

文章编号: 1004-0609(2004)02-0168-05

Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ 块体非晶合金的玻璃形成能力^①

邢大伟, 沈 军, 孙剑飞, 柳 宇, 王 刚, 陈德民

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用低纯度的原料, 通过电弧熔炼铜模铸造法制备了直径达 10 mm 的 Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ 非晶合金圆棒。该合金玻璃转变温度 $t_g = 385.8$ °C, 晶化温度 $t_x = 464.2$ °C, 过冷液相区温差 $\Delta t_x = 78.4$ °C, 约化玻璃温度 $t_{rg}(t_g/t_{mL}) = 0.62$ 。以基于 DTA 的合金凝固点偏移的方法确定该合金的临界冷却速度 $R_c = 7.1$ °C/s, 低于商业合金 Vit. 105 合金的临界冷速(约为 10 °C/s)。楔形试样对比结果显示: Zr_{56.6} 合金试样中的非晶组织区域明显大于 Vit. 105 合金的, 预示前者具有较好的实际玻璃形成能力。以上结果表明, Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ 合金是 Zr-Al-Ni-Cu-Ti 系中玻璃形成能力最强的合金之一。

关键词: 块体非晶合金; 玻璃形成能力; 临界冷却速度; 约化玻璃温度

中图分类号: TG 111

文献标识码: A

Glass forming ability of bulk Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ metallic glass

XING Da-wei, SHEN Jun, SUN Jian-fei, LIU Yu, WANG Gang, CHEN De-min

(School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Bulk Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ amorphous rod of 10 mm in diameter was made by arc melt and copper mold cast method using lower purity materials. The glass transition temperature t_g , crystallization temperature t_x , and supercooled liquid region for this alloy are 385.8 °C, 464.2 °C and 78.4 °C, respectively. The reduced glass transition temperature $t_{rg} = 0.62$. The critical cooling rate determined by DTA method is 7.1 °C/s, lower than that of well known Vit. 105 alloy. And the amorphous region in wedge-shaped samples of Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ alloy is larger than that of Vit. 105 formed under the same melting and casting conditions, suggesting that the former has better relative glass forming ability than the later. It is concluded that this new alloy is one of the best glass formers in quinary Zr-Ti-Ni-Cu-Al alloys.

Key words: bulk metallic glass; glass forming ability; critical cooling rate; reduced glass temperature

寻找具有极大玻璃形成能力(GFA)的合金一直是块非晶合金材料研究人员的努力方向之一。只有不断提高非晶合金的玻璃形成能力, 才能使其工程化应用成为可能。在 Zr 基大块非晶合金中, Zr-Al-Ni-Cu-Ti 系是研究最为广泛的合金系之一。在该合金系中, 目前公认的玻璃形成能力最强的是 Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ (商业牌号: Vit. 105) 合金^[1], 其临界冷却速度仅为 10 K/s, 被认为是 Zr

基非晶合金中玻璃形成能力仅次于含 Be 系列的合金成分^[2, 3], 同时由于其不含有害元素 Be, 因而具有广泛的应用前景。实践证明, 由于第五组元 Ti 的加入, 使该合金系的玻璃形成能力大大增强, 并明显高于四元的 Zr-Al-Ni-Cu 系^[1, 4~7]。有关 Ti 提高四元 Zr-Al-Ni-Cu 系玻璃形成能力的原因, 目前还不十分清楚, 但是试验发现, 在有 Ti 存在的情况下, 即使使用低纯度合金原料, 也可获得满意尺寸的非晶样品。因此, 寻找 Zr-Al-Ni-Cu-Ti 合金系中

① 基金项目: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室访问学者基金资助

收稿日期: 2003-05-14; 修订日期: 2003-09-01

作者简介: 邢大伟(1968-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 邢大伟, 哈尔滨工业大学 434 信箱; 电话: 0451-6418317, 13804603138; E-mail: xingdw@hope.hit.edu.cn

