

文章编号: 1004-0609(2003)05-1083-04

Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}合金凝固过程热力学^①

彭德林, 孙剑飞, 沈 军, 陈德民, 王 刚, 陈玉勇

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用真空冷壁坩埚感应熔炼及铜模离心铸造的方法制备了大尺寸非晶态 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}材料, 采用 DTA 和 DSC 分别研究了该合金的凝固特性及非晶态晶化行为。结果表明: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}合金具有较低的熔点, 表现出良好的深共晶特性, 在较低的冷却速度下即可制备出大块部分非晶及全部非晶材料。Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}大块非晶材料在 339.5 °C 发生玻璃转变, 晶化温度为 420 °C。

关键词: 凝固特性; 大块非晶合金; 玻璃转变; 晶化

中图分类号: TG 146, O 769

文献标识码: A

自 1960 年首次获得非晶态合金以来, 非晶态合金的特殊性能一直受到人们的极大关注, 这种材料在宇航、电力、兵器、电子、化工、信息及汽车等诸多行业中都存在巨大的应用潜力。

制备传统非晶合金时, 一般要求极高的冷却速度(> 10⁶ K/s)。由于这个原因, 以往只能制备出尺寸小于 0.1 mm 的薄带、细丝和粉末等形状的非晶态材料, 这在很大程度上限制了非晶态材料的应用。近年来, 大块非晶的研究逐渐受到重视, 目前已报导了大量具有较大非晶形成能力、较宽过冷区范围的合金系。这些合金系的共同特点是在较低的冷却速度下即可获得非晶态, 个别合金临界冷却速度可降至 10 K/s。这些成果的取得, 将使非晶材料的优异性能得到充分利用。

在过去的十几年中, 国内外的研究者在大块非晶合金的制备研究中, 主要集中在非晶形成能力和低临界冷却速度的合金系及制备方法上^[1-10]; 在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上^[11-14]。Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}是具有强非晶形成能力的合金之一, 虽然对其非晶形成能力及性能进行了大量研究, 但对其凝固基本特性还缺乏深入的了解, 为了充分认识 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}大块非晶的形成机理, 本文作者开展了此合金凝固基本特性的研究。

1 实验

采用真空冷壁坩埚感应炉熔炼合金, 利用离心

力快速将熔融合金注入不同蓄热量的铜模中, 制备出名义成分为 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}(摩尔分数, %) 的全部结晶态、部分非晶及全部非晶板状铸锭, 铸锭尺寸为 2 mm × 100 mm × 100 mm, 质量约为 120 g。通过 Philips X 射线衍射仪(XRD)鉴别晶体结构; 采用 PERKIN ELMER DTA7 型热分析仪研究结晶态、含有部分非晶及完全非晶态合金加热过程中热流与温度的关系, 升温速度为 20 °C/min, 并在 20 °C/min 的冷却速度下对该合金的凝固过程的基本规律进行研究; 另外在 Pyris 1 型差式扫描量热仪(DSC)上研究非晶合金的晶化特性。

2 结果及讨论

图 1 所示是制备出的 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}合金板状铸锭的 X 射线衍射谱。实验中使用真空冷壁坩埚感应炉熔炼合金, 利用离心力快速注入铜模的方法, 在较低的冷却速度即可获得含有部分非晶的材料, 其 XRD 谱略微显示出非晶漫峰的基本特征, 同时伴随着大量的晶化相存在, 表明材料中除了晶化相之外, 还存在着非晶态结构(如图 1(b)所示); 在稍快的冷却速度下制备出了完全非晶态材料, 其 XRD 谱如图 1(a)所示, 只有漫峰存在, 为典型的非晶 XRD 谱特征, 表明材料为完全的非晶态结构。

