

Fe基非晶及纳米晶在硫酸中的腐蚀研究

李翔, 王宇鑫, 严彪

(同济大学上海市金属功能材料开发应用重点实验室, 上海 200092)

摘要: 利用电化学极化曲线的方法和电化学阻抗技术, 研究非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液里的电化学腐蚀行为; 利用 X 射线衍射仪和示差扫描量热计(DSC), 研究该非晶薄带的非晶特性及晶化过程; 用扫描电镜观察极化测试后的试样形貌; 还研究不同的热处理温度对材料的结构及在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液里耐腐蚀性能的影响. 结果表明, 纳米晶比非晶合金的耐腐蚀性能要好; 随着热处理温度的升高, 非晶的耐腐蚀性能得到提高, 而纳米晶则降低.

关键词: 非晶; 纳米晶; 耐腐蚀性能; 扩散通道

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

Electrochemical Corrosion Behavior of Amorphous and Nanocrystalline Fe-based Alloys in H_2SO_4 Solution

LI Xiang, WANG Yuwin, YAN Biao

(Shanghai Key Laboratory of Metal Functional Material, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A comparative study of the electrochemical corrosion behavior of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous and nanocrystallized alloys was performed with linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions. The amorphous ribbons and their crystallization processes were identified by differential scanning calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The photographs of the samples after potentiodynamic polarization were observed by scanning electron microscope (SEM). The influence of heat treatment on the alloy structure and corrosion resistance in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions was investigated. The results show that nanocrystalline alloys have a higher corrosion resistance than amorphous alloys, and the corrosion resistance of amorphous alloys increases as thermal treatment temperature rises with nanocrystallized decreasing.

Key words: amorphous; nanocrystalline; corrosion resistance; diffusion path

非晶态合金是一种有别于晶态合金的完全各向同性的材料. 非晶态金属具有晶态金属难以达到的高强度、高硬度、高延展性、优异软磁性能、高耐蚀性, 以及优异的电性能、抗辐照能力和较好的催化及储氢能力. 但自从 Yoshizawa 等在非晶态合金的基础上首先发现并命名为 Finemet 的铁基纳米晶合金^[1]以来, 纳米晶以其优异的软磁性能引起国内外材料科学家的广泛关注. 自 20 世纪 80 年代初德国科学家 Gleiter H 提出纳米晶体材料的概念并首次获得人工制备纳米晶体以来, 世界各国科学家竞相开展对这种新材料的研究工作. 纳米晶由于晶粒异常细小, 大量的原子处于晶界上, 并存在高体积分数的三叉晶界, 从而表现出一系列普通多晶体材料及非晶材料所不具备的优异性能, 从而为提高材料的综合性能、发展新一代高性能材料创造了条件, 也因此成为近年来材料科学研究领域的热点之一^[2-5].

由于纳米材料的粒径小, 吸附能力强, 表面活性高, 按照传统的腐蚀理论, 晶界是腐蚀的活性区因而非常容易被腐蚀. 这严重影响着材料的使用寿命从而制约着纳米材料的应用. 因此, 纳米晶体材料的耐腐蚀性能是很值得研究的. 近年来, 对纳米材料腐蚀特性的研究引起了人们的重视. 系统性地研究纳米材料腐蚀行为及其机理, 可为纳米材料的安全使用以及提高使用寿命奠定理论基础. 迄今为止, 国内外这方面的研究还较少, 所得结果也存在一些争议^[6-12]. 因此, 研究纳米材料的腐蚀性能以及对材料腐蚀性能的影响因素等, 对纳米材料理论

收稿日期: 2009-04-09

基金项目: 上海市科研计划资助项目(0752nm004)

作者简介: 李翔(1981—), 男, 博士生, 主要研究方向为非晶及纳米晶材料的耐腐蚀性能. E-mail: lx8162001@yahoo.com.cn

严彪(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为非晶及纳米晶材料的磁性能及耐腐蚀性能.

