

# 纳米晶化 $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 非晶合金脆化的 TEM 分析\*

彭 平<sup>1,2</sup> 刘让苏<sup>2</sup> 徐仲榆<sup>3</sup> 胡壮麒<sup>1</sup>

1. 中国科学院金属研究所 快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015

2. 湖南大学应用物理系; 3. 湖南大学化学化工学院材料系, 长沙 410082

**摘要** 通过采用 TEM 分析技术对 2 个脆化程度不同的部分纳米晶化  $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  非晶合金的研究, 考察了析出晶化相的种类, 大小, 形状, 数量与分布等因数对 Ni-Si-B 非晶合金脆化程度的影响, 对 Morris 关于析出脆化相后使 Ni-Si-B 非晶合金晶化变脆的推论进行了修正, 指出析出脆化相的体积分数才是决定 Ni-Si-B 非晶合金晶化变脆的主要因数.

**关键词** 非晶合金 纳米晶化 脆化 TEM

Ni-Si-B 非晶合金作为一类具有潜在应用前景的精密电阻材料<sup>[1,2]</sup>, 提高其热稳定性与改善其脆化特性一直是材料科学工作者关注的问题. 由于非晶合金的晶化变脆涉及因数较多且大多难以直接测量, 加上不同成分非晶合金的晶化过程又不相同, 虽然很早就有人对此进行了研究, 但至今, Ni-Si-B 非晶合金晶化变脆的机制仍未得到很好解决. 如 Inoue 与 Masumoto 等通过对  $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$  非晶合金变温退火过程的研究发现, 随着退火温度的升高, 非晶基体中逐渐析出 Ni(Si), Ni(Si) + MS-I(II), Ni(Si) +  $\text{Ni}_3\text{Si}$  +  $\text{Ni}_3\text{B}$ , 直到亚稳相析出仍保持一定的延性. 对于这种晶化期间仍保持一定延性的特性, Inoue 与 Masumoto 认为是由于 Ni(Si) 晶粒的 fcc 而非 bcc 的结构特性所致. 后来 Morris<sup>[3,4]</sup> 通过对  $\text{Ni}_{74.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{17}$  非晶合金晶化过程中力学性能的研究虽然也证实了这一晶化过程与脆化特性, 但分析指出这种部分晶化后仍保持一定延性的原因很可能是由于析出晶粒的软延性所致. 最近 Schaefer 等<sup>[5]</sup> 对  $\text{Ni}_{70}\text{Si}_5\text{B}_{25}$  非晶合金的晶化过程也进行了研究, 指出其稳定晶化相为  $\text{Ni}_3\text{Si}$  +  $\text{Ni}_3\text{B}$  +  $\text{Ni}_2\text{B}$ , 但缺乏脆化实验与分析的结果. 考虑到上述研究工作均未考虑晶化相的尺寸与数量等体积分数等因素的影响, 本文试图通过对不同脆化程度的部分纳米晶化  $\text{Ni}_{76}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  非晶合金的 TEM 分析, 从晶化相的种类, 尺寸, 数量及分布等方面对这个问题作进一步探讨.

## 1 实验条件

$\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  合金系采用单辊急冷法制备, X 射线衍射检测在 D5000 X 射线衍射仪上进行, 脆化程度通过将试样 180° 对折看有无断裂来检测. 真空等温退火处理在  $\text{GK}_2$  管式恒温炉中进行, 即先将试样置入封闭的石英管中抽真空至  $10^{-2}$  Pa 以上, 然后将石英管置于恒温炉一定

2000-08-10 收稿, 2000-12-04 收修改稿

\* 国家火炬计划项目(批准号: 9424303003)和国家自然科学基金项目(批准号: G2000067105)的资助

温度的恒温区中,至规定时间后取出石英管,水冷至室温,即得到要求的退火样品. 电子显微镜分析在 Philips, EM420 分析电子显微镜上进行.

