穆斯堡尔 谱(TMS) (2) 测量试样的穆斯堡尔谱.其γ射线源为 Pd基⁵⁷ Co, 2*Γn* = 0.194, 谱计数范围为 0.50×10⁶— 0.74×10⁶ 穆斯堡尔谱参数相对于标准 α-Fe 数值. 在拟谱的过程中,用非晶态和晶念混合解谱程序拟 谱,晶态谱为 Lorentz 线型,非晶态谱为 Voigt 线型. 按照穆斯堡尔谱理论,计算出各亚谱相的超精细参 数 IS ,QS ,Hhf 和 Area 值,并拟合出各亚谱对应的面 积百分比.微量晶化实验拟谱的过程中,总共设定 6 套亚谱 5 套非晶亚谱和 1 套晶化亚谱.大量晶化实 验拟谱的过程中,总共设定 6 套亚谱,晶化亚谱和 非晶亚谱的个数根据计算机解谱设定如下:200W, 250W, 300W,设定两套非晶亚谱和 4 套晶化亚谱.

利用透射电镜对部分样品的晶化相的组织结构 进行形貌观察及选区衍射研究.激光辐照后的样品 用双喷的方法制备成透射电镜样品.

3. 实验结果与分析

3.1. 激光晶化对样品的穆斯堡尔谱影响

试样在以 20mm/s 的扫描速率接受功率为 150, 250W 激光辐照穆斯堡尔谱(其余试样的图略,激光 功率小于等于 150W 的辐照样品的图与图 2(a)相 似 200,300W 与图 2(b)相似),图 2(a)中 B 曲线为 实验数据线, C 曲线为拟合谱线, D—H 线为非晶亚 谱线, 而 I 线为晶化亚谱线. 从图(a)中可以看出, 穆斯堡尔谱图形基本上是呈现非晶的六指峰,没有 出现明显的晶化尖锐峰.图 (Δ)中,D,E 线为非晶 亚谱线,F,G,H,I为晶化亚谱线.由图中可见,穆 斯堡尔谱中出现了明显的尖锐峰,这些锐峰代表着 有晶化相的析出,根据图中亚谱线的线变化,说明试 样发生了晶化.



图 2 室温下 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 试样的穆斯堡尔谱 (a) 150W (b 250W

非晶 Fe_{73.5} Cu₁Nb₃Si_{13.5} B,试样分别在激光功率 为 150 250W 处理后的非晶 Fe_{73.5} Cu₁Nb₃Si_{13.5} B,试样 的穆斯堡尔谱拟合结果如表 2 和表 3 所示(其余样 品略). 表中 1—6 代表亚谱数,下标 v 代表是 Voigt 线型,是非晶亚谱. IS 是化学位移,QS 是四级分裂, 晶化相的 IS 和 QS 较大,是由于激光晶化相形成很 快,没有形成完全有序相结构,晶体内原子的排列和 分布没有达到对称结构所引起. Hhf 是超精细磁场 (内磁场),HWH 是峰的半线宽. 150W 处理后的样 品析出的晶化相的穆斯堡尔谱数据如表中的亚谱 6 的值,其相对含量为 4.2%(由谱线面积代表),超精 细磁场 Hhf为 11.1MA/m. 250W 处理后的样品析出 的晶化相具有 4 个超精细结构相,超精细磁场 Hhf 分别为 9.9,11.2,17.2 和 24.5MA/m. 其中 Hhf 值较 小的两个为初晶 Fe-Si 相, Hhf 值较大的两个为 α-Fe (Si)相.

表 2 激光功率为 150W 试样的穆斯堡尔谱拟合结果

穆斯堡 尔亚谱	IS/ (mm/s)	QS/ (mm/s)	Hhf/ (MA/m)	HWH/ (mm/s)	谱线面 积/%	相组成
1_{v}	0.176	- 0.052	19.9	0.660	35.5	非晶相
2_{v}	-0.098	- 0.157	15.9	0.492	29.5	非晶相
3_{v}	0.381	0.169	17.0	0.648	14.0	非晶相
4_{v}	0.399	0.494	13.5	0.518	9.0	非晶相
$5_{\rm v}$	0.049	0.120	20.8	0.520	7.8	非晶相
6	-0.055	- 0.165	11.1	0.389	4.2	Fe-Si

