

# $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$ 非晶态合金在常压及 高压下的晶化过程

王 钊 孟昭富 王煜明

(吉林大学物理系)

王文魁 王松涛

(中国科学院物理研究所)

1983年10月24日收到

## 提 要

本文研究了  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  非晶态合金在 1bar 及 100kbar 压力下的晶化过程, 得到了“时间-温度-变态”图。其结果表明: 经高压热处理后的非晶合金其晶化温度降低, fcc-Ni 区域加宽及亚稳 II 相没有形成。另外, 还分别计算了常压及 100kbar 压力下的晶化激活能。

## 一、引 言

在非晶合金的晶化现象研究中, 对于 Fe 基及 Fe-Ni 基的研究进行得最为广泛<sup>[1-3]</sup>。因为这类合金都是最为普遍应用的。Ni 基非晶合金同样具有重要的使用价值。但是, 目前有关这方面的报道还比较少。Waseda 等人曾对  $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$  非晶态合金做了研究, 结果得到该非晶合金在晶化时需经历亚稳相后, 才能达到稳定的 fcc-Ni,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$  结晶相<sup>[4]</sup>。本实验使用的非晶  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  合金是比较实用的非晶材料。目前, 对其晶化行为的研究尚未见报道。它的主要组成元素与 Waseda 等人研究的非晶合金基本相同。不同的是后者类金属的元素 Si 及 B 的含量比较低, 而且含有少量的其它组元。那么它与前者的晶化温度、亚稳相的形成及晶化过程相比有哪些不同之处呢? 这些都是我们比较感兴趣的。

此外, 金属-类金属二元非晶合金在晶化过程中, 一般都形成金属(包括金属固溶体)相。而且, 金属相往往优先晶化。压力对晶化的行为有很大的影响。最近的研究表明, 非晶 Fe-B 及 Fe-Si-B 系合金在高压下发生晶化时, DOc 型  $\text{Fe}_3\text{B}$  较金属相优先形成或与其同时出现<sup>[5-6]</sup>。但是, Ni 基与 Fe 基不同, 它的金属相 Ni 具有 fcc 结构而不是 bcc 结构, 金属原子填充率比较大, 压力有助于形成高密度相。因此, 在高压下它是否也让位于化合物相而后析出来, 也是本工作要解决的。

本文中主要研究了 Ni 基非晶态合金在常压及高压下的晶化过程, 并把其结果与 Fe-B, Ni-Si-B 系非晶合金做一比较。

## 二、实验方法

在我们实验工作中所用非晶态合金样品是由单辊急冷法制成的宽 2cm, 厚 30  $\mu\text{m}$  长带形状。

高压容器使用的是 Bridgman 型[7]。首先把压力逐渐地加到预定的数值, 然后加温到所需要的温度, 保温一定时间后降下温度, 最后缓慢地撤去压力, 取出样品进行 X 射线粉末照相。

X 射线粉末照相使用 Picker X 射线机,  $\text{CuK}_\alpha$  射线源, 相机直径为 114mm, 工作电压 40kV, 管电流 10mA。

对部分样品进行了差热分析实验, 所用装置为日本理学差热分析仪。氮气保护, 充氮速率 50ml/min。

## 三、实验结果

### 1. 常压下的晶化过程

图 1 为非晶  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  合金的差热分析曲线。升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。可看到该非晶合金在晶化过程中有三次相变发生。第一、三两放热峰的强度较弱, 而且比较宽化。第二峰的强度最大, 峰也较窄。各个放热峰所对应的温度分别为:  $460^\circ\text{C}$ ,  $517^\circ\text{C}$ ,  $580^\circ\text{C}$ 。初始结晶温度为  $440^\circ\text{C}$ 。

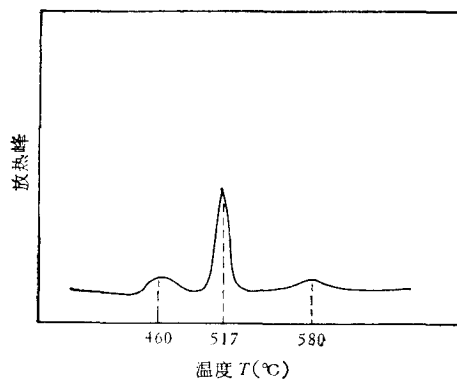


图 1  $W_s = 15.2\text{mg}$ ;  $V_T = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ;  $V_{\text{N}_2} = 50\text{ml}/\text{min}$

