

超快速凝固的钴基合金

沈宁福

(机械系)

提 要

以单辊旋转法(Chill Block Melt Spinning)制得了熔体急冷的Co-Nb及Co-Mo-B合金条带,估算的冷却速度为 10^5 °C/sec至 10^6 °C/sec。以X-射线衍射,电子显微图像分析,常规及会聚束电子衍射,X-射线,能谱微区化学分析以及计算机模拟计算等手段,对超快速凝固的钴基合金的结构进行了分析。发现在熔体急冷的Co-Nb二元合金中,作为中间相的Laves相及 μ 相的成份范围均获显著扩大。在Co-14at%Nb合金中,除了可能形成含14at%Nb的介稳定MgCu型Laves相外,在冷却速度足够大时,还会形成平衡状态下不可能出现的b.c.c相(含14at%Nb)。在Co-Mo二元合金中与在Co-Nb二元系中类似,通过熔体急冷不会形成完全的非晶结构。但在含有 <10 at%类金属元素的多元合金中(如Co₇₆Mo₁₆B₈),获得了完全的非晶结构。通过示差扫描量热(DSC)及电子显微镜分析,发现Co₇₆Mo₁₆B₈的铸态中已存在非晶相分离的现象。

一、前 言

快速凝固(或超快速凝固)是材料科学中近年来兴起的一个新的研究领域,指的是在大于 10^5 — 10^6 °C/秒的冷却速度下,合金以极快的速度从液态转变为固态的过程。在铸造生产中,冷却速度对合金组织与性能的影响是早已众所周知的。然而,迄今为止的各种铸造工艺所可能提供的冷却速度不会超过 10 °C/秒。实际上,极大多数铸件都是在比此时低得多的冷却速度下进行凝固的。那么,当通过某种技术手段,使合金得以在极快的冷却速度下凝固时,又会出现那些结构与性能特征呢? 1959年美国加州理工学院Duwez等使用一种独特的熔体急冷方法(Rapid Quenching from the Melt),达到了大于 10^6 °C/秒的冷却速度。他们发现,在这样快速凝固的条件下,“Cu—Ag”系中的固溶极限大大地扩展了;“Ag—Ge”系中出现了新的介稳定相;而共晶成份的“Au—Si”合金竟然形成了非晶态,这在当时的物理冶金及材料学界是一震动。自此以后,各国的研究工作者在更多的合金系中进行了快速凝固的试验,不断获得新的研究成果。金属与合金形成非晶态的倾向是各不相同的。对于许多合

金来说, 10^6 — 10^7 °C/秒的冷却速度还不足以完全遏制结晶过程和形成非晶态。但是在这样快的冷却速度下形成的结晶组织中, 同样亦显示了一些前所未见的重要结构特征。

如果说在六十年代, 快速凝固金属主要是作为实验室研究中的有趣现象而吸引了研究工作者的注意的话, 那么, 随着它们一系列极其优异的性能被发现, 到七十年代中期以后, 关于熔体急冷合金 (包括晶态与非晶态) 的研究已成为材料科学与工程中一个崭新的领域。从那时以来, 基础研究及工业应用方面的工作都在迅速扩大。

然而, 迄今为止, 对熔体急冷金属的研究, 多数集中于“金属—类金属”型合金, 其中类金属元素P, Si, B等的含量在20At% (原子百分比) 左右。对于由几种金属元素和在此基础上加入少量类金属元素 (<10 At%) 组成的合金, 则研究较少。本文所选择的研究对象是“Co—Nb”二元合金及“Co—Mo—B”三元合金, 目的是查明与分析超快速凝固在这些合金系中所造成的结构特征。

为了以下的讨论与分析, 先根据现有的资料, 说明一下这二个合金系在平衡状态下的组织及相结构。图1是“Co—Nb”系平衡状态图^[1]。从图上可见, 在NbCo₃, NbCo₂, NbCo理想成份或其附近, 出现三个中间相, 其结构分别为: MgNi₂型Laves相 (C3b, h.c.p.),

