

文章编号: 0258-7025(2003)11-1049-04

CO₂ 激光辐照 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 非晶合金的微量晶化

陈岁元, 刘常升, 付贵勤, 张继良, 才庆魁

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要 利用透射穆斯堡尔谱(TMS)对原始态和晶化后非晶软磁合金 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 进行了结构分析。实验结果表明,利用连续 CO₂ 激光处理,可使样品的非晶带表面产生少量晶化,晶化析出相为 Fe-Si;在样品的非晶相中发生了磁矩重排,原子磁矩在面内取向占优。在一定激光辐照工艺条件下,可以控制样品的磁矩变化并实现微量晶化。

关键词 激光技术; CO₂ 激光; Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 非晶; 晶化; 穆斯堡尔谱(MS)

中图分类号 TN 249 **文献标识码** A

Minor Crystallization of Amorphous Alloy Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ by Laser Irradiation

CHEN Sui-yuan, LIU Chang-sheng, FU Gui-qin, ZHANG Ji-liang, CAI Qing-kui

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract The irradiated specimens were studied by Mössbauer spectroscopy (MS). It was found that minor crystallization was produced on the surface of Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ amorphous and the crystallized phase was Fe-Si. The magnetic moment reorganization of Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ amorphous phases has taken place and atom magnetic moment direction maintains a preferred in-plane orientation. The controlled magnetic anisotropy and micro-crystallization can be obtained under the given laser power irradiation condition.

Key words laser technique; CO₂-laser; Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ amorphous; crystallization; Mössbauer spectroscopy (MS)

1 引 言

纳米晶软磁合金(Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉)以其优异性能受到广泛关注,十余年来,人们一直致力于它的制造,采用的实验方法可谓众多。Yoshizawa 和 Liu Yi 等在 FeSiB 非晶态合金中通过添加少量 Cu 和 Nb 发明了一种称为“Finemet”的 Fe 基纳米晶软磁合金,它具有高导磁率、高饱和磁通、低矫顽力、低铁损、频散特性好等优点,成为研究的热点^[1,2]。非晶态合金在加热晶化过程中会出现新的结构和新的亚稳相,所以,晶化有可能拓宽材料的形态和实际应用的领域。通过晶化使非晶态合金中析出少量微晶组织,可以改善某些铁基非晶态磁性材料的磁性

能。迄今为止,退火是应用最广的实现晶化的方法之一。激光是一种新的研究手段,国内外研究者尝试用激光辐照非晶带研究晶化问题。刘佐权等^[3]用激波处理 Finemet,晶化速度极大,晶化率极高,但是 Nb 和 Cu 的细化晶粒的稳定非晶等作用完全消失。滕功清和晁月盛^[4]用电脉冲处理 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉,在电脉冲产生的焦耳热和周期性电磁作用的共同影响下发生低温快速纳米晶化。美国 M. Soresur 等^[5]用准分子脉冲激光辐照 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{22.5-x}B_x (x=6,9) 非晶合金实现了晶化。目前,采用 CO₂ 连续激光研究 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 非晶晶化的报道很少,因为用 CO₂ 连续激光照射

收稿日期:2002-06-10;收到修改稿日期:2002-09-19

基金项目:国家自然科学基金(编号:59972004)资助项目。

作者简介:陈岁元(1964—),男,东北大学博士研究生,副教授,主要从事激光表面改性与纳米材料制备研究。E-mail: csliu@mail.neu.edu.cn

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶带实现晶化具有生产工艺上的优势,即可进行连续均匀的照射,所以,研究 CO_2 连续激光照射 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶晶化具有重要意义。在本实验中,应用 CO_2 连续激光在不同功率、相同的速度和光斑直径的条件下照射 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶带,利用穆斯堡尔谱(MS)技术研究其晶化行为,预期揭示该材料微观结构变化与磁性之间的关系,从而提供该研究方面有价值的信息。

2 研究方法

2.1 样品制备与实验装置

实验样品是单辊熔体急冷法制备出的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶带,宽度为 10 mm,厚度为 35 μm 。截取长 6 cm 的 6 段非晶带作为 6 个试样,分别平放在 JK-13 型 2 kW 横流 CO_2 激光器的样品台上,调整激光光斑直径为 20 mm,以确保样品得到均匀照射。实验时激光功率为 30 W, 50 W, 60 W, 80 W, 100 W。样品台以垂直于激光光斑方向移动,移动速度为 10 mm/s,实验装置如图 1 所示。

