

$(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃的 晶化过程及压力的影响 (I)

晶化时的相析出过程

沈中毅 张 云 殷岫君 何寿安 吴 谦 吴自勤

(中国科学院物理研究所)

(北京大学物理系)

1982年8月13日收到

提 要

用X射线衍射法研究了 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃在常压下及 20kbar 高压下晶化过程中的析出相及析出过程。结果表明在上述压力下晶化过程都分成两个阶段,分别对应于初级晶化和共晶晶化。在常压下,初级晶化时析出 fcc-Co 晶体,而共晶晶化对应着 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 和 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相的析出。随着回火温度的增高或时间的延长, $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相逐渐转变为 $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ 相。20kbar 高压下的晶化析出过程与常压下不同的是:提高了晶化温度,在共晶晶化阶段出现了 Co_2B 相。此外,压力还阻止 $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ 相的形成。从热力学和动力学的角度讨论了压力对金属玻璃晶化过程的影响。

一、引 言

近年来,对金属玻璃晶化过程的研究非常重视,因为晶化现象决定了它在温度方面的使用限度。如何控制及阻滞这个过程的发生是更好地应用和生产这种材料的先决条件。为此,必须了解晶化过程中相析出的具体图象与相应微观机构的详尽资料以及成份、温度、压力、时间等因素的影响和作用机理。

探讨压力对金属玻璃晶化过程的影响在理论和工艺技术方面都是有意义的。非晶态合金的密度总是低于晶态,按 Lechatelier 原理,压力使金属玻璃晶化的动力增大,但在压力作用下原子间距离缩短限制了原子的迁移运动,阻碍了它们的扩散性重排^[1]。实际情况可能远为复杂。

FeCoNiSiB 系或 FeCoSiB 系金属玻璃具有优良的磁学性能,是非常接近于实用的软磁材料。由于它的零磁致伸缩性能和高的居里温度,不少作者^[2-6]对这个系列中不同成份的合金玻璃进行了比较系统的磁学测定。对于金属玻璃晶化时相析出的过程,目前还大多集中在二元系或三元系合金方面^[7],而压力的影响则研究得更少。在一个多组元合金中研究其晶化相及析出顺序是比较困难的,但这对分析组元间复杂的相互作用以及对实际生产和热处理等工艺技术会有很大指导作用。本文企图用X射线相分析方法弄清上述问题的轮廓以及施加压力对晶化过程的影响。

二、实验方法

应用的金属玻璃样品是由上海钢铁研究所提供的。其成份为(原子百分比) $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 。宽为 5mm, 厚为 0.04mm。样品是用熔体单辊淬火法制备的。用 X 射线衍射方法鉴定为非晶状态(图 1)。淬火态样品的透射电子显微镜观察及选区电子衍射表明, 原材料中存在少量钴的析出相(图 2)。

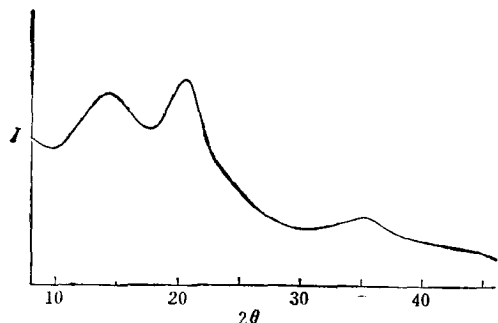


图 1 原始试样的 X 射线衍射图 $\text{MoK}\alpha$

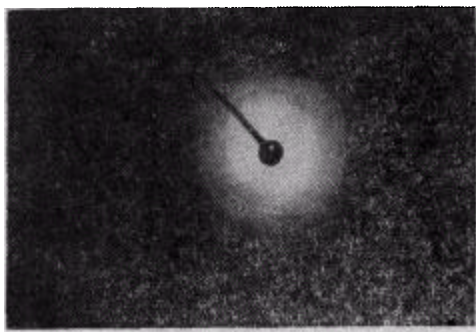


图 2 原始试样的选区电子衍射图
表示存在晶态 fcc-Co 微粒

在选择试样晶化处理条件前, 用 Perkin-Elmer DSC-II 型微差扫描量热计(扫描速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$) 及电阻方法在常压及高压下对原始样品的晶化过程进行了测量。测量结果(图 3(a)) 表明在所用加热速度下, 试样在 440°C 及 500°C 有两次晶化过程。选择这两个晶化温度前后不同温度进行处理, 具体条件见表 1。

