

文章编号:1671-6833(2004) 04-0049-03

N₂Zr₁₀Al₇₀非晶合金的制备技术及组织的研究

石广新¹, 张国胜², 关绍康¹, 王西科¹, 沈宁福^{1,2}

(1. 郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 北京科技大学材料工程学院, 北京 100083)

摘 要:利用快速凝固单辊平面流铸技术,通过调整各种工艺参数,成功地制备了N₂Zr₁₀Al₇₀非晶合金条带.利用XRD、TEM和SAED等手段对合金的非晶态结构进行了验证,并对不同凝固速率下合金的相组成进行了分析.结果表明:随着凝固速率的提高,N₂Zr₁₀Al₇₀合金的凝固首先是NAl₃相与α-Al相的结晶受到抑制;随着凝固速率进一步增大,N_{0.3}Al_{1.7}Zr相的结晶也受到抑制;凝固速率再进一步增大,N₂Al₃相的结晶也受到抑制,最终得到完全的非晶态结构.

关键词:快速凝固; N-Zr-Al 合金; 非晶结构

中图分类号: TG 139.8 **文献标识码:** A

0 引言

非晶态合金的表面具有很高的化学催化活性^[1~3].利用非晶合金的这种优异化学特性,可能获得一种新型催化剂.有关N-Zr基非晶合金催化性能的研究报告目前已有很多^[4~9],但均存在着比表面积小的问题.借用骨架类催化剂的制备方法,在N-Zr基合金中加入一定量的Al,然后再投入碱液中将Al抽取出来,就有可能获得具有大比表面积的非晶合金催化剂.但从热力学和制备的动力学来看,N-Zr-Al三元合金与N-Zr二元合金的非晶形成能力有很大不同,文献[7]已在这方面进行了初步的研究.作者利用快速凝固单辊平面流铸技术,通过调整各种制带工艺参数,成功地制备了N-Zr-Al非晶合金条带,为大比表面、高活性非晶合金催化剂的研究打下了基础.

1 实验方法

用纯金属N(99.99%),Zr(99.9%)与Al(99.9%),在ZG-10B型真空中频感应电炉中熔配了N₂Zr₁₀Al₇₀(原子百分数)母合金.熔炼时为防止氧化首先将系统抽真空至8.0 Pa,然后充50 kPa Ar气保护.快速凝固过程在国产SP009A型半自动非晶态金属条带制造设备上完成.高频加热,铜辊直径为φ350 mm.用光电测温仪测温.X射线衍射分析用Philips Pw 1700型自动X射线衍射仪完成,高压40 kV,电流40 mA,TEM形貌观

察与选区电子衍射在TEM-200Qx分析电镜上完成,加速电压120 kV.

2 实验结果

根据影响急冷效果的主要因素制定了4组不同的制带工艺,见表1所示,得到的4种试样的厚度见表2所示.

表 1 制带工艺参数					
Tab. 1 Technical parameter of forming					
序号	滚轮转速/ (r·min ⁻¹)	加热温 度/℃	Ar 气压 力/MPa	间隙/ l _m	喷嘴 形状
1	1800	1400	0.8	28	条形
2	1800	1400	0.7	28	条形
3	1600	1300	0.7	23	条形
4	1600	1400	0.5	10	圆形

表 2 各种试样的厚度				
Tab. 2 Thickness of every sample				
试样编号	1	2	3	4
条带厚度/l _m	~100	75~80	50~55	28~30

合金与4种快速凝固条带试样的X射线衍射谱见图1所示(图中数字代表实验编号).母合金主要由N₂Al₃,NAl₃,N_{0.3}Al_{1.7}Zr金属间化合物相,但与起始合金相比其衍射峰明显宽化,表明各

收稿日期:2004-08-06;修订日期:2004-09-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59771033)

作者简介:石广新(1951-),男,河南省新乡市人,郑州大学工程师,主要从事真空熔炼、非晶制带方面的研究.

