

Fe_{73.5}Cu₁Nb₃B₉Si_{13.5}非晶态合金的 激波纳米晶化研究*

周效锋¹⁾ 刘应开²⁾ 刘佐权³⁾ 李德修³⁾

¹⁾(曲靖高等师范专科学校物理系, 曲靖 655000)

²⁾(云南师范大学物理学, 昆明 650091)

³⁾(云南大学物理系, 昆明 650092)

(1999 年 1 月 3 日收到; 1999 年 3 月 8 日收到修改稿)

实验表明, 非晶态合金在激波影响下会转变为纳米晶. 最近的实验进一步发现, Fe_{73.5}Cu₁Nb₃B₉Si_{13.5}非晶态合金中的 Cu, Nb 在激波晶化中的细化作用被抑制, 且样品在这种转变之后作进一步的退火处理, 其晶粒度变大而晶格常数变小. 在激波晶化机理分析中提出了“激波流体晶化”构想.

PACC: 6250; 6140; 6470; 6170

1 引 言

近几年, 我们将非晶态合金利用激波处理获得纳米晶材料的方法, 对纳米材料的制备及发展纳米技术有着重要的意义^[1-3].

Fe_{73.5}Cu₁Nb₃B₉Si_{13.5}非晶态合金又称 FINEMET^[4], 它是为通过退火得到纳米材料而专门设计的非晶合金. 该合金在适当温度下退火可得到小于 10 nm 的晶化相和部分非晶的残余组织, 具有很好的软磁特性, 是目前最受关注的一种纳米软磁材料. 最近, 我们在对 FINEMET 的激波晶化研究中, 不仅同样实现了该合金的纳米晶化, 而且还发现了一些值得注意的新现象, 为激波晶化机理分析提供了新的依据.

2 实验和 X 射线衍射分析

2.1 对 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃B₉Si_{13.5}等非晶态样品的激波处理

样品采用中国科学院沈阳金属研究所提供的非晶态合金条带, 其中主要样品用宽约为 15 mm、厚为 0.025 mm、成分为 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃B₉Si_{13.5}的非晶态合金条带, 同时还对 (Fe_{0.99}Mo_{0.01})₇₈B₁₃Si₉等非晶态合金条带作了激波处理的相关研究.

激波管为云南大学物理系自制的氢氧单膜激波管, 其激波速率在 6—10 Mach, 样品

* 国家自然科学基金(批准号: 59671013)资助的课题.

置于激波管低压末端呈层状叠放, 平面迎向激波方向, 如图 1 所示.

当按一定比例配方的氢氧混合气体经点火爆炸破膜后, 在低压腔内形成高温、高压、高能的激波对样品产生作用, 并在微秒量级的时间内, 使非晶转变为晶化度很高的纳米晶态, 从表观上可以看到, 样品在激波处理后失去韧性而变“脆”, 具有明显晶化迹象.

2.2 退火

原始样品以及激波处理过的样品经 X 射线衍射(XRD) 分析后再作真空退火处理, 其退火条件为真空度为 2.13 Pa, 退火温度为 500 °C, 保温时间为 2400 s.

2.3 XRD 分析

样品的 XRD 分析在日本理学 D/max-3B X 射线衍射仪上进行. 测试条件为 Cu 靶, 35 kV, 25 mA, $D_s = 1^\circ$, $R_s = 0.3 \text{ mm}$, $S_s = 1^\circ$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 石墨单色滤波器. 结果由衍射仪和专用计算机检测分析.

同等测试条件下, 对照检测分析了同一材料制作的 4 种对比样品, 即非晶原始样品, 真空退火处理的样品, 受激波影响过的样品和经激波处理后再真空退火的样品, 见图 2—图 5.

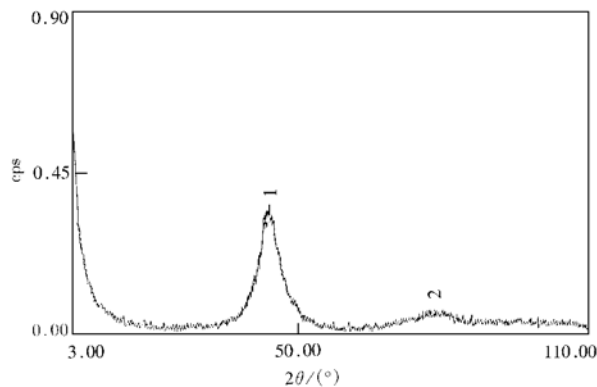


图 2 原始样品

1) 对比样品的 XRD 谱 由 XRD 谱可以看到 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ 非晶态合金原始样品的衍射峰为一典型漫散峰, 无任何晶化痕迹. 而经退火或激波处理的样品, 其衍射漫散峰均已消失, 形成细锐的多晶衍射峰(主相为 $\alpha\text{-Fe}$), 晶化完全. 但经激波处理的样品对应衍射峰更细锐, 且比退火样品的对应峰更向高角度偏移, 晶面间距 d 值似更小, 晶化相也

