

文章编号: 1004 - 0609(2005)01 - 0033 - 05

Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 大块非晶合金的超塑性挤压成形性能^①

张志豪, 周 成, 谢建新

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 通过示差扫描量热分析确定了 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 大块非晶合金的过冷温度区域范围, 采用应变速率突变压缩实验分析了合金在 450 °C 时的力学性能, 研究了合金在不同挤压速度、不同真空度等工艺条件下的挤压成形性能。结果表明: Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 大块非晶合金的玻璃化转变开始温度 T_g 为 422.4 °C, 晶化开始温度 T_x 为 482.4 °C; 在 450 °C、应变速率小于 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的条件下, 合金的流动应力小于 40 MPa; 在挤压速度为 0.002~0.004 mm/s 范围内挤压时, 合金的最大挤压载荷变化较小; 在挤压温度为 450 °C 时, 合金的最大挤压力随着真空度 ($2 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) 的提高而增加; 大块非晶合金在超塑性成形时呈现出比一般金属材料更大的摩擦阻力。

关键词: 大块非晶合金; 挤压; 摩擦; 真空度

中图分类号: TG 304

文献标识码: A

Superplastic extrusion behaviors of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass

ZHANG Zhi-hao, ZHOU Cheng, XIE Jian-xin

(School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Super-cooled liquid region was determined through differential scanning calorimetric, and mechanical properties were analysed by strain rate increase test for Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ at 450 °C. The superplastic extrusion experiments were carried out under different extrusion velocities and vacuum degrees. The results show that the glass transition temperature T_g of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ is 422.4 °C, and the crystallization temperature T_x is 482.4 °C. At the temperature of 450 °C and strain rate less than $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, the flow stress of the alloy is less than 40 MPa. When extrusion velocities varying from 0.002 mm/s to 0.004 mm/s, the differences of maximal extrusion loads are not obvious. At 450 °C, the maximal extrusion load increases with the rising vacuum degrees ($2 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$). In superplastic forming, bulk metallic glass has larger surface friction resistance than ordinary metal alloys.

Key words: bulk metallic glass; extrusion; friction; vacuum degree

20 世纪 90 年代以来, 大块非晶合金的制备取得了许多突破性的进展^[1~6], 不但发展了如 Fe、Co、Zr、Ni、Mg、Pd、Ti、Cu、Nd、La 等多系列的大块非晶合金材料, 而且所制备的非晶合金尺寸和所需要的临界冷却速度也更具有实际意义。目前, 大块非晶合金已经在体育用品、手机配件及医疗器械方

面获得了一定程度的应用^[7], 但其成形方法基本上局限于熔体快速凝固法, 该法对成形设备及工艺控制要求高, 成形件的种类也受到了限制。另一方面, 由于大块非晶合金的结构以及高强度和高硬度的特点, 在室温下无论是采用机加工还是塑性加工, 其成形加工都十分困难。利用大块非晶合金在过冷

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA305600); 北京市科技计划重大项目(H020420030320); 国家杰出青年科学基金资助项目(50125415)

收稿日期: 2004 - 06 - 09; 修订日期: 2004 - 10 - 08

作者简介: 张志豪(1970 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 谢建新, 教授; 电话: 010-62332254, 010-62333999; E-mail: jxxie@mater.ustb.edu.cn

温度区域内的粘性流动行为, 开发超塑性精密成形技术, 是解决这一问题的有效方法之一^[8]。同时, 采用超塑性成形加工也可以制备熔体快速凝固法不能直接成形的零部件, 有利于扩大非晶合金的应用范围。Inoue 等^[9]和 Kawamura 等^[10]进行过这方面的研究工作, 但主要还是通过挤压来研究非晶合金的塑性加工性能和变形行为, 对于挤压工艺未进行深入讨论。

本文作者曾对 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 大块非晶合金的超塑性模锻成形进行了实验研究^[11, 12], 但在对其进行挤压成形实验时发现, 在挤压过程中挤压力不断增大, 最大挤压力可达到 600 MPa 以上, 难以实现稳定的超塑性挤压成形。为此, 在本文中选择了流动应力相对较小的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 合金为研究对象, 通过示差扫描量热分析确定了 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金的过冷温度区域, 采用应变速率突变压缩实验分析了合金在 450 °C 时的力学性能。在此基础上, 对合金在不同挤压速度、不同真空度等工艺条件下的挤压性能进行了研究。

1 实验

1.1 合金的过冷温度区域范围及力学性能

采用 NETZSCH DSC204 示差扫描量热分析仪测得的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 非晶合金连续升温的 DSC 曲线表明, 合金的玻璃化开始温度 T_g 为 422.4 °C, 晶化开始温度 T_x 为 482.4 °C, 与文献[13]的结果类似。