## 2 结果分析

淬态样的 X 射线衍射检测结果表明:在非晶基体中有少量冻结的 Ni(Si) 固溶体(未见  $\text{Ni}_3\text{Si}$  超点阵衍射谱线)的晶化小颗粒,  $180^\circ$  对折多次也没有断裂,表明其延展性很好. 773 K 20 min 退火样与 773 K 30 min 退火样的 X 射线衍射检测表明这两个样仍为非晶基体与 Ni(Si)(也未见  $\text{Ni}_3\text{Si}$  超点阵衍射谱线)的混合物,只不过 Ni(Si) 谱线的强度后者比前者的大,表明其相含量后者比前者多,但 773 K 40 min 退火样则除了析出 Ni(Si) 与  $\text{Ni}_3\text{Si}$ (已可见  $\text{Ni}_3\text{Si}$  超点阵衍射谱线)外,还析出了  $\text{Ni}_3\text{B}$ (见图 1). 对折发现 773 K 20 min 退火样  $180^\circ$  对折多次仍未断裂,保持较好的延展性, 773 K 30 min 退火样  $180^\circ$  对折一次就脆断,而 773 K 40 min 退火样则对折不到  $180^\circ$  即已脆断.

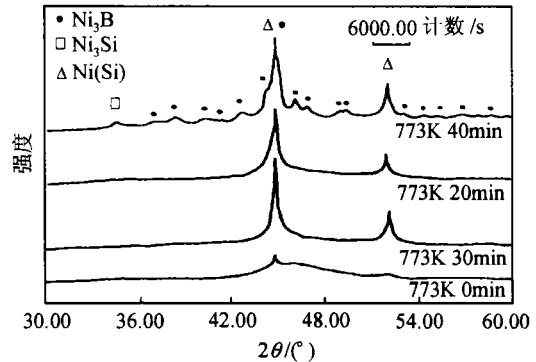


图 1 快凝  $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  合金淬态样与退火样的 XRD 谱

本文选取已析出 Ni(Si) 固溶体但脆化特性不同的 773 K 20 min 退火样与 773 K 30 min 退火样进行了 TEM 分析. 发现:773 K 20 min 退火样与 773 K 30 min 退火样中都有呈球形镶嵌在剩余非晶基体中的粒状晶粒,其尺寸差不多均为 85 ~ 100 nm, 即退火时间的延长并未使业已长大的晶化颗粒进一步长大,但 773 K 20 min 退火样的粒状晶粒较少,而在 773 K 30 min 退火样中其粒状晶粒则明显增多,并且这些晶粒呈现出两种不同的形貌:一种里面有细细的条纹(如 A 晶粒),而另一种则没有(如 E 晶粒),其中有细条纹晶粒的份量较大,约为 90%,无细条纹晶粒的份量较少,不到 10%(见图 2(a)与图 3(a)). 对应的能谱(EDX)分析表明:对 773 K 20 min 退火样,有细条纹晶粒与无细条纹晶粒及基体区的 Si 原子浓度分别为 6.7%, 13.8% 和 8.7%,而对 773 K 30 min 退火样则分别为 6.9%, 14.1% 和 7.8%,即有细条纹晶粒的 Si 原子浓度比无细条纹晶粒的低很多,但两个退火样非晶基体的 Si 原子浓度则相差不大. 进一步的选区电子衍射(SAED)分析发现,有细条纹晶粒的 SAED 谱可采用 Ni(Si) 固溶体相的晶面指数来标定(见图 2(c)与图 3(c)),甚至可观察到 Ni(Si) 固溶体晶化相常见的孪晶电子衍射谱,而无细条纹晶粒的 SAED 谱经筛选比较分析,确定其为立方超点阵结构相 Ni(Si) 有序固溶体  $\text{Ni}_3\text{Si}$ (见图 2(b)与图 3(b)). 对于剩余的非晶基体区,SAED 分析发现这两个退火样都由非晶相和 Ni(Si) 与  $\text{Ni}_3\text{Si}$  两个晶化相组成,根据这 3 个相衍射谱线的相对强度来比较,发现在 773 K 20 min 退火样中基体区大部分仍为非晶,而 Ni(Si) 与  $\text{Ni}_3\text{Si}$  晶化相比较少,但在 773 K 30 min 退火样中,明显可见的单晶电子衍射斑点表明 Ni(Si) 与  $\text{Ni}_3\text{Si}$  晶化相的相含量已经很多(见图 2(d)与图 3(d)).

