

机械合金化制备 Fe-Zr-B 非晶合金及其晶化动力学行为研究

吕俊¹, 陈晓虎¹, 陈晓闽¹, 黄东亚¹, 王翠萍², 刘兴军²

(1. 华侨大学材料科学与工程学院, 福建泉州 362021; 2. 厦门大学材料系, 福建厦门 361005)

摘要: 在高纯氩气保护下使用机械合金化法对原子组成为 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$ ($x=10, 20, 30$) 的混合粉体进行实验, 成功地制取了非晶合金粉。结合 X 射线衍射与 DSC 的分析, 认为: $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$ 和 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{10}\text{B}_{30}$ 体系因 B 原子含量较高, 使得其非晶化效率及热稳定性都要高于 B 原子含量较少的 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{30}\text{B}_{10}$ 体系。计算得出 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$ 和 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{10}\text{B}_{30}$ 两个体系的非晶化活化能数据分别为 $(201.7 \pm 8.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(220.3 \pm 18.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 机械合金化; 非晶合金; 晶化动力学; 热稳定性

中图分类号: TB383, TF123.7*1

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2006)03-0012-04

Preparation of Fe-Zr-B Amorphous Alloy by Mechanical Alloying and Its Crystallization Behavior

LV Jun¹, CHEN Xiao-hu¹, CHEN Xiao-min¹,

HUANG Dong-ya¹, WANG Cui-ping², LIU Xing-jun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021; 2. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The amorphous alloys of $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$ ($x=10, 20, 30, \text{at}\%$) systems were successfully prepared by mechanical alloying under pure argon atmosphere. By X-ray diffraction and differential scanning calorimetry, it was concluded that because of more B atoms the amorphization efficiency and thermo-stability of $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$ and $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{10}\text{B}_{30}$ systems were better than $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{30}\text{B}_{10}$ system. The calculated activation energy of $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$ and $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{10}\text{B}_{30}$ were $(201.7 \pm 8.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(220.3 \pm 18.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively.

Key words: mechanical alloying; amorphous alloy; crystallization kinetics; thermal stability

Fe-B 以及 Fe-Zr-B 非晶合金是两种非常重要

的软磁性材料。对前者的研究比较广泛^[1], 有关后者的研究资料也十分丰富。特别是人们发现: 对 Fe-Zr-B 非晶合金进行退火或电子辐射使之部分晶化, 便得到具有很高饱和磁化强度及较低矫顽力的纳米晶合金材料^[2], 从而在变压器设备、磁记录材料、电磁干扰屏蔽材料、磁性传感器等领域有着潜在的应用, 因此吸引了众多国内外学者的注意。

Ogawara 等^[3]通过实验研究认为 Fe-B 完全非晶化的成分范围应该在 B 原子分数为 35%~40%; Cavagner-Mora 等^[4]通过相图计算得到的 Fe-B 完全非晶化的成分范围 B 原子分数为 32%~47%, 两者十分接近。在前人对 Fe-B 研究的基础上, 本文中研究了 Fe 的原子分数为 60% 时不同 Zr、B 原子配比的粉末混合体系机械合金化致非晶化过程, 讨论了它们的非晶化行为及热稳定性, 以期制备高热稳定性的 Fe-Zr-B 非晶合金提供实验资料。

1 实验过程

将 Fe 粉 (99.9%, 约 10 μm)、Zr 粉 (99%, 约 25 μm)、无定形 B 粉 (99%, 约 21 μm) 按照 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$ ($x=10, 20, 30$) 的原子比例混合。机械合金化设备使用南京大学仪器厂 QM-1SP (4L) 行星式球磨机, 配有 100 mL 不锈钢真空球磨罐以及 8 mm、6 mm 两种规格不锈钢球。球料质量比为 30:1, 大小球质量比为 1:3。使用 4% (质量分数) 硬脂酸作过程控制剂。球磨罐抽真空, 并以高纯氩气 (99.999%) 保护。设定行星式球磨机转速为 500 r/min。每隔一定时间取少许样品进行测试, 同时减去相应的磨球, 以维持球料比例基本不变。