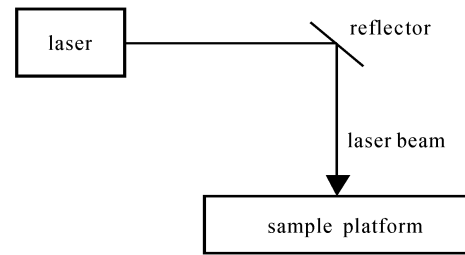


图 1 CO_2 激光辐照样品实验装置图

Fig. 1 Schematic drawing of the CO_2 -laser irradiation samples assembly

2.2 研究方法

穆斯堡尔谱学分析的原理主要是基于穆斯堡尔效应。样品的穆斯堡尔谱实际上是多个亚谱的叠加,每套亚谱均反映一种 Fe 原子的组态。实验用 FH-1918 透射穆斯堡尔谱(TMS)仪,其 γ 射线源为 Pd 基 ^{57}Co , $2\Gamma_n = 0.194$,室温下无反冲分数 $f = 0.66$,谱计数范围为 $0.73 \times 10^6 \sim 0.74 \times 10^6$ 。实验数据由 Mus8 晶态和非晶态混合程序拟合,拟合精度 $\chi^2/\text{道}$ 趋近于 1.0。在拟谱的过程中,设定 5 套非晶亚谱和 1 套晶化亚谱。并限定 $A_1 = A_6, A_2 = A_5, A_3 = A_4$ (A_i 为第 i 峰的面积),解谱参数相对于标准吸收体 $\alpha\text{-Fe}$ 。

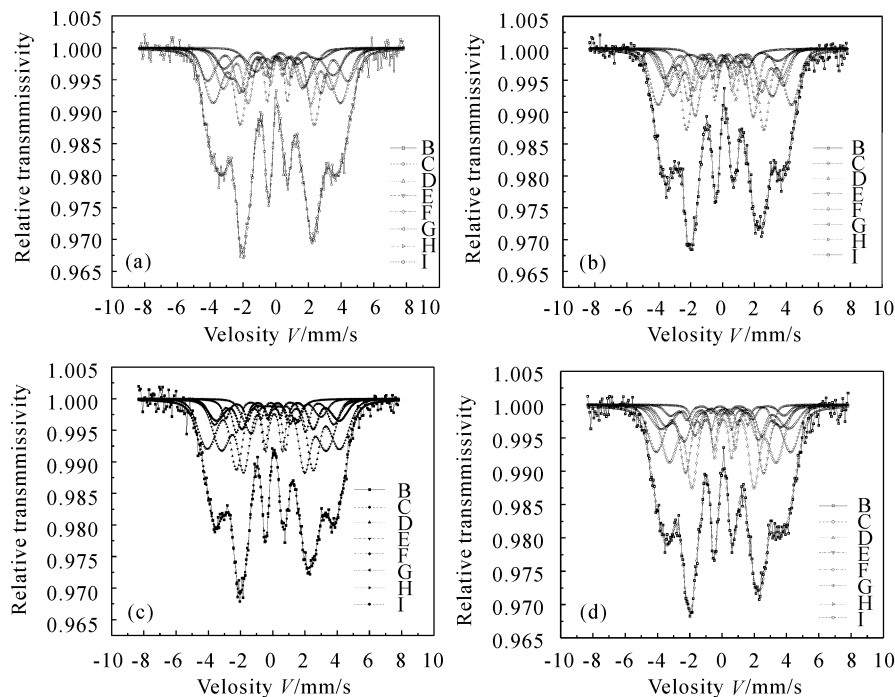


图 2 室温下 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的穆斯堡尔谱

(a) 非晶态; (b) 激光功率为 50 W; (c) 激光功率为 80 W; (d) 激光功率为 100 W

Fig. 2 Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ samples

(a) amorphous state; (b) laser power 50 W; (c) laser power 80 W; (d) laser power 100 W

3 结果与讨论

3.1 穆斯堡尔谱图的变化

室温下原始态非晶 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 试样和分别在不同激光功率和同样速度条件下,经 CO₂ 连续激光处理后的非晶 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 部分试样的穆斯堡尔谱图如图 2(a)~(d)所示。总谱由 5 套非晶亚谱和 1 套晶化亚谱拟合,由图可见,经 CO₂ 连续激光处理后的穆斯堡尔谱图发生了一些微小变化,总谱是非晶态展宽 6 指峰谱型,1,6 峰,2,5 峰,3,4 峰强度不对称。图中,B 线为实验谱,C 线为拟合谱,D,E,F,G,H,I 线为亚谱。除图 2(a)为原始态非晶图外,图 2(b),(c),(d)中最后一条亚谱线 I 代表各自试样晶化亚谱线。只是经激光功率较大处理后的样品,才可观察到第 2,5 峰与 1,6 峰的相对强度比和谱中心位置有所降低。由图中各亚谱线形状的差异,证明激光诱导非晶 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 微量晶化后,其样品中原子排列与结构发生了变化。

