

# 非晶态 Fe-Si-B 及 Fe-W-Si-B 合金系

## 显微硬度研究<sup>①</sup>

王玲玲 胡望宇 吴力军 刘让苏

(湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

### 摘 要

通过显微硬度测量和 X 射线衍射结构分析, 研究了非晶态  $\text{Fe}_{96-x}\text{Si}_4\text{B}_x$  ( $x = 16.1, 16.3, 17.1, 17.9$  或  $27.2$ ) 及  $\text{Fe}_{86.38-1.062x}\text{W}_{0.62+0.062x}\text{Si}_3\text{B}_{10+x}$  ( $x = 0, 5, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20$  或  $22$ ) 合金系的显微硬度随合金成分及结构变化的关系。结果表明: 此两合金系的显微硬度均随类金属成分增加而增加。热处理后其结构的变化亦引起显微硬度的变化。在等温退火过程中, 随着退火时间增加, 显微硬度值均出现峰值, 这和析出相的类型、尺寸相关, 其峰值的大小随着退火温度升高而增加。在等时退火过程中, 均在一定温度时出现峰值, 这和样品的晶化程度相关。

**关键词:** 非晶态合金 显微硬度 析出相

非晶态 Fe-Si-B 合金系具有许多优良的物理性能<sup>[1]</sup>, 是研究得最为广泛的合金系<sup>[2-6]</sup>。它易形成非晶单相<sup>[7]</sup>, 在力学性能方面具有较高的机械强度, 良好的延展特性, 是一种实用的新型机械工程材料。加入难熔金属, 可以提高其晶化温度, 扩展非晶态形成区, 扩大使用范围。

文献[1]报导了  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{Si}_x$  非晶态合金的显微硬度 HV 以 Si 代替 B 而连续减少, 文献[8]在文献[7]工作的基础上, 系统地研究了非晶态 Fe-Si-B 合金系的杨氏模量 ( $E$ ), 得到  $E$  随类金属成分增加而增加, 并分别讨论了添加类金属 B 及 Si 的影响。由于非晶态合金的  $\text{HV} \approx (1/17) E$ <sup>[9]</sup>, 所以杨氏模量增加相应于显微硬度 HV 增加。

对于由液态淬火制备的非晶态合金的微观结构与合金成分范围及宏观物理性能之间的关系, 我们曾用“双层单元结构模型”<sup>[10]</sup>进行过研究。该模型将复杂的非晶态结构简化为两种最

基本的结构组合单元, 双层四面体单元和双层八面体单元。可对大多数非晶态合金的宏观性能与结构和成分的关系等进行定量计算<sup>[11, 12]</sup>。

本文在前人工作的基础上, 对低硅含量的 Fe-Si-B 合金, 添加少量钨获得了 Fe-W-Si-B 合金, 通过显微硬度的测量, 系统地研究了非晶态 Fe-Si-B 及 Fe-W-Si-B 合金系的显微硬度随类金属含量的变化规律。并用“双层单元结构模型”讨论了金属-类金属有效成键数与类金属成分的关系, 得到 Fe-Si-B 及 Fe-W-Si-B 非晶态合金系的显微硬度随类金属含量增加而增加, 与 Inoue 等人的实验结果一致。又对样品进行退火处理, 研究了结构弛豫对显微硬度的影响, 并对退火过程的析出相进行了讨论。

## 1 实验方法

实验所用样品为液态单辊急冷法制备的金

① 1993年6月8日收到初稿, 1993年8月5日收到修改稿

属薄带,带宽约2 mm,厚约30  $\mu\text{m}$ 。三元合金系  $\text{Fe}_{96-x}\text{Si}_4\text{B}_x$  ( $x = 16.1, 16.3, 17.1, 17.9$  和  $27.7$ ), 共5个成分, 随 B 含量  $x$  的递增, 依次称之为  $\text{FeSiB1}^\#$ ,  $\text{FeSiB2}^\#$ , 至  $\text{FeSiB5}^\#$ ; 四元合金系  $\text{Fe}_{86.38-1.062x}\text{W}_{0.62+0.062x}\text{Si}_3\text{B}_{10+x}$  ( $x = 0, 5, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20$  或  $22$ ), 共11个成分, 按  $x$  的数值大小编号, 分别称为  $\text{FeWSiB0}^\#$ ,  $\text{FeWSiB5}^\#$ , 至  $\text{FeWSiB22}^\#$ 。经 X 射线衍射实验证实, 除  $\text{FeWSiB0}^\#$ ,  $\text{FeWSiB20}^\#$  和  $\text{FeWSiB22}^\#$  外, 其余样品均为非晶态结构。将带状样品粘在玻璃上, 用金相砂纸打磨、抛光后, 由 MM-6 型卧式金相显微镜测量样品的显微硬度(K 式硬度), 负荷 25 g, 保荷时间 5 s, 所用数据取每个样品 10 次实验的平均值, 以  $\text{HK}_{0.025}$  表示。用 Siemens D-5000 型 X 射线衍射仪研究其结构。样品的热处理在马弗炉中进行, 套在石英管中, 通高纯氩气保护。

