

文章编号: 1004 - 0609(2003)04 - 0846 - 04

# 氢对 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金晶化特性的影响<sup>①</sup>

彭德林<sup>1</sup>, 沈 军<sup>1</sup>, 孙剑飞<sup>1</sup>, 陈德民<sup>2</sup>, 陈玉勇<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工程大学 航天工程系, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 利用电弧熔炼及铜模快速铸造的方法制备  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金, 通过电解丙三醇和磷酸的电化学法向大块非晶中充入氢。测试了大块非晶态合金中充入氢的含量及体积变化规律, 采用 XRD, DSC 技术研究了氢对大块非晶的晶化特征的影响。结果表明:  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶可充入的氢与金属的摩尔比为 0.92, 体积膨胀 3.5%; 随着氢含量的增加, 玻璃转变温度和晶化温度稍有提高, 并使结晶过程不同阶段的放热峰变弱。

**关键词:** 大块非晶; 氢化; 晶化; 锆基合金

**中图分类号:** TG 146

**文献标识码:** A

近年来, 国内外对大块非晶合金的制备研究主要集中在低临界冷却速度的合金系制备, 而对大块非晶材料性能方面的研究主要集中在力学性能、电磁性能及晶化行为的研究。对大块非晶材料的氢化研究近年在国外刚刚出现。1998 年 Köster 等<sup>[1-5]</sup> 率先研究了镁基和锆基非晶、准晶及纳米晶的氢化作用; Eliaz 等<sup>[7-9]</sup> 于 1999 年开始对非晶氢化的研究; Suh 等<sup>[10]</sup> 研究了氢对锆基大块非晶力学性能和断裂韧性及热性能的影响; Toth 等<sup>[11]</sup> 研究了氢对非晶材料的电阻性能的影响。研究表明, 锆基非晶态材料储存氢量可以接近最好的结晶态材料。虽然对非晶已进行了多年研究, 但还有许多特性未被充分认识, 因此, 开展氢原子在锆基大块非晶中行为的研究是非常必要的。

## 1 实验方法

采用非自耗电弧炉, 在高纯氩气保护下, 将高纯度锆等金属反复熔炼 5 次以上, 以保证组成元素之间充分混合, 并且完全消除非均质形核。快速铸入高蓄热量的水冷铜模中, 制备出名义成分为  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (摩尔分数)、尺寸为  $d$  10 mm × 100 mm 的非晶态圆棒。在 WK-150 型水冷金刚石切割机上把非晶棒切割成尺寸为  $d$  10 mm × 1.5 mm 的非晶片, 磨平后进行抛光处理。电解电路及阴极反应示意图如图 1 所示。将经过研磨抛光的片

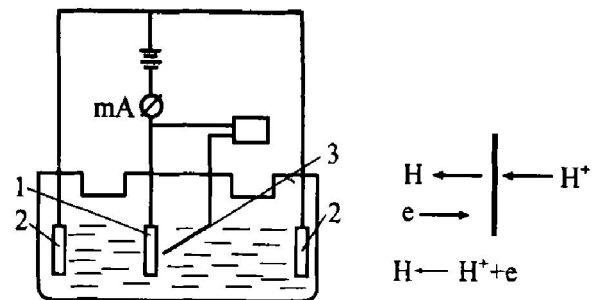


图 1 电解电路示意图

Fig. 1 Schematic illustration of electrolyte circuit

1—Cathode; 2—Anode; 3—Reference electrode

状非晶材料固定在电解装置阴极上, 使用铂丝网作阳极, 通过参比电极测量充氢过程中电极电位的变化。为了减少误差, 使用相同成分的非晶材料做参比电极。在由丙三醇和磷酸按体积比 2: 1 配制的电解液中, 于室温和电流密度  $50 \text{ A/m}^2$  条件下, 对阴极上的非晶材料电解进行充氢。由电解电量和非晶材料金属物质的量求出充入的氢与金属的摩尔比  $\eta$ , 以用来反映非晶材料中氢的含量。分别使用 Pyris 1 型差式扫描量热仪 (DSC) 和 Philips X 射线衍射仪 (XRD), 研究晶化过程及晶体结构。

