

# 压力对非晶 $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 晶化相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo},\text{Si})$ 晶粒尺寸的影响\*

姚斌<sup>1,2)</sup> 华中<sup>1)</sup> 闵春宗<sup>1)</sup> 王爱民<sup>2)</sup>

刘浩哲<sup>2)</sup> 丁炳哲<sup>2)</sup> 胡壮麒<sup>2)</sup>

1) 四平师范学院, 四平136000

2) 中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳110015

**摘要** 在压力为3—6 GPa和温度为723—933 K范围内, 对非晶 $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金等温晶化形成的纳米 $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo},\text{Si})$ 晶粒尺寸随温度和压力的变化进行了研究. 发现其晶粒尺寸随压力变化主要取决于压力对成核速率的影响, 其根本原因是压力对熔点的作用; 而压力亦影响生长速率, 但对最小晶粒尺寸的形成温度和临界压力的影响可以忽略.

**关键词** 静高压, 晶化, 纳米晶, Fe-Mo-Si-B, 非晶合金

近年来, 由于纳米合金优异的物理和化学性能, 人们对其制备和性能进行了广泛的研究, 晶粒尺寸控制的研究成为纳米晶材料研究中非常重要的内容<sup>(1-3)</sup>. 人们对压力对非晶晶化的过程和结果的影响进行了许多研究<sup>(4-6)</sup>, 但是对压力影响晶粒尺寸的研究却很少. 一般认为, 在晶化过程中压力可以增加形核速率、减小生长速率<sup>(7)</sup>. 根据这一观点, 在一定温度下, 结晶相的晶粒尺寸将随压力增加而减小. 然而, 本实验在对非晶 $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (以下简称FMSB)等温晶化过程的研究中发现, 在确定的温度下, 压力对晶粒尺寸的影响存在一临界压力, 在这一压力下, 结晶相晶粒尺寸最小, 本文对其物理机制进行了研究.

## 1 实验方法

将非晶 FMSB 合金放在氮化硼保护器中, 用石墨坩埚作为加热源, 将样品加压至预定压力, 保压加热至预定温度, 然后保温保压 30 min. 利用 D/MAX-rA X 射线衍射仪(XRD)和 Philips EM 420 透射电子显微镜(TEM), 对晶化样品进行相分析和晶粒尺寸的测量. 成分分析由 TEM 中的能散 X 射线分析仪(EDAX)完成.

## 2 实验结果及讨论

将非晶 FMSB 合金在 723—933 K, 3—6 GPa 等温等压退火 30 min. 图 1 为在 4 GPa 下,

\* 国家自然科学基金及吉林省教委资助项目

收到初稿日期: 1995-11-22, 收到修改稿日期: 1996-03-20

本文通讯联系人: 姚斌, 副教授, 四平(136000)四平师范学院物理系

经 723—933 K 等温等压退火的 FMSB 合金的 XRD 图. 对图 1 实验结果的分析表明: 低于 873 K, 非晶 FMSB 晶化为  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 和  $Fe_3B$  相; 在 873 K, 为  $\alpha$ -Fe(Mo,Si),  $Fe_3B$ ,  $Fe_2B$ ; 高于 873 K 为  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 和  $Fe_2B$  相. 利用 Scherrer 方程和 X 射线衍射的半高宽可计算出在各晶化温度下  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 的晶粒尺寸(图 2 中的  $d$  值), 且与 TEM 的结果一致, 但与常压下的实验结果(图 2 中的  $\bar{d}$  值)比较, 可看出形成最小  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 晶粒尺寸的温度随压力的增加而升高.

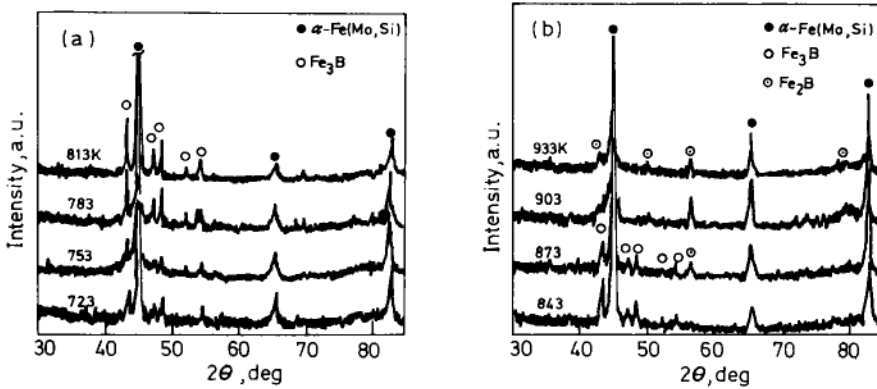


图 1 非晶 FMSB 在 4 GPa 经不同温度退火 30 min 后的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of amorphous FMSB alloys annealed at different temperatures for 30 min under 4 GPa