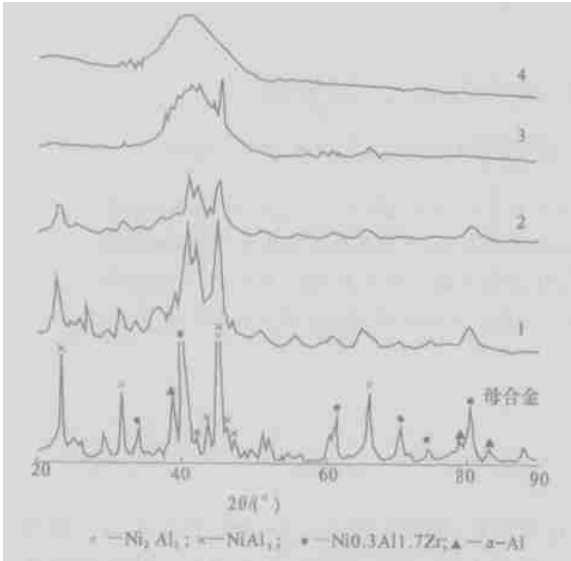
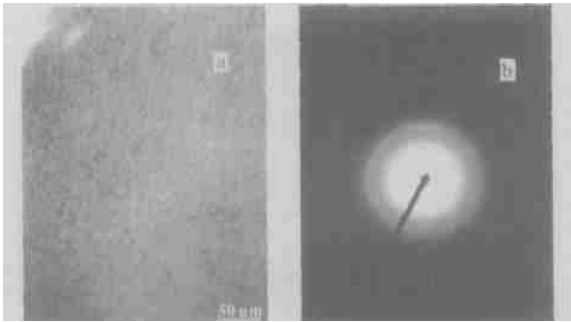


图 1 合金 X-射线衍射曲线

Fig. 1 XRD patterns of the sample of alloys

晶体的晶粒已大大细化, NiAl_3 与 $\alpha\text{-Al}$ 相的衍射峰基本消失, 同时出现了较弱的非晶相的散射峰. 2 号试样与 1 号试样相比非晶相的散射峰进一步增强, 表明合金的非晶度有所提高, 同时还存在少量晶粒更加细化了的 Ni_2Al_3 与 $\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_{1.7}\text{Zr}$ 相, 在 3 号试样中非晶相的“馒头峰”明显, 同时 Ni_2Al_3 相的衍射峰依然存在, 而 $\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_{1.7}\text{Zr}$ 相的衍射峰消失, 4 号试样中只有非晶相的“馒头峰”, Ni_2Al_3 相的衍射峰消失, 表明合金完全变成非晶态结构.

图 2(a) 是 4 号试样的 TEM 形貌照片, 从中可以看出试样上不存在晶界、位错等缺陷, 而呈典型的单一非晶相形貌. 图 2(b) 是 4 号试样的选区电子衍射花样, 呈现了非晶态合金所特有的晕环图案, 进一步证实了 4 号试样为非晶态结构.



(a) TEM 形貌 (b) SAED 花样

图 2 非晶 $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{10}\text{Al}_{70}$ 合金的电子显微分析

Fig. 2 Electron microscope analyse amorphous $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{10}\text{Al}_{70}$ alloy

3 分析讨论

在快速凝固单辊平面流铸技术的各种工艺参数中, 滚轮转速越大, Ar 气压力越小, 越有利于液态合金在铜辊上铺展开来, 得到的条带越薄, 急冷的效果越好, 加热温度越高, 石英管与滚轮之间的间隙越小, 使条带厚度进一步减小, 有利于加深急冷效果. 从本文实验结果来看, 滚轮转速在 $1\ 600 \sim 1\ 800\ \text{r}/\text{min}$ 之间对 $\text{Ni}-\text{Zr}-\text{Al}$ 合金形成非晶影响不太显著, 提高加热温度, 尽量减小 Ar 气压力和石英管到滚轮之间的间隙对合金形成非晶态结构是极有帮助的, 对于需要条带宽度较小的情况, 将喷嘴由条带改为圆形后得到了完全的非晶态合金. 这是由于采用了圆形喷嘴时流束更细, 更有利于液态合金在铜辊上面铺展, (圆形喷嘴的直径为 $0.8\ \text{mm}$, 得到了厚度更小的条带, 制成的条带宽度为 $6\ \text{mm}$, 条带喷嘴的管口为 $0.4\ \text{mm}$, 宽度为 $10\ \text{mm}$).

