

Zr 基大块非晶的研究

边赞 何国 陈国良

北京科技大学新金属材料国家重点实验室,北京 100083

摘要 利用射流成型法制备出 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 大块非晶. 该合金系统具有很强的玻璃形成能力和宽的过冷区,其玻璃转化温度 $T_g=650.63$ K, 晶化温度 $T_c=721.90$ K, 过冷区 $\Delta T_c=T_c-T_g=71.27$ K. Vicker 硬度为 558 kg/mm², 压缩断裂强度 1730 GPa, 弹性模量 82 GPa. 观察其断口有大量纹状河流花样, 并有融化的液滴存在. 该合金系统大的玻璃形成能力应归功于合金组元的多样性、组元间大的原子半径比率、组元间大的混合负热及在冷却过程中过冷区粘度的急剧上升等因素.

关键词 大块非晶; 玻璃形成能力; 过冷区; 力学性能

分类号 TG 139.8

块体非晶材料是近年来刚刚发展起来的一种新型材料, 由于其具有晶态材料所无法比拟的优异性能, 比如高强度、高硬度、优异的磁性能以及耐腐蚀性能等越来越引起人们的关注. 自从 1988 年以来^[1], 许多研究都已在这方面作出了大量的有益探索. A.Inoue 等发现了多组元合金系 Mg-TM-Ln 具有大的玻璃形成能力^[2], 在此基础上他们又陆续发现了 Ln-Al-TM^[3], Zr-Al-TM^[4], Ti-Ni-TM^[5] 等几种合金系也具有较大的玻璃形成能力, 并利用各种方法制备出一些合金系的大块非晶^[6~9]. 后来 Xing 等人^[10] 开发出 Zr-Cu-Ni-Al-Ti 合金系并制备出大块非晶. 本文在上述工作的基础上, 利用射流成型法制备 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 大块非晶, 并对其微观组织结构、热稳定性及力学性能进行了较全面的研究.

1 实验方法

选用纯度达 99.99% 的 5 种纯金属, 即 Zr, Ni, Cu, Al, Ti, 将它们以适当的比例调配, 利用悬浮熔炼装置熔炼而制得母合金. 合金的名义成分为 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$. 利用射流成型法制备 3 mm 棒状或者 2 mm 厚的板状 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶样品. 利用差热分析仪 (DSC) 研究其热稳定性, 利用扫描电镜 (SEM) 和透射电

镜 (TEM) 观察样品的微观结构和断口形貌. SEM 样品用 10% 的 HF 水溶液侵蚀制得, 浸蚀时间为 3~5 s; TEM 样品用离子减薄制备. 大块玻璃的压缩性能在 Gleeble1500 试验机上在常温下测试得到. 试样直径 3 mm, 长度为 5.1 mm.

2 实验结果

图 1 显示了 3 mm 棒状, 2 mm 板状 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶及部分非晶的楔型 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金的尺寸及形貌. 图 2 为其 X 射线衍射谱, 曲线上只有一个宽大的衍射峰, 而没有明显的、与结晶相对应的衍射峰存在, 结合 SEM 和 TEM 的观察证明棒状 3 mm 的该合金完

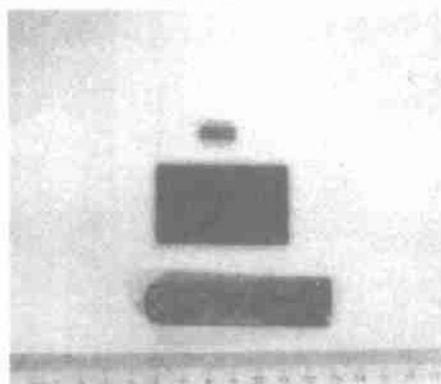


图 1 直径为 3 mm 棒状和 2 mm 板状的 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 大块非晶以及玻璃态 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金的尺寸及形貌

Fig. 1 The size and morphology of $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ bulky amorphous alloy with a diameter of 3 mm rod or a thickness of 2 mm sheet and partially crystallized bulky glass alloy with a wedge shape.

1999-10-07 收稿 边赞 男, 29 岁, 博士生

*国家 863 计划资助项目 (No. 863-715-005-0130)

北京市自然科学基金资助项目 (No. 2992010)

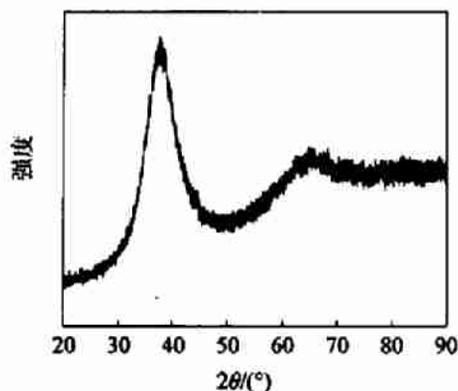


图2 直径为3 mm棒状 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ 大块非晶的X射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ bulky amorphous alloy with a diameter of 3 mm rod

