

# Fe 基纳米晶合金的晶化机理研究<sup>\*</sup>

杨全民<sup>1,2)</sup>† 许启明<sup>1)</sup> 方允樟<sup>1)</sup> 莫婵娟<sup>1)</sup>

1) 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055

2) 连云港师范高等专科学校物理系, 连云港 222006

(2008 年 9 月 7 日收到 2008 年 11 月 19 日收到修改稿)

根据用原子力显微镜对在不同温度下晶化的 Fe 基非晶合金薄带三维介观结构的观察, 结合 X 射线衍射、 Mössbauer 谱等前人已有的实验结果并在目前已有的理论研究基础上, 对 Fe 基非晶合金薄带在不同温度下的晶化过程进行了系统的分析、研究, 提出了两种 Nb-B 框架介观结构、团聚相和单位体积纳米晶粒平均数等新概念, 建立了 Fe 基纳米晶合金的晶化机理假说, 提出了描述 Fe 基非晶合金晶化过程的介观织构模型。这个模型能够演化成二相结构模型和三相互套结构模型, 还可以合理地解释现有的实验结果以及 500—600℃ 退火中 Fe 基纳米晶巨磁阻抗比率最大值变化明显的原因。

关键词: Fe 基纳米晶合金, 晶化机理, 两种 Nb-B 框架介观结构, 团聚相

PACC: 6146, 6480G, 7550B

## 1. 引言

Fe 基纳米晶合金具有优异的软磁性能和巨磁阻抗(GMI)效应, 在磁记录头和磁传感器领域有潜在优势, 受到材料研究者和工业界的高度重视。为了破解其优异的软磁性能, 人们对其微观结构和介观结构进行了十分有效的实验研究, 比如 X 射线衍射(XRD)、 Mössbauer 谱、透射电镜、 EXAFS、 正电子湮没、 原子探针场离子显微镜、 原子力显微镜(AFM); 对其晶化机理的认识有多种学说; 对其优异软磁性能人们也提出了众多理论解释, 简单分类如下。

### 1.1. Herzer 理论<sup>[1]</sup>

Herzer 认为, Fe 基非晶合金纳米晶化后具有优异软磁性能的原因是: 1) 晶化后合金的饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$  降低; 2) 由于晶化后合金中产生的  $\alpha$ -Fe(Si) 纳米晶粒的尺寸  $D$  仅有 15—20 nm, 晶粒间的铁磁交换作用将抑制磁晶各向异性  $K_1$ ; 又因为有效磁各向异性取决于以磁交换作用长度  $L$  为边长的立方体  $L^3$  内  $N$  个纳米晶粒各向异性的平均涨落的幅值, 即

$$K = \frac{K_1}{\sqrt{N}}, \quad (1)$$

因此, 纳米晶粒间的铁磁交换作用使局域磁晶各向异性  $K_1$  被有效地平均掉了, 合金的有效磁各向异性  $K$  显著地降低了, 并且很小, 同时给出

$$\begin{aligned} H_c &\propto D^6, \\ \mu_i &\propto D^{-6}, \end{aligned} \quad (2)$$

上式中  $H_c$  和  $\mu_i$  分别为矫顽力和初始磁导率。

Herzer 理论在定性解释 Fe 基纳米晶合金优异软磁性能的物理起源上是成功的, 但是仍存在以下问题: 1) 实验研究发现, 晶化温度在 500—600℃ 内,  $\alpha$ -Fe(Si) 纳米晶粒的尺寸变化不明显, 合金的饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$  随温度的变化也趋于平缓, 但在 540℃ 退火中合金的矫顽力  $H_c$  出现谷值而起始磁导率  $\mu_i$  却出现峰值<sup>[2]</sup>, 用 Herzer 理论无法说明; 2) Herzer 理论主要考虑纳米晶的局域磁各向异性, 忽略了非晶相的局域磁各向异性, 同时也将 Fe 基纳米晶合金的介观结构简化为纳米晶的单相结构, 把非晶相作为纳米晶粒的边界, 仅在纳米晶粒铁磁耦合时起导磁作用, 而实验表明最佳软磁性能时非晶相的体积分数在 30%—40%<sup>[3]</sup>。

\* 国家自然科学基金(批准号 50871104)、陕西省自然科学基金(批准号 SJ08e101)和陕西省教育厅科学技术研究计划(批准号 07JC08)资助的课题。

† E-mail: yqm616@126.com

## 1.2. 双相无规磁各向异性模型<sup>[4]</sup>

针对 Herzer 理论存在的问题,纪松等<sup>[4]</sup>提出了双相无规磁各向异性模型。这个模型在 Herzer 理论的基础上考虑了 Fe 基纳米晶合金的二相结构,认为纳米晶均匀地镶嵌在残余的非晶相中,Fe 基纳米晶合金的磁各向异性能取决于合金体系总的局域磁各向异性能与总的交换作用能的平衡,并给出

$$K = (A_c V_c + A_a V_a)^3 \left( \frac{K_c D^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{3} V_c} + \frac{K_a \delta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{V_a}} \right)^4,$$

$$\mu_i = P_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 K},$$
(3)