表 1 试样的处理条件

常压	试样号	1	2	2a	2b	3	3a	4	9
	处理方法	440°C 4h	500°C 2h	$30^\circ\text{C}/\text{min}$ 508°C 空淬	$1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 515°C 空淬	560°C 1h	$30^\circ\text{C}/\text{min}$ 560°C 空淬	680°C 0.5h	800°C 1h
20kbar	试样号	5	6			7		8	
高压	处理方法	440°C 4h	500°C 2h			560°C 1h		680°C 0.5h	

常压下的热处理是在电阻炉中进行的。用 NiCr-NiSi 热电偶及电位差计测量温度, 恒温控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内。试样及电偶插入同一金属块内, 以保证温度的同一性。除 800°C 时采用真空热处理外, 常压下其它较低温度下均未用真空处理。热处理后试样表面轻微的氧化膜不会对 X 射线衍射结果产生可觉察的影响。高压下晶化处理在活塞-圆筒容器中进行。传压介质外层用叶蜡石, 与试样紧密接触的内层采用六方氮化硼粉末。经过烘烤的氮化硼由于其高度的化学稳定性及良好的传压性能, 可以很好地满足实验的要求。高压室具体结构可参阅文献 [8]。在保温过程中, 压腔内压力略有升高, 估计其总的偏差在 $\pm 0.5\text{kbar}$ 以内, 高压腔内温度波动为 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 。

原始试样在常压及 20kbar 高压处理后,用 X 射线衍射法配合必要的透射式电子显微镜观察及选区电子衍射,用相分析法确定晶化析出相。高压处理后的试样表面沾有少量氮化硼粉末,在它们的衍射花样上可以分辨出它的最强线。在整个衍射线条中扣除了 (002) 最强线后,氮化硼的其它衍射线因强度都很弱^[9]而不致影响试样的相分析。除了 1, 5, 6, 9 号试样用普通 X 射线衍射仪测定以外,其余试样均在日本理学 RU-1000 型转靶 X 射线机上进行衍射测定。CoK α 辐射, 42.5kV, 350mA, Fe 滤波片。

三、实验结果及分析

虽然对一个较复杂组元合金进行相分析有一定困难,我们从测定的复合谱线出发,通过对不同处理条件所得结果的比较,从晶化不同阶段的变化趋势以及用合金的相结构等方面的现有知识分析,仍然可以得到该合金玻璃在不同条件下相析出过程的一个相当明确的图形(表 2)。表 2 中从上到下各排数据是衍射线按 2θ 所对应的 d 值的顺序排列的。不同样品中相同的 d 值横向对齐。表 2 的最右边是各可能组成相的标准衍射数据。每个相分别以字母 A, B, C... 为代号。在每条测量所得到的衍射线旁边注明这些可能组成相的代号,表示对该衍射线有贡献的可能组成相。每条线旁边都标明其相对强度,以利于比较和分析。从表 2 所列数据可以看到晶化过程中相析出的明显趋势:

1) 在常压下, 440℃ 析出面心立方结构的钴晶体。fcc-Co 的最强线 [(111) 线] 是整个合成谱线中的最强反射。晶化温度升高到 500℃ 后, fcc-Co 的其它衍射线不断出现, 强度变得愈大而且明锐。在 680℃ 时全部谱线明锐可见, 是整个复合谱线中强度最大的一组。在 680℃ 处理的试样中除 Co 线条外还存在两组线条。其中一组的大部分线条(约 15 条左右)符合 Michel^[10] 所发现的属于 Cr_{23}C_6 结构的化合物, 其化学式为 $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{18.5}\text{B}_6$ 。这个化合物在后来的 Fe-Ni-B 相图^[11] 中被称为 τ 相, 并认为其化学式为 $\text{Fe}_3\text{Ni}_{20}\text{B}_6$ 。看来在此化合物中 Fe 和 Ni 的相对含量可以在一定的范围内变动。近年来在 Fe-B 金属玻璃的晶化过程中也确定了 Fe_{23}B_6 化合物的析出, 并且用 Mössbauer 谱确定其结构为 Cr_{23}C_6 型^[12]。最近期的文献^[16,17] 中陆续报道了在 2826MB 金属玻璃 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_8$) 中存在其成分对应于 $(\text{FeNiMo})_{23}\text{B}_6$ 的 Cr_{23}C_6 结构的晶化析出相。显然, 我们试样中的晶化相成分也对应于 $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ 。由于 FeCoNi 的原子半径相差很小, 在实验的精度范围内还不能估计我们试样中 τ 相的成份。在这个试样中另一组线条可以满足文献 [12] 所列的 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 化合物全部线条。 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 属于六方结构, 是 $a_0 = 6.67 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.28 \text{ \AA}$ 的大分子。这个结构是基面按不同方式堆垛的 NiAs 结构的变型。在文献 [13] 中所标定的 Ni_5Si_2 相, 其衍射线数据与 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 大致相同, 而后来由 Бадтиев 等人^[14] 所测定的 Ni-Si 相图中, 没有测定 Ni_5Si_2 相的结构, 但却证明这个相中 Si 的含量可以在 26—29at% 范围内变动, 这就证明了 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相是 Ni_5Si_2 相的非化学配比化合物。