表 3 激光功率为 250W 试样的穆斯堡尔谱拟合结果

穆斯堡 尔亚谱	IS/ (mm/s)	QS/ (mm/s)	Hhf/ (MA/m)	HWH/ (mm/s)	谱线面 积/%	相组成
1_v	0.189	0.039	19.4	0.457	41.8	非晶相
2_{v}	0.201	0.003	15.4	0.421	37.6	非晶相
3	-0.245	-0.423	9.9	0.343	3.0	Fe-Si
4	0.071	0.040	24.5	0.327	8.9	α-Fe(Si)
5	0.410	0.850	11.2	0.375	4.8	Fe-Si
6	-0.430	-0.700	17.2	0.301	3.9	α-Fe(Si)

3.2. 激光晶化对非晶样品超精细磁场 Hhf 的影响

在激光的作用下,非晶 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 在结构弛豫过程中出现了长程有序现象,合金的晶化过程是一个典型的形核和长大的过程,Fe Si 形成富集区,晶胚长大成为 Fe-Si 晶粒,其超精细磁场会发生变化.因为超精细磁场 Hhf 来源于穆斯堡尔原子⁵⁷ Fe的外层未满电子壳层(3d)中的电子自旋对内层S 电子的极化作用,引起后者的不平衡分布.即穆斯堡尔原子核处的 Hhf 与该原子不成对的电子自旋成正比,用数学模型表示为

Hhf ∞ $\mu_{\rm B}$ {| ↑ $\psi_{\rm s}(0)$ |-| ↓ $\psi_{\rm s}(0)$ |}. (1) 而铁磁性材料的自发磁化强度或反铁磁性材料的亚 点阵的磁化强度也与磁性原子不成对的电子自旋成 正比 ,即 $I_{\rm o} = \sum M_{\rm A}/\Delta V$,其中 $\sum M_{\rm A}$ 为样品内某 短程有序区(体积 ΔV)内的原子磁距.所以 穆斯堡 尔原子核处的 Hhf 与材料的自发磁化强度 $I_{\rm o}$ 成正 比,即 Hhf = AI_{o} , A 为常数. 非晶 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 的平均超精细磁场 Hhf 为不同短程序原子有序区的 超精细磁场 H 按其分布概率 P(H)的叠加,因此, Hhf 值是位于不同组态铁原子超精细磁场 Hhf 按所 占百分数的加权和,用数学公式表示为

$$Hhf = \sum P_i H_i , \qquad (2)$$

式中 P; 和 H; 分别代表第 i 套穆斯堡尔谱亚谱所占 百分数和超精细磁场的值 利用穆斯堡尔谱超精细 磁场(内磁场)的理论,可以研究和分析晶相和非晶 混合组织材料的内在性质及其激光诱导纳米晶相形 成的微观机理,我们知道,非晶材料是结构无序的, Fe 基非晶材料中 Fe Si JY 包括 Nb Cu)等原子是随 机分布的. 对于 Fe 基非晶材料中的穆斯堡尔原子, 同一种配位态的阳离子之间不像晶态那样具有空间 构形 如 α-Fe 具有体心立方结构)和键长 即使是具 有相同配位数的铁原子,其周围的化学环境也不可 能完全一样,因此非晶材料中同一配位状态铁原子 的穆斯堡尔谱参数 不可能像晶态相具有一定的确 定值,而是一范围,表现为一定范围的涨落分布,而 这一分布是超精细磁场的函数,说明每一超精细磁 场具有一定的分布概率 P(H). 根据超精细磁场分 布函数 P(H)的意义 结合实验样品的穆斯堡尔谱 参数的拟合结果(表 2,3),不同激光功率诱导 Fens $Cu_1 Nb_3 Si_{13.5} B_9$ 纳米化的超精细磁场分布 P(H) - H曲线如图3所示

从图 3 可以看到,原非晶试样的超精细磁场为 单峰分布,而较低激光功率(50—150W)诱导微量晶 化的试样的超精细磁场分布发生了明显变化 即单 峰向低位场移动,在高位场有出现另一单峰的迹象, 说明较低激光功率(50—150W)诱导微量晶化时,在 激光的作用下 非晶试样不同短程序原子有序区出 现了变化 这是内部原子出现重排的结果, 当激光 功率增大到 200—300W 范围时,较多晶化的试样的 超精细磁场出现了双峰分布 双峰的位置和概率随 着激光功率的变化而变化、激光功率 300W 诱导晶 化的试样的双峰,主峰在高位场,次峰在低位场,证 明随着激光能量的提高,样品中出现了两种典型的 短程有序区、对应了两种不同的 Fe 原子分布区域, 我们认为 高位场区域的 Fe 原子周围 B,Cu,Nb 原 子数少,在区域范围内产生富集 Fe 原子簇,有利于 α -Fe(Si)纳米晶的形成,在 P(H)-H 曲线上表现为 概率增大 峰位向更高场移动.



