

# 获得非晶态块状合金的新方法

——固态反应及机械合金化

杨 膺 善

(冶金工业部钢铁研究总院)

## 摘 要

本文简介了近年来发展的两种获得块状非晶态合金的方法,即固态反应法及机械合金化方法,包括工艺过程,基本特性及与液态快淬法非晶化的比较等。

固态反应及机械合金化都不是新名词,但通过它们而获得块状非晶态合金却是近年来的新成就。

我们日常接触的金属、合金大多是晶态,即合金中的原子都整齐地构成点阵。所谓非晶态则是指原子的无序排列,确切地说是在  $15 \text{ \AA}$  的范围内为近程有序,但长程无序的状态。这类非晶态合金具有晶态合金中所没有的若干优良特性,譬如高强度、耐腐蚀、优良的软磁性及奇异的焊接特性等等。

近二十年来用液态快淬法制备非晶态合金带材发展很快,国内外已有商品出售。这种方法是将熔融液态合金通过一个扁平喷嘴而喷到高速旋转的金属辊面上,从而将液态金属以每秒 100 万度的冷却速度快淬成薄带。因带中的原子来不及排列整齐就已固化,从而形成了非晶态。本方法的关键就在“快淬”上,因而不可能获得太厚的带材或块状的材料。人们想用非晶态合金的优良特性制作大块构件也就遇到了困难。

1983 年, Schwarz 等人指出,通过固相间的扩散反应有可能获得非晶相。1984 年就有人用此法获得了丝材。1986 年, Hellstern 等人又利用机械合金化方法(球磨)获得了 FeZr 非晶态粉末。1987 年 8 月,在加拿大召开的第六届快淬金属国际会议上,日本人展示了用非晶粉末通过热挤压而得到的直径约 10 mm,长约 200 mm 的非晶态合金棒。这可说是当时世界上最粗大的非晶合金块状体(现在虽有数百

公斤非晶合金条带,但它并不能称为块状材料)。

固态反应获得非晶态合金的原理是扩散反应动力学,而扩散反应的合理线度是  $0.05\text{--}0.5 \mu\text{m}$ 。因此,要用拉拔或冷轧的方法将纯原材料组分减薄到  $0.1 \mu\text{m}$  才行。若合适的变形比  $Q$  是 250,则原始金属薄带的厚度就应是  $25 \mu\text{m}$  左右。用  $25\text{--}40 \mu\text{m}$  的薄带或粉末作原材料是较经济合理的。

固态反应的具体方法是,将两种组分的  $25 \mu\text{m}$  厚的纯金属薄片一层一层交叠起来,再将叠片卷起来形成一种螺旋构造,然后在外面套上钢套进行模锻,再进行冷拉拔,直到原始薄片的厚度减小 25 倍为止。将钢套腐蚀后,把 91 根或 137 根丝捆成一把,重套上钢套后冷拉拔,直到丝的直径约为 1 mm 为止。这时再将钢套腐蚀后,可从扫描电镜中清楚地看到微结构很均匀,每层厚  $0.1\text{--}0.15 \mu\text{m}$ 。这对一些金属来说是较理想的固态反应厚度。若将如此拉拔后的  $\text{Ni}_{68}\text{Zr}_{32}$  叠层丝以  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率进行退火,同时测量其电阻率变化,可以发现退火时与退火前的电阻率比值  $\rho/\rho_0$  随退火温度的升高而明显增大,到  $420^\circ\text{C}$  时达到极大,在  $510^\circ\text{C}$  以上时开始下降。这是因为退火前丝的电阻主要反映 Ni 的电阻,而升温初电阻的增加是由于 Ni 的电阻温度系数造成的。在  $250^\circ\text{C}$  时, Ni 原子开始的 Zr 层扩散 (Ni 对 Zr 是快速扩散元素),这时  $\rho/\rho_0$  随 Ni 层的减薄而明显上升。在  $420^\circ\text{C}$  时扩散过程完毕,非晶化合金一直保持

到 510°C。在 510°C 时,  $\rho/\rho_0$  的下降则对应着 NiZr 合金的晶化。很明显, 在 250—410°C 之间是通过固态反应进行的非晶化过程。