4 结论

通过调整旋铸制带工艺参数, 可以成功获得不同厚度的合金条带及组织. 对同一合金而言, 所得条带厚度越薄, 表示凝固速度越大. 由此根据上述实验结果可以断定, 随着凝固速率的提高, $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{10}\text{Al}_{70}$ 合金的凝固首先是 NiAl_3 相与 $\alpha\text{-Al}$ 相的结晶受到抑制, 随着凝固速率进一步增大, $\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_{1.7}\text{Zr}$ 相的结晶也受到抑制; 凝固速率再进一步增大, Ni_2Al_3 相的结晶也受到抑制, 最终得到完全的非晶态结构.

参考文献:

[1] 沈宁福, 张国胜, 王西科, 等. 大比表面积非晶合金催化材料的研究. 2000 年材料科学与工程新进展 (下) [C]. 北京: 冶金工业出版社, 2001, 1788~1792.

[2] 张国胜, 沈宁福, 王西科. 快速凝固 NiAlSiFe_4 合金的催化特性研究 [J]. 功能材料, 1999, 30, 433~435.

[3] ZHANG G, SUN Y, SHEN N. The Activation Behavior of RS Ni-Zr-Al Amorphous Alloy for the catalytic Application [J]. J Materials Science letters, 2001, 20, 1993~1994.

[4] KISFALUDI G, SCHAY Z, GUZIL et al. Surface structure and catalytic activity of rapidly quenched amorphous iron based alloys [J]. Applied Surface, 1987, 28, 111.

[5] 沈宁福, 吴智信, 孔秀兰, 等. 非晶 Ni-Zr 合金的催化活性及表面研究 [J]. 功能材料, 1991, (2): 74~83.

[6] 王西科, 沈宁福, 吴智信, 等. 非晶态合金 $\text{Ni}_{63}\text{Zr}_{37}$ 催化剂的活化处理与表面研究 [J]. 化学学报, 1992, 50, 549~554.

[7] HASHIMOTO K. Recent advances in the catalytic proper-

ties of metastable materials[J]. Mater Sci & Engng, 1997, 18:226~228.

The Prepatation Technique of Rapidly Solidified Amorphous N₂₀Zr₁₀Al₇₀ Alloy

SHI Guang-xin¹, ZHANG Guo-sheng², GUAN Shao-kang¹, WANG Xi-ke¹, SHEN Ning-fu^{1,2}
(¹.College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; ².College of Materials Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract :In this paper amorphous N₂₀Zr₁₀Al₇₀alloy ribbons are prepared by using the method of planer flow casting and adjusting the process parameters. XRD, TEM and SAED are used to testify the amorphous structure. The phase composition of the alloy under different solidification rates are analysed. The results indicate that, with the solidification rate increasing the crystals of N-Al and α -Al are restrained first, then the crystal of N_{0.3}Al_{1.7}Zr is prevented, and that of N₂Al₃ is checked at last, complete amorphous structure is obtained during the solidification of N₂₀Zr₁₀Al₇₀alloy.

Key words rapid solidification; N-Zr-Al alloy; amorphous structure

(上接第 48 页)

Work Characteristic of Sensor of which the Magnetic Core is Fe based Bulk Metallic Glass

LI Fu-shan, TIAN Gao-feng, LI Wan-zhao, DU Xue-shan
(College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract :Differential transformer's sensor is applied in the industry production widely. For many stucture parameters which determine this sensor's export characteristic such as loop circle, the diameter of magnetic core, framework material and geometry figure. It is difficult to optimize system parameters. As a matter of fact, excellent export characteristic is ensured through choosing high quality materials and the high precision processing technique. The work characteristic of the sensor of which the magnetic core is (Fe₅₀Co₅₀)₇₃B₂Si₄Nb₄bulk metallic glass is studied in this paper. The experiment result shows that the sensitivity of sensor consisting of Fe based metallic glass is higher than that of the sensor consisting of Permalloy, and its stability is superior to the latter. The Signal to Noise is larger, the iron loss is less, when the exciting power frequency ω is high, and that the size of magnetic core executed by metallic glass is small, the resistivity is high, eddy current loss is little, so the repeating rate of current is high, which enlarges the frequency response range of the sensor effectively.

Key words : Fe based bulk metallic glass; differential transformer's sensor; sensitivity; magnetic core