图 3 激光诱导试样的 P(H)-H曲线分布图

3.3. 激光诱导非晶 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 纳米晶组织 结构

由解谱结果可知,在激光功率小于150W 辐照的样品,晶化量少(2.2%—4.2%),当激光功率增大 到200—300W 时,晶化量较多,在激光功率高于 200W 时,晶化量增加为16.6%,300W 辐照的样品 的晶化量为22.8%,说明在本实验条件下,激光作 用开始大量晶化的能量有一阈值(200W).而功率 小于150W 辐照样品产生微量晶化相为初晶结构.

图 4 为非晶 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 合金在激光功 率为 200W 激光辐照后样品的穆斯堡尔谱图(a)和 TEM 照片(b). 由穆斯堡尔谱图形状的变化和亚谱 线的分析表明样品中产生了晶化相,TEM 照片可以 看出经过功率为 200W 的激光辐照后,在非晶基体 上已有晶化相粒子产生,此时的电子衍射图样中 ((b)左下角)既有漫散的衍射环,也有晶化相的明 锐衍射环,这可以证明晶化相与非晶相共存. 图像 分析表明晶粒尺寸约为 15—20nm,较为均匀地分布 在非晶基体上.

图 5 为样品经激光功率为 200W 辐照后(图 4 (b))的透射电镜像对应的电子衍射图和其标定图. 可以看出经过功率为 200W 的激光辐照后,电子衍 射图由非晶漫散环与不连续的衍射环组成.为了确 定纳米晶化相的组织结构,对电子衍射图用 α-Fe 的标准衍射图进行诠释,分别在(110)(200)(211), (220)(310)等晶面出现衍射,只是衍射强度不同, 前三个晶面衍射环的衍射强度较高,后两个晶面衍

> 1.010 Fe-Si(8MA/m) 1.005 晶相 a-Fe (Si)(19. 4MA/m)/Fe-Si(12. 3M 1.000 相对透射率/% 0.995 0.990 0.985 0.980 0.975 0.970 (a) 0.965 6 Δ 2 -6 速度/(mm/s)





图 4 室温下激光 200W 辐照后 Fe73.5 Cu1 Nb3 Si13.5 B9 试样的穆斯堡尔谱(a)和 TEM 照片(b)



图 5 室温下激光 200W 辐照后 Fe73.5 Cu1 Nb3 Si13.5 B9 试样的电子衍射和 α-Fe 标定图

3.4. 激光诱导非晶 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 合金纳米晶 的超精细结构

根据穆斯堡尔谱解谱结果,在 CO₂ 激光功率为 50—150W 范围,激光诱导产生了微量晶化,晶化相 的内磁场较小,在 11—11.1 (MA/m)之间,晶化相 是 Fe-Si 的初晶相,可能含有少量 B 元素,是一种亚 稳有序相.这是因为,激光功率较低,晶核刚刚开 始吸收能量去形成和长大,由于能量低所以析出的 晶粒少;而且根据激光辐照快速加热、快速冷却的特 点刚刚形成的晶核还没有足够的时间把 B 等其他 原子排出去,受到其他原子的影响使得析出相的超 精细磁场值(Hhf)较低.

当激光功率增大到 200—300W 范围时,实验得 到了 4 种超精细结构的晶相,有 2 个超精细磁场较 小(8—11.9MA/m)的初晶相和 2 个超精细磁场较大 (17-25MA/m)的纳米晶化相. 在高激光能量作用 下,单位时间、单位面积的非晶合金表面的原子扩散 和重排概率增大 部分初晶长大形成了纳米晶化相. 由于穆斯堡尔谱对 Fe 原子核外电子结构的变化非 常敏感,在体心立方 Fe 中占据体心结构中中心或角 位置的 Fe 原子周围最近邻 Fe 原子数不同,会形成 不同的电子云结构而表现为不同精细结构的晶化 相.被亚谱区别开来,一般研究认为,非晶晶化的 α-F.(Si)相以 DO, 结构存在^[8]. 在 DO, 结构中, 硅原 子占据中心位置,而铁原子既可置于角位置(A位 置),也可置于中心位置(D位置),D位置的铁原 子总是由 8 个邻近铁原子围绕 ,而 A 位置的铁原子 则可能由8个7个6个5个或4个邻近原子(分别 对应 A_8 A_7 A_6 A_5 和 A_4 位置 \mathfrak{f}^{91} . 当 Fe 原子周围 化学环境不同时,对应的超精细磁场值(Hhf)也不相 同. 在激光功率在 200-300W 时,析出晶化相的量 较多,其中,主要相是内磁场较大(24—25MA/m)的 α-Fe(Si)相,其符合 DO_3 结构,位置分配 $D + A_8 + A_7$;内磁场约为 8—11.9MA/m 的 Fe-Si 相,是初晶 相:内磁场为 19.1MA/m 的 α-Fe(Si)相是 DO_3 结构, 对应 A_5 位置;内磁场为 17—18MA/m 的 α-Fe(Si)相 是 DO_3 结构,对应 A_4 位置.由实验结果可知,激 光辐照能量不同,纳米晶化相的数量和超精细结构 不同,而超精细磁场较大的纳米 α-Fe(Si)相随激光 功率提高而增加,这对材料的磁性改善是有益的. 那么,如何通过控制激光辐照非晶合金的条件,来调 控较大超精细磁场的纳米晶 α-Fe(Si)的数量和分 布,是激光纳米晶化应进一步重点研究的课题之一.