的新成分, 并探讨第五组元 Ti 对非晶合金形成的作用具有现实意义。

本文作者在研究过程中发现: $\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{13}\text{Al}_{10}$ 合金系中 $\text{Zr}_{56.6}\text{Cu}_{17.3}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ 合金(以下简称 Zr56.6 合金)具有很强的玻璃形成能力。由于非晶合金的各种特征参数及玻璃形成能力对合金成分的微小变化是高度敏感的^[8~10], 因此这是 Zr-Cu-Ni-Al-Ti 系合金中的一个新成分。本文对该合金的玻璃形成能力进行了研究和评价。

1 实验

试验中所用材料 Zr、Ni、Cu、Al 及 Ti 的纯度为 99.5%~99.9%(质量分数), 按照制备非晶合金的要求, 上述材料属于低纯度。试验中将切制成块或屑状的金属按照 $\text{Zr}_{56.6}\text{Cu}_{17.3}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ 成分配制合金, 在高纯 Ar 保护气氛中非自耗电弧熔炼制备母合金。以铜模浇注的方法制备 $d 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的圆柱形试样及顶角为 13° 的楔形试样。分别以示差扫描量热仪(DSC)、透射电子显微镜(TEM)及 X 射线衍射(XRD)等方法检测并确认获得的非晶相。样品的 DSC 分析在 Perkin-Elmer Pyris 7 型示差扫描量热仪上进行, XRD 谱在 D/max IIIA 型全自动衍射仪($\text{CuK}\alpha$)上测试, TEM 试验在 Philip CAM-12 型透射电子显微镜上进行, 合金的熔点用 DTA 方法在 Perkin-Elmer DTA7 型分析仪上测定。为鉴别楔形试样中结晶组织与非晶组织, 采用 5% HF+5% HNO_3 水溶液作为腐蚀剂。

2 结果及讨论

以电弧熔炼铜模浇铸的方法制备出的直径达 10 mm 完全非晶的圆棒试样见图 1。试样表面光亮, 外观没有与晶化有关的表面收缩及皱褶等特征。

图 2 所示为 Zr56.6 非晶合金圆棒试样横截面的 XRD 谱, 谱上除在 $2\theta = 38^\circ$ 附近有一弥散峰, 在整个 $20^\circ \sim 100^\circ$ 的范围内没有尖锐结晶峰出现, 表明圆柱形试样完全由非晶相构成。透射电子显微镜(TEM)分析表明(见图 3), 合金中没有结晶相存在, 完全由均一的非晶相构成。相应的选区电子衍射花样中没有任何明显的多晶环或斑点, 而只有由漫散射形成的晕环。

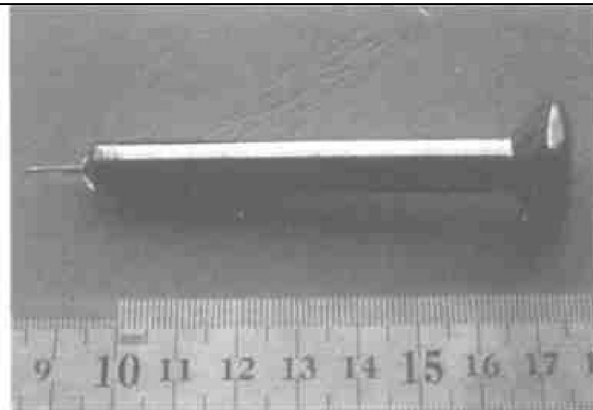


图 1 以电弧熔炼铜模铸造法制备的直径为 10 mm 的 $\text{Zr}_{56.6}\text{Cu}_{17.3}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ 非晶合金

Fig. 1 Outer surface appearance of amorphous $\text{Zr}_{56.6}\text{Cu}_{17.3}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ alloy rod with diameter of 10 mm and length of 70 mm made by arc melt and copper mold cast method

