

非晶合金 Fe - 7Zr - 3B 的纳米晶结晶化机理*

张 瑗 朱逢吾

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

宝野和博

井上明久 樱井利夫

(日本科学技术厅金属材料技术研究所, 筑波, 日本) (日本东北大学金属材料研究所, 仙台, 日本)

摘 要 利用场离子显微镜 - 原子探针, 透射电镜及高分辨电镜研究了非晶合金 Fe - 7Zr - 3B 中 α -Fe 相的结晶过程, 结果表明, α -Fe 相是以形核 - 生长方式结晶的. 在制备态非晶样品中观察到了中程有序畴, 结晶前, 中程有序畴得到进一步发展; 在 α -Fe 相的形核生长阶段, 观察到 Zr 原子在 α -Fe 相/非晶相的界面上富集, 说明 α -Fe 晶粒的生长是由 Zr 原子的扩散所控制的.

关键词 Fe - 7Zr - 3B 非晶合金, 结晶化, 中程有序, 原子探针

中图法分类号 TG146.1

文献标识码 A

文章编号 0412 - 1961(1999)01 - 0078 - 82

STUDY ON CRYSTALLIZED MECHANISM OF AMORPHOUS Fe - 7Zr - 3B ALLOY

ZHANG Yuan, ZHU Fengwu

Department of Materials Physics University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

HONO Kazuhiro

National Research Institute for Metal, Tsukuba, Japan

INOUE Akihisa, SA KURAI Toshio

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan

Correspondent: ZHU Fengwu, professor, Tel: (010) 62333306, Fax: (010) 62327283,

E-mail: fwzhu@public.fhnet.cn.net

Manuscript received 1998 - 03 - 19, in revised form 1998 - 06 - 26

ABSTRACT The crystallization process of α -Fe nanocrystalline was studied by atom probe field microscopy, transmission electron microscopy and high resolution electron microscopy. It was found that the primary crystallization of α -Fe phase proceeded through nucleation and growth. Medium - range ordering domains were observed in the as - quenched amorphous specimen and developed further before the onset of crystallization reaction. In the nucleation and growth stage, the enrichment of Zr atoms at the interface of α -Fe/amorphous matrix was observed, which suggests that the growth of α -Fe grain was controlled by the diffusion of Zr atoms.

KEY WORDS amorphous Fe - Zr - B alloy, crystallization, medium - range - ordering, APFIM

1988 年, Yoshizawa 和 Oguma 等人^[1,2]首次研制出纳米晶软磁合金 Fe - Si - B - Nb - Cu, 其典型成分为 Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁, 称为 FINEMET. 其制备方法是“急冷喷铸”的母相非晶合金在结晶化温度附近退火一定时间, 其微结构为晶粒尺寸约 10 nm 的 α -Fe(Si)相弥散地分布在非晶相的基体上. 在这样的微结构下, 其磁导率高达 10×10^4 (在 1 kHz 时), 饱和磁化强度为 1.24 T. 随后, 利用同样方法, 相继制备出一系列纳米晶软磁合金^[3-7], 其中, Fe - Zr - B 合

金^[4]的磁导率在 1 kHz 时达 2×10^4 , 饱和磁化强度高达 1.5 T. 其微结构为在非晶基体上弥散分布着纳米级尺寸的 α -Fe 颗粒. α -Fe 相中极低的溶质元素含量是使其饱和磁化强度高于 FINEMET 的原因.

