

# 成分和过渡金属对 FeZr 基非晶态合金晶化温度的影响

沈保根 沃峰 杨林原 赵见高 郭慧群 詹文山

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

陈金昌

北京师范大学物理系, 北京, 100037

1989年10月31日收到

本文系统研究了  $Fe_{100-x}Zr_x$ ,  $(Fe_{1-x}Zr_x)_yB_{1-y}$  和  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  ( $M = V, Cr, Mn, Co, Ni, Si, B$ ) 非晶态合金的晶化温度与成分的关系。主要结果有: 用 Zr 替代 Fe 使晶化温度明显提高; 在  $FeMZr$  非晶态合金系列中, 晶化温度依  $M = Mn, Cr, V$  元素的顺序和  $M$  含量  $x$  的增大而提高, 而依  $M = Co, Ni$  元素的顺序和  $x$  的增加而下降; 大多数样品的晶化温度与其熔点的比值约为 2/3; 晶化温度随过渡金属元素的每个原子平均外层电子浓度  $e/a$  的减少近似线性地增加 ( $M$  元素含量  $< 20 at\%$ )。对这些实验规律, 从组份、相图、熔点、原子间的结合作用、 $e/a$  等进行了讨论。

PACC: 7550K

## 一、引言

许多非晶态合金显示出优异的磁、电、机械和化学特性, 并得到广泛应用。但非晶态是一种亚稳态, 在一定的条件下, 可转变成亚稳的或稳定的晶态相。一旦晶化, 非晶态的许多优异特性便会消失, 因此, 研究非晶态合金的晶化, 探索提高材料热稳定性的途径是很重要的。非晶态合金的晶化和热稳定性问题已有大量研究, 由于影响非晶晶化的因素很多, 因此至今没有一个较完整的理论能解释不同的实验事实, 但已获得许多的实验规律和判据。Naka 等人<sup>[1]</sup>曾系统地研究了类金属元素对非晶态铁基合金热稳定性的影响, 发现当适量的 B, C, Si, P 或 Ge 加入到 FeB 和 FeP 合金中后, 都会使合金的晶化温度有所提高, 而 Si 比其他类金属元素的作用更为显著。Donald 等人<sup>[2]</sup>广泛地研究了金属元素对 Fe 基和 Ni 基非晶态合金热稳定性的影响, 发现难熔金属的加入使晶化温度显著上升。我们也曾系统地研究了成分和过渡金属对 Fe 基非晶态合金晶化行为的影响<sup>[3,4]</sup>, 从不同角度讨论了影响晶化的因素。但迄今为止大部分研究都集中在金属-类金属型非晶态合金, 而对金属-金属型非晶态合金热稳定性的研究甚少。近年来, 我们已系统地研究了  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  非晶态合金的磁性、电性和晶化<sup>[5]</sup>。本文主要总结过渡金属对 FeZr 非晶态合金晶化行为的影响。

## 二、实验与结果

本文所用非晶态合金带均采用单辊急冷技术制备,带厚 20—30  $\mu\text{m}$ , 宽约 1 mm. 成分分配比为  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x)_{84}\text{B}_{16}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ),  $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$  ( $66.6 \leq x \leq 80$ ) 和  $\text{Fe}_{90-x}\text{M}_x\text{Zr}_{10}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Si}$  和  $\text{B}$ ;  $0 \leq x \leq 10-90$ ). 用 X 射线衍射检验样品为非晶态.

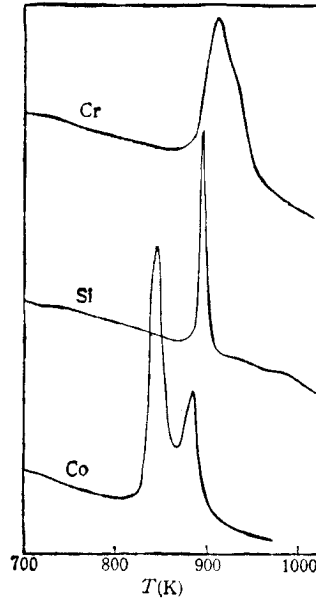


图 1  $\text{Fe}_{90}\text{M}_{10}\text{Zr}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) 非晶态合金的 DTA 曲线

