

文章编号: 0258-7025(2005)05-0697-05

# 非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金的激光纳米晶化研究

陈岁元, 刘常升, 才庆魁, 马利霞, 佗劲红

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要** 在相同激光扫描速度(20 mm/s)和不同激光功率(150 W, 200 W, 250 W, 300 W)工艺条件下, 利用  $\text{CO}_2$  激光对铁磁  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  非晶带进行了辐照处理, 诱导非晶带样品发生纳米晶化。应用穆斯堡尔(Mössbauer)谱(MS)、透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)对实验样品的晶化工艺、纳米晶相的组织结构、晶化量和纳米晶化机理等进行了研究。结果表明, 晶化析出相是  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{Si})$  单相固溶体, 具有 4 种超精细结构; 其晶粒尺寸约为 10~20 nm; 纳米晶均匀分布在非晶基体上, 形成非晶相与纳米晶化相的双相组织结构。随着激光功率的增加, 纳米晶化量随着增加, 可通过控制激光处理工艺参数, 来实现纳米晶化量的控制。

**关键词** 材料;  $\text{CO}_2$  激光; 非晶  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金; 纳米晶化;  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{Si})$

中图分类号 TN249

文献标识码 A

## Nanocrystallization of Amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ Irradiated by Laser

CHEN Sui-yuan, LIU Chang-sheng, CAI Qing-kui, Ma Li-xia, TUO Jin-hong

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

**Abstract** Ferromagnetic  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  amorphous ribbon samples were exposed to  $\text{CO}_2$  laser irradiation with various powers (150 W, 200 W, 250 W, 300 W) and the same scanning speed (20 mm/s) in order to produce nanocrystalline phase on the surface of amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ . The nanocrystallization of amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  radiated by  $\text{CO}_2$  laser is studied by means of Mössbauer spectra (MS), transmittance electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The crystalline phase is  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{Si})$ , it has four hyperfine structure, and the size of which is about 10~20 nm; the nanocrystalline evenly distributes in the amorphous matrix to form the amorphous and crystalline composite structure. The amount of crystallization along with laser energy increases. The control of the nanocrystal phase quantity can be gotten with the control of the laser treatment process parameters.

**Key words** material;  $\text{CO}_2$  laser; amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy; nanocrystallization;  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{Si})$

## 1 引 言

在传统材料中, 经过适当的技术处理, 获得纳米晶组织以改善其特定性能是纳米材料研究的方向之一, 用晶化方法在非晶材料基体析出部分纳米晶组织以改善其磁性能是这一技术路线的典型代表。而显微组织结构为纳米级  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{Si})$  加非晶双相组织的  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金, 由于其具有高导磁率和饱和磁化强度成为重点研究的对象<sup>[1]</sup>。激光热处理具有快速加热和快速冷却的特殊作用, 是用于非晶材料晶化研究的新技术。国内外对于非晶

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金的激光晶化已进行了初步研究<sup>[2~5]</sup>, 取得的共识是激光晶化具有速度快、成本低、可析出单相  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{Si})$  纳米晶等特点, 但纳米晶化的理论还很薄弱, 工艺技术也未成熟。在利用低激光功率辐照非晶  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金的晶化研究中<sup>[1,3]</sup>, 非晶合金仅发生了微量晶化, 晶化相是初晶结构, 并没有形成纳米级  $\alpha$ - $\text{Fe}(\text{Si})$  晶。同时发现激光辐照工艺的变化对非晶合金晶化有显著影响。

本文选择较高  $\text{CO}_2$  激光功率诱导非晶  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金, 使之产生较多数量的纳

收稿日期: 2004-06-22; 收到修改稿日期: 2004-10-20

基金项目: 沈阳市科技计划项目(1032040-1-01)资助项目。

作者简介: 陈岁元(1964—), 男, 甘肃天水人, 东北大学副教授, 博士生, 主要从事激光制备纳米材料方面的研究。

E-mail: sychen@mail.neu.edu.cn

米晶化相。利用穆斯堡尔(Mössbauer)谱(MS)、透射电镜(TEM)和X射线衍射(XRD)对激光晶化工艺、纳米晶相的组织结构、晶化量和激光纳米晶化的机理等进行了研究,为激光晶化法制备Fe基纳米晶软磁合金奠定一定的理论和工艺基础。