E-mail: yanbiao@vip.sina.com

的建立与完善以及纳米材料的实用化等无疑具有重要的意义. 笔者就纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 和非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 合金在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液里的耐腐蚀性能进行了研究.

1 实验

1.1 试样制备

用真空感应炉炼制母合金锭 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. 把母合金锭用单辊快淬法制成 1 cm 宽、 $30 \mu\text{m}$ 厚的非晶带, 再在氮气保护下, 把非晶带在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行纳米晶化退火 1 h , 随炉冷却, 就得到 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$; 再用同样的冶炼方法制得非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$. 为了测量热处理温度对非晶及纳米晶合金耐腐蚀性能的影响, 将非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 在氮气保护下, 分别在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h , 然后随炉冷却.

1.2 实验方法

在室温 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) 下将 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液配好后, 首先, 向 H_2SO_4 溶液中通入高纯氮气 1 h , 以除去溶液中溶解的氧气, 减少氧气对于测量结果的影响. 之后, 将待测样品连接好. 用电化学方法, 对在不同温度热处理后的非晶及纳米晶试样的腐蚀性能进行测试, 腐蚀液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液. 用 CHI600C 电化学工作站和 PARSTAT2273 阻抗谱仪对上述试样的动电位极化曲线和电子阻抗谱分别测试, 使用甘汞电极作为参比电极, 铂电极作为辅助电极, 工作电极为待测试样每次试验都用新鲜的溶液. X 射线衍射 (XRD) 分析在日本理学 D/max-rA 的 X 射线衍射仪上进行, 扫描角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 使用 Cu-K_α 靶. 利用 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC7 型差示扫描量热 (DSC) 仪进行热分析, 升温速率为 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 扫描电镜 (SEM) 测试在 S-2360N 扫描电子显微镜上进行.

2 结果与讨论

2.1 非晶特性的表征

图 1 显示的是非晶态薄带 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金的 DSC 测试结果. 由图可见, 两种合金的完全晶化开始温度 T_x 分别为 808 K ($535 \text{ }^\circ\text{C}$) 和 797 K ($524 \text{ }^\circ\text{C}$). 而前者在 369 K ($96 \text{ }^\circ\text{C}$) 和 477 K ($204 \text{ }^\circ\text{C}$) 处, 各出现一个小的晶化峰; 后者也在 495 K ($222 \text{ }^\circ\text{C}$) 处, 显示一个小的晶化峰.

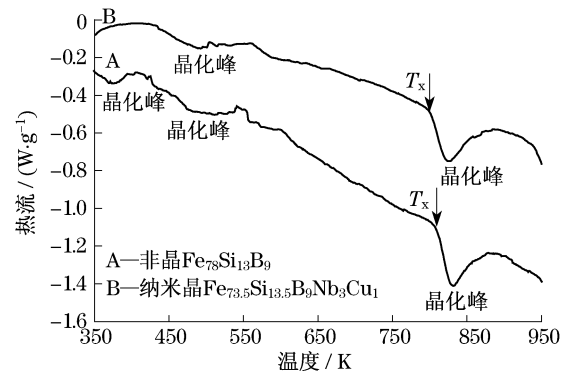


图 1 合金的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the amorphous

2.2 样品结构的 X 射线分析

图 2 是非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 合金经不同热处理温度下退火后的 XRD 图谱. 可以看出, 不经热处理的非晶态样品的 X 射线衍射峰弥散显著, 说明试验样品具有良好的非晶结构. 但经热处理 ($350 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450 \text{ }^\circ\text{C}$), 则其衍射谱线出现了些个晶化峰. 测试结果显示, 在 369 K 和 477 K 各出现一个小的晶化峰 (见图 1), 说明此时非晶样品已部分晶化, 尤其是 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的热处理, 可能形成纳米晶^[13-14].