连续升温的 DSC 曲线表明, $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金具有较宽的过冷温度区域 ($\Delta T_x = 60$ °C) 和较低的玻璃化转变温度 (约 422 °C), 这对进行超塑性成形时选择合适的成形模具材料和获得足够的可成形时间 (定义为在过冷温度区域内成形而不发生析晶的时间) 是有利的。若玻璃化温度较高, 则必须选择耐热性能更好的模具材料, 同时对成形设备 (如真空炉等) 提出更高的要求; 而过冷温度区域太小, 则会使成形工艺控制的难度增加。

图 1 所示为采用应变速率突变法获得的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金在 450 °C 下的压缩应力—应变曲线。压缩实验在 GLEEBLE1500 热模拟机上进行, 所用试样尺寸为 5 mm × 10 mm 非晶合金棒。实验前对试样的两端面进行抛光处理, 以减小压缩实验中试样端面摩擦的不利影响。从图中可以看出, $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金在低于 $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ 的应变速率条件下, 其流动应力小于

40 MPa, 远小于 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金的流动应力 (当应变速率为 $5.0 \times 10^{-4} s^{-1}$, 温度为 390 °C 时, 其最大流动应力约为 70 MPa)^[11]。

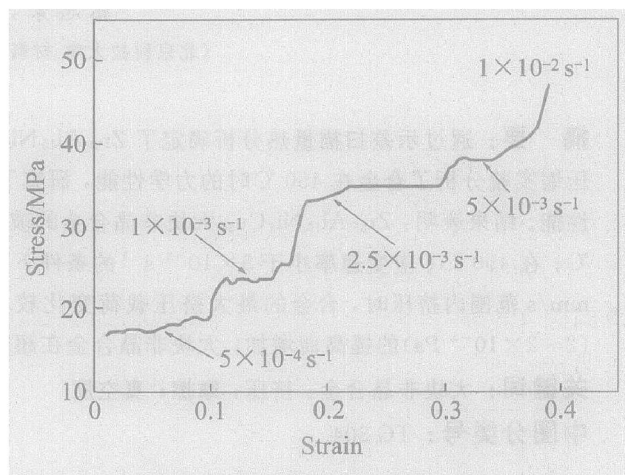


图 1 450 °C 下应变速率突变法测定的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金的应力—应变速率曲线

Fig. 1 Stress— strain curve of $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ with strain rate increase test at 450 °C

1.2 超塑性挤压成形实验

图 2 所示为挤压装置示意图。挤压杆与材料试验机 (MTS) 相连。若挤压速度较大, 则所需的挤压成形力也较大; 而挤压速度太小, 则所需的成形时间延长, 易使非晶合金出现结构弛豫或晶化而增加塑性变形抗力^[14]。本实验选择挤压速度范围为 0.002~ 0.004 mm/s, 相当于应变速率为 $0.0027 \sim 0.0054 s^{-1}$, 挤压筒直径为 4 mm, 挤压模为平模结构, 模孔直径为 1.6 mm, 定径带长度为 1 mm, 挤

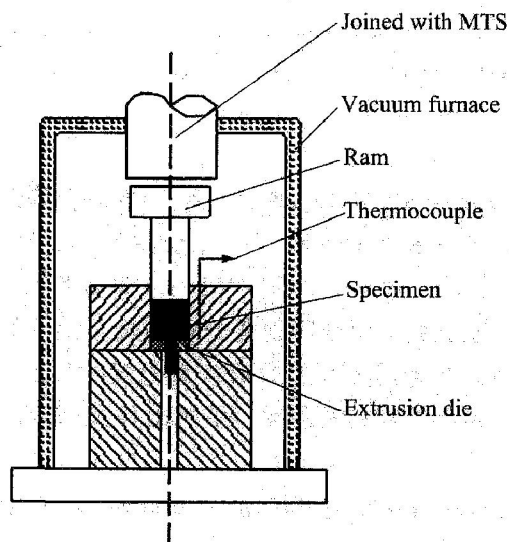


图 2 挤压装置示意图

Fig. 2 Schematic illustration of extrusion equipment

压比为 6.25。坯料为铜模铸造获得的 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 大块非晶合金棒料, 直径 3.8 mm, 长度 6.5 mm。采用石墨机油润滑剂。

2 结果与讨论

2.1 挤压棒材

图 3 所示为在挤压比为 6.25、挤压温度为 450 °C、挤压杆速度为 0.004 mm/s 的条件下, 超塑性挤压成形棒材的外形(挤压棒直径 1.6 mm)。图中下部所示为坯料外形。挤压成形棒材后的 X 射线衍射谱如图 4 所示, 从图中可以看出, 挤压棒材没有发生明显的晶化。