## 2 结果与讨论

图 2 所示为电流密度  $50 \text{ A/m}^2$  条件下充氢量与充氢时间的关系。由图可见: 氢的容量随着电解

① 收稿日期: 2002 - 09 - 02; 修订日期: 2002 - 12 - 15

作者简介: 彭德林 (1953 -), 男, 高级工程师, 博士研究生。

通讯联系人: 彭德林, 哈尔滨工业大学 (一区) 428 信箱 150001; 电话: 0451 - 6418317; E-mail: pengdelin@hotmail.com

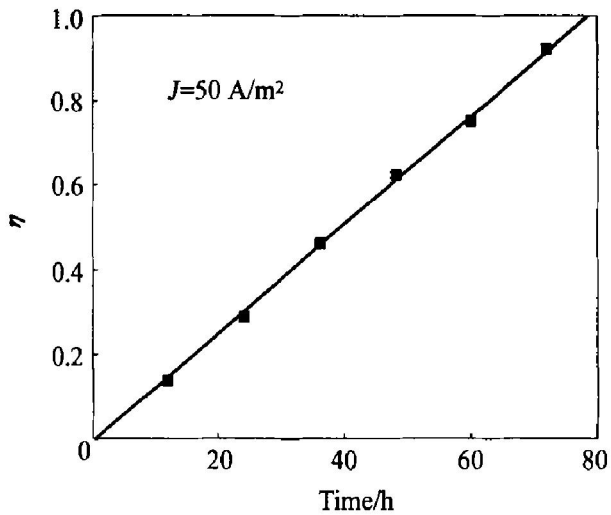


图 2 充氢量与充氢时间的关系

Fig. 2 Relationship between hydrogen content and time of hydrogen charging

时间的延长呈线性增加,  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶可充氢至  $\eta=0.92$ 。实验发现, 电解过程中, 当只有一个圆柱端面与电解液接触时, 充入氢后试样呈非均匀状态变形: 与电解液接触的端面发生凸起变形, 而另一断面发生凹陷变形。表明在大块非晶中充入氢的过程是非均匀的, 通过接触面充入氢的速度大于氢在非晶内部中的扩散速度, 使氢在试样中的分布产生由与电解液接触的表面向试样内部形成负的浓度梯度, 致使充入氢后试样体积膨胀变形不均匀。当与电解液接触的表面、棱角部位及电流密度大的部位充入的氢达到足以使试样破损的饱和容量时, 试样内部还远远小于这个容量。为了消除这种状态, 可以采用调整试样与电解液的接触部位和面积、选择适当的电流密度和使电流密度均匀分布、使用双辅助电极等措施促使氢在大块非晶中相对均匀分布。

图 3 所示为试样充入氢后体积变化与充氢量的关系。当  $\eta$  为 0.92 时, 体积增加 3.5%。在电解过程中, 氢离子在阴极放电 ( $H^+ + e^- \rightarrow H$ ) 析出氢原子, 同时氢原子以间隙原子形式被充入非晶材料中, 在电解驱动力的作用下向内部扩散。大量氢原子首先扩散到无序结构中自由能较低的自由体积空穴内, 当超过自由体积空穴容量后, 原子之间的距离将增大; 其次氢原子在短程有序结构中扩散, 破坏了原子之间的紧密排列, 导致材料体积增大。

图 4 所示为 DSC 分析结果。由图可见: 锆基大块非晶态材料的充氢, 对玻璃转变温度  $t_g$  和晶化开始温度  $t_x$  以及第二晶化峰温度  $t_{p2}$  都有较明显的影响。随着氢含量的增加,  $t_g$  和  $t_x$  及  $t_{p2}$  都有不同程度

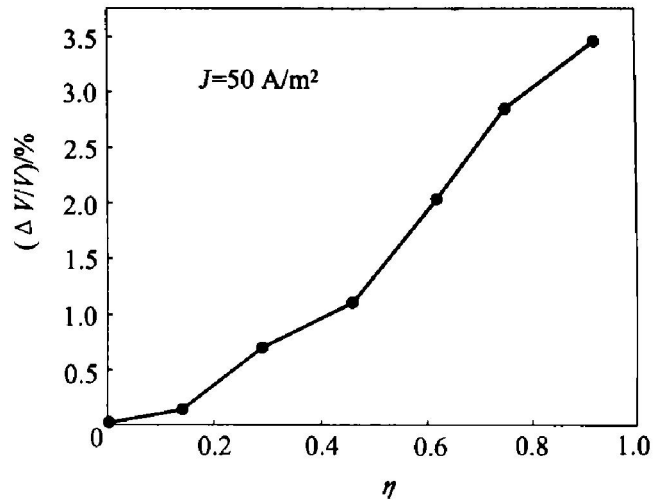


图 3 试样充氢后体积变化与充氢量的关系

Fig. 3 Relationship between volume and hydrogen content of sample after hydrogen charging