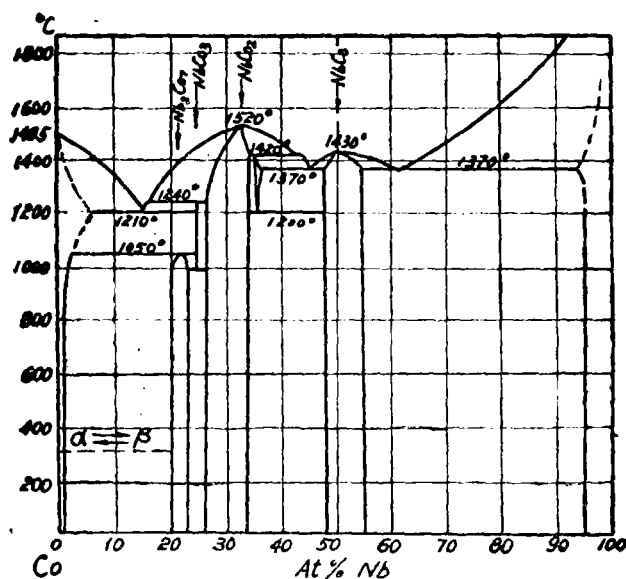


图1. “Co—Nb”平衡状态图

MgCu₂型Laves相 (C15, f.c.c.), W₂Fe₇型μ相。图2是“Co—Mo—B”系状态图富Co角, 在1073degK的等温截面^[2], 在本文所涉及的合金成份范围内, 平衡组织应由β-Co (f.c.c.) + Co₃Mo (h.c.p.) + CoMoB (正交晶系) 组成。

二、试验技术

Co-Nb合金(含Nb10~60at.%)及Co-Mo-B合金($\text{Co}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_8$, 下标为原子百分比)均采用单质金属元素(纯度>99.8%)为原料,在钨非自耗电极真空电弧炉及真空高频感应电炉中,在高纯氩气保护下进行熔配。每次熔配的合金锭重10g左右,翻转重熔二至三次,以保证化学成份的均匀。元素的相对烧损量不超过1%。

合金的快速凝固采用旋铸法来实现(Chill Block Melt Spinning Technique),图3是该装置的示意图。旋铸法的基本原理是将熔融的液态合金射向一高速旋转的,以高导热率材料制成的辊子表面,形成一条极薄的合金条带(厚度小于20至50 μm)。由于极薄的液态合金层与高导热率的辊面紧密相贴,因而达到了凝固时的极高冷却速度(>10⁶~10⁸℃/秒)

