

## Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub> 非晶合金的晶化动力学

代江波, 李金山, 寇宏超, 常辉, 胡锐, 薛祥义

(西北工业大学 凝固国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 利用差热(DSC)分析等方法研究 Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub> 非晶合金的非等温晶化动力学。结果表明: Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub> 非晶合金的结构弛豫激活能( $E_g$ )、晶化过程的形核激活能( $E_n$ )和长大激活能( $E_p$ )分别为 568、616 和 640 kJ/mol; Avrami 指数  $n$  值为  $3.51 \pm 0.03$ ,  $n$  值不随加热温度的变化而变化, 说明该非晶合金的晶化方式是多晶型晶化。原子尺寸差异和正负混合焓共存是 Ni 基非晶合金具有较高的热稳定性的主要原因。

**关键词:** Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub>; 非晶合金; 晶化动力学; 激活能

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

## Crystallization kinetics of Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub> amorphous alloys

DAI Jiang-bo, LI Jin-shan, KOU Hong-chao, CHANG Hui, HU Rui, XUE Xiang-yi

(The State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The non-isothermal crystallization kinetics of Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub> amorphous ribbons was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The activation energies for the glass transition and crystallization at the onset, first peak crystallization temperatures are determined by means of Kissinger plots to be 568, 616 and 640 kJ/mol. The non-isothermal crystallization kinetics results show that the Avrami exponent  $n$  is  $3.51 \pm 0.03$ , which do not vary with the heating temperature. This shows that the Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub> amorphous alloys crystallization process can be carried out by a bulk crystallization. Large atomic size difference and negative heats of mixing coexisting with positive heats of mixing increase the thermal stability of Ni-based amorphous alloys.

**Key words:** Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub>; amorphous alloys; crystallization kinetics; activation energy

非晶合金因其独特的微观结构和一系列优异的性能而受到众多材料学者和物理学家的重视<sup>[1-3]</sup>。在众多已经开发出的合金系中, Ni 基、Fe 基非晶合金因热稳定性高、成本低廉而在耐腐蚀、耐磨损涂层领域得到越来越多的应用<sup>[4-5]</sup>。由于非晶合金处于亚稳态, 其物理性能、力学性能和化学性能会随着非晶合金结构弛豫和晶化过程而发生变化。因此, 晶化行为是非晶合金研究中的一个重要方面, 对于理解非晶形成能力、相变机制和性能演化都具有重要的意义。目前开发出的 Ni 基非晶合金的非晶形成能力较低, 虽然通过 Si<sup>[6]</sup>、

Sn<sup>[7]</sup>、Nb<sup>[8]</sup>和 Pd<sup>[9]</sup>等微合金化可进一步改善非晶形成能力, 但其临界尺寸仅达到 5 mm 左右, 因此研究工作多集中在提高非晶形成能力和力学性能等方面<sup>[10]</sup>, 而对其非等温晶化动力学等方面的研究还鲜见报道, 鉴于 Ni 基非晶在涂层方面具有较高的热稳定性等广阔应用前景<sup>[11]</sup>, 有必要深入研究其晶化过程, 尤其是玻璃转变和晶化动力学过程。本文作者利用 DSC 热分析研究 Ni<sub>59</sub>Zr<sub>16</sub>Ti<sub>13</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>7</sub> 非晶合金的非等温晶化动力学, 并探讨微合金化元素 Si、Sn、Nb 对 Ni-Ti-Zr 合金系统热稳定性和析出相的影响。

**基金项目:** 国家重点基础研究发展规划资助项目(2007CB607603); 国家自然科学基金资助项目(50432020); 新世纪优秀人才支持计划资助项目; 西北工业大学青年科技创新基金资助项目

**收稿日期:** 2007-07-13; **修订日期:** 2007-11-30

**通讯作者:** 李金山, 教授; 电话: 029-88491074; E-mail: ljsh@nwpu.edu.cn

## 1 实验

按照名义成分  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  (摩尔分数, %) 配制 Ni, Zr, Ti, Si, Sn 和 Nb (纯度大于 99.95%), 在 Ti 吸收的高纯氩气保护下使用真空电弧熔炼炉炼制成母合金。为了防止成分偏析, 将合金铸锭反复重熔 4 次。在氩气保护下使用单辊旋转法将得到的母合金制成宽 3 mm, 厚 60  $\mu\text{m}$  的非晶薄带。

