

FeNiAlGaPBSiC 系块体非晶合金的结构、热参数及形成能力分析

傅明喜, 赵江, 周宏军, 王芳芳, 卢永慧,
(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用铜模喷铸法制备了 0.5 mm 厚, 15 mm 宽, 20 mm 长的板状 $\text{Fe}_{(73.6-x)}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_x\text{Si}_3\text{C}_{5.75}$ ($x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6, \text{at}\%$, 下同) 系块体非晶合金, 利用 XRD、DSC 和 SEM, 研究了样品的内部结构、热力学参数及形成能力。实验结果表明: 当 $x=8.6, 9.6$ 时, 样品则为典型的非晶合金, 当 $x=6.6, 7.6$ 时, 样品为非晶纳米晶合金; 通过分析该系列合金的热力学参数, 发现 T_{rgm} 、 T_{rgl} 和 γ 均表现出变化一致的玻璃形成能力 (GFA), 而 ΔT_x 却恰恰相反, 说明其应用有局限性; 同时还构想了非晶的团簇结构, 并分析了该合金系的玻璃形成能力, 表明该系列合金具有较大的玻璃形成能力。

关键词: 块体非晶合金; 团簇; 玻璃形成能力

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-0970-05

近年来, 研究学者通过元素的添加和替代, 相继开发出一系列尺寸达到厘米级的块体非晶合金^[1,2], 试验的成功极大的促进了人们关于微量元素的添加和替代对合金玻璃形成能力影响的研究^[3-5]。因为只有一定成分范围的合金才能形成非晶合金, 而形成块体非晶合金的成分就更集中在某一很小的范围内, 然而无论是从 Miracle 结构模型还是分子动力学模拟, 目前都无法预测出最优的成分配比。本研究通过调整 B 的含量, 探索 FeNiAlGaPBSiC 系合金的玻璃形成能力。

1 试样制备及检测方法

用高真空电弧钨极熔炼炉将配好的原料铁碳合金、纯铁、纯铝、纯镓、磷铁、硼铁、结晶硅、纯镍熔炼成 $\text{Fe}_{(73.6-x)}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_x\text{Si}_3\text{C}_{5.75}$ ($x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6, 10.6$, 分别记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 和 5[#] 合金), 合金在 250~350 A 电流下反复熔炼 5~6 次, 确保母合金熔化均匀。母合金铸锭取出后, 清洗置于一带喷嘴的石英玻璃管中, 然后整体放入旋转炉中, 感应熔炼, 当合金锭熔化后, 采用喷注法将高温熔融态合金液喷入铜模中进行快速冷却, 结果制备出 0.5 mm 厚, 15 mm 宽, 20 mm 长的板状试样。

采用日本理学 D/MAXRA 型 X 射线衍射分析仪对

样品进行结构及组成相测试; 采用德国耐驰仪器 Netzsch DSC404 型示差扫描量热仪对样品进行差热分析, 研究样品的热力学性能; 在 JXA-840A 扫描电镜下观察微观组织形态, 用扫描电镜的 EDS 对组织成分进行分析

2 结果及分析

2.1 微观结构分析

图 1 为 $\text{Fe}_{(73.6-x)}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_x\text{Si}_3\text{C}_{5.75}$ ($x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6, 10.6$) 系列合金的 XRD 图谱。可以看到, 当 $x=6.6, 7.6$ 时, 合金 1[#]、2[#] 的 XRD 图谱中在宽化的衍射峰上出现了 1 个小的衍射峰, 这说明合金中有晶化相析出, 通过 PDF 卡对照, 该位置 48.8° 左右的衍射峰对应着 Ni_{12}P_5 晶相, 但是其衍射强度不是很高, 根据衍射峰的半高宽, 按照谢乐公式计算的平均晶粒尺寸分别为: 15.4 和 13.8 nm, 表明合金 1[#] 和 2[#] 为在非晶基体上分布的纳米晶结构。当 $x=8.6$ 时, 合金 3[#] 在该位置对应的衍射峰基本消失, 呈现出 1 个漫散射的衍射峰; 当 $x=9.6$ 时, 其图谱只有 1 个宽化的衍射峰, 表明合金 4[#] 为完全非晶态, x 在 9.6~10.6 之间时, 就又出现了大量的晶化相。将合金 1[#]、2[#]、3[#]、和 4[#] 的 XRD 图谱进行对比, 发现该系列合金在 42° 左右均有一较为平缓的衍射峰, 通过 PDF 卡对照, 并没有合理