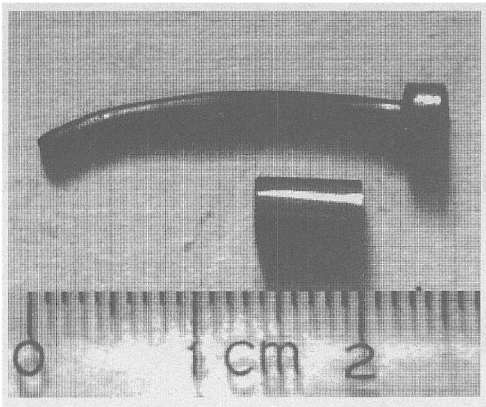


图 3 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 大块非晶合金的挤压棒材 (下部为挤压坯料)

Fig. 3 Extrusion result of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass rod

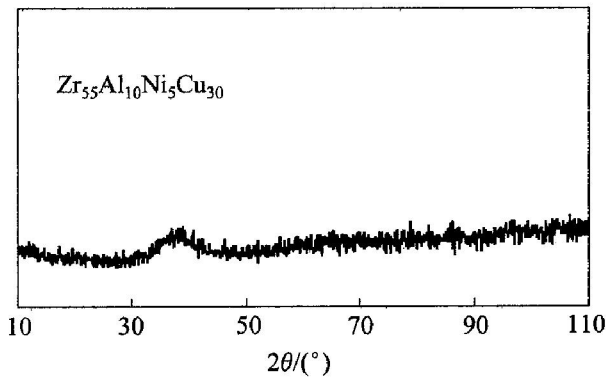


图 4 450 °C 下 Zr 基大块非晶合金棒材挤压后的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD pattern of Zr-based bulk metallic glass after extrusion at 450 °C

2.2 挤压速度的影响

挤压时的平均应变速率($\dot{\epsilon}$)与挤压速度的关系

为^[9]

$$\dot{\epsilon} = (3v_e/D) \ln R \quad (1)$$

式中 v_e 为挤压速度; D 为挤压坯料的初始直径(挤压筒直径); R 为挤压比。

由于过冷温度区域的大块非晶合金在一定的应变速率条件下呈现出应变速率敏感系数趋近于 1 的牛顿流体状态, 所以其流动应力(σ)可表示为

$$\sigma = 3\eta \cdot \dot{\epsilon} \quad (2)$$

式中 η 为粘度。

由式(1)得

$$\sigma = v_e \cdot \frac{9\eta \cdot \ln R}{D} \quad (3)$$

正挤压实心件的单位挤压力计算式为^[15]

$$p_e = 2\sigma \left[\ln \frac{D}{d} + 2\mu \frac{h_1}{d} \right] e^{\frac{2\mu h_0}{D}} \quad (4)$$

式中 μ 为摩擦系数; h_0 为毛坯初始长度; h_1 为定径带长度; d 为挤压模孔直径。根据以上关系可以看出, 挤压载荷和挤压速度成正比。

图 5 所示为 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 大块非晶合金在非真空条件、不同挤压速度下的载荷-位移曲线。由图可以看出, 在不同挤压速度下的最大挤压载荷变化较小, 挤压速度和挤压载荷并没有表现出如式(3)和式(4)所示的正比关系。由于温度和模具尺寸一定, 则式(4)中惟一可以变化的就是摩擦系数。通过计算, 可以得出挤压速度为 0.002、0.003、0.004 mm/s 时的摩擦系数分别为 0.369、0.331 和 0.190, 即随着挤压速度的提高, 表观摩擦系数呈明显下降的趋势。事实上, 由于合金处于粘性流动状态, 随着挤压速度的提高, 粘着摩擦系数下降。

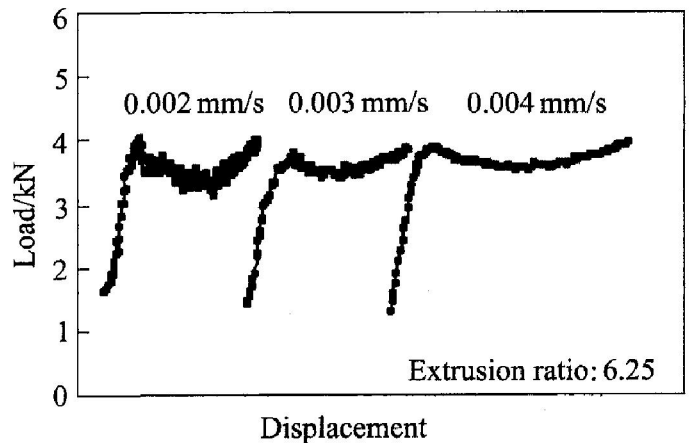


图 5 450 °C 下 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 大块非晶合金在不同挤压速度下的载荷-行程曲线