非晶薄带的热分析实验在 DSC404(NETZCH) 上进行, 在高纯氩气保护下进行不同升温速率 (10, 20, 30, 40 K/min) 下的热分析, 得到玻璃转变温度  $T_g$ , 晶化温度  $T_x$  和峰值温度  $T_p$ 。将非晶薄带放入真空热处理炉进行等温退火处理, 退火处理工艺参数分别为 903 K 保温 10 s 和 983 K 保温 60 s, 水淬得到待处理样品。利用 Philips X'Pert MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析原始非晶样品和经过等温处理样品的析出相。

## 2 结果与讨论

图 1 所示为  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  非晶薄带在不同升温速率时的 DSC 曲线, 其特征温度如表 1 所列。由图可知,  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  非晶薄带只发生一级晶化反应, 且随着加热速率的增加,  $T_g$ 、 $T_x$ 、 $T_p$  都向高温移动, 过冷液相区宽 ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) 略有增加。这说明该非晶合金的玻璃转变和晶化行为具有明显的动力学特征。

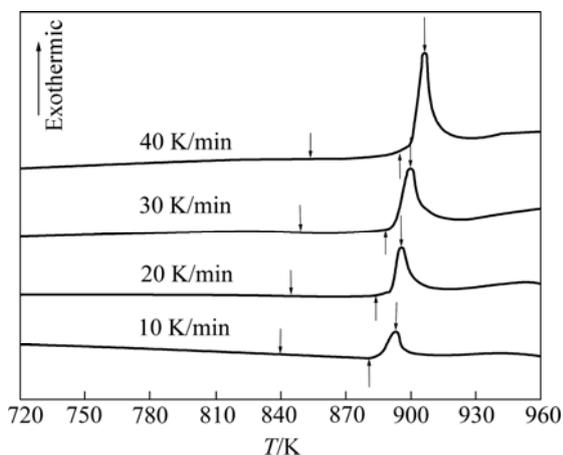


图 1 不同升温速率下  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  非晶薄带的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  amorphous ribbons at different heating rates

表 1 不同加热速率下  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  非晶薄带的特征温度

Table 1 Characteristic temperatures  $T_g$ ,  $T_x$ , and  $T_p$  of  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  amorphous ribbons at different heating rates

$\alpha/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_g/\text{K}$	$T_x/\text{K}$	$T_p/\text{K}$
10	839	879	892
20	844	883	895
30	848	888	899
40	853	894	905

在不同退火工艺下对  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  非晶薄带进行真空处理, 其 XRD 谱如图 2 所示, 原始非晶薄带的 XRD 谱仅在衍射角  $30^\circ \sim 50^\circ$  范围内出现弥散的非晶漫射峰, 不存在尖锐的晶态衍射峰, 证明其结构为完全非晶态。在 903 K 退火 10 s 后, 发现正交晶系  $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Ti})_7$  和  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$  相 ( $a = 0.921 \text{ nm}$ ,  $b = 0.916 \text{ nm}$ ,  $c = 1.239 \text{ nm}$ ) 结晶相析出, 此外少量的体心立方  $\text{Ni}(\text{Zr}, \text{Ti})$  相和  $\text{NiTi}$  相 ( $a = 0.299 \text{ nm}$ ) 也同时析出; 在 983 K 退火 60 s 时, 析出相种类并不发生变化, 非晶所占的比例极少, 几乎完全晶化。研究表明<sup>[6,9]</sup>, 在 Ni-Zr-Ti 非晶合金系中添加 Si 和 Pd 等类金属元素可改变初生相的析出顺序, 即由单一的 Ni(Ti, Zr) 初生相析出变为 Ni(Ti, Zr) 相和  $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Ti})_7$  相几乎同时析出, 从而提高非晶合金热稳定性。

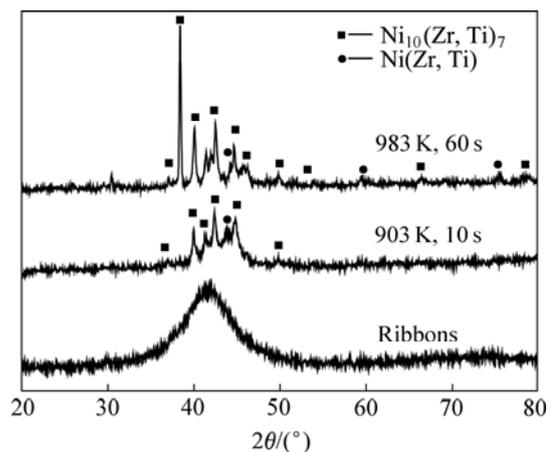


图 2 不同温度下等温退火后  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  非晶薄带的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  amorphous ribbons after isothermal annealing at different temperatures

