

高压下非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金的晶化

王文魁 王松涛 陈 红 何寿安

(中国科学院物理研究所)

1983年11月30日收到

提 要

研究高压对非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金晶化过程的影响,给出常压下与 77kbar 下的时间-温度-变态图(即 $T-T-T$ 图)。结果表明:合金晶化温度的压力梯度值随晶化进行的时间长短而改变。常压下晶化时, bcc-Fe(Si) 固溶体相先形成; 77kbar 下晶化时, DOe 型 Fe_3B 与 bcc-Fe(Si) 固溶体相同时出现。

一、引 言

通过测量电阻的变化检测非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ^[1,2] 和 $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ ^[3] 合金在高压下的晶化表明,这类试样的晶化温度均随压力增高而上升。与此相比,通过 X 射线结构分析以确定这类试样在不同压力下与不同保温时间得出 $T-T-T$ 图,进而确定试样的晶化温度,其值随压力变化的趋势虽与电阻法的结果相近,但发现不同保温时间下得到的晶化温度的压力梯度却相差很大^[4,5]。由于电阻法要求加热速率较快,因此后一现象是难以发现的。

在非晶态 Fe-B 合金晶化过程中, B 原子会挪离原来所处的 Fe 原子所组成的多面体^[4], 当加入少量的能影响母合金晶化激活能和生成相的相对稳定性的第三组元(如 Si) 时,一般在常压下非晶 Fe-B 晶化时 bcc-Fe 先形成^[6], 高压下 DOe 型的 Fe_3B 先出现的规律以及晶化温度的压力梯度都可能明显改变。通过这种加第三组元的非晶 Fe-B 合金高压结构变态的研究,将有助于对其晶化过程的进一步了解。

二、实 验 方 法

非晶态试样是按比例配成高纯原料。先在高真空电弧炉中熔炼成母合金,再用普通单辊超急冷方法制成宽 5mm, 厚 0.01mm 的薄带。X 射线衍射检验证明该试样为非晶态。

为防止氧化,试样在常压下的加热晶化是封在抽真空的石英管中进行的。高温高压试验在内径为 12mm 的 Belt 型容器内进行的。其组装方式见图 1。常压与高压下的热处理升温速度控制在 10°C/min 左右。

三、实 验 结 果

1. 常压下的变态

由常压下各种热处理样品的 X 射线衍射像得出,常压下在升温速率为 10°C/min 时。

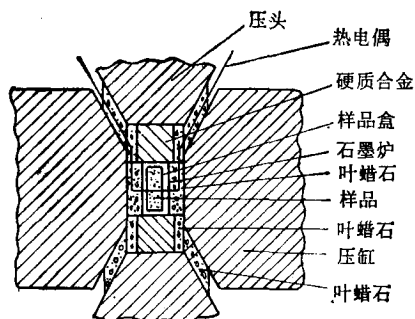


图1 高压腔组装图

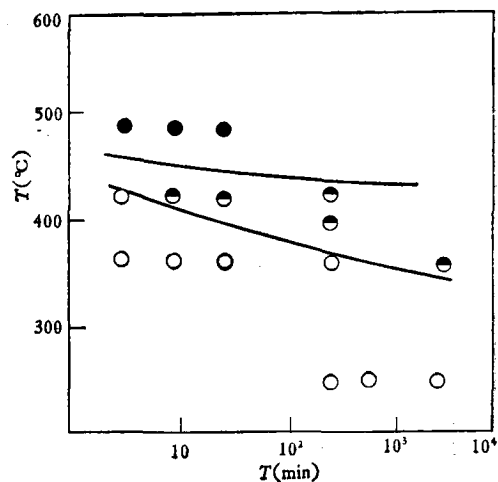
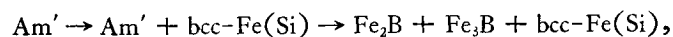


图2

非晶态 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金的 T - T - T 图如图2。所得晶化温度为 450°C ，与其他方法测量值基本相同。该图表明其变态过程为



式中 Am' 代表非晶态， $\text{bcc-Fe}(\text{Si})$ 代表 Fe-Si 固溶体，其晶格参数 $a = 2.860 \text{ \AA}$ ，略小于纯 Fe 数值； Fe_3B 及 Fe_2B 分别具有 DO_6 型及 c-16 型结构。由图2还可以看出，以