在 440℃ 和 680℃ 间晶化退火的试样中, 还可以找到另外一组线条。这组线条在温度较低, 但时间较长的退火试样中(例如 2b 号试样), 发展得较为完整。从表 2 可以看出, 这个化合物在 500℃ 左右出现, 并且在温度继续升高或时间延长时逐渐减少。这组线条和正交 Fe_3C 结构的 Fe_3B , Ni_3B , Co_3B 的衍射数据分布相似, 但不能用上述任一硼化物

表2 相分析

1			5			2a			2			6			3a			2b			3		
1bar 440°C 4h			20 kbar 440°C 4h			1bar 30°C/min 508°C _{quen}			1 bar 500°C 2h			20 kbar 500°C 2h			1bar 30°C/min 560°C _{quen}			1bar 1.5°C/min 515°C _{quen}			1bar 560°C 1h		
I/I_0	d	Phase	I/I_0	d	Phase	I/I_0	d	Phase	I/I_0	d	Phase	I/I_0	d	Phase	I/I_0	d	Phase	I/I_0	d	Phase	I/I_0	d	Phase
												m 3.575	C					m 3.329	DD				
												f 3.062									f 2.636	B	
									w 2.368	D					f 2.368	D		w 2.450	D				
																		m 2.364	D		m 2.349	B	
												f 2.268						w 2.263	D				
									f 2.146	DE	w 2.163	C E						m 2.144	B DE	w 2.146	B DE		
									f 2.102	E	m 2.102	C E						f 2.100	E	f 2.106	E		
s 2.046	A		s 2.046	A		s 2.046	A		s 2.046	A DE	s 2.046	A E	s 2.046	A	s 2.046	A		s 2.046	A E	s 2.046	A E		
																		m 2.064	DE	m 2.064	DE		
w 2.020	B																	m 2.034	D				
									s 1.985	DE	s 1.989	C E	f 1.975	D				w 2.020	B	s 2.024	B		
									m 1.945	D	m 1.945							m 1.975	DE	m 1.977	DE		
									m 1.932	E	m 1.932	E						m 1.942	D	m 1.942	D		
																		m 1.928	E	m 1.932	E		
																		w 1.870	DE	m 1.870	DE		
																		m 1.855	B				
									m 1.774	A E	m 1.774	A E						w 1.846	D				
																		s 1.772	AB E	s 1.771	AB E		
																		w 1.751	B				
																		w 1.733	D				
																		w 1.635	D				
												m 1.617	C										
												w 1.601	C										
												w 1.269	C								f 1.275	B	
									m 1.254	A	m 1.254	A						m 1.254	A	m 1.254	A		
																				m 1.238	B		
									m 1.069	A	m 1.069	A						m 1.069	A		f 1.153	B	
												w 1.034	C							m 1.069	A		
																					f 1.024	A	