式中,  $\delta$  为非晶相的结构相关系数,  $A_a$ ,  $A_c$ ,  $V_a$ ,  $V_c$  分别为非晶相、晶相的交换劲度系数和体积分数,  $J_s$  为饱和磁化强度,  $P_\mu$  为常数。

纪松理论在解释 Fe 基纳米晶合金优异软磁性能的原因上无疑是成功的,但无法解释以下实验发现:1) 在 500—600℃ 晶化温度内,  $\alpha$ -Fe(Si) 纳米晶粒的尺寸变化不明显,但纳米晶相的体积分数从 34% 增加到 90%<sup>[5,6]</sup>, 非晶相中形成了富 Nb, B 区和贫 Nb, B 区<sup>[7]</sup>;2) AFM 图片中薄带横断口的阴阳面结构差异,由这些实验结果可推断出 Fe 基纳米晶合金的介观结构并不均匀。因此,纪松理论认为的纳米晶均匀镶嵌在残余非晶相中就有商榷的必要了。

## 1.3. 三相互套结构模型<sup>[8]</sup>

最近方允樟等<sup>[8]</sup>用 AFM 对 Fe 基纳米晶合金的晶化过程进行了系统的研究,提出了包裹晶粒、Ne-B 原子群等新概念,建立了分隔相、包裹相和纳米晶相组成的三相互套结构模型。方等的理论<sup>[8]</sup>无疑是对

Fe 基纳米晶合金晶化机理的进一步完善,但此理论没有清楚解释不同退火温度的 AFM 图片中的颗粒是什么,这种颗粒在退火温度升高的过程中是如何晶化的,Ne-B 网格与这种颗粒以及  $\alpha$ -Fe(Si) 晶粒之间的关系是什么,Sawa 困惑<sup>[2]</sup>以及 500—600℃ 退火的合金所表现出的 GMI 比率最大值的显著变化与 AFM 图片中的颗粒晶化过程的关系是什么等问题。

针对诸如此类的问题,本文在方的理论<sup>[8]</sup>基础上,根据用 AFM 对不同温度下晶化的 Fe 基非晶合金薄带三维介观结构的观察并结合前人的实验结果,针对 Fe 基纳米晶合金的晶化过程提出了两种 Nb-B 框架介观结构、团聚相、单位体积纳米晶粒平均数等新概念,进而提出了 Fe 基纳米晶合金的晶化机理假说。这个假说包含了前人的理论,能够合理地解释现有的实验结果,特别是合理地解释了 500—600℃ 退火中 Fe 基纳米晶 GMI 比率最大值变化明显的原因。这个假说是对方允樟等的 Fe 基纳米晶合金的晶化理论<sup>[8]</sup>的修正与补充。

## 2. 实验基础

用单辊快淬法制得  $Fe_{73.5}Nb_{3.0}Si_{13.5}Cu_{1.0}B_{9.0}$  非晶合金薄带(宽 4.5 mm、厚 28  $\mu m$ ),截取 40 mm 长的若干样品分别在不同温度下在氮气中退火制得非晶、纳米晶合金薄带。

### 2.1. Fe 基合金薄带横断面的 AFM 观察

用 P47H 型 AFM 在室温中观察非晶、纳米晶合金薄带的介观结构。

图 1(a) 是 310 ℃ 退火的 Fe 基合金薄带横断面阴面的典型 AFM 图,图 1(b) 是 310 ℃ 退火的 Fe 基

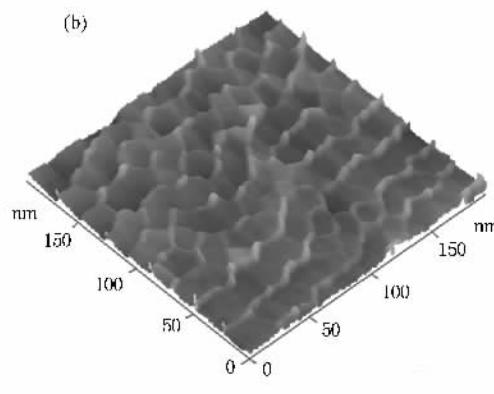
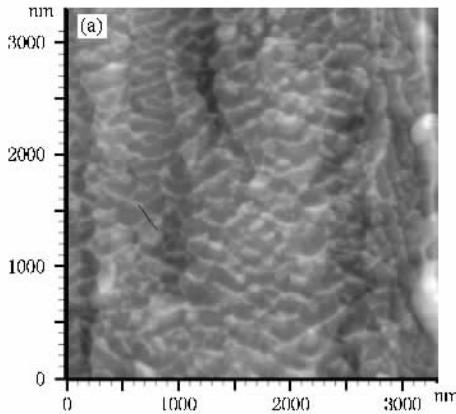