一般非晶合金结晶后的晶粒为粗大晶粒, 因此, Fe - Si - B - Nb - Cu 非晶合金的结晶化机理引起了材料学家的极大关注, 探明非晶合金的纳米结晶化机制对纳米晶合金的发展具有重要意义. 关于 FINEMET 结晶化机理已经做了大量的研究工作^[2,8-12], 结果表明, Cu 原子在结晶过程之前形成团簇^[9,10], 从而引起结晶形核密度的增大. 在结晶过程中, 扩散很慢的 Nb 原子从 α -Fe(Si)相中被排出^[11,12], 有效阻止了 α -Fe(Si)晶粒的长大. 因此, Cu和

*国家自然科学基金资助项目 59771018

收到初稿日期: 1998 - 03 - 19, 收到修改稿日期: 1998 - 06 - 26

作者简介: 张 瑗, 女, 1966 年生, 副教授, 博士

Nb 是 FINEMET 形成纳米晶微结构所必不可少的两个因素. 然而, 由 Suzuki 等人发展的 Fe-Zr-B 合金, 不需要加入 Cu 元素, 就可通过结晶化获得纳米晶微结构. 差热分析和 X 射线衍射分析结果^[13]指出, 非晶合金 Fe-Zr-B 的结晶过程经历两个阶段: 非晶 - Fe + 非晶 - Fe + Fe₂Zr + Fe₃Zr. 然而, 到目前为止, Fe-Zr-B 合金中纳米晶微结构的形成原因还不清楚. Kim 等人^[14]指出 Fe-Zr-B 在结晶转变之前, 有类似 spinodal 的相分离过程发生, 认为这是 Fe-Zr-B 结晶后形成纳米晶微结构的主要原因. 然而, 在他们的透射电镜观察中, 调幅结构的波长(约 50 nm) 远大于纳米晶微结构中 - Fe 晶粒的尺寸(约 16nm). 因此, 除了结晶反应之前相分离过程的存在与否有待于进一步的实验验证外, 对于 Fe-Zr-B 非晶合金结晶过程仍需深入研究. 本工作利用场离子显微镜-原子探针和透射电镜研究了 Fe-7Zr-3B 的初晶型结晶过程中溶质元素的分布行为及对应的结构变化, 并在此基础上讨论了 Fe-Zr-B 中纳米晶的形成原因.

1 实验方法

本研究所用 Fe-7Zr-3B 非晶合金的制备: 先在真空电弧炉中制得母合金, 然后在 4×10^{-3} Pa 的真空中进行单辊“急冷喷铸”(冷却速度为 10^5 /s), 得到厚约 20 μ m 的带状试样. 制备态试样的化学分析结果(原子分数, %)为: Fe 90.8, Zr 6.24, B 3.01, 合金元素含量与设计成分基本符合. 将制备态非晶试样封入真空为 1.3×10^{-3} Pa 的石英管中, 进行热处理. 为了得到处于初晶结晶过程中不同阶段的样品, 将制备态非晶试样分别在 673 和 723 K 时退火 1 h.

场离子显微镜-原子探针分析所用针尖样品的制备: 先将带状合金试样用手工磨制方法制成 20 μ m \times 20 μ m \times 5 mm 的细丝, 再用微抛光技术将其电解抛光. 原子探针分析在脉冲电压与直流电压比 $V_p/V_{DC} = 0.15$ 和脉冲频率为 100 Hz 下进行. 透射电镜观察用薄膜试样是电解抛光制备的, 抛光液为 10% 高氯酸 + 90% 醋酸. 常规透射电镜观察在 Philips CM12 型电镜上进行, 高分辨电镜观察在 JEM-ARM 1250 型电镜上进行.

2 实验结果

2.1 制备态 Fe-7Zr-3B 合金

图 1 是制备态 Fe-7Zr-3B 合金的高分辨电镜像及相应区域的电子衍射谱. 迷宫状花样的高分辨电镜像及晕状的衍射环表明制备态 Fe-7Zr-3B 是非晶合金. 另外, 在图 1 某些约 1 nm 的区域中可以辨认出类似点阵像的花样, 与 Hirotsu 等人^[15, 16]证实的中程有序结构像相同. 本工作的原子探针分析结果表明, 所有合金元素均匀地溶解在该制备态合金中. 因此, 制备态 Fe-7Zr-3B 合金是合金元素均

匀分布, 并含有中程有序畴的非晶.