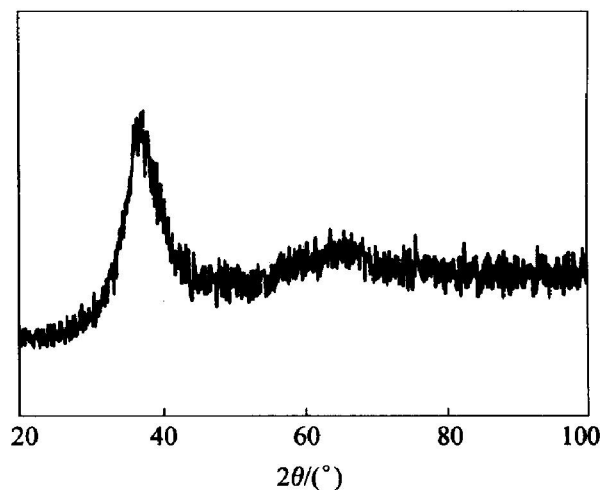


图 2 直径为 10 mm 的 $\text{Zr}_{56.6}\text{Cu}_{17.3}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ 圆棒试样(横截面)的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of bulk amorphous $\text{Zr}_{56.6}\text{Cu}_{17.3}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ alloy rod with diameter of 10 mm

图 4 所示为 Zr56.6 合金的 DSC 分析曲线, 曲线上存在两个靠得很近的晶化峰, 其中 $t_g = 385.8^\circ\text{C}$, $t_x = 464.2^\circ\text{C}$, $\Delta t_x = 78.4^\circ\text{C}$ 。

由 DTA 方法测得该合金的液相线温度为 775.4°C , 因此其约化玻璃温度 $t_{rg} = 0.628$ 。作为对比, 也将 Vit. 105 合金的 DSC 曲线列于其中, 后者 $t_g = 400.3^\circ\text{C}$, $t_x = 462.3^\circ\text{C}$, $\Delta t_x = 62.0^\circ\text{C}$, $t_{rg} = 0.625$ 。

有研究指出: 以 Δt_x 来衡量非晶合金的玻璃形成能力存在很多矛盾和不相符合的情况^[11, 12], 以 t_{rg} 来衡量玻璃形成能力又太过粗略, 而认为精确地描述非晶合金的玻璃形成能力应该采用临界冷



图3 Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ 合金
圆棒试样(横截面)的TEM像及
相应的选区电子衍射花样

Fig. 3 Transition electron macrograph of
Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ alloy
(Inset is electron diffraction pattern)

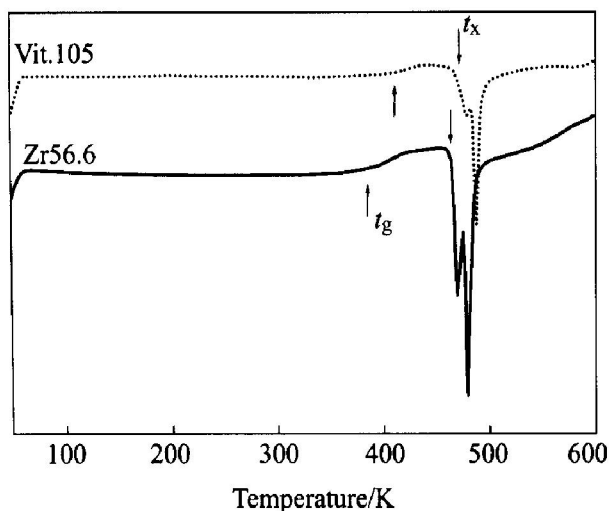


图4 Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ 合金及
Vit. 105 合金 DSC 分析曲线

Fig. 4 DSC curves of bulk amorphous
Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ and Vit. 105 alloys

却速度 R_c 。所以, 本试验中采用 Barandiaran 和 Colmenero 提出的基于不同冷却速度条件下合金液体熔点偏移的计算方法来确定临界冷却速度^[13], 即:

$$\ln R = \ln R_c - \frac{b}{(t_L - t_{XC})^2} \quad (1)$$

其中 R 为冷却速度, b 为与材料有关的常数, t_L 及 t_{XC} 分别为合金熔化的结束温度和凝固的开始温度, 通过 DTA 方法测量在某一恒定加热速度下的

t_L 及不同冷却速度下的 t_{XC} , 则临界冷却速度 R_c 和材料常数 b 可以通过以 $\ln R$ 对 $1/(t_L - t_{XC})^2$ 作图求得。许多研究者曾以这种方法对 Zr 基大块非晶合金的临界冷却速度 R_c 进行评价, 结果与实际测定值符合得较好^[14, 15]。作为玻璃形成能力的横向比较, 以同样的方法测定了 Vit. 105 合金的临界冷却速度, 并将其结果与 Zr56.6 合金的加以对比。