图 1 Fe 基合金薄带横断面阴面的(a)AFM 典型图和(b)放大 AFM 立体图

合金薄带横断面阴面的选区放大 AFM 立体图。从中可见构成阳面的晶粒棒被撕出后留下的山脉沟壑，连绵的山峰可能是分格相<sup>[8]</sup>。

图 2(a) 是 310℃ 退火的 Fe 基合金薄带横断面阳面的典型 AFM 图，从中可见清晰的、紧密团聚的扁平椭球状颗粒结构，尺寸约在 200—500 nm 范围

内，大小不等，但具有明显的方向团聚优势，颗粒的短轴在颗粒团聚优势的方向上，长轴垂直团聚优势方向。图 2(b) 是 310℃ 退火的 Fe 基合金薄带横断面阳面的选区放大 AFM 立体图。从中可见排列整齐有序的馒头状隆起，这些馒头状隆起就是文献[8]所述的颗粒。

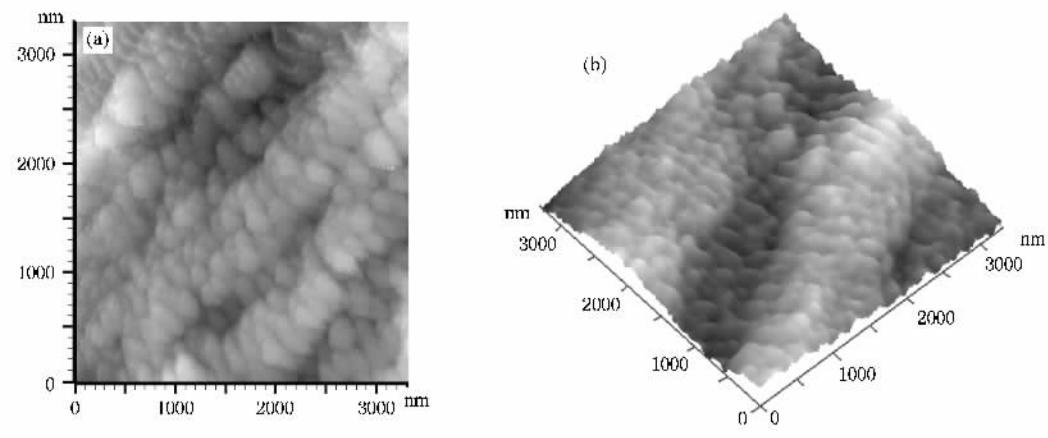


图 2 Fe 基合金薄带横断面阳面的(a)AFM 典型图和(b)AFM 立体图

图 3(a)(b) 分别是 540℃ 退火的 Fe 基合金薄带横断面 AFM 图和在室温下用 15% HF 溶液从贴辊面开始腐蚀合金薄带 15 min 后腐蚀表面的选区放大 AFM 图。从合金薄带的三维介观图像中可见，540℃ 退火的方向优势已基本消失，颗粒呈球状且分布均匀，颗粒尺寸较 310℃ 的略小，约在 200 nm

左右。

310℃ 的颗粒团聚方向优势和扁平椭球形状是由制备态的残留内应力造成的。因此 随着退火温度的升高，残留在薄带里的内应力将逐渐减小，颗粒的形状将由扁平椭球状变为近球状；540℃ 时薄带里的内应力基本释放，颗粒则呈球状。

