

# Fe - Zr - B 非晶合金的机械合金化制备与非晶化机制研究

吕俊<sup>1</sup>, 陈晓虎<sup>1</sup>, 陈晓闽<sup>1</sup>, 黄东亚<sup>1</sup>, 王翠萍<sup>2</sup>, 刘兴军<sup>2</sup>

(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高能球磨法对原子组成为  $\text{Fe}_{50}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$  ( $x = 10, 20, 30, 40$ ) 的混合粉末进行机械合金化实验, 成功地制取了非晶合金粉末。通过 X 射线衍射研究了混合粉体的非晶化过程, 并用 DSC 分析了热动力学行为, 讨论了该体系的非晶化机制。

**关键词:** Fe - Zr - B; 机械合金化; 非晶合金; 非晶化机制

**中图分类号:** TG139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005 - 8192(2006)02 - 0006 - 05

## Research on Preparation and Vitrifying Mechanism of Fe - Zr - B Amorphous Alloy by Mechanical Alloying

Lv Jun<sup>1</sup>, Chen Xiao-hu<sup>1</sup>, Chen Xiao-min<sup>1</sup>, Huang Dong-ya<sup>1</sup>,  
Wang Cui-ping<sup>2</sup>, Liu Xing-jun<sup>2</sup>

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

**ABSTRACT:** The microstructure development and thermal dynamic character of  $\text{Fe}_{50}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$  ( $x = 10, 20, 30, 40$ ) amorphous alloys prepared by mechanical alloying were studied by X - ray diffraction and differential scanning calorimetry. Compared with previous research conclusion, the mechanism of amorphization were discussed in this article.

**KEY WORDS:** Fe - Zr - B; amorphous alloy; mechanical alloying; vitrifying mechanism

## 1 引言

机械合金化技术(MA)是冶金和材料科学中的新兴技术。自 Koch 等<sup>[1]</sup>首次开展 MA 非晶化研究以来,人们开始致力于新体系的开发以及非晶化机制的研究。Fe - B 体系的研究工作相对比较丰富。杨元政等<sup>[2]</sup>发现该体系 40% (原子) B 成分附近非晶形成能力最强,这与 Cavagner - Morn<sup>[3]</sup>从相图计算入手得到的结论(32 ~ 47% (原子) B)一致。国内外许多学者还证实 Fe - B 系 MA 非晶化是一种扩散控制反应<sup>[4]</sup>。

本文主要在前人对 Fe - B 非晶合金研究的基

础上,研究 Zr 原子的加入对非晶形成能力的影响及其非晶化反应机制,以期制备出非晶形成能力强、稳定性高的 Fe - Zr - B 三元非晶合金。

## 2 实验过程

将铁粉(99.9%,约 10 $\mu\text{m}$ ), 锆粉(99%,约 25 $\mu\text{m}$ ), 无定型硼粉(99%,约 21 $\mu\text{m}$ )按照  $\text{Fe}_{50}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$  ( $x = 10, 20, 30, 40$ ) 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,配用 100ml 不锈钢真空球磨罐以及  $\phi 8\text{mm}$ 、 $\phi 6\text{mm}$  两种规格不锈钢球。球料质量比 30:1,大小球质量比 1:3。使用 4% (质量)硬脂酸做过程控制

基金项目:福建省科技计划项目(2002I018);福建省自然科学基金项目(E0310021)

作者简介:吕俊(1981-),男,硕士研究生,现从事材料设计研究。

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500rpm。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射线粉晶衍射分析在德国 Bruker AXS 公司的 D8 - Advance 型 X 射线衍射仪上完成,使用 CuK 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  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 3 测试与分析

#### 3.1 X射线衍射分析

图1为  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$  体系(以下用  $\text{B}_{20}$  表示,其他体系以此类推)不同球磨时间的 XRD 谱线。可见球磨初期 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 50h 时 Zr 峰几乎完全消失,而 Fe 峰仍然存在。至 75h 时已表现出较为明显的非晶特征。

