

Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸反常变化的物理机制*

杨卫明¹⁾³⁾ 刘海顺^{1)2)†} 敦超超¹⁾ 赵玉成³⁾ 窦林名²⁾

1) (中国矿业大学理学院, 徐州 221116)

2) (中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 徐州 221008)

3) (中国矿业大学力学与建筑工程学院, 徐州 221116)

(2011年8月30日收到; 2011年10月16日收到修改稿)

晶粒尺寸在很大程度上决定了 Fe 基纳米晶合金的磁学性能, 其随退火温度变化的物理机理是纳米晶领域重要的研究内容. 研究了初始晶化温度与二次晶化温度之间退火 1 h Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度的变化, 并建立了相应的模型. 利用提出的模型分析了该温度范围内 Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度升高先减小后增大的物理机制. 研究发现, 在初始晶化温度与二次晶化温度之间等时退火, 当退火温度约为 Fe 基纳米晶合金熔点的 0.6 倍时其晶粒尺寸最小. 在研究的温度区间内, 理论研究结果与实验符合得较好. 本研究提供了一种快速获得小晶粒尺寸纳米晶合金的方法.

关键词: Fe 基纳米晶合金, 晶粒尺寸, 退火温度

PACS: 68.47.De, 75.75.+a, 81.05.Kf

1 引言

Fe 基纳米晶合金具有极为优异的软磁性能, 在电力、电子信息及传感器等领域有广阔的应用前景, 自发现以来受到了物理和材料学界的广泛关注^[1-7]. 磁导率是表征 Fe 基纳米晶合金软磁特性最重要的物理量之一, Fe 基纳米晶合金磁导率的大小取决于其纳米晶晶粒尺寸, 纳米晶合金的晶粒尺寸越小, 其磁导率越高^[8]. 因此, 晶粒细化技术是提高 Fe 基纳米晶合金软磁性能的关键技术. 目前晶粒细化的方法主要有: 非晶退火晶化法、细化法和直接晶化法, 其中非晶退火晶化法是目前制备细小晶粒 Fe 基纳米晶合金的常用方法^[9-11]. 然而, 目前尚不完全明确晶粒尺寸与退火温度的之间的具体关系, 需要分别在不同的温度下退火, 根据软磁性能确定合金的理想退火温度^[12-14]. 因此, 研究退火晶化过程中 Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸与退火温度的具体关系对指导细小晶粒纳米晶合金的研制具有重要意义. 一般认为, Fe 基纳米晶合金

的晶粒尺寸随退火温度升高而增大^[15-17]. 然而, 文献^[18-20]却明确指出了 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ 纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度升高先减小后增大的反常现象, 文献^[21-23]的研究也表明晶粒尺寸随退火温度出现了最小值. 然而, 该现象并没有引起研究者足够的重视, 也鲜有文献对 Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度的变化规律进行更加深入的研究.

为了能够解释 Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度反常变化的物理机制, 研究 Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度的变化规律, 本文结合晶核形成及生长理论^[24], 试图建立晶粒尺寸与退火温度之间的关系模型, 为软磁性能优异的 Fe 基纳米晶合金的研制提供理论指导.

2 理论模型

非晶相在热力学上是不稳定的, 一定温度下的退火将使之晶化. 非晶晶化机制认为, 晶化过程是

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB226805) 和国家自然科学基金 (批准号: 51074155, 50834004) 资助的课题.

† E-mail: liuhaishun@126.com

由形核和晶核长大两个基本过程组成, 这两个过程都是通过原子从非晶态向晶胚表面扩散来完成, 是不可再分的基本过程单元. Fe 基纳米晶合金是在其非晶基底上晶化形成的具有特殊双相结构的合金, 非晶退火晶化形成纳米晶的过程中, 若不考虑退火时间、升降温过程等因素的影响, 形核速率 $I(T_a)$ 和晶核长大速率 $U(T_a)$ 可分别表示为 [25-28]

$$I(T_a) \approx \frac{N_v k T_a}{3\pi a_0^3 \eta} \exp\left[-\frac{\gamma T_m^5}{(T_m - T_a)^2 T_a^3}\right] \times \exp\left(-\frac{E_n}{RT_a}\right), \quad (1)$$

$$U(T_a) \approx \frac{f k T_a}{3\pi a_0^2} \left\{1 - \exp\left[-\frac{\Delta G}{RT_a}\right]\right\} \times \exp\left(-\frac{E_g}{RT_a}\right), \quad (2)$$

其中 N_v 为阿伏伽德罗常数, k 为 Boltzmann 常数, T_a 为退火温度, a_0 为平均原子直径, η 为黏度, f 为界面上原子优先附着或移去的位置分数, γ 为无量纲常数, T_m 为合金的熔点, R 为理想气体常数, ΔG 为 Fe 基非晶、纳米晶相间的界面自由能, E_n 和 E_g

分别为合金的形核激活能和晶核长大激活能, U_0 , I_0 为常数.