(a) 723, 753, 783, 813 K (b) 843, 873, 903, 933 K

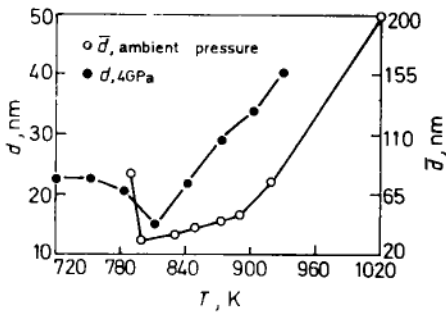


图 2  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 在常压退火 1 h 和 4 GPa 退火 0.5 h 后平均晶粒尺寸随温度的变化

Fig.2 Change of mean grain size of  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) with temperature under different pressures

为了研究压力影响  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 晶粒尺寸的机制, 将非晶 FMSB 在 813—933 K, 3—6 GPa 范围退火 30 min. 图 3 为在 3—6 GPa, 经 813 K 退火的 FMSB 的 XRD 图. 图 3 表明, 低于 5 GPa, 晶化相为  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 和  $Fe_3B$ ; 高于 5 GPa, 为  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 和  $Fe_2B$ .  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 晶粒尺寸随压力的变化见图 4. 可见, 退火温度 813 K 时存在一临界压力  $p_c$ , 使  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 晶粒尺寸随压力变化的趋势发生改变; 但当退火温度  $\geq 903$  K 时, 在本实验的压力范围内未观察到临界压力.

非晶 FMSB 为初晶晶化, 且  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 中 Fe, Mo, Si 相对比例与非晶 FMSB 中的相近, 故  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 的成核( $I$ )和生长速率( $u$ )可表达为<sup>(8)</sup>

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\lambda \Delta S_m^f}{R\tau^2(1-\tau)^3}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E^f}{RT}\right) \quad (1)$$

的相近, 故  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 的成核( $I$ )和生长速率( $u$ )可表达为<sup>(8)</sup>

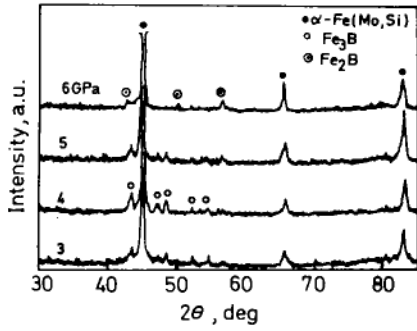


图 3 非晶 FMSB 在不同压力下经 813 K 退火 30 min 后的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of amorphous FMSB alloys annealed at 813 K for 30 min under different pressures

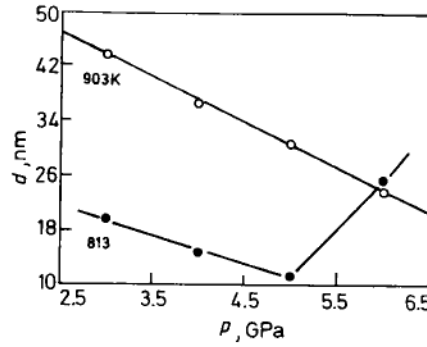


图 4 在 813 和 903 K 下  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo,Si})$  平均晶粒尺寸随压力的变化

Fig.4 Changes of mean grains size of  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo,Si})$  with pressure at 813 and 903 K

$$u = u_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\tau(1-\tau)^{-1} \Delta S_m^f}{R}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta E^{II}}{RT}\right) \quad (2)$$

其中  $\Delta S_m^f$  为熔化熵;  $\tau = 1 - T / T_m$ , 为相对过冷度,  $T_m$  为熔点;  $R$  为气体常数;  $\Delta E^I$  和  $\Delta E^{II}$  为成核和扩散激活能;  $u_0$ ,  $I_0$  和  $\lambda$  为常数. 假设  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo,Si})$  为球形生长, 其平均晶粒尺寸可写作<sup>(9)</sup>

$$d \approx \sqrt[4]{\frac{u}{I}} \quad (3)$$

考虑到退火温度都远离熔点, 生长速率可近似为  $u = u_0 \exp(-\Delta E^{II} / RT)$ , 假设  $\Delta E^I \approx \Delta E^{II(10)}$ , 则式(3)成为

$$d \approx \sqrt[4]{\frac{u_0}{I_0}} \exp\left(\frac{\lambda \Delta S_m^f}{4R\tau^2(1-\tau)^3}\right) \quad (4)$$

在确定的压力下,  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo,Si})$  晶粒尺寸随温度的变化为

$$\left(\frac{\partial \ln d}{\partial T}\right)_p = \frac{\lambda \Delta S_m^f}{4RT} - \frac{2-5\tau}{\tau^3(1-\tau)^3} \quad (5)$$

可以证明, 在确定的压力下,  $\ln d$  对温度的二次导数恒正. 所以式(5)表明: 当  $\tau = 0.4$  (即  $T = 0.6T_m$ ) 时,  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo,Si})$  的晶粒尺寸最小;  $\tau > 0.4$ , 其晶粒尺寸随温度的增加而减小,  $\tau < 0.4$ , 其晶粒尺寸则随温度的增加而增大. 获得最小晶粒尺寸的退火温度随熔点的升高而增加. 由此可知, 对于具有正熔化体积的合金, 这一温度随压力的增加而增加. 利用本实验的结果和式(5)可估算出 FMSB 的熔点随压力的变化为  $7.2 \text{ K / GPa}$ .