的衍射数据

7			4			8			A		B		C		D		E	
20 kbar 560°C 1h			1bar 680°C 05h			20 kbar 680°C 05h			Co fcc $z = 4$ $a = 3.545$		(FeCoNi) ₂₃ B ₆ fcc $z = 4$ $a = 10.05$ Cr ₂₃ C ₆ Type		Co ₂ B tetr $z = 4$ $a = 5.015$ $c = 4.220$ CuAl ₂ Type		(FeCoNi) ₃ B orth $z = 4$ $a = 5.283$ $b = 6.616$ $c = 4.423$ Fe ₃ C Type		Ni ₃₁ Si ₁₂ hex $z = 1$ $a = 6.67$ $c = 12.28$ NiAs Like	
$\frac{I}{I_0}$	d	Phase	$\frac{I}{I_0}$	d	Phase	$\frac{I}{I_0}$	d	Phase	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$	d	$\frac{I}{I_0}$
w 3.328		D				w 3.551		C					3.550	6				
			m 3.180		B	m 3.328		D			3.18	20			3.328	m		
			f 2.630		B						2.63	8						
						w 2.518		C					2.510	18				
						w 2.453		D							2.453	w		
m 2.368		D				m 2.368		D							2.368	m		
			w 2.349		B						2.35	25						
w 2.268		D				w 2.268		D							2.268	w		
w 2.146		DE	m 2.142		B F	m 2.150		DE			2.144	30			2.150	m	2.150	30
f 2.110		C E				m 2.110		C E					2.113	30			2.104	26
m 2.064		DE				m 2.064		DE							2.064	s	2.057	10
s 2.046		A E	s 2.046		A E	s 2.047		A E	2.047	100					2.047		2.047	5
m 2.034		D				m 2.034		D							2.034	m		
			s 2.020		B						2.021	100						
s 1.978		CDE	m 1.978		E	s 1.985		CDE					1.983	100	1.985	s	1.978	100
m 1.945		D				m 1.945		D							1.945	m		
m 1.929		E	m 1.929		E	m 1.932		E									1.926	95
w 1.870		DE	w 1.870		E	w 1.870		DE							1.871	w	1.871	6
			m 1.855		B						1.859	25			1.849	w		
w 1.849		D				w 1.849		D										
m 1.774		A E	s 1.771		AB E	s 1.771		A E	1.772	40	1.780	25					1.779	12
			w 1.751		B						1.752	18						
w 1.733		D				w 1.733		D							1.733	w		
w 1.635		D				w 1.635		D							1.635	w		
						w 1.617		C					1.616	13				
			f 1.584		B	w 1.592		C			1.586	10	1.588	15				
f 1.382			f 1.382			f 1.382												
			f 1.275		B						1.274	10	1.268	8				
m 1.256		A	s 1.253		A	s 1.254		A	1.253	30								
			m 1.238		B						1.238	25						
			m 1.212		B						1.212	20						
						w 1.193		C					1.192	20				
			f 1.174		B	w 1.174					1.175	10			1.168	w		
f 1.168		D				w 1.168		D										
			w 1.153		B						1.153	16						
m 1.070		A	s 1.068		A	s 1.069		A	1.069	30								
			w 1.056		B						1.056	16						
						w 1.035		C					1.032	11				
			m 1.023		A	m 1.024		A	1.023	10								

的线条来对应。我们重新标定每根衍射线,可得 $a = 5.283 \text{ \AA}$, $b = 6.616 \text{ \AA}$, $c = 4.423 \text{ \AA}$ (表 3)。在 Aronsson 等人^[15]的 Fe-Si-B 相图中标定了一个 $\text{Fe}_3(\text{SiB})$ 相,也是属于 Fe_3C 结构, Si 在其中只占很小的比例。所以我们的化合物成份很可能是 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$, 而 Co 为其主要的金属成份。

表 3 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 与 $\text{Fe}_3(\text{SiB})$ ^[15] 衍射强度对比

试样号	hkl	$(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ (本文)			$\text{Fe}_3(\text{SiB})$ ^[15]	
		d calc ($\text{\AA}$)	d obs ($\text{\AA}$)	I/I_0	d	I/I_0
1	020	3.31	3.328	m	3.33	5
2	210	2.453	2.453	w	2.474	25
3	121	2.368	2.368	m	2.388	80
4	201	2.268	2.268	w	2.289	45
5	211	2.145	2.150	m	2.116	80
6	220	2.064	2.064	m	2.081	100
7	102	2.040	2.034	m	2.058	80
8	031	1.973	1.985	s	1.989	100
9	112	1.949	1.945	m	1.967	80
10	221	1.870	1.871	w	1.886	80
11	131	1.848	1.840	w	1.863	50
12	122	1.736	1.733	w	1.751	80
13	301	1.636	1.635	w	1.651	50
14	330	1.168	1.168	w	—	—

可以看到, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相和 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相的出现大致在同一阶段,这是非晶母相中晶化前硅和硼等元素分别扩散富集的结果。从退火过程的分析(表 2)可以判断,随着时间的推移和退火温度的升高, Fe_3C 结构的 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相逐渐转变为 Cr_{23}C_6 结构的 $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ 相,而 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相则看不出有明显的变化。800℃ 退火一小时的试样中只出现 fcc-Co, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相,可以看到试样反而变得稳定,这显然因为 800℃ 已经高于该金属玻璃的最不稳定分解温度所致。

