

低频磁脉冲处理 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金的低温纳米晶化*

晁月盛 张艳辉 郭红 张莉 王兴刚
(东北大学理学院, 沈阳 110004)

摘要 对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶进行了低频磁脉冲处理 (场强 0.01—0.04 T, 频率 20—40 Hz, 作用时间 60—300 s), 以红外非接触测温仪测量处理过程的试样温升, 用 Mössbauer 谱、透射电镜观察试样的微结构变化. 研究表明, 在磁脉冲作用下, 非晶合金发生了低温纳米晶化 (温升 $\Delta T=7\text{ }^\circ\text{C}$), 晶化相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的晶粒尺寸约 10 nm、析出量 2.18%—9.43%; 所形成的双相纳米合金对应的平均超精细磁场较非晶的原始制备态明显增加.

关键词 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶, 低频磁脉冲处理, 低温纳米晶化, 超精细磁场

中图分类号 T383

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)03-0231-04

LOW TEMPERATURE NANOCRYSTALLIZATION OF $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ AMORPHOUS ALLOY TREATED BY LOW-FREQUENCY MAGNETIC PULSING

CHAO Yuesheng, ZHANG Yanhui, GUO Hong, ZHANG LI, WANG Xinggang
College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004

Correspondent: CHAO Yuesheng, Tel: (024)83678320, E-mail: yschao@mail.neu.edu.cn

Supported by National High Technology Development Program of China (No.2002AA302601) and

Doctorate Foundation of the State Education Ministry of China (No.20020145009)

Manuscript received 2006-06-27, in revised form 2006-11-15

ABSTRACT Amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloys have been treated by low frequency magnetic pulsing. The temperature rise in the course of the application of pulsed magnetic field was measured by a non-contact infrared thermometer. The microstructure change of amorphous specimens after treatment was observed by Mössbauer spectroscopy and TEM. The results showed that nanocrystallization of amorphous specimens can occur at low temperature (the temperature rise $\Delta T=7\text{ }^\circ\text{C}$). The volume content and grain size of nanocrystalline phase $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ are about 2.18%—9.43% and 10 nm, respectively. Compared with the as-quenched sample, the double-phase nanocrystalline alloy has obvious high mean hyperfine magnetic field.

KEY WORDS $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ amorphous, low frequency magneto-pulsing, nanocrystallization at low temperature, hyperfine magnetic field

纳米晶体的制备及合成技术一直是纳米材料研究领域的一个重要研究课题, 它对纳米晶结构、性能研究及纳米材料的应用都起着至关重要的影响^[1]. 非晶晶化法是制备纳米晶材料的一种重要方法, 在纳米晶软磁材料制备方面被广泛使用^[2]. 非晶晶化一般采用等温退火的方法, 近年来又发展了脉冲退火、磁场处理等方法^[3,4]. 1988年, Yoshizawa等^[5]对非晶 FeCuNbSiB 进行 N_2 气氛下的

等温退火处理, 形成了晶态相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ (晶粒尺寸约 10 nm) 与剩余非晶共存的双相纳米软磁合金“Finemet”, 这一新型合金具有优异的软磁性能. 而不含 Cu, Nb 的 Fe-Si-B 系非晶态合金晶化后晶粒尺寸很大, 约 0.1—1 μm , 且析出 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 和 Fe-B 化合物两相, 难以得到纳米晶结构^[6-8]. 本文对非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金进行了低频磁脉冲处理, 对非晶合金的低温纳米晶化物理机制作了初步探讨.

1 实验方法

本研究用非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 条带系以单辊急冷法制备, 厚 30 μm , 宽 20 mm. 试样的低频磁脉冲处理在脉冲电流 / 磁场发生装置上进行, 处理条件如表 1 所示.

* 国家高技术研究发展计划项目 2002AA30260 和高等学校博士学科点专项科研基金项目 20020145009 资助
收到初稿日期: 2006-06-27, 收到修改稿日期: 2006-11-15
作者简介: 晁月盛, 男, 1946 年生, 教授, 博士

表 1 非晶试样低频磁脉冲处理条件

Table 1 Parameters used in magnetic pulsing treatment for $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ amorphous specimens

Specimen No.	Field intensity T	Frequency Hz	Acting time s
A0	0	0	0
A1	0.040	20	240
A2	0.040	30	240
A3	0.040	40	240
B1	0.025	30	60
B2	0.025	30	180
B3	0.025	30	300
C1	0.010	40	240
C2	0.025	40	240
C3	0.040	40	240
D1	0.01	10	60
D2	0.04	40	180
D3	0.04	40	180

- 1) Specimen No.A0 is the as-quenched $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.
- 2) The surface of specimen No.D3 is perpendicular to magnetic field and the others are parallel to magnetic field