当热处理温度  $420^\circ\text{C}$ 、热处理时间为 30min 时, 该非晶合金的 X 射线粉末照相在非晶的漫散环上已经出现结晶相的衍射线条(图 2(a))。经过分析确认, 这个结晶相是 fcc-Ni, 空间群为  $\text{Fm}3\text{m}$ , 晶格参数  $a = 3.5240 \text{ \AA}$ 。当热处理温度增加时, 出现新的未知相, 图 2(b) 为经  $440^\circ\text{C}$ , 480min 热处理后非晶合金样品的 X 射线衍射照片。如该图及表 1 所示, 由于未知相的衍射线条比较少, 很难确定其结构。通过对  $440^\circ\text{C}$ , 6600min 热处理后样品的 X 射线底片分析(图 2(c)), 我们看到, 该状态的各衍射线条都可以用结晶相的数据来指标化(表 2), 由此确定该非晶合金的稳定相为 fcc-Ni,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$ 。

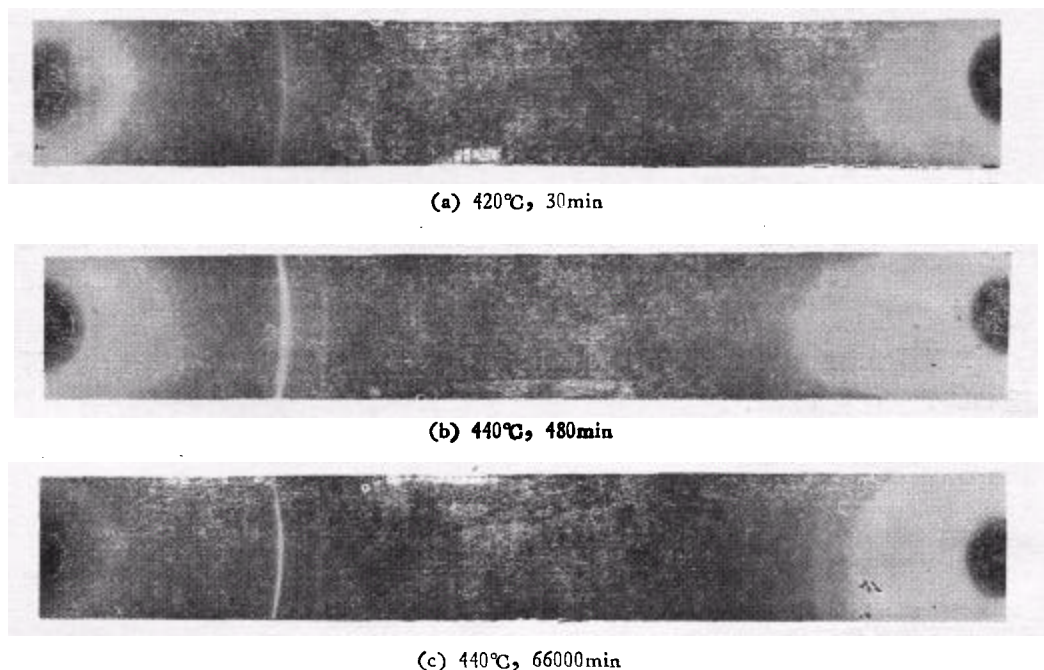


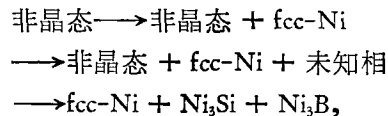
图2 非晶  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  合金常压下经不同条件热处理后 X 射线衍射照片,  $\text{CuK}_\alpha$

表1 非晶  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  合金常压下经  $440^\circ\text{C}$   $480\text{min}$  热处理后未知亚稳相的 X 射线衍射数据

$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
0.2579	<i>s</i>
0.2061	<i>s</i>
0.1957	<i>w</i>
0.1828	<i>m</i>
0.1778	<i>w</i>

注: *s* 为强; *m* 为中强; *w* 为弱.