收稿日期: 2007-06-28

基金项目: 江苏省教育厅高校科学研究项目 (03KJD430067)

作者简介: 傅明喜, 男, 1960 年生, 副教授, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, E-mail: rivervally@sohu.com

的晶化相与之对应, 作者认为这种峰应属于非晶的预峰, 推测该系列合金熔体中有类亚稳固体结构的中程有序结构^[6], 而非晶合金的微观结构对液态合金的结构具有“继承”性, 这种中程有序结构在一定冷却速度下, 就保留在固态非晶合金中。随着 B 含量的增加, 预峰峰强逐渐减弱, 说明这种中程有序结构尺寸逐渐减小, 趋近短程有序结构。

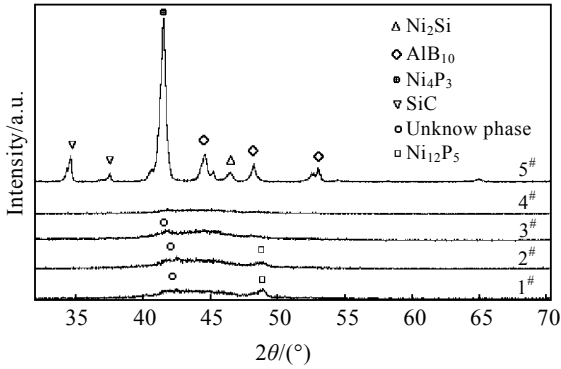


图 1 Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75}(x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6, 10.6)系合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75} (x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6, 10.6) alloys

图 2 为合金 4[#]的 SEM 照片。从图 2a 中可以清楚地看出, 其内部是由许多紧密排列的球团结构构成, 将其中局部区域放大(图 2b), 可以看到一个大的球团结构又由许多小的球团结构构成; 同时通过 SEM 的 EDS 分析合金 4[#]的成分, 如图 2c、2d 所示。发现无论是基体还是球团部分, 其成分基本相同。Miracle 理想的团簇几何模型^[7], 非晶团簇结构并非是一种完全无序结构, 而是以某一组元为中心, 周围协调其他原子的高密度团簇结构, 依此推想: 该非晶合金是由几种数量巨多的小的团簇结构, 这种小团簇以一种与其他原子之间存在强烈相互作用的原子为核心, 可能是 B 原子, 周围协调其他原子组成, 随机结合成中等团簇结构, 然后再组成大的团簇结构, 再组成更大的团簇结构, 这样大量的团簇(包括大、中、小团簇)没有具体的核心, 也没有明确的边界, 高密度的立体堆积, 就形成了独特的非晶结构, 在扫描电镜中观察, 就可能是独特的球团结构, 从而从另一侧面也反应了非晶合金的内部团簇(Clusters)结构^[8]; 而其具体的微观结构有待进一步的研究。通过这样的构想, 也合理地解释了图 1 中 XRD 谱所出现的预峰现象, 也同样解释了图 2 SEM 中的球团结构。

