

静高压下有表面化学反应的 非晶合金晶化研究*

姚 斌¹⁾²⁾ 王爱民²⁾ 李 宏²⁾ 丁炳哲²⁾ 隋桂玲¹⁾ 胡壮麒²⁾

1) (四平师范学院物理系, 四平 136000)

2) (中国科学院金属研究所, 快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015)

(1995年2月13日收到; 1995年6月12日收到修改稿)

在静高压 3—5 GPa, 510—660 °C 温度下, 研究了在晶化过程中其表面与 Al 发生反应的非晶 $(\text{Fe}_{0.99}, \text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金的晶化过程. 发现在 4 GPa 左右, 510—660 °C 的温度范围内, 非晶 FMSB 晶化为纳米 α -Fe(Al) 相, 在其他压力下, 晶化为 α -Fe(Mo, Si), $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{B}$ 或 Fe_2B 相. 利用简单固体模型对其晶化的热力学机制进行了探讨.

PACC: 6140D; 6250; 0570

1 引 言

非晶的晶化过程是一种重要的相变过程, 几十年来, 人们在真空状态, 高压状态等各种条件下研究它的晶化过程^[1-3], 各种条件对其晶化过程的影响, 并提出相应的晶化机制^[4,5]. 在以前的非晶晶化过程的研究中, 非晶样品表面不接触任何与之发生反应的物质, 本文称这种非晶表面为自由表面. 由于纳米 Fe-Mo-Si-B 合金优异的软磁性能, 近年来, 人们对非晶合金 $(\text{Fe}_{0.99}, \text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (FMSB) 的晶化机制, 结晶相, 晶粒度及纳米合金的性能进行了深入的研究^[6]. 这些研究工作都是在真空条件下, 非晶 FMSB 合金条带表面为自由表面的情况下开展的. 为了克服由非晶 FMSB 合金晶化制得的纳米 Fe-Mo-Si-B 合金的脆性, 使之能在实际中得到应用, 我们利用静高压下等温热处理金属 Al 片与非晶 FMSB 叠层的方法, 制备出 Al/Fe-Mo-Si-B 纳米合金复合材料. 由于在制备中, 非晶 FMSB 与 Al 片将在界面发生扩散反应, 因此, 势必影响非晶 FMSB 的晶化过程和结果. 本文将就此问题进行研究.

2 实验方法

为了比较静高压下有界面扩散反应与无界面扩散反应非晶 FMSB 的晶化过程, 将直径为 5 mm 的非晶 FMSB 条带 (30 μm 厚) 和 Al 箔 (100 μm 厚) 如图 1 所示组装, 第一层和第三层为有界面反应的 FMSB 晶化样品, 其余四层为无界面反应的样品. 将整个样品放

* 国家自然科学基金资助的课题.

入嵌在石墨坩埚中的氮化硼(BN)保护管中;用环带式两面顶金刚石压机对样品进行加压;利用电流通过石墨坩埚产生的焦耳热对样品热处理;压力的测量利用 Bi, Ba 和 Tl 的

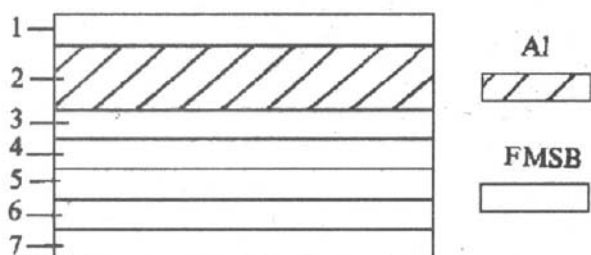
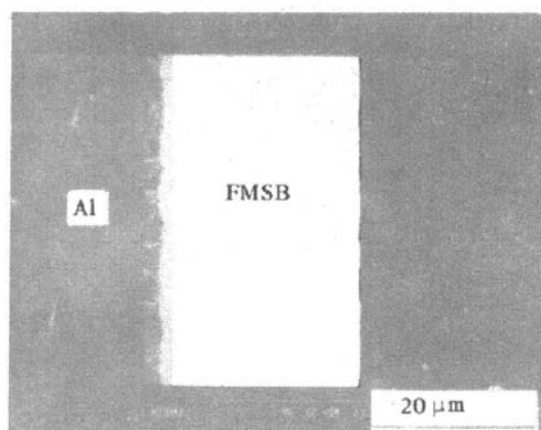


