

文章编号: 1004 - 0609(2003)03 - 0699 - 05

反复熔炼对 Zr 基大块非晶合金玻璃形成能力的影响^①

宋建丽, 闫志杰

(太原重型机械学院 材料科学与工程分院, 太原 030024)

摘要: 研究了反复熔炼对 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 和 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金的玻璃形成能力的影响。DSC 分析表明, 随着熔炼次数的增多, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的玻璃转变温度和晶化开始温度都提高, 而 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶合金的特征温度基本没有发生变化。 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 合金的熔化焓由于反复熔炼而降低, 在热力学上有利于非晶相的形成。根据反复熔炼对铸锭凝固组织进而对合金熔体中的短程序的影响, 讨论了玻璃形成能力的变化及原子间的结合力对短程序尺寸的影响, 分析了 2 种合金对反复熔炼处理的敏感性的不同。

关键词: 大块非晶合金; 玻璃形成能力; 短程序

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

自 1960 年 Duwez^[1] 用液态金属快淬法首次制得了 Au-Si 非晶合金以来, 人们开发和制备出了许多多元大块非晶合金^[2-7], 这些大块非晶形成合金的临界冷却速度降至 10^2 K/s, 最低可至 0.1 K/s^[8], 这样就使得能够通过普通铸造方法制备出大块非晶合金。其中 Zr 基大块非晶合金具有很强的玻璃形成能力(GFA)^[4], 同时该合金系不含有贵金属, 因此有可能成为极具应用潜力的工程材料。

非晶合金与液态合金的结构相似, 不具有长程有序结构, 但原子在微小的范围内具有短程有序, 这种短程有序是熔体合金在快冷的过程中保留至非晶相中的。因此非晶相中的短程序结构受高温熔体结构的影响, 这已在快淬非晶合金上得到证实^[9]。合金熔体结构对母合金固态结构具有继承性^[10], 因此非晶合金的短程有序结构是源于液态合金结构的。这样就可以通过控制母合金固态结构来控制合金熔体的结构。作者以 Zr 基合金中具有代表性的 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 和 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金为研究对象, 通过在电弧炉内改变熔炼次数获得了不同凝固组织的母合金锭, 研究熔炼次数对合金熔体结构的影响, 分析由这些合金锭制备的大块非晶合金 GFA 的不同。

1 实验

所用母合金 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 和 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 是

将纯度不低于 99.9% 的 Zr, Al, Ni 和 Cu 于真空电弧熔炼炉内反复熔炼而成。每次熔炼时间均为 60 s, 分别经 4 次、10 次和 16 次反复熔炼处理, 将得到的 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 母合金锭相应记为 A3-4, A3-10 和 A3-16; $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 母合金锭相应记为 A4-4, A4-10 和 A4-16。经热电偶实际测量, 在选定电流下, 母合金锭的熔炼温度约为 1 300 K。经反复熔炼处理后母合金锭的凝固组织通过光学显微镜观测。反复熔炼处理后的母合金锭在电弧炉内进行铜模吸铸, 制备出了截面尺寸为 $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 长度为 30 mm 的试样, 对其进行 X 射线衍射分析, 以检测是否非晶。用 NETSCH DSC-404 型热分析仪在氩气保护下对非晶合金样品进行了 DSC 分析, 扫描速度为 10 K/s。

2 结果与分析

图 1 所示为用母合金锭 A3-4, A3-10, A3-16, A4-4, A4-10 和 A4-16 吸铸制备出的试样 X 射线衍射谱。由此可知, 试样都为非晶。非晶合金 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 和 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 的 DSC 曲线如图 2, 3 所示, 具体的热稳定性数据如表 1 和 2 所示。对于合金 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$, 熔炼次数从 4 次增加到 10 次和 16 次时, 玻璃转变温度 T_g 从 686.4 K 提高到 690.7 K 和 694.1 K; 晶化开始温度 T_x 从 758.6 K 提高到 760.3 K 和 764.5 K; 熔化质量焓 Δh_f 从 110.9 J/g