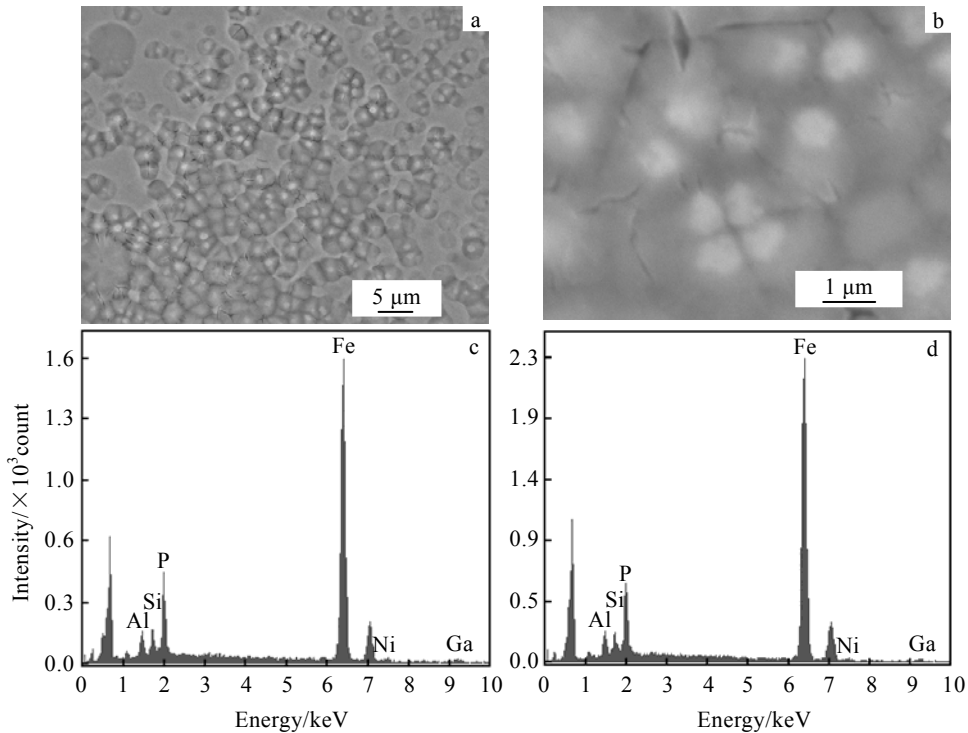


图 2 Fe₆₄Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_{9.6}Si₃C_{5.75} 合金的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig.2 SEM images of entirety section (a) and local amplifying section (b); EDS spectra of matrix region (c) and cluster region (d) of Fe₆₄Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_{9.6}Si₃C_{5.75} alloy

从团簇的角度反应合金玻璃化程度和形成能力 方面来说, 内部团簇越细密, 玻璃化程度越高, 合金

的玻璃化形成能力(GFA)就越强^[6]。对比图 1 的 XRD 谱线,合金 4[#] 的宽化峰强度要明显的小于其它 3 种合金的强度,这标志着玻璃态合金 4[#] 中的原子短程序更小,它们的团簇(Clusters)也更为细密,据此得出的该系列合金的玻璃形成能力大小顺序应该是合金 4[#]>3[#]>2[#]>1[#]。

2.2 差热分析

图 3 为 Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75}(x=6.6,

7.6, 8.6, 9.6)系列合金的 DSC 曲线。图像中合金 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 都有明显的玻璃转变和一定温度区间的过冷液相区,而且具有单一的晶化放热峰和熔化吸热峰,说明该系列成分是单级晶化过程,而且接近共晶成分,这也可以解释当 B 含量超过 9.6,其成分远离共晶点,自然就有大量晶化相出现的现象。图 3a、3b 具有典型的非晶合金特征,也证明了前面关于合金 1[#]、2[#] 为非晶纳米晶合金的结论。