图1 样品组装示意图

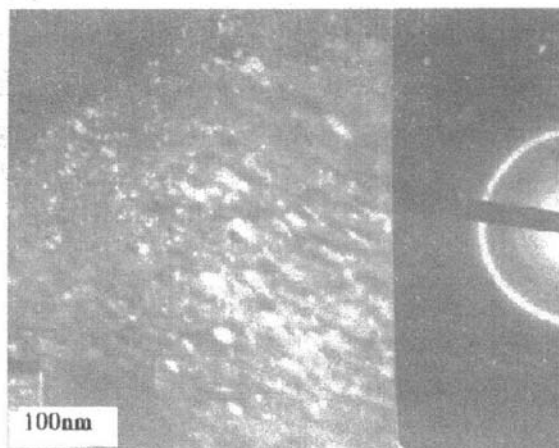
压致相变点进行标定;利用镍铬-镍铝热电偶和可编程序控温仪进行温度的测量和控制. 为消除样品表面的影响, 晶化样品表面用金刚石研磨膏进行抛光. 利用X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)进行相和晶粒度分析;利用扫描电子显微镜(SEM)进行界面形貌观察;能散X射线分析(EDAX)和电子探针(EP)用以成分分析.

3 实验结果与讨论

如图1, 第一层和第三层非晶 FMSB 合金, 在高压热处理的条件下, 在与 Al 箔交界处将与 Al 发生扩散反应, 形成一扩散层, 如图 2(a)所示. 图 2(a)为在 4 GPa 下, 540 °C 等温热处理 30 min 后 Al/Fe-Mo-Si-B 合金界面形貌, Al 与 Fe-Mo-Si-B 合金在其界面形成一扩散层. 图 2(b)为扩散层的电子衍射和暗场照片. 经 EDAX 和 EP 检测, 原子比 Al:Fe:Si:B:Mo=68.4:20.8:3.2:7.5:0.1. 根据由图 2(b)电子衍射计算的 d 值和成分分析结果, 可以推断, 此扩散层的晶体结构为 η -AlFe(Mo, Si, B)固溶体^[7]. 由图 2(b)暗场照片可估算出其晶粒度为纳米量级. 实验检测表明, 在 4 GPa, 510—660 °C 范围热处理的样品中, 在 Al/Fe-Mo-Si-B 合金界面都形成一结构相同的扩散层, 随着温度的提高, 扩散层增厚, Fe-Mo-Si-B 合金层变薄.



(a) Al/Fe-Mo-Si-B 纳米合金界面形貌



(b) 扩散层的电子衍射和暗场照片

图2

如将非晶 FMSB-Al 作为一个热力学系统, 由于 Al 与 FMSB 合金在界面处的扩散反应, 在一定的温度和压力下可能将影响非晶 FMSB 的晶化过程和结果. 图3谱线 a—d 和图4谱线 a—d 分别为无界面反应和有界面反应条件下非晶 FMSB 在 4 GPa, 经 510, 570, 600 和 660 °C 等温热处理 30 min 后的 X 射线衍射图.

