

文章编号: 1004-0609(2004)03-0484-05

Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀合金熔体与不锈钢的润湿行为^①

乔东春, 张海峰, 秦凤香, 李 宏, 丁炳哲, 胡壮麒

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 用座滴法研究了 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀合金熔体与不锈钢基片在连续升温 and 不同温度下保温 20 min 的润湿动力学, 用扫描电镜观察了润湿冷凝样品的界面形貌, 用能谱分析、X 射线衍射等研究了界面反应, 分析了 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀与不锈钢基片之间的扩散和界面问题。结果表明: 随着温度的升高, Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀与不锈钢基片之间的润湿角减小, 润湿半径增大; 1 223, 1 273 K 时等温润湿动力学分 3 个阶段: 孕育阶段、准稳态减小阶段和趋于平衡阶段, 温度高于 1 323 K 时润湿只有趋于平衡阶段; Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀合金与不锈钢之间的润湿为反应控制型润湿, 界面处有明显的扩散层和界面反应层; 合金熔体一侧含熔体与不锈钢反应生成的 Cr₂Zr, 界面处含反应生成的 Al₅Cr; 在制备 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀/ 不锈钢非晶复合材料时必须合理选择制备工艺, 严格控制界面反应。

关键词: Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀合金; 润湿; 液/固界面; 扩散

中图分类号: TG 113.26; TG 139

文献标识码: A

Wetting behaviors of molten Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ on 1Cr18Ni9Ti

QIAO Dong-chun, ZHANG Hai-feng, QIN Feng-xiang,

LI Hong, DING Bing-zhe, HU Zhuang-qi

(Shenyang National Laboratory for Materials Science,

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: By sessile drop technique the wetting behaviors of molten Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ on 1Cr18Ni9Ti substrate were studied. The micrographs of the interfaces at different temperatures were observed by SEM, the interface reactions were studied by EDS and X-ray diffraction analysis, and the problems of diffusion and interface were also analyzed. The results show that the contact angle of molten Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ and 1Cr18Ni9Ti substrate decreases as the temperature increases. The drop radius increases but the contact angle decreases as the temperature increases. The wetting process is divided into three phases at 1 223 K and 1 273 K, but there is only equilibrium phase when the temperature is above 1 323 K. The behaviors between Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ and 1Cr18Ni9Ti belong to reactive wetting controlled by diffusion. There are distinct diffusion layers and reaction layers at the interfaces. The reaction product Cr₂Zr is made in the side of molten Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀, and Al₅Cr is produced at the interface. The appropriate preparing technique must be chosen and the reaction at the interface must be controlled when the stainless steel reinforced Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metal glass is prepared.

Key words: Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ alloy; wetting; interface; diffusion

液态-固态金属组成的接触体系用于各种技术和物理过程, 如: 金属的焊接、镀层、复合材料等。其中固-液金属之间的界面能的大小、界面反应和

润湿性能都很重要^[1]。研究液态金属与固态金属的界面对金属的焊接^[2]、液态金属的侵蚀^[3]、电镀、复合材料^[4]及金属在金属坩埚中的熔化等都有十

① 基金项目: 国家自然科学基金和钢铁联合研究基金资助项目(50274064); 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000067201)

收稿日期: 2003-01-08; 修订日期: 2003-04-19

作者简介: 乔东春(1975-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 乔东春, 电话: 024-23971783; 传真: 024-23891320; E-mail: dcqiao@imr.ac.cn

分重要的意义。20 世纪 90 年代初发展起来的块状非晶合金具有独特的磁性能、电性能、耐腐蚀性能, 并且有高硬度、高的抗拉强度等优异的力学性能^[5, 6], 但塑性变形能力极低, 几乎没有延伸率, 限制了其使用。向非晶基体中加入韧性金属纤维或陶瓷颗粒可以阻止剪切带扩展并促使多剪切带的形成, 提高非晶合金的延展性, 使非晶复合材料有较好的塑性变形能力^[7, 10]。Johnson 等^[10, 11] 已成功制备了 W 丝增强 $ZrTiNiCuBe$ 和 $ZrNbAlNiCu$ 块状非晶复合材料。本文作者主要从 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔体与不锈钢之间的润湿动力学及界面反应方面, 研究不锈钢作为塑性材料是否可以作为制备块状非晶复合材料的增强体。