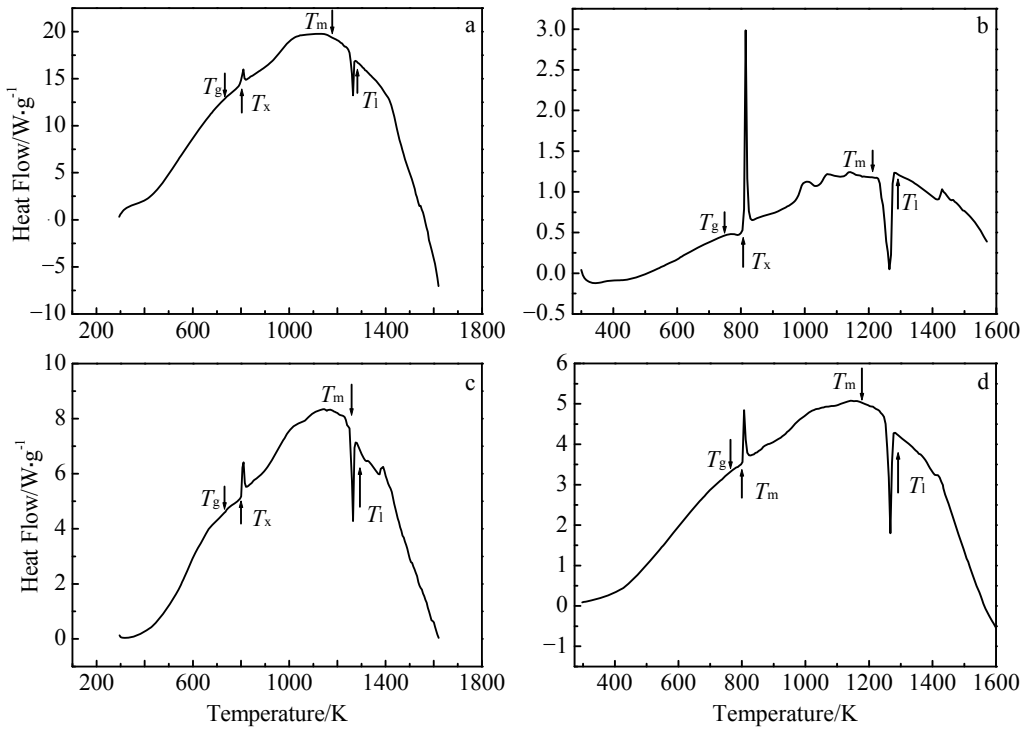


图 3 Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75} (x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6) 系列合金的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75} (x=6.6 (a), 7.6 (b), 8.6 (c), and 9.6 (d)) alloys

为了清楚看出合金的 DSC 变化,将一些主要参数列在表 1 中。其中 ΔT_x 为过冷液相区间,定义为: $\Delta T_x = T_x - T_g$ (T_x 为晶化温度, T_g 为玻璃转变温度); 根据熔化开始温度 T_m 和熔化结束温度 T_i , 并把约化玻璃转变温度 T_{rg} 分为参数 T_{rgm} 和 T_{rgl} , 分别定义为: $T_{rgm} = T_g/T_m$, $T_{rgl} = T_g/T_i$; 参数 γ 是在综合考虑了金属玻璃在受热过程中发生相变表现出来的热稳定性和合金液在冷却过程中形成玻璃结构能力之后提出来的^[9], 公式如下: $\gamma = T_x / (T_g + T_i)$; 根据表中的数据发现, T_{rgm} 、 T_{rgl} 和 γ 均表现出变化一致的玻璃形成能力, 即合金 3[#]>4[#]>2[#]>1[#], 而 ΔT_x 得出极为相反的结论, 即合金 1[#]>4[#]>2[#]>3[#]。值得注意的是, 4 种合金的 γ 值很接近, 它预示着该系列合金具有极为相近的玻璃形成能力, 而 T_{rgm} 和 T_{rgl} 数据差别较大, 从综合角度来讲, γ 优于

T_{rgm} 和 T_{rgl} , 而 ΔT_x 就有其应用局限性, 这和许多研究结果相一致^[10]; 结合上文分析, 从团簇角度和热力学角度分别比较合金的 GFA, 却得出了不同的结论。作者认为: 热力学分析是表征合金的内部本质性质特征, 而团簇只是从合金结构的表观组织形态与内部本质特征之间的对应关系来表征其形成能力大小。所以从热力学角度分析更为准确; 而且该系列合金最小的 ΔT_x 、 T_{rgm} 和 γ 值分别为 36.0 K、0.611 和 0.3931, 大于文献 [11] 所报道的 FeCSiBPCrMoAl 块体非晶合金 ($\Delta T_x = 27$ K、 $T_{rgm} = 0.601$ 和 $\gamma = 0.388$), 同时依据文献 [9] 的有关临界冷却速度 R_c 和临界厚度 Z_c 的公式: $R_c = 5.1 \times 10^{21} \exp(-117.19\gamma)$ 和 $Z_c = 2.8 \times 10^{-7} \exp(41.70\gamma)$, 估算出该系列合金的最小 R_c 和 Z_c 分别为: 48 K·s⁻¹、3.7 mm, 表明该系列合金具有较大的玻璃形成能力。