图 2 所示是 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}合金凝

① 收稿日期: 2002-10-08; 修订日期: 2002-12-24

作者简介: 彭德林(1953-), 男, 高级工程师, 硕士

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

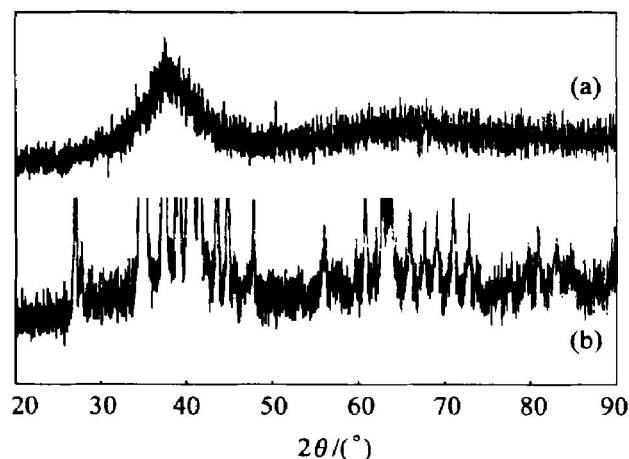


图 1 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of

$\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloys

(a) —High cooling rate; (b) —Low cooling rate

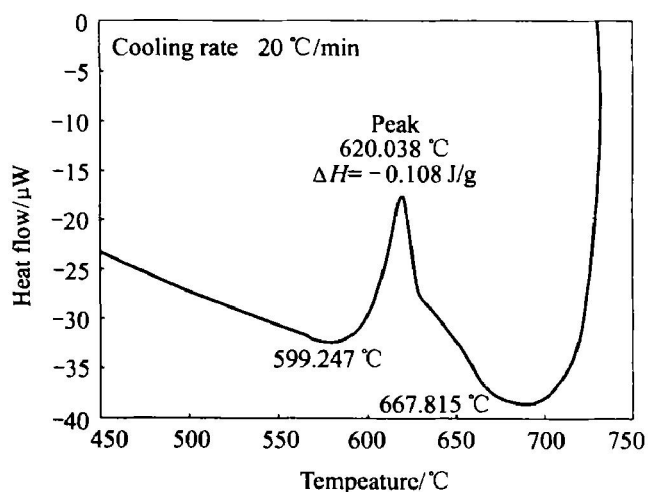


图 2 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金凝固过程中热流与温度的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve of heat flow and temperature in solidification process of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloys

固过程中热流与温度的 DTA 曲线。结果表明： $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度冷却时，在 $668\text{ }^{\circ}\text{C}$ (凝固起始温度) DTA 曲线出现第 1 个拐点，表明液体合金开始凝固，由于有晶体形成放出结晶潜热，导致体系中温度升高，热流发生变化；随着凝固过程的进行，晶体不断增加，释放出的结晶潜热逐渐增加，DTA 曲线呈峰状变化；温度降低到 $599\text{ }^{\circ}\text{C}$ (凝固终了温度)，体系中结晶潜热释放完毕，DTA 曲线上出现第 2 个拐点，表明液相全部转变成固相，凝固过程结束。 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金凝固过程中结晶潜热放热峰值温度为 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，热焓为 -0.1 J/g 。

图 3 所示是 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金凝固过程中温差与时间的 DTA 曲线。 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却时，大约在 3.466 min 开始凝固，并伴随有结晶潜热的释放，随着时间的延长，晶体数量增加，释放出大量结晶潜热，DTA 曲线呈峰状变化。 6.629 min 凝固结束。

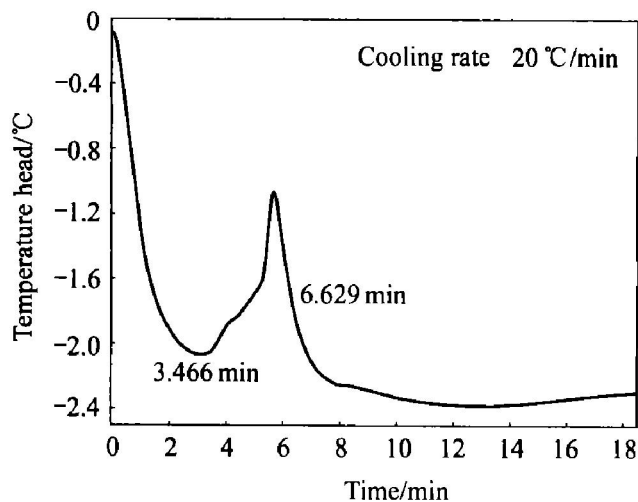


图 3 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金凝固过程中温差与时间的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curve of temperature head and time in solidification process of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloys

组成合金的每个元素都有较高的熔点，而 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金的凝固终了温度只有 $599\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，表明该多组元合金具有良好的深共晶特性，因此在动力学上有利于非晶的形成。 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金具有较低的熔化焓(由图 1 可知 $\Delta H = -0.1\text{ J/g}$)，由热力学基本原理可知：

$$\Delta G = \Delta H_f - T \cdot \Delta S_f \quad (1)$$

式中 ΔG 为相变自由能差， ΔH_f 为熔化焓， ΔS_f 为熔化熵。 ΔH_f 越小， ΔS_f 越大，则会引起 ΔG 减小。合金的相变自由能差 ΔG 越小，非晶形成能力越大。由于多组元合金原子呈紧密的无序堆积，降低了 ΔG 值，在热力学上提高了非晶形成能力。另外， $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金组元间原子尺寸差异较大，有利于在三维空间拓扑无序状态排列。