1 实验

实验液滴是由电弧炉熔炼的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金, 其纯度(质量分数, %) 为: Zr 99.98%; Al 99.95%; Ni 99.95%; Cu 99.99%。基片是长、宽、厚分别为 (20.0 ± 0.3) mm、 (20.0 ± 0.3) mm、和 (2.0 ± 0.1) mm 的不锈钢片。不锈钢片按 GB1220-75 选定为 1Cr18Ni9Ti。取 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金约 50 mg, 放置在不锈钢基片上, 一起放在 STMD300 型金属熔体润湿装置内, 调整基片水平位置, 实验装置见文献[12]。抽真空到 2.5×10^{-3} Pa 以上。以 10 K/min 的升温速率加热到 573 K, 保温 40 min(去气); 以 10 K/min 的升温速率加热到 1 473 K, 研究连续升温条件下润湿角和润湿半径与温度的变化关系; 以 10 K/min 的升温速率分别加热到 1 223、1 273、1 323、1 373、1 423 和 1 473 K 保温 20 min, 研究 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 熔体在不锈钢基片上等温条件下润湿角随时间的变化。用砂纸将合金熔体轻轻磨掉, 用 X 射线衍射分析样品不同部位的产物。润湿冷凝样品用电火花线切割机沿着样品中心垂直于界面切开, 研磨、抛光; 利用 SEM、EDS、XRD 衍射等方法研究润湿样品界面形貌及界面反应。

2 结果与讨论

2.1 润湿动力学

图 1 所示为 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金的 DTA 分析结果。从 DTA 曲线可知 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金的熔化范围为 1 108~1 153 K。

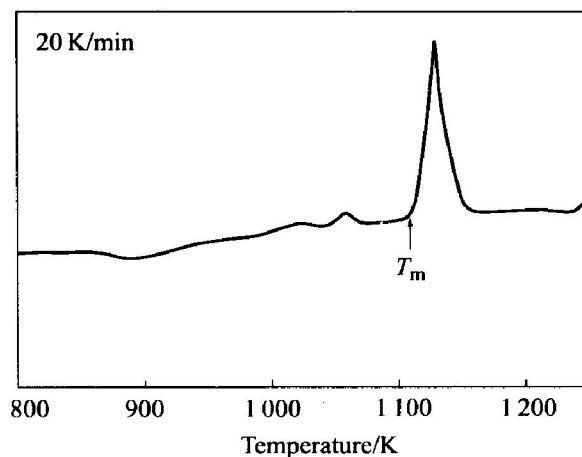


图 1 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金

在加热速率为 20 K/min 时的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass at heating rate of 20 K/min

以 10 K/min 的升温速率加热到 1 473 K 的过程中, 随着温度的升高和时间的延长, $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔体在不锈钢上的润湿形貌如图 2 所示, 润湿角和润湿半径随温度的变化关系如图 3 所示。由图 3 可以看出, 润湿动力学曲线包括 3 个阶段: 孕育阶段(0~1 300 K)、准稳态减小阶段(1 300~1 360 K)和趋于平衡阶段(1 360~1 473 K)。

由图 4 中不同温度下保温 20 min 的等温润湿动力学曲线看出: 在 1 223 K 和 1 273 K 保温 20 min 的润湿过程包括 3 个阶段: 孕育阶段(0~110 s)、准稳态减小阶段(110~700 s)和趋于平衡阶段(700~1 200 s)。随着温度的升高, 孕育阶段逐渐减小, 当温度高于 1 323 K 时, 孕育阶段完全消失。平衡接触角在 $5^\circ \sim 55^\circ$ 之间。说明温度高于 1 223 K 时 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 与不锈钢基片有很好的润湿性, 从润湿性角度上考虑不锈钢比较适合做 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料的增强体。

这种润湿动力学曲线主要是润湿过程中的驱动力和阻滞力两方面综合作用的结果。

1) 润湿过程的阻滞力主要是合金熔体的粘滞力。一般情况下, 随着温度的升高合金熔体的粘度



图 2 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔滴在不锈钢基片上的润湿过程

Fig. 2 Wetting process of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ drop on stainless steel