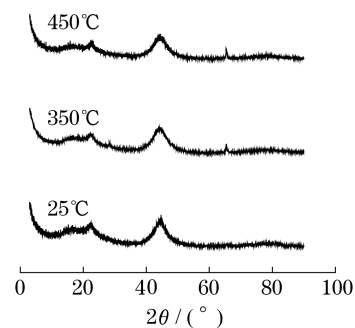


图 2 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 合金在不同热处理温度退火后的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alloy in annealed states

图 3 是纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金经不同热处理温度退火后的 XRD 图谱. 如图, 样品经热处理后, 衍射谱线除出现个别的晶化峰外, 还存在显著的弥散峰. 说明该合金是由非晶相和晶体相组成; 同时发现, 虽然升高温度有向晶化转变的趋势, 但在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 热处理的样品还没有完全晶化. 这与 DSC 所测结果一致.

2.3 电化学腐蚀特性

图 4 是室温条件下, 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶

液里的极化曲线.可以看出,纳米晶的腐蚀电位 E 明显要高于非晶的腐蚀电位,且腐蚀电流密度 i 也明显更低;同时还发现纳米晶的钝化区间比非晶的更长,即纳米晶的钝化性能强于非晶.这足以说明纳米晶的耐腐蚀性能比非晶的要好.这主要是由于在纳米晶的表面钝化膜更容易形成造成的.因为在非晶基体上形成的纳米晶分布着均匀的纳米尺度晶化相,这些晶化相能促进钝化膜的形成,从而阻止腐蚀反应的进行.另一方面,非晶部分晶化后,原子发生结构弛豫,结合能增大,使得合金中原子与溶液中离子的反应速率减慢.

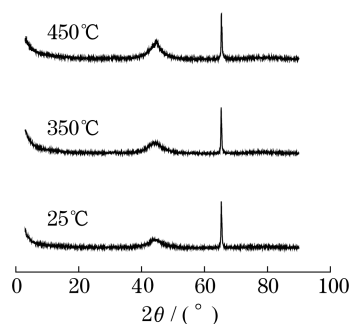


图3 纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金在不同热处理温度退火后的 XRD 图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ alloy in annealed states

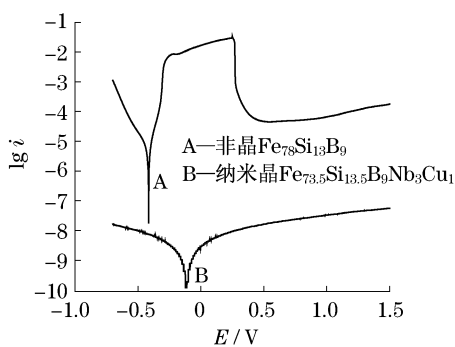


图4 合金在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液里的极化曲线
Fig.4 Polarization curves corresponding to the as-quenched $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ alloys in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions

注:电流密度 i 的单位为 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,后同.

图5和6分别是室温下以及 350°C 和 450°C 退火后, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液里的极化曲线.从图5可以看出,在室温和 350°C 退火下,非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 合金的极化曲线变化不大;当 450°C 退火后,腐蚀电位 E 明显提高,而腐蚀电流密度 i 明显降低.这是由于当 350°C 退火时形成的纳米晶粒还太少,而经 450°C 退火后,有部分纳

米晶粒形成,非晶变成了纳米晶,纳米晶的耐腐蚀性能要强于非晶.

从图6可以看出,随着热处理温度的升高,纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金的腐蚀电位逐渐降低而腐蚀电流密度在增大.说明随着温度的增加,纳米晶的耐腐蚀性能在变弱.这是由于随着温度的升高,导致材料晶粒变大,晶粒粗化改变了合金的扩散机制,从而明显影响合金的腐蚀行为.当晶粒更大时,可作为优先扩散通道的晶界更少.而纳米晶耐腐蚀性能高主要是因为表面形成了钝化膜,当扩散通道变少时,钝化膜就更难形成,所以腐蚀速率变快.