## 2 结果与讨论

### 2.1 显微硬度与成分的关系

图1表示非晶态 Fe-Si-B 及 Fe-W-Si-B 合金系的显微硬度与成分的关系曲线。由图可见, 随类金属含量增加, 其显微硬度连续增加。这是由于采用快速凝固方法可以增大类金属元素在过渡金属元素中的固溶度, 使其强度增加。由图1还可看出, 在类金属含量为 20 at.-% ~ 23 at.-% 范围内, 即 Fe-B 共晶成分区域, 显微硬度出现急剧上升, 此处对应非晶形成能力也高。

关于非晶态合金杨氏模量随类金属成分的关系, 我们曾利用“双层单元结构模型”<sup>[10]</sup> 计算“组合单元”中金属-类金属成键的有效数目与类金属种类和成分的关系。在含有类金属的非晶态合金中, 可将系统区分为同类原子间的键合和异类原子间的键合两大类, 系统杨氏模量  $E$  随类金属含量的变化关系可直接由系统的金属-类金属成键数目随类金属含量的变化<sup>[12]</sup> 反映出来, 而金属-类金属有效键数随类金属含量增加而增加。又金属-类金属键合能较金属-

金属键的为高, 合金中原子结合更紧密, 对系统的键合能贡献也大, 导致杨氏模量  $E$  增大, 从而显微硬度增加。

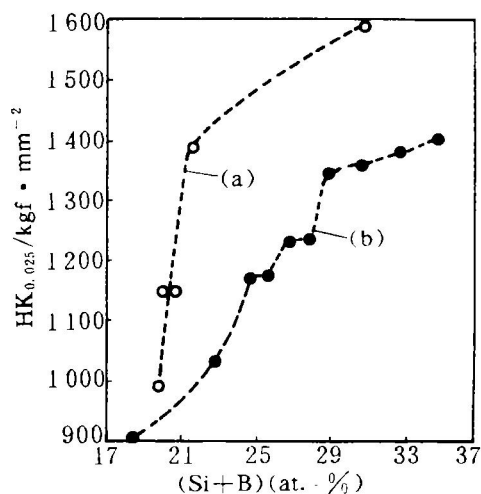


图1 非晶态  $\text{Fe}_{96-x}\text{Si}_4\text{B}_x$  (a) 及  $\text{Fe}_{86.38-1.062x}\text{W}_{0.62+0.062x}\text{Si}_3\text{B}_{10+x}$  (b) 合金系的显微硬度与成分的关系

由图1还可看出, 随着 W 的加入, 在同类金属含量时显微硬度降低, 类金属含量高于 21 at.-% 降低较明显。加入 W, 虽然不会增加金属-类金属成键数目, 但以 W 取代 Fe 将改变金属-类金属键性质。类金属以 B 为例, 则 B-Fe 键减少, B-W 键增加。尽管 Fe 的电负性 (1.8) 与 W 的 (1.7) 差不多, 但 Fe 的原子半径 (1.24 Å) 远较 W 的 (1.37 Å) 为小, 因此 B-Fe 键比 B-W 键强, 从而可以认为 B-Fe 键对系统的键合能贡献比 B-W 键的大。故在同类金属含量时由于加入 W 而使显微硬度降低。

### 2.2 退火温度对显微硬度的影响

非晶态  $\text{FeSiB3}^\#$  及  $\text{FeWSiB12}^\#$  合金在不同温度下退火 1 h 后的显微硬度与退火温度变化关系如图2所示。由图可知, 初始态两种非晶态合金的显微硬度较接近, 退火温度对非晶态  $\text{FeWSiB12}^\#$  合金的影响较  $\text{FeSiB3}^\#$  强烈些。随退火温度提高, 合金的显微硬度先稍降低, 后逐渐增加。退火温度低于 480 °C 所引起的变化很小, 这期间均仅发生短程范围的结构弛豫, 原子只限于很小范围内的调整, 因而显微硬度只出现微小波动。随着退火温度提高直至