A, B, C 三组磁脉冲处理试样的微结构分析用 Mössbauer 谱结合透射电镜进行, Mössbauer 谱为等加速投射式, γ 射线辐射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, 标准吸收体为 $\alpha\text{-Fe}$, Mössbauer 谱以 MSU8 程序拟合, 拟合精度 $\chi^2 \rightarrow 1.0$. 对 D 组试样处理过程中的升温用 LRSC 型红外非接触测温仪测量, LRSC 测温仪的测量范围为 $-30\text{—}1200\text{ }^\circ\text{C}$, 测温精度 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

2 实验结果与讨论

对磁脉冲处理前的非晶试样以及处理后的 A, B, C 三组试样进行了 Mössbauer 谱实验, Mössbauer 谱及其对应数据拟合结果分别示于图 1、表 2, 由于磁脉冲处理后非晶试样的 Mössbauer 特征基本相同, 故图 1 中只给出了非晶制备态及一个晶化试样的谱线, 可见, 磁脉冲处理后非晶合金发生了晶化, 晶化相为体心立方 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})^{[9]}$, 析出量 2.18%—9.43%. 典型磁脉冲处理试样的电镜分析结果 (图 2) 表明, 非晶合金试样发生了纳米晶化, 析出相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的晶粒尺寸约 10 nm.

升温测试表明, D 组试样在磁脉冲作用期间的升温分别为 $2\text{ }^\circ\text{C}$ (D1), $5\text{ }^\circ\text{C}$ (D2), $7\text{ }^\circ\text{C}$ (D3), 说明对应本研究的低频脉冲磁场处理, 非晶合金试样发生了低温纳米晶化.

熔体急冷方法制备的非晶态合金, 结构是高度无序的 (或长程无序, 短程有序), 在室温下与平衡晶体存在很大

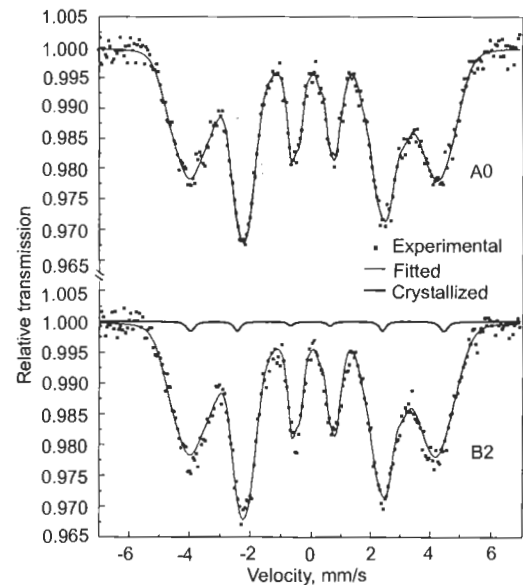


图 1 磁脉冲处理前后非晶试样的 Mössbauer 谱

Fig.1 Mössbauer spectra of specimens before and after magnetic pulsing

表 2 磁脉冲处理后试样的 Mössbauer 谱拟合结果

Table 2 The fitting results of Mössbauer spectra of the specimens before and after magnetic pulsing

Specimen	H_r , T	H_c , T	H_m , T	φ , %
A0	—	—	24.5	—
A1	25.8	21.3	25.4	7.07
A2	26.0	21.7	25.6	9.43
A3	25.9	21.1	25.5	8.82
B1	25.2	19.1	25.1	2.18
B2	25.5	20.6	25.3	4.97
B3	25.8	20.9	25.4	7.76
C1	25.4	19.7	25.2	3.76
C2	26.0	19.6	25.6	6.03
C3	25.9	21.1	25.5	8.82

Note: H_r , H_c and H_m represent the mean hyperfine magnetic fields of the residual amorphous phase, crystallized phase and specimens respectively; φ is the volume fraction of crystallized phase

的自由焓差, 在一定条件 (如温度、压力、电流、磁场等) 作用下, 必然要发生向低能量的亚稳态、晶态转变. 非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 退火处理时的晶化温度 T_x 约为 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 在本研究中, 试样的最大升温仅为 $7\text{ }^\circ\text{C}$, 在常规条件下不可能出现非晶合金的晶化. 而研究结果却表明试样发生了明显纳米晶化, 这无疑是低频脉冲磁场的作用造成的, 或者说是在低温升的基础上叠加了低频脉冲的周期作用造成的. 磁性非晶在脉冲磁场作用下, 将发生磁化 / 去