## 2 实验方法

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  非晶是用单辊熔体急冷法制备出的宽度为20 mm,厚度约30  $\mu\text{m}$  的非晶合金条带。实验截取10 cm长的非晶带共5段,条带自由面朝上放在 $\text{CO}_2$ 激光器的样品台上,调整激光散光斑直径为20 mm,以确保样品得到均匀照射。激光功率从150 W,200 W,250 W,300 W增至350 W分别辐照5个样品,样品台以约20 mm/s的速度垂直于激光光斑移动。

室温下样品的穆斯堡尔谱由FH-1918透射穆斯堡尔谱仪测量,其 $\gamma$ 射线源为Pd基 $^{57}\text{Co}$ , $2\Gamma_n=0.194$ ,室温下无反冲分数 $f=0.66$ ,谱计数范围为 $(0.73\sim0.74)\times10^6$ 。实验数据由具有晶态和非晶态混合线形的Msu8程序拟合,晶态谱为洛伦兹(Lorentz)线型,非晶态谱为沃伊特(Voigt)线型;晶化相只能用晶态谱拟合,非晶相只能用非晶态谱拟合。穆斯堡尔谱参量为相对于标准 $\alpha$ -Fe的数值,测穆斯堡尔谱的试样未经处理。为了证明晶化的发生,对部分试样的激光辐照面利用R;kaku D/max-rB型X射线衍射仪进行( $\text{CuK}\alpha$ )分析;用EM400T进行透射电镜观察,电镜试样用双喷方法制备。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 $\text{CO}_2$ 激光辐照非晶合金表面纳米晶化相的组成和结构

图1为 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 淬态及在激光功率为300 W辐照后的XRD图。从图中可以看出:淬态为典型的非晶态;当激光功率为300 W时,XRD图以非晶展宽峰为主,在(110),(200),(211)晶面出现晶化相的锐峰,说明仍有相当数量的非晶存在。

图2为样品经激光辐照后的透射电镜像和对应的电子衍射图,电子衍射图由非晶漫散环与不连续的衍射环组成。可以看出经过功率为200 W的激光辐照后,在非晶基体上已有少量的晶化相粒子产生。随激光功率的增大,晶化量增大。当激光功率达到300 W时,已有较多数量的晶化相出现。在电子衍射

图中,晶体衍射环较为连续,非晶衍射环依然存在。图像分析表明晶粒尺寸约为15~20 nm之间,较为均匀地分布在非晶基体上。

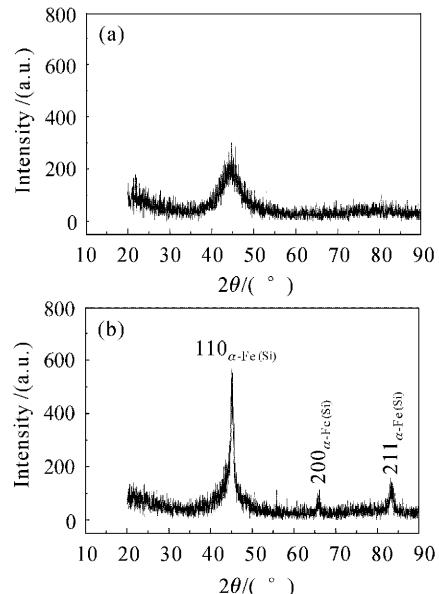


图1  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  合金在淬态(a)与300 W激光功率下辐照后(b)的X射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloys as-quenched (a) and laser irradiated at 300 W (b)

