

W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V₃ 非晶合金的非等温晶化动力学

刘文胜, 吴亚瑜, 马运柱, 张佳佳, 叶晓珊

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用单辊急冷法制备了 W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V₃(at%)非晶薄带, 并用 X 射线衍射 (XRD) 和示差扫描量热分析仪 (DSC) 研究了该非晶合金的变温晶化动力学。结果表明: 玻璃转变温度 T_g 、晶化起始温度 T_x 和晶化峰值温度 T_p 均随着升温速率的增加而提高, 具有明显的动力学效应; 利用 Kissinger 方程和 Ozawa 方程求出的 W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V₃ 非晶合金的晶化激活能 E_x 分别达 456.9 和 471.1 kJ/mol, 表明非晶合金具有较强的热稳定性; 该晶化激活能 E_x 均小于晶体长大激活能 E_p , 表明形核过程比晶粒长大过程更容易, 该非晶合金在一定条件下退火容易获得超细晶粒组织。

关键词: W-Ni 基非晶; 非晶薄带; 晶化动力学; 激活能

中图分类号: TG139⁺.8; TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3048-05

非晶合金原子排列短程有序, 长程无序, 在结构上没有晶界、位错及相界面等缺陷, 具有相应晶体材料所无法比拟的优异的力学、物理和化学性能^[1-3]。非晶合金具有亚稳态结构, 在热处理过程中易出现结构弛豫和晶化现象, 使其力学和物理性能发生相应的改变。因此, 非晶合金晶化行为的研究不仅有利于分析非晶合金的热稳定性, 揭示析出相与非晶基体之间的结构和能量关系^[4], 而且对非晶合金的成分设计、特性研究及其应用等具有重要指导意义。

高 W 含量非晶合金由于具有硬度高、热稳定性强、抗腐蚀性好等优异的力学、物理和化学性能, 故到目前为止已研制了一系列高钨含量非晶合金^[5,6]。Ohtsuki 等^[7]研究的 W₄₆Ru₃₇B₁₇ 非晶合金显微硬度为 16.8±1 GPa; Pelin Ozturk^[8]等研究的 W₃₅Fe₃₅B₃₀ 非晶合金的晶化温度高达 1177 K; Luo 等^[9]研究的 W₃₀Fe₃₈B₂₅C₇ 非晶合金的硬度高达 12 GPa, 其玻璃转变温度高达 1048 K, 晶化温度为 1067 K。虽然中外学者对 Cu 基^[9]、Fe 基^[10]、Al 基^[11]、Nd 基^[12]等非晶合金体系的晶化动力学已经进行了深入研究, 但是对高钨含量非晶合金晶化行为的研究却鲜见于报道。本实验主要研究升温速率对 W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V₃ 非晶薄带玻璃化转变和晶化转变的影响规律, 并深入探讨该非晶合金的非等温晶化行为。

1 实验

以纯度为 99.9% 的还原 W 粉、99.5% 的羰基 Fe 粉、

99.99% 的高纯 V 粉和硼铁颗粒(B 质量分数为 15.41%) 为原料, 按名义组分 W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V₃ (at%) 配制 50 g 混合粉末。在辊筒球磨机上混合 2 h, 压制成块后在 950 °C 氢气气氛下预烧 2 h。将样品置于真空电弧炉中, 用非自耗钨电极在水冷铜坩埚中熔炼合金。熔炼之前先熔炼钛进行除氧, 之后将合金反复熔炼 3 次以提高其均匀性。用单辊真空甩带设备制备合金薄带, 铜辊表面线速度为 30 m/s, 所制备合金薄带宽 2~3 mm, 厚 15~25 μm。图 1 所示为 W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V₃ 薄带形貌。

用 X 射线衍射仪(RIGAKU-3104)判定试样相结构, 其扫描角度为 10°~80°, Cu-Kα 靶。用透射电镜对非晶薄带进行高分辨透射和选区电子衍射分析。采用 TG/DTA 差热分析仪 (NETZSCH STA-449C) 在高纯氩气保护下对薄带进行差热分析, 升温速率分别为 10、20、30 和 40 K/min, 确定其热力学参数玻



图 1 W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V₃ 薄带形貌

Fig.1 Surface topography of W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V₃ ribbon

收稿日期: 2016-10-06

基金项目: 国家自然科学基金 (50774098)