在本试验中采用高频感应加热。将事先熔配好的合金置于石英坩埚(内径为15mm)内,接

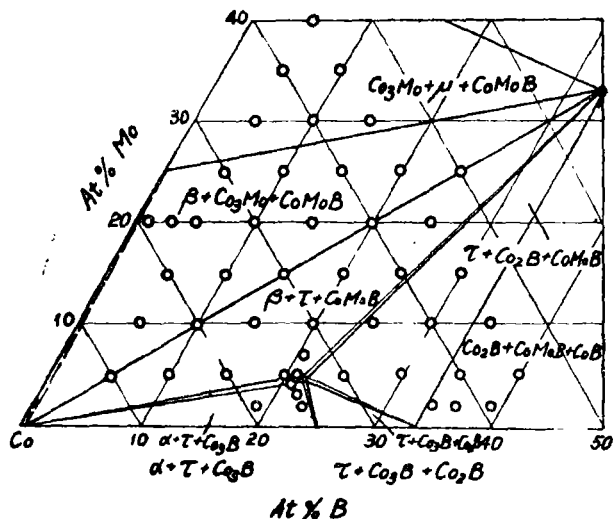


图2、“Co—Mo—B”状态图富Co角,1073degk

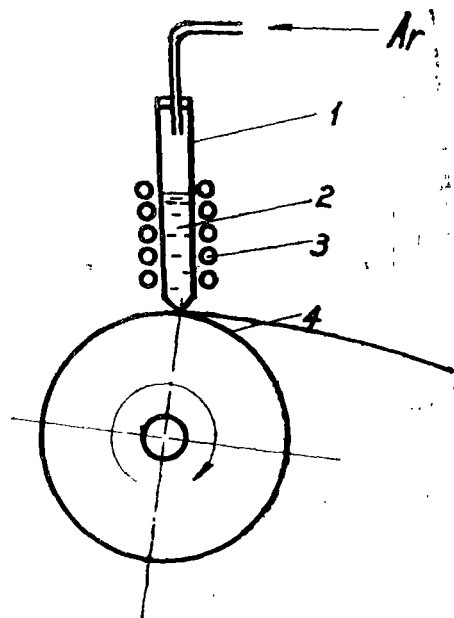


图3、旋铸装置示意图1、坩埚 2、液态合金 3、高频感应线圈 4、急冷辊

通高频电源后,合金在氩气保护下迅速熔化和过热,这时将合金液面上的氩气压力增至 $(1.4\sim 1.7)\times 10^5\text{Pa}$,熔融的合金液在氩气的压力下,通过石英坩埚底部直径为0.8~1.2mm的小孔,射向直径为200mm,转速为3000~5000转/分的铜辊表面,辊面的线速度为31~52米/秒。通过调整铜辊的转速,坩埚底部射出孔的直径以及射出时的氩气压力,可以得到不同厚度的合金条带,在本试验中,所制得条带的厚度为15~50 μm ,宽为2~3mm。

急冷合金条带的结构分析采用X-射线衍射及电子衍射。分别采用philips X-射线衍射仪及philips EM300(100Kev)和philips EM400(120Kev)电子显微镜。由于快速凝固合金往往具有极细的晶粒度(<0.2~0.5 μm),其晶粒尺寸小于常规透射电镜进行选区电子衍射时所可能的最小选区尺寸,不可能得到单晶的电子衍射图。因而在这种情况下,利用

EM400 (STEM) 电镜进行了会聚束电子衍射 (Convergent Beam Electron Diffraction)。这种会聚电子束的束斑可以收缩到30~40Å,足以应付急冷合金中单个晶粒的结构分析。在EM400 (STEM) 电镜上,还进行了微区的X-射线显微分析工作(使用EDAX 9100计算机分析系统)。所有供电镜上分析工作使用的样品均为由急冷条带通过电解减薄所制取的金属薄膜,电解液为高氯酸/醋乙酸溶液。

三、Co—Nb合金的试验结果及讨论

用上述的旋铸装置制取了含铌分别为10, 14, 45, 60at%的Co—Nb合金条带。在所有这些条带中未发现非晶相,但无例外地都形成了与平衡组织有很大差别的介稳定晶态结构。用X-射线衍射所测得的这些介稳定相的结构类型及晶格参数均列于表1中[3]。

1) β -Co固溶体中Nb固溶量的扩大

图4是熔体急冷的Co—10at%Nb合金铸态的电子显微图像。基体是过饱和的 β -Co固溶体(f.c.c, $a=3.5918\text{\AA}$),晶粒尺寸约为2000Å,其中铌的含量根据X-射线微区分析结果为6.5~7.0at%。

表 1 Co—Nb合金中介稳定相与稳定相的结构数据

相别	相成份 at%Nb	相状态	合金成份 at%Nb	结构类型	晶 格 参 数			参考 文献
					a, Å	c, Å	c/a	
β -Co 固溶体	6.5~7.0	RQ	10	Cu—Al	3.5918			PW
	3.5~4.0	A (1150°C)	10	Cu—Al	3.5706			PW
	0	RQ/E	10		3.5452/3.5441			(4)(5)
b.c.c. 中间相	14	RQ	14	W—A2	2.8609			PW
Laves 相	14	RQ	14	MgCu ₂ —C15	6.6433			PW
	25	E	25	MgNi ₂ —C36	4.7407	15.4525	3.2595	(6)
	33.3	E	33.3	MgCu ₂ —C15	6.7580			(7)
μ 相	45	RQ	45	W ₆ Fe ₇	4.8460	25.6094	5.2846	PW
	60	RQ	60	W ₆ Fe ₇	5.1524	27.2061	5.2803	PW
	50	E	50	W ₆ Fe ₇	4.9280	26.3000	5.3360	(7)(8)