2.2 在 673 K 退火 1 h 的 Fe-7Zr-3B 合金

为了检验 Kim 等人提出的结晶前的相分离过程, 选用与其相同的热处理条件(673 K 退火 1 h) 处理样品. 该样品的高分辨电镜像(图 2) 仍显示出迷宫状的花样, 说明该样品仍具有非晶结构. 在透射电镜明场像中没有观察到任何衬度, 没有发现相分离的迹象. 在图 2 中亦观察到与图 1 类似的中程有序畴. 然而与制备态相比, 经 673 K 退火 1 h 后, 中程有序畴的密度明显增大, 衬度较清晰, 且尺寸也略大些, 可见在结晶之前, 中程有序畴得到了发展.

对该样品的原子探针分析结果如图 3a 所示. 图 3a 分别示出 Fe, Zr 和 B 的成分梯形图. 在该图中, 横坐标表示探测到组元离子的总数, 纵坐标表示探测到某一种特定组元的离子数. 在原子探针的分析中, 每收集到任何一组元的离子, 横轴计数都累加 1, 而只有收集到该特定组元的离子时, 纵轴计数才累加 1. 故在梯形图中, 曲线的局域斜

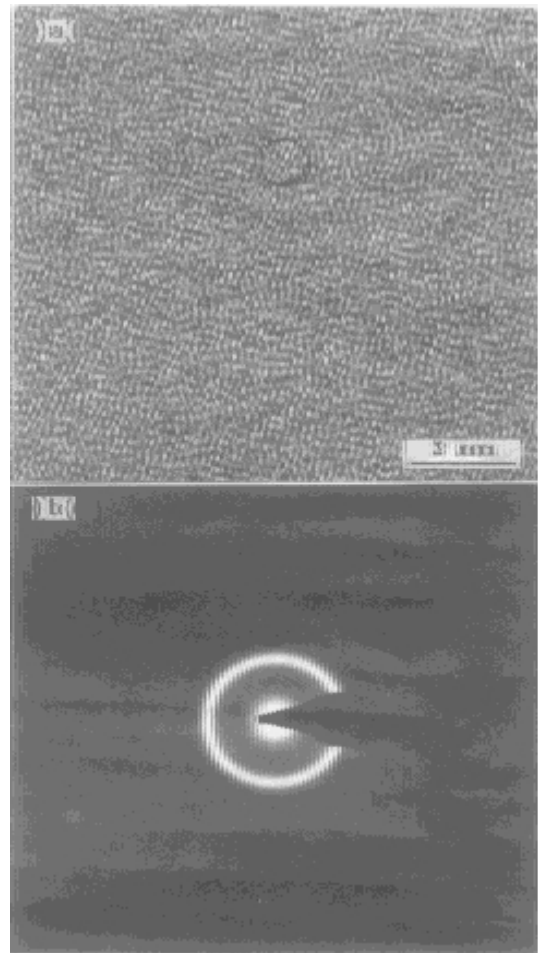


图 1 制备态 Fe-7Zr-3B 合金的高分辨电镜像及相应区域的电子衍射谱

Fig. 1 HRTEM image of as-quenched Fe-7Zr-3B amorphous alloy (circle showing medium-range-ordering (MRO) domain) (a) and corresponding selected area electron diffraction pattern (b)

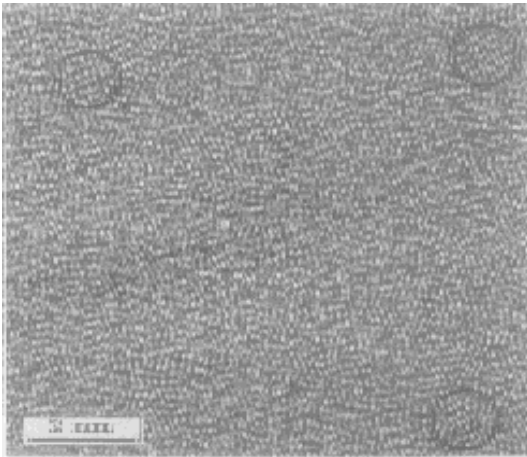


图2 673 K退火1 h的非晶合金 Fe - 7Zr - 3B 的高分辨电镜像

Fig. 2 HREM image of Fe - 7Zr - 3B amorphous alloy annealed at 673 K for 1 h circles showing (MRO domains)