图 5 所示为以 DTA 方法测试的 Zr56.6 合金及 Vit. 105 合金在不同冷却速度时的凝固过程转变曲线。图中 R_h 为测量熔化结束点温度 t_L 时的升温速度, 相应的熔化结束点温度 t_L , 及不同冷却速度时的凝固点温度 t_{XC} 在表 1 中给出。

图 6 所示为根据表 1 中数据绘制的 $\ln R - 1/(t_L - t_{XC})^2$ 关系图, 由图可见两种合金的 $\ln R - 1/(t_L - t_{XC})^2$ 具有很好的线性关系, 并且对应 Zr56.6 合金的直线斜率明显小于 Vit. 105 合金的。由相应的直线斜率可估算出相应的材料常数 b , 且由相应的

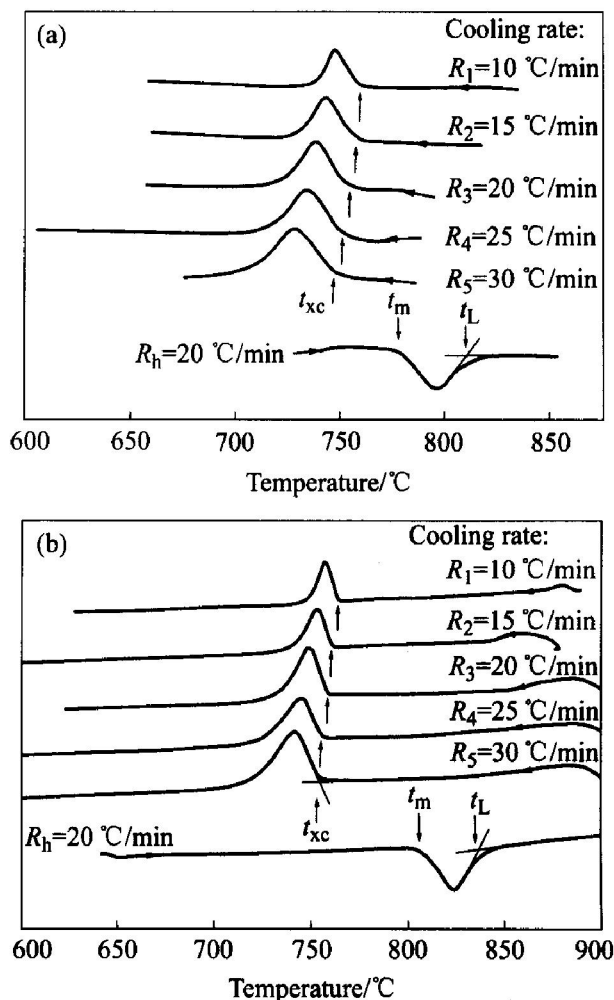


图5 Zr56.6 合金(a) 及 Vit. 105 合金(b) 在不同的
冷却速度时的凝固与熔化过程 DTA 曲线

Fig. 5 Differential thermal analysis curves of
Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ alloy (a) and
Vit. 105 alloy (b) at different cooling rates

表 1 以 DTA 方法确定的 Zr56.6、Vit.105 合金 t_L , t_{XC} , 临界冷却速度 R_c 及材料常数 b

Table 1 DTA results for offset temperature of fusion(t_L) and onset temperature of solidification(t_{XC}) alloys

Zr56.6		Vit.105	
$R/(\text{℃}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_{XC}/\text{℃}$	$R/(\text{℃}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_{XC}/\text{℃}$
0.167	759.148	0.1667	764.817
0.250	756.030	0.250	761.428
0.333	752.698	0.333	759.019
0.417	750.498	0.417	756.377
0.500	748.201	0.500	755.069
$t_L=815.774\text{℃}$		$t_L=832.802\text{℃}$	
$t_m=775.402\text{℃}$		$t_m=804.33\text{℃}$	