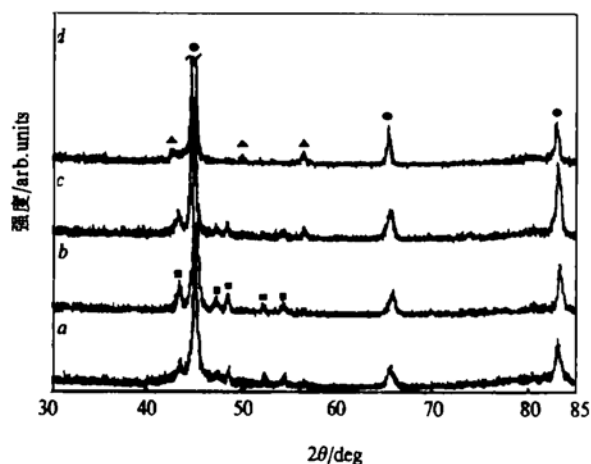


图3 在4 GPa, 经510(a), 570(b), 600(c)和660 °C(d)热处理30 min 无界面反应的非晶 FMSB 晶化样品的 X 射线衍射图 ●为 α -Fe(Mo, Si); ■为 $(\text{Fe, Mo})_3\text{B}$; ▲为 Fe_2B

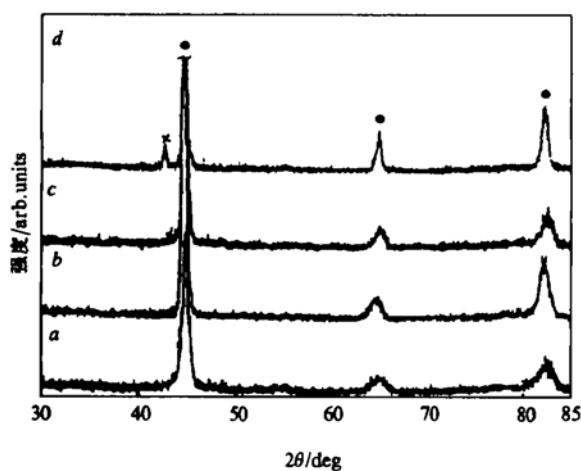


图4 在4 GPa, 经510(a), 570(b), 600(c)和660 °C(d)热处理30 min 有界面反应的非晶 FMSB 晶化样品的 X 射线衍射图 ●为 α -Fe(Al); ×为 $\eta\text{Al-Fe}(\text{Mo, Si, B})$

在无界面反应的情况下, 由图3可见, 所有 α -Fe 峰位都向高衍射角方向移动. 由相图, 合金固溶理论和已报道的实验结果可知^[8,9], Si, Mo 原子以替代形式固溶到 α -Fe 中, 引起晶格常数变小, 其晶格常数为 0.2844 nm. 由 Vegard 定律和测得的 α -Fe(Si, Mo) 固溶体的晶格常数, 可以估算出 Si 的固溶度为 (18 ± 2) at%. 经过对图3 X 射线衍射谱分析, 我们得出在各种晶化温度下非晶 FMSB 的晶化相, 如表1所示. 由 Scherrer 方程

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

式中 d 是平均晶粒度, λ 是 X 射线波长, θ 是 Bragg 衍射角, β 是扣除仪器致宽后 X 射线衍射峰的半高宽. 利用由图 3 测得的 X 射线衍射峰的半高宽, 计算出在各种晶化温度下 α -Fe(Si, Mo) 的平均晶粒度, 列入表 1.

表 1 非晶 FMSB 在各种晶化温度的晶化相及 α -Fe(Al) 和 α -Fe(Mo, Si) 的晶粒度

$T/^\circ\text{C}$	有界面反应		无界面反应	
	晶粒度/nm	结晶相	晶粒度/nm	结晶相
510	6.2	α -Fe(Al)	20.6	α -Fe(Mo, Si)
540	8.6		18.0	$(\text{Fe, Mo})_3\text{B}$
570	9.2		22.8	
600	14.4		29.2	α -Fe(Mo, Si)
630	20.9		33.8	Fe_2B
660	27.0		40.3	α -Fe(Mo, Si), Fe_2B