$\text{B}_{10}$  与  $\text{B}_{30}$  两个体系的变化规律基本与  $\text{B}_{20}$  相似。相比而言  $\text{B}_{20}$ 、 $\text{B}_{30}$  要比 B 元素含量较少的  $\text{B}_{10}$  体系非

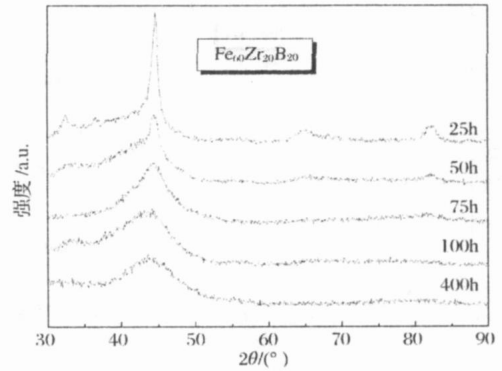


图1  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$  不同球磨时间 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$  system for different ball milling time

晶化效果更好些。如图2所示  $\text{B}_{20}$ 、 $\text{B}_{30}$  两个体系基本上在 75~100h 就形成了典型的单一均匀非晶特征峰;而  $\text{B}_{10}$  体系直到 400h 才完全形成单一非晶特征峰,同时在其 XRD 谱线上还看到了一些较小的无法与 Fe、Zr、B 成分相对应的峰包,对比 PDF 卡片 89 - 4768、89 - 2340、89 - 2339 等,推测这可能是少量 Zr 的不完全氧化物。

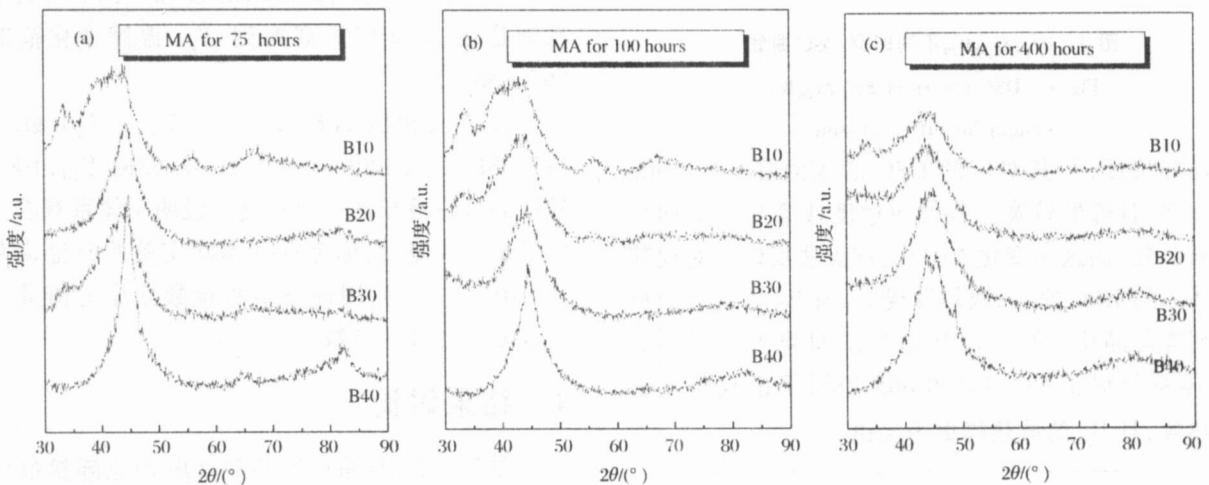


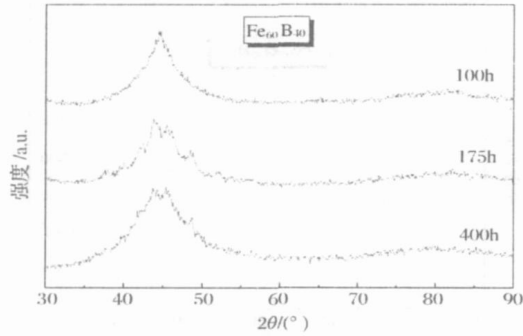
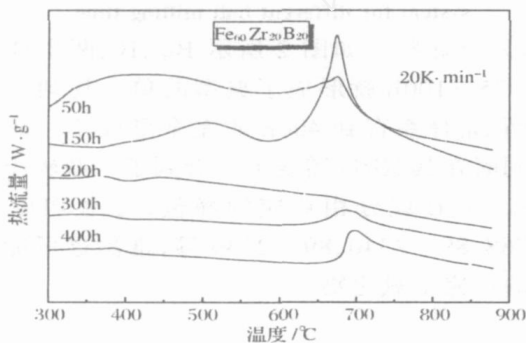
图2 相同球磨时间各成分的 XRD 图谱:(a) 75h;(b) 100h;(c) 400h