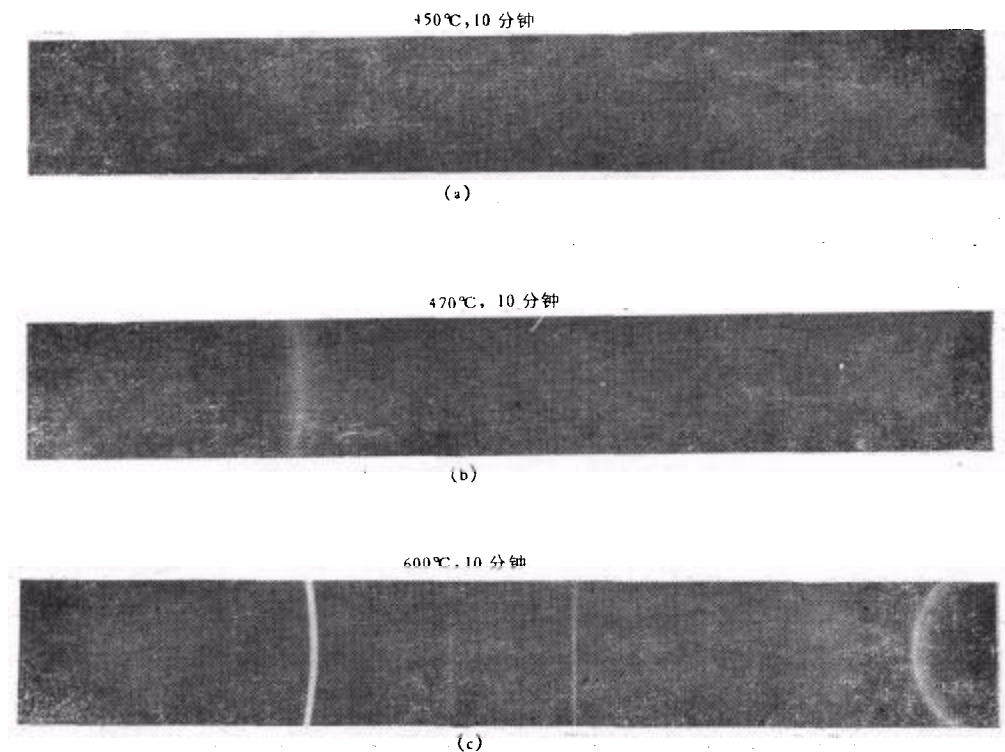


图3

表 1 非晶态 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金经 77kbar, 470°C, 10min 加热后的 X 射线衍射数据

编 号	晶面间距 (Å)	相对强度 I/I_0	相分析结果(晶面指数)相
1	2.08 ₆	VS	(321) Fe_3B
2	2.04 ₀	M	(330) Fe_3B
3	2.01 ₃	VS	(110) bcc-Fe(Si)
4	1.92 ₃	W	(202) Fe_3B
5	1.88 ₀	M	(441) Fe_3B
6	1.75 ₂	M	(222) Fe_3B
7	1.68 ₅	S	(312) Fe_3B
8	1.42 ₈	M	(200) bcc-Fe(Si)
9	1.21 ₉	$\overline{W}$	(550) Fe_3B
10	1.16 ₆	MS	(211) bcc-Fe(Si)
11	1.14 ₃	M	(721) Fe_3B
12	1.06 ₈	MS	(712) Fe_3B
13	1.01 ₀	$\overline{W}$	(220) bcc-Fe(Si)

上各变态阶段的温差随加热时间而变化, 开始增加较快, 后来变化率下降。

2. 77kbar 压力下的变态

图 3 为一组非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金在 77kbar 下经不同热处理后的 X 射线衍射照片 (Co K_α 线源)。图 3(a) 为 450°C, 10min 处理后的结果, 表明试样尚未晶化。与图 2 相比, 说明同样的加热处理, 高压较常压明显推迟了晶化。图 3(b) 为 470°C, 10min 加热处理后的结果, 其中弥散环以外的衍射线代表 bcc-Fe(Si) 和 Fe_3B 。它们的晶格参数与常压晶化结果相近(见表 1)。图 3(c) 为 600°C, 10min 加热的结果, 表明合金完全晶化成为 bcc-Fe(Si) + Fe_2B + Fe_3B 。

图 4 为 77kbar 下非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金的 T - T - T 图。由图 4 可知, 以 10°C/min 的速度升温时, 晶化温度为 470°C, 比常压下提高 50°C, 晶化温度的压力梯度约为 0.65°C/kbar。常压下的 bcc-Fe(Si) 首先出现, 这与不加 Si 的 Fe-B 非晶合金的情况相似; 然而, 高压下 DOe 型 Fe_3B 与 bcc-Fe(Si) 同时出现, 表明含 Si 与不含 Si 的非晶 Fe-B 合金之间晶化过程的差别。