① 收稿日期: 2002-07-20; 修订日期: 2002-09-28

作者简介: 宋建丽(1970-), 女, 讲师, 硕士。

通讯联系人: 宋建丽, 讲师; 电话: 0351-6222295

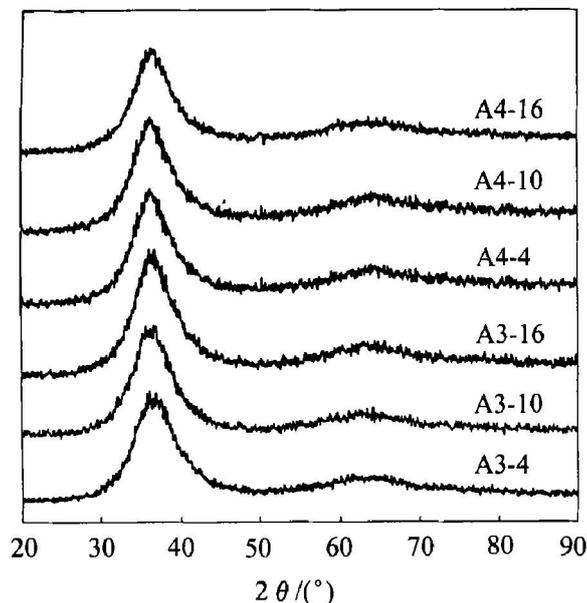


图1 铜模吸铸试样的X射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of glass produced by copper mould suction casting

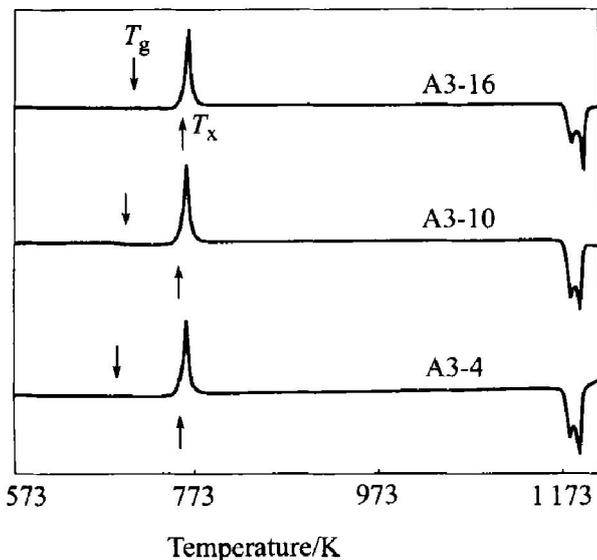


图2 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅非晶合金 A3-4, A3-10 和 A3-16 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ glass produced from ingots A3-4, A3-10 and A3-16

表1 非晶合金 A3-4, A3-10 和 A3-16 的热稳定性数据

Table 1 Thermal stability of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ glass produced from ingots A3-4, A3-10 and A3-16

Alloy	T_g/K	T_x/K	T_1/K	r_g	$\Delta h_f/(J \cdot g^{-1})$
A3-4	686.4	758.6	1 203	0.571	110.9
A3-10	690.7	760.3	1 196	0.578	87.83
A3-16	694.1	764.5	1 197	0.580	82.55

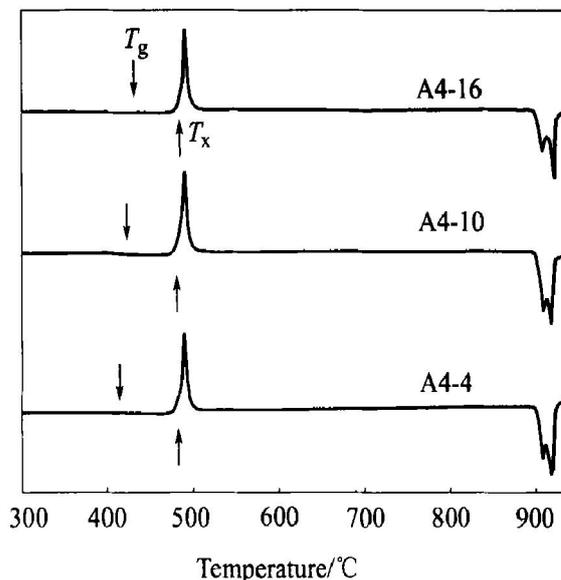


图3 Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀非晶合金

A4-4, A4-10 和 A4-16 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀ glass produced from ingots A4-4, A4-10 and A4-16