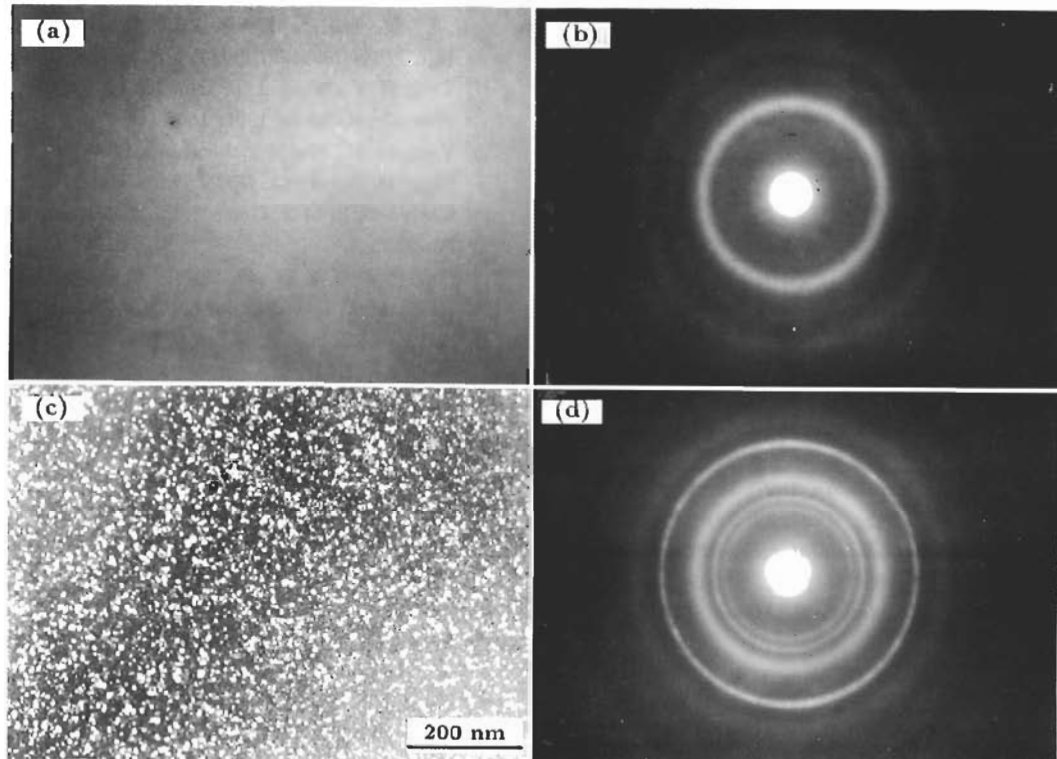


图2 磁脉冲处理前、后非晶试样的 TEM 显微像与选区衍射

Fig.2 TEM micrographs (a, c) and SAD patterns (b, d) of amorphous specimens before (a, b) and after (c, d) magnetic pulsing (crystallized phase is $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$)

磁的周期变化,对连续的磁脉冲作用,相当于非晶中原子在磁场方向作周期振动,正是这一周期振动提高了原子的初始能量,降低了非晶晶化的形核势垒.提高了基体金属相的形核率 ($I \propto \exp(-u/kT)$, u 为原子迁移激活能,或称形核动力学势垒),导致非晶合金发生低温纳米晶化^[9].按随机共振(stochastic resonance)理论,在确定性的非线性系统里,确定性激励可以激发出响应的随机运动^[10,11].那么,本研究中非晶合金低频磁脉冲处理低温纳米晶化,也可能是磁脉冲作用期间的低温升与脉冲磁场引起的周期振动所产生的随机共振导致的.

从表2可见,磁脉冲处理时,场强、频率和作用时间等参数对非晶合金的纳米晶化可产生明显的影响.其中,晶化相体积分分数 $c\%$ 随场强、作用时间的增加线性增加,而随脉冲频率升高,却呈非单调变化,这可能与非晶的磁致晶化机制有关.对应本研究的磁脉冲处理条件,30 Hz 可能为最佳频率,如继续增加频率,在提高非晶原子初始能量的同时,也将造成原子排列的混乱度增大,反而会使晶化量降低.

从表2还可看出,对应不同条件的低频磁脉冲处理,非晶合金中的晶化析出相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 所对应的超精细磁场皆明显低于 $\alpha\text{-Fe}$ 的值,在 19.1—21.1 T 间变化.超精细磁场起源于 Fe 的价电子壳层未满电子自旋(3d)对内层

s 电子自旋的极化,可以表示为

$$H_{\text{hf}} = C\mu_{\text{B}}\{/\psi \uparrow(0)/^2 - /\psi \downarrow(0)/^2\}$$