X 射线衍射分析在德国 Bruker AXS 公司的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪上完成, 使用 CuK α 辐射。差热分析在美国 SDT2960 Simultaneous DSC-TAG 热分析仪上完成, 升温速率为 20 K \cdot min⁻¹。

收稿日期: 2005-11-28, 修回日期: 2006-03-02。

基金项目: 福建省科技计划项目, 编号 20021018, 福建省自然科学基金资助项目, 编号 E0310021。

第一作者简介: 吕俊 (1981-), 男, 硕士研究生; 电话: 13159068184, 0595-22692256。

2 测试与分析

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为 $Fe_{60}Zr_{20}B_{20}$ (以下用 B_{20} 表示,其它体系依次类推)体系不同球磨时间的 XRD 谱线。可以看到:球磨初期 Fe 峰与 Zr 峰迅速宽化、弱化,其中 Zr 要比 Fe 宽化、弱化的程度高得多;大约 50 h 时 Zr 峰几乎完全消失,而 Fe 峰仍然存在。

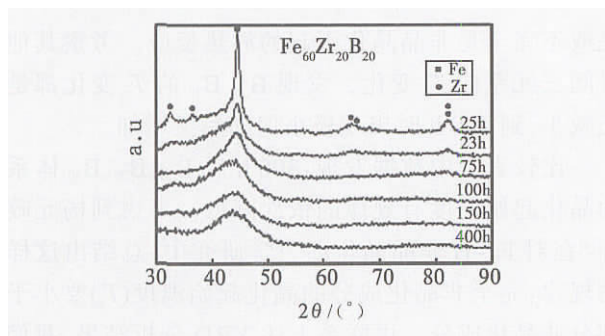


图 1 $Fe_{60}Zr_{20}B_{20}$ 体系不同球磨时间的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $Fe_{60}Zr_{20}B_{20}$ system of different time

B_{10} 与 B_{30} 两个体系的变化规律与 B_{20} 基本相似。相比而言 B_{20} 、 B_{30} 要比 B 元素含量较少的 B_{10} 体系非晶化效果更好些。 B_{20} 、 B_{30} 两个体系基本上在 75~100 h 就形成了典型的非晶特征峰 (如图 2)。而 B_{10} 体系直到 400 h 才完全形成单一非晶特征峰 (如图 3), 同时在其 XRD 谱线上还看到了一些较小的

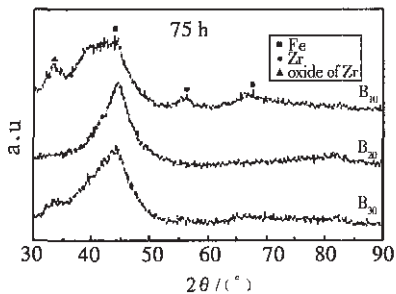


图 2 球磨 75 h 各体系的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of each system of 75 h

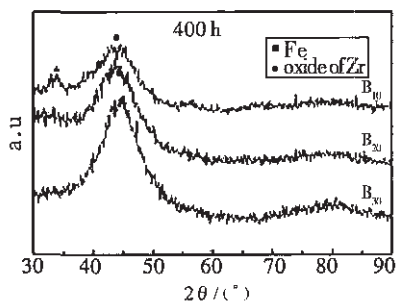


图 3 球磨 400 h 各体系的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of each system of 400 h

无法与 Fe、Zr、B 元素相对应的峰包,对比 PDF 卡片 89-4768、89-2340、89-2339 等,推测这可能是少量 Zr 不完全氧化的产物。

X 射线衍射分析表明:各体系均可以通过机械合金化实现 XRD 非晶化,因成分的差异而表现出非晶化效果的不同。但仅通过 X 射线衍射分析并不能肯定该体系就是非晶合金,还需要通过热分析进一步确认。

2.2 差示扫描量热法分析

图 4 所示为 B_{20} 体系不同球磨时间的 DSC 分析曲线。对比图 1 可以看到 XRD 图谱显示 B_{20} 在 50 h 还没有完全非晶化,其 DSC 曲线上在 674.4 上有一个很小的放热峰。这表明样品中已经有少量非晶相存在。150 h 的 XRD 图谱表明该体系已经实现完全非晶化,对应的 DSC 谱线在 674.26 位置可以看到一个高而尖锐的放热峰。400 h 时尽管 XRD 图谱上表现出的仍然是单一均匀的非晶峰特征,但其对应的 DSC 谱线上放热峰的强度较 150 h 低很多,且峰形较宽。这说明过度球磨导致了样品重新晶化,而这一变化 XRD 无法察觉。