Fig. 5 Load-displacement curves of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass under different extrusion velocities at 450 °C

同时，速度效应还可使一些实际接触面上出现局部温升，而非晶合金的流动应力对温度十分敏感，局部温升使摩擦应力下降，从而使表观摩擦系数明显下降。

2.3 真空度的影响

图 6 所示为 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金在大气、低真空和高真空条件下挤压载荷一位移曲线，挤压速度为 0.003 mm/s ，挤压温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从图中可以看出，随着真空度的提高，挤压力显著增加。这一现象表明，非晶合金的表面状态对摩擦系数的影响较大。在大气条件下，合金表面易形成较厚的氧化膜，在与工具接触的摩擦面上起到较好的润滑作用；而在真空条件下，摩擦表面生成的氧化膜层变薄，且氧化膜在挤压破裂后难以再生，从而使非晶合金直接与模具表面产生接触，造成强烈的粘着效应，因而摩擦系数增加。

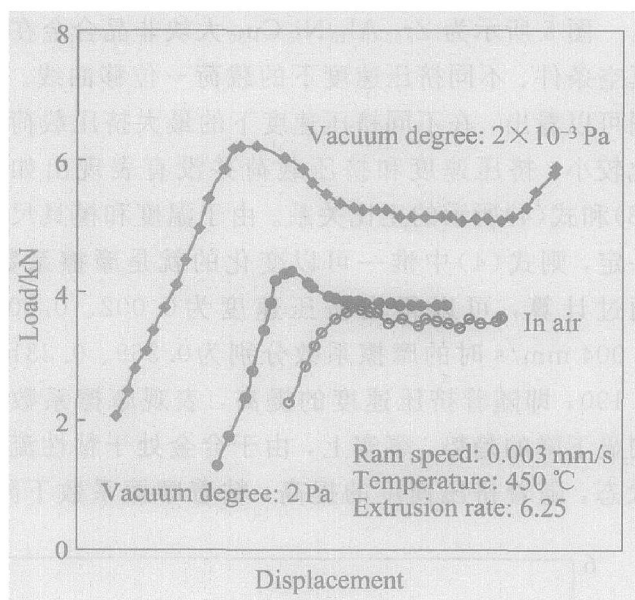


图 6 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金在不同真空度下的挤压载荷一位移曲线

Fig. 6 Load-displacement curves of $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ bulk metallic glass under different vacuum degrees

2.4 挤压过程中流动的不均匀性

将 2 个直径为 3.8 mm 、高度为 2.5 mm 的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 非晶合金坯料叠放于直径为 4 mm 的挤压筒内，在挤压温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、挤压速度为 0.003 mm/s 、挤压比为 6.25 的条件下以平模进行超塑性挤压成形，中途终止挤压实验，取出坯料，以观察金属的流动情况。图 7 所示为挤压筒内剩余坯料的形貌，其中图 7(a) 为上坯料外形，图 7(b) 为下坯料

的纵剖面。由图可以看出，上坯料的前端面为抛物凸面，而下坯料的后端面为抛物凹面。图 7 表明，坯料的流动存在显著的不均匀性，靠近轴心部位金属流动快，而靠近挤压筒壁部位的外层金属流动慢。这一特点与具有晶体结构的金属或合金材料挤压时的情形相同^[16]，造成这种流动不均匀情况的原因是坯料表面存在强烈的摩擦(粘性摩擦)。

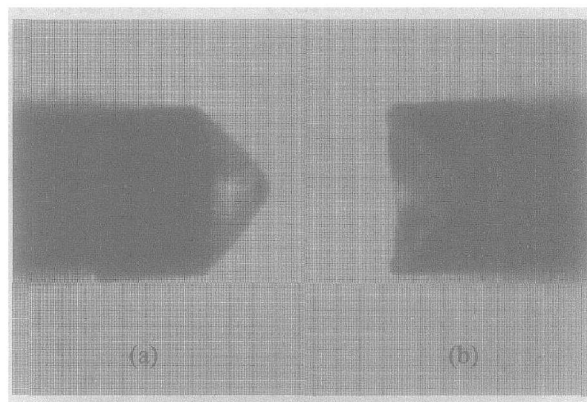


图 7 正挤压时 Zr 基大块非晶合金的流动情况

Fig. 7 Flowing behaviors of Zr-based bulk metallic glass in forward extrusion
(a) —Supper ingot; (b) —Bottom ingot

