

化学镀 Fe-Mo-B 合金镀层的非晶形成趋势和热稳定性分析^①

王玲玲 张邦维 胡望宇 舒小林 欧阳义芳 易 舸

(湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

摘 要 用 X 射线衍射(XRD)和差示扫描量热(DSC)法研究了 B 含量对化学镀 Fe-Mo-B 合金非晶形成能力和热稳定性的经验判据, 并从结构化学方面进行了分析。结果表明, 适当的金属 Mo 含量可使合金镀层非晶形成能力和热稳定性得到改善。在 6.6% ~ 24.5% B, 11.3% ~ 16.9% Mo, 57.4% ~ 73.6% Fe 的成分范围内获得完全非晶镀层。并用非晶形成的经验判据对实验结果进行了分析讨论。

关键词 Fe-Mo-B 合金镀层 玻璃形成能力 化学镀 热稳定性

中图法分类号 O552.4

自从 Brenner 等发明用化学方法镀覆合金的工艺以来, 由于化学镀层具有优异的耐磨和耐蚀性, 已被广泛地应用于工业中。而 Fe 基合金, 由于化学沉积作用太弱, 只有加上金属偶所产生的电沉积作用, 才有可观察到的化学镀层; 而且迄今仅有 Fe-P^[1], Fe-B^[2] 镀层见报道。对化学镀方法制备合金的非晶形成趋势和热稳定性研究, 将促进利用该方法获取非晶态合金进而得到工业应用, 特别是 Fe 基合金镀层的开发具有广泛的前景。本工作在化学镀 Fe-B 镀层基础上, 加入能够与其共沉积的元素 Mo, 首次得到 Fe-Mo-B 非晶态合金镀层, 并对其交流磁性进行了研究^[3]。本文研究 B 含量对其非晶形成趋势和热稳定性的影响, 并进行理论分析。

1 实验方法

以 KBH₄ 为还原剂, 加上 Cu-Al 金属偶所产生的电沉积作用, 在碱性溶液中于 Cu 片上制备了厚度为 1~3 μm 的 Fe-Mo-B 非晶态合金

镀层。样品中 Fe, Mo 原子百分含量由能量散射 X 射线光谱(EDAX)检出, 镀层的 B 含量用 NaOH 化学滴定法确定。

利用 Siemens D-5000 X 射线衍射仪 CoK_α 辐射分析合金镀层的相结构。利用 DuPont 1090 差示扫描量热仪(DSC)测定合金的热力学特性, 采用扫描速度为 10 K/min, Ar 气保护。

2 结果与讨论

2.1 合金镀层的非晶形成区分析

对化学镀 Fe-Mo-B 合金镀层进行了非晶形成区的研究, 在 6.6% ~ 24.5% B, 11.3% ~ 16.9% Mo, 57.4% ~ 73.6% Fe 的含量范围内, 能得到完全非晶镀层。文献[2]指出, Fe-B 合金化学镀层的非晶形成区 B 含量为 18% ~ 27.4%, Fukamich^[4] 等研究的液态淬火 Fe-B 非晶态合金的形成区 B 的含量范围为 9% ~ 26%。说明加入适当的 Mo 元素, 可以使 Fe-B 镀层形成非晶态结构的 B 含量区域拓宽, 移向

① 收稿日期: 1996-09-10; 修回日期: 1996-10-28 王玲玲, 女, 42 岁, 副教授 硕士

低 B 含量区域, 同时也改善了 Fe-B 合金镀层的玻璃形成能力(GFA)。

2.2 合金镀层非晶形成能力的经验判据

关于合金非晶形成能力, 不少文献中提出了一些经验判据。利用这些判据, 可以很好地理解化学镀 Fe-Mo-B 合金镀层的上述非晶形成实验结果。

Uhlmann 报道^[5], 以约化晶化温度 t_{x0}/t_m (t_{x0} 为起始晶化温度, t_m 为合金熔点) 作为非晶形成趋势的判据, t_{x0}/t_m 越大则玻璃形成趋势越大。将 Fe-Mo-B 合金镀层的实验数据用图 2 表示, 可以看出, t_{x0}/t_m 随 B 含量增加而增加, 达到某值之后下降。表示非晶形成能力在较低或较高的 B 含量范围相对减弱。