3.2 磁各向异性和内磁场的变化

图 3 为穆斯堡尔谱 2,5 峰,1,6 峰强度比 R_{21} 随激光功率变化曲线,它的变化反映着样品磁矩的变化。 R_{21} 可由下式确定^[6,7]

$$R_{21} = A_{2.5}/A_{1.6} = 4\sin^2\theta/3(1 + \cos^2\theta)$$

式中 θ 为入射 γ 射线的波矢量 k 和 Fe 核处超精细磁场(Hyperfine Magnetic field) Hhf 方向之间的夹角。当 θ 从 0° 到 90° 变化时,强度比 R_{21} 从 0 到 4/3 变化;反映出 γ 射线与样品表面从平行(0°)到垂直(90°)的变化。若原子磁矩完全无序,则此强度比为 2/3。所以,若 R_{21} 大于 2/3,则原子磁矩在面内取向占优;反之则原子磁矩在面法向取向占优。如图 3 所示, R_{21} 的变化范围为 0.909 ~ 1.024,由于 R_{21} 的数值大于 2/3,则试样原子磁矩在面内取向占优;随着激光功率的增加, R_{21} 的数值趋于减小,表明经激光辐照后发生了磁矩重排,并向平行样品表面转变^[5,8,9]。Ok. H. N. 和 Morrish A. H. 在 Fe_{75.4}Si_{14.2}B_{10.4} 的研究中证实,用等温退火方法处理样品,随着试样表层晶化的发生和发展,非晶相中的铁原子磁矩由制备态的面内各向异性占优逐步转变成面外各向异性占优^[7]。激光辐照时间短,冷却速度快,对应 R_{21} 的变化虽呈现出相似的变化趋势,但变化范围较小,在晶化前,激光作用使 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 非晶发生结构的弛豫而改变原子短程序,造成磁矩排列改变;当发生少量晶化后,由于非晶结构的变

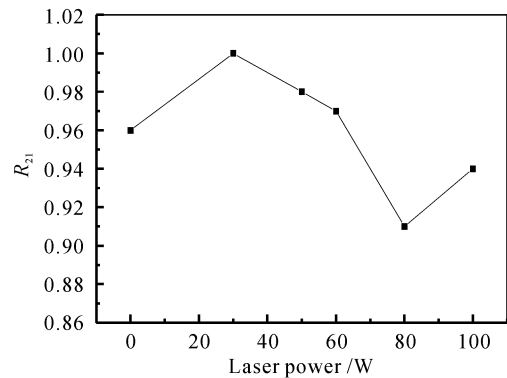


图 3 穆斯堡尔谱 R_{21} 随激光功率变化曲线

Fig. 3 Curve of relative intensity of R_{21} vs laser powers

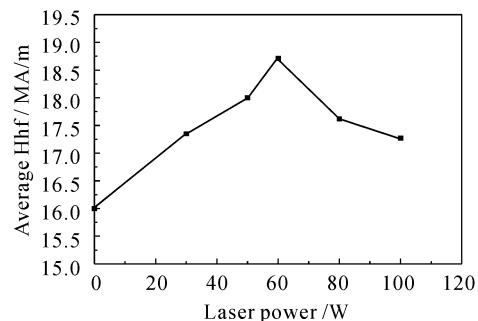


图 4 非晶组份的平均超精细磁场随激光功率的变化曲线

Fig. 4 Curve of the average Hhf of the amorphous components vs laser powers

化造成磁矩的重组。

图 4 为非晶组份的平均超精细磁场随激光功率的变化曲线,反映了非晶组份的平均超精细磁场随激光功率变化的情况。经过 CO₂ 激光处理后,非晶相的平均超精细磁场均大于原非晶带的数值(15.44 × 10⁶ A/m)。因增加幅度较少,表明现激光处理对所研究的 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 样品的超精细磁场值并没有显著影响,这表明在所采用的辐射参数范围内没有发生大量晶化。Hhf 的增大,证明了微量晶化(2%~2.3%)可改善非晶 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 的磁性。因为激光的作用,非晶 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 在结构弛豫过程中出现了长程有序现象,Fe, Si 形成富集区,晶胚长大成为 Fe-Si 晶粒。与此同时,Cu, Nb, B 等元素从晶化区扩散至晶界非晶相^[10],由于 Nb, B 原子间存在择优相互原则,有可能形成较为稳定的原子集团,这种原子集团不易扩散,抑制了 Fe, Si 晶化相界移动。这些原子的迁移和换位造成 Fe 的配位数的变化以及 Fe 原子间距离的变化导致超精细磁场的变化。