注: PQ—熔体急冷; A—退火+水淬; E——平衡态; pw—本试验工作

第二相(富铌)以网络状在晶界析出,厚约200~300Å。急冷条带经1150°C/48小时的退火及相继水淬后, β -Co固溶体的晶格参数由3.5918Å缩减为3.5706Å,铌的含量减少至3.5~4.0at%。可见,熔体急冷能使铌在 β -Co中最大的饱和含量从3.5~4.0at%提高到6.5~7.0at%。



图4. 急冷Co—10at%Nb合金电子显微图像



图5. 急冷Co—14at%Nb合金电子显微图像

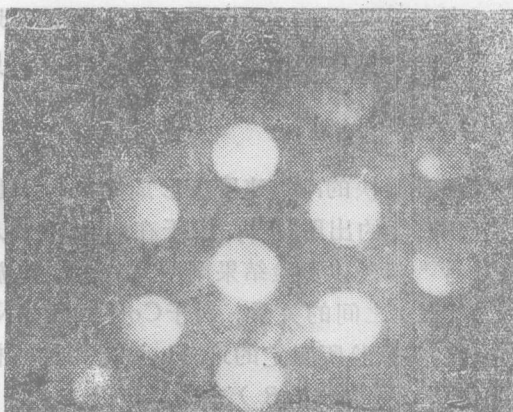


图6. 急冷Co—14at%Nb合金会聚束电子衍射花样(111)

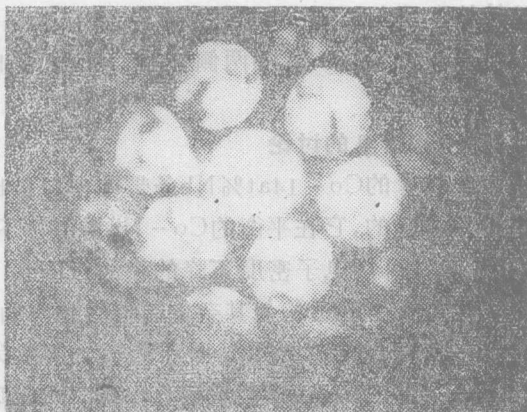


图7. 急冷Co—14at%Nb合金会聚束电子衍射花样(011)

2) 介稳定 b.c.c. 中间相

Co—14at%Nb合金在平衡的条件下(1200℃),应由 β -Co及NbCo₃(MgNi₂型Laves相)二相组成(图1)。然而在急冷条带中,却是形成了单一的包含全部14at%Nb的中间相。在结构分析中还发现,这个介稳定中间相的晶体结构与冷却速度有关。在厚度 $\leq 20\mu\text{m}$ 的条带即冷却最快的条件下,b.c.c.的结构占了主导地位。表2是这一b.c.c.相的X射线衍射数据,计算所得的晶格参数为2.8609Å。

表2. Co—14Nb b.c.c.相X—射线衍射数据 CrK α

hkl	Sin ² θ 实 测	晶 面 间 距 \AA		衍射强度 实 测
		实 测	计 算	
110	0.3200	2.0250	2.0230	S
200	0.6428	1.4287	1.4304	M
211	0.9619	1.1680	1.1680	S

3) 介稳定MgCu₂型Laves相(f.c.c.)