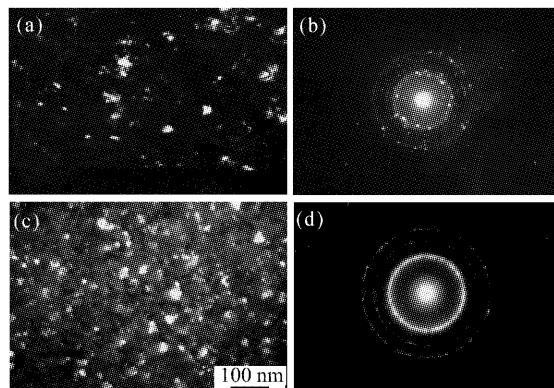


图2 非晶  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  试样经不同功率激光辐照后的TEM形貌(a),(c)和电子衍射图(b),(d)

Fig. 2 TEM images (a),(c) and EDPs (b),(d) irradiated at 200 W (a),(b) and 300 W (c),(d)

非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 试样和激光处理后的试样的穆斯堡尔谱如图3(a)~(d)所示。由图可见,原始非晶试样的总谱(a)是非晶态展宽六指峰谱型,经过激光处理后试样的谱中(b),(c),(d)出现了明显的锐峰,与晶化相的析出相对应,由穆斯堡尔谱相对应的拟合亚谱确定。

图3中总谱由6套亚谱拟合,B为实验数据线,C为拟合谱线,D,E,F,G,H,I为亚谱线。经计算机拟合得到了各试样的穆斯堡尔谱超精细参量和相组成如表1和表2所示。表1是原始态试样的穆斯堡尔谱拟合结果,表2为激光功率为200 W试样的谱拟合结果。二者亚谱参量明显不同,激光处理后

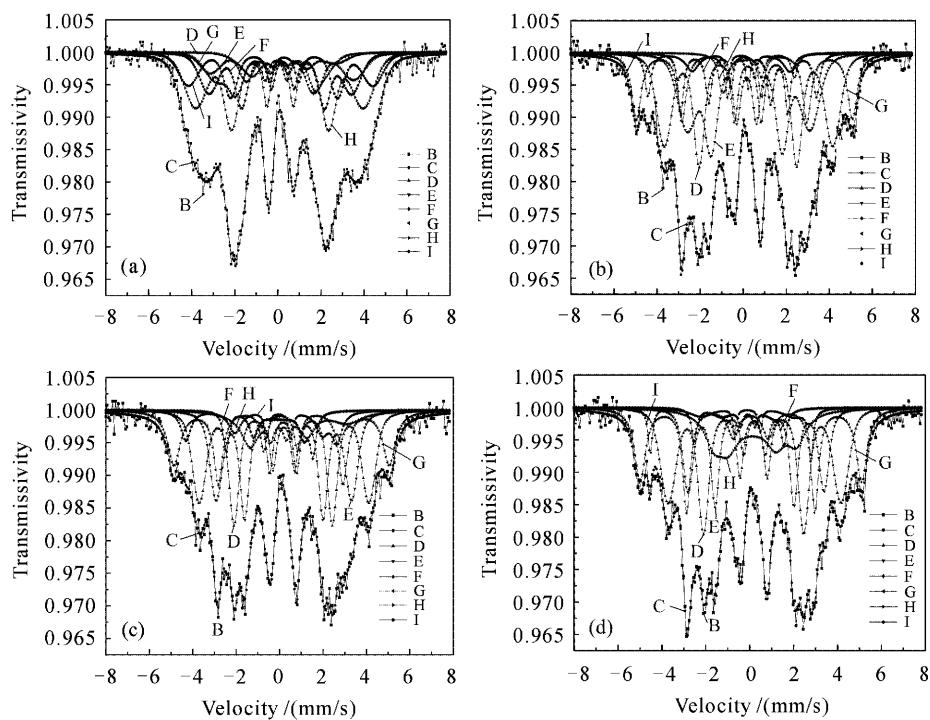


图3 不同激光功率条件下处理样品的穆斯堡尔图

Fig. 3 Mössbauer spectra of samples treated by different laser power. (a) untreated, (b) 200 W, (c) 250 W, (d) 300 W