许多实验证明在高压范围  $\Delta S_m^f$  随压力的变化很小, 可以忽略<sup>(11)</sup>, 故在确定的晶化温度下,  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 平均晶粒尺寸随压力的变化为

$$\left(\frac{\partial \ln d}{\partial p}\right)_\tau = \frac{\frac{dT_m}{dp} \lambda \Delta S_m^f}{4RT} \frac{-2 + 5\tau}{\tau^2(1-\tau)^3} \quad (6)$$

式(6)表明: 在确定的温度下,  $\tau < 0.4$ , 晶粒尺寸随压力的增加而减小;  $\tau > 0.4$ , 随压力的增加而增大. 在等温晶化过程中, 存在一临界压力  $p_c$ , 使晶粒尺寸达到最小.

假设 FMSB 的熔点随压力成线性变化

$$T_m = T_m^0 + bp \quad (7)$$

利用式(6),  $p_c$  可写成

$$p_c = \frac{1}{b} \left( \frac{5}{3} T - T_m^0 \right) \quad (8)$$

其中,  $T_m^0$  为常压下  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 的熔点,  $b$  为熔点随压力的增长率. 对于非晶 FMSB, 本实验测得:  $b \approx 7.2 \text{ K/GPa}$ ,  $T_m^0 \approx 1330 \text{ K}$ . 利用式(8), 可估算出晶化温度为 813 K 时,  $p_c \approx 3.5 \text{ GPa}$ ; 903 K 时,  $p_c \approx 24 \text{ GPa}$ , 与本实验的结果一致.

由以上分析可得出: 在非晶 FMSB 等温晶化过程中, 形成最小晶粒尺寸  $\alpha$ -Fe(Mo, Si) 的温度随压力的增加而升高; 在确定温度下存在一临界压力, 使晶粒尺寸最小, 之后随压力增加晶粒尺寸增大; 压力对  $\alpha$ -Fe(Mo,Si) 晶粒尺寸的作用主要来自压力对成核速率的影响, 而根源是其对熔点的影响; 压力对生长速率的作用可使晶粒尺寸减小, 但对最小晶粒尺寸的形成温度和临界压力的影响似可忽略.

### 参 考 文 献

- 1 Yoshizawa Y, Yamanchi K, Oguma S. *EP* 0271657, 1987; A2
- 2 Makino A, Susuki K. *Mater Sci Eng*, 1994; A179 / A180: 127
- 3 Lu K, Wang J T, Wei W D. *J Appl Phys*, 1991; 69: 522
- 4 Iwasaki H, Masumoto T. *J Mater Sci*, 1978; 13: 2171
- 5 Wang W K, Iwasaki H, Fwkamachi K. *J Mater Sci*, 1980; 15: 2701
- 6 Wang W K, Iwasaki H. *J Mater Sci*, 1983; 18: 3765
- 7 Uhlmann D R, Hays J F, Turnbull D. *Phys Chem Glasses*, 1966; 7: 159
- 8 Onorato P I K, Uhlmann D R. *J Non-Cryst Solids*, 1976; 22: 367
- 9 姚 斌. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1995
- 10 Brazhkin V V, Larchev V I, Popova S V. *Phys Scr*, 1989; 39: 361
- 11 Mirwald P W. *Proc 7th AIRAPI Int Conf*, Vol. I, London: Plenum, 1979: 361

## EFFECT OF PRESSURE ON GRAIN SIZE OF CRYSTALLIZED PHASE $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo},\text{Si})$ IN AMORPHOUS ( $\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$ ) $_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ALLOYS

YAO Bin<sup>1,2)</sup>, HUA Zhong<sup>1)</sup>, MIN Chunzong<sup>1)</sup>, WANG Aimin<sup>2)</sup>, LIU Haozhe<sup>1)</sup>, DING Bingzhe<sup>2)</sup>, HU Zhuangqi<sup>2)</sup>

1) Siping Normal College, Siping 136000

2) State Key Laboratory of RSA, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

(Manuscript received 1995-11-22, in revised form 1996-03-20)

**ABSTRACT** Effects of pressure and temperature on grain size of nanocrystalline  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo},\text{Si})$  produced by annealing amorphous ( $\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$ ) $_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  alloys in temperature range from 723 to 933 K under pressures range of 3 to 6 GPa were studied. It is found that the effect of pressure on  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo},\text{Si})$  grain size results mainly from nucleation rate, and its basic cause is the effect on melting point. Yet the effect of pressure, decreasing growth rate, on the formation temperature and critical pressure of smallest grain size of  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo},\text{Si})$  can be negligible.

**KEY WORDS** high pressure, crystallization, nanocrystal, Fe-Mo-Si-B, amorphous alloy

*Correspondent:* YAO Bin, associate professor, Physics Department, Siping Normal College, Siping 136000