为了更明显地看到该非晶合金的相变过程,利用 X 射线衍射的结果,做出了常压下非晶  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  合金的“时间  $t$ -温度  $T$ -变态” $T$  图(图3)。由这个结果可以看到,在常压下 Ni 基非晶态合金的晶化过程为



即在晶化的过程中要发生三次相变,最后才能达到一个稳定的状态。这个结果与差热分析的结果是一致的。若把热处理的时间固定为 5min 时,则依次出现每一次相变所对应的温度分别为  $460^\circ\text{C}$ ,  $530^\circ\text{C}$ ,  $590^\circ\text{C}$ 。与差热分析三个放热峰的温度基本相符。常压下的“三  $T$ ”图可分为四个区域,即非晶区、亚稳 I 区、亚稳 II 区及结晶区。如果在“三  $T$ ”图上非晶区与亚稳 I 区的分界线上取几个点做图,利用 Arrhenius 定律,

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E/RT).$$

表 2 非晶  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  合金常压下经  $440^\circ\text{C}$  66000min 热处理后的 X 射线衍射数据

hkl	$d$ -space, (nm)		$I/I_0$		Phases
	obs	calc	obs	calc	
210	0.2425	0.2424	M	40	$\text{Ni}_3\text{B}$
121	0.2348	0.2348	S	100	$\text{Ni}_3\text{B}$
201	0.2242	0.2239	M	60	$\text{Ni}_3\text{B}$
211	0.2149	0.2121	S	80	$\text{Ni}_3\text{B}$
220	0.2038	0.2047	M	60	$\text{Ni}_3\text{B}$
111	0.2022	0.2034	VS	100	fcc-Ni
211		0.2021		80	$\text{Ni}_3\text{B}$
111		0.2020		100	$\text{Ni}_3\text{Si}$
031	0.1961	0.1972	M	80	$\text{Ni}_3\text{B}$
112	0.1930	0.1933	M	80	$\text{Ni}_3\text{B}$
221	0.1860	0.1855	M	60	$\text{Ni}_3\text{B}$
022	0.1833	0.1828	W	20	$\text{Ni}_3\text{B}$
200	0.1753	0.1762	W	42	fcc-Ni
200		0.1751		70	$\text{Ni}_3\text{Si}$
122	0.1722	0.1725	W	60	$\text{Ni}_3\text{B}$
230	0.1687	0.1684	VW	40	$\text{Ni}_3\text{B}$
212	0.1626	0.1626	VW	30	$\text{Ni}_3\text{B}$
123	0.1296	0.1295	M	60	$\text{Ni}_3\text{B}$
401	0.1242	0.1248	S	60	$\text{Ni}_3\text{B}$
220		0.1234		70	$\text{Ni}_3\text{Si}$
133	0.1187	0.1187	W	40	$\text{Ni}_3\text{B}$
421	0.1163	0.1168	M	20	$\text{Ni}_3\text{B}$
300	115	0.1167		20	$\text{Ni}_3\text{Si}$
251	0.1138	0.1140	M	50	$\text{Ni}_3\text{B}$
113	0.1061	0.1055	M	70	$\text{Ni}_3\text{Si}$
311		0.1062		20	fcc-Ni
222	0.1016	0.1017	W	7	fcc-Ni
222		0.1011		50	$\text{Ni}_3\text{Si}$
123	0.0952	0.0942	VW	20	$\text{Ni}_3\text{Si}$
400	0.0880	0.0875	W	50	$\text{Ni}_3\text{Si}$
400		0.0881		4	fcc-Ni
---	0.0861	0.0867	W	70	$\text{Ni}_3\text{Si}$
---	0.0841	0.0841	VW	10	$\text{Ni}_3\text{Si}$
331	0.0808	0.0808	M	14	fcc-Ni
331		0.0804		70	$\text{Ni}_3\text{Si}$
---	0.0788	0.0788	W	15	fcc-Ni

注:  $s$  为强;  $m$  为中强;  $vs$  为微强;  $vw$  为微弱;  $w$  为弱.