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{B}_{10}$ ,  $\text{B}_{20}$ ,  $\text{B}_{30}$  and  $\text{B}_{40}$  systems for same ball milling time; (a) 75h; (b) 100h; (c) 400h

图2中还可以看到:Fe-B体系( $\text{B}_{40}$ )在75~100h就基本能够非晶化。继续球磨至175h,Fe的非晶峰包上出现了一系列叠加峰,如图3。对比PDF卡片76-0092、75-1065等,可以判定这些峰应属于Fe-B化合物;400h后这些叠加峰消失,又重新形成均匀非晶特征峰。这与白魁昌<sup>[6]</sup>等对Fe-B非晶研究得出结果相符,他们认为MA过程中原子间的键合因素起到了一定的作用,Fe-B非晶常与某种Fe-B化合物有一定程度的关系。

#### 3.2 热分析

图4所示为  $\text{B}_{20}$  体系不同球磨时间样品的 DSC 分析曲线。与图1对比可以看到:XRD 图谱显示  $\text{B}_{20}$  在 50h 还没有完全非晶化,但 DSC 曲线上在 674.4 上出现了一个较小的放热峰。这表明样品中已经有少量非晶相存在。150h 的 XRD 图谱表明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。在 400h 尽管 XRD 图谱上表现出的仍然是单一均匀的

图3 Fe<sub>60</sub>B<sub>40</sub>不同时间 XRD 图谱Fig. 1 XRD patterns of Fe<sub>60</sub>B<sub>40</sub> system for different time图4 Fe<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>B<sub>20</sub>不同时间 DSC 曲线Fig. 4 DSC curves of Fe<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>B<sub>20</sub> system for different time

非晶峰特征,但其对应的 DSC 谱线的峰强较 150h 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 上却无法反映。对比其他体系的 DSC 曲线,我们发现 B<sub>30</sub>与 B<sub>20</sub>体系是最早出现非晶化峰的。如图 5 所示,球磨 50h 时 B<sub>20</sub>、B<sub>30</sub>体系分别在 674.4 和 665.28 下出现明显的放热峰,且 B<sub>30</sub>的放热峰更为尖锐。

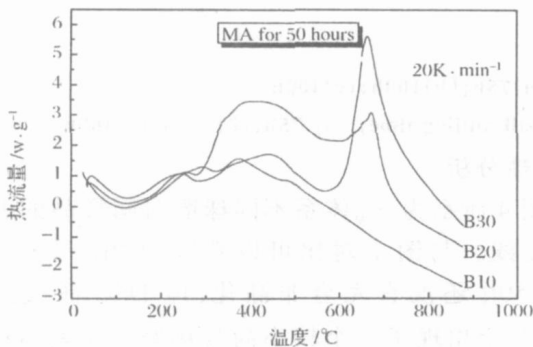
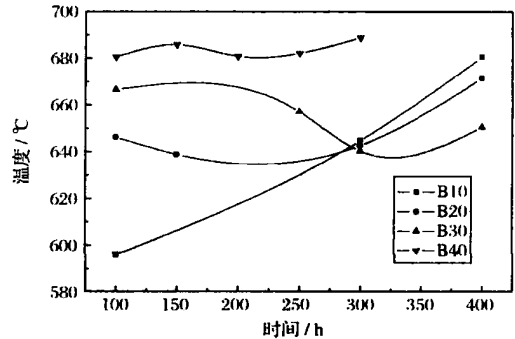