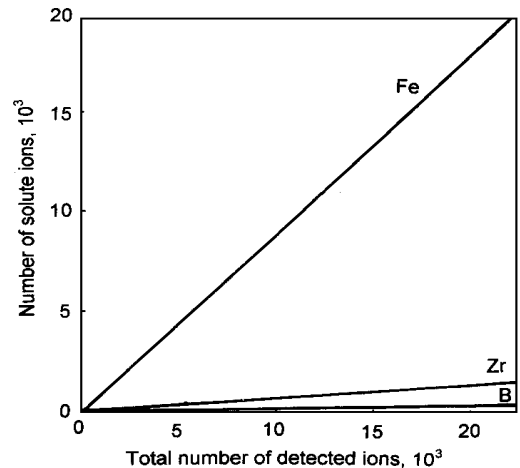
率就是样品中该组元的局域成分, 曲线斜率的变化表示样品中局域成分的变化. 在图 3a 的所有曲线中均看不出局域斜率的变化, 说明样品中的 Fe, Zr 和 B 都均匀分布. 为进一步证实此点, 将图 3a 中的数据以 100 个原子为一个数据单元, 做成分的频率分布图(图 3b), 其中直方图表示实验分布, 曲线呈二项分布. χ^2 检验结果表明, Fe, Zr 和 B 的实验分布都与二项分布符合得很好, 表明该样品中 Fe, Zr 和 B 仍均匀分布. 因此, 经 673 K 退火 1 h 后, 并没有发生相分离, 只是中程有序畴得到了发展.

2.3 在 723 K 退火 1 h 的 Fe - 7Zr - 3B 合金

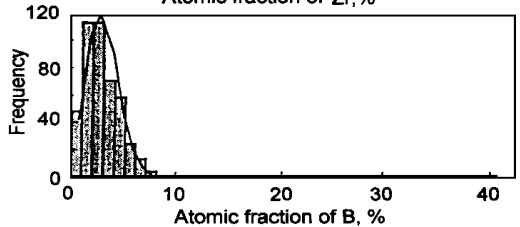
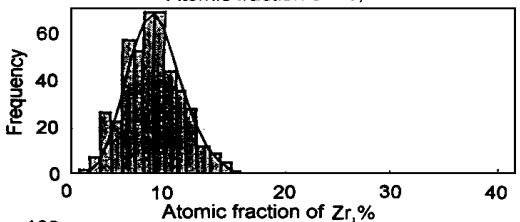
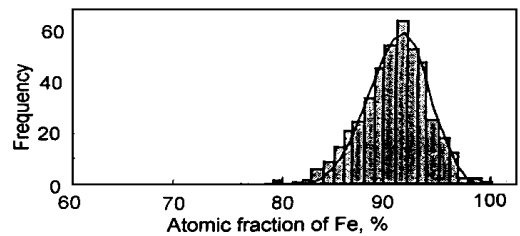
图 4 是 Fe - 7Zr - 3B 合金样品经 723 K 退火 1 h 处理后的透射电镜明场像及相应区域的电子衍射谱. 电子衍射环比制备态试样敏锐, 而且在衍射环上出现衍射斑点, 表明样品中已有 α -Fe 相析出. 从明场像中可以看到, 此时样品仍以非晶相为主, 其中分布着很少的结晶相颗粒, 表明该样品处于结晶过程的形核成长阶段.

图 5 是该样品的高分辨电镜观察结果, 在图中标有 A 的区域中可看到条纹状花样, 表明该区域对应一个小结晶颗粒, 在其它剩余区域中观察到的仍是迷宫状的花样, 表明这些区域对应于非晶相. 在非晶相区域中, 仍观察到一些中程有序畴, 这些中程有序畴在结晶前就已形成.

