

文章编号: 1000-5013( 2009) 01-0067-04

# Fe-Zr-B 相图热力学计算及非晶合金的制备

陈晓闽<sup>1</sup>, 陈晓虎<sup>1</sup>, 刘兴军<sup>2</sup>

( 1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021; 2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 用相图热力学计算技术对 Fe-Zr-B 三元系进行相图热力学计算, 获得 Fe-Zr-B 共晶点成分, 并利用机械合金化法制备  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$  ( $x = 10, 20, 30$ ) 非晶合金粉末. 在理论共晶点附近的  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{20}\text{B}_{20}$  和  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{10}\text{B}_{30}$  体系的非晶形成能力要高于较远的  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{30}\text{B}_{10}$  体系, 说明组成愈接近理论共晶点, 其非晶形成能力愈强, 证明共晶点预测非晶形成范围是可行的.

**关键词:** Fe-Zr-B; 相图热力学计算; 非晶合金; 机械合金化

**中图分类号:** TG 113. 12      **文献标识码:** A

Fe 基非晶软磁合金以其优异的软磁特性成为研究热点. 在制备非晶态合金的诸多方法中, 机械合金化方法 (Mechanical Alloying, MA) 是一项新兴技术. 自 Koch 等<sup>[1]</sup> 首次开展 MA 致非晶化研究以来, 新体系的开发研究愈来愈受到重视, 而铁基非晶合金的涉及领域也在不断扩大中, 从变压器设备、磁性传感器到磁记录材料、电磁干扰屏蔽材料等领域均有着潜在的应用. 研究新的非晶合金体系, 仍然是通过大量实验的方法获得较佳的成分组合. 杨秋红等<sup>[2]</sup> 对非晶合金的研究发现, 其共晶点更接近于实际的非晶形成区, 非晶形成能力强. 本文通过相图热力学计算, 预测 Fe-Zr-B 共晶成分点, 并以此为依据进行机械合金化实验, 检验共晶点预测理论.

## 1 Fe-Zr-B 三元相图的热力学计算

要获得 Fe-Zr-B 三元相图, 必须先有 Fe-B, Fe-Zr 和 B-Zr 这 3 个二元相图. Fe-Zr 二元相图的评估工作已经实现<sup>[3]</sup>, Fe-B 的二元相图的热力学参数可以从 THERMO-CALC 数据库中调用; 而 B-Zr 相图的评估工作尚未见报道, 相关热力学数据也十分缺乏, 所以只需评估 B-Zr 二元相图. 在此基础上再外推至三元系, 实现对 Fe-Zr-B 三元相图的预测.

使用 THERMO-CALC 软件, 采用 CALculation of PHase Diagram 相图热力学计算 (CALPHAD) 技术, 通过建立和选择合理的热力学模型, 以文[ 4] 为基准, 对 B-Zr 体系进行热力学评估, 获得 B-Zr 相图和相关热力学参数. 图 1 为计算得到的 B-Zr 二元相图及与基准相图的对比.

综合二元系 Fe-B, Fe-Zr 和 B-Zr 体系的热力学描述, 应用 CALPHAD 技术, 得出 Fe-Zr-B 三元相图. 在预测 Fe-Zr-B 三元相图的过程中, 没有使用实验热力学数据对三元交互作用参数进行评估, 属预

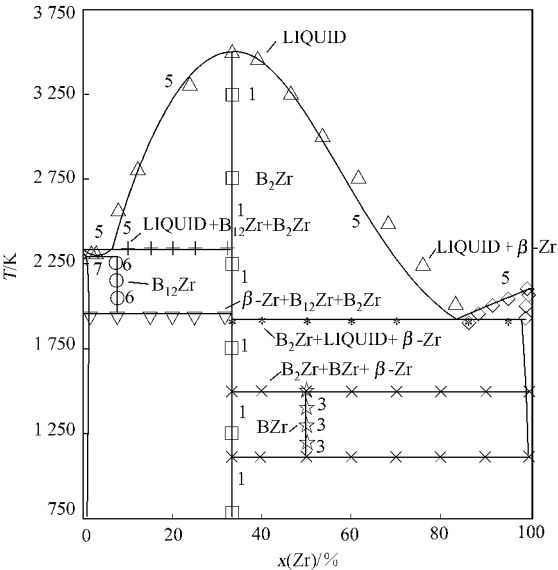


图 1 通过热力学计算获得的 B-Zr 相图  
Fig. 1 B-Zr phase diagram calculated by CALPHAD technology