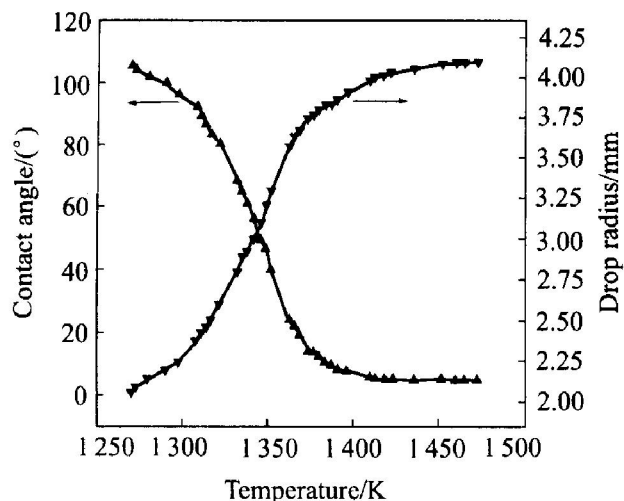


图3 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔滴在不锈钢基片上润湿角和润湿半径随温度的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of contact angle and drop radius with temperature of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ on stainless steel substrate

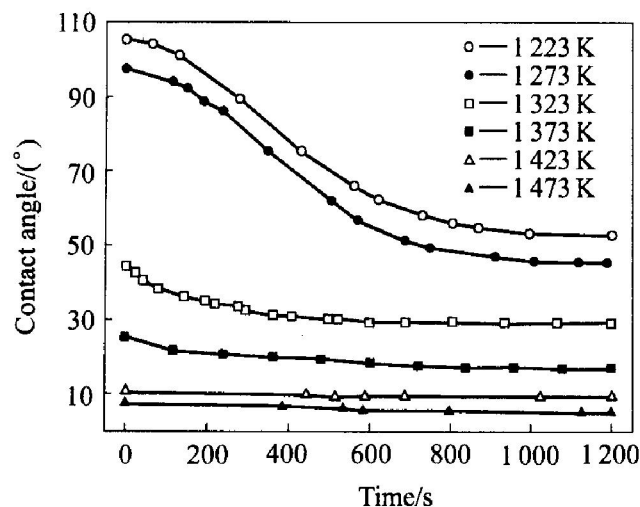


图4 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔滴与不锈钢之间的接触角在不同温度下的等温润湿动力学曲线

Fig. 4 Variation curves of contact angle with temperature and time in molten $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ /stainless steel wetting system

降低,特别是在合金熔化温度区间附近,液体粘度有一个较大的变化。温度升高,液体粘度下降,铺展过程的阻力降低,从而使得液滴的铺展速率加快。在连续升温过程中,温度低时,熔体的粘度较大,铺展的阻力较大,铺展速率较慢,润湿角随时间的变化不明显,形成润湿过程中的孕育阶段。当温度高时合金熔体的粘度急剧下降,流动性变好,铺展阻力下降,润湿角减小,形成润湿过程中的准稳态减小阶段。在 1 223, 1 273 K 等温润湿过程中,温度低于合金熔体粘度变化较大的温度,因此有孕育阶段;而温度高于 1 323 K 的等温过程中,

温度高于粘度发生突变的温度,等温过程中没有粘度的突变,因此没有孕育阶段。

2) 润湿过程的驱动力主要是润湿前后的势能差。一般情况下,有较大互溶度的合金润湿体系具有良好的润湿性,这主要是由于随着溶解过程的进行液/固界面张力会较大幅度地降低。润湿温度的升高使得不锈钢与合金熔体中的界面反应增强,界面张力下降,润湿驱动力增大,铺展速率加快。连续升温润湿过程和等温润湿过程随着时间的延长都有一个界面反应驱动力逐渐减小、界面反应趋于平衡的过程。这就使得润湿过程从准稳态减小阶段向趋于平衡阶段过渡。整个润湿过程受两方面因素的共同制约,形成如图 3 和 4 所示的动态润湿过程。