非晶合金的玻璃转变激活能和晶化反应的表现激活能可通过 Kissinger 方法确定<sup>[12]</sup>, 即:

$$\ln(\alpha/T_c^2) = -E_c/(RT_c) + A \tag{1}$$

式中  $T_c$  为  $T_g$ 、 $T_x$  或  $T_p$ ； $\alpha$  为连续 DSC 的升温速率； $R$  为气体常数； $E_c$  为特征温度对应的有效激活能( $E_g$ 、 $E_x$  或  $E_p$ )， $A$  为常数。

非晶合金的晶化开始温度  $T_x$  是在晶化过程中初生相开始析出时的温度，峰值温度  $T_p$  是长大的晶体开始发生碰撞时的温度。因此，晶化开始温度  $T_x$  对应的激活能可近似看成晶体形核激活能，峰值温度  $T_p$  对应的激活能可看成晶体长大激活能。图 3 所示为  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  非晶合金的  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_p$  的 Kissinger 直线。从图可见， $\ln(\alpha/T^2)$  和  $1/T$  存在很好的线性关系，根据其斜率可以得到玻璃转变即结构弛豫激活能  $E_g$  为 568 kJ/mol，晶化过程的形核激活能  $E_x$  和长大激活能  $E_p$  分别为 616 和 640 kJ/mol，远远大于 Fe 基(340 kJ/mol<sup>[13]</sup>)和 Zr 基非晶合金(230 kJ/mol<sup>[14]</sup>)的晶化激活能，说明  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  非晶合金具有较高的热稳定性。

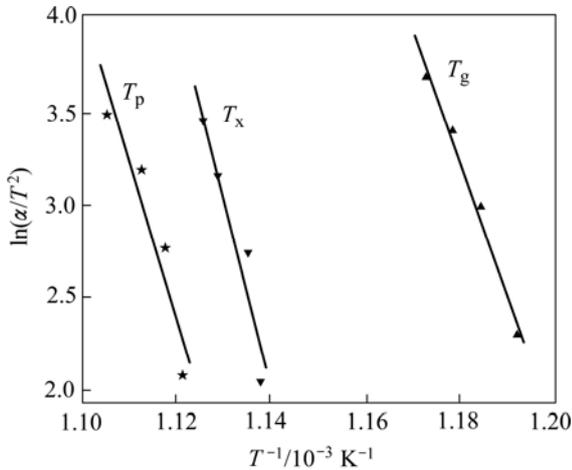


图 3  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  非晶薄带的 Kissinger 曲线  
Fig.3 Kissinger plots of  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  amorphous ribbons at different heating rates

对于非晶合金的非等温晶化动力学，一定加热速率下晶化相的体积分数  $\phi$  与晶化有效激活能  $E_c$  的关系常用 Matusita 模型研究<sup>[15]</sup>，即

$$\ln(-\ln(1-\phi)) = -n \ln \alpha - 1.052mE_c/(RT) + B \tag{2}$$

式中  $n, m$  为反映形核及长大方式的参数， $B$  为常数。对应三维，二维及一维长大方式， $m$  分别取 3，2，1。对于形核和核长大重叠的晶化过程， $n=m+1$ ；对于形核和核长大梯次发生的晶化过程， $n=m$ 。

依据 Matusita 模型可得到的  $\ln(-\ln(1-\phi))$  和  $\ln \alpha$  的曲线，结果如图 4 所示。在  $T_p$  为 892 K( $\alpha = 10$  K/min)~905 K( $\alpha = 40$  K/min)间分别选取 892、895、898、901 和 904 K，并计算各温度下的斜率即 Avrami 指数  $n$  值。可以看出， $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  非晶薄带的晶化 Avrami 指数  $n$  平均值为  $3.51 \pm 0.03$ 。因此， $m$  取整数为 3，表明  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  非晶合金的晶化方式是多晶型晶化。