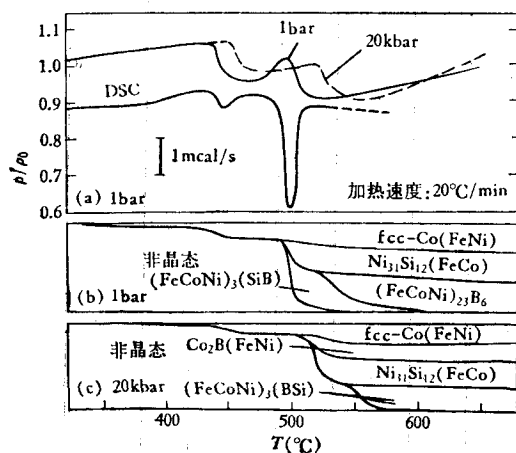


图 3 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃加热时的电阻及热效应 (a) 以及在常压下 (b) 与 20kbar 高压下 (c) 加热时晶化析出顺序示意图

2) 20kbar 高压下晶化退火后的情况是很有趣的。晶化初期也是析出 fcc-Co, 但在第二晶化阶段初期可以看到一个 CuAl_2 型结构的 Co_2B 化合物的析出。这个相在 680℃ 退火半小时后已非常明锐。在第二晶化阶段析出 Co_2B 的同时, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相仍同时析出, 但 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相似乎受到阻碍, 线条反应不明显。在 560℃

退火一小时后, $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相析出完整, 而 Co_2B 相反而减少或消失。680℃ 退火半小时后, 除 fcc-Co, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 及 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 外, Co_2B 相重新出现, 但仍然没

有 $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ 相, 显然受到高压力的阻碍。

20kbar 高压下和常压下晶化退火时析出相的顺序可以示意地用图 3(b) 及 (c) 表示。

四、讨 论

1. 相析出的顺序及晶化模式

综合各相析出过程和微差扫描量热计及电阻测量的结果, 可以得到晶化过程的具体图象。第一个晶化过程对应着 fcc-Co 金属结晶相的析出, 而其余的化合物的析出则在第二个晶化过程中进行。在较低温度下长期保温或是以很慢的速度加热到较低温度时, 上述转变也能缓慢地进行。我们试验中 1 号及 2b 号试样就属于这种情况。

目前人们经常把金属玻璃的晶化过程和合金的平衡相图的结构联系起来考虑。Köster 等人^[32]提出了一个自由能随成份变化的假想图, 并认为晶化可以通过: (1) 亚稳相的多型性晶化; (2) 稳定相或亚稳相的初级晶化; (3) 类似于共晶相变的二相晶化(共晶晶化)三种模式来进行。Khan 等人^[19]对不同成份的 Fe-B 合金玻璃晶化过程的动态 X 射线分析结果认为, 液态淬火的金属-非金属玻璃晶化时的初级晶化相经常是而且只能是平衡相图中对应成份的液相线-固相线之间相区中的初始结晶相, 而后一阶段的晶化则对应于共晶成份的相。这样, 亚共晶成份金属玻璃晶化过程的模式就是初级晶化加共晶晶化。对于 Fe-B, Fe-Ni-B 等金属玻璃的许多详细研究^[7,19,20,33]都支持这种规律存在。从现有实验事实来看, 这种规律原则上也可能适用于复杂成份金属玻璃的晶化过程。 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃在常压下的晶化过程也很可能属于初级晶化加共晶晶化的模式。fcc-Co 的析出对应于初级晶化, 而共晶晶化过程是 fcc-Co, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 及 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相的二元及三元共晶析出过程。

2. 初级晶化相 Co 的结构

对所研究的金属玻璃初级晶化相的选区衍射及 X 射线测量表明它是面心立方结构, 其点阵常数为 $3.544 \text{ \AA}$, 这与 fcc-Co 的数值正好符合。文献报道中富钴合金玻璃的初级晶化相的结构不很一致(表 4), 其中大部分为 fcc 或 hcp 结构, 少数富钴金属玻璃的初始晶化相中还存在 bcc 结构的析出相。