530 ℃退火1 h后, 非晶态合金已开始晶化, 析出很小的  $\alpha$ -Fe 颗粒,  $\text{Fe}_2\text{B}$  相及少量亚稳态的  $\text{Fe}_3\text{B}$  相,  $\text{Fe}_3\text{B}$  和  $\text{Fe}_2\text{B}$  相呈弥散状分布于  $\alpha$ -Fe 固溶体中, 使之得到强化, 其硬度急剧上升。图3为非晶态  $\text{FeWSiB}_{12}$  合金于530 ℃退火保温1 h的 X 射线衍射图。图中可见有明显的晶化相 ( $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{B}$  及  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) 析出。退火温度进一步提高, 使晶化趋于完全, 新相颗粒不断长大, 因而使其硬度值逐渐下降。

### 2.3 退火时间对显微硬度的影响

图4表示非晶态  $\text{FeWSiB}_{12}$  合金在退火温度为530 ℃时显微硬度与退火时间的关系曲

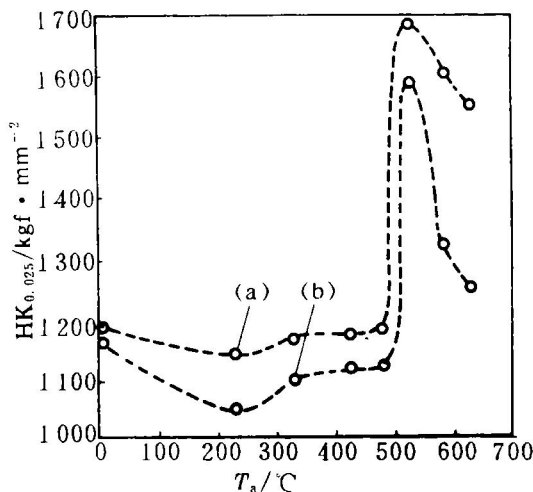


图2 非晶态  $\text{FeSiB}_3$  (a) 及  $\text{FeWSiB}_{12}$  (b) 合金的显微硬度与退火温度的关系 ( $t_a=1\text{ h}$ )

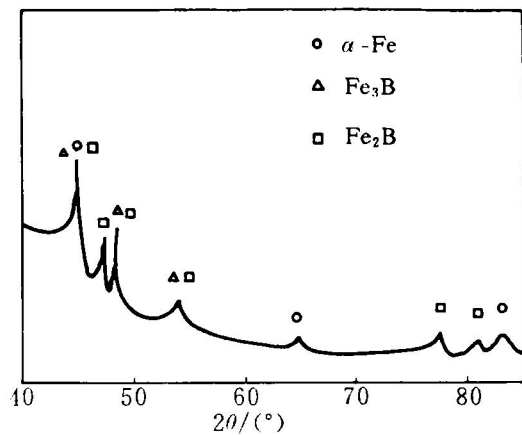


图3 非晶态  $\text{FeWSiB}_{12}$  合金的 X 射线衍射图 ( $T_a=530\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_a=1\text{ h}$ )

线。图5为非晶态  $\text{FeWSiB}_{15}$  合金在退火温度分别为502、516、530和545 ℃时显微硬度与退火时间的关系曲线。曲线呈现出相同的变化规律, 均先随退火时间延长而增大, 达到  $\text{HK}_{0.025\text{max}1}$  后 ( $\text{HK}_{0.025\text{max}1}$  为随退火时间增加硬度出现的第一峰值), 随着退火时间增加而下降, 随着退火时间继续增加, 硬度再次增加, 直至达到  $\text{HK}_{0.025\text{max}2}$  ( $\text{HK}_{0.025\text{max}2}$  为随退火时间增加硬度出现的第二峰值), 此时随退火时间继续增加使硬度再度降低。