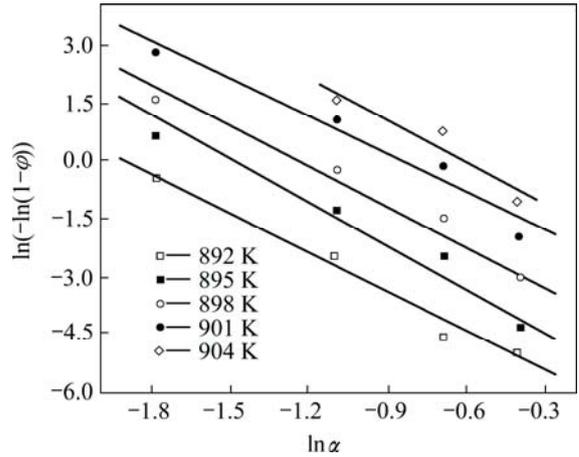


图 4 不同温度下  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  非晶薄带  $\ln(-\ln(1-\phi))$  和  $\ln \alpha$  的关系曲线  
Fig.4 Plot of  $\ln(-\ln(1-\phi))$  vs  $\ln \alpha$  for  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  ribbons at different temperatures

晶化激活能  $E_c$  也可以根据 Matusita 模型获得，图 5 所示为在不同加热速率下的  $\ln(-\ln(1-\phi))$  和  $T_p^{-1}$  的曲线，两者存在良好的线性关系。不同加热速率下直线的斜率即为  $1.052mE_c/R$ ，晶化激活能平均值  $E_c$  为 646 kJ/mol。

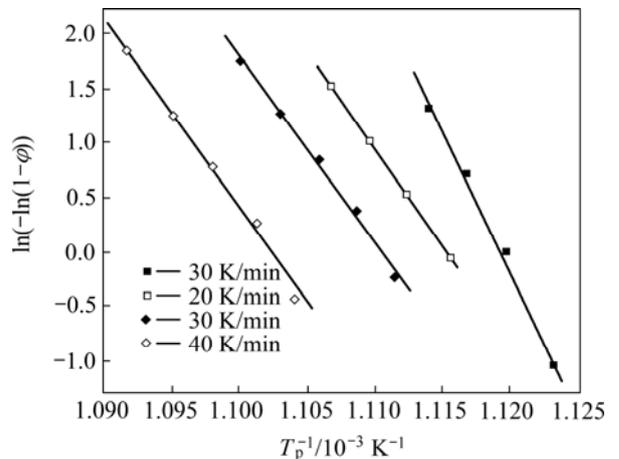


图 5 不同加热速率下  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  的  $\ln(-\ln(1-\phi))$  和  $T_p^{-1}$  的关系曲线  
Fig.5 Plots of  $\ln(-\ln(1-\phi))$  vs  $T_p^{-1}$  for  $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$  amorphous ribbons at different heating rates

在新型镍基大块非晶合金中, 依据 Inoue 三经验规则, 三元合金 Ni-Ti-Zr 系统具有较高的 GFA 能力: Ti、Zr 与 Ni 的原子尺寸差大于 18%, 二元 Ni-Ti 或 Ni-Zr 系属于深共晶系<sup>[16]</sup>。为了提高玻璃形成能力或热稳定性, YI 等<sup>[6]</sup>在  $\text{Ni}_{57}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{23}$  中以 5%Si(摩尔分数)替代 Ti 使得  $T_g$  从 794 K 提高到 840 K,  $\Delta T$  从 21 K 提高到 50 K, Si 与 Ti、Zr 的交互作用较强, 使 Ni(Ti, Zr) 相的析出滞后, 从而使得 Ni(Ti, Zr) 相和  $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Ti})_7$  竞争生长, 提高非晶合金的热稳定性。LEE 等<sup>[17]</sup>在  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$  中以 3%Sn 替代 Si 提高了非晶的  $\Delta T$ , 与 Si 相比, Sn 和其它组元间相互作用较小(Ni-Sn、Zr-Sn 和 Ti-Sn 分别是 -4、-43 和 -21 kJ/mol)。而在  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  非晶中利用少量 Nb 替代部分 Zr 和 Ti, 不仅使其直径增加到 5 mm, 而且与  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$  的  $E_c(427 \text{ kJ/mol})$ ,  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$  的  $E_c(386 \text{ kJ/mol})$  相比,  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  的晶化激活能  $E_c$  提高到 635 kJ/mol。Nb 与 Ni(-30 kJ/mol)、Si(-39 kJ/mol) 的负混合焓较大, 而与 Zr(4 kJ/mol)、Ti(0)、Sn(-1 kJ/mol) 具有正的混合焓, 较多的组元和正负混合焓共存是合金具有较高的热稳定性的主要原因。