比较图 4 谱线(a—d)各晶化温度下所得的 Fe-Mo-Si-B 合金的 X 射线衍射谱, 图 4d 中, 在 $d = 0.2125 \text{ nm}$ 峰位多出一个衍射峰. 经分析认为, 此峰为 η -AlFe(Mo, Si, B) 的 (002) 最强衍射峰^[7]. 这是因为, 随着温度的升高, 扩散层增厚, 而 Fe-Mo-Si-B 合金层变薄, 使得经 660°C 热处理的样品中部分 η -AlFe(Mo, Si, B) 相参加了衍射. 而 η -AlFe(Mo, Si, B) 中另外两个强衍射峰峰位与 α -Fe(Al) 的 (110) 峰位重合, 所以, 图 4(d) 中只观察到 (002) 衍射. 由图 4 谱线 a—d 可见, α -Fe 衍射峰位向低衍射角方向偏移, 晶格常数增大到 0.2875 nm . 利用 EDAX 和 EP 对所晶化的 Fe-Mo-Si-B 合金断面中 Al 的含量进行检测, 结果表明: 平均 Al 含量不到 $1 \text{ at}\%$. 根据固溶体理论, 我们认为: 在有界面反应的非晶 FMSB 合金的晶化过程中, Al 原子替代 α -Fe 中的 Fe 原子而固溶到 α -Fe 中, 形成具有较大晶格常数的 α -Fe(Al) 固溶体. 这说明, 在 4 GPa , 510 — 660°C 范围内, 在有界面反应的条件下, 非晶 FMSB 晶化为单一 α -Fe(Al) 固溶体相. 其晶粒度随温度的变化如表 1 所示.

为了研究压力和时间对有界反应非晶 FMSB 晶化的影响, 对此非晶在 3 — 5 GPa 进行 540°C , 退火 30 min 和 630°C , 退火 20 min . 图 5 和图 6 分别为经 540°C 退火 30 min 和 630°C 退火 20 min 后非晶 FMSB 的 X 射线衍射图.

由图 5 和图 6 表明: 在晶化温度为 540°C 和 630°C 的情况下, 当压力在 4 GPa 左右时, 有界面反应的非晶 FMSB 晶化为单一 α -Fe(Al) 相, 而在其他压力范围, 其晶化结果同无界面反应的相同, 为 α -Fe(Si, Mo) 和 $(\text{Fe, Mo})_3\text{B}$ 或 Fe_2B 相, 并没有发现 Al 固溶到这三相中的迹象. 通过对图 5 和图 6 的分析和计算, 我们得到在各个压力和温度下非晶 FMSB 的晶化相, 并计算出其中 α -Fe(Al) 或 α -Fe(Si, Mo) 的晶粒度, 如表 2. 由表 2 可知, 有界面反应的非晶 FMSB 的晶化过程与其所处的热力学状态密切相关. 比较表 1 和表 2, 晶化时间的差异并未引起相的改变, 这说明在所确定的压力和温度下, 晶化结果的热力学性质是稳定的. 由表 2 还可给出, 在相同的晶化温度下, 在 4 GPa 晶化的 α -Fe(Al) 相的晶粒度比在其他压力下晶化的 α -Fe(Si, Mo) 的晶粒度小. 这表明 α -Fe(Al) 在此热力学状态下

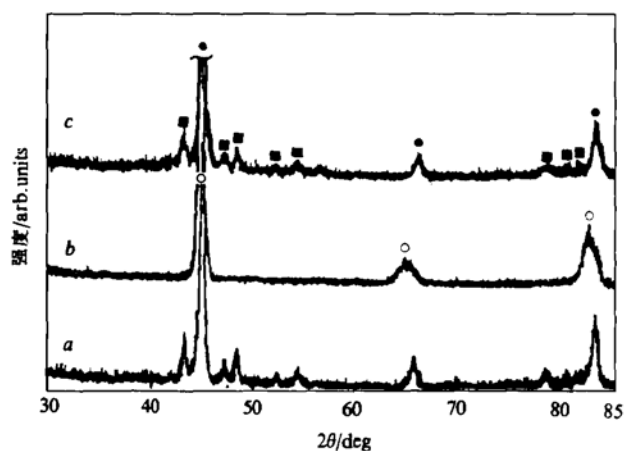


图5 有界面反应非晶 FMSB 在 3 GPa(a), 4 GPa(b) 和 5 GPa(c) 下经 540 °C 退火 30 min 后 X 射线衍射图。●为 α -Fe(Mo, Si); ○为 α -Fe(Al); ■为 $(\text{Fe, Mo})_3\text{B}$