全由非晶单相组成. 图3(a)和图3(b)为3 mm棒状的 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ 块体非晶的DSC曲线和DTA曲线. 由DSC曲线测定出 $T_g=650.63$ K, $T_c=721.9$ K, 过冷区 $\Delta T_c=T_c-T_g=71.27$ K, 由此可知该合金具有较大的过冷区 ΔT_c , 即具有较大的玻璃形成能力; 由DTA曲线(其冷却速率 R 为 20 °C/min)可知, 其开始凝固温度 T_{in} 为 1080.14 K, 其熔化温度 T_m 为 1109.67 K.

为了考察直径3mm的 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ 块体非晶合金是否由单一的非晶相组成, 对其微观组织利用SEM和TEM进行了观察. 图4为其SEM形貌. 可以看到, 其几乎完全是由单一的非晶相组成, 这与X射线衍射谱结果是完全一致的. 图5为 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ 大块非晶合金的TEM形貌及其衍射花样. 单一的衍射环表明选区为单一非晶相.

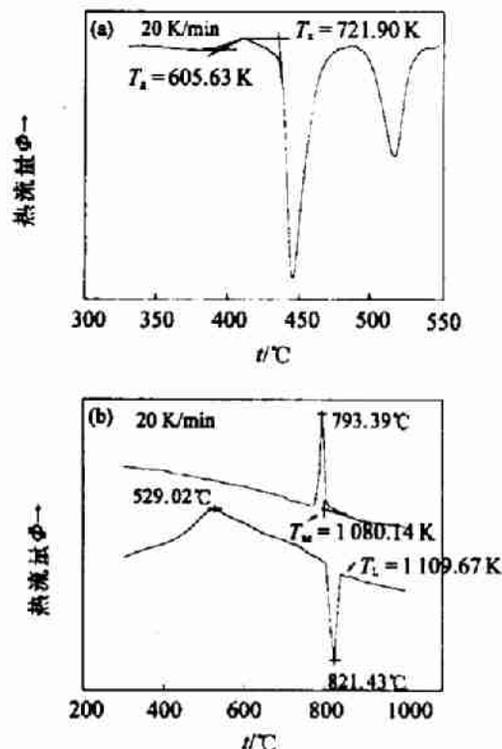


图3 直径为3 mm棒状 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ 大块非晶的(a)DSC曲线和(b)DTA曲线

Fig. 3 DSC curve (a) and DTA curve (b) of $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ bulky amorphous alloy with a diameter of 3 mm rod

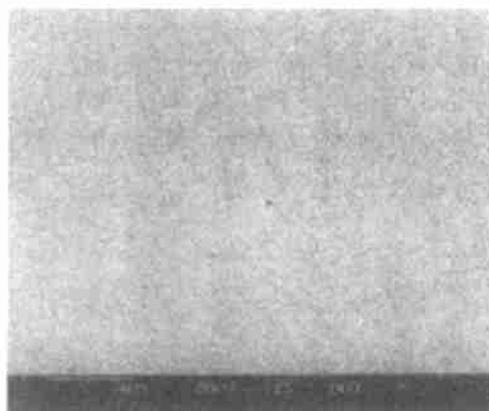


图4 直径3mm $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ 块体非晶合金的SEM形貌

Fig. 4 SEM image of $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ bulky amorphous alloy with a diameter of 3 mm rod

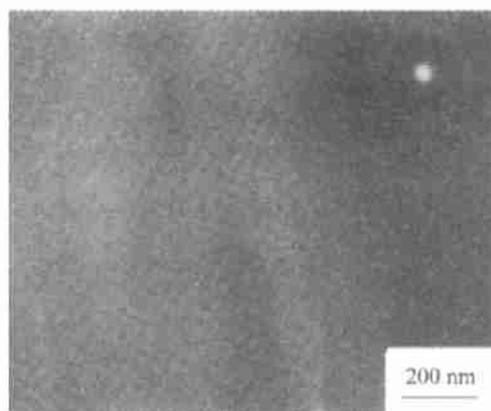


图5 直径3mm $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ 块体非晶合金的TEM形貌及其衍射花样

Fig. 5 TEM image and electron diffraction pattern $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ bulky amorphous alloy with a diameter of 3 mm rod

为了考察大块非晶合金的均匀性, 我们对棒状块体非晶合金的横截面从边缘到中心沿径向进行了系统的硬度测试, 直径为3 mm棒状的 $Zr_{22.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_3$ 块体非晶的宏观硬度(Hv)从边缘到中心沿某一径向依次为545, 547, 552, 564, 581(测试的点与点之间的距离为0.3 mm),

平均硬度为 558, 可见中心区域的硬度值最大, 而越靠近边缘的区域硬度值越小. 这说明边缘区域的非晶化程度比中心区域的非晶化程度好, 这是由于棒状合金的边缘直接与铜模接触冷却速率快的缘故.