测性质的三元相图热力学计算. 因此, 所得实验结果并非完整的三元相图, 仅对合金制备具有参考意义. 图 2 为预测工作得到的等温截面, 与现有的 Fe-Zr-B 三元相图纵截面、等温截面基本一致<sup>[5]</sup>, 并与 Fe-B, Fe-Zr<sup>[3]</sup>, B-Zr 二元相图没有任何矛盾.

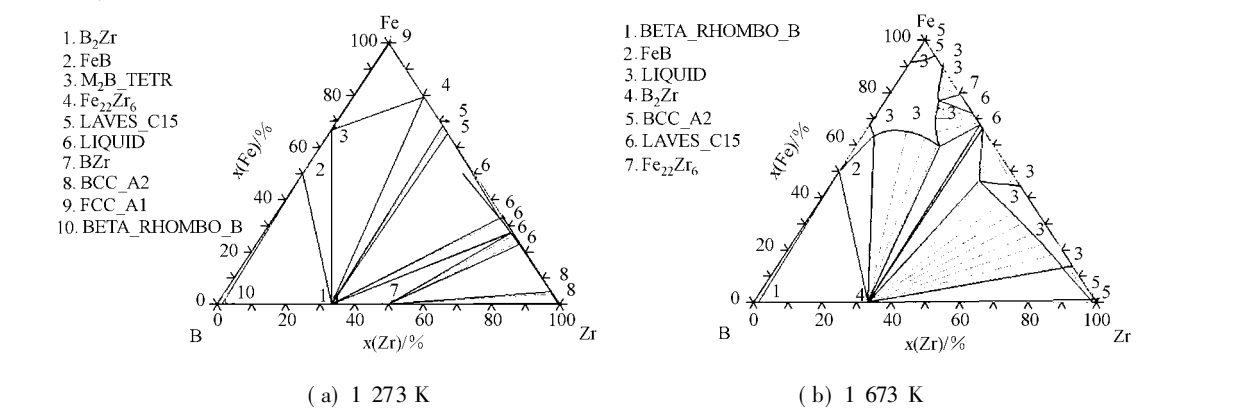


图 2 Fe-Zr-B 三元计算相图的等温截面  
Fig. 2 The isothermal section of calculated ternary phase diagram of Fe-Zr-B system

利用 Thermo Calc 软件对 Fe-Zr-B 三元相图的液相线进行计算, 从液相线投影图可以看出, Fe-Zr-B 预测相图中具有 3 个共晶反应. 使用 PANDA 热力学计算软件对 Fe-Zr-B 液相面进行计算, 计算得到的共晶点成分及对应的反应温度, 如表 1 所示. 表 1 中, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> 分别表示 3 个共晶点. 根据文[2], 3 个共晶点都是非晶可能形成范围, 其最佳形成范围应当在 1 205.3 K 深共晶点位置附近.

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

D8-Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker AXS 公司, CuK $\alpha$ ); SDT2960 Simultaneous DSC-TAG 热分析仪(美国 TA 公司), 升温速率为 20 K $\cdot$ min<sup>-1</sup>; 机械合金化设备使用 QM-1SP(4L) 型行星式球磨机(江苏南京大学仪器厂), 配用 100 mL 不锈钢真空球磨罐及  $\Phi$ 8 mm,  $\Phi$ 6 mm 不锈钢球.

### 2.2 实验过程

以铁基非晶合金为研究对象, 选取 S<sub>3</sub> 为参照点设计实验成分. 将 Fe 粉(质量分数 99.9%, 约 10  $\mu$ m), Zr 粉(质量分数 99%, 约 25  $\mu$ m), 无定形 B 粉(质量分数 99%, 约 21  $\mu$ m) 按照 Fe<sub>60</sub>Zr<sub>40-x</sub>B<sub>x</sub> (x = 10, 20, 30) 的原子比例混合, 球料质量比为 30:1, 大、小球质量比为 1:3. 使用质量分数为 4% 硬脂酸做过程控制剂, 行星式球磨机转速为 500 r $\cdot$ min<sup>-1</sup>. 球磨罐抽真空, 并以高纯氩气(体积分数 99.999%) 保护. 每隔一定时间取少许样品进行测试, 同时减去相应的磨球, 以维持球料比例基本不变.