图5 球磨 50h 时三元体系的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of ternary system for 50h

图 6 为各体系不同时间的 DSC 放热峰起始温

度 ( $T_x$ ) 变化情况。B<sub>40</sub> 的  $T_x$  温度在 680 ~ 690 较窄的范围内变化,而三元体系的  $T_x$  温度则在 595 ~ 680 较宽的范围变化。B<sub>20</sub>、B<sub>30</sub> 体系先单调减小,在 300h 时达到最小值,之后又开始增加;而 B<sub>10</sub> 体系则是单调增加的。在 300h 三个三元系的  $T_x$  温度几乎相等,大约为 642 。

图6 各成分  $T_x$  变化曲线Fig. 6 Evolution of  $T_x$  of different systems

三个三元系中 B<sub>20</sub>最早在 100h 观察到玻璃化温度 ( $T_g$ ), 大约为 559.6 ; 150h 时减小到 531.3 , 球磨后期就再也没有观察到; B<sub>10</sub> 体系在 100h 和 400h 观察到  $T_g$  分别为 546.41 和 553.41 ; B<sub>30</sub> 体系则是在 200h 以后观察到  $T_g$ , 温度变化范围为 565 ~ 585 。

过冷液相区  $T_x$  ( $T_x = T_x - T_g$ ) 最高达 117.38 K (B<sub>10</sub>, 400h), 最小为 40.58 K (B<sub>10</sub>, 100h)。较高的过冷液相区一定程度上说明了体系有着良好的玻璃形成能力; 但考虑到本次实验的升温速率较大 ( $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 因而不能将该数据作为衡量非晶形成能力的唯一参数。

## 4 结果讨论

图 7 为 B<sub>20</sub>体系球磨初期 20h 的点阵参数计算结果。六方点阵 Zr 的点阵参数  $a$  始终在  $3.3 \text{ \AA}$  位置上下波动。立方点阵 Fe 的点阵参数  $a$  波动较为明显, 在 10h 时达到极大值  $4.0277 \text{ \AA}$ ; 此时 Zr 点阵参数  $c$  恰好达到极小值  $3.7754 \text{ \AA}$ 。该过程中 Zr 点阵参数  $c$  波动最为明显, Fe 点阵参数  $a$  次之。

Ratnesh Gupta 等<sup>[4]</sup>对 Fe - B 的 Mössbauer 谱研究揭示出 MA 过程中大量 B 原子进入 Fe 的点阵, 引起 Fe 晶格破碎是形成 Fe - B 非晶的主要原因。而 Zr 原子半径约为 0.160nm, 是 B 原子 (0.089nm) 的 1.79 倍。是 Fe 原子半径 (0.126nm) 的 1.27 倍。因此 Zr 原子很难象 B 原子那样, 进入 Fe 的点阵间隙。也不可能让 Fe 原子进入 Zr 的点

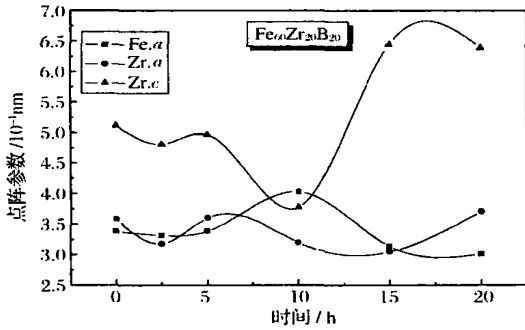


图7 Fe<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>B<sub>20</sub>球磨初期点阵参数变化曲线

Fig. 7 Evolution of Lattice Parameters of Fe<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>B<sub>20</sub> system during first 20 hours

阵间隙,因为这与 Zr 点阵参数 c 整体减小的趋势不符。

因此原子扩散的过程应当是 Zr 原子与 Fe 原子发生置换,形成置换固溶体。由于 Zr 原子较大,使得 Fe 点阵被撑开,点阵参数 a 增大。而 Fe 取代 Zr 原子,因其半径小使得 Zr 晶格塌陷,点阵参数 c 减小。