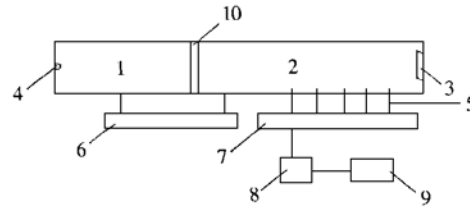


图 1 激波实验装置示意图 1 为高压仓, 贮有氢氧混合气体, 2 为低压腔, 激波引导管, 3 为样品台, 4 为火花塞, 5 为探针, 6 为真空系统, 7 为传感器, 8 为 AD/DA 转换, 9 为计算机采集系统, 10 为 Al 膜

更丰富. 根据 XRD、微分扫描量热计(DSC)和透射电子显微镜(TEM)分析证明, 激波晶化度可达 95% 以上. 这些结果将另文发表.

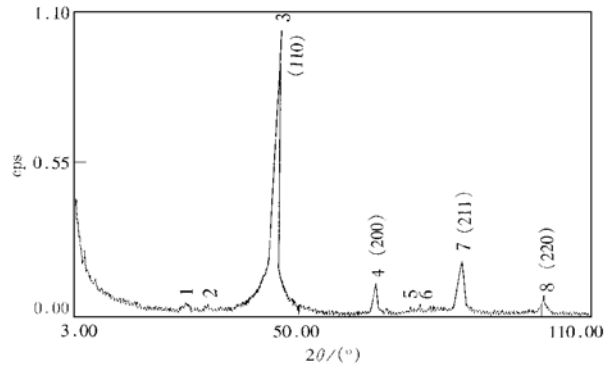


图 3 退火样品

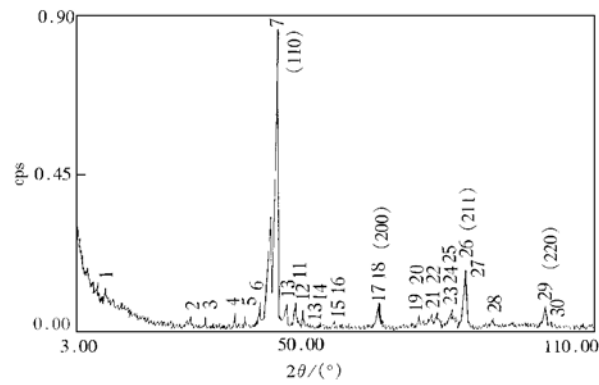


图 4 激波处理样品

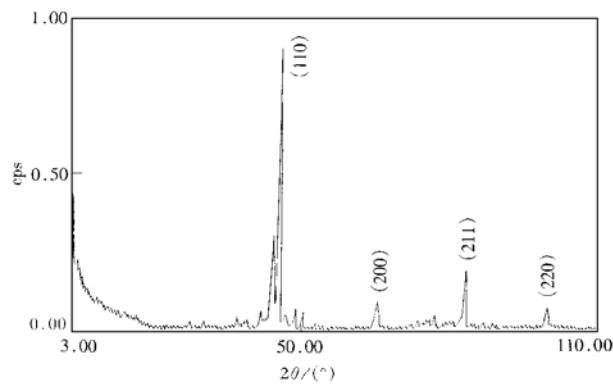


图 5 激波处理后退火样品

2) 晶粒度和晶格常数的检测分析 将以上的对比样品作进一步的晶粒度和晶格常数检测分析, 其数据如表 1 和表 2 所示.