作者简介: 刘文胜, 男, 1965 年生, 博士, 教授, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877825, E-mail: zhuzipm@mail.csu.edu.cn

璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 和峰值温度 T_p , 探讨该非晶合金的非晶形成能力、热稳定性以及晶化行为。

2 结果与讨论

2.1 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带 XRD 结构特征

$W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带的 XRD 图谱如图 2 所示。可以看出, XRD 图谱上只有 1 个宽化的漫散射峰, 没有尖锐的晶体峰, 表明该薄带具有良好的非晶特征。图 3 所示为 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带高分辨透射电镜照片和选区电子衍射花样。可以看出, 非晶薄带的原子无规则排列, 其电子衍射花样只有弥散的环和较宽的晕组成, 无晶体结构的衍射斑点特征, 表明其为完全非晶结构, 与 XRD 测试结果一致。

2.2 升温速率对玻璃化转变和晶化转变的影响

为了研究升温速率对 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 薄带非晶玻璃化转变和晶化转变的影响, 采用 TG/DTA 差热分析仪在高纯氩气保护下对薄带进行差热分析, 升温速率分别为 10、20、30 和 40 K/min, 其 DSC 曲线如图 4 所示。

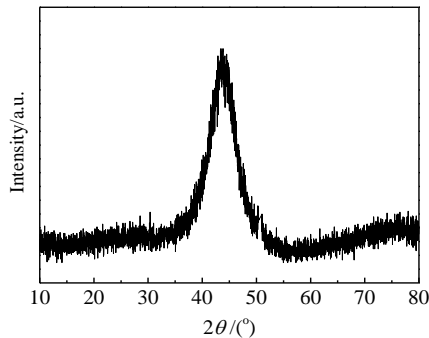


图 2 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 薄带的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ ribbon

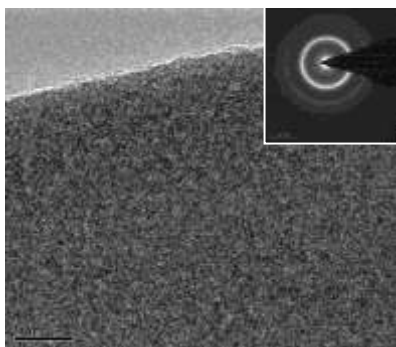


图 3 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 薄带的 TEM 形貌及选区电子衍射花样
Fig.3 TEM image and selected area electronic diffraction pattern of the $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ ribbon

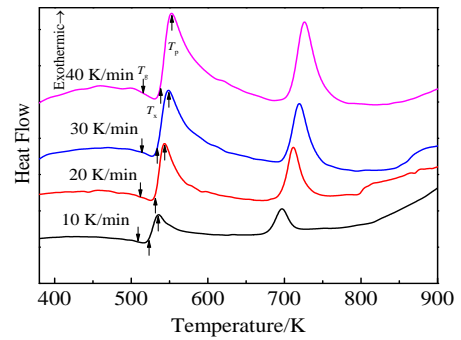


图 4 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带在不同加热速率下的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of the as-prepared $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ amorphous ribbon at different heating rates

图 4 中 T_g 、 T_x 和 T_p 分别表示玻璃转化温度、晶化温度和晶化峰值温度, 其热力学参数如表 1 所示。由图 4 可知, 随着升温速率的增加, T_g 、 T_x 和 T_p 均向着高温方向移动。由表 1 可知, ΔT 值逐渐增大, 过冷液相区的宽度增大, 并且放热峰愈加明显。这说明非晶薄带的玻璃转变行为和晶化行为与升温速率密切相关, 具有显著的动力学效应。

从图 4 和表 1 中可以看出, $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带的 T_g 、 T_x 和 T_p 均随升温速率 β 的增大而增加, 非晶合金的 T_g 、 T_x 和 T_p 与升温速率 β 的关系可以由 Lasocka 经验关系式来描述^[13]:

$$T = A_T + B_T \ln \beta \tag{1}$$

其中, A_T 和 B_T 为常数, β 为升温速率。分别以 $\ln \beta$ 为横坐标, T_g 、 T_x 和 T_p 为纵坐标, 用最小二乘法拟合合成直线方程, 图 5 所示为 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带 T_g 、 T_x 和 T_p 与 $\ln \beta$ 的关系。由图 5 可以看出, 其 T_g 、 T_x 和 T_p 与 $\ln \beta$ 成线性关系, 其拟合出来的 A_T 和 B_T 的值列于表 2。一般情况下, 某一温度阶段的 B_T 值越高, 则拟合直线方程斜率越大, 其对升温速率的依赖性就越强^[14]。从表 2 可以看出, T_x 和 T_p 的 B_T 值高于 T_g 的