式中, C 为常数, μ_{B} 为 Bohr 磁子, $/\psi \uparrow(0)/^2$ 与 $/\psi \downarrow(0)/^2$ 分别为原子核处与 3d 自旋平行与反平行的有效电子密度^[12].所以,磁脉冲处理非晶晶化析出的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的超精细磁场偏低,反映了 Fe 的磁矩对内层电子自旋极化作用的降低.因为低频磁脉冲处理的磁场变化频率低,导致原子振动的速度较慢,则非晶结构单元中原子发生迁移扩散的激活动力较小,使偏聚的基体金属原子 Fe 近邻滞留较多的类金属原子(如 Si, B),使过渡金属 Fe 的 s-d 电子轨道与类金属 s-p 电子轨道杂化效应增加,导致晶化析出的纳米相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 对应的超精细磁场值相对较低.对应不同的磁脉冲处理参数,如场强 H_{p} 、频率 f 等,原子迁移扩散的过程也相差较大,使析出的纳米晶化相对应的超精细磁场值各不相同;同时,由于磁脉冲导致的原子周期振动使剩余非晶发生结构弛豫,产生消除畸变、空位迁移湮没等结构变化^[13,14],使其平均超精细磁场较非晶的原始制备态值有大幅增加.由于磁脉冲处理的综合效应的影响,导致所形成的非晶/纳米晶双相纳米合金的平均超精细磁场 \bar{H} 较原始非晶合金的均有所增加

($\bar{H} = H_c C_c + H_a C_a$, H_c, H_a 分别表示纳米相与剩余非晶相的超精细磁场, C_c, C_a 为纳米相与剩余非晶相的体积分数)^[15-17]. 关于非晶合金低频磁脉冲处理低温纳米晶化的物理机制及磁致低温纳米晶化对合金软磁性能的影响尚待进一步研究.

3 结论

(1) 低频磁脉冲处理促进了非晶合金 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 的纳米晶化, 晶化过程中试样温升 $\Delta T = 7\text{ }^\circ\text{C}$.

(2) 低频磁脉冲处理形成的双相纳米合金对应的平均超精细磁场较铁基非晶的原始制备态明显增加.

参考文献

- [1] Lu K, Zhou F. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 99
(卢柯, 周飞. 金属学报, 1997; 33: 99)
- [2] Wu W F, Yao K F. *Rere Met Mater Eng*, 2005; 34: 505
(吴文飞, 姚可夫. 稀有金属材料与工程, 2005; 34: 505)
- [3] Kulik T, Horubata T, Matyja H. *Mater Sci Eng*, 1992; A157: 107
- [4] Qi M, Wang Y, Wang Y N, Yang D Z. *J Funct Mater*, 2005; 36(1): 35
(齐民, 王岩, 王轶农, 杨大智. 功能材料, 2005; 36(1): 35)
- [5] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. *J Appl Phys*, 1988; 64: 6044
- [6] Long Y, Zhang Z Y, Li S W. *Functional Magnetic Materials and Its Applications*. Beijing: China Machine Press, 1997: 115
(龙毅, 张正义, 李守卫. 功能磁性材料及其应用. 北京: 机械工业出版社, 1997: 115)
- [7] Tong H Y, Wang J T, Ding B Z, Jiang H G, Lu K. *J Non-Cryst Solids*, 1992; 150: 444
- [8] Vazquez M, Marin P, Leccabue F, Watts B E, Deriu A, Negri D, Bocelli G. *IEEE Trans Magn*, 1993; 29: 2685
- [9] Chao Y S, Li M Y, Geng Y, Liu J G. *Acta Phys Sin*, 2004; 53: 3453
(晁月盛, 李明扬, 耿岩, 刘吉刚. 物理学报, 2004; 53: 3453)
- [10] Rbulsala A, Gammaitoni L. *Phys Today*, 1996: 39
- [11] Shao Y Z, Zhong W R, Lin G M, Li J C. *Acta Phys Sin*, 2004; 53: 3157
(邵元智, 钟伟荣, 林光明, 李坚灿. 物理学报, 2004; 53: 3157)
- [12] Gibb T C. *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. London: Chapman and Hall, 1976: 41
- [13] Guo Y C, Wang Z X. *The Physics of Noncrystal State*. Beijing: Science Press, 1984: 175
(郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984: 175)
- [14] Tong H Y, Ding B Z, Wang J T, Lu K. *J Appl Phys*, 1992; 72: 5124
- [15] Lai Z H, Conrad H, Chao Y S, Wang S Q, Sun J. *Scr Metall*, 1989; 23: 305
- [16] Lai Z H, Conrad H, Teng G Q, Chao Y S. *Mater Sci Eng*, 2000; A287: 238
- [17] Xiao S H, Chao Y S, Zhou B L. *Acta Phys Sin*, 2000; 49: 288
(肖素红, 晁月盛, 周本廉. 物理学报, 2000; 49: 288)