

# FeNiAlGaPBSiC 非晶合金的晶化动力学

傅明喜, 许巨晶, 王芳芳, 李冬升, 熊震东

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 采用单辊急冷法制备了  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3\text{C}_{6.75}$  非晶薄带。用 XRD、DSC 研究合金的晶化动力学过程。结果表明: 合金的玻璃转变和晶化行为均具有动力学效应, 其晶化类型为初晶型和随后的共晶型反应。用 Kissinger 法计算得到的  $E_g$ 、 $E_x$ 、 $E_{p1}$ 、 $E_{p2}$  分别为 703、373、446、723 kJ/mol,  $E_g$  远大于  $E_x$ , 表明该合金具有较高的热稳定性。

**关键词:** 非晶合金; 晶化动力学; 激活能; 热稳定性

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1410-04

非晶是一种非平衡态合金, 随着温度的升高, 非晶态会自发转变成晶态或部分晶态, 相应的一些优异的物理性能和力学性能也会随之发生变化。不同加热速率下非晶合金的吸热和放热反应与玻璃转变、结晶过程直接相关, 研究非晶合金晶化行为对于深入了解非晶形成能力、亚稳相的热稳定性、过冷液相区形核和长大机制, 并利用晶化过程控制组织, 获得高性能材料具有重要的作用<sup>[1]</sup>。因此非晶态合金的晶化动力学得到了广泛的研究<sup>[2-5]</sup>。此外通过控制晶化条件可制备大块纳米晶或非晶/纳米晶复合材料<sup>[6]</sup>。Fe 基非晶合金具有优异的性能和巨大的应用前景, 对其晶化过程进行研究具有重大意义。国内外学者对非晶态 Finemet 合金的晶化动力学进行了研究<sup>[7-10]</sup>。本实验用 XRD、DSC 研究了  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3\text{C}_{6.75}$  非晶合金的晶化动力学过程。

## 1 实验

实验合金为  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3\text{C}_{6.75}$  (at%), 原料纯度均大于 99.99%, 在 Ti 吸收的高纯氩气保护下用真空电弧炉炼制成母合金。为防止成分偏析, 合金铸锭反复重熔 4 次。将得到的母合金在氩气保护下用单辊急冷法制备成非晶薄带。用日本理学 D/MAXRA 型 X 射线衍射仪判定试样结构。用德国耐弛仪器 Netzsch DSC404 型示差扫描量热仪对样品进行热分析, 升温速度分别为 10, 20 和 40 K/min。在高纯氩气保护下, 分别在 573, 673, 753, 793, 873 K 对合金进行保温 60 min 退火处理, 退火后试样再做

XRD 分析。

## 2 结果与讨论

图 1 为  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3\text{C}_{6.75}$  合金的 XRD 图谱。从图中可看出, 合金具有非晶结构特有的漫散射峰, 没有出现和晶体相对应的衍射峰, 表明合金为非晶态结构。

图 2 为  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3\text{C}_{6.75}$  非晶合金在不同加热速度下的 DSC 曲线。如图所示, 在晶化之前有玻璃转变点  $T_g$ , 随后是较宽的过冷液相区  $\Delta T_x$ , 然后是晶化放热峰。该非晶合金有 2 个晶化放热峰, 为多级晶化方式。随着加热速度升高,  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  均向高温方向移动, 过冷液相区的宽度  $\Delta T_x$  也逐渐增加。这说明合金的晶化行为及玻璃转变行为均与加热速度有关, 具有动力学效应。表 1 为在不同加热速率时的  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  和  $\Delta T_x$  值。

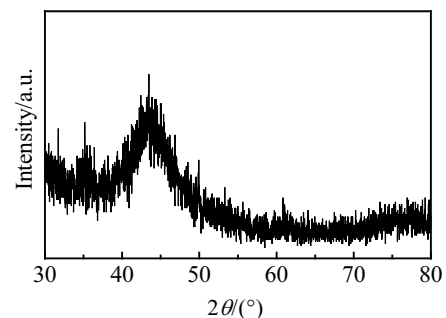


图 1  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3\text{C}_{6.75}$  合金的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD pattern of  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3\text{C}_{6.75}$  alloy

收稿日期: 2008-07-28

基金项目: 江苏省教育厅高校科学研究项目 (03KJD430067)