表1 Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75} (x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6) 系列合金的热参数
 Table 1 Thermodynamic parameters of Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75} (x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6) alloys

Numbering of alloys	x/at%	T _g /K	T _x /K	ΔT _x /K	T _m /K	T _l /K	T _{rgm}	T _{rgl}	γ
1 [#]	6.6	748.1	793.2	45.1	1223.9	1269.7	0.611	0.589	0.3931
2 [#]	7.6	760.4	800.6	40.2	1228.6	1275.6	0.619	0.596	0.3932
3 [#]	8.6	767.3	804.6	36.0	1213.2	1277.5	0.632	0.601	0.3935
4 [#]	9.6	763.1	803.5	40.4	1228.8	1279.6	0.621	0.598	0.3934

2.3 玻璃形成能力讨论

根据热力学原理,合金系统从液态向固态转变时的自由能变化可以表示为: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔH 为混合焓, ΔS 为混合熵) 如果 ΔG 比较小, 则转变过程的热力学驱动力就比较小, 不易发生结晶反应, 而容易形成非晶。而大的负混合热和混合熵是降低系统自由能的充分条件, 可以促使过冷液体中原子趋于强烈结合, 形成致密的随机堆垛结构, 增加原子之间的束缚力, 使得原子的长程重新排列变得异常困难, 抑制结晶形核, 从而提高合金的形成能力。对 FeNiAlGaPBSiC 系合金而言, B 与其他元素具有强烈的相互作用, 大的原子半径, 电负性差和负混合焓值, 如果 B 的含量适当, 这种综合作用将会极大的降低系统的转变自由能, 提高合金的 GFA, 这和文献[12]得出的结论是一致的; 而且此系列合金包含了 8 个组元, 如此多的组元必然在很大程度上增加合金系统的混合熵, 也增大原子之间的相互作用, 使这种堆垛层错结构变得更加致密化, 降低原子之间的扩散能力, 提高合金的 GFA。

非晶合金的形成过程从动力学来讲, 实质上是合金内部原子有序排列与无序排列的一个竞争过程, 基于这一观点, Xia Mingxu 等提出一个新的参数 ε 来评估合金的 GFA^[13], 可表示为 $\varepsilon = -(\Delta S^{\text{mix}} / \Delta H^{\text{mix}})$ (其中 ΔS^{mix} 为系统的混合熵, ΔH^{mix} 为系统的混合焓), 根据文献[13,14]数据, 对 FeNiAlGaPBSiC 系块体非晶合金的 ε 值进行了定量计算, 估算的 ε 值约为 0.27 K^{-1} , 符合 Xu^[2] 形成大块非晶合金的 ε 值范围 ($0.25 \sim 0.6 \text{ K}^{-1}$)。

从内部原子结构配置来分析, Senkov 的非晶合金拓扑结构模型^[15]认为: 占据溶剂晶格节点或处于间隙的溶质原子将会使晶格失稳, 并改变局域区域协调的原子数目; 当其浓度达到某一临界值时, 其产生的体积应力也达到临界值, 破坏晶格的稳定结构, 从而形成“无序”非晶结构。从试验结果中看出, 当 B 含量达到 6.6% 和 7.6% 时, 合金已经形成非晶相, 但是还有一定的晶化相存在, 说明该浓度值的 B 已经使合金失稳, 产生了混乱, 但是还未达到完全混乱的程度, 达到 8.6% 和 9.6% 时, 就达到了所谓的临界状态, 形