在较厚的Co—14at%Nb条带中($>30\mu\text{m}$),同样得到了单 相 的 组 织,图5是其电子显微图像,其晶粒尺寸为0.1~0.4 μm 。虽然电子衍射花样整体地说具有六方对称的特征,但是精细的会聚束电子衍射分析表明,这个相实际上不属于MgNi₂型Laves相(h.c.p.),而是属于细密孪晶的MgCu₂型Laves相,其晶格参数为6.6433Å。图6及7是在[111]及[011]晶向的会聚束电子衍射花样。其中[011]衍射花样显示了典型的f.c.c.晶体中的孪晶组织,即同时存在较强的222衍射斑及从(400)_T孪晶来的较弱衍射斑。

4) W₆Fe₇型 μ 相

Co—45at%Nb及Co—60at%Nb两种合金,在平衡状态下均处在与 μ 相左右为邻的两相区域中(图1)。在熔体急冷的条带试样中,这两种合金都形成了具有高层错密度的单相组织,其结构类型与W₆Fe₇型 μ 相一样(菱形晶格)。上述结果表明,快速凝固使单一 μ 相的区域(即成份范围)向左右两侧扩展了,而 μ 相的晶格参数随着铌量的增加而平缓地上升(见表1)。

5) 试验结果的讨论

在最薄的Co—14at%Nb条带中出现的b.c.c.相是在最快的冷却速度下形成的,因而也是最不稳定的,它在平衡的Co—Nb系中是不可能出现的。它的出现应当归因于在向钴中加入铌时,总的外层电子密度下降的缘故。Hume—Rothery^[9]曾经以实验结果阐明了在过渡族金属及其合金的结构与其杂化键特性和平均族数(AGN)之间的关系。对于Co—14at%Nb合金,其AGN数为8.42,位于b.c.c.固溶体的范围内。本试验所测定的这一b.c.c.相的晶格参数与利用Pauling模型或Vegard定律计算所得的结果(配位数为8)亦极为接近。

试验表明,如果凝固时的冷却速度稍慢(条带厚 $>30\mu\text{m}$),在急冷的Co—14at%合金中得到的是介稳定的含14at%Nb的MgCu₂型Laves相(其平衡状态的理想成份应付合NbCo₂,即

33.3at%铌)。这反映了Laves相接受各种变异的能力是很强的,在急冷条件下,它的成份范围向左侧大大扩展了,并伴随着极其发展的孪晶。

μ 相浓度范围在急冷条件下的扩大是可以理解的,因为这个相并不要求十分严格的电子结构及原子尺寸的条件,它能够接受相当大程度的替代。这时,较大的铌原子进入到那些配位数较低,理想地应由钴原子占据的位置上去。

四、CoMoB合金的试验结果及讨论

如前所述,在熔体急冷的Co-Nb二元合金中出现了一系列的介稳定相,但与Ni-Nb系不同,这里未出现非晶相。Co-Mo二元合金也有类似情况,即通过熔体急冷不会形成非晶相^{[10][18]}。本试验的下一部分是通过在Co-Mo合金中加入少量($< 10\text{at}\%$)的类金属元素硼,来获得一种以Co、Mo两金属为主的非晶合金,并分析其结构特征。