作者简介: 傅明喜, 男, 1960 年生, 博士, 副教授, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-82966378, E-mail: fmxe@sina.com

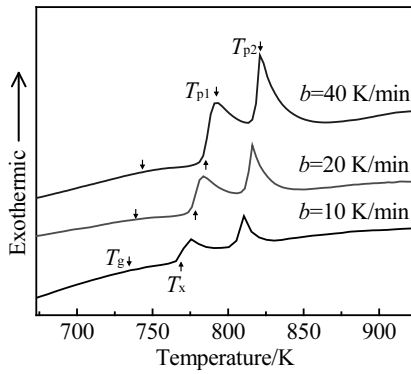


图 2 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 合金的 DSC 曲线  
Fig.2 DSC curves of Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> alloy

表 1 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金在不同加热速率下的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> amorphous alloy at different heating rates

Heating rate, $b/\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_g/\text{K}$	$T_x/\text{K}$	$T_{p1}/\text{K}$	$T_{p2}/\text{K}$	$\Delta T_x/\text{K}$
10	735.8	768.4	775.5	810.5	32.6
20	737.2	777.8	783.6	816.1	40.6
40	743.5	786.4	790.9	820.9	42.9

非晶合金在热力学上属于亚稳态, 其自由能要高于相应的晶态合金的自由能, 在受热或辐射等条件下会发生晶态转变, 即发生晶化。通常, 一定加热速率下的  $T_g$ ,  $T_x$  和  $\Delta T_x$  可以作为非晶合金形成能力和热稳定性的指标, 而晶化激活能  $E$  则更能本质地反映非晶合金晶化所需克服的能垒。用 Kissinger 法得到的晶化激活能分别为  $E_g=703$  kJ/mol,  $E_x=373$  kJ/mol,  $E_{p1}=446$  kJ/mol,  $E_{p2}=723$  kJ/mol。图 3 为  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  的 Kissinger 直线。由图可见,  $\ln(T^2/b)$  和  $1/T$  存在很好的线性关系。

Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金的晶化是多级晶化, 晶化析出相不是同时析出。初始晶化温度

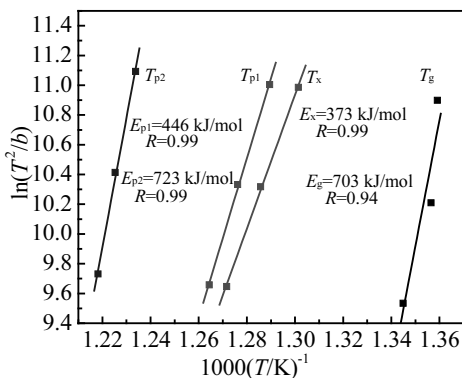


图 3 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金的 Kissinger 曲线  
Fig.3 Kissinger plots for Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> amorphous alloy

和晶化形核有关, 峰值温度和晶体长大速度有关<sup>[11]</sup>。 $E_{p1}$  大于  $E_x$ , 说明先析出相的晶体长大比形核过程困难; 而  $E_{p1}$  远小于  $E_{p2}$ , 则说明先析出相晶体长大速率比后析出相大得多。另外, 本合金的  $E_{p1}$  大于 Fe-B-Si-C 非晶合金 (约 340 kJ/mol)<sup>[3]</sup> 和 Zr 基<sup>[12]</sup> 非晶合金 (约 230 kJ/mol), 说明本合金具有较强的热稳定性。相变过程的激活能也是一个重要的动力学参数, 可解释为一个原子要成为某种激活原子团簇的一部分而必须获得的能量, 它标志着相变发生的难易程度。非晶合金的玻璃转变激活能  $E_g$  远大于  $E_x$ , 说明其具有更好的热稳定性。

实验表明 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金的  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  均随 DSC 加热速率  $b$  的增加而增大。图 4 为非晶合金的  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  与  $\ln b$  的关系曲线。由图可看出, 该非晶合金的  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  与  $\ln b$  呈线性关系。用最小二乘法拟合直线方程, 可将  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  与  $\ln b$  的关系<sup>[13]</sup> 表示为:  $T=A_T+B_T\ln b$ , 式中  $A_T$  和  $B_T$  为常数。表 2 列出了  $A_T$  和  $B_T$  值。从表 2 可看出,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  的  $B_T$  大于  $T_g$  的  $B_T$ , 说明晶化对加热速度的依赖大于玻璃转变对加热速度的依赖, 即晶化的动力学效应较玻璃转变更明显。