对该样品的原子探针分析结果见图 6. 图 6a 是成分的深度分布图, 其中两条垂直虚线所含的区域中 Fe 成分明显高于其它区域, 是 α -Fe 相, 其它区域为非晶相. 从图可以看到, 在 α -Fe 晶粒中 Zr 几乎完全被排出, 但仍有相当一部分硼溶解在 α -Fe 晶粒中. 此时, 在非晶区域中所有合金元素仍均匀分布, 未有成分分离的迹象, 进一步证实了在结晶前不存在相分离过程. 为了更清楚地观察溶质元素在 α -Fe/非晶相界面附近的成分变化情况, 将图 6a 中包含 α -Fe 晶粒的一段数据绘成梯形图(图 6b). 从图可以清楚



(a)



(b)

图3 在 673 K 退火 1 h 的非晶合金 Fe - 7Zr - 3B 中合金元素的成分梯形图及相应的成分频率分布图

Fig. 3 Cumulative profiles of solutes in Fe - 7Zr - 3B amorphous annealed at 673 K for 1 h(a) and corresponding frequency distributions are compared with the binomial distribution curves with the χ^2 test
Fe: $\chi^2 = 9.93$ Zr: $\chi^2 = 16.08$ B: $\chi^2 = 10.46$

看到, Zr 原子富集在 α -Fe/非晶相的界面上, 表明结晶过程中 Zr 的再分配只在两相的界面处达到局域平衡, 同时表明 α -Fe 晶粒的长大受 Zr 在非晶中的扩散所控制.

3 讨论

3.1 非晶合金 Fe - 7Zr - 3B 中 α -Fe 相的结晶方式

据 Kim 等人报道^[14], 在对非晶 Fe - 7Zr - 2B 和 Fe - 7Zr - 4B 合金经 673 K 退火 1 h 后样品的透射电镜观察中发

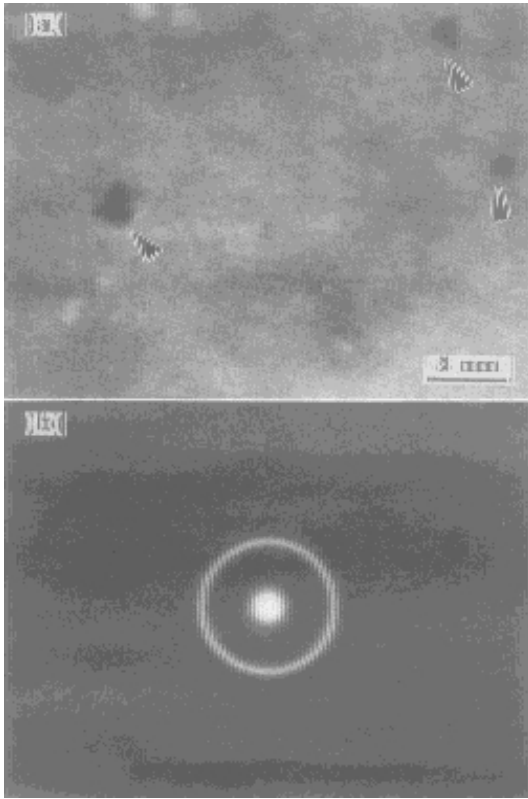


图 4 723 K 退火 1 h 的非晶合金 Fe - 7Zr - 3B 的透射电镜明场像及相应区域的电子衍射谱

Fig. 4 Bright field electron micrograph (a) and its corresponding selected area diffraction pattern (b) of Fe - 7Zr - 3B alloy annealed at 723 K for 1 h (arrowheads in (a) indicating α -Fe grain)