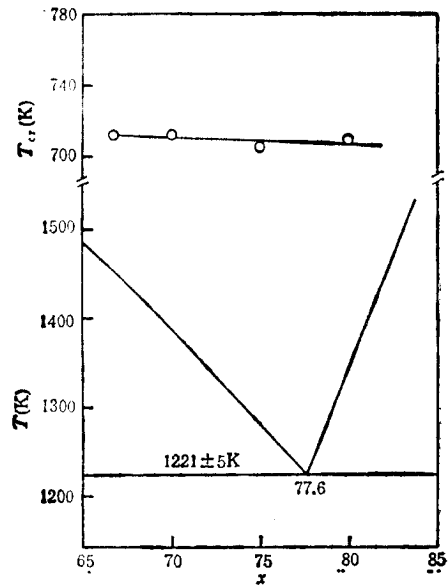


图 2  $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$  ( $66.6 \leq x \leq 80$ ) 非晶态合金的相图和晶化温度(升温速率 10 K/min)

用 CDR-1 型差热分析仪测量了样品的晶化温度. 对未作特别说明的样品, 升温速率均为 20 K/min. 每次测量前都先用高纯 Ar 换洗几次后, 抽真空至  $5 \times 10^{-5}$  Torr, 然后在高纯 Ar 保护气氛中测量.

作为例子, 图 1 示出几个非晶态合金的差热分析(简称 DTA) 曲线. 本文测量的所有非晶态合金, 在 DTA 曲线上均未看到在玻璃转变温度  $T_g$  时应有的热现象, 可能是这些非晶态合金在温度达到  $T_g$  以前, 已开始晶化. 从 DTA 曲线看, 起始晶化温度不易正确确定出, 因此本文所讨论的晶化温度均取晶化放热峰温度, 用符号  $T_{cr}$  表示. 如样品存在二个或二个以上晶化放热峰时, 均采用第一晶化放热峰温度. 图 2 表示  $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$  非

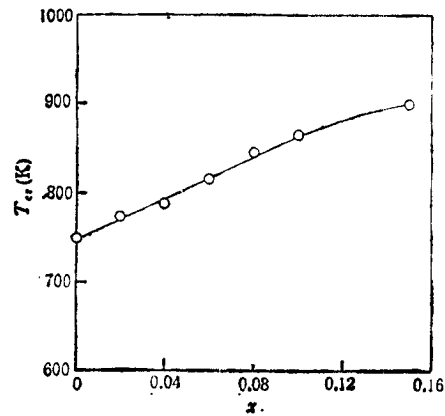


图 3  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x)_{84}\text{B}_{16}$  非晶态合金的晶化温度  $T_{cr}$  与 Zr 含量  $x$  的关系

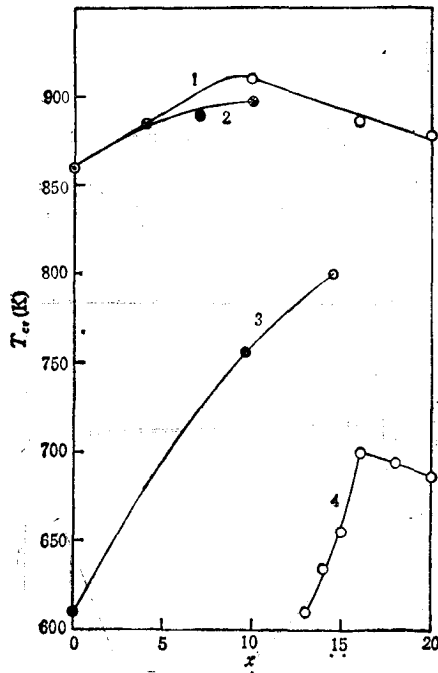


图4  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ,  $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_{13}$ ,  $\text{Fe}_{90-x}\text{M}_x\text{Zr}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{B}$ ) 非晶态合金的晶化温度  $T_{cr}$  与 Si 或 B 含量  $x$  的关系\*为升温速率 10 K/min; 1 为  $\text{Fe}_{90-x}\text{B}_x\text{Zr}_{10}$ ; 2 为  $\text{Fe}_{90-x}\text{Si}_x\text{Zr}_{10}$ ; 3 为  $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_{13}$ ; 4 为  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$