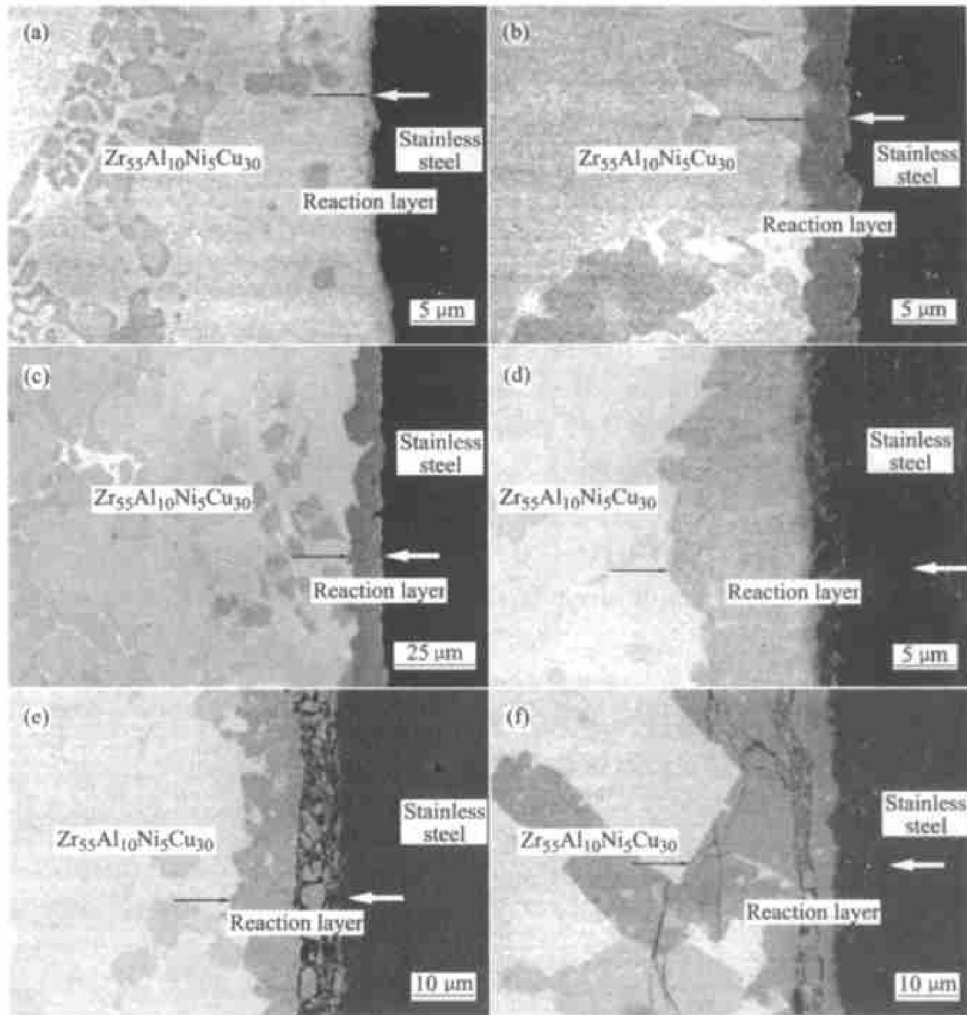
2.2 界面反应

合金熔体在基片上的润湿过程宏观上表现为润湿角的变化,微观上表现为润湿样品液/固界面微观组织和形貌上的变化。根据液/固界面反应特性,界面反应性润湿或非反应性润湿,界面状态对复合材料的性能有直接的影响。图 5 所示为不同温度下保温 20 min 的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金与不锈钢基片的界面微观形貌。从润湿冷凝样品界面形貌看,界面处有明显的扩散层和反应层,随着温度的升高扩散层和反应层加厚(温度和与之相对应的界面层平均厚度如表 1 所示)。界面处靠近合金熔体一侧有一个浅灰色层,EDS 分析结果表明此层富 Al; 靠近不锈钢一侧有一个深灰色层,EDS 分析结果表明富 Cr; 从界面处 X 射线衍射结果可知(见图 6 所示),界面处有一新相 Al_5Cr 出现,说明随着温度的升高合金熔体中的 Al 和不锈钢中的 Cr 不断地向界面处富集,然后在界面处发生反应生成 Al_5Cr 。并且由于 Al 和 Cr 的扩散速率大于其反应速率,造成 Al 和 Cr 在界面处的富集,形成富 Al 层和富 Cr 层,是比较明显的反应控制型界面反应。这种有过渡层的界面比只有金属间化合物的界面有利于提高材料的性能。另外由于 Al 元素的扩散会影响合金熔体