图 4 所示是对 3 种晶体结构 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金进行差热分析的结果。结晶态合金的 (as-crystallized) DTA 升温曲线上除了熔化吸热峰外，没有出现任何特征变化，表明在加热过程中没有新的结晶相形成。在 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，DTA 曲线出现吸热峰，表明合金在 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始熔化(如图 4(a) 所示)。

部分非晶的 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 材料 DTA 升温曲线如图 4(b) 所示: 由于含有部分非晶, 加热过程中非晶相首先发生玻璃转变, 并有结晶相形成, 释放出结晶潜热, DTA 曲线表现出放热峰; 加热到 660 °C 晶体开始熔化, DTA 曲线表现出吸收热量。非晶态 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 材料 DTA 升温曲线如图 4(c) 所示: 由于材料完全处于非晶态亚稳结构, 所以在非常低的加热温度下就开始有多个结晶相形成, DTA 曲线出现多个放热峰; 当温度升到 660 °C, 晶体开始熔化并吸收热量, DTA 曲线出现吸热峰。

图 5 所示是 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 非晶态合金的 DSC 分析结果。由于非晶结构处于亚稳状

态, 在非常低的温度下即可发生相变, 其玻璃转变温度 (θ_g) 为 339 °C; 结晶开始温度 (θ_x) 为 420 °C。DSC 曲线上先后出现 3 个主要放热峰, 其峰值温度分别为 432 °C, 460.6 °C 和 518.4 °C。放热峰总面积即热焓 (ΔH) 为 -110 J/g。

3 结论

1) $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金具有较低的凝固温度, 凝固起始温度大约为 668 °C, 凝固終了温度大约为 599 °C, 并表现出良好的深共晶特性。因此具有较强的非晶形成能力, 在较低的冷却速度即可制备出大块非晶态材料。

2) 使用真空冷壁坩埚感应炉熔炼合金及离心力快速注入铜模的方法, 能够制备出大块非晶合金, 测得 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 大块非晶态材料在 339 °C 发生玻璃转变, 在 420 °C 开始晶化。

REFERENCES

- [1] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Production amorphous cylinder and sheet of $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alloy by a metallic mold casting method[J]. Mater Trans, JIM, 1990, 31: 425 - 428.
- [2] 何 国, 陈国良. 大块玻璃合金射流成形方法的研究[J]. 材料科学与工艺, 1998, 3: 105 - 108.
HE Guo, CHEN Guo-liang. Preparation of bulk amorphous alloys by melt injection[J]. Material Science and Technology, 1998, 3: 105 - 108.
- [3] Lin X H, Johnson W L, Rhim W K. 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.
- [4] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. Preparation of bulk glassy $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ alloy of 40 mm in diameter by water quenching[J]. Mater Trans, JIM, 1996, 37: 181 - 184.
- [5] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Glass-forming ability of alloys[J]. J Non-Cryst Solids, 1993, 156: 473 - 480.
- [6] 曲向东, 孙文声, 张风军, 等. $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}$ 大块非晶态合金的制备及晶化过程[J]. 金属功能材料, 1998, 4: 161 - 163.
QU Xiang-dong, SUN Wen-sheng, ZHANG Feng-jun, et al. Preparation of crystallization process of $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}$ bulk amorphous alloy[J]. Metallic Functional Materials, 1998, 4: 161 - 163.
- [7] 曲向东, 孙文声, 张风军, 等. $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}\text{Fe}_5$ 大

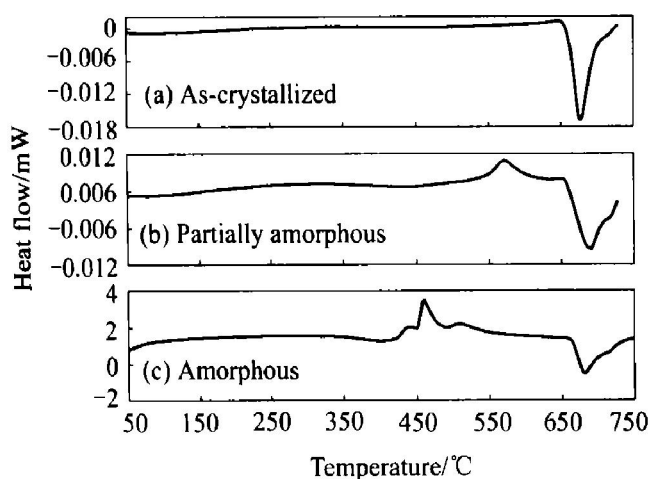


图 4 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金升温过程 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curves in heating process of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloys

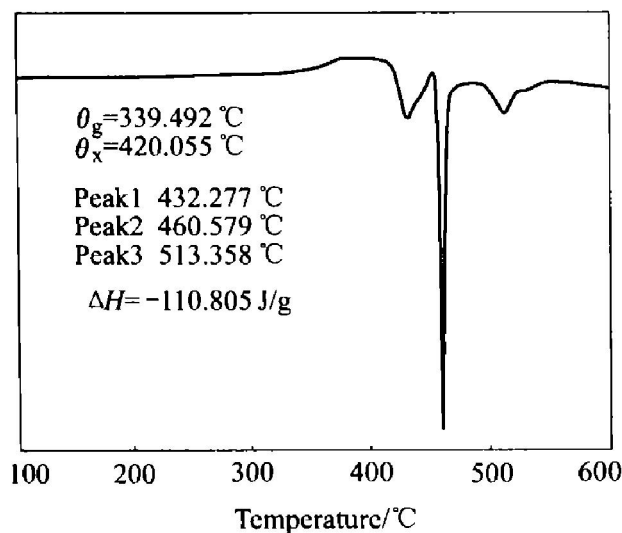


图 5 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 大块非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk amorphous alloy

- 块非晶合金的制备[J]. 金属功能材料, 1998, 5: 215 - 217.
- QU Xiang-dong, SUN Wen-sheng, ZHANG Feng-jun, et al. Preparation of $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_5$ bulk amorphous alloy [J]. *Metallic Functional Materials*, 1998, 5: 215 - 217.
- [8] 何 国, 边 赞, 陈国良. $\text{Zr}_{52.5}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{17.9}\text{Ti}_5$ 块体玻璃合金等温晶化与结构转变[J]. 金属学报, 1999, 5: 459 - 462.
- HE Guo, BIAN Zan, CHEN Guo-liang. Phase transformation of bulk glass alloy $\text{Zr}_{52.5}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{17.9}\text{Ti}_5$ during isothermal annealing [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 5: 459 - 462.
- [9] 嵇 罡, 季颖斐, 马学鸣, 等. 大块非晶合金的形成能力[J]. 材料科学与工程, 1999, 3: 55 - 58.
- JI Gang, JI Ying-fei, MA Xue-ming, et al. Glass forming ability of bulk amorphous alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, 3: 55 - 58.
- [10] Eckert J, Mattern N, Zinkevith M, et al. Crystallization behavior and phase formation in $\text{Zr} - \text{Al} - \text{Cu} - \text{Ni}$ metallic glass containing oxygen [J]. *Mater Trans*, JIM, 1998, 6: 623 - 632.
- [11] 张艳歆, 赵德干, 张 勇, 等. 锆基大块非晶合金玻璃转变和晶化动力学效应[J]. 中国科学(A 辑), 2000, 5: 445 - 450.
- ZHUANG yan-xin, ZHAO De-qian, ZHANG Yong, et al. The kinetics effects of glass transition and crystallization of Zr-based bulk amorphous alloy [J]. *Science in China (Series A)*, 2000, 5: 445 - 450.
- [12] Liu L, Heatherly D S, Easton C A, et al. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys [J]. *Metall Mater Trans A*, 1998, 29A: 1811 - 1820.
- [13] Lowhaphandu P, Lewandowski J J. Fracture toughness and notched toughness of bulk amorphous alloy: Zr-Ti-Ni-Cu-Be [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 12: 1811 - 1817.
- [14] Gilbert C J, Schroeder V, Ritchie R O. Mechanisms for fracture and fatigue crack propagation in a bulk metallic glass [J]. *Metall Mater Trans A*, 1999, 30A: 1739 - 1753.

Solidification thermodynamics of bulk amorphous $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloy

PENG De-lin, SUN Jian-fei, SHEN Jun,

CHEN De-min, WANG Gang, CHEN Yu-yong

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The bulk amorphous $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloy was prepared by cold wall crucible induction melting and centrifugal casting into a copper mould. Solidification characteristic of the alloy was analyzed by differential thermal analysis (DTA) and crystallization behaviours of the amorphous alloy was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). It is shown that the melting point of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloy is relatively low, and the melt has a good eutectic characteristic. The partially amorphous and fully amorphous samples are prepared at low cooling rate. It is determined that the glass transition temperature (θ_g) of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk amorphous alloy is 339.5 °C and the crystallization temperature (θ_x) is 420 °C.

Key words: solidification characteristic; bulk amorphous alloy; glass transition; crystallization

((编辑 杨 兵))