表1 原始态试样的穆斯堡尔谱拟合结果

Table 1 Fitting results of Mössbauer spectrum of the as-quenched sample

Mössbauer spectrum	$IS$ / (mm/s)	$QS$ / (mm/s)	$Hhf$ / (MA/m)	Line area / %	Phase structure
1(D)	0.230	-0.145	21	18.9	Amorphous phase
2(E)	0.081	-0.026	20	35.9	Amorphous phase
3(F)	0.145	0.504	15	13.2	Amorphous phase
4(G)	0.204	-0.050	16	19.1	Amorphous phase
5(H)	-0.257	-0.641	13	10.4	Amorphous phase
6(I)	0.452	0.721	9	3.5	Amorphous phase

表2 激光功率为200 W时试样的穆斯堡尔谱拟合结果

Table 2 Fitting results of Mössbauer spectrum of the sample irradiated by laser under power 200 W

Mössbauer spectrum	$IS$ / (mm/s)	$QS$ / (mm/s)	$Hhf$ / (MA/m)	Line area / %	Phase structure
1(D)	0.233	0.028	19	42.1	Amorphous phase
2(E)	0.208	0.090	14	41.3	Amorphous phase
3(F)	-0.286	-0.251	12	3.9	$\alpha$ Fe(Si)
4(G)	0.059	0.001	25	7.6	$\alpha$ Fe(Si)
5(H)	0.340	0.840	8	1.9	$\alpha$ Fe(Si)
6(I)	-0.301	-0.414	19	3.2	$\alpha$ Fe(Si)

的亚谱中有4个亚谱为晶态谱,晶态谱与非晶态谱明显的不同是,晶态谱的半峰宽(HWH)很小,而非晶态谱的半峰宽(HWH)较大。根据超精细参量结果分析( $IS$ 是化学位移; $QS$ 是四级距分裂; $Hhf$ 是内磁场),纳米 $\alpha$ -Fe(Si)具有4个超精细结构, $\alpha$ -Fe(Si)晶相的微观结构因Fe原子周围近邻原子配位

数量不同而区分为四个纳米晶相超精细结构<sup>[2]</sup>,但宏观上代表的是 $\alpha$ -Fe(Si)的固溶体一个相,其体积分数约占16.6%,这与较低激光辐照晶化的结果不同<sup>[1,3]</sup>。另外几个试样结果类似,只是纳米相占的比例不同。图4是纳米相相对晶化量(体积分数)与激光功率变化的关系,由结果可知,在扫描速度一定的条件下,随着激光功率的增加,晶化量随着增加,由150 W的4.2%增大到300 W的22.8%。

