

# Fe-Zr-B 合金纳米晶结构的 Mössbauer 谱

凌 刚<sup>①</sup> 邬秋林 胡小军 季 雨 杨国斌 王 润  
(机械工程学院) (首钢冶金研究院) (北京大学)

**摘 要** 用 Mössbauer 谱研究了 Fe<sub>85</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>6</sub> 合金的纳米晶结构。结果表明,纳米晶化相是几乎不固溶其他元素的纯 α-Fe 相;在晶化过程中 Zr,B 原子逐渐富集;剩余非晶相由富 Fe 区和富 Zr,B 区组成。

**关键词** 合金晶体结构;非晶晶化;纳米晶合金;Mössbauer 谱

**中图分类号** TB113.12

## Structure Characteristics of Nanocrystalline Fe-Zr-B Alloys by Mössbauer Spectroscopy

Ling Gang<sup>1)</sup> Wu Qiulin<sup>2)</sup> Hu Xiaojun<sup>2)</sup> Ji Yu<sup>2)</sup> Yang Guobin<sup>3)</sup> Wang Run<sup>3)</sup>

(1 College of Machinery Engineering, CAU 2 Shougang Metallurgical Research Institute  
3 University of Science and Technology Beijing)

**Abstract** The structure of the nanocrystalline Fe<sub>85</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>6</sub> alloys is analyzed by means of Mössbauer spectroscopy. The results show that nanocrystalline bcc phase with mostly no solution of other elements is a pure α-Fe phase. The crystallization results in an increase of the concentration of Zr,B in the remaining amorphous phase with Zr-rich and Fe-rich regions.

**Key words** crystal structure of alloy; amorphous crystallization; nanocrystalline alloy; Mössbauer spectroscopy

自 Gleiter 在 80 年代初首先提出纳米晶概念<sup>[1]</sup>后,对纳米晶体材料的研究日益受到重视。到目前为止,XRD<sup>[2]</sup>,TEM<sup>[3]</sup>,HREM<sup>[4]</sup>,正电子湮灭<sup>[5]</sup>,EXAFS<sup>[6]</sup>和 Mössbauer 谱<sup>[7]</sup>作为研究纳米晶结构的重要手段获得较为广泛的应用,其中 Mössbauer 谱被用来在铁基非晶合金结构研究方面做了不少工作<sup>[8,9]</sup>,但是在 Fe-Zr-B 纳米晶材料结构研究中的应用尚未见报道。笔者采用 Mössbauer 谱研究 Fe-Zr-B 非晶合金在晶化退火过程中形成的纳米晶结构。

收稿日期:1995-09-01

①凌 刚,北京清华东路 17 号中国农业大学(东校区)61 信箱,100083

## 1 实验方法

用单辊真空法制备截面积为 3.00 mm×0.02 mm 的 Fe<sub>85</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>6</sub>(原子百分数)合金非晶带,经 XRD 分析确定全部为非晶态;然后在管式炉中进行 1 h 等温晶化退火处理,退火温度 T<sub>a</sub>=573,673,723,743,773 和 823 K,炉温偏差≤1 K。在用 FH-198 计算机控制的 Mössbauer 谱仪上测量室温 Mössbauer 谱,用<sup>57</sup>Co 作放射源,同时用日本理学 D/Max-RB 衍射仪分析合金纳米晶结构和测量晶化相晶粒尺寸。

## 2 实验结果及讨论

XRD 分析表明,在 T<sub>a</sub><723 K 时,Fe<sub>85</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>6</sub> 非晶合金没有晶化;T<sub>a</sub>=723~823 K 时退火析出均匀 bcc Fe 相,形成由 bcc Fe 相和剩余非晶相组成的纳米晶结构,相应的平均晶粒尺寸  $\bar{D}$  如表 1 所示。随着 T<sub>a</sub> 的升高, $\bar{D}$  略有增加。

表 1 Fe<sub>85</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>6</sub> 纳米合金平均晶粒尺寸  $\bar{D}$  与退火温度 T<sub>a</sub> 的关系