除退火温度的影响外, 形核速率及晶核长大速率还与退火时间密切相关. 研究表明 [19,20], 等温退火过程中形核速率 $I(t_a)$ 、晶核长大速率 $U(t_a)$ 与退火时间 t_a 的关系可以分别表示为

$$I(t_a) \propto t_a^{-5/2}, \quad (3)$$

$$U(t_a) \propto t_a^{-1/2}. \quad (4)$$

退火过程中纳米晶合金的晶粒尺寸 D 由形核速率 I 和晶核长大速率 U 共同决定, 可表示为 [24]

$$D(T_a, t_a) \approx \sqrt[4]{\frac{U(T_a, t_a)}{I(T_a, t_a)}}. \quad (5)$$

令

$$D_0 = \left(\frac{C f a_0 \eta}{N_v}\right)^{1/4}, \quad (6)$$

$$\alpha = \gamma T_m^5, \quad (7)$$

其中 C 为常数, 则退火过程中 Fe 基纳米晶合金的晶粒尺寸 D 可表示为

$$D(T_a, t_a) \approx D_0 \sqrt[4]{\left\{1 - \exp\left[-\frac{\Delta G}{RT_a}\right]\right\} \exp\left[\frac{\alpha}{(T_m - T_a)^2 T_a^3}\right] \exp\left(-\frac{E_g - E_n}{RT_a}\right) t_a^{1/2}}, \quad (8)$$

由 (8) 式可见, 等温退火过程中 Fe 基纳米晶合金的晶粒尺寸 $D \propto t_a^{1/2}$, 与文献 [29] 的结论一致.

当退火温度 $T_a > T_{x1}$ 时, Fe 基纳米晶合金的形核激活能 E_n 和核长大激活能 E_g 数值很接近 [30]; 又由于退火过程中合金的 $\Delta G \gg RT_a$ [31], 则 (8) 式中 $1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT_a}\right)$ 的值趋近于 1. (8) 式可进一步表示为

$$D(T_a, t_a) \approx D_0 \exp\left[\frac{0.25\alpha}{(T_m - T_a)^2 T_a^3}\right] t_a^{1/2}. \quad (9)$$

3 结果与讨论

该模型忽略了升降温过程等因素的影响, 适用于不同退火温度条件下的等时退火. 一般在初始晶化温度 (T_{x1}) 与二次晶化温度 (T_{x2}) 之间退火 1 h (退火时间太长, 会导致晶粒尺寸过大, 软磁性能恶化; 退火时间太短, 晶化不完全 [32]). 以上分析表明, 在初始晶化温度 (T_{x1}) 与二次晶化温度 (T_{x2}) 之间退火 1 h, Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸的大小主要是由退火温度决定的. 由 (9) 式可得, 退火过程中 Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度变化的变化率

为

$$\frac{\partial D(T_a, t_a)}{\partial T_a} \approx 0.25\alpha D_0 t_a^{1/2} \exp\left[\frac{0.25\alpha}{(T_m - T_a)^2 T_a^3}\right] \times \left[\frac{5T_a/T_m - 3}{(1 - T_a/T_m)^3 (T_a/T_m)^4}\right]. \quad (10)$$

由 (10) 式可知, 当退火温度 $T_a \approx 0.6T_m$ 时, $\partial D/\partial T_a \approx 0$, 即退火温度约为合金熔点的 0.6 倍时, Fe 基纳米晶合金的晶粒尺寸最小; 当 $T_a < 0.6T_m$ 时, $\partial D/\partial T_a < 0$, 晶粒尺寸随退火温度升高而减小; 当 $T_a > 0.6T_m$ 时, $\partial D/\partial T_a > 0$, 合金晶粒尺寸随退火温度升高而增大. 这是由于晶粒细化是由高形核速率和低晶核长大速率的共同作用来实现的, 当非晶合金在退火温度约为 $0.6T_m$ 进行退火时, 合金的形核速率大而晶核长大速率小, 在此温度附近退火更有利于形成细小晶粒结构的纳米晶合金. 这与目前通常采用的分别在不同温度下进行退火, 根据软磁性能来确定理想退火温度的方法比较, 可以节省 Fe 基纳米晶合金的制备工序与时间, 对指导细小晶粒尺寸纳米晶合金的研制有一定的指导意义. 为了验证本文结论, 下面主要选择 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$

及 $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$ 合金来详细说明.