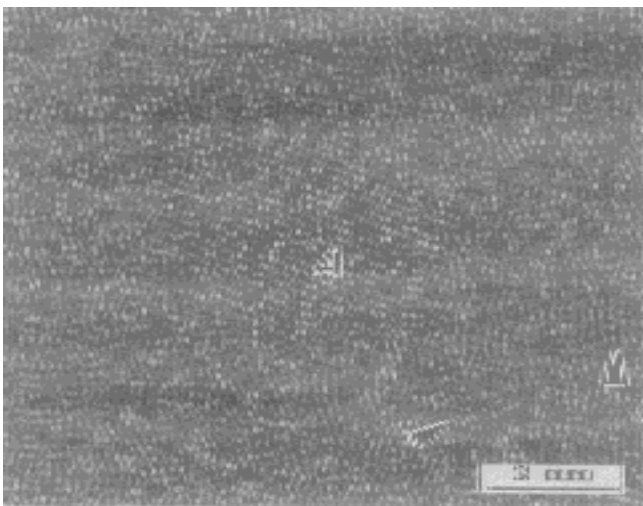


图 5 723 K 退火 1 h 的非晶合金 Fe - 7Zr - 3B 的高分辨电镜像

Fig. 5 HRTEM image of Fe - 7Zr - 3B alloy annealed at 723 K for 1 h (A showing α -Fe particle and arrowheads the MRO domains)

现了与 spinodal 分解类似的调幅结构, 故指出非晶 Fe - Zr - B 在结晶前有相分离过程. 然而, 本工作在对同样热处理的 Fe - 7Zr - 3B 非晶样品的透射电镜和高分辨电镜的观察

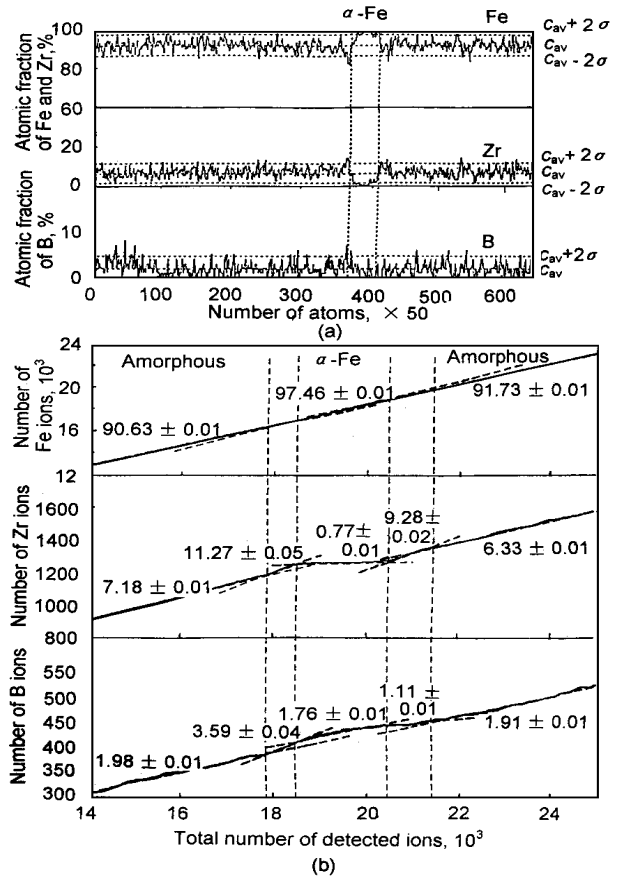


图 6 在 723 K 退火 1 h 的非晶合金 Fe - 7Zr - 3B 中合金元素成分的深度分布图

Fig. 6 (a) Atom probe concentration depth profiles of Fe - 7Zr - 3B alloy annealed at 723 K for 1 h. Horizontal broken lines indicate $C_{av} \pm \sigma$, where C_{av} is the average concentration and σ is the standard deviation. The region between two vertical broken lines is the primary α -Fe particle (b) Corresponding cumulative profiles. The local concentration estimated from the slope of the plot are indicated together with the statistical error

中均未发现类似的调幅结构, 而且原子探针分析中也未发现任何成分分离的迹象(图 3). 进一步经 723 K 退火 1 h 处理后, 非晶 Fe - 7Zr - 3B 中开始析出 α -Fe 相, 假如在 α -Fe 相结晶前确有成分分离过程, 对该阶段的非晶区域的原子探针分析中应能观察到这一现象. 但是, 事实上该样品的非晶区域中所有合金元素仍均匀分布(图 6a). 所有实验事实都肯定了非晶 Fe - Zr - B 在结晶之前没有成分分离过程, α -Fe 相的结晶是以形核 - 生长方式进行的.