Donald 和 Davies^[6] 也提出了非晶形成能力的约化液态温度 Δt^* 判据: 当 $\Delta t^* \geq 0.2$ 时, 可形成非晶态。对于化学镀 Fe-Mo-B 三元系, Δt^* 的表达式可写成:

$$\Delta t^* = \frac{X_{Fe}t_m^{Fe} + X_{Mo}t_m^{Mo} + X_Bt_m^B - t_m}{X_{Fe}t_m^{Fe} + X_{Mo}t_m^{Mo} + X_Bt_m^B} \quad (1)$$

式中 X_i 和 t_m^i ($i = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{B}$) 代表 i 元素的原子百分比和熔点, t_m 是合金的熔点。代入有关参数, 获得 Δt^* 曲线(见图 1)。可见, Δt^* 随 B 含量的变化趋势也与 t_{x0}/t_m 类同。显然类金属 B 的含量变化能改变系统的非晶形成能力。当 B 含量为 21% 时, Δt^* 为峰值, 预示在这个成分系统的非晶形成能力最强; 当 B 含量低于 7%, $\Delta t^* < 0.2$, 表示在这个含量以下难以得到非晶。实验结果与 Donald 等的判据相吻合。

2.3 合金非晶形成热稳定性的经验判据

Giessen 等^[7] 报道了玻璃转变温度可能与添加元素的几种性质有关。Naka 等^[8] 发现 Fe-P-C 非晶态合金的 dt_x/dC 近似地依赖于所加元素的 $t_m V^{-2/3}$ (t_m 和 V 分别为熔点和原子体积)。因此, 作者认为晶化温度也与合金的这些参数有关, Fe-Mo-B 三元系 $t_m V^{-2/3}$ 值可用下式表示:

$$t_m V^{-2/3} = t_m^{Fe} X_{Fe} V_{Fe}^{-2/3} + t_m^{Mo} X_{Mo} V_{Mo}^{-2/3} + t_m^B X_B V_B^{-2/3} \quad (2)$$

式中 X_i , V_i 和 t_m^i ($i = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{B}$) 分别代表

i 元素的原子百分比, 原子体积和熔点。图 2

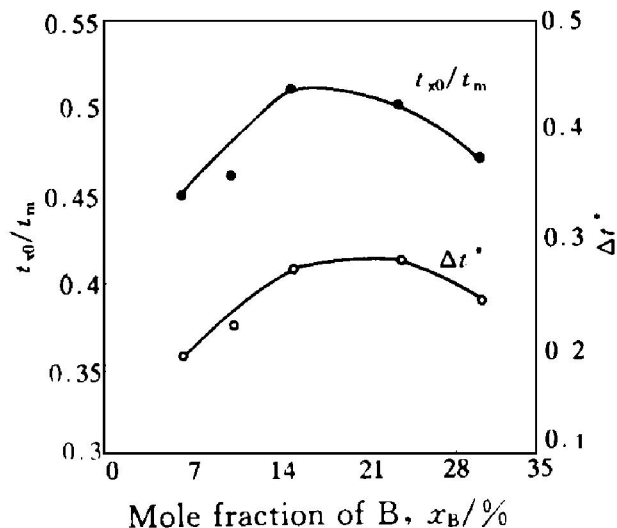


图 1 Fe-Mo-B 非晶态合金的约化晶化温度 t_{x0}/t_m 和约化液态温度 Δt^* 与 B 含量的关系

Fig. 1 Reduced crystallization temperature t_{x0}/t_m and reduced liquid temperature Δt^* for Fe-Mo-B amorphous alloys versus boron content