图 4 还表明: 高压下不同晶化阶段间的温差随时间的变化律与常压相似; 但晶化温度及变态温度随时间的变化率比常压下的。100min 以上长时间晶化时, 高压下的晶化温度反比常压下的低。

3. 晶化激活体积及激活能

如上所述, 短时间加热时, 晶化温度随压力增加, 这是晶化受扩散规律支配的特征。晶化所需的时间可表示为 $\tau = \tau_0 \exp(p\Delta V^*/RT)$, 式中 p 为压力, ΔV^* 为表观激活体积, T 为温度, R 为气体常数。图 5 为 470°C 加热时非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金晶化的 $\ln \tau$ - p 关系曲线, 由此得出晶化表观激活体积 ΔV^* 为 2.3cm³/mol。

同样, 由 T - T - T 图可以计算在一定压力下的晶化激活能。常压及 77kbar 压力下的激活能各为 195kcal/mol 及 108kcal/mol。

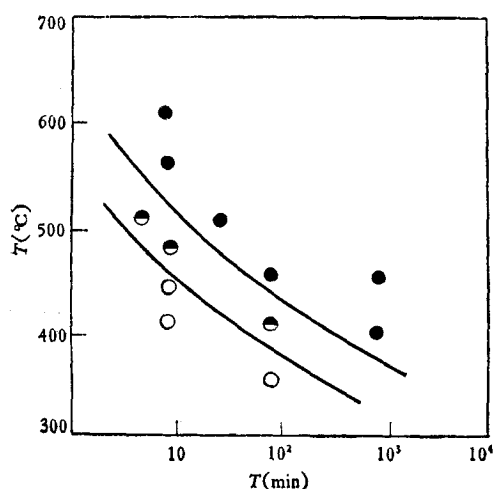


图 4

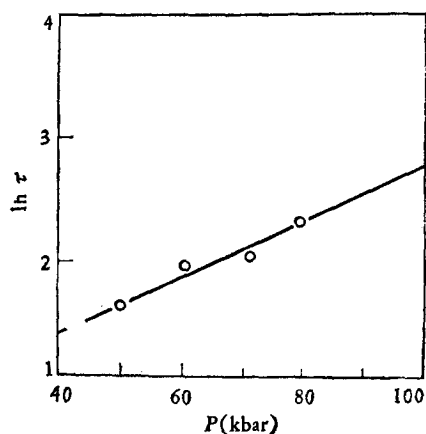


图 5

四、讨 论

非晶态的晶化是与时间有关的过程, 晶化温度随加热速度及保温时间变化。但过去的工作主要是集中于高压下短时间内发生晶化的情况。本结果指出, 在研究晶化过程, 尤其是考虑压力效应时, 应注意到较低温度下的晶化。如上所述, 当以通常速度加热时, 压力对非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金晶化温度的影响, 与 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $(\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$, $\text{Ti}_{50}\text{B}_{40}\text{Zr}_{10}$, Fe_{86}B 及 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 等非晶态合金相似, 即加压使晶化温度增加; 可是, 当非晶态在较低温度经长时间热处理发生晶化时, 则出现不同结果。作者曾指出, 非晶 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 合金的晶化温度, 不管加热条件如何, 恒随压力增加^[4]。然而本研究表明, 非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金在较低温度下晶化时, 晶化温度的压力梯度由正变负, 高压下晶化温度降低。此外, 作者在研究压力对非晶 $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金晶化的影响时, 还曾指出: 在任何温度下加热、加压均有利于晶化, 并使晶化温度降低^[7]。图 6 表示非晶合金晶化温度 T 随压力变化的三种类型, 图 6(a) 及 (c) 分别表示晶化温度恒随压力的增加而增加与降低, 图 6(b) 为高温加热时晶化温度增加, 而低温时降低的类型。