表2 非晶合金 A4-4, A4-10 和 A4-16 的热稳定性数据

Table 2 Thermal stability of Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} glasses produced from ingots A4-4, A4-10 and A4-16

Alloy	T_g/K	T_x/K	T_1/K	r_g	$\Delta h_f/(J \cdot g^{-1})$
A4-4	635.2	726.5	1 163	0.546	128.0
A4-10	638.8	727.0	1 154	0.554	105.7
A4-16	639.0	726.6	1 160	0.551	103.7

降低为 87.83 J/g 和 82.55 J/g。对于合金 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}而言, 随着熔炼次数的增多, DSC 曲线上的各特征温度点变化甚微。

由于玻璃形成能力较大的大块非晶合金大都具有深共晶结构, 且 T_1 对合金成分的敏感性较大, 因此, 采用约化玻璃转变温度因子 $r_g = T_g/T_1$ 来反映合金系的玻璃形成能力(GFA)的相对大小。 r_g 越大, 临界冷却速度越小, 合金的 GFA 越大^[11]。在本实验中合金 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅随着熔炼次数的增多, 约化玻璃转变温度因子 r_g 从 0.571 增大到 0.578 和 0.580。合金 r_g 的增大说明反复熔炼处理有利于大块非晶合金 GFA 的提高。而对于合金 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}, r_g 变化不大。

这 2 种合金对反复熔炼的敏感性不同, 可以从原子间的结合力对熔体中短程序的影响得到解释。Zr-Al-Ni 合金系中各元素之间有较强的负混合热,

这样该合金系容易形成复杂化合物, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 液态合金凝固过程中复杂三元化合物 $AlNi_4Zr_5$ 以初晶相析出, $AlNi_4Zr_5$ 析出的形核激活能较大, 这是该合金具有好的玻璃形成能力的原因所在。液态合金的结构是微观不均匀的, 它是由成分和结构不同的游动的原子团与它们之间紊乱分布的无序带组成, 在原子团内部, 原子的排列和组合对母合金固相具有继承性^[10]。 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 合金的铸锭组织中析出 $AlNi_4Zr_5$ (图 4), 铸锭熔化时由于结构的遗传性使得合金熔体中存在结构类似于 $AlNi_4Zr_5$ 的短程序。熔体中的短程序结构作为快淬晶核在随后的快冷过程中保留在非晶相中, 为非晶合金加热过程中的初晶相的析出提供了晶核质点^[12, 13]。反复熔炼次数的增多改变了母合金锭凝固组织, 细化了固态合金的组织晶粒, 各相的分布更趋于均匀化(图 5), 结果使得同一温度下的合金熔体中作为快淬晶核的短程序有序结构的尺寸随着熔炼次数的增多而减小, 合金的结构和成分均匀性均得到了改善。在随后形成的非晶相中的快淬晶核尺寸减小, 在加热过程中增大了初晶相析出的激活能, 在 DSC 曲线上表现为 T_x 温度提高, 非晶合金的热稳定性提高。而在 Zr-Al-Cu-Ni 合金系中, Zr-Cu, Al-Cu 和 Ni-Cu 的混合热分别为 -23, -0.8 和 4 kJ/mol, 由此可知由于 Cu 的加入, 仅仅只有 Zr-Cu 原子之间的结合力较大, 其余原子之间的结合力却很弱。Zr-Al-Cu-Ni 合金在凝固过程中 $CuZr_2$ 作为初晶相析出^[14], 而且 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 铸锭组织中的主要相为 $CuZr_2$ (图 4)。因此合金熔体中存在有与 $CuZr_2$ 晶体结构相类似的短程序, 其大小对非晶的形成及其晶化过程直接产生影

响。由于 Al-Cu 和 Ni-Cu 原子之间的结合力很弱, 熔体合金中的 Zr-Cu 原子团很容易被其他的原子团分割成尺寸很小的团簇, 这样不管原始母合金的凝固组织状态如何, 熔体中的短程序相差不大。因此熔体中短程序的大小对母合金锭凝固组织状态不敏感, 即对反复熔炼处理不敏感, 所以处理后的各试样的特征温度点变化甚微。

合金 GFA 的提高其原因在于反复熔炼处理减小了合金的熔化焓。由热力学知识知, 液态金属温度在低于其熔点温度时, 晶态自由能小于液态自由能, 从而具有自发结晶的趋势。在温度 T 处液态金