## 3 测试与分析

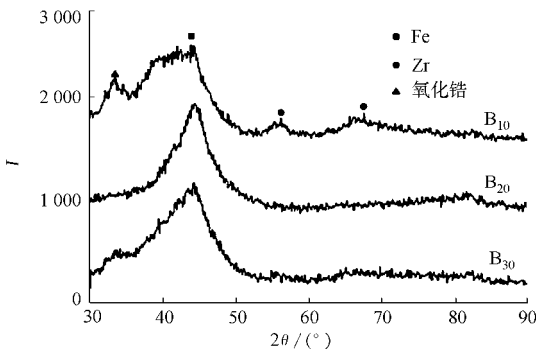
### 3.1 X 射线衍射

图 3(a), (b) 分别为 Fe<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>B<sub>10</sub>(以下用 B<sub>10</sub>表示, 其他体系类推)和 B<sub>20</sub>, B<sub>30</sub> 体系球磨 75, 400 h 后的 XRD 谱线. 由图 3(a) 可知, B<sub>20</sub>, B<sub>30</sub> 比 B 元素含量较少的 B<sub>10</sub> 体系非晶化效果更好. B<sub>20</sub>, B<sub>30</sub> 两个体系基本上在 75~100 h 就形成了典型的非晶特征峰. 由图 3(b) 可知, B<sub>10</sub> 体系直到 400 h 才完全形成单一非晶特征峰. 同时, 从谱图可看到一些无法与 Fe, Zr, B 元素相对应的较小的峰包, 对比 PDF 卡片 89-4768, 89-2340, 89-2339 等, 推测这可能是少量 Zr 不完全氧化的产物.

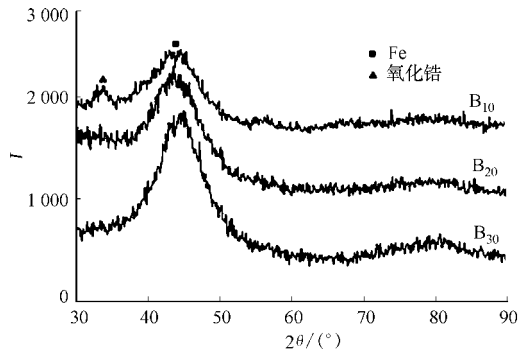
### 3.2 差示扫描量热法

图 4 为 3 个体系球磨 50 h 后的差示扫描量热法(DSC) 分析曲线. 由图 4 可知, 3 个体系在升温过程中都有放热现象. 其中, B<sub>20</sub>, B<sub>30</sub> 体系的放热峰具有典型非晶晶化峰的特征, 晶化温度分别为 947.55, 938.43 K, 且 B<sub>30</sub> 的放热峰更为尖锐. B<sub>10</sub> 的 DSC 曲线也存在放热峰, 但这个放热峰宽而小, 直到球磨 300

h 左右才出现尖锐的晶化放热峰. 这说明 B<sub>10</sub> 的非晶化效率明显低于其他两个体系.



(a) 球磨 75 h



(b) 球磨 400 h

图 3 各体系的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of each system

图 5 为 B<sub>30</sub> 体系不同球磨时间的 DSC 曲线. 结合 X 射线衍射的分析结果可知, XRD 图谱显示 B<sub>20</sub>, B<sub>30</sub> 体系在 75 h, B<sub>10</sub> 体系在 400 h 才形成典型的非晶特征峰, 而 DSC 曲线分别在球磨 50, 300 h 时出现尖锐的放热峰. 这表明样品中可能存在 X 射线衍射谱难以探测到的少量非晶相. 同时, 对于 B<sub>20</sub> 而言, 150 h 的 XRD 图谱表明体系已经实现完全非晶化, 对应的 DSC 谱线在 947.41 K 位置可以看到一个高而尖锐的放热峰(图 5). 尽管在 400 h 的 XRD 图谱上表现出的仍然是单一均匀的非晶峰特征, 但其对应的 DSC 谱线的峰强较 150 h 低很多, 且峰形较宽. 这说明过度球磨导致了样品重新晶化, 而这一变化在 XRD 谱图上却无法反映.