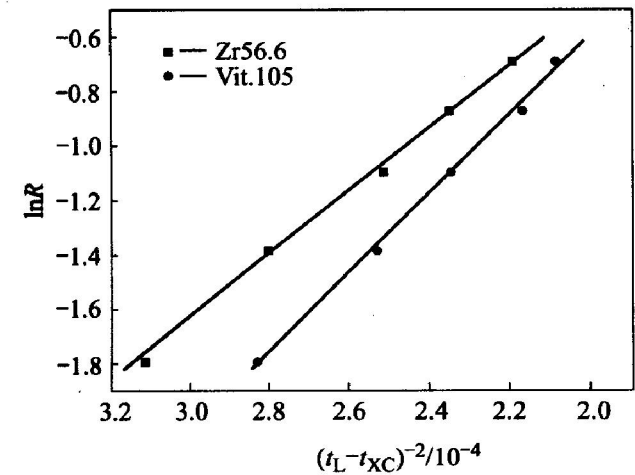


图 6 Zr56.6 合金及 Vit.105 合金 $\ln R$ 与 $10\,000/(t_L-t_{XC})^2$ 关系

Fig. 6 Plot of $\ln R$ versus $10\,000/(t_L-t_{XC})^2$ for Zr56.6 and Vit.105 alloy

直线在纵轴上的截距可计算出相应的临界冷却速度 R_c 。对于 Zr56.6 合金, $b=1\,000\text{℃}^2$, $R_c\approx7.1\text{℃/s}$; 对于 Vit.105 合金, $b=13\,642.3\text{℃}^2$, $R_c\approx10.5\text{℃/s}$ 。

Lin^[1]曾采用 HVESL 方法测试了 Vit.105 合金的临界冷却速度^[1], 得出 R_c 约为 10 K/s。可见, 本试验中采用 DTA 方法确定的 Vit.105 合金临界冷却速度与此符合甚好。

在相同条件下制备了 Zr56.6 合金及 Vit.105 合金的楔形试样, 比较两者所获得的非晶组织区域大小, 结果如图 7 所示。试样的横截面表面经过 5% HF+ 5% HNO₃ 水溶液腐蚀后, 非晶组织区域由于耐腐蚀, 仍保持银白色, 而结晶区由于不耐腐蚀, 转变为黑色。可见在相同的冷却条件及较低材

料纯度下, Zr56.6 合金更容易获得非晶组织, 预示着该合金具有更好的玻璃形成能力。

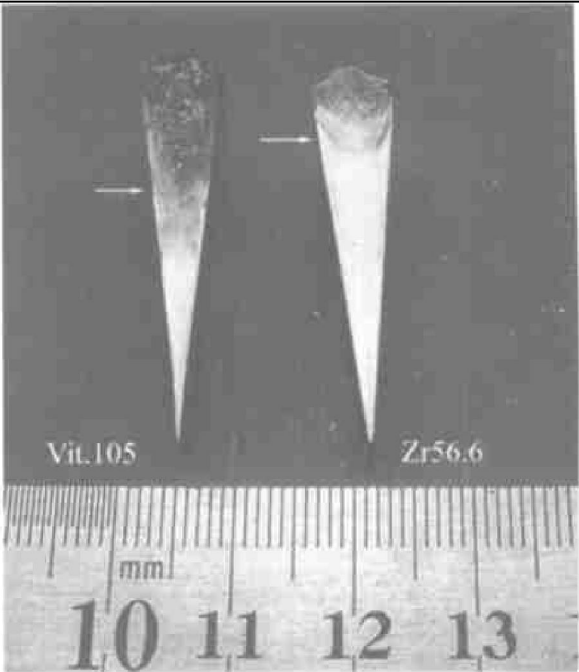


图 7 相同条件下制备的 Zr56.6 合金及 Vit.105 合金楔形试样中形成的非晶组织区域对比

Fig. 7 Comparison of amorphous region in wedge-shaped samples of Zr56.6 and Vit.105 alloys formed under identical casting conditions