图7当中10h是个拐点,10h之后 Fe 点阵参数 a 又减小,Zr 点阵参数 c 增大。这反映了 MA 过程中原子相互扩散的动态变化。

徐 晖、何开元等<sup>[7]</sup>证实 Fe<sub>64.5</sub>Zr<sub>22.6</sub>B<sub>16.9</sub>的 MA 非晶化过程中 Zr、B 固溶于  $\gamma$ -Fe 形成较为稳定的  $\gamma$ -Fe(Zr,B)固溶体。Chen Wanrong<sup>[8]</sup>在外加磁场条件下用 TG 分析 Fe<sub>87</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub> 体系,表明他的非晶化过程是典型的扩散控制,也就是原子相互扩散起主要作用。显然,这与我们的分析是相符的。

根据图3以及热分析结果可以看出 B<sub>10</sub>体系形成非晶的能力比其他富 B 体系弱得多。因此推测 B 原子在 Fe-Zr-B 体系非晶化过程中起着重要作用。对 B 原子的作用可以从两个角度分析。从 B<sub>20</sub>球磨初期 20h Fe 与 Zr 点阵参数变化规律上看,Fe、Zr 各点阵参数都有轻微增加的趋势。B 原子进入 Fe、Zr 点阵间隙,可能是导致这一现象的原因之一。从价键角度分析,B 原子半径小而电荷高(B<sup>3+</sup>),能够对 Fe、Zr 金属原子产生强烈的极化作用,而形成 spd 或 spdf 杂化轨道。这样就可能与之形成类似于 [SiO<sub>4</sub>]四面体的原子团,表现出短程有序;而金属键的无方向性和无饱和性,使原子团自由连接形成无对称变形的趋势,从而表现出远程无序的非晶特征。

E. Matsubara 等<sup>[9]</sup>研究了 Fe<sub>70</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>20</sub>的局部原子排布,认为 Fe、Zr、B 原子组成一个三棱柱:B 原子位于三棱柱的中心,Fe 原子分布在三棱柱的顶点,Zr 原子随机地取代 Fe 原子位置。三棱柱以共顶或

共边的形式相连接,如图8所示。这与我们的实验结果和推理相吻合。

综合这些研究结论,我们可以认为在 MA 过程中合金体系反复发生碎裂、冷焊过程,促进了原子扩散。Zr 原子在合金系中的扩散方式与 B 原子不同。它不象 B 原子那样大量地进入 Fe 点阵间隙形成间隙固溶体。而是通过取代 Fe 原子的方式进入 Fe 点阵。在 B 原子存在的情况下,由于 B 原子首先进入 Fe 点阵间隙撑开了 Fe 晶格,进而促进了 Zr 原子向 Fe 晶格扩散。因此 Fe-Zr-B 非晶化反应与 Fe-B 系非晶化反应一样仍是原子扩散控制过程。

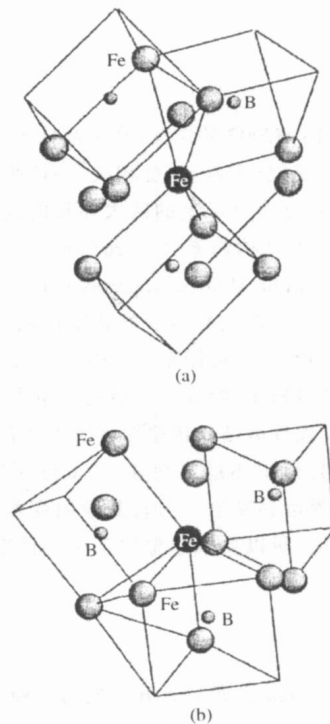


图8 Fe-Zr-B非晶局部原子排布<sup>[9]</sup>: (a)三棱柱共顶连接;(b)三棱柱共边连接

Fig. 8 Schematic diagrams of atomic arrangements of Fe-Zr-B amorphous alloy: (a) vertex-sharing; (b) edge-sharing