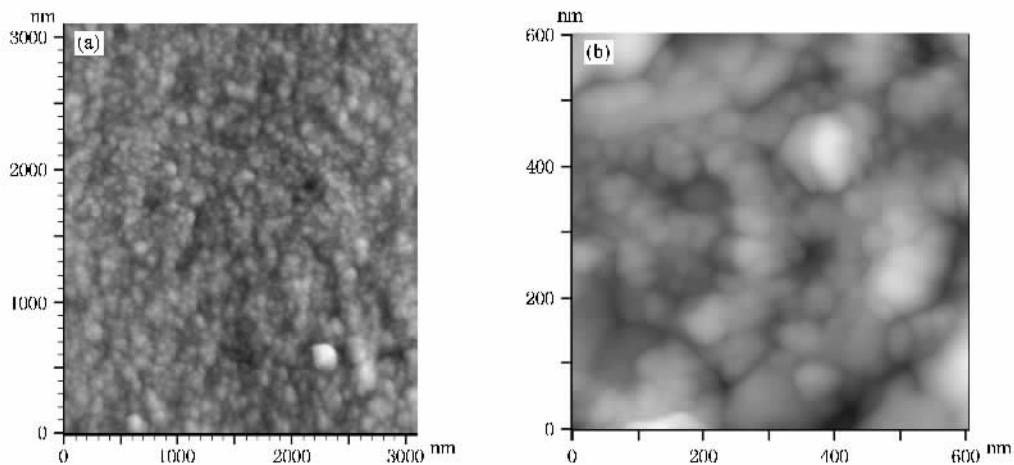


图 3 540℃ 退火的 Fe 基合金薄带(a)横断面 AFM 图和(b)腐蚀表面的 AFM 图

## 2.2. Fe 基合金薄带的 XRD 图谱

图 4 是用 PW6040 型 XRD 仪测得的非晶 Fe 基合金薄带和不同温度下退火 1 h 薄带的 XRD 图谱。

XRD 分析表明，退火温度升高到 500℃ 时合金开始纳米晶化，500—600℃ 之间纳米晶粒的尺寸变化不大，大约在 15—20 nm。

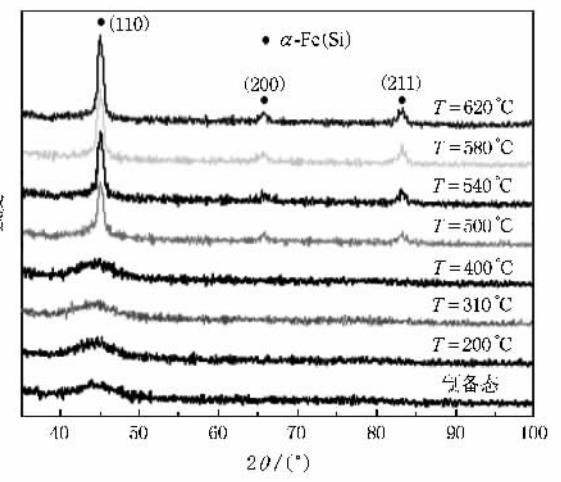


图 4 非晶 Fe 基合金薄带和不同温度下退火薄带的 XRD 图

### 2.3. Fe 基合金薄带的 Mössbauer 谱

图 5 是非晶合金和不同温度下退火薄带的 Mössbauer 谱<sup>[5]</sup>。谱线拟合显示  $480^{\circ}\text{C}$  退火时合金开始出现纳米晶，随着退火温度的升高，合金中纳米晶相所占的体积分数逐渐增加，残余非晶相逐渐减少；在  $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$  中，纳米晶相的体积分数从 34% 增加到 90%， $600^{\circ}\text{C}$  以上退火则出现硬磁相 Fe-B<sup>[6]</sup>，使有效磁导率大大降低。

## 3. 介观织构模型的建立

### 3.1. 富 Nb-B 框架结构、贫 Nb-B 颗粒(团聚相)

$310^{\circ}\text{C}$  退火的 Fe 基合金薄带横断面选区 AFM 典型图中显示的颗粒是什么？ $500, 540, 620^{\circ}\text{C}$  的 AFM 典型图中显示的颗粒又是什么？

淬火态的 Fe 基合金薄带横断面没有显现任何颗粒状。 $200^{\circ}\text{C}$  退火的合金横断面开始出现颗粒状结构，但不明显<sup>[8]</sup>。 $310^{\circ}\text{C}$  退火的合金薄带横断面上出现了清晰的、紧密团聚的扁平椭球状颗粒结构，结合 X 射线衍射图谱推断  $310^{\circ}\text{C}$  退火的 AFM 图中的扁平椭球状颗粒应该是退火途中的非晶相，但它与淬火态的非晶相完全不同。从图 1(b)Fe 基合金薄带横断面阴面的放大 AFM 立体图明显可见山峰连绵的分隔相。方等<sup>[8]</sup>在建立 Fe 基纳米晶合金三相互套结构模型时认为， $310^{\circ}\text{C}$  退火的扁平椭球状颗粒是由于在退火过程中由分隔相将非晶合金分割出的 AFM 典型图的阳面表现，而分隔相则是 AFM 典型图

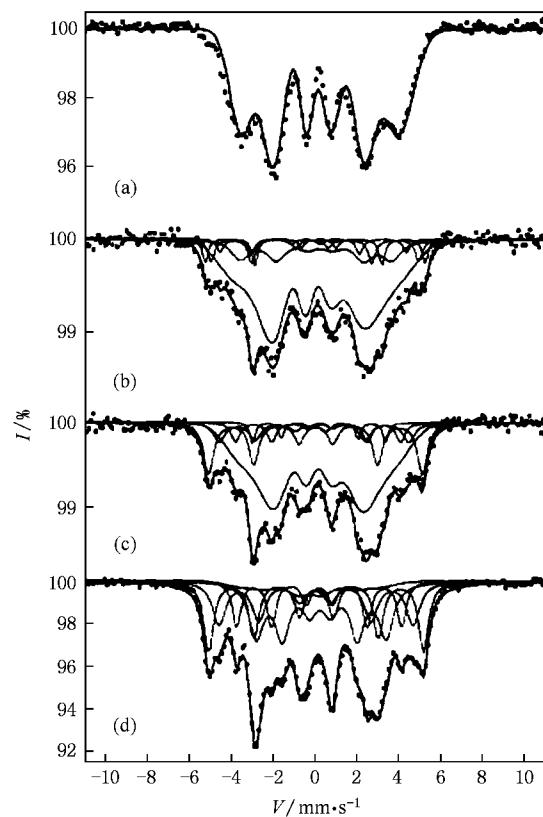


图 5 不同热处理 Fe 基合金粉末样品的 Mössbauer 谱  $I$  为相对吸收 (a) 非晶样品 (b)  $10^{\circ}\text{C}$  热处理 (c)  $50^{\circ}\text{C}$  热处理 (d)  $600^{\circ}\text{C}$  热处理