表 4 所列数据说明它们的初级晶化相极有可能是钴晶体。但它析出的结构则不很一致。我们认为可能是受以下因素的影响。1) 初级晶化温度 T_{x1} 的高低。 $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \beta\text{-Co}$ 转变温度在 420°C 左右, 和金属玻璃的 T_{x1} 接近。在不同的 T_{x1} 值晶化时可能析出 hcp 结构的 $\alpha\text{-Co}$ 或 fcc 结构的 $\beta\text{-Co}$; 2) Co 中溶入合金元素例如 Fe 和 Ni 等可使 β 相区扩大, 有利于 $\beta\text{-Co}$ 析出; 3) $\alpha\text{-Co}$ 和 $\beta\text{-Co}$ 的自由能差很小, 420°C 转变时只有 60 cal/mol ^[25], 它们很可能在某些内部的或外部的条件(例如热处理条件的不同^[26])的影响下以不同结构析出, 实际上, 微小的 Co 晶体的 (111) 面往往呈现无规则堆垛^[31], 当然它也很容易以亚稳形式存在; 4) 钴晶核脱溶时借以生长的基底和母相的结构, 可以决定非晶钴薄膜晶化后的结构^[27]。由于金属玻璃的高度无序状态和能量上的不稳定, 在转变中还可能出现多种结

构的亚稳相。

表 4 中出现 bcc 相的情况较少,不能肯定其本质,但如果考虑到我们试验中 1 号试样的情况,在较低温度和长期保温条件下,也有可能析出其它的化合物。

表 4 富钴金属玻璃的初始晶化相

合 金 玻 璃 成 份	晶 化 条 件	初 始 晶 化 相	文 献
$\text{Co}_{79}\text{B}_{21}$	430℃, 10h 400—450℃ 5min 30℃/min 升温到 440℃ 淬火	$\beta\text{-Co}$ (fcc)	[21]
$(\text{FeCo})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$		bcc 及 hcp 相	[22]
$\text{Co}_{70}\text{Fe}_3\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$		bcc + hcp 相 ($\alpha\text{-Fe} + \alpha\text{-Co}$)	[23]
$\text{Co}_{66}\text{Fe}_2\text{Si}_{18}\text{B}_{11}$		bcc 相	[24]
$\text{Co}_{45}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_9\text{Si}_8\text{B}_{14}$		bcc + fcc 相	*
$\text{Co}_{43}\text{Ni}_{27.3}\text{Fe}_{7.7}\text{Si}_8\text{B}_{14}$		$\beta\text{-Co}$ (fcc)	本文
$(\text{CoNi})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$		hcp + fcc 相	[22]
$\text{Co}_{75.8}\text{Fe}_{5.1}\text{Si}_{11.9}\text{B}_{7.16}$	400℃, 10h	bcc + hcp 相	[24]

* 参见: 张守国, 金属材料研究, 6(6)(1980), 39.

3. 压力对晶化析出相的作用

1) 压力对析出相结构的影响。我们另外的实验表明,压力以较复杂的形式推迟了晶化进程,提高了晶化温度和改变了晶化激活能(这方面的详细内容将另文讨论)。我们已看到压力也改变了晶化时析出相的内容和析出顺序。如前所述,20kbar 压力下试样晶化时出现 Co_2B 相,此外,在试验范围内不出现 Cr_{23}C_6 结构的 $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ 化合物,而只出现 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 相。显然,压力有效地使这个相稳定化,阻碍了前者的生成。

这个现象的解释并不困难。表 5 中列出了各晶化相的基本结构参数及原子密排系数。我们看到, Co_2B 的优先析出首先是由于它具有最大的密排系数,因而在高压下具有很大的稳定性。从原子迁移的角度考虑,在形成钴晶核以及它们随后的长大过程中,必须把这些地区的硼原子驱赶出去,这在高压下扩散过程受到抑制的情况下是困难的;而形成 Co_2B 时则不必克服高压对硼原子扩散的重重封锁,在析出部分 Co 晶体以及 Ni 和 Si 形成化合物以后,母相中的硼原子完全可以达到形成 Co_2B 所要求的浓度。 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 的稳定化也可以用类似的解释。因为它不但比 $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ 有更高的密排系数,而且它的成份也比后者更接近于合金的平均成份,从而只需进行较少的原子移动和调整,即可

表 5 各晶化析出相的晶体学参数

晶 化 相	Co	$(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$	Co_2B	$(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
结 构	fcc	fcc Cr_{23}C_6 型	四方 CuAl_2 型	正交 Fe_3C 型	六角 NiAs 结构变型
每个单胞内分子数	4	4	4	4	1
点 阵 参 数	$a = 3.544$	$a = 10.50$	$a = 5.015$ $c = 4.220$	$a = 5.283$ $b = 6.616$ $c = 4.423$	$a = 6.67$ $c = 12.28$
密 排 系 数	74%	72.8%	76.96%	75.11%	70.35%