表 1 α -Fe 晶粒度的校正数据

样品	晶粒尺度 与畸变	方法		柯西-柯西		高斯-高斯		柯西-高斯	
		Gauss	Cauchy	Gauss	Cauchy	Gauss	Cauchy		
FeCuNbBSi 500 °C 退火处理	\bar{D}/nm	8.5	8.4	10.0	10.3	10.4	10.8		
	畸变/%	-0.24	-0.30	-0.37	-0.39	-0.21	-0.21		
FeCuNbBSi 激波处理	\bar{D}/nm	34.5	42.2	30.6	38.0	37.6	44.6		
	畸变/%	0.03	0.01	0.05	-0.02	0.10	0.06		
FeCuNbBSi 激波处理后 500 °C 退火	\bar{D}/nm	60.2	124.1	41.2	62.5	50.2	86.8		
	畸变/%	0.12	0.13	0.16	0.14	0.15	0.14		

表 2 α -Fe 晶格常数测量结果

样品	h	k	l	$2\theta/(\text{°})$	晶面角	晶格常数/nm	偏差/nm
FeCuNbBSi 500 °C 退火处理	1	1	0	44.8527	$\alpha = \beta = \gamma$ = 90.000000	$a = b = c$ = 0.2834816	0.0002323
	2	0	0	65.4603			
	2	1	1	83.0655			
FeCuNbBSi 激波处理	1	1	0	44.8930	$\alpha = \beta = \gamma$ = 90.000000	$a = b = c$ = 0.2848345	0.0000289
	2	0	0	65.4045			
	2	1	1	82.9036			
FeCuNbBSi 激波处理后 500 °C 退火	1	1	0	44.9189	$\alpha = \beta = \gamma$ = 90.000000	$a = b = c$ = 0.2846476	0.0001603
	2	0	0	65.4517			
	2	1	1	83.0405			

由表 1 和表 2 可见: (1) FINEMET 激波晶化的晶粒尺寸为 30—40 nm, 为退火晶化样品的 3—4 倍. (2) 经激波处理后再退火的 FINEMET 合金晶粒比退火前又长大了许多. (3) 经激波处理样品的 α -Fe 相晶格常数比退火样品略有增加.

3 讨论与结论

由检测分析的实验数据可以看到: 掺有细化物质(Cu 和 Nb)的 Fe-Si-B 非晶态合金直接退火后, 其晶粒度已小于 10 nm, 而同样的材料经激波处理后其晶粒度却与经激波作用过的普通 Fe-Si-B 合金的晶粒度相当^[1-3], 平均为 20—60 nm. 这是一个值得研究的现象.

对于非晶退火晶化的机理方面, 人们已作过大量的研究^[5-7]. 一般认为这是一种“形核-长大”扩散跃迁型相变. 其 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃B₉Si_{13.5} 在退火晶化过程中, 细化物质 Cu, Nb 的作用体现在两个方面: (1) 在形核过程中提供了新的非自发核基(胚), 从而使晶胚增多而导致细化. (2) 在晶粒长大过程中遍聚于晶界上, 起到阻滞作用, 从而导致晶粒的细化^[7]. 实验表明, 晶粒度的大小还与退火温度有关. 最近, 卢柯等人^[6]提出了“扩散”+“切变沉积”的晶化(相变)模型, 但由其描述可知这种相变过程仍经历了较长一段时间. 然而, 激波晶化仅在微秒量级, 其晶化速率甚至高于马氏体相变, 远非传统的“形核-长大”扩散

跃迁型相变模型所能解释. 这种相变机理显然更为复杂, 根据激波作用的特点, 它对晶化的影响来自两个方面: (1) 热(由激波本身携带的和绝热压缩引起的)作用. (2) 冲击压力的作用. 结合实验结果和目前已有的各种模型和理论, 我们曾构想过一些模型机制来讨论激波晶化机理, 其中更倾向于“激波流化相变”或“激波流体晶化”模型.

冲击压力是导致纳米晶化的主要方面. 由于激波对样品的压缩是一维单向的动态压缩, 故单向压缩应力或单向切应变大于某一临界值(比如对于 Fe, 约为 1900 kg/cm^2) 时, 固体将转变为类流体状态^[8,9]. 在这种状态下, $d\alpha_{xz}/d\theta = 0$ (θ 为单向切应变, α_{xz} 为切应力), 因而也可以理解为切变模量 $G = 0$, 这是流体的一个最根本的属性. 此时, 原来单向压缩下应力的各向异性变成了各向同性(即趋向于静水压缩态), 应力张量也由非对角化转为对角化的单元矩阵, 而 $G = 0$ 还意味着原子任意重排的可能性和即时性.