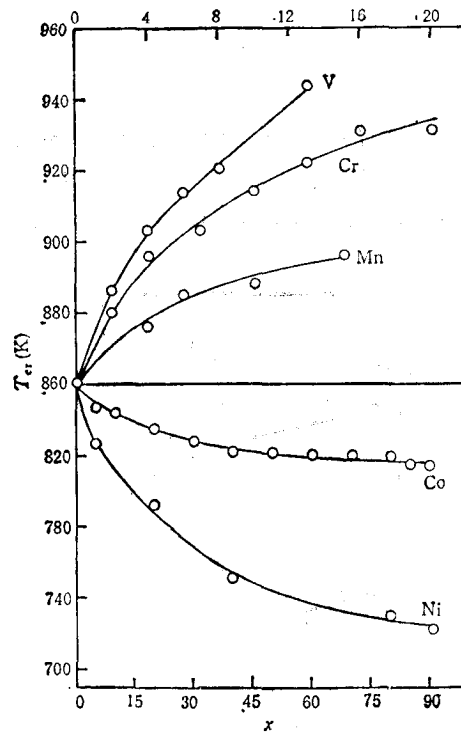


图5  $\text{Fe}_{90-x}\text{M}_x\text{Zr}_{10}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 非晶态合金的晶化温度  $T_{cr}$  与 M 含量  $x$  的关系

晶态合金在富 Zr 区的晶化温度和相图。  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x)_{84}\text{B}_{16}$  和  $\text{Fe}_{90-x}\text{M}_x\text{Zr}_{10}$  非晶态合金的晶化温度与成分  $x$  的关系示于图 3—图 5, 为作比较, 图 4 中也给出  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ <sup>[6]</sup> 和  $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_{13}$ <sup>[7]</sup> 非晶态合金的晶化温度与  $x$  的关系。

### 三、讨 论

许多实验结果表明, 影响非晶态合金热稳定性的因素甚多, 诸如: 成分、熔点、结构、原子间的结合作用、合金组元的平均外层电子浓度、原子尺寸、晶化方式等, 不同的因素对不同类型非晶态合金的影响也不尽相同, 因此也一般局限于从某个角度来解释晶化规律。本文仅就影响 FeZr 基非晶态合金晶化温度的某些主要因素讨论如下:

1. 在讨论非晶态热稳定性时, 一般与非晶形成的难易相联系。以往的研究表明, 具有深共晶的合金容易形成非晶, 也具有较高的晶化温度。这被认为是一个普遍规律。典型的实验结果如 FeB, CoP 非晶态合金等<sup>[4]</sup>。然而, 对 FeZr 合金在富 Zr 区深共晶点附近, 相应成分的非晶态合金的  $T_{cr}$  几乎不随 Zr 含量而变化, 如图 2 所示。对 NiZr 非晶态合金也有类似结果<sup>[8]</sup>, 其  $T_{cr}$  随 Zr 含量的增加而单调下降, 而没有在相应 NiZr 合金的共晶成分附近显示出  $T_{cr}$  的极大值。这些结果与普遍认为的规律不符。

2. 由图 4 可见, 在 FeB 或 FeBZr 非晶态合金中, 用适量的 B 替代 Fe 时, 都能使

$T_{cr}$  明显增加。FeSiB 和 FeSiZr 非晶态合金的  $T_{cr}$  也是随 Si 含量的增加而明显增加。在非晶态合金的研究中,为了获得非晶或使非晶态容易形成,常加入一些类金属元素,这些元素的原子半径一般较小,不同原子的尺寸差别越大,它们就越能相互有效地填充空间,形成紧密的堆积,增加原子间的结合强度。在由过渡金属 TM 与类金属 M 组成的非晶态合金中,与 TM-TM 及 M-M 相比, TM-M 原子间的结合作用较强,这可导致化学短程序,使  $T_{cr}$  增高而提高非晶态合金的热稳定性。

从图 4 可见,对 FeB 和 FeBZr 非晶态合金,用较多的 B 替代 Fe 时,  $T_{cr}$  又下降,这可能与样品中的结构变化有关,这一点文献 [3] 中已作了讨论,也表明了影响合金晶化温度的多种因素。