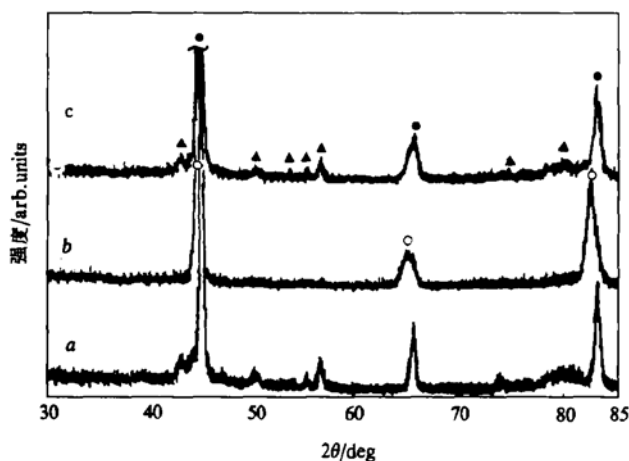


图6 有界面反应非晶 FMSB 在 3 GPa(a), 4 GPa(b) 和 5 GPa(c) 下经 630 °C 退火 20 min 后 X 射线衍射图。●为 α -Fe(Mo, Si); ○为 α -Fe(Al); ▲为 Fe_2B

可能具有较大的成核速率和较小的生长速率。

将非晶 FMSB 和 Al 看做为一个热力学系统, 系统中各组元的总质量是守恒的。在进行热处理过程中, 由于 Al 与 FMSB 在其界面发生扩散反应, 并向其内部扩散; FMSB 内部进行非晶到晶体的转变, 所以, 整个系统处在非平衡热力学状态。FMSB 内部各组元的成分比例将不断变化。根据热力学理论, 在恒温恒压下, 系统热力学状态的组元的成分比例将不断变化。根据热力学理论, 在恒温恒压下, 系统热力学状态的改变总是朝着 Gibbs 自由能减小的方向进行。在本实验中, 压力和温度是恒定的, 因此, Gibbs 自由能的改变为

$$\delta G = \sum_{\alpha} (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \delta n_i^{\alpha}, \quad (2)$$

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{P, T, n_j^{\alpha}}, \quad (3)$$

μ_i^{α} 为 α 相中第 i 种组元的化学势, n_i^{α} 为 α 相中第 i 种组元的摩尔数. 由(2)式可见, 若使 $\delta G < 0$, 则必须 $(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \delta n_i^{\alpha} < 0$, 即系统热力学状态的改变, 将使物质从高化学势相向低

表 2 在确定温度下有界面反应非晶 FMSB 在不同压力下的晶化相
及 α -Fe(Al) 或 α -Fe(Mo, Si) 的晶粒度

P/GPa	540/℃		630/℃	
	晶粒度/nm	结晶相	晶粒度/nm	结晶相
3	17.0	α -Fe(Mo, Si) (Fe, Mo) ₃ B	31.8	α -Fe(Mo, Si) Fe ₂ B
4	8.6	α -Fe(Al)	16.1	α -Fe(Al)
5	9.6	α -Fe(Mo, Si) (Fe, Mo) ₃ B	20.6	α -Fe(Mo, Si) Fe ₂ B