T <sub>a</sub> /K	723	743	773	823
$\bar{D}$ /nm	12.4	13.9	14.5	15.0

图 1 是 Fe<sub>85</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>6</sub> 合金的室温 Mössbauer 谱,拟合结果如表 2,其中 A<sub>A</sub> 和 A<sub>C</sub> 分别为非晶相和晶化相中 Fe 的原子百分数。出现晶化相亚谱的退火温度与 XRD 实验结果是一致的。值得注意的是晶化相超精细场的 H<sub>hf</sub> 值在不同的退火温度下几乎不变,并且与纯 α-Fe 的相等,为 26.26 MA<sub>m</sub><sup>-1</sup>,而且在 EXAFS 实验中也证实 Zr 元素仅存在于非晶相中,并没有置换 bcc Fe 相中的 Fe 原子<sup>[10]</sup>;点阵常数测量结果也显示 bcc Fe 点阵常数与纯 α-Fe 的 0.286 6 nm 相等<sup>[11]</sup>;因此可以认为晶化退火后形成的纳米 bcc Fe 相是几乎没有固溶其他元素的纯 α-Fe 相。

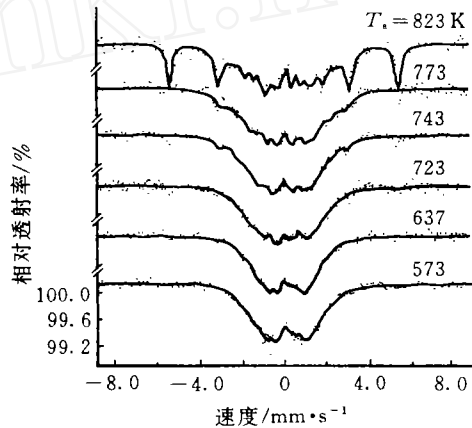
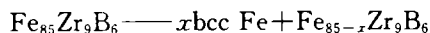


图 1 Fe<sub>85</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>6</sub> 非晶合金经 1 h 退火处理后的室温 Mössbauer 谱

表 2 Fe<sub>85</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>6</sub> 合金的 Mössbauer 谱拟合结果

T <sub>a</sub> /K	非晶相 Mössbauer 谱参数				晶化相 Mössbauer 谱参数			
	$\delta$ /mm·s <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ /m·s <sup>-1</sup>	H <sub>hf</sub> /MA <sub>m</sub> <sup>-1</sup>	A <sub>A</sub>	$\delta$ /mm·s <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ /m·s <sup>-1</sup>	H <sub>hf</sub> /MA <sub>m</sub> <sup>-1</sup>	A <sub>C</sub>
573	0.149	0.001	7.03	100.0				
673	0.099	0.006	7.31	100.0				
723	0.068	0.030	7.52	95.2	0.020	0.035	26.35	4.8
743	0.045	0.008	7.69	92.9	-0.004	0.020	26.17	7.1
773	0.255	0.144	8.36	89.7	0.079	-0.418	26.33	10.3
823	0.537	0.204	9.90	72.0	0.057	0.016	26.36	28.0

根据上面的分析,  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_9\text{B}_6$  非晶合金的晶化过程可以表示为



则有

$$\frac{x}{85-x} = \frac{A_c}{100-A_c}$$

整理得  $x = 0.85A_c$ , 由此可得到剩余非晶相的成分, 如表 3 所示。十分明显, 在剩余非晶相中 Zr 和 B 元素有明显的富集, 在  $T_s = 823 \text{ K}$  时, Zr 和 B 含量已达到 11.8% 和 7.9%, 比原始非晶合金分别增加 2.8% 和 1.9%。可以预计, 继续提高退火温度, 剩余非晶相的 Zr 和 B 含量会进一步提高。Zr 和 B 原子的富集在 EXAFS 实验中也得到了证实<sup>[10]</sup>。

表 3 剩余非晶相的成分(原子百分数)

