

文章编号: 1004 - 0609(2005)08 - 1179 - 05

二元共晶比例法制备铜基大块非晶合金^①

杨英俊^{1, 2}, 孙剑飞¹, 李永泽², 孙继库², 沈 军¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

2. 空军航空大学 机械工程系, 长春 130022)

摘 要: 采用二元深共晶比例法, 设计了系列 Cu-Ti-Zr-Ni 非晶合金成分。采用传统的铜模铸造法, 由成分为 Cu_{52.55}Ti_{30.05}Zr_{11.4}Ni₆ 与 Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni₆ 的两种合金可以制备出临界直径达 5 mm 的完全非晶组织。两合金均具有较高的约化玻璃转变温度(T_g), 分别为 0.603 与 0.598, 其合金成分更加接近体系深共晶点, 因而具有良好的玻璃形成能力。其中 Cu_{52.55}Ti_{30.05}Zr_{11.4}Ni₆ 的玻璃转变温度(694 K)与过冷液相区宽度(52 K)均较高, 表明该合金具有良好的热稳定性。

关键词: 块体非晶; 二元深共晶; 玻璃形成能力; 约化玻璃转变温度

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Fabrication of Cu-based bulk metallic glasses by binary deep eutectic method

YANG Ying-jun^{1, 2}, SUN Jian-fei¹, LI Yong-ze², SUN Ji-ku², SHEN Jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Mechanical Engineering,

Aviation University of Air Force, Changchun 130022, China)

Abstract: A series of bulk amorphous alloys in Cu-Ti-Zr-Ni system was fabricated based on binary deep eutectic. Among them, Cu_{52.55}Ti_{30.05}Zr_{11.4}Ni₆ and Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni₆ can be quenched into single amorphous structure with diameter of 5 mm by conventional copper mold casting method. They both possess the relatively higher reduced glass transition temperatures(T_g) of 0.603 and 0.598, respectively, indicating that the alloy compositions are close to deep eutectics and accounting for good glass forming ability. Especially, Cu_{52.55}Ti_{30.05}Zr_{11.4}Ni₆ exhibits relatively higher glass transition temperature ($T_g = 694$ K) and wider supercooled liquid region ($\Delta T_x = 52$ K), implying a good thermal stability.

Key words: bulk metallic glasses; binary deep eutectic; glass forming ability; reduced glass transition temperature

由于非晶合金具有高强韧性、优异的耐腐蚀及磁性性能, 作为未来的工程结构与功能材料, 已引起人们的广泛关注^[1, 2]。自 Inoue 等^[3-5]成功制备了高强度的 Cu-(Zr, Hf)-Ti 与 Cu-(Zr, Hf)-Al 非晶, 其临界直径达到 3~4 mm, 人们开始寻求具有更好机械性能与玻璃形成能力的铜基大块非

晶^[6, 7]。尽管 Inoue 等^[8]提出了非晶合金成分设计的经验三原则, 但由于非晶体系一般含有多个组元且含量各不相同, 难以进行定量的合金化设计, 致使繁琐的实验工作, 甚至失误都难以避免。

以往的研究表明^[9], 那些靠近深共晶点且远离高熔点金属间化合物的合金成分, 通过快淬处理,

① 基金项目: 哈尔滨工业大学学科建设资助项目

收稿日期: 2005-01-15; 修订日期: 2005-04-26

作者简介: 杨英俊(1974-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 杨英俊; 电话: 0451-86418317; E-mail: yyjmajor@163.com

结晶过程将被抑制,有利于获得大块非晶。本文作者发现,一些具有良好玻璃形成能力的非晶合金成分,可以采用组元间二元共晶点的成分乘以适当的比例系数加以合成。例如:

$$La_{55}Al_{25}Ni_{20} \approx 1/3La_{24}Al_{76} + 2/3La_{69}Ni_{31}$$

$$Pd_{40}Ni_{40}P_{20} \approx 1/2Pd_{81}P_{19} + 1/2Ni_{81}P_{19}$$

$$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10} \approx 9/20Mg_{91}Y_9 + 3/20Cu_{58}Y_{42} + 8/20Mg_{58}Cu_{42}$$

这些事例表明,部分非晶合金可以通过选择恰当的二元共晶点及比例系数合成。这些共晶点具有两个特征,要么具有最低的共晶温度,要么共晶产物全是化合物。Xu等^[10]提到特别是在多元非晶体系中,由于晶化过程需要各类原子的瞬间重排,含有多种元素的各晶体相互竞争,极大抑制了晶化的动力学过程,有力促进非晶的形成。部分多元非晶合金的熔化曲线显示,所谓的深共晶可能是由一些低元的、共晶温度接近、如二元共晶或三元共晶组成^[11]。本文作者尝试以适当的比例混合二元深共晶点的成分,设计非晶合金,期望其充分接近多元深共晶点,并且通过共晶各相的相互竞争抑制晶化过程。