化学势相的流动, 两相化学势差逐渐减小, 最后达到两相化学势相等的平衡状态. 由(3)式可知, 第 i 组元在 α 相的化学势与压力、温度和其他元素在该相中的摩尔数有关. 由成分分析可知, 扩散层中 Si, B 组元相对 Fe 的含量远大于其在非晶 FMSB 中的含量. 这说明在 Fe-Mo-Si-B 与 Al 反应生成 η -AlFe(Mo, Si, B) 的过程中, Si, B 元素将向 η -AlFe(Mo, Si, B) 相富集, 从而使 Si, B 在非晶 FMSB 中含量发生变化. 另外, 由于 Al 的扩散, 使得非晶 FMSB 中 Al 含量增加. 尽管 Al 的含量很小, 但许多实验结果表明: 这种量级的 Al 元素的掺杂对非晶 FMSB 的晶化温度, 软磁性能和其他性能都可产生较大的影响^[10, 11]. 因此, 必然会引起系统热力学量的变化. 由于这种组元比例和界面反应引起的系统相组成的变化, 使得各组元化学势随压力、温度的变化发生了改变. 下面以在 540℃ 热处理条件下, Fe 在各相中的化学势为例, 从热力学的角度探讨本实验结果的微观机制.

作为一级近似, 把各相都近似看成是简单固体, 其状态方程为

$$v(T, P) = v_0(T_0, 0)[1 + (\alpha T - kP)], \quad (4)$$

α 和 k 分别为膨胀系数和压缩系数, $v_0(T_0, 0)$ 为初始状态的摩尔体积. 由热力学理论可求出其化学势为

$$\mu = \mu_0(T) - \frac{1}{2} v_0 k P^2 + v_0(v_0 + \alpha T)P. \quad (5)$$

设 $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4$ 分别为 Fe 在 α -Fe, 非晶 FMSB, α -Fe(Mo, Si) 和 (Fe, Mo)₃B, 及 α -Fe(Al) 中的化学势, 其中近似认为 α -Fe(Mo, Si) 和 (Fe, Mo)₃B 的化学势相等. 由(5)式可近似给出, 在无界面反应的情况下, Fe 在各相中的化学势随压力的变化, 如图 7(a). 在这种情况下, 由于 $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3$, 所以, 非晶 FMSB 中 Fe 在其晶化过程中将向 α -Fe(Mo, Si) 和 (Fe, Mo)₃B 转变. 当 FMSB 边界有扩散反应时, 由于过渡族金属 Fe 中的 d 电子和非过渡族金属 Al 中的 p 电子接触之后, 相互杂化, 使 Fe(Al) 固溶体能量降低^[12]. 另一方面, 非

晶 FMSB 边界的扩散反应和 Al 扩散将使 Fe 在非晶 FMSB 中的化学势降低. 因此, 在一定压力, 温度和非晶 FMSB 表面有扩散反应的情况下, 有可能使 α -Fe(Al) 和非晶 FMSB 的化学势小于 α -Fe(Si, Mo) 和 Fe_3B 的化学势, 使 Fe 在各相中的化学势随压力的改变如图 7(b) 所示. 在 4 GPa 左右, $\mu_4 < \mu_2 < \mu_3$, 非晶 FMSB 中的 Fe 在晶化过程中将向 α -Fe(Al) 转变, 而在 4 GPa 之外, $\mu_4 > \mu_2 > \mu_3$, 非晶中的 Fe 向 α -Fe(Mo, Si) 和 $(\text{Fe, Mo})_3\text{B}$ 转变. 同样, 我们可以解释 630 $^{\circ}\text{C}$ 退火情况下, 非晶 FMSB 晶化结果随压力的变化规律.