图 5 为 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金经不同温度等温退火 60 min 后的 X 射线衍射图谱。在 573 和 673 K (小于  $T_g$ ) 退火 60 min 后, 其 X 射线衍射谱仍基本保持非晶态特征, 尽管在 673 K 退火后的图谱上

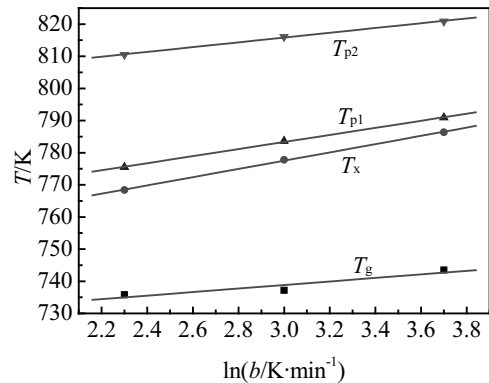


图 4 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  与  $\ln b$  的关系  
Fig.4 Plots of  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  versus  $\ln b$  for Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> amorphous alloy

表 2 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金的  $A_T$  和  $B_T$  值  
Table 2 Values of  $A_T$  and  $B_T$  for Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> amorphous alloy

	$T_g$	$T_x$	$T_{p1}$	$T_{p2}$
$A_T$	722.3	738.9	750.3	793.5
$B_T$	5.5	12.9	11	7.4

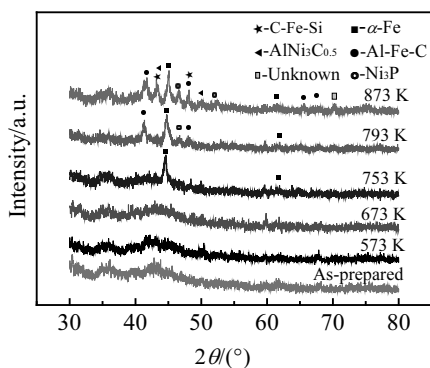


图 5 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金不同温度等温退火 60 min 后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> amorphous alloy annealed at different temperatures for 60 min

2θ=60°处有一尖锐的峰出现, 但通过 PDF 卡对照, 没有与其吻合的晶相, 这可能是表面氧化物引起的杂峰。753 K ( $T_g$  与  $T_x$  间)退火 60 min 后, 非晶态组织已发生了晶化转变, 在非晶基体上析出了单一的  $\alpha$ -Fe 晶化相。793 K (大于  $T_{p1}$ )的 XRD 图谱中出现了一些新的衍射峰, 经标定为 Al-Fe-C、Ni<sub>3</sub>P 相。873 K (大于  $T_{p2}$ )时, XRD 图谱已经看不到任何非晶态特征, 说明合金已几乎完全晶化; 一些衍射峰的数量明显增强并有新的衍射峰出现, 表明高温退火时, 晶化相的数量和种类都发生了变化。经 873 K 等温退火后的结晶组织中有以下 5 种相:  $\alpha$ -Fe, Al-Fe-C, Ni<sub>3</sub>P, C-Fe-Si, AlNi<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub>。根据 XRD 的数据用谢乐 (Scherrer) 公式估算出 753, 793 和 873 K 退火 60 min 的晶化相的平均晶粒尺寸  $D$  分别为 39.7, 46.2 和 53.3 nm。

非晶态晶化获得超细晶粒的条件是结晶形核速率要大, 晶核生长速率要小。根据形核及核长大经典理论<sup>[14,15]</sup>, 均匀形核和长大的速率分别为:

$$I_n = I_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{RT}\right] \exp\left[-\frac{E_n}{RT}\right] \quad (1)$$

$$U = a_0 v_0 \exp\left[-\frac{E_g}{RT}\right] \quad (2)$$

式中,  $I_0$  为速率常数,  $E_n$  为形核激活能,  $\Delta G_c$  为形成临界晶核所需能量, 并且是温度的函数。 $E_g$  为晶核长大激活能,  $\Delta G_c$  与形核界面能强烈有关, 界面能小,  $\Delta G_c$  就小。晶化开始温度指非晶合金晶化过程中开始析出晶相时的温度, 而峰值温度是长大的晶体开始发生碰撞时的温度。因此, 用晶化开始温度求出的激活能可近似看成晶体形核激活能, 用峰值温度求出的激活能可看成是晶体长大激活能。形核激活能小, 则形核速率就大; 晶核长大激活能大, 则晶核生长速率就