3.2 Fe - 7Zr - 3B 合金的纳米晶微结构的形成原因

对 FINEMET 结晶机理的研究结果指出^[9-12], 在纳米晶微结构的形成中, 高的形核密度和缓慢的生长速度缺一不可. 对于在非晶合金中元素扩散的研究指出^[17], 元素扩散的快慢和其原子的尺寸直接有关, 原子半径越大, 扩散越慢. 在 FINEMET 中, Nb 原子的原子半径(0.143 nm)最

大,比 Fe 的(0.124 nm)大 15%,因此, Nb 的扩散也最缓慢.自然, α -Fe(Si)晶粒的长大也就被 Nb 原子缓慢的扩散所阻止.在 Fe-Zr-B 中, Zr 原子的半径(0.160 nm)最大, α -Fe 晶粒的长大应当由 Zr 在非晶中的扩散所控制.本工作的实验结果证实了这一推测.在对 Fe-Zr-B 非晶合金的原子探针分析中,观察到在 α -Fe 相的形核生长阶段, Zr 原子富集在 α -Fe/非晶的相界面上,证明 Zr 原子在非晶中的扩散控制了 α -Fe 晶粒的长大.这是在 Fe-Zr-B 形成纳米晶微结构的一个重要因素.

然而,在 Fe-Zr-B 中并不需要加入导致高形核密度的 Cu 元素就可形成纳米晶微结构.对 Fe-7Zr-3B 合金的高分辨电镜观察发现,在制备态中存在中程有序畴(图 1),经热处理后,中程有序畴得到进一步发展(图 2),说明中程有序畴很可能为 α -Fe 晶粒提供形核位置.尽管在所研究的样品中用高分辨电镜观察到了中程有序畴,但原子探针分析并未探测到其存在.这是因为,原子探针获得的每个局域成分的数据点是每探测到一定数目原子(如 100 个)的平均成分,并且原子探针的探测效率最高只能达到 50%,因此原子探针获得的数据并不能提供有关最近邻原子的信息,即原子探针不适合做有关化学短程有序方面的研究工作.除非中程有序畴的成分变化明显超过原子探针成分分析的统计误差,否则原子探针无法探测到它的存在.然而,对非晶 Fe₉₀Zr₁₀的小角 X 射线散射分析指出^[18],在制备态非晶中存在约 0.6 nm 尺度上的成分起伏,在结晶温度以下退火后,成分起伏的尺度约增至 1 nm,且起伏的成分分别接近纯 Fe 和 Fe₃Zr.另据报道,二元非晶 Fe-Zr 经初晶型结晶后便能够得到 α -Fe 相的纳米晶微结构,由此推测 Fe-Zr 二元非晶中结晶相 α -Fe 的高形核密度可能就是由这种成分起伏导致的.故本文观察到的中程有序畴,可能对应类似于在非晶 Fe₉₀Zr₁₀中的成分起伏.从这个意义上讲,认为中程有序畴为 α -Fe 晶粒提供形核位置是完全合理的.这是在 Fe-Zr-B 形成纳米晶微结构的另一个重要因素.