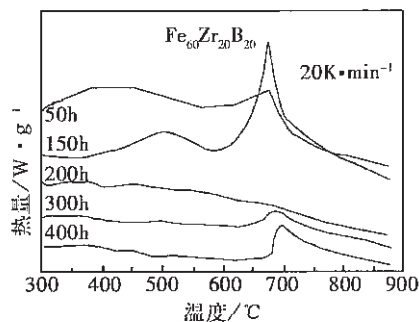


图 4 $Fe_{60}Zr_{20}B_{20}$ 体系不同时间 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves of $Fe_{60}Zr_{20}B_{20}$ system of different time

对比其它体系的 DSC 分析情况,可以看到 B_{30} 与 B_{20} 体系是最早出现非晶晶化峰的。如图 5 所示,球磨 50 h 时 B_{20} 、 B_{30} 体系分别在 674.4 和 665.28

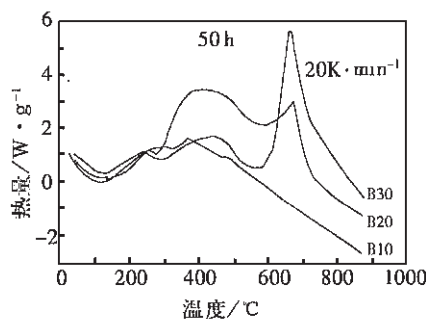


图 5 球磨 50 h 时各个体系的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of each system of 50 h

下出现明显的放热峰,且 B_{30} 的放热峰更为尖锐。 B_{10} 则是在 100 h 左右出现明显的晶化放热峰。结合 X 射线衍射的分析结果基本可以确定 3 个体系都能通过机械合金化法实现非晶化。

3 结果讨论

实验过程中发现了合金体系的微量氧化现象(如图 2.3),这应当是实验过程中金属粉末与少量氧接触,生成不完全氧化物导致的。机械合金化过程是对金属粉末不断粉碎、细化又重新啮合、团聚的过程。较大的金属颗粒碎裂成细小颗粒时,产生了大量的新鲜界面,使得表面能迅速增加、表面原子活性大大增强。这一方面为原子相互扩散、发生非晶化反应提供了条件;另一方面也使得活性原子与杂质尤其是空气中的氧气发生反应的几率大大增加。事实上,在本次实验条件相同的情况下,球磨 2 h 的 $Fe_{30}Zr_{40}$ 体系停机冷却 4 h 后,打开球磨罐暴露在空气中,不需点燃和敲击,金属粉末就会发生剧烈的燃烧。

氧化作用会污染碎裂产生的新鲜界面,阻碍原子进步扩散,从而抑制非晶化反应的发生。因此机械合金化制备非晶合金时必须使用高纯氩气保护,并在真空手套箱中操作,尽可能地减小金属粉末的氧化程度。

通过 X 射线衍射分析和 DSC 分析可以确定 3 个体系都能通过机械合金化实现非晶合金。为了进一步了解非晶形成能力的情况,分析了 3 个体系不同时间样品 DSC 放热峰起始温度 (T_x) 的变化情况,如图 6 所示,详细数据列于表 1。部分样品的 DSC 曲线上没有发现明显的放热峰,用“-”标记。这可能是由于样品久置而发生氧化或是重新晶化等原因所致。