1) 急冷 $\text{Co}_{78}\text{Mo}_{16}\text{B}_6$ 合金的结构分析

图8a是条带的X-射线衍射图样,图9a是条带的电子衍射花样,它们都没有尖锐的峰或斑,而是呈现少数宽度很大的峰或弥散的衍射环,从而表现出典型的非晶特征。

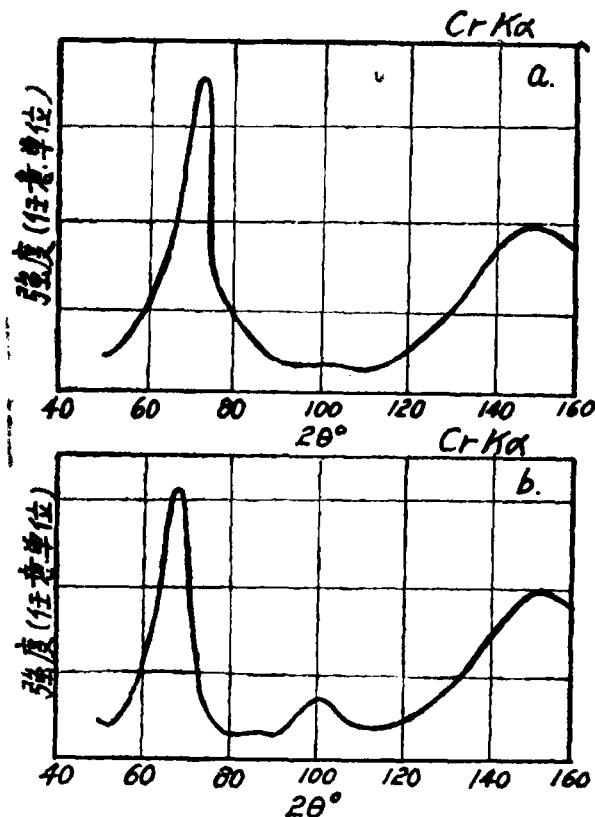


图8. 急冷 $\text{Co}_{78}\text{Mo}_{16}\text{B}_6$ 合金X-射线衍射图样 a)衍射仪实测曲线 b)微晶模型计算曲线

关于非晶合金的结构,近年来多趋向于用建立在Bernal模型基础上的扩展的硬球无序密堆模型(DRPHS)来描述,另一种是所谓微晶模型。本试验工作不以研究非晶合金中的短程序为主要目的,但为了在这个问题上提供一些资料,对 $\text{Co}_{78}\text{Mo}_{16}\text{B}_6$ 非晶合金,采用微晶模

型进行了原子近程排列方式的模拟计算,并与实验结果进行了对比;

模拟计算依据Debye散射公式进行:

$$I \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N f_m f_n \frac{\sin(Kr_{mn})}{Kr_{mn}}$$

式中:

I ——相干散射强度;

f_m, f_n ——原子散射系数;

r_{mn} ——原子对“ $m-n$ ”之间的距离;

N ——每个微晶中原子的总数;

θ ——散射角;

λ ——射线波长;

$k = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 。

计算工作是在英国伯明翰大学计算中心ICL1906型计算机上进行的。在模拟计算中采用了多种模型,并变换了原子间距离及微晶尺寸。在计算所得的衍射图样中,以由148个原子无序排列而成的b.c.c.微晶模型与实验结果最为接近(对比图8a及b,参阅表3)。在该模型中,最近磷原子间距离为2.557Å,148个原子组成边长为 $4 \times 4 \times 3$ 单位晶胞长度的微晶,这相当于相干衍射畴域尺寸为15.38Å。

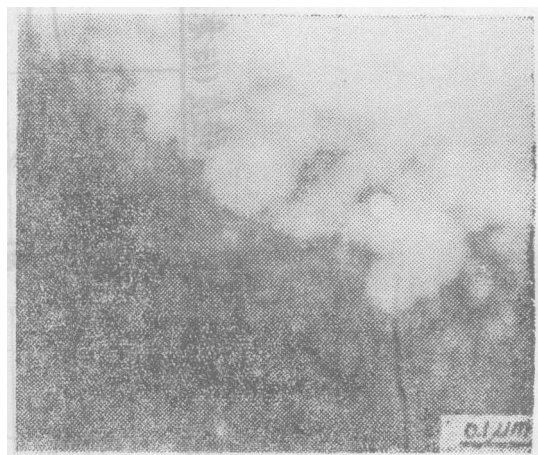
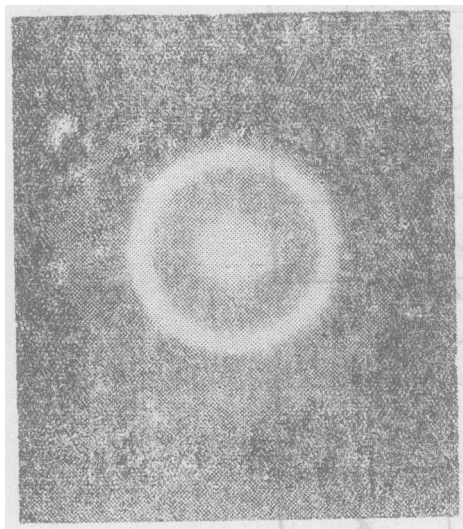