图 6 为直径 3 mm 的 $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶合金的压缩应力-应变曲线. 由图 6 可以看到, 其压缩断裂强度为 1730 MPa, 弹性约为 1.7%, 塑性约为 0.5%, 弹性模量约为 82 GPa.

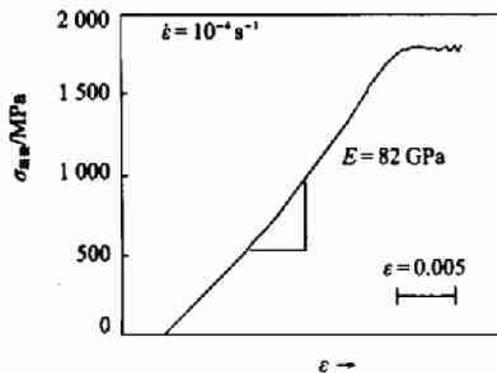


图 6 直径 3 mm 的 $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶合金的压缩应力-应变曲线

Fig. 6 Compressive stress-strain curve of $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ bulky amorphous alloy with a diameter of 3 mm rod

图 7 为直径 3 mm 的 $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶合金断口形貌, 在断口上可以观察到大量的纹络状花样, 在变形带中有融化的液滴残迹存在. 这说明在压缩变形的过程中, 变形带内发生了局域的绝热升温过程, 至少某些局域地方的温度达到或接近合金的熔点.

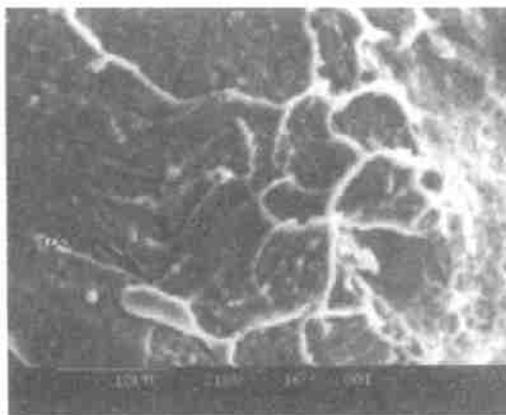


图 7 直径 3 mm 棒状的 $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶合金压缩断口形貌

Fig. 7 Compressive fracture surface of $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ bulky amorphous alloy with a diameter of 3 mm rod

3 讨论

3.1 $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金具有较大玻璃形成能力的原因

Zr-Cu 合金系非晶薄带的过冷区 (ΔT_c) 小于 48 K^[4], 而添加适量 Ni, Al, Ti 后, $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金的 ΔT_c 高达 71 K. 这说明 Ni, Al, Ti 3 种元素的添加能够大大地提高 Zr-Cu 合金系的玻璃形成能力. Xing 等^[11] 的研究表明 Cu 原子在 Zr-Cu 玻璃合金中的扩散系数比在 Zr-Cu-Al 玻璃合金中的扩散系数大, 这说明 Al 元素的添加降低了 Cu 原子的扩散系数. 另一方面, Al 原子, Ni 原子与 Zr 组元之间具有较大的负的混合热, 易形成很强的短程有序结构, 同时, Ni, Al, Ti 3 种元素的添加使各组元间原子半径差异更加明显 (各组元原子半径比率大于 12%, $Zr > Ti > Al > Cu$ 或 Ni, 各组元原子体积比率, Zr/Ti 为 1.29, $Zr/Cu \approx Zr/Ni$ 为 1.95), 这样就会形成更加致密化的堆垛层错结构. 其效果是: 合金组元的多样性 (Zr, Al, Cu, Ni, Ti)、组元间较大的原子半径差异及合金组元间较大的混合负热使其堆垛层错的结构更加致密化, 即增加了其熔化熵 ΔS , 又有利于降低熔化焓 ΔH 和增加固液界面间的界面能^[6,9]. 根据液态结晶的吉布斯自由能公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔS 的增加或 ΔH 的减小, 都使 ΔG 降低. 同时, 固液界面能的增加也有利于 ΔG 降低, 从而抑制了过冷区液体的形核, 增加了合金的玻璃形成能力. 其次, 由于堆垛层错的结构更加致密化, 各组元原子扩散系数降低和缺乏长程扩散的能力, 这也抑制了晶核的进一步长大. 综上所述, Ni, Al 和 Ti 元素的添加造成结晶的 ΔG 和组元原子扩散系数降低, 以及各组元原子本身缺乏长程扩散的能力是 $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金具有较大玻璃形成能力的主要原因.