的阴面表现，其成分是刘涛等<sup>[7]</sup>认为的富 Nb-B 区，这些富 Nb-B 区在合金中形成了立体框架结构，框架结点的近区域为 Nb-B 原子群及 Fe 和 Si。为了方便，以下简称之为富 Nb-B 框架结构，如图 6(a)中的小实心圆所示，这就是方等<sup>[8]</sup>所说的 Nb-B 网格。下面将从实验事实出发论述富 Nb-B 框架结构的形成机制。大空心圆则表示  $310^{\circ}\text{C}$  退火的扁平椭球状颗粒，这个区域就是刘涛等<sup>[7]</sup>认为的贫 Nb-B 区，简称之为贫 Nb-B 颗粒。这个假设建立在刘涛等<sup>[7]</sup>利用 Mössbauer 谱对制备态和退火态  $\text{Fe}_{76.5-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金的研究基础上。刘等发现晶化后在残余非晶中形成了富 Nb-B 区和贫 Nb-B 区。大空心圆表示的是  $310^{\circ}\text{C}$  退火的 AFM 典型图片中扁平椭球状颗粒，它们是退火中合金纳米晶化的主体，图 6(b)为其  $500^{\circ}\text{C}$  以上退火的介观织构示意图，下面将从实验事实出发论述其中发生的晶化过程，为了方便称 AFM 图片中球状颗粒为团聚相。提出这样的构想是基于合金经过不同温度退火后的 AFM 典型图片中颗粒的反映<sup>[8]</sup>，如图 1—3 所示。

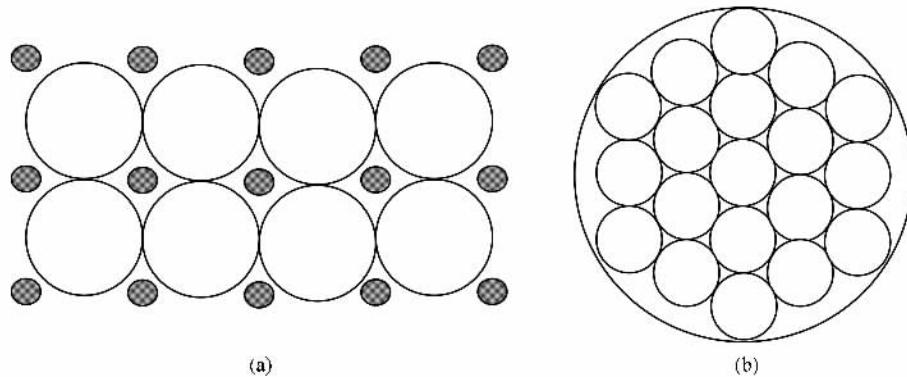


图 6 Fe 基纳米晶合金介观组织模型 (a)富 Nb-B 框架介观结构示意图 (b)贫 Nb-B 颗粒介观结构示意图

### 3.2. 晶化机理假说

#### 3.2.1. 单位体积纳米晶粒数和两种 Nb-B 框架介观结构

1) XRD 衍射分析表明, 合金  $\alpha$ -Fe(Si) 中纳米晶粒的尺寸变化不明显<sup>[4]</sup>.

2) Mössbauer 谱分析表明, 合金中纳米晶相的体积分数从 34% 增加到 90%<sup>[5,6]</sup>; 在非晶相中形成了富 Nb-B 区和贫 Nb-B 区, 对应非晶相中两套亚谱中的低场和高场组分<sup>[7]</sup>.

**推断 1** 根据 1), 2) 研究结果可以推断, 在 500—600 °C 退火中, 合金中单位体积内  $\alpha$ -Fe(Si) 纳米晶粒的个数(简称单位体积纳米晶粒数)同样地从 34% 增加到 90%.

3) Graf 等<sup>[9]</sup>在研究不同 Nb 比例的  $Fe_{76.5-x}Cu_1Nb_xSi_{13.5}B_9$  ( $x = 2, 3, 5$ ) 合金的非晶晶化行为时发现, 随 Nb 比例的升高, 晶化温度也升高.

4) Hono<sup>[10]</sup>在用原子探针场离子显微镜研究  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  合金的显微结构中发现, 退火材料在最佳软磁状态时由两相组成, 一是 bcc 结构的 Fe-Si 固熔相, 另一是非晶或者晶化的含 Nb-B 比例更高的 Fe 固熔相. Fe-Si 固熔相通过排斥 Nb-B 而晶化, 在 Fe-Si 晶化相生长过程中, 其外围区域的 Nb, B 含量将升高, 这些高 Nb-B 区域将在更高的温度下才能晶化.

5) Sakurai 等<sup>[11]</sup>用 EXAFS 方法测定了不同温度退火的  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  合金的晶化过程表明, 在 Nb 原子附近局域里物质的结构在第二次晶化温度之前将保持非晶态.

6) 王景成等<sup>[12]</sup>用正电子湮没寿命谱研究  $Fe_{73.0}Cu_{1.0}Nb_{1.5}Mo_{2.0}Si_{13.5}B_{9.0}$  合金发现, 在纳米晶区与非晶

区的交界处, 存在包含十来个单位空位的空位团.