表 1 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带在不同升温速率下的 T_g 、 T_x 和 T_p 的值

Table 1 Values of T_g , T_x and T_p of the as-prepared $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ ribbon at different heating rates

Heating rate/K min ⁻¹	T_g /K	T_x /K	T_p /K	$\Delta T(T_x - T_g)$ /K
10	776	795	810	19
20	780	803	818	23
30	783	807	821	24
40	786	811	826	25

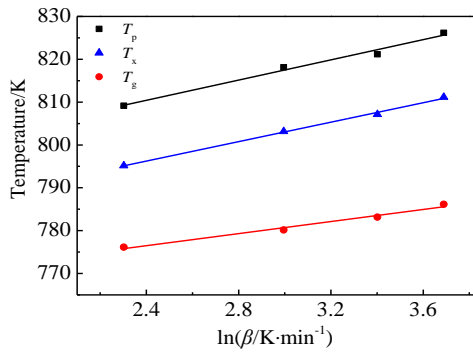


图 5 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带 T_g 、 T_x 和 T_p 与 $\ln\beta$ 的关系
Fig.5 Plots of T_g , T_x and T_p versus $\ln\beta$ for the $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ amorphous ribbon

B_T 值, 这说明 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带晶化过程对升温速率的依赖性要强于玻璃转化对升温速率的依赖性, 其晶化的动力学效应比玻璃转化更为明显。

2.3 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带非等温晶化行为

非晶合金在热力学上处于亚稳状态, 在一定条件下(加热、辐射等)会发生结构弛豫或晶态转变, 会重新调整非晶合金内部结构^[15]。非晶合金的玻璃转化温度、晶化温度等特征温度可以作为非晶热稳定性的重要指标, 但晶化激活能 E 则更能表征非晶晶化过程中原子扩散需要克服的能垒, 一般情况下, 激活能 E 越大, 能垒就越高, 非晶热稳定性越强。非晶合金晶化动力学的研究, 对于深入了解其形核与长大机制及热稳定性, 并通过晶化过程的精确控制, 获得组织细小、性能优异的材料具有重要的理论和现实指导意义^[14]。通常用 Kissinger 法和 Ozawa 法表征非晶的动力学效应, 并求出晶化激活能。

Kissinger 公式可表示为^[16]:

$$\ln\left(\frac{b}{T^2}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (2)$$

Ozawa 公式为^[17]:

$$\ln(b) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (3)$$

其中, b 为升温速率 (K/min), T 为特征峰 (T_g 、 T_x 和 T_p) 的温度 (K), E 为晶化激活能 (kJ/mol), R 为

表 2 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带的 A_T 和 B_T 的值

Table 2 Values of A_T and B_T for the as-prepared $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ amorphous ribbon

Constant	T_g/K	T_x/K	T_p/K
A_T	759.6	759.9	782.1
B_T	7.1	11.4	11.8

气体常数, C 为常数。可以看出在两个公式中, $\ln(b/T^2)$ 与 $1/T$, $\ln b$ 与 $1/T$ 都存在较好的线性关系。可分别以 $\ln(b/T^2)$ 与 $1/T$ 和 $\ln b$ 与 $1/T$ 为纵、横坐标做图, 代入不同升温速度下的特征温度 (T_x 和 T_p), 拟合直线, 然后根据斜率和 R 的关系求得晶化激活能。

图 6 和图 7 所示为根据公式 (2)、(3) 和表 1 数据做出的 Kissinger 曲线和 Ozawa 曲线。利用最小二乘法分别拟合成直线方程, 根据斜率获得的 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带各种激活能, 如表 3 所示。可以看出, Kissinger 法拟合的晶化激活能 E_x 为 456.9 kJ/mol, 晶体长大激活能 E_p 为 530.6 kJ/mol; 而 Ozawa 法计算的晶化激活能 E_x 为 471.1 kJ/mol, 晶体长大激活能 E_p 为 539.4 kJ/mol。用 Kissinger 方程和 Ozawa 方程计算特征温度下的激活能接近且变化趋势一致, 表明计算数据结果非常接近实际的晶化过程, 但是用 Ozawa 方程计算激活能的数值比 Kissinger 方程计算的数值大些。这主要是因为 Kissinger 方程未考虑特征温度所对应的晶化体积分数 x 的变化, 而 Ozawa 方程考虑了特征温度所对应的晶化体积分数 x 的变化。因此, Ozawa 方程比 Kissinger 方程的计算结果更接近实际的晶化过程^[18]。