$T_s/\text{K}$	归一化前	归一化后
723	$\text{Fe}_{80}\text{Zr}_9\text{B}_6$	$\text{Fe}_{84.4}\text{Zr}_{9.4}\text{B}_{6.2}$
743	$\text{Fe}_{79}\text{Zr}_9\text{B}_6$	$\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{9.6}\text{B}_{6.4}$
773	$\text{Fe}_{76.2}\text{Zr}_9\text{B}_6$	$\text{Fe}_{83.5}\text{Zr}_{9.9}\text{B}_{6.6}$
823	$\text{Fe}_{61.2}\text{Zr}_9\text{B}_6$	$\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{11.8}\text{B}_{7.9}$

由表 2 可知, 随着退火温度的升高, 纳米 bcc Fe 相不断析出, 剩余非晶相的超精细场  $H_{\text{hf}}$  不仅没有降低而且有明显的增加。可以推测, 在晶化过程中, 剩余非晶相中 Zr 和 B 的含量明显增加, 但不是均匀分布而是有着强烈的偏聚形成富 Zr 和 B 区, 相应的 Fe 原子也发生偏聚形成富 Fe 区, 结果使得 Fe-Fe 原子对配位数上升, 超精细场增加。随后的 TEM 研究证明上述推测是正确的, 在电子衍射谱中有明显的 Fe 非晶衍射环和 Zr 非晶衍射环<sup>[3]</sup>。在富 Zr 和 B 区由于 Zr 和 B 之间的强相互作用, 在纳米 bcc Fe 相周围建立了高的势垒, 阻止了 bcc Fe 相的长大, 使得 bcc Fe 相尺寸稳定在 12~15 nm 之间。

### 3 结 论

$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_9\text{B}_6$  非晶合金在 723~823 K 范围内等温退火形成由尺寸为 12~15 nm 的 bcc Fe 相和剩余非晶相组成的纳米晶结构。bcc Fe 相为几乎不固溶其他元素的纯  $\alpha$ -Fe 相。在晶化过程中, Zr 和 B 原子逐渐富集。剩余非晶相由富 Fe 区和富 Zr, B 区组成, 而富 Zr, B 区对形成稳定的纳米晶结构起着重要作用。

本研究中非晶带的制备得到包头钢铁公司稀土研究院阮航、朱端生工程师的大力协助, 在此致谢。

### 参 考 文 献

- 1 Gleiter H. On the structure of grain boundaries in metals. *Mater Sci Eng*, 1982, 52(2): 91~131
- 2 Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J Appl Phys*, 1988, 64(10): 6044~6046
- 3 凌刚, 季雨, 胡小军, 等.  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_9\text{B}_6$  和  $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_6\text{Cu}_1$  非晶合金形成纳米晶的机制. *金属学报*, 1995, 31(8): B353~359

- 4 Makino A, Yamamoto Y. Microstructure of nanocrystalline bcc Fe-M-B ( $M \equiv \text{Nb, Hf}$ ) soft magnetic alloys. *Mater Sci Eng*, 1994, A179/A180(5): 495~500
- 5 Schaefer H E, Wurschum R, Birringer R, et al. Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by Positron Life Spectroscopy. *Phys Rev B*, 1988, 38(11): 9 545~9 554
- 6 Haubold T, Birringer R, Lengeler B, et al. EXAFS studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure with randomly arranged atoms. *Phys Lett A*, 1989, 135(3): 461~466
- 7 Fujinami M, Hashiguchi Y, Yamamoto T. Crystalline transformations in amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$  alloy. *Jpn J Appl Phys*, 1990, 29(3): L447~L480
- 8 Schurer P J, Morrish A H. Mössbauer study of amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_{10}$ . *Phys Rev B*, 1979, 20(11): 4 660~4 664
- 9 Nayarajan T, Asari U C, Srinivasan S, et al. Crystallization of some iron-based metallic glasses. *Mater Sci Eng*. 1988, 97(1): 355~359
- 10 Hu Xiaojun, Wu Qiulin, Ji Yu, et al. EXAFS study of the local structure of nanocrystalline FeZrB(Cu) soft magnetic alloys. *Acta Phys Sinica (Overseas Edition)*, 1996, 5(1): 10~14
- 11 凌刚. FeZrB(Cu)系合金纳米晶的形成与结构研究:[学位论文]. 北京科技大学, 1994. 66~67