1 实验

采用磁控钨极电弧炉,将高纯度(>99.9%,质量分数)的Cu、Ti、Zr、Ni在高纯氩气保护下,按照配制成分熔制成母合金。每个母合金锭反复熔炼3次以保证合金成分均匀。然后将母合金再次熔化,吸铸到铜模型腔,分别制成直径3 mm和5 mm、长度40 mm的棒状试样。合金的名义成分(x)可计算为

$$x = a \times x(Cu_{73}Ti_{27}) + b \times x(Cu_{62}Zr_{38}) + c \times x(Ti_{76}Ni_{24}) + d \times x(Zr_{76}Ni_{24}) \quad (1)$$

式中 a, b, c, d 为比例系数,且 a + b + c + d = 1。

表1列出了实验合金的成分及其简称。分别在试样的3个不同部位沿径向截取厚度为1 mm的圆片,利用有机胶将3个圆片粘结成一个平面,然后采用X射线衍射仪确定粘结样品是否为非晶组织。热分析实验在Perkin-Elmer的DSC7与DTA7上进行,升温速率分别为0.67 K/s与0.33 K/s。

2 结果与分析

2.1 X射线衍射与热分析

图1所示为直径3 mm试样中具有代表性的

表1 实验合金的成分及其简称

Table 1 Alloy compositions calculated by formula(1) and abbreviation of each alloy

Alloy	Abbre.	a	b	c	d
Cu _{45.25} Ti _{34.95} Zr _{11.4} Ni _{8.4}	CuT1	9/20	4/20	6/20	1/20
Cu _{45.8} Ti _{36.3} Zr _{9.5} Ni _{8.4}	CuT2	10/20	3/20	6/20	1/20
Cu _{46.35} Ti _{37.65} Zr _{7.6} Ni _{8.4}	CuT3	11/20	2/20	6/20	1/20
Cu _{48.9} Ti _{32.5} Zr _{11.4} Ni _{7.2}	CuT4	10/20	4/20	5/20	1/20
Cu _{49.45} Ti _{33.85} Zr _{9.5} Ni _{7.2}	CuT5	11/20	3/20	5/20	1/20
Cu ₅₀ Ti _{35.2} Zr _{7.6} Ni _{7.2}	CuT6	12/20	2/20	5/20	1/20
Cu _{52.55} Ti _{30.05} Zr _{11.4} Ni ₆	CuT7	11/20	4/20	4/20	1/20
Cu _{53.1} Ti _{31.4} Zr _{9.5} Ni ₆	CuT8	12/20	3/20	4/20	1/20
Cu _{53.65} Ti _{32.75} Zr _{7.6} Ni ₆	CuT9	13/20	2/20	4/20	1/20

Composition of each alloy is mole fraction in percent.

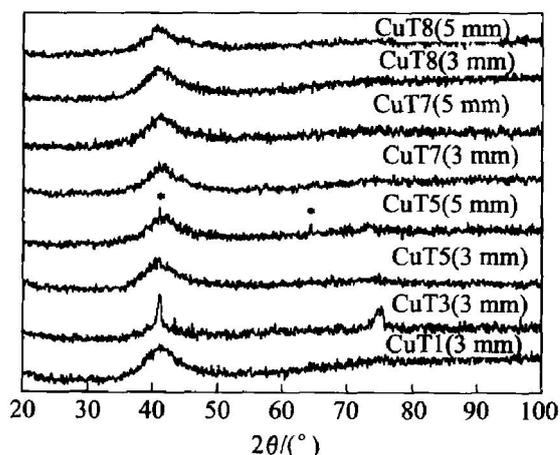


图1 部分代表性的铜基非晶合金的X射线衍射谱
Fig. 1 Representative XRD patterns of cast rods with diameters of 3 mm and 5 mm

CuT1、CuT3、CuT5、CuT7与CuT8,以及直径5 mm的CuT5、CuT7、CuT8合金的X射线衍射谱。所有试样中(CuT2、CuT4、CuT6、CuT9的衍射图谱没有示出),除了CuT3,所有的曲线只有一个宽大的漫散射峰,没有可以辨认的晶态衍射峰,说明四元的Cu-Ti-Zr-Ni合金具有很强的玻璃形成能力,存在一个比较宽广的玻璃态成分区。特别是CuT7、CuT8两个合金的玻璃形成能力最好,可以制成临界直径5 mm的全非晶试样。直径3 mm的CuT3试样的X射线衍射谱显示,其曲线存在非常明显的晶态衍射峰叠加于宽大的漫散射峰上,表明CuT3为非晶相与部分晶态相的复合组织。直径5 mm的CuT5试样的X射线衍射谱显示,在2θ ≈ 41°和2θ ≈ 64°处(图1),存在可以辨认的晶态衍射峰,表明非晶基体中析出少量晶态相。由于X射线