B_{10} 在 100 h 的 T_x 明显低于其他成分,这可能不

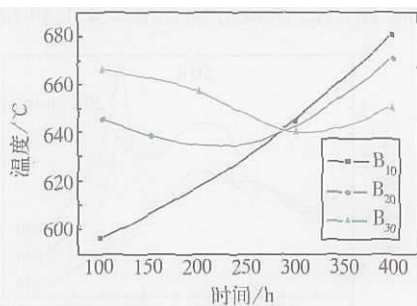


图 6 各体系的 T_x 变化曲线

Fig.6 Evolvement of T_x of each systems

表 1 各体系不同球磨时间时的晶化起始温度 T_x

Tab.1 T_x of each system of different time

t/h	$T_x/^\circ\text{C}$		
	$Fe_{30}Zr_{30}B_{10}$	$Fe_{30}Zr_{20}B_{20}$	$Fe_{30}Zr_{10}B_{30}$
100	595.76	646.20	666.61
150	-	638.85	-
200	-	-	657.05
300	644.74	642.64	640.25
400	680.61	671.51	650.53

是或不完全是非晶晶化引起的放热反应。考察其他时间三元系的 T_x 变化,发现 B_{20} 、 B_{30} 的 T_x 变化都是先减小,到 300 h 时出现极小值随后又增加。

比较表 1 中数据发现,300 h 后 B_{10} 、 B_{20} 、 B_{30} 体系的晶化起始温度有规律的依次降低。考虑到杨元政等^[4]在对 Fe-B 非晶晶化动力学研究中,总结出这样的规律:完全非晶化成分的晶化起始温度(T_x)要小于部分非晶化成分。再联系上述 XRD 分析结果,我们可以认为 B_{20} 、 B_{30} 非晶形成能力比 B_{10} 强,在 300 h 左右 B_{20} 、 B_{30} 系完全非晶化。

对热分析曲线进一步分析发现 B_{20} 在 100 h 出现玻璃转变温度 (T_g) 约为 559.6,是所有体系中最先观察到玻璃转变温度的;150 h 时 T_g 减小到 531.3,球磨后期就再也没有观察到。 B_{10} 体系在 400 h 观察到 T_g 为 553.41。 B_{30} 体系则是在 200 h 以后观察到 T_g 变化范围为 565~585。过冷液相区 T_x 数据列于表 2。

据文献报道 $Fe_{71}Zr_9B_{20}$ 过冷液相区为 71 K^[9]这与本次实验中几个成分过冷液相区数据吻合。从表 2 中还可以看到本次实验的三元体系都具有较高过冷液相区。这一定程度上说明了这些体系已经完全实现非晶化,有着较好的非晶形成能力。

为了分析非晶合金的热稳定性,根据 Kissinger 方法计算非晶晶化激活能 E 。根据 Kissinger 公式升温速率与放热峰特征温度存在以下关系

表 2 各体系不同球磨时间时的 T_x

Tab.2 T_x of each system of different time

t/h	T_x/K		
	$Fe_{30}Zr_{30}B_{10}$	$Fe_{30}Zr_{20}B_{20}$	$Fe_{30}Zr_{10}B_{30}$
100	-	86.64	-
150	-	107.54	-
200	-	-	71.12
300	-	-	66.40
400	117.38K	-	82.92

$$\ln\left(\frac{B}{T_2}\right) = -\frac{E}{RT} + A$$

式中 B 为升温速率, R 为气体常数, A 为常数; E 为晶化激活能, T 为晶化过程中达到某一晶化分数时的温度称为特征温度。因此对同一样品分别在 20、30、40 $K \cdot \min^{-1}$ 3 种速率下进行 DSC 测试, 取晶化放热峰的起始温度 T_x 为特征温度, 作图描绘 $(T_x^2 B^{-1}) \cdot (RT_x)^{-1}$ 关系, 则得到的直线斜率即为非晶晶化激活能。

图 7 为各体系 300 h 时 $(T_x^2 B^{-1}) \cdot (RT_x)^{-1}$ 关系图, 通过最小二乘法求得其晶化激活能分别为 129.6、201.7、220.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从图上看 B_{10} 体系偏离拟合直线较为严重, 其晶化激活能数据不太可靠。这可能是由于晶化过程中还包含如应力释放等其他反应的发生所造成的。 B_{20} 与 B_{30} 则拟合较好, 误差分别为 ± 54.6 、 $\pm 18.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