图9 (a) 急冷 $\text{Co}_{76}\text{Mo}_{16}\text{B}_8$ 合金电子衍射花样 (a) 及电子显微图像 (b)

表3 实验与模拟计算X—射线衍射图中峰值位置与宽度对比

图样	第一峰值位置 $2\theta_1$	第一峰值宽 2θ	第二峰值位置 $2\theta_2$	峰值位置比值 $2\theta_2/2\theta_1$
实验	68.0°	9.2°	142.0°	1.691
模拟	66.9°	9.2°	144.0°	1.728

微晶尺寸还可以利用反映峰值宽度与晶粒尺寸之间关系的Scherrer公式来计算：

$$L = \frac{0.90\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

式中，

β ——第一峰值宽度（1/2高度处）弧度；

L ——晶粒尺寸（假定为球形），nm；

λ ——射线波长，nm；

θ ——衍射角，弧度。

在本实验中， $\beta = 0.1606$ 弧度， $\lambda = 0.2291\text{nm}$ ， $\theta = 0.5934$ 弧度，运算后可得： $L = 1.548\text{nm} = 15.48\text{\AA}$ 。此值与b.c.c.模型之微晶尺寸（ 15.38\AA ）极为接近。

以上结果说明，急冷 $\text{Co}_{78}\text{Mo}_{18}\text{B}_8$ 合金的结构与二元Ni-Nb合金有相似之处[13]。实验结果与微晶模型计算结果之间的主要出入，是在以模型进行模拟计算所得的衍射图样中，出现了一个多余的小峰值（对比图8a与8b）。这可能是由于在微晶模型中没有考虑到三种原子在近程排列次序上的全部复杂情况，也没有将微晶边界上存在的原子散乱排列的区域计算进去。如果这一问题得到解决，经过改进的微晶模型当能对 $\text{Co}_{78}\text{Mo}_{18}\text{B}_8$ 一类非晶合金的结构作出进一步的描绘。

2) 关于非晶相分离

急冷 $\text{Co}_{78}\text{Mo}_{18}\text{B}_8$ 合金的电子显微图像在低倍时呈现无特征状，但在较高放大倍数下，显示了某些图像（图9b）。这种特征在其它非晶合金中也曾被观察到。为了确定这样的图样是否是由于某些细小的晶粒所引起，在电镜上以第一衍射环进行了暗视场观察，结果并未显示任何晶粒组织。所以，在高倍电子显微图像中出现的特征，显然不是由于任何晶体的存在，而是非晶体中质量不同的原子呈现某种程度分离的结果。关于这种可能性，还可由示差热分析来验证。图10是在Dupont 900示差热分析仪上所测得的曲线。在图上除了可以看到反映晶化过程的两个放热峰外，在520及900degk左右分别出现二个微小的吸热峰。这两个小峰可被判断为二个不同非晶相的玻璃转化温度（Glass Transition Temperature）。在其它合金系中曾发现过非晶相分离的现象[14][15][16][17]。在本试验工作中， $\text{Co}_{78}\text{Mo}_{18}\text{B}_8$ 非晶合金