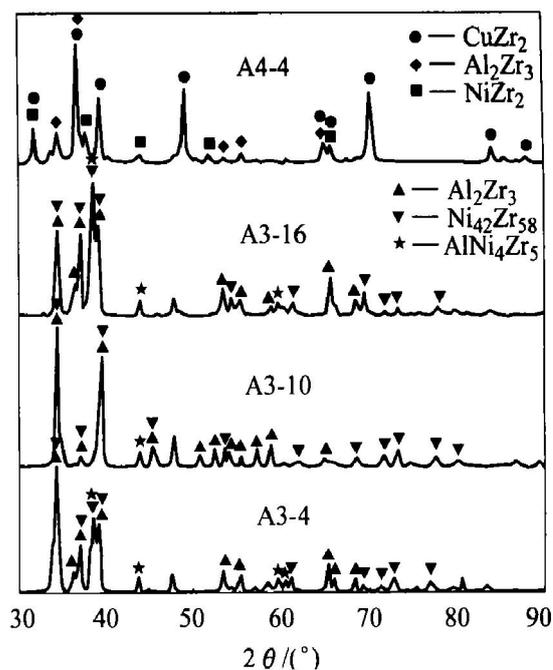


图 4 铸锭 A3-4, A3-10, A3-16 和 A4-4 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of ingots A3-4, A3-10, A3-16 and A4-4

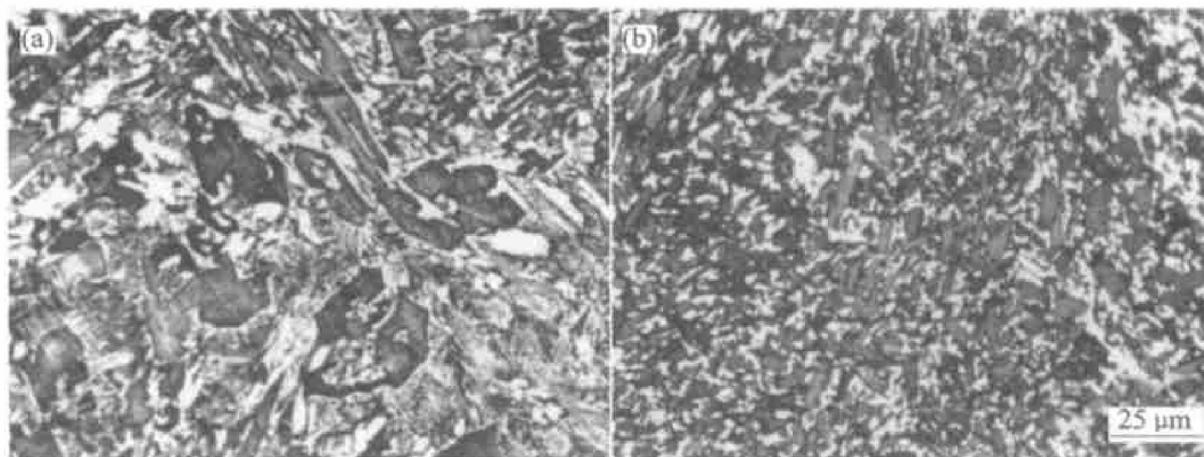


图 5 母合金锭的凝固组织
Fig. 5 Solidification structures of ingots
(a) —Ingot A3-4; (b) —Ingot A3-16

属结晶的驱动力大小可用二者的 Gibbs 自由能之差 ΔG_{Tx} 表示:

$$\Delta G_{1-x}(T) = \Delta H_{Tx}(T) - T \Delta S_{Tx} \quad (1)$$

式中 ΔH_{Tx} 为液相与晶相的焓差; ΔS_{Tx} 为液相与晶相的熵差。

在熔点以下附近温度, 式(1)的 Turnbull 近似式为

$$\Delta G_{Tx} = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad (2)$$

$$\text{而 } \Delta S_f = \Delta H_f / T_1 \quad (3)$$

式中 T_1 为熔点温度。

因此式(1)又可近似地写为

$$\Delta G_{Tx} = \Delta H_f (1 - T/T_1) \quad (4)$$

当 $T < T_1$ 时, $1 - T/T_1 > 0$, 因此 ΔH_f 的绝对值越小, ΔG_{Tx} 就越小。

从 DSC 曲线可知, 随着反复熔炼次数的增加, 合金的熔点温度 T_1 基本不变, 但熔化焓 ΔH_f 降低, 凝固过程中的结晶驱动力减小, 有效地抑制了结晶过程的发生。