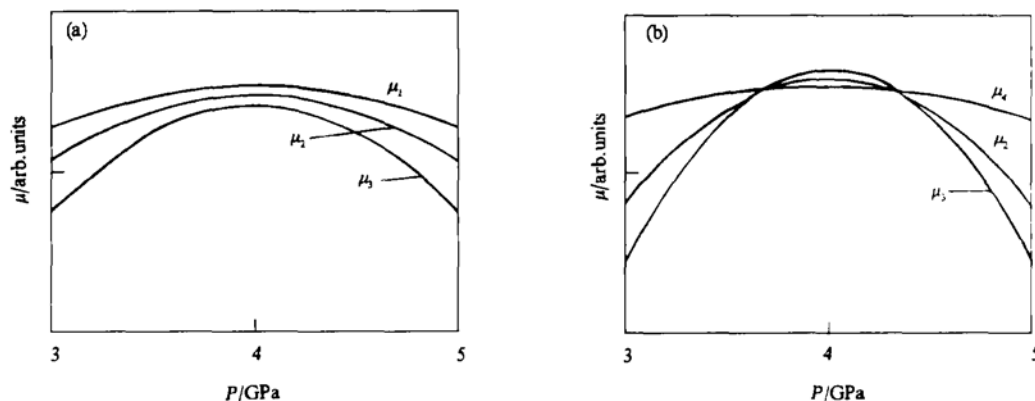


图 7 在无界面反应(a)和有界面反应(b)条件下, 各相中 Fe 的化学势随压力变化示意图

以上在一级近似下的解释说明, 由于边界扩散反应对非晶 FMSB 和其他相化学势的影响, 在一定压力和温度下可能会阻止 Fe_3B , Fe_2B 和 α -Fe(Mo, Si) 相的析出, 而析出 α -Fe(Al) 相. 在此压力和温度范围, Al 可能具有加速成核的作用, 而富余的 Si, B, Mo 将分散在 α -Fe(Al) 周围, 阻止 α -Fe(Al) 晶粒的长大, 使得 α -Fe(Al) 具有较小的晶粒度. 这一点与实验结果符合.

根据 Lim^[13] 在常压的实验结果和本实验对在高压下有界面和无界面反应非晶

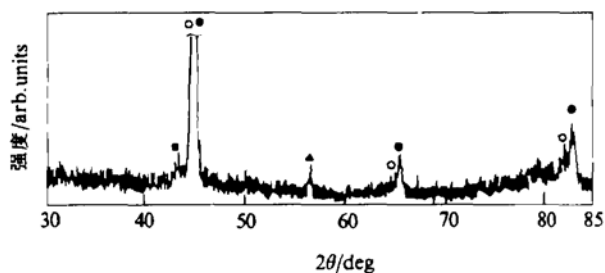


图 8 在 4 GPa, 经 570 $^{\circ}\text{C}$, 30 min 晶化的有界面反应 FMSB 样品在真空条件下, 经 600 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 30 min 后的 X 射线衍射图
● 为 α -Fe(Mo, Si); ○ 为 α -Fe(Al); ■ 为 $(\text{Fe, Mo})_3\text{B}$; ▲ 为 Fe_2B

FMSB 形成的纳米 α -Fe 固溶体晶粒尺寸的对比分析, 我们认为, 在 4 GPa 以外的其他压力下有界面反应非晶 FMSB 形成的纳米 α -Fe(Mo, Si) 中, 有大约 0.1—0.3 at% Al 的固溶, 而剩余 Al 将存在于纳米晶体的晶界上. 这可能是由于 α -Fe(Mo, Si), Fe_3B 和 Fe_2B 具有稳定的结构和较小的晶格常数, 使原子半径较大的 Al 难以大量固溶到它们当中去.

图 8 为在 4 GPa 下, 经 570 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 30 min 有界面反应的样品

在真空条件下, 600 ℃ 退火 30 min 后的 X 射线衍射图. 由图 8 可见, 在所有 α -Fe 峰位附近都有一强一弱两个峰. 强峰的晶格常数为 0.2844 nm, 是 α -Fe(Mo, Si) 固溶体的衍射, 弱峰为 0.2875 nm, 是 α -Fe(Al) 的衍射. 另外, 还有 Fe_2B , Fe_3B 衍射峰出现. 由此我们推测在 4 GPa, 510—660 ℃, 有界面反应条件下, 非晶 FMSB 晶化成的 α -Fe(Al) 纳米相为高压亚稳相, Si, B, Mo 主要富集在 α -Fe(Al) 纳米晶体的晶界上. 当在真空条件下进行热处理时, 晶界上的 Si, B, Mo 将与部分 α -Fe(Al) 反应生成 α -Fe(Mo, Si) 固溶体, Fe_2B 和 $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{B}$ 相, 而剩余的 Al, 由于其原子半径较大, 可能很难固溶到 α -Fe(Mo, Si) 固溶体, Fe_2B 和 $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{B}$ 中, 因此, 应分布在晶界上. 样品中四相共存. 图 8 的实验结果可以认为是上述晶化机制热力学分析的一个验证.