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 纳米晶合金的初始晶化温度约为 760 K, 二次晶化温度约为 900 K^[33,34], 文献 [18] 在介于二者之间的温度区间内分别取不同的退火温度退火 1 h, 根据 X 射线衍射法分别计算得各退火温度下的晶粒尺寸, 给出了如本文所描述的实验结论, 发现合金晶粒尺寸随退火温度变化出现了明显的谷值: 首先晶粒尺寸随退火温度升高而减小; 退火温度约为 823 K 时, 晶粒尺寸达到最小值; 而后晶粒尺寸又随退火温度的升高而增大. 该结果也得到了透射电子显微镜观测结果 (精度可达 0.1—0.2 nm) 的验证, 如图 1 所示. 对 $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ^[21], $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$ ^[19] 纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度的研究也表明, 分别在不同的退火温度下退火 1 h, 合金晶粒尺寸首先随退火温度的升高而减小; $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$ 纳米晶合金的晶粒尺寸分别在退火温度为 875 K, 775 K 时达到最小值; 而后晶粒尺寸又随退火温度的升高而增大, 分别如图 2 和图 3 所示.

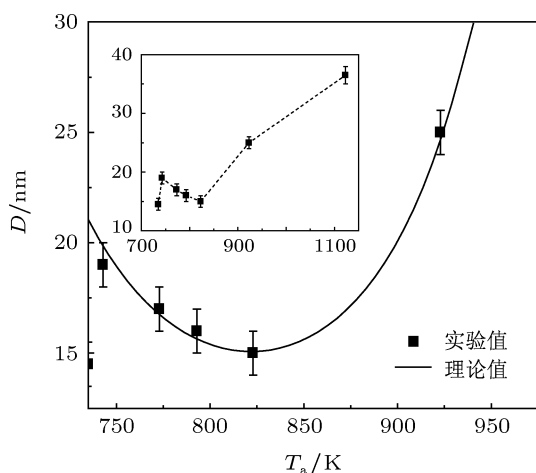


图 1 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 纳米晶合金晶粒尺寸与退火温度的关系 (插图为晶粒尺寸随退火温度变化的实验值)

表 1 三种 Fe 纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度变化的拟合参数

Fe 基纳米晶合金	拟合参数		
	$D_0/\text{nm}\cdot\text{h}^{-0.5}$	α/K^5	T_m/K
$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$	5.04×10^{-3}	5.34×10^{15}	1370
$\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$	2.51×10^{-3}	8.46×10^{15}	1450
$\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$	4.87×10^{-3}	4.84×10^{15}	1300

由 (9) 式拟合得到 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 及 $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$ 三种纳米晶

合金在初始晶化温度与二次晶化温度之间退火时晶粒尺寸随退火温度变化的理论曲线, 如图 1—3 所示, 拟合参数见表 1.