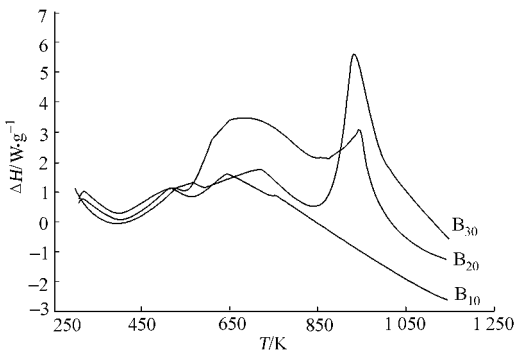


图 4 球磨 50 h 各体系的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of ternary systems  
for 50 h of ball milling

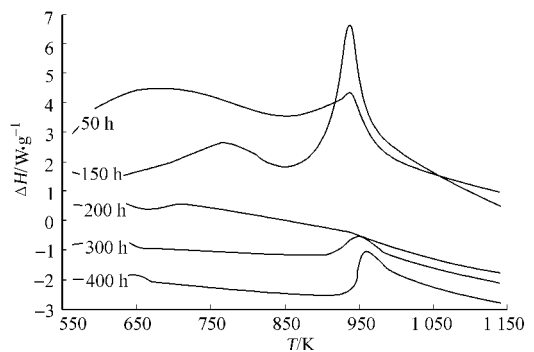


图 5 B<sub>30</sub> 体系不同球磨时间的 DSC 曲线

Fig.5. DSC curves of B<sub>10</sub> systems  
with different milling time

通过以上分析, 基本可以确定 3 个体系都能通过机械合金化法实现非晶化, 但 B<sub>30</sub>, B<sub>20</sub> 两个体系的非晶化效果更好, 而 B<sub>10</sub> 体系的非晶化效果较差.

## 4 讨论

将这 3 个共晶点成分与实验成分点标注于同一个三元成分三角形中, 如图 6(a) 所示. 从图 6(a) 中可以看出, B<sub>20</sub>, B<sub>30</sub> 体系最接近计算得出的 S<sub>3</sub> 共晶点位置. 结合上文分析, 表明接近 S<sub>3</sub> 共晶点位置的 B<sub>30</sub>, B<sub>20</sub> 体系的非晶化效果好, 而偏离 S<sub>3</sub> 成分点的 B<sub>10</sub> 体系的非晶化效果较差. 初步说明了, 共晶点预测非晶形成范围的理论具有较强的实践意义.

由于共晶点易于形成非晶的理论是基于熔体冷却过程提出的, 为了进一步验证本次热力学预测的结果, 收集了熔体急冷法制备非晶合金的研究资料. 在诸多制备 Fe 基含 Zr, B 原子的非晶合金中, 成分最接近本次理论计算结果的是 Fe<sub>65</sub>Zr<sub>15</sub>B<sub>20</sub>, Fe<sub>70</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>20</sub>, Fe<sub>75</sub>Zr<sub>5</sub>B<sub>20</sub> 体系(分别标记为 Zr<sub>15</sub>, Zr<sub>10</sub> 和 Zr<sub>5</sub>)<sup>[6]</sup>. 它们与相图计算得到的共晶点成分关系, 如图 6(b) 所示.

Zr<sub>15</sub>, Zr<sub>10</sub> 两个体系分别位于 S<sub>3</sub> 两边, 且这两个体系具有很高的过冷液相区, 分别达到 91.3, 83.2