由上可见,快凝  $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  合金的晶化主要析出 3 个晶化相: Ni(Si),  $\text{Ni}_3\text{Si}$  与  $\text{Ni}_3\text{B}$ . 非晶相由于短程有序长程无序的结构特性和冻结了许多的过剩自由体积而具有良好的延展性, Ni(Si) 固溶体也因 Si 原子对 Ni 原子的置换较少仍保持金属 fcc-Ni 的可塑性,  $\text{Ni}_3\text{Si}$  由于 Si 原子对

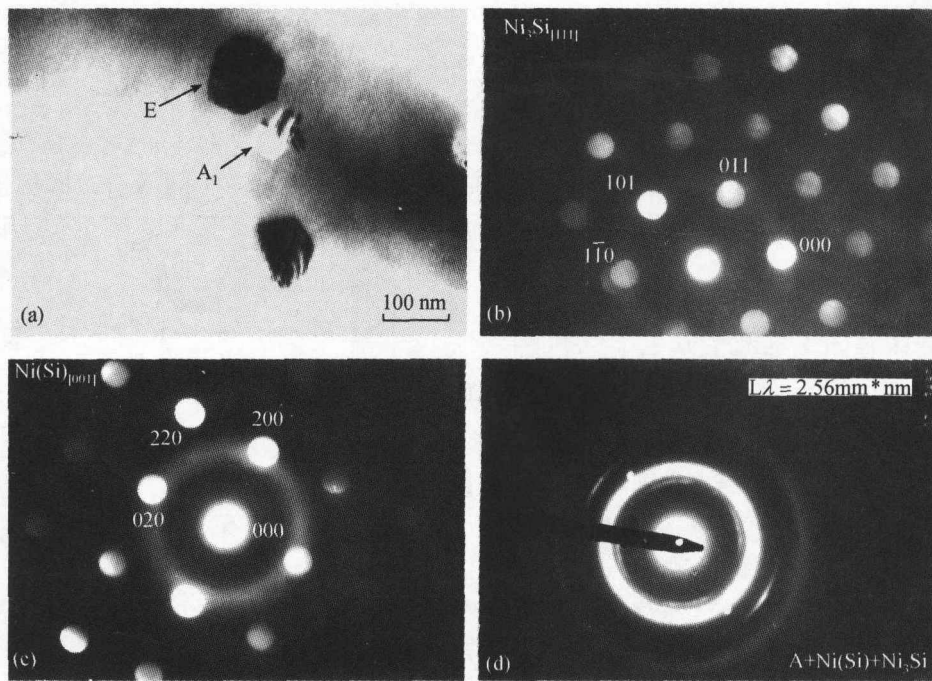


图 2 773 K 20 min 退火样的形貌(a)及其中  $A_1$  晶粒(c), E 晶粒(b)和 F 基体区(d)的 SAED 谱

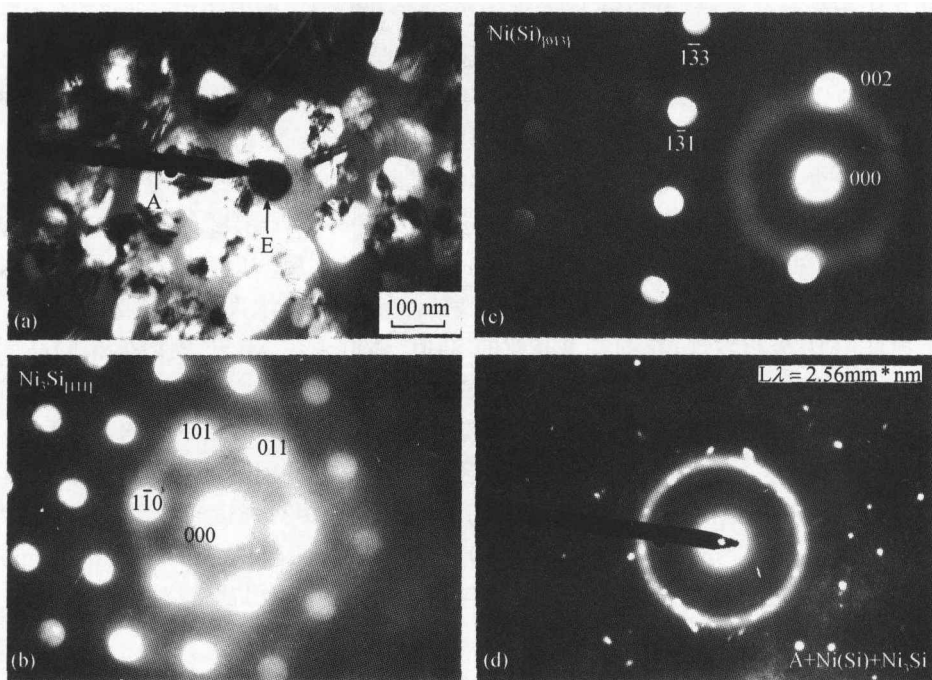


图 3 773 K 30 min 退火样的形貌(a)及其中  $A_2$  晶粒(c), E 晶粒(b)和 F 基体区(d)的 SAED 谱

Ni 原子的大量置换形成长程有序固溶体使其变硬变脆, 金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{B}$  则因其具有类渗炭体相的结构特性而更加脆化. 这样, 根据 Inoue 等与 Morris<sup>[3,4]</sup> 的分析结果, fcc-Ni(Si) 固溶体晶粒的析出, 应不影响部分(纳米)晶化  $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  非晶合金的延展性, 但一旦析出比较硬的立方超点阵结构相  $\text{Ni}_3\text{Si}$  的晶化颗粒, 其延展性将变差, 材料变脆, 进一步析出  $\text{Ni}_3\text{B}$  则会脆断. 然而本文上面对 773 K 20 min 退火样的测试结果却表明, 在非晶基体中即使存在较大尺寸(约 100 nm) 的硬脆性粒状  $\text{Ni}_3\text{Si}$  晶粒, 部分(纳米)晶化的  $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  非晶合金也还具有很好的延展性, 可见决定部分晶化 Ni-Si-B 非晶合金发生从延性到脆性转变的因数除了与析出晶化相的脆化特性有关外, 还受到其他因数的影响.

进一步对上面的实验结果进行比较发现: 773 K 20 min 退火样虽然析出了尺寸较大(约 100 nm) 的硬脆性晶化颗粒  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , 由于析出量较少, 且这些晶粒间彼此孤立, 呈球形而非长条形地镶嵌在非晶的基体里, 弯曲变形时, 在  $\text{Ni}_3\text{Si}$  粒子处的应力集中能被非晶基体的塑性形变所松弛, 因而材料仍保持延性; 773 K 30 min 退火样虽然也只析出不到 100 nm 的  $\text{Ni}_3\text{Si}$  硬脆性晶化颗粒, 且仍然呈弥散状镶嵌在剩余基体里, 但  $\text{Ni}_3\text{Si}$  