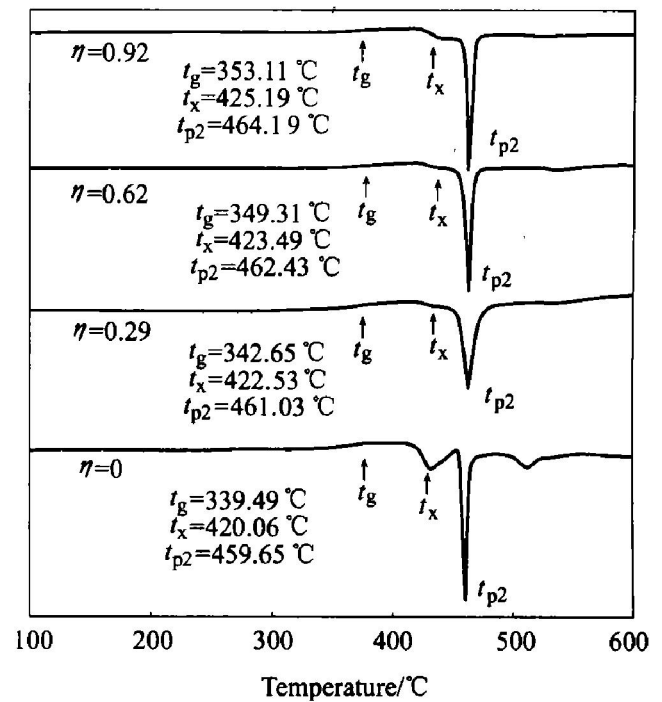


图 4 充氢  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  bulk amorphous alloy after hydrogen charging

的提高, 晶化放热峰显著减小。当  $\eta=0.92$  时, 放热峰总面积(热焓)减少了 30%。当氢以间隙原子的形式存在于大块非晶态无序结构中时, 将阻碍金属原子的迁移, 导致晶化规律发生变化。当氢以间隙原子的形式存在于大块非晶态无序结构中时, 氢在不同温度下通过配位的形式阻滞金属原子激活态<sup>[12]</sup>, 阻碍金属原子的迁移, 导致晶化规律发生变化。另外, 氢原子充入大块非晶态材料中, 使非晶态短程有序结构发生了超晶格变化, 改变了原有金

属原子的状态及迁移规律。因此，在加热过程中，使非晶态玻璃转变激活能增加而导致玻璃转变温度  $t_g$  的提高。同样，由于氢对晶化激活能的影响而提高了晶化开始温度  $t_c$  及第二放热峰温度。另外，由图 4 可见，充入氢后对玻璃转变温度的提高比对晶化温度的提高更明显一些，即玻璃转变对氢更敏感。可以认为充入氢能够提高大块非晶态材料的稳定性。

在结晶态的锆基和钛基合金中，通常氢以引起脆性的金属氢化物的形式存在，在氢含量较低的情况下就足以对材料造成危害。而在大块非晶态材料中，即使  $\eta$  达到 0.92 时也不与金属发生反应。XRD 结果表明，没有形成任何金属氢化物相(如图 5 所示)。充入氢使主峰向低角度方向移动，并且使主峰强度变弱，发生漫散现象，表明原子以大块非晶结构排列时，具有强烈阻止氢化物相形成的特性，这个结果与文献[13]是一致的。

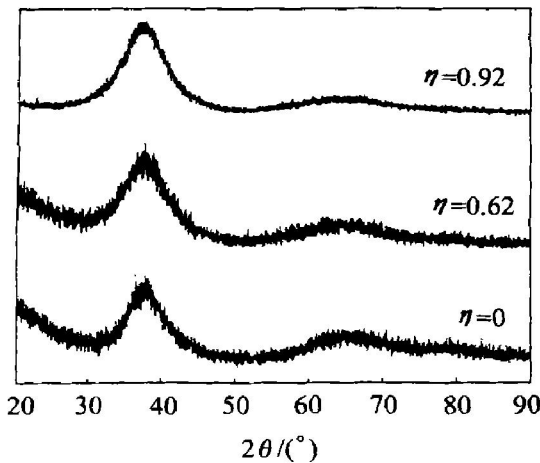


图 5 充氢  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  bulk amorphous alloy after hydrogen charging