小, 晶化时就会获得超细晶粒。

综上分析可知, 对于 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金, 在玻璃转变温度下退火, 由于温度较低, 原子扩散比较困难、结晶形核非常困难, 因此未发现结晶相的析出, 仅发生结构弛豫; 在晶化温度以下退火, 只析出  $\alpha$ -Fe 晶化相; 在晶化温度以上退火, 析出相的数量和种类都发生变化。在 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金的 DSC 曲线中, 出现了 2 个放热峰, 第 1 个放热峰对应着非晶相转变为  $\alpha$ -Fe 相, 第 2 个放热峰对应着剩余非晶相转变为化合物。表明 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金的晶化类型为初晶型和随后的共晶型反应。

### 3 结 论

- 1) Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金的  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  均随加热速度的增加而增加, 具有动力学效应, 且晶化的动力学效应较玻璃转变的明显。
- 2) 合金具有较高的热稳定性,  $E_g$ 、 $E_x$ 、 $E_{p1}$ 、 $E_{p2}$  分别为 703、373、446、723 kJ/mol。
- 3) Fe<sub>68</sub>Ni<sub>1</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.65</sub>B<sub>4.6</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6.75</sub> 非晶合金的晶化为初晶型和随后的共晶型反应。

#### 参考文献 References

[1] Wang Zhanyong(王占勇), Zhou Bangxin(周邦新), Xu Hui(徐晖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 1

[2] Chrissafis K, Maragakis M I, Efthimiadis K G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 386: 165

[3] Santos D S, Santos D R. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2002, 304: 56

[4] Matko I, Illekova E, Svec P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 225: 145

[5] Kaloshkin S D, Tomilin I A. *Thermochimica Acta*[J], 1996, (280/281): 303

[6] Lu K. *Mater Sci Eng*[J], 1996, 16: 161

[7] Illekova E, Czomorova K, Kuhnast F A *et al. Mater Sci Eng A*[J], 1996, 205: 166

[8] Cserei A, Jiang J, Aubertin F *et al. Mater Sci Eng*[J], 1994, 29: 1213

[9] Matyja H, Kulik T, Conde A *et al. Trends in Non-Crystalline Solids*[J], 1992, 56: 421

[10] Chen W Z, Ryder P L. *Mater Sci Eng B*[J], 1995, 34: 204

[11] Qin F X, Zhang H F, Ding B Z *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12: 1197

[12] Liu L, Wu Z F, Zhang J. *J Alloys Compd*[J], 2002, 339: 90

- [13] Zhao Deqian(赵德乾), Shek C H, Wang Weihua(汪为华). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(7): 754
- [14] Fecht H J. *Mater Trans*[J], 1995, 36(7): 777
- [15] Chen Guang(陈光), Fu Hengzhi(傅恒志). *Non-Equilibrium Solidification of New Metallic Materials*(非平衡凝固新型金属材料)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 123

## Crystallization Kinetics of FeNiAlGaPBSiC Amorphous Alloy

Fu Mingxi, Xu Jujing, Wang Fangfang, Li Dongsheng, Xiong Zhendong  
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Amorphous ribbon of the  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_1\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3\text{C}_{6.75}$  alloy was prepared by melt-spun method, and the crystallization kinetics process was investigated by XRD and DSC. The results indicated that both the glass transition and crystallization behavior of the alloy have kinetic effect. The crystallization types are primary and later eutectic reaction.  $E_g$ ,  $E_x$ ,  $E_{p1}$  and  $E_{p2}$  of the alloy are 703, 373, 446 and 723 kJ/mol, respectively, by the Kissinger equations. And  $E_g$  is much higher than  $E_x$ , which reveals that the alloy has good thermal stability.

**Key words:** amorphous alloy; crystallization kinetics; activation energy; thermal stability

---

Biography: Fu Mingxi, Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-82966378, E-mail: fmxe@sina.com