晶化颗粒的数量已明显增多, 尤其是剩余基体已非良好的非晶合金, 已有很多  $\text{Ni}_3\text{Si}$  的小晶粒, 即  $\text{Ni}_3\text{Si}$  的相含量已经较大, 这样, 产生于硬脆性相  $\text{Ni}_3\text{Si}$  大晶化颗粒的裂纹源就易于通过基体区近连续分布的  $\text{Ni}_3\text{Si}$  小晶粒而使沿晶断裂得以扩展, 因而变脆; 773 K 40 min 退火样除了析出 Ni(Si) 外, X 射线衍射已明显可见非晶相的减少和  $\text{Ni}_3\text{Si}$  与  $\text{Ni}_3\text{B}$  晶化相的析出, 由于脆化相  $\text{Ni}_3\text{B}$  易于穿晶断裂, 裂纹扩展更加容易, 因而脆化比较严重. 由此本文认为: 当 Ni-Si-B 非晶合金析出的硬脆性晶化颗粒尺寸不是很大, 这些颗粒没有形成链条状时, 决定材料从延性到脆性转变的因数主要取决于其剩余基体区的非晶化程度, 亦即析出脆化相体积分数的大小. 至于它们之间定量关系的考察则有待进一步的研究.

### 3 结论

通过对上面两个 X 射线衍射均显示仅析出 Ni(Si) 固溶体相的部分纳米晶化  $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  非晶合金的 TEM 观察与分析, 本文得到以下一个结论: Ni-Si-B 非晶合金即使析出了较大尺寸的硬脆性的晶化颗粒也不一定脆化, 只有当析出脆化相的体积分数达到了一定程度时, 才发生从延性到脆性的转变.

### 参 考 文 献

- 1 Ickov J, et al. The hall effect and the electrical resistivity in amorphous Ni-Si-B alloys. *J Phys Condens Matter*, 1989, 1: 551
- 2 Peng P, et al. The effect of high content of metalloid on resistivities and temperature coefficients of resistivities of amorphous TM-M alloys. *Mater Sci Eng*, 1996, B38: 62
- 3 Morris D G. Glass formation and crystallization in Ni-Si-B alloys I glass formation-test of the avoidance of crystallization approach. *Acta Metall*, 1983, 31: 1479
- 4 Morris D G. Glass formation and crystallization in Ni-Si-B alloys II crystal formation on annealing. *Acta Metall*, 1984, 32: 837
- 5 Schaefer F, et al. Crystallization of amorphous Cu-Ni-Si-B alloys. *Mater Sci Eng*, 1991, A133: 45