3 结论

1) $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金的玻璃化开始温度 T_g 为 $422.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，晶化开始温度 T_x 为 $482.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、应变速率小于 $5 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 的条件下，合金的流动应力小于 40 MPa 。

2) 在挤压比为 6.25 、挤压温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、挤压速度为 $0.002\sim 0.004\text{ mm/s}$ 的条件下，实现了非晶合金的超塑性挤压成形，并成功地挤出了健全的细小棒材(直径 1.6 mm)。

3) $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金在挤压速度为 $0.002\sim 0.004\text{ mm/s}$ 范围内挤压时，其最大挤压载荷变化较小，主要是因为随着挤压速度的提高，尽管非晶合金的变形抗力上升，但合金与挤压筒壁之间的粘性摩擦系数显著降低。

4) $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$ 大块非晶合金在挤压温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下，其最大挤压力随着真空度的提高而增加，表明坯料的表面状态(有无氧化)对摩擦系数影响显著。

REFERENCES

[1] Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with

- low critical cooling rates[J]. Mater Trans JIM, 1995, 36(10): 867 - 875.
- [2] Fecht H J. Thermodynamic properties of amorphous solids—glass formation and glass transition[J]. Mater Trans JIM, 1995, 36(7): 777 - 793.
- [3] 何 国, 陈国良. 大块非晶合金射流成形方法的研究[J]. 材料科学与工艺, 1998, 6(3): 105 - 108.
HE Guo, CHEN Guo-liang. Preparation of bulk amorphous alloys by melt injection[J]. Materials Science & Technology, 1998, 6(3): 105 - 108.
- [4] Inoue A, Zhang T. Stabilization of supercooled liquid and bulk glassy alloys in ferrous and non-ferrous systems[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1999, 250 - 252: 552 - 559.
- [5] 彭德林, 孙剑飞, 沈 军, 等. $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金凝固过程热力学[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1083 - 1086.
PENG De-lin, SUN Jian-fei, SHEN Jun, et al. Solidification thermodynamics of bulk amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1083 - 1086.
- [6] 黄劲松, 刘 咏, 陈仕奇, 等. 锆基非晶合金的研究进展与应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1321 - 1332.
HUANG Jin-song, LIU Yong, CHEN Shi-qi, et al. Progress and application of Zr-based amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1321 - 1332.
- [7] Mark T. The case for bulk metallic glass[J]. Materials Today, 2004, 7(3): 36 - 43.
- [8] 谢建新, 周 成, 张志豪. 非晶合金精细零部件的超塑性成形技术[J]. 材料导报, 2003, 17(2): 8 - 11.
XIE Jian-xin, ZHOU Cheng, ZHANG Zhi-hao. Superplastic forming techniques for fine precision amorphous alloys parts[J]. Material Review, 2003, 17(2): 8 - 11.
- [9] Inoue A, Kawamura Y, Shibata T, et al. Viscous flow deformation in supercooled liquid state of bulk amorphous $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy[J]. Materials Transactions JIM, 1996, 39(6): 1337 - 1341.
- [10] Kawamura Y, Shibata T, Inoue A, et al. Workability of the supercooled liquid in the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ bulk metallic glass[J]. Acta Mater, 1998, 46(1): 253 - 263.
- [11] 张志豪, 刘新华, 周 成, 等. Zr 基大块非晶合金的超塑性成形性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1073 - 1077.
ZHANG Zhi-hao, LIU Xin-hua, ZHOU Cheng, et al. Super-plastic forming properties of Zr-based bulk amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1073 - 1077.
- [12] ZHANG Zhi-hao, LIU Xin-hua, ZHOU Cheng, et al. Super-plastic formability and fine precision parts die-forging of Zr-based bulk metallic glass[A]. Wang Z R, Dean T A, Yuan S J. Proceedings of the 1st IC-NFT[C]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004. 689 - 694.
- [13] Heilamier M. Deformation behavior of Zr-based metallic glasses [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117: 374 - 380.
- [14] Nieh T G, Wadsworth J, Liu C T, et al. Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the super cooled liquid region[J]. Acta Mater, 2001, 49(15): 2887 - 2896.
- [15] 吴诗悖. 挤压理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1994.
WU Shi-dun. Extrusion Theory[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1994.
- [16] 谢建新, 刘静安. 金属挤压理论与技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
XIE Jian-xin, LIU Jing-an. Theory and Technology for Metal Extrusion[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.

(编辑 李向群)