3 结论

1) 反复熔炼处理可细化 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 母合金锭的凝固组织, 从而使制备出的非晶合金的玻璃转变温度、晶化开始温度以及约化玻璃转变温度因子得到提高, 并使非晶合金的热稳定性提高; 而合金 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 对反复熔炼处理不敏感。

2) 随着熔炼次数的增多, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的熔化焓降低, 有效地抑制了结晶的发生。

REFERENCES

[1] Klement W, Willens R, Duwez P, et al. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. Nature, 1960, 187: 869 - 890.

[2] Inoue A, Ohtera K, Kita K, et al. Mg-Cu-Y amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27: L2248 - 2251.

[3] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni amorphous alloys

with a wide supercooled liquid region[J]. Mater Trans, JIM, 1989, 30: 965 - 972.

[4] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region[J]. Mater Trans, JIM, 1990, 31: 177 - 183.

[5] Inoue A, Nishiyama N, Amiya K, et al. Masumoto Ti-based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. Mater Lett, 1994, 19: 131 - 135.

[6] Inoue A, Shibata T, Zhang T. Effect of additional elements on glass transition behaviour and glass transition tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys[J]. Mater Trans, JIM, 1995, 36: 1420 - 1426 .

[7] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. Preparation of bulk glassy Pd₄₀Ni₄₀Cu₃₀P₂₀ alloy of 40 mm in diameter by water quenching[J]. Mater Trans, JIM, 1996, 37: 181 - 184 .

[8] Inoue A, Nishiyama N. Extremely low critical cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys[J]. Mater Scie Eng A, 1997, 266 - 228: 401 - 405 .

[9] Zhang L, Wu Y S, Bian X F, et al. Effect of quenching temperature on the chemical short-range order in Al-Fe-Ce amorphous alloys[J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18: 1977 - 1979.

[10] 边秀房, 刘相法, 马家骥. 铸造金属遗传学[M]. 济南: 山东科技出版社, 1999.
BIAN Xiufang, LIU Xiangfa, MA Jiayi. Genetics of Foundry Metals[M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1999.

[11] Inoue A. Mechanical properties of Zr-based bulk glassy alloys containing nanoscale compound particles[J]. Intermetallics, 2000, 8: 455 - 468.

[12] Zhang Y, Hono K, Inoue A, et al. Nanocrystalline structural evolution in Fe₉₀Zr₇B₃ soft magnetic material[J]. Acta Materialia, 1996, 44: 1497 - 1510.

[13] Fan C, Louzguine D V, Li C, et al. Nanocrystalline composites with high strength obtained in Zr-Ti-Ni-Cu-Al bulk amorphous alloys[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75: 340 - 342.

[14] Yavari A R, Moulec A L, Inoue A, et al. Metastable phases in Zr-based bulk glass-forming alloys detected using a synchrotron beam in transmission[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 304 - 306: 34 - 38.

Effect of repetitive melting on glass forming ability of Zr-based alloys

SONG Jian-li, YAN Zhi-jie

(Department of Materials Science and Engineering,
Taiyuan Heavy Machinery Institute, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The effects of repetitive melting on the glass forming ability (GFA) of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ and $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ were investigated. The results of DSC curves indicate that the glass transition temperature and the crystallization onset temperature of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ alloy increase as melting times increase. However, the characteristic temperatures of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy scarcely change after repetitive melting. The reducing of fusion enthalpy of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ alloy after repetitive melting contributes to the suppressing of the nucleation of the primary phase. The improvement of the GFA of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ alloy is attributed to the smaller size of short-range orders, inheriting from the solidification structure of the ingot, after repetitive melting. Based on the fact that the attraction interaction of different species atoms controls the size of short-range orders in the liquid, the different sensitivity of the two alloys to repetitive melting was discussed.

Key words: bulk glassy alloy; glass forming ability; short-range order

(编辑 陈爱华)