将 Ni<sub>68</sub>Zr<sub>32</sub> 叠层丝进行 300°C 等温退火也可得到类似的结果。但并不是任意合金的组合都可通过拉拔后的固态反应而获得非晶态合金的。NiZr 和 NiTi 可以几乎全部非晶化; 而 FeZr, FeTi 和 NiNb 迄今只能部分非晶化。另外, 用类似的方法也可以生产板材, 但效果不及拉拔丝材好。

除了上述方法外, 还可以通过机械合金化(强烈球磨)方法使晶态金属粉末转化为非晶态合金粉末。15 年前, 人们就通过球磨工艺生产弥散硬化超合金及碳化钨-钴合金, 但这都是晶态合金。用这方法制备非晶态合金时, 是先将颗粒度小于 40  $\mu\text{m}$  的原材料(如 Fe 粉及 Zr 粉)按所需比例混合起来, 加入  $\phi = 10 \text{ mm}$  的钢球, 放到球磨罐内行星球磨机上球磨, 经过 60 h 球磨后, 用 X 射线衍射可显示合金已完全非晶化了。而用拉拔的方法获得的 Fe-Zr 丝材却不能完全非晶化。用这样形成的非晶态粉末放入不锈钢管中, 将两端焊封后作较低温的热轧处理, 在数十吨的压力下, 就可获得非晶态

板材或其它形状的材料。有人认为, 如此获得的非晶态材料与通常液态快淬法获得的非晶态具有类似的 X 射线衍射图、类似的晶化温度和类似的磁性, 但形成非晶态的组分范围则要宽得多。用不同的球磨工艺会得到不同的组分范围及不同的非晶化过程, 即不同的中间亚稳相……。

总的来说, 通过固态反应及机械合金化方法, 不仅使人们有可能获得块状的非晶态合金, 从而在应用开发方面打开局面, 而且从固体物理的角度也带来了新的课题。例如, 什么是这类非晶化过程的驱动力, 有人认为球磨过程中材料积累了机械能, 促进扩散才导致亚稳相的形成等等。用液态快淬法只能在共晶成分附近获得非晶态合金, 而用这两种方法形成非晶合金的组分范围则大得多。有些材料, 如 Fe<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> 合金用这种方法制备时的晶化温度为 690°C, 明显高于用液态快淬法制备合金的晶化温度, 这对扩大使用温度范围和提高温度稳定性无疑是有益的。

目前这方面的研究工作开展尚不多, 但作为简单易行的获得块状非晶态合金的新方法, 无疑还是有价值的。

(上接第 166 页)

相对应的位置, 这里  $\lambda_0$  是波通过衣服中的波长。

衣服的自然防护作用很值得重视, 在毫米波尤其如此。干衣服和湿衣服的物理参数相差很大, 后者的防护作用要强得多。干燥纺织品的  $\epsilon_r = 4 - j0.1$ <sup>[8]</sup>; 湿纺织品的  $\epsilon_r$  数据尚未见报道, 但其实部必在 4 与 78 之间。

微波生理学研究对计量测试提出了多方面的要求。就毫米波段的情况而言, 当前急需开展的工作是: 对各种纺织品处在各种不同条件(不同温度、湿度)下的  $\epsilon_r$ ,  $\text{tg } \delta$  值的测量, 以及人的皮肤的上述有关参数的测量。此外, 为了对我国制定毫米波辐射安全标准提供基础性资料, 应广泛开展毫米波动物实验研究, 在可能条件下对志愿者进行低剂量的辐射的人体实验。

这一领域至今还很少有人研究, 是大有可为的!

- [1] R. W. Stacy et al., *Essentials of Biological and Medical Physics*, McGraw Hill, (1955).
- [2] 浙江医科大学微波研究室, 微波辐射暂行卫生标准, 技术标准出版社, (1980).
- [3] З. В. Гордон, *Действия Электромагнитных Волн Сверхвысоких Частот*, Советское Радио, Москва, (1966).
- [4] 姜槐, 浙江医科大学学报, 12-1(1983), 28~32.
- [5] S. Silver et al., *Microwave Antenna Theory and Design*, Radiation Laboratory of MIT, (1949).
- [6] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*, McGraw Hill, (1941).
- [7] O. P. Gandhi and A. Riazi, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-34(1986), 228.
- [8] W. E. Morton and J. W. S. Hearle, *Physical Properties of Textile Fibers*, William Heine-mann, (1975).