以上三种类型的出现, 与晶化激活

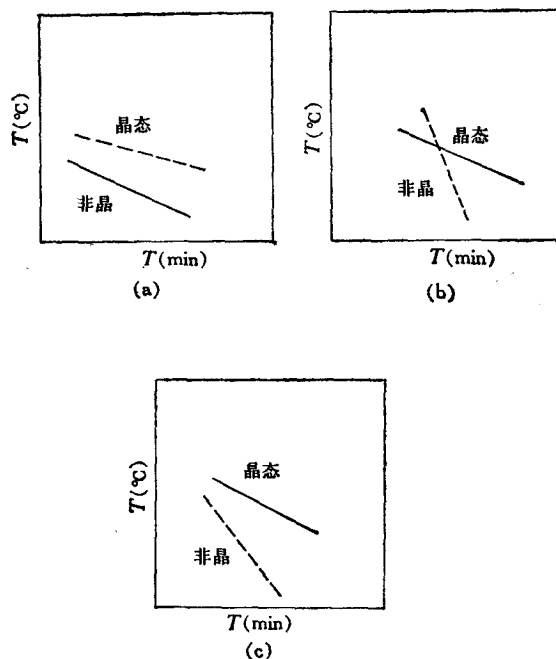


图 6 (a) 增加型 (b) 变化型 (c) 降低型

能参数随压力的变化有关,同时也取决于压力本身的大小。由于晶化是很复杂的过程,对实验所得表观激活能,比较难以解释,它综合了许多元激活过程的结果,况且不同于晶态,目前对非晶态原子的迁移过程仍不够清楚。一般来说,加压抑制晶化过程的原子间长距离迁移,从而使晶化难以进行;但反之加压又可促进晶核的形成,或者在非分解型变态情况下,如对单质非晶元素那样起压致晶化作用^[8]。晶化类型可能决定于那种因素起主导作用,例如:对非晶 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 合金前者起主导作用,因此压力效果为 (a) 型,对非晶 $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金,后者是主要的,故为 (c) 型,而 $\text{Fe}_{88}\text{Si}_4\text{B}_4$ 的情况较复杂,高温下压力抑制晶化起支配作用,而低温时相反,结果为 (b) 型。不难想像由于所加压力大小不同,在同一非晶合金中,也有可能出现不同的类型。例如:随着压力增加可能由 (a) 型, (b) 型转变为 (c) 型。

77kbar 压力下的晶化过程,与常压下有所不同,常压下 bcc-Fe(Si) 优先析出,而在高压下 DOc 型 Fe_3B 与之同时形成,加压有利于非晶态向 Fe_3B 相转变,这与非晶 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 合金情况相似,说明它们具有类似的非晶结构。

Si 在 Fe 中的极限固溶度约为 8at%, 所研究的合金相中,未出现 Fe-Si 金属间化合物,说明 Si 固溶在 Fe 中,并限于 Si 的原子尺寸而形成代位式固溶体,其晶格参数随固溶度减小。

由于 Si 固溶在 Fe 中,本研究所用非晶合金的组成可看做是 $(\text{Fe}_{95}\text{Si}_5)_{86}\text{B}_{14}$, 因此,其晶化过程及压力效应,应与 Fe-B 非晶态相似;但另一方面, Si 造成非晶局域结构的畸变,非晶态原子迁移的驱动力可能起源于相邻原子集团具有不同的应力状态,从而使它对晶化激活过程又有较大的影响。

感谢北京冶金研究所张伍信同志为我们提供非晶样品和北京大学 82 届毕业生石晶同志及吉林大学研究生王钊同志的协助。

参 考 文 献

- [1] M. Cedergren and G. Bäckström, *J. Non-Crystalline Solids*, **30**(1978), 69.
- [2] M. Cedergren and G. Bäckström, *J. Non-Crystalline Solids*, **37**(1980), 213.
- [3] Y. Ogawa, K. Nunogaki, S. Endo, M. Kiritani and E. Fujita, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Sendai, (1981), 675.
- [4] W. K. Wang (王文魁) Doctorial Thesis, Tohoku University, (1982).
- [5] W. K. Wang (王文魁), H. Iwasaki, and K. Fukamichi *J. Material Science*, **15**(1980), 2701.
- [6] R. Ray, R. Hasegawa, C. P. Chou and E. A. Davis, *Scripta Met.*, **11**(1977), 973.
- [7] W. K. Wang (王文魁), H. Iwasaki, C. Suryanarayana and T. Masumoto, *J. Material Science.*, in Press.
- [8] C. T. Wu and H. L. Luo, *J. Non-Crystalline Solids*, **18**(1975), 21.

CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ ALLOY UNDER HIGH PRESSURE

WANG WEN-KUI WANG SONG-TAO CHEN HONG HE SHOU-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

High pressure effect on the crystallization processes of amorphous $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ alloy were investigated and the T - T diagram at 1bar and 77kbar were obtained. Results indicated that the pressure derivative of crystallization temperature of this amorphous alloy changes with the change of annealing duration during which the crystallization take place. Bcc-Fe(Si) solid solution crystalize preferentially at normal pressure while at high pressure DOe type Fe_3B and bcc-Fe(Si) will form simultaneously.