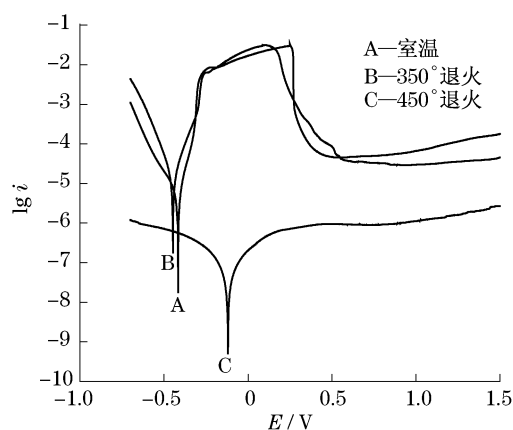


图5 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 合金在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液里的极化曲线

Fig.5 Polarization curves corresponding to $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alloys in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions

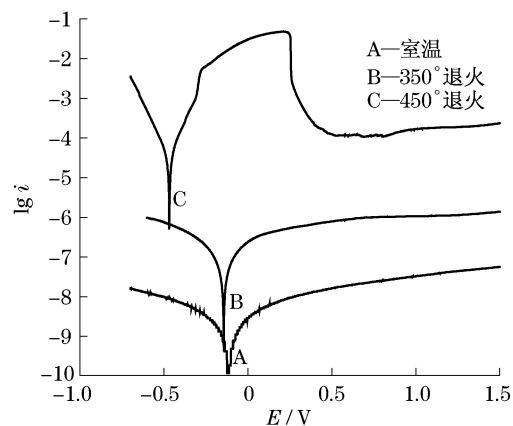


图6 纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液里的极化曲线

Fig.6 Polarization curves corresponding to $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ alloys in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions

2.4 交流阻抗测试

图7a, b 分别是非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}$

$\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金浸入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液里稳定后,在开路电位下所测得的电化学阻抗谱(EIS),横坐标 Z' 代表阻抗的实部,纵坐标 $-Z''$ 为阻抗的虚部.由图可见,两种合金的 EIS 均由单一容抗弧构成,有 1 个时间常数,此时的等效电路如图 8 所示.其中, R_s 为溶液电阻, CPE (constant phase angle element) 为常相位角元件,即非理想的金属/溶液双层电容,由 2 个参数(常相系数 Y_0 和弥散系数 n) 决定, R_t 为电化学反应电荷转移电阻,拟合结果见表 1. 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金的电化学反应电荷转移电阻 R_t 分别为 161.2 和 $3\,421 \Omega \cdot \text{cm}^2$. R_t 是一个与腐蚀速度密切相关的参数, R_t 越大,相应的腐蚀速率就越小.可见,纳米晶的 R_t 比非晶的 R_t 大得多,表明其耐蚀性更好.这与前面的极化曲线测试结果一致.

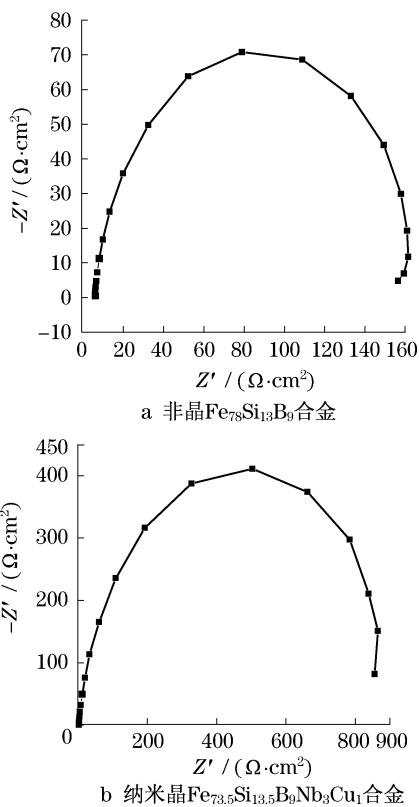


图 7 两种合金在开路电位下的电化学阻抗谱

Fig. 7 EIS of the two alloys at open circuit potential

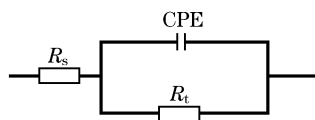


图 8 具有单容抗弧 EIS 的等效电路图

Fig. 8 Equivalent circuit for the EIS with single capacitance loop

表 1 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金在开路电位下的 EIS 拟合结果

Tab. 1 Fitted results for EIS at open circuit potential of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ alloys