3.3 硼在非晶 Fe-Zr-B 结晶过程中的作用

如上所述,已有的实验结果指出,二元非晶 Fe-Zr 经初晶型结晶后便能够得到 α -Fe 相的纳米晶微结构,然而,添加硼后 α -Fe 相的晶粒尺寸显著减小.硼在减小晶粒尺寸方面的作用特别引起了人们的关注. Suzuki 等人^[19]的研究发现, Fe-Zr-B 的第二结晶化温度比 Fe-Zr 明显提高,即经过第一阶段的结晶(即析出 α -Fe 相)后,剩余非晶相的稳定性提高.被充分稳定化的剩余非晶相能够有效阻止 α -Fe 相的长大,所以添加硼后, α -Fe 相的晶粒尺寸减小.另外,已有研究结果指出^[20],二元非晶 Fe-B 的摩尔体积随硼含量的提高而减小,由此可以预期硼的添加使非晶 Fe-Zr-B 的摩尔体积减小.非晶合金在结构弛豫后各

元素扩散系数减小,就是由于在结构弛豫中摩尔体积的减小造成的^[21].由此看来,添加硼可能使 Zr 在非晶中的扩散进一步减小,从而使 α -Fe 晶粒的成长速度得到有效控制.

4 结论

(1) 制备态非晶 Fe-7Zr-3B 中, Fe, Zr 和 B 均匀分布,高分辨电镜观察发现其中有中程有序畴存在.

(2) 未发现任何有关 spinodal 相分离机制的迹象,说明非晶 Fe-7Zr-3B 中 α -Fe 相的结晶是通过形核-长大方式进行的.在结晶之前,中程有序畴得到进一步发展,说明它有可能为 α -Fe 相提供形核位置.

(3) 在形核成长阶段,观察到 Zr 在成长中的 α -Fe 晶粒前沿富集,表明 α -Fe 晶粒的长大受 Zr 的扩散所控制.

参考文献

- [1] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. *J Appl Phys*, 1988; 64: 6044
- [2] Yoshizawa Y, Yamauchi K. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 307
- [3] Suzuki K, Katoka N, Inoue A, Makino A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 743
- [4] Suzuki K, Makino A, Inoue A, Masumoto T. *J Appl Phys*, 1991; 70: 6232
- [5] Hasegawa N, Seki M. *J Magn Magn Mater*, 1992; 103: 274
- [6] Fuji Y, Fujita H, Seki A, Tomida T. *J Appl Phys*, 1991; 70: 6241
- [7] Suwabe S, Tsuneda T, Nishiyama T. *IEEE Trans Magn*, 1990; 26: 1485
- [8] Koster U, Schunemann U, Blank - Bewersdorff M, Brauer S, Sutton M, Stephenson GB. *Mater Sci Eng*, 1991; A133: 611
- [9] Hono K, Hiraga K, Wang Q, Inoue A, Sakurai T. *Acta Metall Mater*, 1992; 40: 2137
- [10] Kim S H, Matsuura M, Sakurai M, Suzuki K. *Jpn J Appl Phys*, 1993; 32(Suppl): 676
- [11] Moon C H, Kim S J. *Scr Metall Mater*, 1994; 31: 1325
- [12] Yavari A R, Drbohlav O. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 896
- [13] Suzuki K, Makino A, Katoka N, Inoue A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1991; 32: 93
- [14] Kim K Y, Noh T H, Kang I K, Kang T. *Mater Sci Eng*, 1994; A179/ A180: 552
- [15] Hirotsu Y, Uehara M, Ueno M. *J Appl Phys*, 1986; 59: 3081
- [16] Hirotsu Y. *Mater Sci Eng*, 1994; A179/ A180: 97
- [17] Sharma S K, Macht M - P, Naundorf V. *J Non - Cryst Solids*, 1993; 156 - 158: 437
- [18] Osamura K, Ochiai S, Takayana S. *J Mater Sci*, 1984; 19: 1917
- [19] Suzuki K, Makino A, Tsai A - P, Inoue A, Masumoto T. *Mater Sci Eng*, 1994; A179/ A180: 501
- [20] Ray R, Hasegawa R, Chou C - P, Davis A. *Scr Metall*, 1977; 11: 973
- [21] Cahn R W. In: Cahn R W, Haasen P, Kramer E J eds., *Materials Science and Technology*, Vol. 9, New York: Basel and Cambridge, 1991: 495