其中  $\tau = \frac{1}{t}$  为晶化速率,  $R$  为气体常数. 由此可求出常压下该非晶合金的晶化激活能为

$$\Delta E_1 = 223\text{kJ/mol.}$$

## 2. 100kbar 压力下的晶化过程

对经过不同条件高压下热处理的非晶合金样品进行 X 射线粉末照相, 并与常压下的

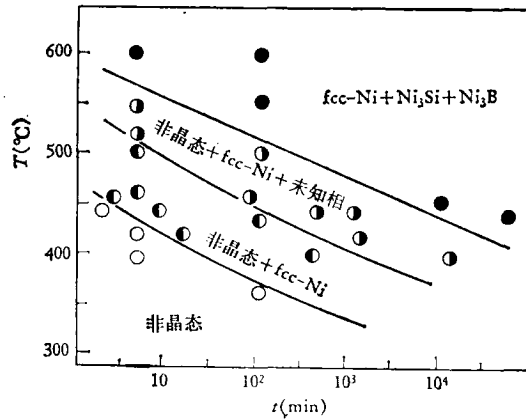
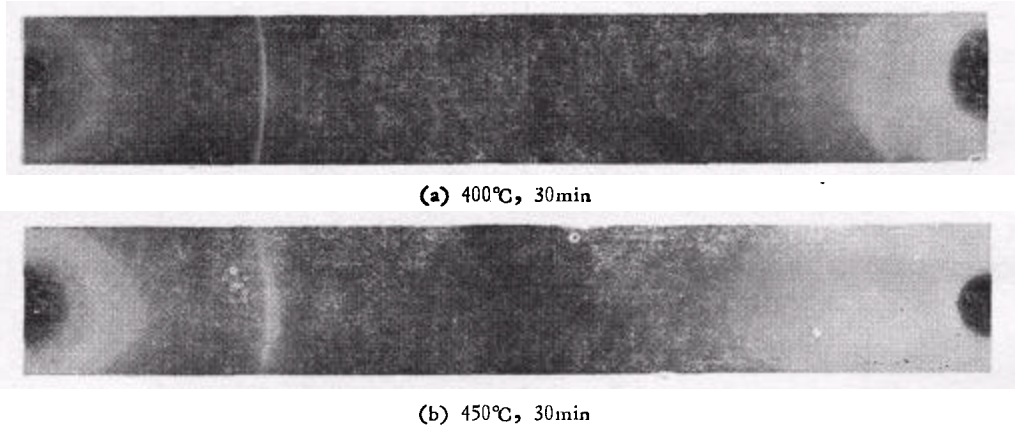


图 3

结果相比较可以知道：100kbar 压力下经 400°C，30 min 热处理后非晶合金样品开始出现 fcc-Ni 相的衍射线条(图 4(a))，它与常压下 420°C，30min 热处理的结果相同。这一结果表明压力使该非晶合金的晶化温度降低。100kbar 压力下 450°C，30 min 热处理的样品 X 射线粉末照相的结果与常压下 440°C，66000min 热处理的结果一致(图 4(b))。这表明高压下的稳定相也是 fcc-Ni，Ni<sub>3</sub>Si，Ni<sub>3</sub>B。

经过对各种不同条件的高压热处理非晶合金样品 X 射线粉末照相验证，都没有发现在常压下所出现的未知相。这说明该未知相在高压下是不稳定的，由于压力的作用使其不能形成。

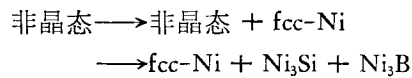


(a) 400°C, 30min

(b) 450°C, 30min

图 4 非晶 Ni<sub>83</sub>Cr<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>3</sub> 合金在 100kbar 压力下经不同条件热处理后 X 射线衍射照片，CuK<sub>α</sub>。