3. 在研究非晶态合金的形成时, Sakka 等人<sup>[9]</sup>曾提出,大多数非晶态合金的玻璃化温度  $T_g$  与熔点  $T_m$  的比值等于或接近于 2/3。Mader<sup>[10]</sup>也曾提出,由金属的熔点可判断  $T_g$  或  $T_{cr}$  的高低,一般来说,熔点高的合金,形成非晶态时玻璃化温度或晶化温度亦高,反之则低,并有经验规律:  $T_g = (0.45-0.65)T_m$ 。曾测量过 90 多个含有类金属元素的 Fe 基非晶态合金的晶化温度,发现它们的  $T_{cr}/T_m$  接近为 1/2<sup>[4]</sup>。与 FeB 基非晶态合金相比, FeZr 基非晶态合金的晶化温度一般要高。本文研究的非晶态合金,  $T_{cr}$  在 800—940 K 之间的占大多数。Fe<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> 合金的熔点为 1310 K, Fe 的熔点为 1811 K, 当 3d 或类金属元素附加时使合金的熔点下降。因此, FeZr 基合金的熔点一般在 1300—1600 K 之间,其  $T_{cr}/T_m$  为 0.6—0.65。几个在共晶成分附近的 FeZr 合金,  $T_{cr}/T_m$  在 0.64—0.7 之间。这些结果表明, FeZr 基合金的晶化温度与熔点的比值符合 Sakka 等人提出的三分之二规则,也与 Mader 的经验判断大致相符。

4. 由图 3 可见,在 FeZrB 非晶态合金中,当 Zr 含量从  $x = 0$  增加到  $x = 0.15$  时,  $T_{cr}$  从 737 K 增加到 898 K。与 FeB 或 FeSiB 非晶态合金相比, FeBZr 和 FeSiZr 非晶态合金的晶化温度要高得多(见图 4),说明 Zr 的作用使合金的热稳定性得到明显提高。由图 5 可以看到,在 FeZr 基非晶态合金中,添加元素周期表中 Fe 列左边的过渡金属元素,晶化温度显著升高,而添加 Fe 列右边的过渡金属元素,晶化温度下降。这些实验事实可从晶化温度与合金元素的平均外层电子浓度  $e/a$  的关系来解释。

Naka 等人<sup>[11]</sup>对 Fe 基非晶态合金的研究表明,当 Ti, V, Cr 加入到 FeP<sub>13</sub>C<sub>7</sub> 非晶态合金中替代某些 Fe 以后,使  $T_{cr}$  增加,而 Co, Ni 的加入使  $T_{cr}$  下降,得出晶化温度随过渡金属的每个原子的平均外层电子浓度减少而线性增加的结果。我们在研究 3d, 4d, 5d 过渡金属元素对 Fe 基非晶态合金晶化温度的影响时也得到类似的结果<sup>[3]</sup>。郑福前等人<sup>[12]</sup>把这一规律推广到含有类金属元素 Fe, Co, Ni, Pd 基非晶态合金系列,发现  $T_g$  或  $T_{cr}$  与  $e/a$  的线性关系仍然存在。以往的研究证明,这一规律对金属-类金属组成的非晶态合金一般都能符合。这是由于类金属原子的

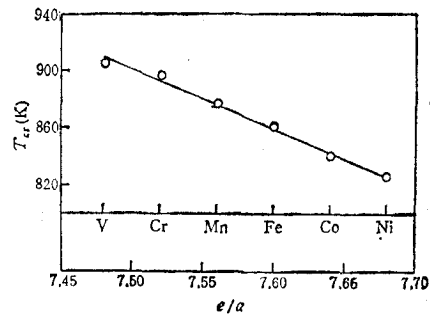


图 6  $Fe_{90}M_{10}Zr_{10}$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) 非晶态合金的晶化温度  $T_{cr}$  随 M 原子序数 Z 和  $e/a$  的变化

s-p 杂化轨道和过渡金属原子的 s-p-d 轨道的耦合强度随 d 电子浓度的减少而增强,从而形成更为稳定的结构。本文的研究表明,  $T_{cr}$  与  $e/a$  的线性关系可推广到金属-金属类型非晶态合金。图 6 和图 7 表示 FeZr 基非晶态合金的晶化温度与  $e/a$  的关系。由图 6 和图 7 可见,在 FeZr 非晶态合金中,无论用不同的过渡金属元素替代或同一体系中适量改变替代元素的浓度,  $T_{cr}$  与  $e/a$  均近似为线性关系。但由图 7 (b) 可见,当替代的过渡金属 (Co 或 Ni) 含量变化较大时,导致体系相图和晶化机制发生根本变化,  $T_{cr}$  随  $e/a$  的增加而单调下降,但无线性关系。