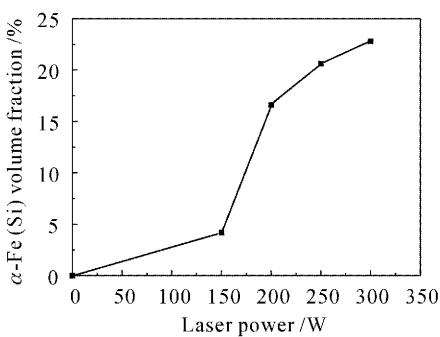


图4 纳米晶化相量与激光功率的关系

Fig. 4 Amount of the nanocrystalline phase vs laser power

### 3.2 分析与讨论

结合XRD, MS, TEM实验结果可知,XRD晶化析出相衍射峰峰位稍大于 $\alpha$ -Fe的衍射峰峰位 $2\theta$  [ $45^\circ(110), 65^\circ(200), 82^\circ(211)$ ]。证明在 $\alpha$ -Fe中一定固溶了其他元素。从元素互溶性考虑,Cu,Nb,B等元素在 $\alpha$ -Fe中的固溶度小,Si是可较多地溶于 $\alpha$ -Fe的元素,由于激光晶化的作用时间较短,优先形成 $\alpha$ -Fe(Si)固溶体。在穆斯堡尔谱解谱分析中(如表2),得到了4种超精细结构的 $\alpha$ -Fe(Si)相,穆斯堡尔谱对Fe原子核外电子结构的变化非常敏感,激光处理后析出的 $\alpha$ -Fe中的Fe原子可能只出现4种配位形式,对应4个亚谱。在 $\alpha$ -Fe中的纳米簇团中,簇团内核的Fe-Fe最近邻配位数最大只能是8,且某些位置可能还被Cu,Nb原子替代。Fe-Fe最近邻配位数可能下降,处于簇团表面的Fe原子,外表面无配位原子,Fe-Fe最近邻配位数将进一步下降,从而出现不同的Fe-Fe配位数对应不同的亚谱。当Fe原子周围化学环境不同时,对应的超精细磁场值( $Hhf$ )也不相同,而且,特定的化学环境对应特定的 $Hhf$ 。如表2所示,4种精细结构的 $\alpha$ -Fe(Si)相的内磁场( $Hhf$ )大小不同,量也不同(所占的谱线面积)。其中 $Hhf$ 为25(MA/m)的 $\alpha$ -Fe(Si)相的相对百分含量较多为7.6%,由于其内磁场大,对材料的磁性改善起主要作用。能否通过控制激光

处理工艺来实现这一精细结构 $\alpha$ -Fe(Si)相的最大化,有待进一步深入研究。

激光作用于非晶合金 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 带上,可使其在很短时间内,高速地、部分地转变为纳米晶体组织。这在形式上和扩散相变相同,但激光晶化具有与固态扩散相变不同的新特性,其晶化相、动力学、结晶学和合金化等方面出现许多新的现象,这些特性和现象用固态下的扩散生核、长大理论难以解释<sup>[6]</sup>。参考流化相变模型<sup>[7]</sup>,对激光作用于非晶合金 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 带的晶化进行初步的分析:激光晶化过程如同流化相变过程(固态非晶-液态非晶-液态多晶-固态多晶),这一过程从激光对样品的单向压应力达到某一临界值起,一直到激光作用停止为止,其时间宽度在激光光波区内。而正是由于流化后势垒的消失,使非晶 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金中Fe,Si等原子获得充分的重排能力,故可在极短的时间内“重排”完毕,形成稳定性很高的 $\alpha$ -Fe(Si)相。

诸多研究工作表明,在非晶样品中存在一定程度的短程有序结构、有序原子集团,这些有序原子集团随机地分布在样品内部,按照经典的晶化形核长大理论,它们是形核的中心。在非晶 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金中,存在着富Cu原子团簇。所以,非晶带表面受激光照射后,非晶样品中有序原子集团出现重排是晶化的起因。而激光作用于样品时,不仅具有温度效应而且对样品产生力学效应,这两种效应对纳米晶的产生都有作用。短程有序结构、有序原子集团为 $\alpha$ -Fe提供了数量众多的形核中心,当 $\alpha$ -Fe晶体相形成时,由于Nb和B难溶于其中,故富集在剩余非晶相中。在 $\alpha$ -Fe晶粒长大时,Si可以不断进入 $\alpha$ -Fe中,形成了 $\alpha$ -Fe(Si)固溶体。而富含Nb和B的非晶相最终阻止晶粒的长大而导致形成纳米级晶粒<sup>[8,9]</sup>,同时激光处理极高的冷却速率( $10^4 \sim 10^5$  °C/s)对形成弥散细小纳米晶亦起作用。力学效应表现为:激光一方面对样品产生单向压力,其大小与激光功率大小相关。这个压力促使非晶带中Fe原子集团对基体产生相对运动,结果非晶“自由体积”运动到样品表面消失,Fe,Si原子集团密度增大容易形成晶体;另外,激光对样品产生的压力促使Fe,Si原子集团取向改变(“切变”沉积),其中原子集团尺寸改变,分布变化或长大而形成 $\alpha$ -Fe(Si)结晶相。