3.3 晶化相的结构

经计算机拟合得到了各试样的穆斯堡尔谱超精细参数和相组成,表 1 为试样的穆斯堡尔谱拟合结果(其余试样的详细穆斯堡尔谱拟合结果略)。1~5 亚谱代表非晶相组成,第 6 个亚谱为激光处理后非晶试样产生的晶化相。微量晶化相结构可根据 Hhf 和 IS, QS 来分析。由穆斯堡尔谱解谱(表 1)结果,激光处理后的试样晶化相的同质异能移 IS, QS 均

为负值, Hhf 随激光功率 30~100 W 变化其平均值为 11.1×10^6 A/m, 表现为弱磁性, T. E. Granshow 等^[6]和 G. Rixecker^[11]的研究表明,晶化的 Fe-Si 合金以 DO_3 结构存在。在该结构中, Si 原子占据中心点,而 Fe 原子占据角落(A 点)或中心点(D 点)。当 Fe 原子周围化学环境不同时,对应的 Hhf 也不相同。而且,特定的化学环境对应特定的 Hhf,可推断晶化相为 Fe-Si 以 DO_3 结构存在。

表 1 激光功率为 100 W(10 mm/s)时试样的穆斯堡尔谱拟合结果

Table 1 Fitted result of Mössbauer spectra of sample treated by laser power 100 W (10 mm/s)

Mössbauer subspectra	IS/mm/s	QS/mm/s	Hhf/ 10^6 A/m	HWH/mm/s	Spectra area/%	Phases
1	0.157	-0.110	20.55	1.593	29.1	Amorphous
2	0.061	-0.005	16.70	1.767	39.7	Amorphous
3	0.277	-0.193	16.70	1.515	10.3	Amorphous
4	0.207	0.408	11.55	1.531	9.5	Amorphous
5	0.085	0.291	19.05	1.242	9.1	Amorphous
6	-0.306	-0.496	11.05	0.334	2.3	Fe-Si

4 结 论

在较低激光功率 30~100 W 范围内,扫描速度为 10 mm/s,激光光斑为 20 mm 照射条件下,用 CO_2 激光诱导非晶 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 可产生约 2% 的晶化相,晶化析出相为 Fe-Si,以 DO_3 结构存在。经激光辐照样品后,在 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 非晶相中发生了磁矩重排,原子磁矩在面内取向占优。

参 考 文 献

- 1 Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(10):6044~6046
- 2 Liu Yi, Liang Gongying, Lu Wenhun. A selecting principle of ultrafine crystalline FeCuNbSiB soft magnetic alloys [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University* (西安交通大学学报), 1996, **30**(12):72~76, 94 (in Chinese)
- 3 Liu Zuoquan, Zhang Yuandi, Lu Yusong. Shock-wave nanocrystallization of $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ alloy and its characteristics [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics* (高压物理学报), 2000, **14**(4):257~263 (in Chinese)
- 4 Teng Gongqing, Chao Yuesheng. Comparative investigation on amorphous $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ by electro-pulsing and isothermal annealing [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2000, **10**(1):27~31 (in Chinese)
- 5 M. Soresue, E. T. Knobbe, D. Barb. Excimer laser processing of amorphous and nanocrystalline $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{22.5-x}B_x$ ($x=6$ AND 9) [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, **56**:79~87
- 6 T. E. Granshaw, G. Longworth. Mössbauer spectroscopy applied to Inorganic Chemistry [C]. Edited by G. J. Long, New York: Plenum, 1984, **1**:173~176
- 7 Ok. H. N., Morrish A. H.. Mössbauer study of amorphous $Fe_{73.4}B_{14.2}Si_{10.4}$ [J]. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1981, **11**:1495~1504
- 8 M. Soresue, E. T. Knobbe. Induced anisotropy and phase transformation in metallic glasses by pulsed-excimer-laser irradiation [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**:3253~3265
- 9 Liu Tao, Xu Zuxiong, Ma Ruzhang *et al.*. Influence of Nb on the microstructure of $Fe_{76.5-x}Cu_3Nb_xSi_{13.5}B_9$ nanocrystalline studied by Mössbauer spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 1996, **10**(2):135~139 (in Chinese)
- 10 Jin Huijuan, Zhang Yanzhong, Xu Guiqin *et al.*. Mössbauer study of amorphous intergranular phase in nanocrystalline soft magnetic $Fe_{76.5-x}Cu_3Nb_xSi_{13.5}B_9$ alloy [J]. *Journal of Functional Materials and Devices* (功能材料与器件学报), 1998, **4**(4):236~242 (in Chinese)
- 11 Georg Rixecker, Peter Schaaf, Ulrich Gonsler. Crystallization behaviour of amorphous $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ [J]. *J. Phys.: Condes Matter*, 1992, **4**:10295~10310