## 5 结 论

(1) Fe<sub>60</sub>Zr<sub>40-x</sub>B<sub>x</sub>(x=10,20,30,40)体系可以通过机械合金化形成非晶。

(2) B 原子数占优体系的非晶形成能力比 Zr 原子数占优的体系强。

(3) Fe-Zr-B 体系非晶化是原子扩散控制反应过程。非晶化反应在 B 原子数占优时,以 B 原子扩散进入 Fe 点阵间隙起主导作用;在 Zr 原子数占优时,以 Zr 原子置换 Fe 原子起主导作用。B 原子

的存在促进了 Zr 原子向 Fe 晶格的扩散,推动了非晶化反应。

#### 参考文献:

- [1] Koch C C, Cavin O B, et al[J]. Appl Phys Lett, 1983,43:1017.  
 [2] 杨元政,杨柳静,柳正义,等[J]. 材料研究学报,1995(9):33.  
 [3] Clavaguer - Mora M T, Baro M D, et al[J]. J Phys Coll. C4, Suppl, 1990,14:51.  
 [4] Ratnesh Gupta, Ajay Gupta[J]. Mater Sci & Eng, 2001 ,A304 -

306:442.

- [5] Stiller C, Eckert J, et al, [J]. J of Non - Crys Soli, 1996,205 - 207 :620.  
 [6] 白魁昌,苏雷,程力智,等 [J]. 物理学报,1996,45:990.  
 [7] 徐 晖,何开元,程力智,等 [J]. 金属功能材料,1998(5):170.  
 [8] Chen Wanrong, Tu Guohua [J]. J Nanjing Normal Univ (N), 1999,22:31.  
 [9] Matsubara E, Sato S, et al[J]. Mater Sci & Eng, 2001 ,A312: 13.

收稿日期:2005 - 10 - 10

## 超塑性合金的开发

根据日本 JIS H7007 的定义:在多晶体的拉伸形变中变形应力与高的形变(ひずみ)速度相关,不产生局收缩(ネッキング)而具有百分之百以上的巨大伸长的现象为超塑性。超塑性大致可分为结构超塑性(structural superplasticity)和内部应力超塑性(internal stress superplasticity)。超塑性具有高延展性和低的应变应力特点。如超塑性铝合金板可制成形状复杂的三维板(盘),可用于汽车中。但由于生产成本低故目前限于高级轿车,要推广应用就必须降低材料成本和缩短成形时间。发现微细晶超塑性形成条件有:具有等轴微细晶粒组织,且组织热稳定性好;变形温度应高于 1/2 熔点温度;晶界滑移变形应力较晶粒内变形应力低,即有适当的变形速度。所以要求超塑加工中应使变形速度高速

化,其最有效的方法就是使晶粒微细化。微细化晶粒应达到  $1\mu\text{m}$  的数量级,或以数十 nm 至数百 nm。如 ECAP (Equal Channel Angular Pressing 或 Extrusion "ECAE"), HPT (High Pressure Torsion), ARB (Accumulative Roll Bonding), CEC (Cyclic Extrusion and Compression),通过这些方法可得到晶粒的微细化,Komura 等采用 ECAP 法使 Al - 3% Mg - 0.2% Sc 合金的晶粒达到  $0.2\mu\text{m}$ ,这时在 673 K,变形速度为  $3.3 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$  条件下,伸长最大达 2280% 才断裂。很多国家都在研究更简单的晶粒微细化技术,但都处于保密中,不过超塑性材料的应用前景是十分广阔的。金延摘自《工业材料》2006 年

## Elektron21 镁合金

英国 Nicholas Jeal 公司新近开发成功一种新型高强度轻质镁合金“Elektron21”,是一个含杂质极低的高纯度合金,这也是它具有高耐蚀性的关键。它不含有任何主要的强化元素,只含有适量的 Nd、Gd 和 Zn,从而赋予了该合金以相当高的强度和硬度,并且能够保持到 200 的高温下。“Elek-

tron21”合金还具有很好的耐腐蚀性,由于强度高、重量轻,所以是一种性能优异的飞机用材料也可用作血管支架。另外,该公司还在研制另一个新合金“Elektron675”,在 200 温度下强度相当于铝的 1 倍,而重量只有钛材的一半。《Advanced Materials & Processes》,2005,164(11):65