衍射提供的信息不够充分, 目前难于对晶态相进行确切标定。

图 2 所示为 3 mm 非晶试样的 DSC 热分析曲线。图中曲线显示出较为明显的玻璃化转变, 然后经历过冷液相区, 最后是晶化过程典型的放热反应, 分别有两到三个放热峰。由于 DSC 的最高工作温度限定在 600 °C, 所以有些晶化峰可能由于晶化温度接近或超过 600 °C 而未能完全显现出来。玻璃转变以及第一个晶化峰的开始温度分别记为 T_g 和 T_{x1} , 采用切线法求得; 而过冷液相区宽度 ΔT_x , 则被定义为 T_{x1} 与 T_g 之差, 即 $\Delta T_x = T_{x1} - T_g$ 。图 3 所示为直径 5 mm 的 CuT5、CuT7 与 CuT8 的 DSC 曲线。通过比较可以证实, CuT7 与 CuT8 的 3 mm 与 5 mm 试样的 T_g 和 T_x 几乎完全一致。然而对于 CuT5, 5 mm 试样的第二个放热峰开始分裂成两个, 而且放热焓也从 3 mm 试样的 102 J/g 降低至 5

mm 试样的 82 J/g, 表明 CuT5 不是完全非晶, 而含有部分晶体相, 这与 X 射线衍射的实验结果相吻合。

表 2 列出了本次实验中非晶合金的一些代表性热力学数据。由于约化玻璃转变温度 $T_{rg}(T_g/T_1)$ 是评价玻璃形成能力的一个重要参数, 所以本文采用 T_{rg} 来评价 Cu-Ti-Zr-Ni 合金的玻璃形成能力。图 4 所示是各非晶合金的 DTA 曲线, T_1 是指熔化过程完全结束时的温度, 同样由切线法求得。可以看出, 合金的玻璃形成能力与 T_{rg} 在本实验中有良好的一致性, CuT7 与 CuT8 的 T_{rg} 分别为 0.603 与 0.598, 制得非晶的临界尺寸达到 5 mm。尽管 CuT5 的 5 mm 试样中出现少量的晶态相, 仍可认为其具有较好的玻璃形成能力。

表 2 3 mm 铜基非晶合金的热力学数据

Table 2 Characteristic thermal data of cast amorphous rods with diameter of 3 mm

Alloy	T_g /K	T_x /K	ΔT_x /K	T_1 /K	T_g/T_1
CuT1	686	736	50	1163	0.590
CuT2	685	731	46	1185	0.578
CuT4	688	736	48	1203	0.572
CuT5	686	739	53	1153	0.595
CuT6	687	736	49	1165	0.590
CuT7	694	746	52	1150	0.603
CuT8	693	738	45	1159	0.598
CuT9	693	735	42	1171	0.592

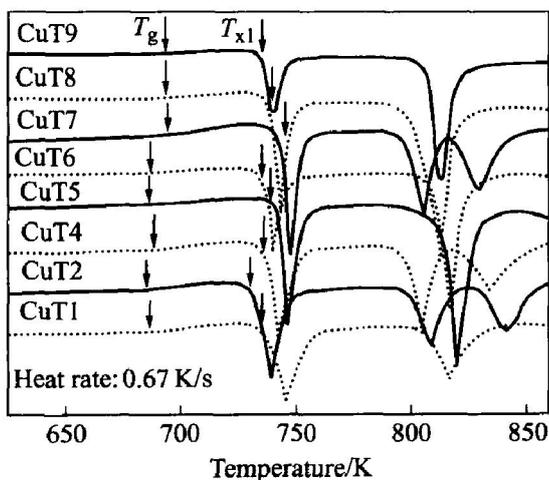


图 2 3 mm 铜基非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of cast amorphous rods with diameter of 3 mm