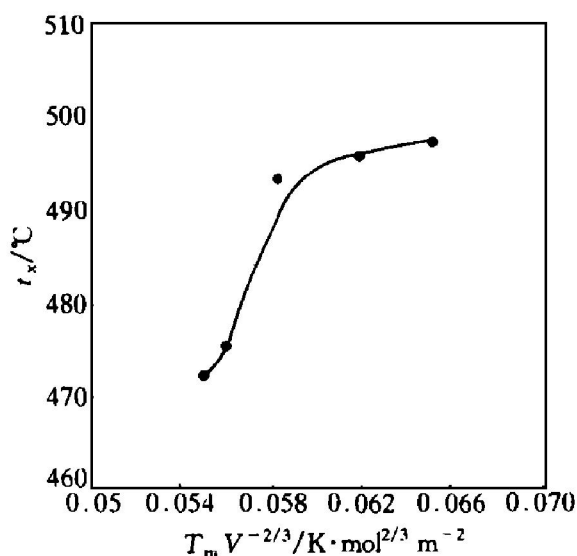


图 2 Fe-Mo-B 非晶态合金的晶化温度 t_x 与 $t_m V^{-2/3}$ 的关系

Fig. 2 Reduced crystallization temperature t_x for Fe-Mo-B amorphous alloys versus $t_m V^{-2/3}$

表示该系统的晶化温度 t_x 与 $t_m V^{-2/3}$ 的关系。可以看出, t_x 随 $t_m V^{-2/3}$ 增加而增加, 达一定值后趋于稳定。表示系统中原子之间的吸引力随 B 取代 Fe 而加强, 结构变得更稳定, 使非晶形成能力加强。

据报道, 玻璃转变温度 t_g 随非晶态合金的结合能增加而增加。作为粗略的估计, 结合能可以由元素的升华热表示。因此由较高升华热的元素置换较低升华热的元素表现出 t_g 增加, 导致 t_x 增加。Fe, Mo, B 的升华热分别为 418.4, 659.0 和 552.3 kJ/mol^[9]。可以看出, 随着 B 和 Mo 含量增加或 Fe 含量减少, 可以推论合金的升华焓将增加, 非晶形成能力和稳定性提高。

2.4 影响非晶形成热稳定性的结构化学因素

Zhang 提出了用 Miedema 参数及化学坐标法预测非晶态合金形成趋势的模型^[10]:

$$X = |(R_1 - R_2)/R_1(\%)| \quad (3)$$

$$Y = |10|\varphi_A^* - \varphi_B^*| - 39|(n_{ws}^{-1/3})_A - (n_{ws}^{-1/3})_B| - 1| \quad (4)$$

式中 R_1, R_2 分别代表元素 A, B 的原子半径, φ^* , $n_{ws}^{-1/3}$ 为电负性和 Wigner-Sietz 原胞边界的电子密度。当不同元素形成合金时, 从统称为电子因素对形成热作出贡献的 φ^* 负项和 $n_{ws}^{-1/3}$ 正项, 导致合金化效果。当电子因素 Y 和尺寸因素 X 较大时, 表示不同类原子相互作用强烈, 意味着非晶态合金的晶化受到抑制, 玻璃形成能力得以改善。将三元系统作为类二元系统考虑, 将金属 Fe, Mo 元素看成一元, 因此假设 Y 值越大, 非晶形成能力越强。将 Fe, Mo, B 的有关参数代入, 结果预言二元系的玻璃形成能力按以下顺序递增: Fe-Mo, Fe-B, Mo-B。其中 Fe-B 和 Mo-B^[10] 皆能形成非晶态合金。加入 B 以取代 Mo, Fe, Fe-B 和 Mo-B 成键几率增加, 而 Fe-Mo 键数目下降, 有利于玻璃形成。因而玻璃形成能力(GFA)可因增加适量的 B 而得到改善。

Chen 等^[12] 提出类金属原子的外层电子(s 和 d 电子) 浓度(e/a) 影响非晶的形成能力和

热稳定性的观点。并且根据 FS-JZ 相互作用, 预言晶化温度 t_x 与 e/a 为线性关系。Fe-Mo-B 化学镀层的晶化温度 t_x 与电子浓度 e/a , B 含量的关系如图 3 所示。可以看出, t_x 随 B 含量增加而增加, 达到某值之后趋于稳定; t_x 随 e/a 增加而缓慢降低, 当 B 含量大于 22% 时急剧下降。Fe-Mo-B 合金中, Fe, Mo 的 s, d 电子数分别为 8, 6, 平均电子浓度随 B 含量增加而下降, 将增加形成共价离子键的趋势。共价离子键加强, 并导致 t_x 增加, 从而 GFA 和稳定性均得到改善。