4.结 论

1. 在激光散光斑直径为 20mm、辐照速度为

- [1] Sorescu M 1998 J. Alloys and Compounds 280 251
- [2] Chao Y S Teng G Q and Geng Y et al 1997 Acta Phys. Sin. 46 1369 (in Chinese) [晁月盛、滕功清、耿 岩等 1997 物理学报 46 1369]
- [3] Zhang H Y 2004 Magnetic Material and Apparatus 41(in Chinese) [张世远 2004 磁性材料及器件 41]
- [4] Rixecker Georg, Schaaf Peter, Gonser Ulrich 1993 Journal of Physics D :Applied Physics 26 870
- [5] Sorescu M and Knobbe E T 1994 Phys. Rev. B 49 3253

20mm/s 和激光功率 0—300W 辐照诱导工艺条件 下,当激光功率小于 150W 时 非晶 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃Si_{13.5} B₉ 合金产生了少量(0—4%)Fe-Si 初晶相. 当激光 功率为 200—300W 时,才能产生较多量的纳米晶 化相.

2. 激光诱导非晶 Fe_{73.5}Cu₁ Nb₃Si_{13.5}B₉ 纳米化后, 发现其超精细磁场的分布发生了变化,在高功率辐 照时,出现了双峰分布,并且峰位向高场移动.

3. 高激光功率辐照非晶 Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ 合 金纳米晶化相有 4 种超精细结构 ,即 2 个内磁场较 小的初晶相和 2 个内磁场较大的纳米晶化相. 其 中 ,主要相是内磁场较大(17—25MA/m)的 α-Fe(Si) 相 ,为 *D*O₃ 结构.

- [6] Chen S Y Liu C S, Fu G Q *et al* 2003 Acta Phys. Sin. **52** 2486 (in Chinese)[陈岁元、刘常升、付贵琴等 2003 物理学报 **52** 2486]
- [7] Chen S Y ,Liu C S , Fu G Q et al 2003 Chinese Journal of Laser 30 1049 (in Chinese)[陈岁元、刘常升、付贵琴等 2003 中国激光 30 1049]
- [8] Hono K 1992 Acta Metal Mater 40 21377
- [9] Sorescu M , Knobbe E T and Barb D 1995 J. Phys. Chem. Solids 56 79

Hyperfine stucture during nanocrystallization of amorphous Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloy irradiated by laser *

Chen Sui-Yuan Liu Chang-Sheng Li Hui-Li Cui Tong

(School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)
(Received 30 November 2004; revised manuscript received 21 December 2004)

Abstract

The material composed of a definite amount of nanocrystalline phase α -Fe(Si) with a double-phase structure was produced by laser irradiation on the amorphous Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ alloy with a laser power ranging from 50 to 300W, scanning speed 20mm/s, laser beam spot 20mm. Hyperfine structures of the nanocrystallized samples were analyzed by Mössbauer spectra. Experimental result shows that after the CO₂ laser irradiated on the amorphous alloy Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉, its hyperfine magnetic field distribution transformed from a single peak to double peaks with the change of laser power. When irradiated at a high laser power, it formed a double-peak structure and the peaks moved to a high field position. Nanocrystallization of amorphous Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ irradiated by a higher laser power produces four hyperfine structures, i.e. two primary crystal phases with relatively small hyperfine magnetic field and two nanocrystalline phases with a relatively large hyperfine magnetic field. The major crystal phase is the α -Fe(Si) phase of DO₃ whose hyperfine magnetic field is comparatively larger (17—25MA/m).

Keywords : laser , nanocrystal α -Fe(Si) , amorphous Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ alloy , hyperfine structures , hyperfine magnetic field PACC : 4262A , 7550K , 3340

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50274028), and the Shengyang City Science and Technology Plar (Grant No. 1032040-1-01).