根据 3), 4), 5), 6) 实验研究结果, 可以对晶化机理作如下的假想:

制备态非晶合金是由液态合金以极高的冷却速率凝结得到的, 制备态非晶合金的微观结构必然与液态合金有关, 主要是继承了液态合金的历史. Vlasenko 等<sup>[13]</sup>对  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_{9.0}Cu_{1.0}Nb_{3.0}$  合金的高温 XRD 研究发现, 1350 °C 的合金熔融体中存在与 bcc 结构相似的原子堆积方式的 Fe 原子团簇, 熔体并不是混沌无序的; Hirotsua 等<sup>[14]</sup>用高分辨电子显微技术研究制备态  $Fe_{73.5}Nb_{3.0}Si_{13.5}Cu_{1.0}B_{9.0}$  非晶合金发现有尺寸为 1 nm 的类似 bcc 结构的微观区域. 徐涛等<sup>[15]</sup>利用原位 X 射线衍射测量结构参数方法研究了  $Fe_{73}Cu_{1.5}Nb_3Si_{13.5}B_9$  非晶合金热力学结构弛豫, 发现非晶的原始样品(30 °C)与 400 °C 退火 120 s 时的非晶样品中存在 Fe-Fe, Fe-Nd, Nd-Nd 原子对<sup>[16]</sup>, 在 30—400 °C 随着温度的升高次近邻原子间距略有增大, 但当温度达到 400 °C 时, 间距有较大的增加, 间距增加的变化量也显著变大. 刘涛等<sup>[17]</sup>用 Mössbauer 谱研究 Nb 对 Fe 基超微晶软磁合金显微结构影响中发现, 在非晶相中形成了富 Nb-B 区和贫 Nb-B 区, 对应非晶相中两套亚谱中的低场和高场组分. 据此可以认为, 制备态非晶合金中的晶胚就是合金熔融体中 Fe 原子团簇的凝结, 而富 Nb 区则是由于 Nb 原子(与其他 4 种元素相比)具有大的原子半径和质量以及 Nb 与 Fe, Cu 的配分系数很低<sup>[17]</sup>致使在制备非晶态合金的过程中形成了 Nb 原子团聚; 又由于 Nb-B 原子具有择优性及亲和性, 有可能使在制备非晶中形成比较稳定的原子团, 而这种较大的原子团在凝结和晶化中很难扩散<sup>[18]</sup>. 这个富 Nb 区可能就是文献[15]中高斯型曲线小峰对应的“Nd-Nd 原子对”,

文献 7 非晶相中两套亚谱中的高场组分反映的富 Nb 近邻 , 贫 Nb 区可能就是 Fe-Nd 原子对<sup>[16]</sup> , 低场组分反映的贫 Nb 近邻<sup>[7]</sup> . 因此 , 在晶化初期 , 合金中的晶胚应是合金熔融体中 Fe 原子团簇凝结物的局域重排 , 富 Nb 区和贫 Nb 区也发生局域重排 ; 由于非晶合金具有短程有序 , 长程无序的独特结构 , 其既是结构( 或物理 ) 无序 , 又是成分( 或化学 ) 无序<sup>[19 20]</sup> , 因此对于整个合金来说 , 这些富 Nb-B 区将相互互联形成富 Nb-B 框架结构 , 将整个非晶基体均匀地分隔成许多微小区域 , 这些微小区域就是 AFM 典型图片中的颗粒 , 贫 Nb 区位于其中 . 方等<sup>[8]</sup> 认为这些被 Nb-B 网格分隔成的微小区域为非晶态的 Fe-Cu-Si-B , 我们认为应是非晶态的 Fe-Cu-Si-B-Nb . 因为这些微小区域如果没有 Nb 的话 , 将无法解释退火中纳米晶粒大小不变和纳米晶相、非晶相的体积分数变化的问题 .

在 500—600 °C 退火过程中 , 这些区域的晶化从中心开始向外逐渐发展 , 同时排挤出 Nb 原子 , 从而使已晶化区域外围的非晶化区域中的 Nb 原子浓度增加 , 提高了未晶化区域的晶化温度 . 这个假想符合 Graf 等<sup>[9]</sup> , Hono 等<sup>[10]</sup> , Sakurai 等<sup>[11]</sup> 的实验结果 . 由于纳米晶粒的大小基本上不随退火温度的提高发生变化 , 因此团聚相里仍然有 Nb-B 框架 , 只是这种束缚纳米晶粒的 Nb-B 框架比束缚团聚相的 Nb-B 框架的 Nb 原子浓度小得多 , 我们称之为富 Nb-B 框架和贫 Nb-B 框架 , 所以才出现了刘涛等发现的在残余非晶中形成了富 Nb-B 区和贫 Nb-B 区<sup>[7]</sup> . 这就是我们提出的两种 Nb-B 框架介观结构 .