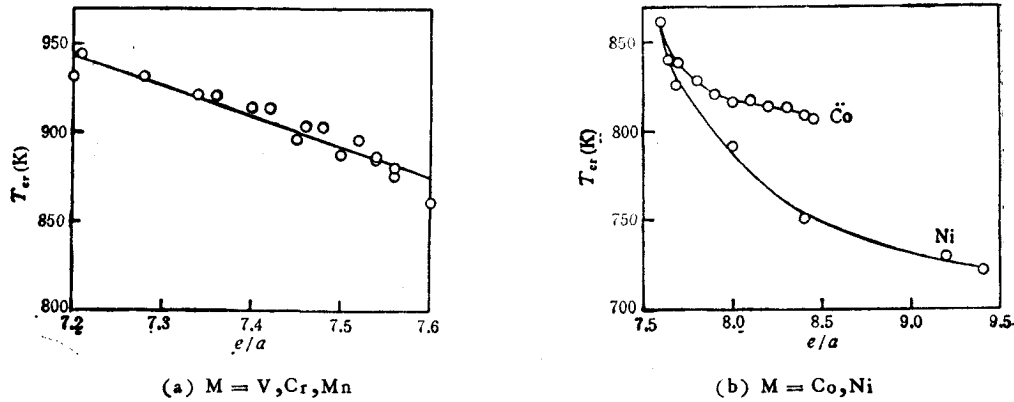


图 7  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  非晶态合金的晶化温度  $T_{cr}$  与  $e/a$  的关系

- [1] M. Naka and T. Masumoto, *Sci. Rep. RITU*, **A27** (1979), 118.
- [2] I. W. Donald and H. A. Davies, *Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Metals Society, (1978), 273.
- [3] 沈保根、詹文山、赵见高、陈金昌、潘孝硕, *金属学报*, **23**(1987), B220.
- [4] 车广灿、沈保根、赵见高、詹文山、梁敬魁, *物理学报*, **36**(1987), 483.
- [5] Shen Bao-gen *et al.*, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 75; *Kexue Tongbao*, **32** (1987), 441; *J. Phys. Collog. France*, **49**(1988), C8-1161; *物理学报*, **37**(1988), 804; *物理学报*, **37**(1988), 809.
- [6] 沈保根、詹文山、赵见高、陈金昌, *物理学报*, **35**(1986), 841.
- [7] 沈保根、詹文山、赵见高、陈金昌, *物理学报*, **34**(1985), 1009.
- [8] M. G. Scott, *Amorphous Metallic Alloys*, ed. by F. E. Luborsky, London, Butterworths Co. Ltd., (1983), P. 148.
- [9] S. Sakka, J. D. Mackenzie, *J. Non-crystalline Solids*, **6**(1971), 145.
- [10] S. Mader, *J. Vac. Sci. Technol.*, **7**(1965), 35.
- [11] M. Naka, S. Tomizawa, T. Masumoto and T. Watanabe, *Proc. 2nd. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals I*, MIT Press, (1976), P. 273.
- [12] 郑福前、高逸群, *贵金属*, **2**(4)(1981), 26.

## EFFECT OF COMPOSITION AND TRANSITION METALS ON CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF Fe-Zr- BASED AMORPHOUS ALLOYS

SHEN BAO-GEN    WO FENG    YANG LIN-YUAN    ZHAO JIAN-GAO

GUO HUI-QUN    ZHAN WEN-SHAN

*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080*

CHEN JIN-CHANG

*Department of Physics, Beijing Teacher's College, Beijing, 100037*

(Received 31 October 1989)

### ABSTRACT

The composition dependence of the crystallization temperature  $T_{cr}$  for  $Fe_{100-x}Zr_x$ ,  $(Fe_{1-x}Zr_x)_{84}B_{16}$  and  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  ( $M=V, Cr, Mn, Co, Ni, Si, B$ ) amorphous alloys is investigated systematically. The main results are: the substitution of Zr for some Fe in Fe-based amorphous alloys  $T_{cr}$  exhibits an increase markedly; for amorphous  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  alloys,  $T_{cr}$  increases following the order  $M=Mn, Cr, V$  and with increasing  $M$  content  $x$ , and decreases following the order  $M=Co, Ni$  and with increasing  $x$ ; in most of the samples studied, the ratio of crystallization temperature to melting point is about  $2/3$ ; when the alloy composition was varied ( $<20at\%M$ ) or an alloying transition element was added,  $T_{cr}$  increased linearly with decreasing average number outer electrons per atom which was calculated by taking into account both the  $s, p$  and  $d$  electrons of the transition metal atoms. These results are discussed in connection with various factors such as composition, phase diagram, melting point, interatomic force and  $e/a$  effecting the stability of amorphous alloys.

**PACC:** 7550K