达到形成化合物的目的。

$\text{Ni}_{51}\text{Si}_{12}$ 化合物和其它化合物不同,它是晶化相中唯一的硅化物,虽然它的密排程度不高,但除非压力大到促使它变得比另一种结构或其它成份的化合物更不稳定,它将继续存在。在我们的试验中,无论温度和压力都不能改变它的存在,可见这是一种相当稳定的化合物。可以预料,金属玻璃中第二次晶化过程在很大程度上是受到这个化合物的形成过程控制的。

2) 压力对金属玻璃中相平衡的可能影响。压力可以对合金相的组成、结构以及它们之间的平衡关系起重大作用^[28]。由于生成 Co_2B 相,金属 Co 的析出量减少,共晶的数量增加,因此压力下共晶点(线)的成份向着钴组元方向移动。这一现象和我们在另一工作中对同一金属玻璃所作的测量结果是相互支持的。在那个工作中,我们测量了不同压力下同一金属玻璃晶化时的电阻变化。测量结果表明,第一晶化阶段电阻的相对下降值(它粗略地代表晶化相的相对数量^[29])随压力的增加而减小,而第二晶化阶段的电阻相对下降值随压力的增高而上升(图4)。可以预料,在一定压力下,合金玻璃的第一晶化阶段将消失,晶化一开始即以共晶的形式析出。文献[30]报道了压力对 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 金属玻璃晶化的影响。他们作出了常压和 50kbar 下晶化的 T - T 图,并研究了 10kbar 下晶化时相析出的顺序。常压下晶化顺序为 $\text{Amorph.} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Amorph.} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}$; 50kbar 晶化时第一阶段消失,晶化析出顺序直接为 $\text{Amorph.} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}$ 。而在 10kbar 压力下晶化时,首先析出 Fe_3B , 然后析出 $\text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ 。我们认为所有这些现象正好说明了在压力作用下由于共晶点的移动,使同一成份的金属玻璃晶化时相析出顺序产生改变或颠倒。

前面已经提到,压力下晶化时, Co_2B 在 500℃ 出现,而 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 并不出现; 560℃ 退火时 Co_2B 消失(或减弱), $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 出现; 在 680℃ 退火时 Co_2B 重新出现,而 $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ 继续存在。这种 Co_2B 的析出-消失-再析出现象,似乎和 Co-B 或 Fe-B 相图中 $\text{Co}_2\text{B-Co}_3\text{B}$ 或 $\text{Fe}_2\text{B-Fe}_3\text{B}$ 的包晶反应相对应的。当然这种对应关系的确切程度还有待于进一步的实验探讨。

感谢本所 X 射线分析实验室全体同志以及宁太山、车广灿同志,他们在 X 射线分析工作中给予我们很大的帮助。

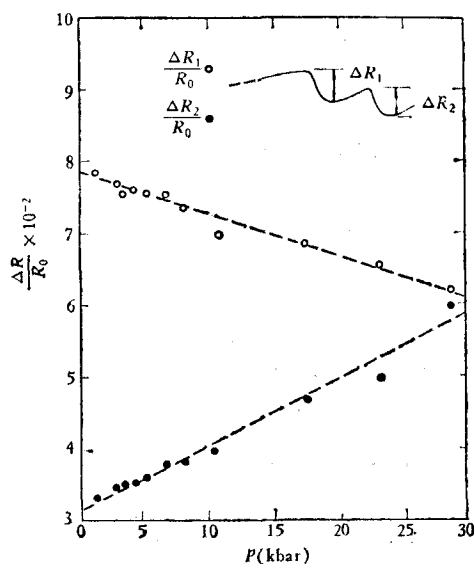


图4 两个晶化阶段所对应电阻突降的相对值 $\Delta R_1/R_0$ 及 $\Delta R_2/R_0$ 与晶化时压力的依赖关系 R_0 为试样在常态时的电阻值