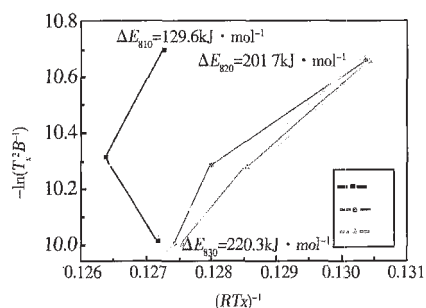


图 7 三元体系样品晶化激活能

Fig. 7 The activation energy of crystallization process of each system of 300 h

Zakharenko^[6]等计算出 $\text{Fe}_{30}\text{Zr}_7\text{B}_3$ 非晶晶化激活能为 $290 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。M. Karolus 等^[7]报道 $\text{Fe}_{76}\text{Zr}_2\text{B}_{22}$ 体系的晶化激活能为 $(2.7 \pm 0.2) \text{ eV}$ ($260 \pm 19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 与我们计算的结果相近。与 Zakharenko 和 M. Karolus 的结果比较可以发现, 随 Fe 原子分数下降, 非晶体系的晶化激活能降低, 非晶热稳定性下降。从本次实

(上接第 21 页)

情况下, 转子结构参数影响产品的最大分级粒径; 锥角、叶片倾角影响分级效率, 转子叶片数的增多并不能使临界分级粒径变小。

参考文献 (References):

- [1] 杨宗志. 超微气流粉碎[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
YANG Zong-zhi. Superfine Comminution by Jet [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. (in Chinese)
- [2] 陶珍东, 郑少华. 粉体工程与设备[M]. 北京: 化学工业出版社,

验的结果上看 B 原子含量增多, 非晶合金的晶化激活能升高, 热稳定性增强。

4 结 论

(1) $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$ ($x=10, 20, 30$) 体系可以通过机械合金化法实现非晶化。

(2) B 原子含量较高的 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{10}\text{B}_{30}$ 非晶化效率以及非晶稳定性都要高于 B 原子含量较少的 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{30}\text{B}_{10}$ 体系。

(3) $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{10}\text{B}_{30}$ 的非晶晶化激活能分别为 (201.7 ± 58.5) 、 $(220.3 \pm 18.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献 (References):

- [1] Ratnesh G, Ajay G. Mechanical alloying of Fe-B powders [J]. Mater Sci & Eng, 2001, A304-306:442.
- [2] Makino A, Yamamoto Y, Hirotsu Y, et al. Microstructure of nanocrystalline Fe-M-B (M=Nb, Hf) soft magnetic alloys [J]. Mater Sci Eng, 1994, A179-180:495.
- [3] Ogasawara T, Inoue A, Masumoto T. Amorphization in Fe-metalloid systems by mechanical alloying [J]. Mater Sci & Eng, 1991, A134:1338.
- [4] 杨元政, 杨柳静, 柳正义, 等. 机械合金化 Fe-B 非晶合金及纳米合金的形成 [J]. 材料研究学报, 1995, 9:33.
YANG Yuan-zhang, YANG Liu-jing, LIU Zhang-yi, et al. Fe-B amorphous alloy prepared by mechanical alloying and formation of nano-alloy [J]. Journal of Materials Research, 1995, 9:33. (in Chinese)
- [5] Nagase T, Umakoshi Y, Sumida N. Formation of nanocrystalline structure during electron irradiation induced crystallization in amorphous Fe-Zr-B alloys [J]. Sci & Tech Adv Mater, 2002, 3:119.
- [6] Zakharenko M, Atmani H, Babich M, et al. Structural study of amorphous $\text{Fe}_{76}\text{M}_{16}\text{B}_{20}$ (M=Zr, Nb and Cr) alloys by X-ray diffraction [J]. Mater Sci Forum, 2001, 373-376:281.
- [7] Karolus M, Kwapuliński P, Chrobak D. Crystallization in $\text{Fe}_{76}\text{X}_2\text{B}_{22}$ (X=Cr, Zr, Nb) amorphous alloys [J]. J Mater Proc Tech, 2005, 162-163:203.

2003.

- TAO Zhen-dong, ZHENG Shao-hua. Powder Engineering and Equipments [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [4] 卢寿慈. 粉体加工技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
LU Shou-ci. Powder Processing Technology [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000. (in Chinese)
- [4] 李凤生. 超细粉体技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
LI Feng-sheng. Superfine Powder Technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000. (in Chinese)