所以, 由约化玻璃温度 t_{rg} 、临界冷速 R_c 和楔形试样中非晶区大小对比结果, 都说明 Zr56.6 合金的玻璃形成能力大于 Vit.105 合金的。

另外由图 5 可知, 无论是在升温还是降温过程中, Zr56.6 合金的熔点或凝固开始点的温度都较 Vit.105 合金的低, 这也从另一方面说明, 前者是更接近于多元合金的深共晶点成分, 因此具有更好的玻璃形成能力。

3 结论

Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄ 合金具有较大的玻璃形成能力, 采用低纯度原料, 通过电弧熔炼铜模铸造法可以制备出直径 10 mm 的完全非晶圆棒。以 DTA 合金熔点偏移法测定该合金的临界冷却速度约为 7.1℃/s。楔形试样对比结果表明, Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti₄合金具有更强的相对玻璃形成能力。因此该合金是五元的 Zr-Ti-Ni-Cu-Al 系中玻璃形成能力最强的合金之一。

REFERENCES

- [1] Lin X H. Bulk Glass Formation and Crystallization of Zr-Ti Based Alloys [D]. California: California Institute of Technology, 1997. 45 - 48.
- [2] Johnson W L. Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys [J]. Mater Sci Forum, 1996, 225 - 227: 35 - 50.
- [3] Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology [J]. MRS Bulletin, 1999, 10: 42 - 56.
- [4] Xing L Q, Ochin P, Harmelin M, et al. Alloys of high glass-forming ability [J]. J Non-Cryst Solids, 1996, 205 - 207: 597 - 601.
- [5] 雷 奕, 王英敏, 董 闯, 等. $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 块状非晶晶化过程的电镜研究 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1136 - 1142.
- LEI Yi, WANG Ying-min, DONG Chuang, et al. TEM study of crystallization of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ bulk amorphous [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1136 - 1142.
- [6] 邵元智, 蓝 图, 林光明. 稀土大块状非晶纳米晶双相 NdFeAl 的制备与性能测量 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 362 - 366.
- SHAO Yuan-zhi, LAN Tu, LIN Guang-ming. Investigation on bulk rare earth Nd₂Fe₂Al amorphous/nanocrystalline alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 362 - 366.
- [7] TIAN Xue-lei, LI Cheng-dong, CHENG Xi-chen, et al. Structures of bulk amorphous $Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ alloy in amorphous, crystalline, supercooled liquid and liquid states [J]. Transa Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(1): 34 - 37.
- [8] Inoue A. Bulk Amorphous Alloys —Preparation and Fundamental Characteristics [M]. Switzerland: Trans Tech Publications LTD, 1998. 37 - 42.
- [9] Zhang T, Inoue A. Density, thermal stability and mechanical properties of Zr-Ti-Al-Cu-Ni bulk amorphous alloys with high Al plus Ti concentrations [J]. Mater Trans, JIM, 1998, 39(8): 857 - 862.
- [10] Lu Z P, Li Y, Ng S C. Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys [J]. J Non-Cryst Solids, 2000, 270(1 - 3): 103 - 114.
- [11] 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. 块状金属玻璃的研究与进展 [J]. 金属学报, 2001, 37: 1131 - 1141.
- ZHANG Haifeng, DING Bingzhe, HU Zhuangqi. Investigations and progresses on bulk metal glasses [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37: 1131 - 1141.
- [12] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, et al. Glass forming properties of Zr-based bulk metallic alloys [J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 315: 206 - 210.
- [13] Barandiaran J M, Colmenero J. Continuous cooling approximation for the formation of a glass [J]. J Non-Cryst Solids, 1981, 46(3): 277 - 287.
- [14] Hng H H, Li Y, Ng S C, et al. Critical cooling rate for glass formation in Zr-Al-Cu-Ni alloys [J]. J Non-Cryst Solids, 1996, 208: 127 - 138.
- [15] Inoue A, Zhang Tao, Masumoto, et al. Glass-forming ability of alloys [J]. J Non-Cryst Solids, 1993, 156: 473.

(编辑 龙怀中)