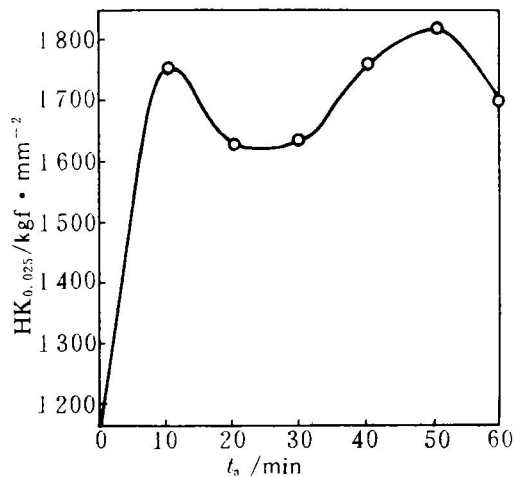


图4 非晶态  $\text{FeWSiB}_{12}$  合金的显微硬度与退火时间的关系 ( $T_a=530\text{ }^\circ\text{C}$ )

图6为非晶态  $\text{FeWSiB}_{15}$  合金在不同退火温度时对应显微硬度出现峰值的退火时间的 X 射线衍射图, 可知, 对应502 ℃退火, 产生大量  $\alpha$ -Fe 固溶相及很少量  $\text{Fe}_3\text{B}$  相; 退火温度增加至516 ℃, 析出相仍然为  $\alpha$ -Fe 和  $\text{Fe}_3\text{B}$ , 但  $\text{Fe}_3\text{B}$  相相对多些; 随着退火温度继续增加到530 ℃, 此时少量的  $\text{Fe}_3\text{B}$  亚稳相转变为稳定的  $\text{Fe}_2\text{B}$  相,  $\alpha$ -Fe 仍然存在; 到退火温度增加到545 ℃时, 析出相与530 ℃时相似, 只是更多的亚稳  $\text{Fe}_3\text{B}$  相继续转变为更稳定的  $\text{Fe}_2\text{B}$  相。由此可得出高温热处理均弥散析出很小的  $\alpha$ -Fe 颗粒, 而析出的亚稳相  $\text{Fe}_3\text{B}$  先随退火温度提高逐渐增加, 然后转变为稳定的  $\text{Fe}_2\text{B}$  相, 即高温出现  $\text{Fe}_2\text{B}$  相。随着退火时间增加, 由于产生析出相而使显微硬度增加, 增加到一最大值后,

随时间继续增加,析出相聚集长大,温度降低,使显微硬度降低。显微硬度的增加是由于析出相强化所致。由于退火温度不同,析出相结构及相对含量不同,因此同一样品达到显微硬度的峰值时间不同。由于退火过程中有几种相( $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{B}$  及  $\text{Fe}_2\text{B}$ )析出以及析出相的转化,显微硬度出现两个峰值。由以上分析,硬度第一峰以析出  $\alpha$ -Fe 相为主,  $\text{Fe}_3\text{B}$  相很少;而第二峰主要为  $\text{Fe}_3\text{B}$  晶化相析出,  $\alpha$ -Fe 较少。由图5已知硬度第二峰值明显高于第一峰,而从相对应的 X 射线衍射图6分析,在相同温度退火,对应第二硬度峰的晶化析出相更强烈些,与图5相吻合。

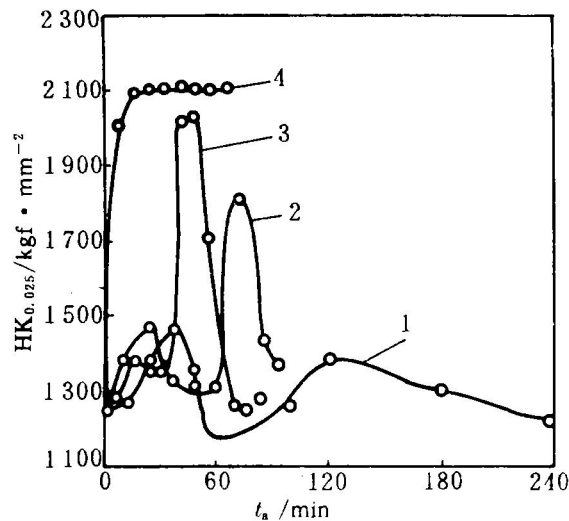


图5 非晶态  $\text{FeWSiB}_{15}$  合金的显微硬度与退火时间的关系

1— $T_a=502^\circ\text{C}$ ; 2— $T_a=516^\circ\text{C}$ ;  
3— $T_a=530^\circ\text{C}$ ; 4— $T_a=545^\circ\text{C}$