另一方面, 对于非流动性的固体, 当物体变形时, 将伴随着弹性能的增加, 这个能量与切应变有关. 理论证明^[8,9], 当体积一定时, 无切应变的全向压缩对应能最低. 所以当非流动性的固体被单向地压缩时是处于一种非平衡态的, 它要向其平衡态——全向压缩转变, 这意味着原子的重新排列, 而要实现这一过程, 原子须克服势垒. 在单向压力不够大时, 这种重排不会发生, 当压力大于上述临界值时, 非流动性的固体就转变为流体(不一定是液体). 这时 $G = 0$, 原子获得了以某种方式重排的能力, 以使其能量在一定体积下具有最小值. 又因非晶态金属本来就处于一种亚稳态, 所以非晶在激波的单向压缩下是处于一种双重非平衡态, 一旦在压应力超过临界值而转变为流体时, 原子便会重新排列和组合, 形成对应能量最小的平衡态——晶态, 即达成了由非晶态的流体晶化成为晶态的流体, 进而当激波卸载后又变成稳定的晶态的固体. 我们把这一激波晶化的机理称为“激波流化相变”或“激波流体晶化”. 它和退火中的传统生核长大的晶化机理完全不同.

在这一模型机制下, 即可解释激波晶化仅在微量量级. 也可解释为什么细化物 Cu, Nb(Mo) 在激波晶化过程中对晶粒度的影响很小. 此外, 样品在激波作用后, 其晶化物几乎没有畸变, 晶格常数 $a = b = c$ 为“激波流体晶化”模型机制提供了又一有力的证据.

退火和激波处理的 $\alpha\text{-Fe}$ 基相的晶格常数均较纯 $\alpha\text{-Fe}$ (0.28664 nm) 为低. 通常认为这是由于 Si 溶入 $\alpha\text{-Fe}$ 的结果^[7]. 而激波处理样品 $a = 0.28483 \text{ nm}$ 又略高于退火样品 ($a = 0.28348 \text{ nm}$). 这表明在激波晶化中有更多的 Si 原子从 $\alpha\text{-Fe}$ 中析出. 另外, FINEMET 合金激波处理后再退火比起退火前, 晶粒度和晶格常数又有变化. 这显然是值得研究的又一个方面.

- [1] 刘佐权等, 金属学报, **32**(1996), 862 [Liu Zuo-quan et al., *Acta Metal.*, **32**(1996), 862(in Chinese)].
- [2] 刘应开等, 金属功能材料, **5**(1998), 167 [Liu Ying-kai et al., *Metal. Fun. Mater.*, **5**(1998), 167(in Chinese)].
- [3] 刘应开等, 云南大学学报(物理学专辑), **20**(1998), 151 [Liu Ying-kai et al., *J. Yunnan University (Special Issue on Physics)*, **20**(1998), 151(in Chinese)].
- [4] Y. Yoshisawa et al., *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 6044.
- [5] 王文魁, 物理学进展, **4**(1984), 525 [Wang Wen-kuei, *Progress in Physics*, **4**(1984), 525(in Chinese)].
- [6] 卢柯, 金属学报, **30**(1994), B1 [Lu Ke, *Acta Metal.*, **30**(1994), B1(in Chinese)].
- [7] J. Köster, *Mater. Sci. Eng.*, **A133**(1991), 61.

- [8] 经福谦, 实验物态方程引论(科学出版社, 北京, 1986), 第二章 [Jing Fu-qian, Introduction to Experimental State Equations (Science Press, Beijing, 1986) Chap. 2 (in Chinese)].
- [9] A. B. Zerfavech, The Physics of Shock Wave and High Temperature Fluid Dynamic Phenomenon (Science Press, Beijing, 1985).

THE STUDY OF NANO-CRYSTALLIZATION OF $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ AMORPHOUS ALLOY UNDER SHOCK WAVE*

ZHOU XIAO-FENG¹⁾ LIU YING-KAI²⁾ LIU ZUO-QUAN³⁾ LI DE-XIU³⁾

¹⁾ (Department of Physics, Qijing Normal College, Qijing 655000)

²⁾ (Department of Physics, Yunnan Normal College, Kunming 650092)

³⁾ (Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091)

(Received 3 January 1999; revised manuscript received 8 March 1999)

ABSTRACT

Non-crystalline alloys can be turned into nano-crystalline under shock waves. This has been proved by our experiments. Recently, we have discovered that the functions of Cu and Nb of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ in shock wave crystallization are restrained, and the size of crystallites in the crystallized alloy $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$ is increased and its lattice constant is decreased after the sample is annealed again. These phenomena are worth to study further. The model of fluid-change for explaining the law of shock wave crystallization is suggested in this paper.

PACC: 6250; 6140; 6470; 6170

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59671013).