归纳以上的结果可以得到该非晶 Ni<sub>83</sub>Cr<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>3</sub> 合金在 100 kbar 压力下的“时间  $t$ -温度  $T$ -变态  $T$ ”图(图 5)。如图 5 所示，该非晶合金在 100kbar 压力下的相变与常压下的相变是不同的，其过程为



“三  $T$ ”图分为三个区域，即非晶区、亚稳 I 及结晶区，而且 fcc-Ni 相的区域加宽。利用

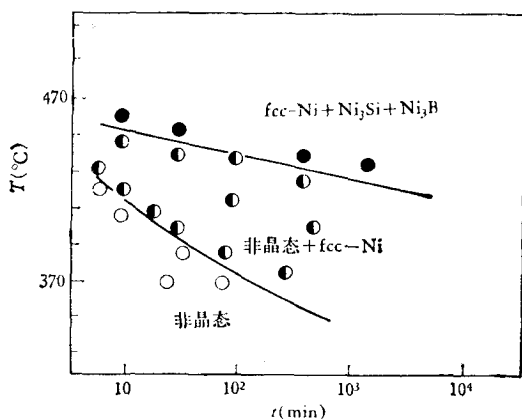


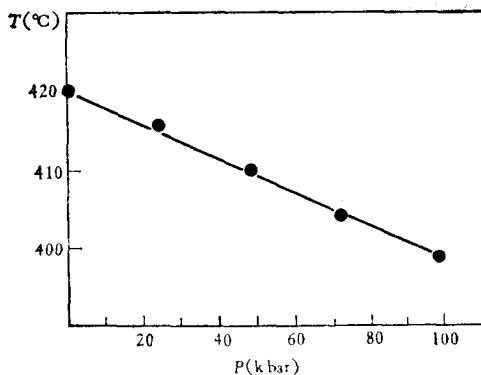
图 5

“三  $T$ ”图,与常压下计算活化能的方法相同,可以得到 100kbar 压力下的晶化激活能为

$$\Delta E_2 = 202\text{kJ/mol.}$$

为了更明显地看到压力对初始晶化温度的影响,利用 X 射线衍射的方法,测定了不同压力下的初始晶化温度,得到一条初始晶化温度随压力的增加而下降的直线,其结果如图 6 所示. 压力  $P$  对初始晶化温度  $T_c$  的影响为:

$$\partial T_c / \partial P = -0.2^\circ\text{C/kbar.}$$

图 6 非晶  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  合金的初始晶化温度  $T_c$  随压力  $P$  的变化

#### 四、讨 论

把非晶合金  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  与  $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$  的实验结果相比较,可看到它们的晶化过程基本相同,都是经过亚稳相最后达到由  $\text{fcc-Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$  相所组成的平衡态. 但是它们各自所形成的亚稳相是不同的. 在晶化过程中  $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$  首先形成  $\text{fcc}$  代位式固溶体. 由于  $\text{Si}$ ,  $\text{B}$  原子体积小于  $\text{Ni}$  原子, 所以其晶格参数小于  $\text{fcc-Ni}$  相. 当继续提高热处理温度或延长热处理时间后,  $\text{Si}$ ,  $\text{B}$  原子从固溶体中析出, 晶格常数增加. 但是,  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  的晶化过程表明, 由于  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  原子的体积与  $\text{Ni}$  原子基本相同, 虽然它们在合

金中代替了 Ni 原子,但未使 fcc-Ni 相的晶格常数发生变化。在整个晶化过程中, Cr, Fe 原子稳定地固溶在 Ni 中,没有形成化合物。另外,由于 Si, B 原子的含量较少,形成 Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>3</sub>B 相比较困难,在达到稳定状态之前, Ni<sub>83</sub>Cr<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>3</sub> 非晶合金形成了一个未知结构的亚稳相。此外,两种非晶合金的晶化温度略有不同,这与成份上的差异有关,同时也可能是由于领先晶化 fcc-Ni 相的固溶度不同所致。