表1列出非晶态  $\text{FeWSiB}_{12}$  及  $\text{FeWSiB}_{15}$  合金在不同温度退火时,达到  $\text{HK}_{0.025\text{max}1}$  和  $\text{HK}_{0.025\text{max}2}$  所花时间及相应参数。表中  $t_{a\text{max}1}$  和  $t_{a\text{max}2}$  分别表示达到  $\text{HK}_{0.025\text{max}1}$  和  $\text{HK}_{0.025\text{max}2}$  的退火时间。由表1可看出,退火温度越高,合金的原子扩散速率越快,析出相达到饱和和发生晶化所需的时间也越短,因此达到硬度峰值时间越短。由表还可看出,退火温度越高,两硬度峰值的间隔时间  $\Delta t$  越短,两峰越靠近,而两硬

度峰之比  $\text{HK}_{0.025\text{max}2}/\text{HK}_{0.025\text{max}1}$  越大,第二峰值越大,第一峰值相应降低,即两峰的差距增大。

## 2.4 显微硬度最大值与退火温度的关系

将图5中  $\text{FeWSiB}_{15}$  非晶态合金在不同温度退火时最大显微硬度峰值随退火温度变化关系作出图7。发现随退火温度提高,显微硬度的最大值增加。由图6知,在较高温度退火均产生析出相。在  $502^\circ\text{C}$  退火,产生大量  $\alpha$ -Fe 固溶相及很少量  $\text{Fe}_3\text{B}$  相。随着退火温度升高,析出相  $\text{Fe}_3\text{B}$  增加,高温时亚稳态的  $\text{Fe}_3\text{B}$  向稳定

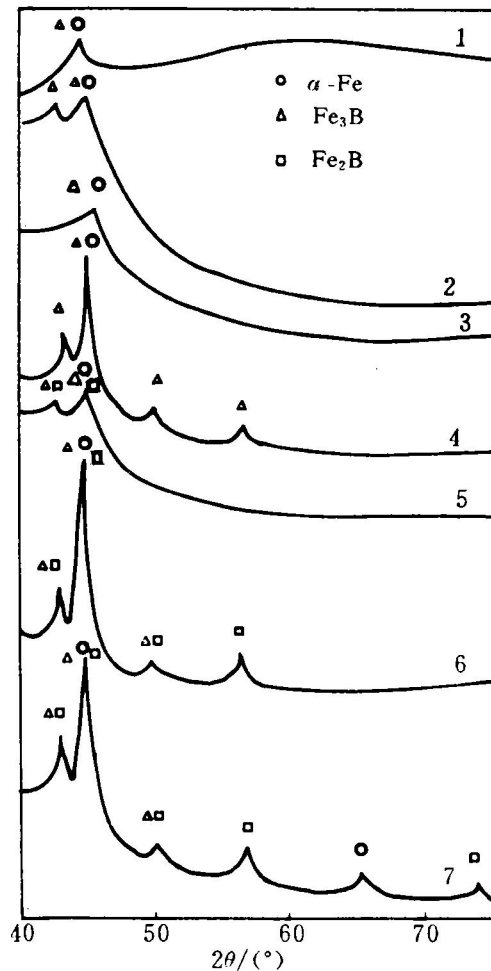


图6 非晶态  $\text{FeWSiB}_{15}$  合金的 X 射线衍射图

1— $T_a=502^\circ\text{C}$ ,  $t_a=36\text{ min}$ ; 2— $T_a=502^\circ\text{C}$ ,  $t_a=120\text{ min}$ ;  
3— $T_a=516^\circ\text{C}$ ,  $t_a=24\text{ min}$ ; 4— $T_a=516^\circ\text{C}$ ,  $t_a=72\text{ min}$ ;  
5— $T_a=530^\circ\text{C}$ ,  $t_a=16\text{ min}$ ; 6— $T_a=530^\circ\text{C}$ ,  $t_a=48\text{ min}$ ;  
7— $T_a=545^\circ\text{C}$ ,  $t_a=16\text{ min}$