4 结 论

1) 在一定温度和压力下, 非晶表面的状态将影响非晶的晶化过程和结果. 在 4 GPa, 510—660 ℃, 有界面反应条件下, 非晶 FMSB 晶化为纳米 α -Fe(Al) 高压亚稳相.

2) 在 540 ℃ 和 630 ℃ 下, 有界面反应的非晶 FMSB 在 4 GPa 左右晶化为 α -Fe(Al) 相, 而在其他压力下, 分别晶化为 α -Fe(Mo, Si), $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{B}$ 相和 α -Fe(Mo, Si), Fe_2B 相.

3) 有界面与无界面反应非晶 FMSB 晶化过程和结果的差别, 可能是微量 Al 掺杂和界面反应引起非晶 FMSB 内各相组元化学势随压力变化规律的改变造成的.

- [1] M.G. Scott, *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 1(The Metals Society, London, 1978), pp. 198—213.
- [2] D.R. Uhlmann, J.F. Hays and D. Turnbull, *Phys. Chem. Glasses*, **7**(5), (1966), 159.
- [3] Toru Imura, Motoo Suwa and Kazunori Fujii, *Metal Sci. Eng.*, **97** (1988), 247—251.
- [4] 冯端、王业宁、丘第荣, 金属物理, 下册(科学出版社, 北京).
- [5] J.W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, 4th edition(Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [6] X.D. Liu, J.T. Wang and B.Z. Ding, *Scripta Metall. Mater.*, **28** (1993), 59.
- [7] B. Yao, A.M. Wang, B.Z. Ding and Z.Q. Hu, *Mater. Lett.*, **22** (1995), 81.
- [8] U. Koster, U. Schunemann and M. Blank-Bewersdorff, *Mater. Sci. Eng.*, **A133**(1991), 611.
- [9] W. Gawior, R. Kolano and N. Wojcik, *Mater. Sci. and Eng.* **A133**(1991), 172.
- [10] H.C. Fielder, J.D. Livingstone and S.C. Huang, *J. Magn. Mater.*, **26**(1981), 157.
- [11] S. Budurov, and T. Spussov, *Mater. Sci. Eng.*, **97** (1988), 366.
- [12] A.R. Miedema, *Physica*, **103B** (1988), 67.
- [13] S.H. Lim, W.K. Pi, T.H. Noh, H.J. Kim and I.K. Kang, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993), 6591.

STUDY ON THE CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS ALLOY WITH CHEMICAL REACTION AT ITS SURFACE UNDER HIGH PRESSURE

YAO BIN^{1),2)} WANG AI-MIN²⁾ LI HONG²⁾ DING BING-ZHE²⁾

SUI GUI-LING¹⁾ HU ZHUANG-QI²⁾

¹⁾ (*Department of Physics, Siping Normal College, Siping 136000*)

²⁾ (*State Key Laboratory of Rapidly Solidified Non-equilibrium Alloys,
Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015*)

(Received 13 February 1995; revised manuscript received 12 June 1995)

ABSTRACT

Study on the crystallization process of amorphous $(\text{Fe}_{0.99}, \text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (FMSB) alloy with and without solid state reaction at their surfaces were carried out under pressures from 3 to 5 GPa at a temperature range of 510 to 660 °C. When the amorphous FMSB alloy with the reaction was annealed at the temperature range, it is transformed into nanocrystalline α -Fe(Al) at 4 GPa and α -Fe(Mo, Si), $(\text{Fe, Mo})_3\text{B}$ or Fe_2B at other pressures, which were as same as the crystallization products of the amorphous alloy without the reaction at the same pressures. The crystallization mechanism of the amorphous alloy with the reaction was suggested on the basis of thermodynamic theory and a simple solid model.

PACC: 6140D; 6250; 0570