合金	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0 / 10^{-5}$	n	$R_t / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$	5.856	5.609 8	0.909 04	161.2
$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	3.513	3.077 1	0.914 15	3 421

注: Y_0 表示常相系数, n 表示弥散系数.

2.5 极化测试后的试样表面形貌

图 9a, b 分别是室温下和经 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中测定极化后的 SEM 照片.可以看出,未经退火处理的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 非晶表面(图 9a)腐蚀产物较多,比较均匀;而经 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后,表面的腐蚀产物减少且不均匀.这是由于非晶的无定形组织及其短程有序使其结构更加均匀,而退火之后非晶里面已经形成了部分耐腐蚀性能好的纳米晶,从而腐蚀产物少了.图 9b 表明,未退火处理的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 纳米晶表面的腐蚀产物较少,说明具有较好的耐腐蚀性;而当退火后则出现了明显的大晶界,使得参与腐蚀反应的活性原子数减少,表面的腐蚀产物也随之减少.这又佐证了前面极化曲线测量的结果.

3 结论

(1) 室温下,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中,纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 的腐蚀电位明显高于非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 的腐蚀电位,且腐蚀电流密度也明显更低.说明纳米晶的耐腐蚀性能比非晶的耐腐蚀性能好.

(2) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中,随着热处理温度的升高,纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 的腐蚀电位逐渐降低而腐蚀电流密度增大.说明随着温度的增加,纳米晶的耐腐蚀性能在变弱,而非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 的耐腐蚀性能随温度的变化规律与纳米晶相反.

(3) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 在开路电位下的电化学阻抗谱均由单一容抗弧构成,包含 1 个时间常数,纳米晶的电化学反应电阻比非晶大得多,即其耐蚀性更好.这与前面的极化曲线测试结果一致.

(4) 扫描电镜表面形貌图观察佐证了电化学测量的结果.