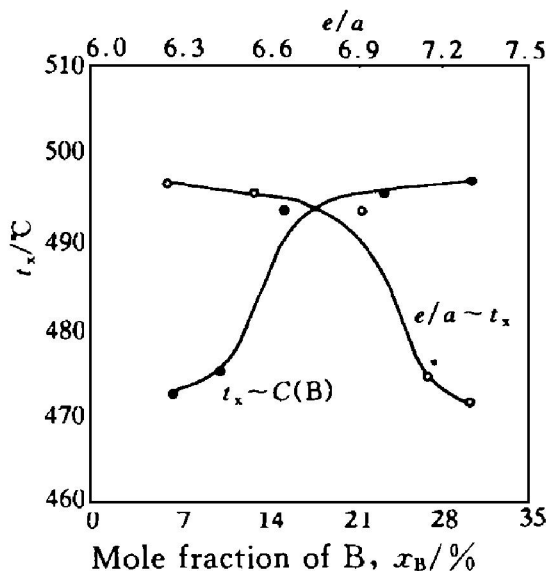


图 3 Fe-Mo-B 非晶态合金的晶化温度 t_x 与电子浓度 e/a , B 含量的关系

Fig. 3 Crystallization temperature t_x for Fe-Mo-B amorphous alloys versus electronic concentration e/a and boron content

3 结论

(1) 用化学镀的方法成功地制备了 Fe-Mo-B 非晶态合金镀层。

(2) 该合金系的非晶形成范围分别为 6.6% ~ 24.5% B, 11.3% ~ 16.9% Mo, 57.4% ~ 73.6% Fe。

(3) 类金属元素 B 的含量变化能改变系统的非晶形成能力和热稳定性。

REFERENCES

- 1 Ruscior C, Croiala E. J Electrochem Soc, 1971, 118: 696.
- 2 Hu Wangyu, Zhang Bangwei. Physica, 1991, B175: 396.
- 3 Wang Lingling(王玲玲), Quyang Yifang(欧阳义芳), Zhang Bangwei(张邦维) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(3): 155.
- 4 Fukamich K. Solid State Comm, 1977, 23: 985.
- 5 Uhlmann D R. J Non-Cryst Solids, 1977, 21: 42.
- 6 Donald I W, Davies H A. J Non-Cryst Solids, 1978, 30: 77.
- 7 Giessen B C, Hong J, Kabcoff L, Polk D F, Ramn R and Amand D St. Rapidly Quenched Metals III London: Metals Society, 1978: 249.
- 8 Naka M. J Non-Cryst Solids, 1980, 41: 71.
- 9 Gshneidner K A Jr. Solid State Phys, 1965, 16: 344.
- 10 Zhang Bangwei. Physica, 1985, B132: 319.
- 11 Panissod P. Phys Rev Lett, 1986, 44: 1965.
- 12 Chen H S. Acta Metall, 1974, 22: 897.

THEORY ANALYSIS OF GLASS FORMING ABILITY AND THERMAL STABILITY FOR ELECTROLESS PLATING Fe-Mo-B ALLOY DEPOSITS

Wang Lingling, Zhang Bangwei, Hu Wangyu, Shu Xiaolin, OuYang Yifang, Yi Ge
Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China

ABSTRACT Effect of the metalloid element B on the glass forming ability and thermal stability for electroless plating Fe-Mo-B alloy deposits has been studied by X-ray diffraction analysis and differential scanning calorimetry, which is analyzed by structure chemistry theory. The glass forming and thermal stability could be improved by adding element Mo. It has been found that the range of amorphous formation is 6.6% ~ 24.5% B, 11.3% ~ 16.9% Mo and 57.4% ~ 73.6% Fe for the Fe-Mo-B alloy deposits, which is larger than that for the electroless plating Fe-B alloy deposits. The experimental results have been analyzed and discussed by the empirical criteria of the glass forming ability and thermal stability.

Key words Fe-Mo-B alloy deposits glass forming ability electroless plating thermal stability

(编辑 朱忠国)