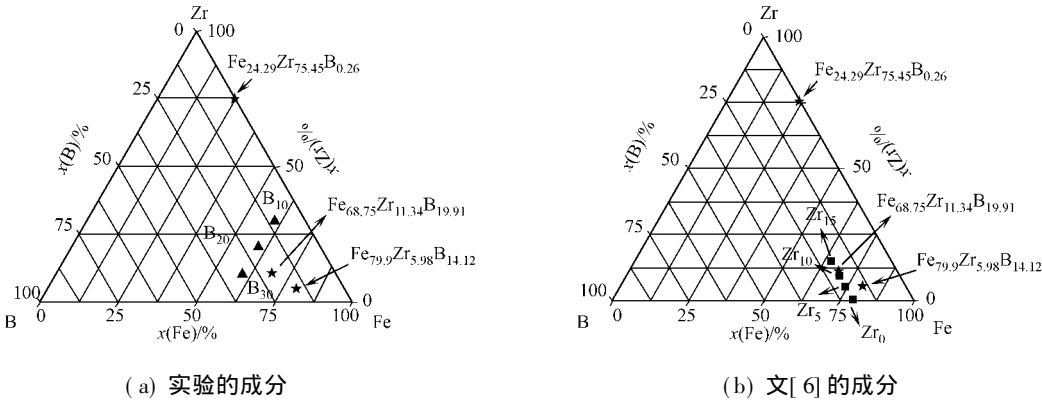


图 6 相图计算的共晶点位置对比

Fig. 6 The compare between mechanical alloying systems and calculated eutectic components

K. 根据文[6]的研究结论,  $\text{Fe}_{80-x}\text{B}_{20}\text{Zr}_x$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ) 体系中适量的 Zr 原子能促进玻璃态转变, 其中,  $\text{Zr}_{10}$  的体系的玻璃形成能力明显高于其他的非晶合金体系. 显然, 这与  $\text{Zr}_{10}$  体系最接近  $\text{S}_3$  成分相关, 与计算结果完全吻合. 这进一步说明了共晶点预测非晶形成范围的理论是正确的.

在有关热力学资料的基础上评估 B-Zr 二元相图, 并同已评估过的 Fe-Zr, Fe-B 二元相图外推出 Fe-Zr-B 三元相图, 计算得出 3 个共晶成分点. 通过机械合金化法成功制备了 Fe-Zr-B 非晶合金粉末. 实验中组成愈接近理论共晶点, 其非晶形成能力愈强. 收集到的资料进一步说明了共晶点预测非晶形成范围理论的正确性. 关于  $\text{Fe}_{24.29}\text{Zr}_{75.45}\text{B}_{0.26}$ ,  $\text{Fe}_{79.90}\text{Zr}_{5.98}\text{B}_{14.12}$  两个成分的情况, 将在今后继续展开研究.

参考文献:

[1] KOCH C C, CAVIN O B, MCKAMEY C G, et al. Preparation of “amorphous”  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  by mechanical alloying [J]. Appl Phys Lett, 1983, 43(11): 1017-1019.  
[2] 杨秋红, 姜中宏. 用等析晶点预测金属玻璃形成区[J]. 上海建材学院学报, 1992, 5(4): 272-279.  
[3] JIANG M, OIKAWA K, IKESHOJIT, et al. Thermodynamic calculation of Fe-Zr and Fe-Zr-C systems [J]. J Phase Equil, 2001, 22(4): 406-413.  
[4] OKAMOTO H. B-Zr [J]. J Phase Equil, 1993, 14(2): 261-262  
[5] VILLARS P, PRINCE A, OKAMOTO H. Handbook of ternary alloy phase diagrams[M]. New York: ASM International, 1995.  
[6] 马立群, 王立民, 张 涛. Zr-Nb 对 Fe-B 合金非晶形成能力的影响[J]. 金属学报, 1999, 35(6): 631-633.

Preparation of Fe-Zr-B Amorphous Alloys and Thermodynamic Calculation of Fe-Zr-B Phase Diagram

CHEN Xiao-min<sup>1</sup>, CHEN Xiao-hu<sup>1</sup>, LIU Xing-jun<sup>2</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;  
2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The Fe-Zr-B ternary phase diagram was successfully predicted based on the calculation of phase diagram technique and the eutectic components were acquired. The amorphous alloys of  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{B}_x$  ( $x = 0, 10, 20, 30$ ) systems were prepared by mechanical alloying. It was found that the glass forming ability of  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{30}\text{B}_{20}$  and  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{10}\text{B}_{30}$  systems which were nearer to the eutectic components was better than that of  $\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{30}\text{B}_{10}$  systems. The result has proved that is feasible to predict the component which has great ability to form amorphous alloy by the eutectic components.

**Keywords:** Fe-Zr-B; calculation of phase diagram; amorphous alloy; mechanical alloying

(责任编辑: 钱 筠 英文审校: 陈国华)