晶化激活能与非晶合金晶化过程的难易程度密切相关, 其值越大, 晶化过程就越难进行, 非晶的热稳定性就越好。一些非晶合金的晶化激活能如表 4 所示。对比表 3 和表 4 可以看出, $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶合金的晶化激活能 E_x 高于一般 Cu 基、Zr 基、Co 基、Fe 基等非晶合金, 表明 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶合金具有较强的抗晶化能力和热稳定性。在非晶合金中 T_x 与形核温度有关, T_p 与晶体长大温度有关, 晶化激活能 E_x 代表形核需要的能量, 而 E_p 则与晶体长大有关^[18]。由表 3 可知, 对比两种算法下的晶化激活能 E_x 和晶体长

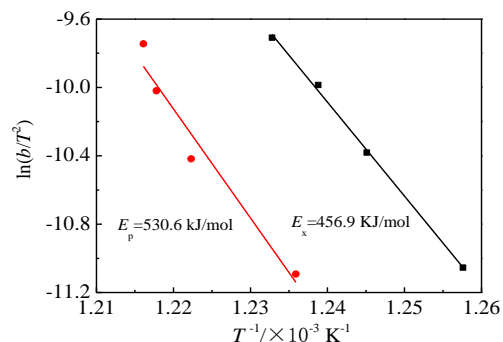


图 6 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶合金的 Kissinger 曲线

Fig.6 Kissinger plots of $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ amorphous alloy

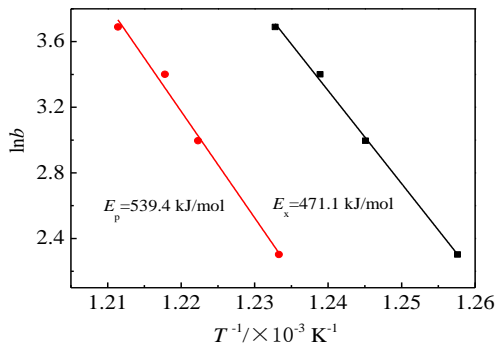


图 7 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶合金的 Ozawa 曲线

Fig.7 Ozawa plots of $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ amorphous alloy

表 3 Kissinger 和 Ozawa 法计算出的 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶薄带激活能

Table 3 Activation energy calculated by Kissinger and Ozawa equations for $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ amorphous ribbons

Equation	$E_x/kJ\ mol^{-1}$	$E_p/kJ\ mol^{-1}$
Kissinger	456.9	530.6
Ozawa	471.1	539.4

表 4 几种非晶合金的晶化激活能 E_x

Table 4 Crystallization activation energy E_x of several amorphous alloys

Sample	Crystallization activation energy, $E_x/kJ\ mol^{-1}$	Ref.
$Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$	296.52	[19]
$Cu_{46}Zr_{47}Al_7$	346.8	[20]
$Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$	402	[21]
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	452.16	[22]
$Fe_{63.5}Co_{10}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$	374.4	[23]
$Fe_{43.5}Co_{30}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$	300.9	[23]

大激活能 E_p , E_x 均小于 E_p , 表明 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶合金晶化过程中, 形核所需的激活能小于晶体长大所需激活能, 形核过程比晶粒长大过程要克服的能垒更小, 因此, $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶合金在晶化过程中, 形核比晶粒长大更容易, 非晶合金在一定温度下退火容易获得超细晶粒组织。

3 结 论

1) 随升温速率的增加, $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶合金的特征温度 T_g , T_x , T_p 均向高温方向移动, 且过冷液相区间扩大, 合金的玻璃转变和晶化转变都具有动力学效应。

2) 利用 Kissinger 和 Ozawa 方程求出的 $W_{17.9}Ni_{65.6}$

$B_{13.5}V_3$ 非晶薄带的晶化激活能 E_x 分别为 456.9 和 471.1 kJ/mol, 表明该非晶薄带具有较高的热稳定性和较强的抗晶化能力。