### 3 结论

1) 利用电化学方法可以向锆基大块非晶中充入氢，氢的含量与充入时间呈线性增加关系，在  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶中，可充入的氢与金属的摩尔比达到 0.92。

2) 充入氢后，大块非晶材料体积膨胀可达 35%。

3) 氢能够改变大块非晶的晶化特性，使玻璃转变温度及晶化温度提高，并且使放热峰面积减小。

4) 充入氢后，XRD 衍射峰向小角度方向移动，使主峰强度变弱，发生漫散现象，大块非晶结构具有强烈阻止氢化物形成的特性。

### REFERENCES

[1] Köster U, Zander D, Alves H, et al. Hydrogenation of amorphous, nanocrystalline and quasicrystalline magnesium alloys [A]. Aghion E. Magnesium 97, Proc 1st Israeli International Conference on Magnesium Science and Technology [C]. MRI: Beer-Sheva, Israel, 1998. 244 - 249.

[2] Zander D, Leptien H, Köster U, et al. Hydrogenation of Zr-based metallic glasses and quasicrystals [J]. J Non-Cryst Solids, 1999, 250 - 252: 893 - 897.

[3] Spassov T, Köster U. Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys [J]. J Alloys Comp, 1999, 287: 243 - 250.

[4] Köster U, Zander D, Triwikantoro. Hydrogenation and oxidation of Zr-based metallic glasses [J]. Mat Sci Forum, 2000, 343 - 346: 203 - 212.

[5] Zander D, Köster U. Hydrogenation and crystallization of Zr-Cu-Ni-Al metallic glasses [J]. Mater Sci Eng, 2001, 304 - 306: 292 - 295.

[6] Eliaz N, Eliezer D, Abramov E, et al. Hydrogen evolution from Zr-based amorphous and quasicrystalline alloys [J]. J Alloys and Compounds, 2000, 305: 272 - 281.

[7] Eliaz N, Moshe E, Eliezer S, et al. Hydrogen effects on the spall strength and fracture characteristics of amorphous Fe-Si-B alloy at very high strain rates [J]. Metall Mater Trans A, 2000, 31: 1085 - 1093.

[8] Eliaz N, Fuks D, Eliezer D. A new model for the diffusion behavior of hydrogen in metallic glasses [J]. Acta Materialia, 1999, 47: 2981 - 2989.

[9] Eliaz N, Eliezer D, Abramov E, et al. Hydrogen evolution from Zr-based amorphous and quasicrystalline alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 305: 272 - 281.

[10] Suh D, Dauskardt R H. Effects of pre-charged hydrogen on mechanical and thermal behavior of Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass alloys [J]. Materials Transactions, 2001, 4: 638 - 641.

[11] Toth J, Bakonyi I, Tompa K. Hydrogen induced resistivity increase in amorphous and metastable crystalline (Fe, Co, Ni)-Zr ribbons [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253 - 254: 98 - 100.

[12] Eliaz N, Fuks D, Eliezer D. A new model for the diffusion behavior of hydrogen in metallic glasses [J]. Acta Mater, 1999, 47: 2981 - 2989.

[13] Suh D, Dauskardt R H. Hydrogen effects on the mechanical and fracture behavior of a Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic

glass[J]. Scripta Mater, 2000, 42: 233 - 240.

## Effects of hydrogen on crystallization characteristics of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloys

PENG De-lin<sup>1</sup>, SHEN Jun<sup>1</sup>, SUN Jiar-fei<sup>1</sup>, CHEN De-min<sup>2</sup>, CHEN Yu-yong<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Astronautics Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$  bulk amorphous alloy was prepared by arc-melting and rapid casting into a copper mould. Hydrogen charging was performed electrochemically in glycerine-phosphoric acid electrolyte. The content of hydrogen charged and the variation of the amorphous samples in the volume were measured. The effects of hydrogen on the crystallization characteristics of the amorphous alloy were studied by means of X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC). The results show that: the mole ratio of the hydrogen charged to the metals is 0.92. The hydrogen makes the metals expand to 3.5% in the volume. With the hydrogen content increasing, both the glass transition temperature and the crystallization temperature slightly increase within certain extent, and some exothermic peaks weaken at different stages of crystallization.

**Key words:** bulk amorphous; hydrogenation; crystallization; Zr-based alloy

(编辑 陈爱华)