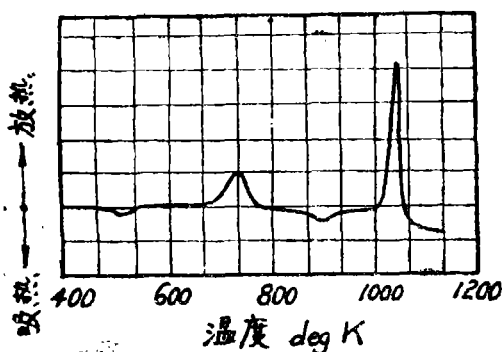


图10、急冷 $\text{Co}_{78}\text{Mo}_{18}\text{B}_8$ 合金示差热分析曲线

的第一个微小吸热反应之前并未出现任何反映加热过程中非晶相分离的放热反应，因此，非晶相的分离看来在铸态已经存在。值得注意的是：二个玻璃转化温度（500及900degk）以及两个结晶温度之间均有相当大的温度间隔。这说明，分离的两个非晶相在化学成分及热稳定性方面有较大的差别。根据第一非晶相的玻璃转化温度（ T_g ）可以推断，它是一个富钴的相，而有着较高 T_g 的另一非晶相则含有较多的溶质成分（Mo及B。）

五、结 论

1) 快速凝固的Co-Nb二元合金中, 作为中间相的 $MgCu_2$ 型laves相及 W_6Fe_7 型 μ 相的成份范围均获显著扩大。在Co-14at%Nb中, 除了可能形成含14at%Nb的介稳定 $MgCu_2$ 型aves相外, 在冷却速度足够大时, 还会形成在平衡状态图中不存在的b.c.c.中间相(同样含14at%Nb)。

2) 在Co-Mo二元合金中与在Co-Nb系中类似, 通过快速凝固一般不会形成非晶相。但在含有少量硼时, 如 $Co_{70}Mo_{10}B_8$, 通过旋铸式的熔体急冷, 可形成完全的非晶结构。

3) 透射电镜分析及示差热分析表明, 在急冷 $Co_{70}Mo_{10}B_8$ 合金的铸态组织中已存在非晶相的分离, 其中一个非晶相富钴, 另一个则含有较多的钼和硼。

本文是作者在英国伯明翰大学物理冶金及材料科学系进修期间所完成工作之一部分。在工作中曾得到R.E.Smallmau教授, J.N.Pratt及I.P.Jones博士的帮助, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] S.K. Bataliova et al., Vest.Mosk.Univ.khim, (1970), No4, pp432/437
- [2] H.H. Stadelmaier and H.H. Davis, Monatch, chem., 97, 1489, (1966)
- [3] N.Shen, I.p.Jones and J.N.Pratt, Proc.4th Int. Conf.on Rapidly Quenched Metals, vol.2. Edit.by T.Masumoto and K.Suzuki, 1982, The Japan Institute of Metals, pp1553/1556
- [4] Luo and p.Duweez, Canad, J.Phys., 41(1963)758
- [5] W.B. Pearson, "Handbook of Lattice Spacings and structures of Metals and Alloys", Vol.2. pergamon, london, 1967.
- [6] J.K.Pargeter and W. Hume-Rothery, J.Less-Common Metals, 12(1967) pp.366/374
- [7] A. Raman, AIME Trans, 236(1966)pp.561/565
- [8] A.Raman, Z.Metallkde, 57(1966)pp.301/305
- [9] W.Hume-Rothery, J.Less-Common Metals, I (1964) pp 152/158.
- [10] R.Wang, M.D.Merz and J.L.Brimhall, Scripta Metallurgica, 12, 1037(1978)
- [11] D.E.Polk, Acta Metall., 20(1972) 485
- [12] M.G.Scott, Metals Technology, (1980)133
- [13] R.C.Ruhl, B.C.Giessen, M.Cohen and N.J.Grant, Acta Metallurgica, 5(1967) 1963
- [14] H.S.Chen, Mater Sci. Engg.23 (1976)151
- [15] B.Predel, physica, 103B (1981) 113
- [16] J.L.Walter and S.F. Bartam, Rapidly Quenched Metals I, vol. 1, Edited by B.Cantor, The Metals Society, london (1978) 307
- [17] lee E.Tanner and Ranjan Ray, Scripta Metallurgica, 14(1980)657
- [18] B.G.Jewis, l.w.Donald and H.A.Davies., proc. of Int. Conf.on Solidification and Casting(1977) 490

-
- [19] Akihisa Inoue et.al., The Science Reports of the Research Institute of Tohoku Uuiversity, Series A, 29(1981), No2, 331