表 1 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔体与不锈钢在不同温度下保温 20 min 润湿冷凝样品界面层的厚度

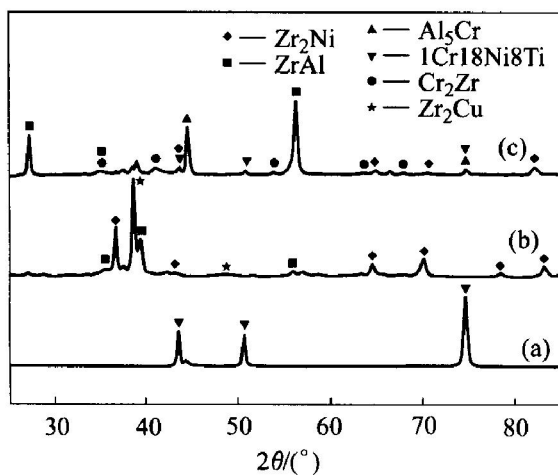
Table 1 Thickness of interface layer between $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ and 1Cr18Ni9Ti at different temperatures for 20 min

Temperature/ K	1 223	1 273	1 323	1 373	1 423	1 473
Thickness/ μm	2.5	6.6	8.2	22.2	27.3	31.0

图 5 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 与不锈钢的润湿界面形貌**Fig. 5** Cross-section SEM micrographs of interface between $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ and

1Cr18Ni9Ti after wetting experiment

(a) -1 223 K; (b) -1 273 K; (c) -1 323 K; (d) -1 373 K; (e) -1 423 K; (f) -1 473 K

图 6 1 323 K 保温 20 min $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 与不锈钢界面处 X 射线衍射图**Fig. 6** XRD patterns of interface between $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloy and 1Cr18Ni9Ti after being kept at 1 323 K for 20 min(a) -1Cr18Ni9Ti; (b) - $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$; (c) -Interface

中的 Al 含量, 在制备非晶/ 不锈钢丝增强的复合材料时应该考虑 Al 原子向界面的扩散, 适当调整合金的成分。

从 SEM 结果来看, 在 1 323 K 下保温 20 min 的润湿样品在合金熔体一侧生成一种块状相(图 5 (c) 所示), 根据 EDS 和 X 射线结果判断可能是溶解了 Fe 的 Cr_2Zr 。当温度高于 1 323 K 时也生成这种块状相(图 7 所示)。从制备不锈钢增强的非晶复合材料来看, 这种块状相的生成会增加非晶形成中的异质形核, 降低非晶的形成能力, 不利于非晶的形成。因此制备复合材料时温度应控制在 1 323 K 以下, 抑制这种块状相的生成。

由表 1 可知, 1 273 K 时界面层的平均厚度是 6.6 μm , 1 323 K 界面层的平均厚度是 8.2 μm 。而 1 273 K 的平衡润湿角是 45.23°, 1 323 K 的平衡润湿角是 29°。润湿角变化很大但界面层厚度变化不很明显, 说明从 1 273 到 1 323 K 润湿角的减小主要