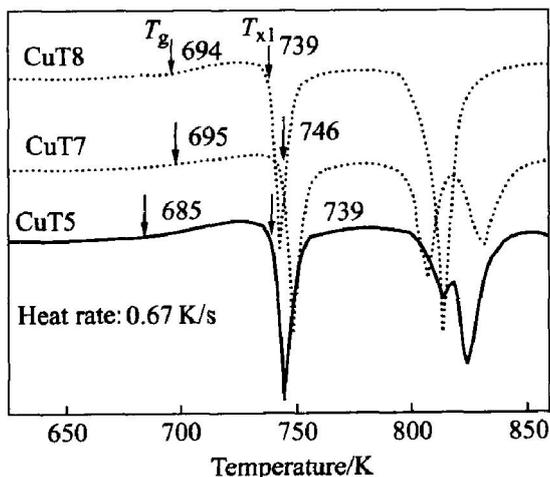


图 3 5 mm 铜基非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of CuT5, CuT7 and CuT8 with diameter of 5 mm

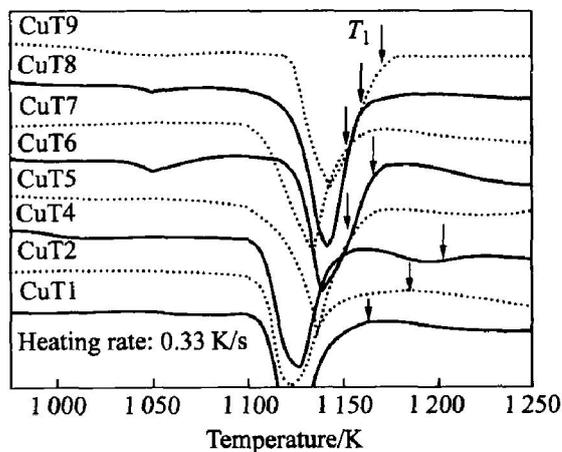


图 4 3 mm 铜基非晶合金的 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curves of cast amorphous rods with diameter of 3 mm

2.2 玻璃形成能力分析

实验中采用组元间二元深共晶点的成分乘以恰当的比例系数设计非晶合金成分, 如式(1)所示。采用这种方法是借助系数调整, 期望合成的合金成

充分地靠近深共晶点。当熔体急冷时，由于各共晶析出相的组成原子需要进行大范围的长程扩散，各晶态相竞相析出的势头被抑制，有利于获得大块非晶。

实验中选择四元 Cu-Ti-Zr-Ni 合金系来验证上述想法，这是由于 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 合金系具有良好的玻璃形成能力，临界厚度可达 4 mm^[12, 13]；而且二元 Cu-Ti、Cu-Zr、Ti-Ni、Zr-Ni 均具有深共晶点，都能制取非晶甚至是块体非晶^[14]。表 3 列出了 Cu-Ti-Zr-Ni 系中二元深共晶点的成分、共晶温度及共晶产物。可以看出 Cu₇₃Ti₂₇ 与 Cu₆₂Zr₃₈ 之间，以及 Ti₇₆Ni₂₄ 与 Zr₇₆Ni₂₄ 之间的共晶温度非常接近，有助于降低固液两相区的宽度，提高非晶形成能力。

表 3 二元深共晶点的成分、共晶温度及产物

Table 3 Composition, temperature and products of selected binary deep eutectic point between constituent elements in Cu-Ti-Zr-Ni system

Alloy	Temperature/ K	Product
Cu ₇₃ Ti ₂₇	1 148	Ti ₂ Cu ₃ + βTiCu ₄
Cu ₆₂ Zr ₃₈	1 159	δ+ ε
Ti ₇₆ Ni ₂₄	1 215	βTi+ Ti ₂ Ni
Zr ₇₆ Ni ₂₄	1 233	βZr+ Zr ₂ Ni

Composition of each alloy is mole fraction in percent.

如果没有 Cu-Ti-Zr-Ni 的相关资料，系数的选取也将具有很大难度。Lin 等^[12]提到，三元 Ti-Ni-Zr 体系中，在 21%~30% (摩尔分数) Zr 的成分范围内出现稳定的 Laves 相。由于 Laves 相对成分变化相对不敏感，所以三元 Ti-Cu-Zr 以及四元的 Ti-Cu-Zr-Ni 在相近的 Zr 成分区内也有可能出现 Laves 相。热力学模拟计算^[15]显示，三元 Cu-Ti-Zr 系中，适当增加 Cu 的含量，液相线的温度降低；而趋近 Zr 端时，液相线温度升高。文献[16]指出，四元 Cu-Ti-Zr-Ni 系中，Ni 的加入导致初始相 (Cu, Ni)₁₀(Zr, Ti)₇ 易于析出，降低玻璃形成能力，且导致合金极度脆性。所以系数的选择遵循如下原则：1) 避开 Laves 相形成区，Zr 的含量控制在 10% (摩尔分数) 左右；2) 逐渐增加 Cu 的含量，以求降低液相线温度；3) 逐渐降低 Ni 的含量，以求抑制初始析出相。实验中发现，合金的玻璃形成能力对成分变化非常敏感。略微降低 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 中 Ni 的含量，玻璃形成能力提高。但是当 x(Zr) > 13% 或 x(Ti) > 37% 时，玻璃形成能力迅速下降。