### 3.2.2. 团聚相中的晶化

Yoshizawa 等<sup>[21]</sup> 提出由于 Nb 在合金中的存在 , 才使富 Nb 区的非晶相稳定 , 进而抑制了  $\alpha$ -Fe( Si ) 晶粒的长大 . Ayers 等<sup>[22 23]</sup> 认为应该在 Yoshizawa 的观点<sup>[21]</sup> 上增加 , 由于 Nb 的存在使得 Cu 在合金中的固溶度降低 , 进而加快了 Cu 的析出速度 , 使 Cu 原子团簇细化 . Bouwelen 等<sup>[17]</sup> 发现杂质元素的分配系数越小 , 该元素对初生晶  $\alpha$ -Fe( Si ) 长大的抑制作用就越大 . 由于 Nb 在铁中的固溶度仅有 0.325%<sup>[8]</sup> , 从而使 Nb 成了一种有效的非晶稳定剂 . 由于 Nb-B 在  $\alpha$ -Fe( Si ) 中的固溶度很低 ,  $\alpha$ -Fe( Si ) 晶粒在长大的过程中就不断地从基体中排挤出 Nb-B 原子 , 导致残余非晶体内 Nb-B 原子固溶度升高 , 造成 Nb-B 原子富集 . 这些富集的 Nb-B 介观小区域在团聚相中就构成了贫 Nb-B 框架 . Bouwelen 等<sup>[17]</sup> 认为纳米晶的形成与

Nb 元素在合金中的扩散速率密切相关 , 当合金晶化达到一定比率时 , 剩余非晶相发生分离 , 在初生晶粒特别是较大尺寸晶粒的外围 Nb 元素浓度增加 , 这些富 Nb 的非晶相阻碍了纳米晶粒的进一步长大 . 这就是贫 Nb-B 框架对  $\alpha$ -Fe( Si ) 晶粒长大的束缚作用 . 这种束缚作用有利于获得纳米晶 , 而且对非晶样品加热速率越快 , 获得的晶粒尺度就越小 . Sakurai 等<sup>[11]</sup> 用 EXAFS 方法测定了不同温度退火的  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  合金的晶化过程显示 , Nb 原子周围的局域结构在第 2 次晶化温度之前保持非晶态 , 正是这种非晶态结构阻止了  $\alpha$ -Fe( Si ) 相的晶粒长大 . 随着退火温度的提高 , Nb 原子不断地从中心区域向外发散排挤 , 也提高了外围区域的晶化温度 . 纳米晶粒的晶化顺序也是由中心区域向外发散按晶化温度的升高排序 , 所以从晶化温度的递增顺序上看团聚相里的纳米晶粒在空间上是以薄球壳形状由中心区域按径向发散向外渐进式晶化的 . 纳米晶相的体积分数随着退火温度的提高而增加 . 这一点在 Graf 等<sup>[9]</sup> , Hono 等<sup>[10]</sup> , Sakurai 等<sup>[11]</sup> 和赵振杰<sup>[5 6]</sup> 等的实验中得到了证明 . 由此看来 , 纳米晶粒在合金中增加的过程中随着晶化温度的增加在介观空间上表现出不均匀性 .

### 3.2.3. 单位体积纳米晶粒平均数

据此可进一步推断 , 在 500—600 °C 中 , 纳米晶相的体积分数在不断地增加 , 合金中单位体积内纳米晶粒的平均个数也不断地增加 . 为了方便 称之为单位体积纳米晶粒平均数 .

**推断 2** 根据团聚相中的晶化过程和推断 1 可得 , Fe 基纳米晶合金单位体积纳米晶粒平均数从 34% 增加到 90% . 这或许才是 500—600 °C 间不同温度退火的纳米晶表现出 GMI 比率最大值变化明显的原因 .

因此 , 团聚颗粒中的纳米晶化过程是从中心区域在 500 °C 开始 , 随着退火温度的不断上升 , 由中心区域向外呈发散状逐渐晶化 , 在 500—600 °C 中 , 晶化形成的  $DO_3$  型  $\alpha$ -Fe( Si ) 纳米晶典型尺寸 10—15 nm . 600 °C 以上开始出现硬磁相  $Fe-B$ <sup>[5]</sup> , 使有效磁导率大大降低 . 可见 , 500 °C 以上的 AFM 典型图中显示的颗粒是团聚颗粒 , 500—600 °C 中的团聚颗粒是  $\alpha$ -Fe( Si ) 纳米晶和非晶相形成的 , 如果认为团聚颗粒尺寸为 150—200 nm ,  $\alpha$ -Fe( Si ) 纳米晶典型尺寸为 10—15 nm , 则团聚颗粒中的纳米晶粒数大约有  $10^4$  .