成完全非晶态。

3 结论

1) 对于 Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75} (x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6) 系列合金, 当 x=8.6, 9.6 时, 样品为典型的非晶合金, 当 x=6.6, 7.6 时, 样品为纳米晶合金。

2) T_{rgm}、T_{rgl} 和 γ 均表现出变化一致的玻璃形成能力, 而 ΔT_x 却恰恰相反, 说明其应用有局限性; 该系列合金最小的 ΔT_x、T_{rgm} 和 γ 值分别为 36.0 K、0.611 和 0.3931, 最小临界冷却速度 R_c 和临界厚度 Z_c 分别为 $48 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 、3.7 mm, 表明该系列合金具有较大的玻璃形成能力。

3) Fe_(73.6-x)Ni₁Al₅Ga₂P_{9.65}B_xSi₃C_{5.75} (x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6) 多组元 Fe 基非晶合金具有较大的 GFA。

参考文献 References

- [1] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2004, 92(24): 245 503
- [2] Xu Donghua, Duan Gang *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2004, 92(24): 245 504
- [3] Da M, Cao H, Ding L *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(17): 171 914
- [4] Wang Weihua. *Progress in Materials Science*[J], 2007, 52(4): 540
- [5] Wang Youquan(王友全), Xiao Xueshan(肖学山), Fang Shou-shi(方守狮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1445
- [6] Bian Xiufang(边秀房), Pan Xuemin(潘学民), Qin Xubo(秦绪波) *et al.* *Science in China Ser E*(中国科学(E辑))[J], 2002, 32(2): 145
- [7] Miracle D B, Senkov O N. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2003, 319(1-2): 174
- [8] Lu Ke(卢柯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1992, 28(1): B017
- [9] Lu Z P, Liu C T. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(13): 3501
- [10] Inoue A, Zhang W, Zhang T *et al.* *Acta Materialia*[J], 2001, 49(14): 2645
- [11] Li Hongxiang(李宏祥), Yi Seonghoon, Zhang Xinfang(张新

- 房) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(7): 777
- [12] Xiao Li(肖利), Zhang Ke(张可), Hua Zhong(华中) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(2): 203
- [13] Xia Mingxu, Zhang Shuguang, Ma Chaoli *et al. Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(9): 091 917
- [14] Akira Takeuchi, Akihisa Inoue. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [15] Senkov O N, Miracle D B. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2003, 317(1-2): 34

Conformation, Thermodynamic Parameters and Glass Forming Ability of Bulk Amorphous Alloys of FeNiAlGaPBSiC System

Fu Mingxi, Zhao Jiang, Zhou Hongjun, Wang Fangfang, Lu Yonghui
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Bulk amorphous plates (0.5 mm×1.5 mm×20 mm) of $\text{Fe}_{(73.6-x)}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_x\text{Si}_3\text{C}_{5.75}$ ($x=6.6, 7.6, 8.6, 9.6$, at%) have been prepared by water cooled copper mold method. Their conformation, thermodynamic parameter and glass forming ability (GFA) of bulk amorphous alloys were investigated by means of XRD, DSC and SEM. Experiment results show that the alloys exhibit typical amorphous alloy morphology if by addition of 8.6% and 9.6% B (atom percentage), but a little portion of crystalline phase will be precipitated from the amorphous matrix alloy if by addition of 6.6% and 7.6% B. It is also found that the T_{rgm} , T_{rgl} and γ values exhibit the same trend with the glass forming ability, but ΔT_x value represents the reverse trend according to the thermodynamic parameters of this series bulk amorphous alloys, showing the limitation for application. Meanwhile, the amorphous clusters conformation is concerned and the glass forming ability of bulk amorphous alloys of FeNiAlGaPBSiC system are discussed in this study. It can be concluded that this series of bulk amorphous alloys have a better glass forming ability.

Key words: bulk amorphous alloys; clusters; GFA

Biography: Fu Mingxi, Associate Professor, School of Material Science & Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China,
E-mail: rivervally@sohu.com