### 3 结论

1) 903 K 退火后主要析出正交晶系  $\text{Ni}_{10}(\text{Zr}, \text{Ti})_7$  和  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$  相, 此外少量体心立方 Ni(Zr, Ti) 相和 NiTi 相也同时析出。结构弛豫激活能  $E_g$ 、形核激活能  $E_x$ 、长大激活能  $E_p$  分别为 568、616 和 640 kJ/mol, 原子尺寸差异和正负混合焓共存是 Ni 基非晶合金具有较高热稳定性的原因。

2) 非等温晶化时 Avrami 指数  $n$  值为  $3.51 \pm 0.03$ , 表明  $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$  非晶合金的晶化方式是多晶型晶化,  $n$  值不随加热温度的变化而变化。

### REFERENCES

[1] MIRACLE D B, SENKOV O N. Topological criterion for metallic glass formation[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 347: 50–58.  
 [2] DAS J, KIM K B, XU W, WEI B C, ZHANG Z F, WANG W H, YI S, ECKERT J. Ductile metallic glasses in supercooled martensitic alloys[J]. Materials Transactions, 2006, 47(10): 2606–2609.  
 [3] SHIMIZU F, OGATA S, LI Ju. Yield point of metallic glass[J]. Acta Mater, 2006, 54: 4293–4298.

[4] JAYARAJ J, SORDELET D J, KIM D H, KIM Y C, FLEURY E. Corrosion behaviour of Ni-Zr-Ti-Si-Sn amorphous plasma spray coating[J]. Corrosion Science, 2006, 48(4): 950–964.  
 [5] CHOI H, JO H, AN K, YOON S, LEE C. Tribological behavior of the kinetic sprayed  $\text{Ni}_{59}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_{20}\text{Si}_2\text{Sn}_3$  bulk metallic glass[J]. Journal of Alloys and Compound, 2007, 434/435: 64–67.  
 [6] YI S, LEE J K, KIM W T, KIM D H. Ni-based bulk amorphous alloys in the Ni-Ti-Zr-Si system[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 291(1/2): 132–136.  
 [7] LEE J K, BAE D H, YI S, KIM W T, KIM D H. Effects of Sn addition on the glass forming ability and crystallization behavior in Ni-Zr-Ti-Si alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 333(2): 212–220.  
 [8] LEE J Y, BAE D H, LEE J K, KIM D H. Bulk glass formation in the Ni-Zr-Ti-Nb-Si-Sn alloy system[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(8): 2221–2225.  
 [9] 秦凤香, 张海峰, 陈鹏, 李宏, 胡壮麒. 镍基块状非晶合金的晶化动力学行为[J]. 金属学报, 2004, 40(12): 1285–1289. QIN Feng-xiang, ZHANG Hai-feng, CHEN Peng, LI Hong, HU Zhang-qi. Crystallization kinetics of the Ni-based bulk metallic glass[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(12): 1285–1289.  
 [10] LEE M H, LEE J Y, BAE D H, KIM W T, SORDELET D J, KIM D H. A development of Ni-based alloys with enhanced plasticity[J]. Intermetallics, 2004, 12(10/11): 1133–1137.  
 [11] CHOI J H, LEE C, LEE D B. Oxidation behavior of bulk amorphous  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{18}\text{Zr}_{20}\text{Si}_3\text{Sn}_2$  coatings between 473 K and 973 K in air[J]. Journal of Alloys and compound, 2008, 449(1/2): 384–388.  
 [12] YANG Y J, XING D W, SHEN J, SUN J F, WEI S D, HE H J, MCCARTNEY D G. Crystallization kinetics of a bulk amorphous Cu-Ti-Zr-Ni alloy investigated by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Alloys and Compound, 2006, 415(1/2): 106–110.  
 [13] dos SANTOS D S, dos SANTOS D R. Crystallization kinetics of Fe-B-Si metallic glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 304(1/3): 56–63.  
 [14] LIU L, WU Z F, ZHANG J. Crystallization kinetics of  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  bulk amorphous alloy[J]. Journal of Alloys and Compound, 2002, 339(1/2): 90–95.  
 [15] KAZUMASA M, TAKAYUKI K, RYOSUKE Y. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials[J]. Journal of Materials Science, 1984, 19: 291–296.  
 [16] POLK, D E, CALKA A, GIESSEN B C. The preparation and thermal and mechanical properties of new titanium rich metallic glasses[J]. Acta Metallurgica, 1978, 26(7): 1097–1103.

(编辑 龙怀中)