实验结果表明, fcc-Ni 相不仅在高压下加热时仍然保持优先形成,而且高压下 fcc-Ni 相形成区域扩大。那么为什么高压下 fcc-Ni 相易于形成呢?首先考虑非晶态合金的结构。Polk<sup>[8]</sup>提出:非晶合金的结构主要是由 Bernal<sup>[9]</sup>的 DRP 模型中的四面体等组成,其中掺杂少量在间隙位置上含有另外元素的其它形状的多面体。由于在该非晶合金中 Ni 原子的含量为 83%,所以处于淬火态的非晶合金含有短程有序结构的富 Ni 区。这样,在压力的作用下,非晶四面体及八面体结构单元的密度增加,混乱堆积时的自由体积减少,富 Ni 区的原子朝着高密度的面心立方结构接近,只要原子做一短距离的位移,就可使富 Ni 区的原子达到一个面心立方结构的状态。因而,压力有利于 fcc-Ni 相的形成。但是,如前面所指出的那样,对于 Fe-B 系非晶合金,由于 bcc-Fe 不是最紧密堆积,压力不能有助于致密而形成结晶相,所以,推迟了 bcc-Fe 相的形成。

从 Ni<sub>83</sub>Cr<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>3</sub> 非晶合金的相变过程来看,在 100kbar 压力下亚稳 II 相没有出现, Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>3</sub>B 相直接地从非晶相中析出。由于对亚稳未知相的结构不清,很难从晶体学上做分析。但是,从 X 射线衍射分析的数据来看,该未知相的衍射线与 Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>3</sub>B 相的接近。因此,可以设想在常压下经热处理后形成的未知相当继续晶化时,该相就分解为 Ni<sub>3</sub>Si 与 Ni<sub>3</sub>B 相。而在高压下由于压力的作用,这个未知相不能形成,而是直接地从非晶基体中析出 Ni<sub>3</sub>Si 与 Ni<sub>3</sub>B 相。这表明压力可以抑制某些亚稳相的形成。

在计算激活能时是取“三 T”图上非晶区与亚稳 I 区的分界线上的点,而不是实验点而得到的。因此,这时非晶合金的状态可能是刚刚晶化,还可能是处于晶化的前夕,所以这个数值是该非晶合金的初始晶化表观激活能。另外,高压下初始晶化激活能略低于常压下的数值,这可能与高压下 fcc-Ni 相的易于形成有关。

作者十分感谢中国科学院物理研究所陈红、秦志成、徐小平等同志及吉林大学物理系金属物理教研室的同志们对我们工作给予的大力支持和帮助。并感谢余瑞璜和何寿安先生的宝贵指导。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] F. E. Luborsky, *Mater. Sci. Eng.*, **23**(1977), 139.
- [ 2 ] H. Chang and S. Sastri, *Met. Trans.*, **8**(1977), 1063.
- [ 3 ] K. P. Mizgalski, O. T. Inal, *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 3357.
- [ 4 ] Y. Waseda, H. Okazaki, T. Masumoto, *J. Mater. Sci.*, **12**(1977), 1927.
- [ 5 ] Wen-kui Wang (王文魁), Hiroshi Iwasaki, Kazuaki Fukamichi, *J. Mater. Sci.*, **15**(1980), 2701.
- [ 6 ] 王文魁等,物理学报, **33** (1984).
- [ 7 ] H. Iwasaki, Y. Watanabe and S. Ogawa, *J. Appl. Cryst.*, **7**(1974), 611.
- [ 8 ] D. E. Polk, *Acta. Met.*, **20**(1972), 485.
- [ 9 ] J. D. Bernal, *Nature*, **183**(1959), 141.

## CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$ ALLOY UNDER ATMOSPHERE AND HIGH PRESSURE

WANG ZHAO MENG ZHAO-FU WANG YU-MING  
(*Department of Physics, Jilin University, Changchun*)

WANG WEN-KUI WANG SONG-TAO  
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

In this paper, the crystallization of the amorphous  $\text{Ni}_{83}\text{Cr}_7\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{B}_3$  alloy was investigated and its “ $T-T-T$ ” diagrams under 1 bar and 100 kbar were obtained. The results indicate that the crystallization temperature decreases and the metastable II phase does not form if the amorphous state is subjected to high pressure annealing. In addition, the activation energy of crystallization under 1 bar and 100 kbar was calculated respectively.