表1 非晶态 FeWSiB12<sup>#</sup> 及 FeWSiB15<sup>#</sup> 合金不同温度退火时的参数

| 合 金                   | $T_a/^\circ\text{C}$ | $t_{\text{max}1}/\text{min}$ | $t_{\text{max}2}/\text{min}$ | $\Delta t/\text{min}$ | $\text{HK}_{0.025\text{max}2}/\text{HK}_{0.025\text{max}1}$ | $\text{HK}_{0.025\text{max}}/\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ |
|-----------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| FeWSiB12 <sup>#</sup> | 530                  | 10                           | 50                           | 40                    | 1.04                                                        | 1815                                                        |
|                       | 502                  | 36                           | 120                          | 84                    | 0.96                                                        | 1481                                                        |
| FeWSi15 <sup>#</sup>  | 516                  | 24                           | 72                           | 48                    | 1.24                                                        | 1843                                                        |
|                       | 530                  | 16                           | 48                           | 32                    | 1.46                                                        | 2029                                                        |
|                       | 545                  | 16                           | —                            | —                     | —                                                           | 2105                                                        |

的 Fe<sub>2</sub>B 转变。α-Fe 相强度较低，Fe<sub>3</sub>B、Fe<sub>2</sub>B 相的强度相对较高。因此退火温度较低时，显微硬度的峰值相对较低，随退火温度提高，HK<sub>0.025max</sub>连续增加。

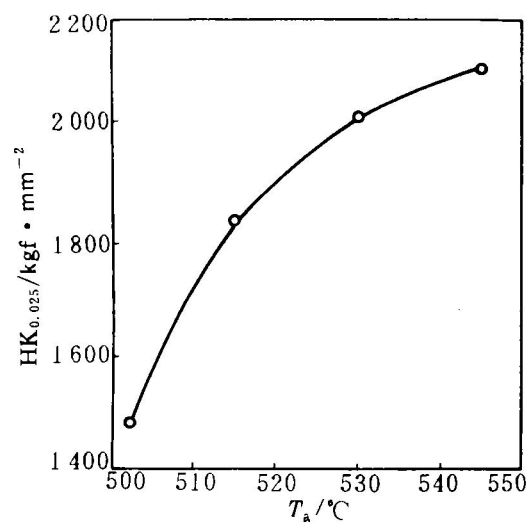


图7 非晶态 FeWSiB15<sup>#</sup> 合金的显微硬度最大值与退火温度的关系

3 结论

(1) 非晶态合金的显微硬度可以由杨氏模量  $E$  反映出来。随类金属含量的增加，系统的金属与类金属键合数目增加，合金中原子结合更紧密，杨氏模量  $E$  增大，从而显微硬度增加，与其结构呈晶态或非晶态无关。在低硅含量的 Fe-Si-B 合金中添加少量钨获得 Fe-W-Si-B 合金，在相同类金属含量时显微硬度较 Fe-

Si-B 合金为低。  
(2) 非晶态 FeWSiB12<sup>#</sup> 合金低温退火，发生短程范围的结构弛豫，显微硬度只出现微小波动；随着退火温度升高，在 530℃ 左右产生 α-Fe 颗粒、Fe<sub>2</sub>B 及少量亚稳态的 Fe<sub>3</sub>B 相，使其硬度急剧上升；退火温度进一步提高，使其晶化趋于完全，新相颗粒不断长大，而使硬度值逐渐下降。等温退火过程中，随着退火时间增加，由于产生析出相而使显微硬度增加，增加到一最大值后，随着时间继续增加析出相聚集长大，强度降低，使显微硬度降低。由于退火过程中有几种相析出以及析出相的转化，显微硬度出现两个峰值。  
(3) 在实验温度范围内，显微硬度的最大值随退火温度提高而连续增大。

参考文献

1 Den Broeder F J A, Vander Borst J. J Appl Phys, 1979, 50: 4279.  
2 Narita K *et al.* Japan J Appl Phys, 1977, 16: 2063.  
3 Karita K *et al.* IEEE Trans, 1977, MAG-13: 1544.  
4 Karita K *et al.* JMMM, 1980, 19: 145.  
5 Inoue A *et al.* J Mater Sci, 1984, 19: 4125.  
6 Decristofaro N. J Mater Sci, 1982, 17: 2365.  
7 Hagiwara M *et al.* Met Trans, 1992, 13A: 373.  
8 Inoue A *et al.* Science Reports RITU, 1983, A31: 124.  
9 Davis L A *et al.* Script Metall, 1976, 10: 937.  
10 刘让苏. 科学通报, 1984, 29: 1169.  
11 刘让苏. 中国科学 A, 1988, 7: 732.  
12 刘让苏. 湖南大学学报, 1987, 14: 79.