## 4. 结 论

本文在 Herzer 理论<sup>[1]</sup>、双相无规磁各向异性模型<sup>[4]</sup>、三相互套结构模型<sup>[8]</sup>的基础上,根据用 AFM 对在不同温度下晶化的 Fe 基非晶合金薄带三维介观结构的观察,结合前人的实验结果<sup>[5—7, 9—15, 17, 18, 21—23]</sup>,针对 Fe 基纳米晶合金的晶化过程提出了两种 Nb-B 框架介

观结构、团聚相、单位体积纳米晶粒平均数等新概念,提出了 Fe 基纳米晶合金的晶化机理假说,建立了它的晶化机理介观织构模型。这个理论模型包含了前人的理论<sup>[1, 4, 8]</sup>,能够合理地解释现有的实验发现<sup>[5—7, 9—15, 17, 18, 21—23]</sup>,特别是能够合理地解释 Sawa 困惑<sup>[2]</sup>和 500—600 ℃退火中 Fe 基纳米晶 GMI 比率最大值变化明显的原因<sup>[5, 6]</sup>。这个假说是对文献[8]的 Fe 基纳米晶合金的晶化理论的修正与补充。

- 
- [1] Herzer G 1989 *IEEE Trans. Magn.* **25** 3327
  - [2] Sawa T, Yakaashi Y 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 5565
  - [3] Liu T, Xu Z X, Zhao Z T 1996 *Sci. Chin. ( Series A )* **26** 1015
  - [4] Ji S, Yang G B, Wang R 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 2061 ( in Chinese ) 纪松、杨国斌、王润 1996 物理学报 **45** 2061 ]
  - [5] Zhao Z J, Bendjaballah F, Jiang K Y 2002 *Chin. Sci. Bull.* **47** 102
  - [6] Zhao Z J, Bendjaballah F, Yang X L 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **246** 62
  - [7] Liu T, Xu Z X, Ma R Z 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 528 ( in Chinese ) [ 刘涛、徐祖雄、马如璋 1996 物理学报 **45** 528 ]
  - [8] Fang Y Z, Wu F M, Zheng J J 2008 *Sci. Chin. ( Series E )* **51** 46
  - [9] Graf T, Hampel G, Korus J 1995 *Nanostruct. Mater.* **6** 469
  - [10] Hono K, Inoue A, Sakurai T 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2180
  - [11] Sakurai M, Matsuura M, Kim S H 1994 *Mater. Sci. Eng. A* **179-180** 469
  - [12] Wang J C, You F Q, Yin J L 2003 *Shanghai Iron and Steel Res.* **3** 3 ( in Chinese ) [ 王景成、尤富强、殷俊林 2003 上海钢研 33 ]
  - [13] Vlasenko L Y, Khristenko T M 2000 *Metal Phys. Adv. Technol.* ( in Russian ) **20** 75
  - [14] Hirotsua Y, Hamada T, Ohkubo T 2004 *Intermetallics* **12** 1081
  - [15] Li G, Xu T, Gao Y P 2008 *Sci. Chin. ( Series G )* **51** 445
  - [16] Guo Y C, Wang Z X 1984 *Amorphous State Physics* ( Beijing : Science Press ) p195 [ 郭贻诚、王震西 1984 非晶态物理学( 北京 : 科学出版社 ) 第 195 页 ]
  - [17] Bouwelen F B, Sieiestma J, Beukel A V D 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **156-158** 567
  - [18] Yang H S, Zhang S L, Ma R Z 1993 *Chin. Sci. Bull.* **38** 1843
  - [19] Sethna J P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2198
  - [20] Sachdev S, Nelson D R 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1947
  - [21] Yoshizawa Y, Oguma S 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 6044
  - [22] Ayers J D, Harris V G, Sprague J A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 974
  - [23] Ayers J D, Harris V G, Sprague J A 1993 *IEEE Trans. Magn.* **29** 2664

# Crystallization mechanism of Fe-based nanocrystalline alloy<sup>\*</sup>

Yang Quan-Min<sup>1,2</sup>† Xu Qi-Ming<sup>1</sup>) Fang Yun-Zhang<sup>1</sup>) Mo Chan-Juan<sup>1</sup>)

1) College of Materials Science & Engineering , Xi 'an University of Architecture & Technology , Xi 'an 710055 , China )

2) Department of Physics , Lianyungang Teachers College , Lianyungang 222006 , China )

( Received 7 September 2008 ; revised manuscript received 19 November 2008 )

## Abstract

Based on the atomic force microscope observation of the three-dimensional mesostructure of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy ribbon annealed at different temperatures , on the basis of experimental results of X-ray diffraction and the Mössbauer spectroscopy and theoretical results for this alloy ribbon , we systematically investigate the crystallization process of this alloy ribbon annealed at different temperatures , and propose a number of new concepts , such as the mesostructure with two-kinds of Nb-B framework , the agglomeration phase of the nanocrystalline grains , and the average numbers of nanocrystalline grains in unit volume . Finally , a hypothesis of the crystallization mechanism and the mesostructure model describing the crystallization process of this alloy are established . This model can be evolved to the two- or three-phase structure model .

**Keywords :** Fe-based nanocrystalline alloys , crystallization mechanism , mesostructure with two-kinds of Nb-B framework , agglomeration phase of nanocrystalline grains

**PACC :** 6146 , 6480G , 7550B

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50871104 ) , the Natural Science Foundation of Shaanxi Province , China ( Grant No. Sj08e101 ) , and the Research Plan of Science and Technology for Education Bureau of Shaanxi Province , China ( Grant No. 07JC08 ) .

† E-mail : yqm616@126.com