从表 2 可以看出，T_g 随合金成分的变化不如 T₁ 显著，CuT7 与 CuT8 具有的高 T_{rg} 及低的液相线温度，意味着合金成分更加靠近四元深共晶点。

液相线温度的降低，表明相对于晶态结构而言，液相变得更加稳定。这种熔体急冷时，从热力学上讲，通过近程调整原子间的化学畸变，获得密堆积结构，要比析出晶态相更具有自由能优势^[9]。原子间的化学畸变主要来源于原子尺寸及化合价差异等。特别是 CuT7，具有最低的液相线温度，约为 1 150 K，而且固液两相区的宽度也较低，约为 42 K，这都极大提高了非晶形成能力。另外，CuT7 具有较高的 ΔT_x，约为 52 K，表明该合金的热稳定性较好。但是，表 2 中所列数据显示玻璃形成能力与 ΔT_x 的相关性较差，说明玻璃形成能力与热稳定性是非晶两个相对独立的性能。

3 结论

采用简便易行的方法在 Cu-Ti-Zr-Ni 系中设计大块非晶合金成分，并且获得了具有良好玻璃形成能力的 Cu_{52.55}Ti_{30.05}Zr_{11.4}Ni₆ (CuT7) 与 Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni₆ (CuT8) 两个合金，采用铜模吸铸法其临界直径可达 5 mm。采用这种方法设计的新合金，更加逼近该体系中的四元共晶点，因而有效提高了合金的玻璃形成能力。

REFERENCES

- [1] Telford M. The case for bulk metallic glass [J]. Materials Today, 2004(3): 36 - 43.
- [2] Nishiyama N, Amiya K, Inoue A. Bulk metallic glasses for industrial products [J]. Mater Trans JIM, 2004, 45(4): 1245 - 1250.
- [3] Inoue A, Zhang W, Zhang T, et al. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems [J]. Acta Mater, 2001, 49: 2645 - 2652.
- [4] Inoue A, Zhang W. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys [J]. Mater Trans JIM, 2002, 43(11): 2921 - 2925.
- [5] Zhang W, Inoue A. Thermal stability and mechanical properties of Cu-based bulk glassy alloys in Cu₅₀(Zr_{1-x}Hf_x)₄₅Al₅ system [J]. Mater Trans JIM, 2003, 44(10): 2220 - 2223.
- [6] Zhang Q S, Zhang H F, Deng Y F, et al. Bulk metallic glass formation of Cu-Zr-Ti-Sn alloys [J]. Scripta Mater, 2003, 49: 273 - 278.
- [7] Men H, Kim W T, Kim D H. Effect of titanium on glass-forming ability of Cu-Zr-Al alloys [J]. Mater Trans JIM, 2003, 44(8): 1647 - 1650.

- [8] Inoue A, Takeuchi A. Recent progress in bulk glassy alloys[J]. Mater Trans JIM, 2002, 43(8): 1892 - 1906.
- [9] Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology[J]. MRS Bulletin, 1999, 10: 42 - 56.
- [10] Xu D H, Duan G, Johnson W L. Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper[J]. Phys Rev Lett, 2004, 92(24): 245504.
- [11] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, et al. Structure amorphous steels[J]. Phys Rev Lett, 2004, 92(24): 245503.
- [12] Lin X H, Johnson W L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses[J]. J Appl Phys, 1995, 78(11): 6514 - 6519.
- [13] 孔见, 陈光, 王志华, 等. $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ 块体非晶合金的热稳定性和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1585 - 1589.
- KONG Jian, CHEN Guang, WANG Zhihua, et al. Thermal stability and mechanical properties of $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ bulk amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(9): 1585 - 1589.
- [14] Xu D H, Lohwongwatana B, Duan G, et al. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series- $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 34, 36, 38.2, 40\%$) and mechanical properties of bulk $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ glass[J]. Acta Mater, 2004, 52: 2621 - 2624.
- [15] Arroyave R, Eager T W, Kaufman L. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 351: 158 - 170.
- [16] Louzguine D V, Kato H, Inoue A. High-strength Cu-based crystal-glassy composite with enhanced ductility[J]. App Phys Lett, 2004, 84(7): 1088 - 1089.

(编辑 龙怀中)