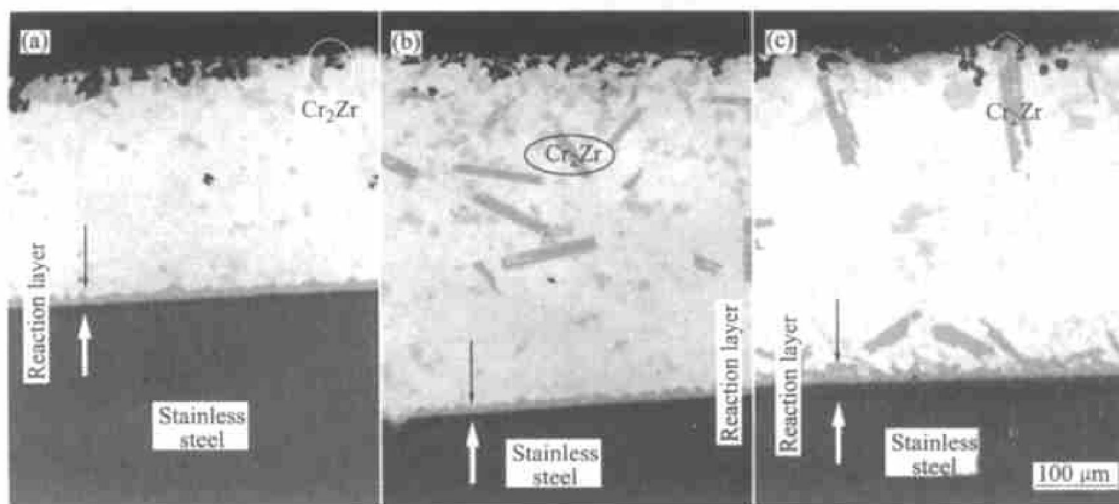


图 7 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔体一侧的块状相 (Cr_2Zr)

Fig. 7 Cr_2Zr bulk phases in molten $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy at different temperatures
(a) $-1\ 373\ K$; (b) $-1\ 423\ K$; (c) $-1\ 473\ K$

是合金熔体的粘度减小引起的, 而不是界面反应引起的。进一步证明了前面对润湿动力学的解释。

3 结论

1) 在以 $10\ K/min$ 连续升温的条件下 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔体在不锈钢基片上的润湿角随温度升高不断减小, 润湿半径不断增大, 整个润湿过程分 3 个阶段: 孕育阶段、准稳态减小阶段和趋于平衡阶段; 在 $1\ 223\sim 1\ 273\ K$ 温度范围内等温动力学曲线分为 3 个阶段: 孕育阶段、准稳态减小阶段和趋于平衡阶段; 温度高于 $1\ 323\ K$ 的等温润湿动力学曲线基本只有趋于平衡阶段。

2) $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔体与不锈钢之间有良好的润湿性, 两者之间的润湿属于反应控制型的润湿。界面处分两层: 合金熔体一侧的是富 Al 层, 不锈钢一侧的是富 Cr 层, 界面处有反应产物 Al_5Cr 。温度高时合金熔体内有反应生成的溶解了 Fe 的 Cr_2Zr 。

REFERENCES

- [1] Naidich J V. The wettability of solids by liquid metals [J]. Prog Surf Membr Sci, 1981, 14: 353 - 357.
- [2] Matthews S J, Savage W F. Heat-affected zone infiltration by dissimilar liquid weld metal [J]. Weld J, 1971, 50: 174s - 178s.
- [3] Patterson R A, Schlager R J, Olson D L. Lithium grain boundary penetration of 304L stainless steel [J]. J Nucl Mater, 1975, 57: 312 - 316.
- [4] Handwerker C A, Cahn J W, Manning J R. Thermodynamics and kinetics of reactions at interfaces in composites [J]. Mater Sci Eng, 1990, A126: 173 - 189.
- [5] Dandlike R B, Conner R D, Johnson W L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ metallic glass matrix composites [J]. J Mater Res, 1998, 13: 2896 - 2901.
- [6] Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology [J]. MRS Bulletin, 1999, 10: 42 - 56.
- [7] Cho Yim H, Busch R, Koster U, et al. Synthesis and characterization of particulate reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites [J]. Acta Mater, 1999, 47(8): 2455 - 2462.
- [8] Lin X H, Johnson W L. Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming $Zr-Ti-Cu-Ni-Al$ alloy [J]. Mater Trans JIM, 1997, 38: 473 - 477.
- [9] Dandlike R B, Conner R D, Johnson W L. Mechanical properties of $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ metallic glass matrix particulate composites [J]. J Mater Res, 1998, 14(8): 3292 - 3295.
- [10] Cho Yim H, Conner R D, Scruggs F, et al. Quasistatic and dynamic deformation of tungsten reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass matrix composites [J]. Scripta Mater, 2001, 45: 1039.
- [11] Conner R D, Dandlike R B, Johnson W L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ metallic glass matrix composites [J]. Acta Mater, 1998, 46(17): 6089.
- [12] Xue X M, Wang J T, Sui Z T. Wettability and interfacial reaction of alumina and zirconia by reactive silver-indium base alloy at mid-temperature [J]. J Mater Sci, 1993, 28: 1317 - 1322.

(编辑 龙怀中)