3) 利用 Kissinger 方程和 Ozawa 方程求出的晶化激活能 E_x 均小于晶体长大激活能 E_p , 表明 $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ 非晶合金在晶化过程中形核所需的激活能小于晶体长大所需激活能, 在一定温度条件下有利于获得超细晶粒组织。

参考文献 References

[1] Gostin P F, Gebert A, Schult L. *Corrosion Science*[J], 2010, 52 (1): 273

[2] Chen Zhihui(陈智慧), Yan Biao(严彪), Li Xiang(李翔) *et al. Metallic Functional Mateial(金属功能材料)*[J], 2009, 16(6): 1

[3] Guo B, Tong Y X, Chen F *et al. Materials and Corrosion*[J], 2012, 63: 259

[4] Dang Shu'e(党淑娥), Zheng Xiaohua(郑晓华), Yan Zhijie(闫志杰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2007, 17(2): 296

[5] Ohtsuki M, Nagata K, Tamura R *et al. Materials Transactions* [J], 2005, 46(1): 48

[6] Suo Z Y, Song Y L, Yu B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(6): 2912

[7] Ohtsuki M, Tamura R, Takeuchi S. *Applied Physics Letters*[J], 2004,14: 4911

[8] Ozturk P, Hitit A. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2015, 28(6): 733

[9] Zhang Huayu(张华煜), Zhao Xianling(赵贤凌), Luan Xingang (栾新刚) *et al. Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2014, 43(2): 92

[10] Xu Huping, Wang Ruwu, Wei Ding *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2015, 385: 326

[11] Kulikova T V, Bykov V A, Belozerova A A *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2013, 378: 135

[12] Wang Dapeng(王大鹏), Bao Xiaoqian(包小倩), Zhang Mao-cai(张茂材) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2009, 45(2): 237

[13] Lasocka M. *Materials Science and Engineering*[J], 1976, 23(2-3): 173

[14] Zhu Man(朱满), Li Junjie(李俊杰), Jian Zengyun(坚增运) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(10): 1730

[15] Wu Huimin(武慧敏), Sun Wei(孙威), Zhang Ze(张泽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(5): 824

- [16] Kissger H E. *Analytical Chemistry*[J], 1957, 29: 1702
- [17] Ozawa T. *Journal of Thermal Analysis*[J], 1970, 2(3): 301
- [18] Chen Qingjun(陈庆军), Wei Dandan(魏丹丹), Zhou Xianliang(周贤良) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1343
- [19] Yang Y J, Xing D W, Chen J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 415: 106
- [20] Fu Tao(付涛), Song Huafeng(宋华锋), Jia Yuanbo(贾元波) *et al. Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2011, 33(5): 19
- [21] Yan Z J, He S R, Li J R *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2004, 368: 175
- [22] Yuan Zizhou, Chen Xueding, Wang Binxia *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 399: 166
- [23] Wang Zhen(王贞), Liu Jing(刘静), Wang Ruwu(汪汝武) *et al. Journal of Materials Science & Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2011, 29(6): 929

Non-isothermal Crystallization Kinetics of $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ Amorphous Alloy

Liu Wensheng, Wu Yayu, Ma Yunzhu, Zhang Jiajia, Ye Xiaoshan

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ (at%) amorphous alloy was prepared by a melt spinning method. X-ray diffraction and differential scanning calorimeter were applied to investigate non-isothermal crystallization kinetics of the amorphous alloy. Results show that as the heating rate increases, the glass transition temperature, the initial crystallization temperature and the peak temperature grow up, suggesting that the amorphous alloy has obvious crystallization kinetics. The crystallization activation energy of $W_{17.9}Ni_{65.6}B_{13.5}V_3$ amorphous alloy calculated by Kissinger equations and Ozawa equation is 456.9 and 471.1 kJ/mol, respectively, indicating that the amorphous alloy possesses high thermal stability. The values of crystallization activation energy E_x is smaller than grain growth activation energy E_p calculated by Kissinger equation and Ozawa equation, which shows that nucleation process is easier than the grain growth process, indicating that ultrafine grains structure could be easily obtained under certain conditions.

Key words: W-Ni-based amorphous alloy; amorphous ribbon; crystallization kinetics; activation energy

Corresponding author: Ma Yunzhu, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Centre South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88877825, E-mail: zhuzipm@mail.csu.cn