参 考 文 献

- [1] H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, **43**(1980), 353.
- [2] M. Kikuchi, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**(1975), 1077.
- [3] O. Kohmoto, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 4342.
- [4] O. Kohmoto, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 928.
- [5] E. H. Власова и др., *Д. АН СССР*, **255** (1—3) (1980), 3351.
- [6] R. Kern, *et al.*, *Z. Metallkde*, **Bd72**(6) (1981), 369.
- [7] U. Köster, *et al.*, *Glassy Metals I. Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization. (Topics in Applied Physics. Vol. 46)*, H. -J. Güntherodt and H. Beck ed., Springer-Vorlag, (1981), p. 225—267. 3MF
- [8] 沈中毅、张云, *科学通报*, **26**(1981), 913.
- [9] R. S. Pease, *Acta Cryst.*, **5**(1952), 356.
- [10] de M. M. Michel, *Compt. Rend.*, **264C**(1967), 1756.
- [11] Hans H. Stadelmaier, *Z. Metallkde*, **60**(12) (1969), 960.
- [12] K. Frank, *et al.*, *Acta Cryst. B*, **27**(1971), 926.
- [13] Saini *et al.*, *Can. J. Chem.*, **42**(1964), 1511.
- [14] Э. Б. Балтнев, и др., *Вестник Моск. Ун-та, Химия*, **15** (3) (1974), 367.
- [15] B. Aronsson *et al.*, *Acta Chem. Scand.*, **14**(1960), 1403.
- [16] K. P. Mizgalski *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 335.
- [17] H. P. Nicolai *et al.*, *Z. Metallkde*, **Bd72**(8) (1981), 558.
- [18] H. Franke *et al.*, *Rapidly Quenched Metals III. Vol. I, Proceeding of the 3rd Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, London, Sussex Univ., July 1978, B. Canter ed.*, p. 155.
- [19] Y. Khan, *et al.*, *Z. Metallkde*, **Bd72**(8) (1981), 553.
- [20] U. Köster, *et al.*, *J. de Physique Colloque*, **41**(1980), C8-352.
- [21] S. S. Cho *et al.*, *J. Korean Inst. Met.*, **19**(1) (1981), 49.
- [22] 井上明久等, *日本金属学会会誌*, **42**(1978), 29.
- [23] 陈慧余等, *中国科学技术大学学报*, **11**(1981), 38.
- [24] E. H. Власова и др., *ДАН СССР*, **249** (5) (1979), 1112.
- [25] *American Institute of Physics Handbook*, D. E. Gray ed., 2nd edition, (1957), p. 4—183.
- [26] F. Sebilliau *et al.*, *The Mechanism of Phase Transformation in Metals. A Symposium Organized by the Institute of Metals and Held at the Royal Institution, London, 1955, The Institute of Metals Press, (1956), p. 209.*
- [27] T. Honma *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **36**(1965), 2791. SHRDL
- [28] I. L. Spain, *High Pressure Technology, Vol. II*, I. L. Spain & J. Paaewe ed., Marcel Dekker Inc., New York and Basel, (1977), p. 144.
- [29] K. Osamura *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 975.
- [30] W. K. Wang *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **15**(1980), 2701.
- [31] C. 基泰尔著, 杨顺华等译, *固体物理导论*, 科学出版社, 29 页 (1979).
- [32] U. Köster and Weiss, *J. Non-Cryst. Solids*, **17**(1975), 359.
- [33] P. Duhaj, *Conference on Metallic Glasses: Science and Technology, Budapest (1980), Proceedings, Vol. I, p. 29—40.*

THE CRYSTALLIZATION PROCESS OF METGLASS $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ AND THE EFFECT OF HIGH PRESSURE (I)

THE PHASE PRECIPITATION PROCESS

SHEN ZHONG-YI ZHANG YUN YIN XIU-JUN HE SHOU-AN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

WU QIAN WU ZI-QIN

(*Department of Physics, Peking University*)

ABSTRACT

The crystallization process, precipitation sequence and structure of precipitated phases during heating metglass $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ at normal and 20 kbar high pressures were examined by means of X-ray diffraction method. It was determined that both at normal and 20 kbar high pressures the crystallization will proceed in two stages corresponding to the primary and eutectic crystallization respectively. At normal pressure, fcc-Co was observed on primary crystallization, while $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ and $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ compounds appeared in eutectic transition. With increasing temperature or prolonging of tempering, the $(\text{FeCoNi})_3(\text{SiB})$ compound transforms into the $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ phase gradually. On the other hand, on heating the metglass at 20 kbar, in addition to the increasing in crystallization temperature, another compound Co_2B appears. Besides, it has been found that high pressure will restrain the formation of $(\text{FeCoNi})_{23}\text{B}_6$ phase.

The influence of high pressure on the crystallization of metglass is discussed from point of view of thermodynamics and kinetics.