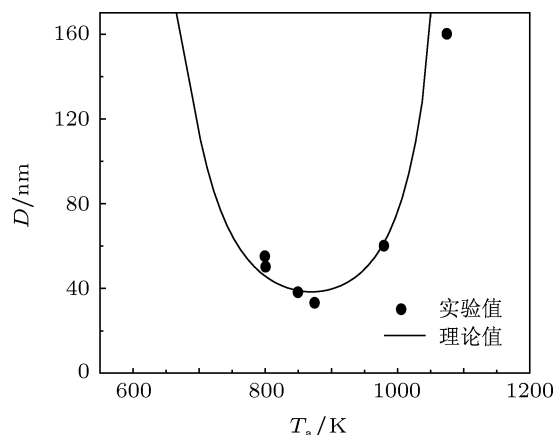


图 2 $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 纳米晶合金晶粒尺寸与退火温度的关系

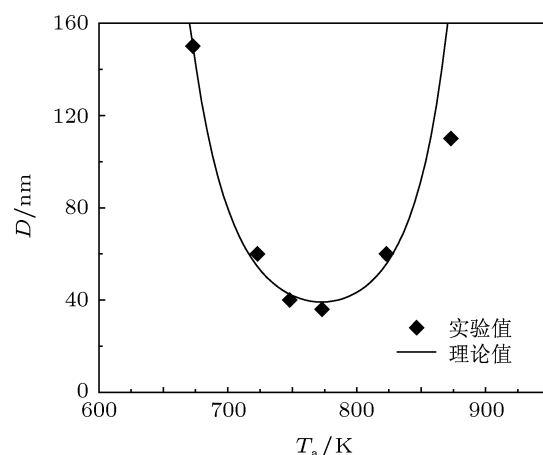


图 3 $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$ 纳米晶合金晶粒尺寸与退火温度的关系

由 (6) 式可知, 表 1 中参数 D_0 主要与合金平均原子直径 a_0 , 黏度 η 和界面上原子优先附着或移去的位置分数 f 有关. 对于合金而言, f 接近于 1^[27]; a_0 由合金成分决定; 不同成分合金的黏度 η 也不同; 合金成分不同时 D_0 的值不同. 由 (7) 式可知, 参数 α 由无量纲常数 γ 和合金的熔点 T_m 决定. 有研究指出常数 γ 的值为 1.229^[27], 合金的熔点与其成分密切相关, 不同成分合金的 α 值也不同. 由 (7) 式及表 1 中合金的熔点值计算可得 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$ 合金的 α 值分别 $5.93 \times 10^{15} \text{ K}^5$, $7.88 \times 10^{15} \text{ K}^5$ 和 $4.56 \times 10^{15} \text{ K}^5$, 与表 1 中拟合所得 α 值符合得较好.

此外, 也有文献研究了 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ ^[19], $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ ^[20], $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ^[21], $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Ta}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ^[22] 及 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ^[23] 等合金晶粒尺寸随退火温度的变化, 对其数据进行分析后也不难发现这些合金的晶粒尺寸随退火温度的升高也存在先减小后增大的现象.

理论分析和实验结果的对比表明, 在初始晶化温度以上一定温度范围内退火, Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度升高先减小后增大, 晶粒尺寸存在最小值. 在初始晶化温度 (T_{x1}) 与二次晶化温度 (T_{x2}) 之间, 实验结果与理论模型符合得较好.

4 结论

本文研究了在初始晶化温度与二次晶化温度区间内退火 Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸与退火温度、退火时间之间的关系, 较好地解释了在该温度区间内等时退火 Fe 基纳米晶合金晶粒尺寸随退火温度变化出现谷值的物理机制. 发现等时退火过程中当退火温度约为合金熔点的 0.6 倍时, Fe 基纳米晶合金的晶粒尺寸最小. 理论研究与实验结果符合得较好.