3.2 $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶合金的力学性能及断口形貌

完全非晶的 $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金具有很高的断裂强度 (1730 MPa), 适当的塑性 (约为 0.5%) 及较低的弹性模量 (约为 82 GPa). 由于其独特的性能使其在工程应用方面具有其他材料所无法比拟的优势. $Zr_{52.3}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶合金的这种独特的力学性能来源于非晶的独特的结构. 大块非晶是一种类似于液体的原子密堆结构, 其变形为非均匀流变的变形方式. 在这种变形情况下, 变形被局限在分离的很薄的变形

带内. 由于切变带内应变非常大, 将导致切变带内发生强烈的软化, 并伴随体积的膨胀和粘度的大幅度下降^[12]. 软化将使变形更加集中于切变带内, 并以 Taylor 不稳定性方式^[13]向前扩展, 从而形成脉络状河流花样的断口形貌. 如图 7 所示.

4 结论

利用射流成型法可以制备出 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 大块非晶. $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金具有很强的玻璃形成能力和较宽的过冷区, 其 $T_g = 377.63^\circ C$, $T_x = 448.9^\circ C$, 过冷区 $\Delta T_x = T_x - T_g = 71.27 K$. 其极大的玻璃形成能力应归功于合金组分的多样性、组元间大的原子半径比率及组元间大的负的混合热. $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶具有很好的力学性能, 压缩断裂强度为 1 730 MPa, 塑性约为 0.5%, 弹性模量约为 82 GPa.

参考文献

- 1 Inoue A, Masumoto T. Mg-based Amorphous Alloys. *Mater Sci Eng*, 1993, A173:1
- 2 Kato A, Horikiri H, Inoue A, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Bulk $Mg_{70}Ca_{10}Al_{20}$ Alloy Produced by Extrusion of Atomized Amorphous Powders. *Mater Sci Eng*, 1994, A179:707
- 3 Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region. *Mater Trans JIM*, 1989, 30: 965
- 4 Inoue A, Kawase D, Tsai A P, et al. Stability and Trans-

formation Crystalline Phases of Amorphous Zr-Al-Cu Alloys with Significant Supercooled Liquid Region. *Mater Sci Eng*, 1994, A178: 255

- 5 Zhang T, Inoue A. Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled liquid Region before Crystallization. *Mater Trans JIM*, 1996, 37: 636
- 6 Inoue A. High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates. *Mater Trans JIM*, 1995, 36:866
- 7 Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, et al. Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Alloy. *Mater Trans*, 1993, 12:1234
- 8 Zhang T, Inoue A. Mechanical Properties of Zr-Ti-Al-Ni-Cu Bulk Amorphous Sheets Prepared by Squeeze Casting. *Mater Trans JIM*, 1998, 37:1230
- 9 Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Preparation of Bulky Amorphous Zr-Al-Co-Ni-Cu Alloys by Copper Mold Casting and Their Thermal and Mechanical Properties. *Mater Trans JIM*, 1995, 3:391
- 10 Xing L Q, Görlner G P, Herlach D M. Casting Bulky $Zr_{57}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_8$ Amorphous Alloy with Tendency of Phase Separation. *Mater Sci Eng*, 1997, A226:429
- 11 Xing L. Q, Ochin P. Investigation of the Effects of Al and Ti on the Glass Formation Ability of Zr-Cu-Al and Zr-Ti-Al-Cu-Ni Alloys through their Solidification Characteristics. *Acta Mater*, 1997, 45:3765
- 12 Liu C T, Heatherly L, Easton D S, et al. Test Environments and Mechanical Properties of Zr-base Bulk Amorphous Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29:1811
- 13 卢博斯基 F E 主编. 非晶态金属合金. 柯成等译. 北京: 冶金工业出版社, 1982

Study of $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ Bulk Amorphous Alloys

BIAN Zan, HE Guo, CHENG Guoliang

State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, UST Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ bulk amorphous alloy was prepared by a water-cooled copper mold. The alloy system has an excellent glass formation ability (GFA) and a wide supercooled liquid region. The glass transition temperature (T_g), the crystallization temperature (T_x), the fracture stress, the plastic, Vickers hardness and elastic modulus for the bulk amorphous alloys with a diameter of 3 mm are $377.63^\circ C$, $448.9^\circ C$, 1 730 MPa, 0.5%, 558 and 82 GPa, respectively. The bulk amorphous alloys have good mechanical properties. The excellent glass formation ability of $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ alloys is presumably due to a combination of significantly different atomic size ratios above about 12%, multicomponent alloy system consisting of more than three elements and optimum negative heats of mixing among the constituent elements.

KEY WORDS bulk amorphous alloys; glass formation ability; liquid supercooling region; mechanical properties.