激光辐照材料表面中心的温度和压力与激光功率成正比,受照非晶合金的温度越高,导致的热运动和原子集团重排的机会增大,有助于处于间隙位置的Nb,B原子的迁移,进而为促进Fe原子的富集重

排为形成 $\alpha$ -Fe(Si)晶粒提供了有利条件。所以,在辐照 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金表面的扫描速度一定的条件下,辐照激光功率增大时,纳米化的量相对也增加。

## 4 结 论

在激光散光斑直径为20 mm,辐照速度为20 mm/s和不同激光功率辐照工艺条件下,非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金产生了纳米晶化相。晶化析出相为 $\alpha$ -Fe(Si)固溶体,激光处理后析出的 $\alpha$ -Fe中的Fe原子可能只出现4种配位形式,晶化析出相 $\alpha$ -Fe(Si)具有4种超精细结构。晶化析出相 $\alpha$ -Fe(Si)晶粒的尺寸约为15~20 nm,形成纳米 $\alpha$ -Fe(Si)晶化相和非晶相的双相组织结构。实验发现,随着激光功率的增加,纳米晶化量随着增加,可通过控制激光处理工艺参数,来实现纳米晶化相量的控制。

## 参 考 文 献

- Chen Suiyuan, Liu Changsheng, Fu Guiqin et al.. The study of Mössbauer spectroscopy of microcrystallization of amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  radiated by  $\text{CO}_2$ -laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(10): 2486~2492  
陈岁元, 刘常升, 傅贵勤等. 激光辐照非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 微量晶化的穆斯堡尔谱研究 [J]. 物理学报, 2003, **52**(10): 2486~2492
- M. Sorescu, E. T. Knobbe, D. Barb. Excimer laser processing of amorphous and nanocrystalline  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{22.5-x}\text{B}_x$  ( $x=6$  and 9) [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, **56**(1): 79~87  
3 Chen Suiyuan, Liu Changsheng, Fu Guiqin et al.. Minor crystallization of amorphous alloy  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  by laser irradiation [J]. *Chinese J. Laser*, 2003, **30**(11): 1049~1052  
陈岁元, 刘常升, 傅贵勤等.  $\text{CO}_2$ 激光辐照 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金的微量晶化 [J]. 中国激光, 2003, **30**(11): 1049~1052
- M. Sorescu, E. T. Knobbe. Induced anisotropy and phase transformation in metallic glasses by pulsed-excimer-laser irradiation [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**(5): 3253~3265  
5 M. Sorescu, S. A. Schafer. Formation of magnetic particles by pulsed laser processing of  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$  metallic glass [J]. *Scripta Materialia*, 1997, **36**(11): 1255~1260  
6 Ji Song, Yang Guobin, Wang Run. The structure and magnetism of nanocrystalline soft magnetic  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{3.0}$  alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1996, **32**(1): 69~73  
纪松, 杨国斌, 王润.  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{3.0}$ 纳米超磁合金的结构与磁性 [J]. 金属学报, 1996, **32**(1): 69~73
- K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang et al.. The microstructure evolution of a  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  nanocrystalline soft magnetic material [J]. *Acta Metal. Mater.*, 1992, **40**(9): 2137~2147  
8 Liu Zuoquan, Zhang Yuandi, Lü Yusong et al.. Shock-wave nanocrystallization of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy and its characteristics [J]. *Chinese J. High Pressure Physics*, 2000, **14**(4): 257~263  
刘佐权, 张远第, 吕毓松. 非晶合金 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的激光晶化及其特性 [J]. 高压物理学报, 2000, **14**(4): 257~263
- Zhou Xiaofeng, Tao Shufen, Liu Zuoquan et al.. The comparative study for both crystallization velocity and crystallization extent in the  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy treated by the shock wave technique and annealing [J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(2): 322~325  
周效锋, 陶淑芬, 刘佐权等.  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金的激光纳米晶化速率和晶化度的对比研究 [J]. 物理学报, 2002, **51**(2): 322~325