- [1] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, Kato H, Yavari A R 2003 *Nat. Mater.* **2** 661
- [2] Shen B L, Zhou Y J, Chang C T, Inoue A 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 09N101
- [3] Fan X D, Ma A B, Men H, Xie G Q, Shen B L, Makino A, Inoue A 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07A314
- [4] Li Y F, Feng S Q, Wang J Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037306 (in Chinese) [李印峰, 封素芹, 王建勇 2011 物理学报 **60** 037306]
- [5] Han Y M, Wang Z, Che X H, Chen X G, Li W R, Li Y L 2009 *Mater. Sci. Eng. B* **156** 57
- [6] Li A H, Lai B, Wang H J, Zhu M G, Li W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027501 (in Chinese) [李安华, 赖彬, 王会杰, 朱明刚, 李卫 2011 物理学报 **60** 027501]
- [7] Ding Y H, Li M J, Yang B H, Ma X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097502 (in Chinese) [丁燕红, 李明吉, 杨保和, 马叙 2011 物理学报 **60** 097502]
- [8] Herzer G 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **294** 99
- [9] Yang Q M, Xu Q M, Fang Y Z, Mo C J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4072 (in Chinese) [杨全民, 许启明, 方允樟, 莫婵娟 2009 物理学报 **58** 4072]
- [10] 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]
- [11] Gao J E, Li H X, Jiao Z B, Wu Y, Chen Y H, Yu T, Lu Z P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 052504
- [12] Liu H S, Wu Y, Zhang G Y, Yin C H, Du Y W 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 1705
- [13] Yang Q M, Xu Q M, Fang Y Z, Wang L L, Shi F Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **57** 3366 (in Chinese) [杨全民, 许启明, 方允樟, 王玲玲, 施方也 2007 物理学报 **57** 3366]
- [14] Wang Z, He K Y, Yin J, Zhao Y H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2054 (in Chinese) [王治, 何开元, 尹君, 赵玉华 1997 物理学报 **46** 2054]
- [15] Darling K A, Chan R H, Wong P Z, Semones J E, Scattergood R O, Koch C C 2008 *Scripta Mater.* **59** 530
- [16] Ramanujan R V, Zhang Y R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224408
- [17] Shen T D, Schwarz R B, Thompson J D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014431
- [18] Jiang J Z 1997 *Nanostr. Mater.* **9** 245
- [19] Hermann H, Mattern N, Roth S, Uebele P 1997 *Phys. Rev. B* **56** 13888
- [20] Tong H Y, Ding B Z, Jiang H G, Lu K, Wang J T, Hu Z Q 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 654
- [21] Herzer G 1997 *Handbook on Magnetic Materials* **10** 415
- [22] Kulik T, Hernando A 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **138** 270
- [23] Hoa L T M 2006 *J. Alloys Compd.* **420** 50
- [24] Bzazhkin V V, Larchev V I, Popova S V, Skrotskaya G G 1989 *Phys. Scripta* **39** 338
- [25] Fecht H J 1995 *Mater. Trans.* **36** 777
- [26] Yao B, Guo H C, Wang J, Ding B Z, Li H, Wang A M, Hu Z Q 1996 *Physica B* **228** 379
- [27] Guo Y C, Wang Z X 1984 *Amorphous State Physics* (Beijing: Science Press) p129 (in Chinese) [郭贻诚, 王震西 1984 非晶态物理学 (北京: 科学出版社) 第 129 页]
- [28] Lu K, Wang J T 1992 *Sci. China. Ser. A* **36** 554 (in Chinese) [卢柯, 王景唐 1992 中国科学 A 辑 **36** 554]
- [29] Tang J C, Mao X Y, Li S D, Gao W L, Du Y W 2004 *J. Alloys Compd.* **375** 233
- [30] Lu K, Wang J T 1992 *Sci. China. Ser. A* **36** 414 (in Chinese) [卢柯, 王景唐 1992 中国科学 A 辑 **36** 414]
- [31] Lu K 1994 *Acta Metall. Sin.* **30** B1 (in Chinese) [卢柯 1994 金属学报 **30** B1]
- [32] Liang X, Kulik T, Ferenc J, Xu B 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 227
- [33] Ghannami M E I, Kulik T, Hernando A, Fernández B L, Gómez S J C, Gorria P, Barandiarán J M 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **133** 314
- [34] Zhang S Y 2004 *J. Magn. Mater. Devices* **35** 1 (in Chinese) [张世远 2004 磁性材料及器件 **35** 1]

The mechanism of the anomalous variation of grain size for Fe-based nanocrystalline alloys*

Yang Wei-Ming¹⁾³⁾ Liu Hai-Shun^{1)2)†} Dun Chao-Chao¹⁾
Zhao Yu-Cheng³⁾ Dou Lin-Ming²⁾

1) (School of Sciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

2) (State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

3) (School of Mechanics and Civil Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 30 August 2011; revised manuscript received 16 October 2011)

Abstract

The magnetic properties of the Fe-based nanocrystalline alloys are determined mainly by their grain sizes, and the mechanism of the variation of grain size with annealing temperature is an important issue in the study of nanocrystalline alloys. In this paper, the relationships between grain size and annealing temperature for these alloys within the primary crystallization temperature (T_{x1}) and the secondary crystallization temperature (T_{x2}) for 1 h are investigated, and a corresponding model is proposed. The physical mechanism of the fact that the grain size first decreases and then increases with the increase of annealing temperature is explained by using this model. It is found that the grain size has a minimum value when these alloys are isochronally annealed at the temperature near 0.6 times that of the melting point. Theoretical analysis results are found to be in agreement with the experiments data within the investigated temperature range. This investigation provides a means to obtain the smallest grain size quickly.

Keywords: Fe-based nanocrystalline alloys, grain size, annealing temperature

PACS: 68.47.De, 75.75.+a, 81.05.Kf

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB226805) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51074155, 50834004).

† E-mail: liuhaishun@126.com