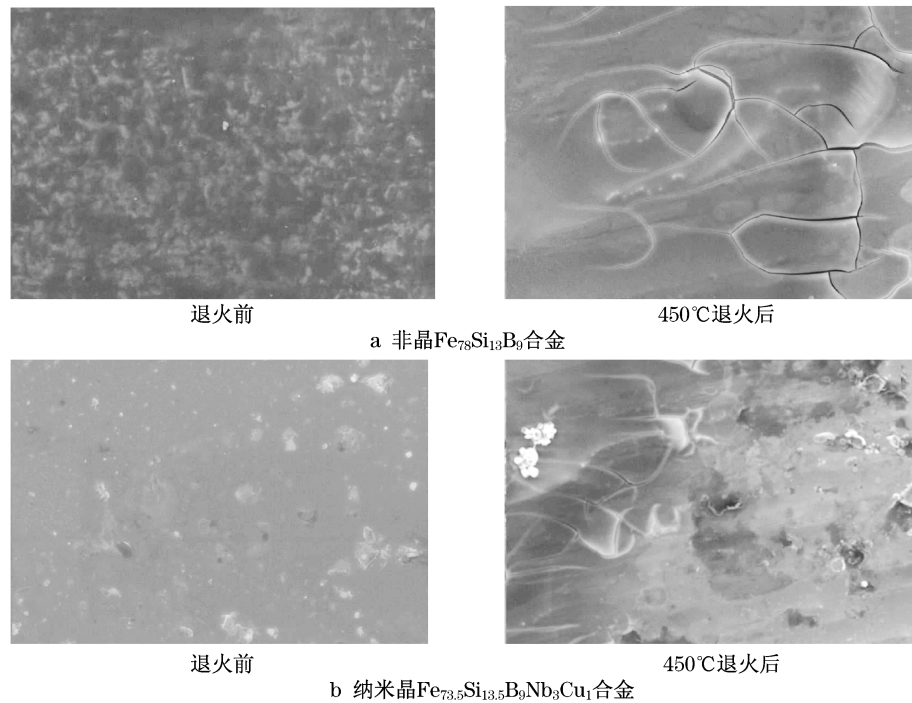


图9 两种合金极化后的SEM形貌

Fig.9 SEM of the two alloys after potentiodynamic polarization

参考文献:

- [1] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure [J]. Journal of Applied Physics, 1988, 64: 6044.
- [2] Vara G, Pierna A R, Jimenez J A, et al. Influence of nickel content on the electrochemical behavior of Finemet type amorphous and nanocrystalline alloys [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 1008.
- [3] Baron A, Szwieczek D, Nawrat G. Corrosion of amorphous and nanocrystalline Fe-based alloys and its influence on their magnetic behavior [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 5690.
- [4] Baranowska J, Franklin S E. Characterization of gas-nitrided austenitic steel with an amorphous/nanocrystalline top layer [J]. Wear, 2008(264): 899.
- [5] Mondal K, Murty B S, Chatterjee U K. Electrochemical behavior of multicomponent amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys in different environments [J]. Corrosion Science, 2006, 48: 2212.
- [6] Szwieczek D, Baron A. Electrochemical corrosion and its influence on magnetic properties of $Fe_{75.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ alloy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 164: 940.
- [7] 陈鹏, 秦凤香, 张海峰, 等. 块状非晶合金 Cu-Zr-Ti-Sn 在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2004, 40(2): 207. CHEN Peng, QIN Fengxiang, ZHANG Haifeng, et al. Corrosion behaviors of bulk amorphous alloy Cu-Zr-Ti-Sn and its crystallized form in 3.5% NaCl solution [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(2): 207.
- [8] 曹中秋, 刘伟华, 薛荣, 等. 晶粒细化对 Cu-40Ni 合金在酸性含 Cl^- 介质中耐蚀性能的影响 [J]. 稀有金属, 2006, 30(6): 735. CAO Zhongqiu, LIU Weihua, XUE Rong, et al. Effect of grain size on corrosion behavior of Cu-40Ni alloys in acidic media containing Cl^- [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(6): 735.
- [9] Pardo A, Otero E, Merino M C, et al. The influence of Cr addition on the corrosion resistance of Fe73.5Si13.5B9Nb3Cu1 metallic glass in marine environments [J]. Corrosion Science, 2002, 44: 1193.
- [10] Souza C A C, May J E, Carlos I A, et al. Influence of the corrosion on the saturation magnetic density of amorphous and nanocrystalline $Fe_{73}Nb_3Si_{15.5}B_{7.5}Cu_1$ and $Fe_{80}Zr_{3.5}Nb_{3.5}B_{12}Cu_1$ alloys [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002(304): 210.
- [11] Cremaschi V, Avram I, Sirkin H, et al. Electrochemical studies of amorphous, nanocrystalline, and crystalline FeSiB-based alloys [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 95.
- [12] Hart E W. On the role of dislocation in bulk diffusion [J]. Acta Met, 1957, 5(5): 597.
- [13] 丁燕红, 王治, 张杰. $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 纳米晶合金的软磁特性 [J]. 天津理工学院学报, 2004, 20(1): 6. DING Yanhong, WANG Zhi, ZHANG Jie. Magnetic properties of $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ and its theoretical model [J]. Journal of Tianjin Institute of Technology, 2004, 20(1): 6.
- [14] 陆伟, 严彪. 铁基纳米晶软磁合金的研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(3): 461. LU Wei, YAN Biao. Research of Fe-based nanocrystalline soft magnetic materials [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2004, 22(3): 461.