文章编号：1004-0609(2012)12-3416-05

初生纳米晶对 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金结构稳定性的影响

周 勋，寇宏超，白 洁，王 军，李金山，周 廉

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室，西安 710072)

摘 要：通过感应熔炼–喷铸法制备具有非晶/纳米晶复合结构的块体 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 合金。在与全非晶结构的 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 合金进行比较的基础上，研究 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶/纳米晶合金在均匀流变过程中的晶化程度，分析其在连续升温过程中的晶化动力学。结果表明：初始纳米晶的存在不会明显降低非晶/纳米晶合金在过冷液相区流变过程中的结构稳定性；非晶/纳米晶合金的晶化激活能约为 233.21 kJ/mol，与非晶合金的晶化激活能大致相同；随着转变分数的增加非晶/纳米晶合金的局部 Avrami 指数从 2 变化到 0.5，明显低于非晶合金的局部 Avrami 指数；这表明初始纳米晶并没有明显加速非晶的晶化过程。

关键词：非晶/纳米晶合金；结构稳定性；均匀变形；晶化动力学

中图分类号：TG 139.8 **文献标志码**：A

Effect of initial nanocrystal on structural stability of $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous alloy

ZHOU Xun, KOU Hong-chao, BAI Jie, WANG Jun, LI Jin-shan, ZHOU Lian

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ bulk alloy with amorphous/nanocrystalline structure was prepared by electromagnetic induce melting-injection casting. Crystallization of amporhous/nanocrystalline alloy during homogeneous deformation was investigated based on comparing with $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ alloy with amorphous structure. The results indicate that the existence of initial nanocrystal doesn't decrease the structure stability of amporhous/nanocrystalline alloy during rheologic process in supercooled liquid region. Moreover, the activated energy of amporhous/nanocrystalline alloy is 233.21 kJ/mol, and is roughly equal to that of amorphous alloy. Avrami exponent of amporhous/nanocrystalline alloy ranges from 2 to 0.5, which is lower than that of the amorphous alloy. This indicates that the initial nanocrytal wouldn't promote crystallization.

Key words: amorphous/nanocrystalline alloy; structural stability; homogeneous deformation; crystallization kinetics

块体非晶合金具有高比强度、高硬度、耐腐蚀等特点，但其较低的室温塑性成为非晶合金进一步发展的瓶颈[1]。由于非晶处于热力学不稳定状态，目前可通过调整冷却速度、改变氧含量、进行预热处理等手段获得非晶/纳米晶的复合结构[2−4]。纳米晶的存在将对非晶合金的强度、塑性、弹性模量等力学性能产生一定的影响，有利于优化非晶合金的力学性能[5−6]，同时对软磁性能、耐蚀性能也有一定程度的改善[7−8]。而 Ti-Zr-Be 系块体非晶合金的铸态组织中存在大量的淬火态原子团簇，使其在具有高强度的前提下同时还拥有较好的塑性[9−10]。与此同时，Ti-Zr-Be 系块体非晶合金在过冷液相区内具有超塑性，可通过热挤压和印压等方式进行塑性加工[11−12]。在加工过程中纳米晶的析出及长大将影响非晶合金的超塑性成形性能，同时

基金项目：国防基础科研资助项目(A2720060295)；凝固技术国家重点实验室自主课题资助项目(26-TZ-2010)
收稿日期：2011-07-04；**修订日期**：2012-05-04
通信作者：周 勋，博士；电话：13468763912；E-mail: anglezhou1981@yahoo.cn

也会导致成形后非晶合金力学性能的变化。因此，有必要研究纳米晶对非晶合金结构稳定性的影响。

本文作者以 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶/纳米晶合金为对象，研究初生纳米晶对非晶/纳米晶合金在塑性流变过程中结构稳定性的影响，并通过对等加热速率条件下晶化动力学的分析，讨论了初生纳米晶具有特殊稳定性的原因。

1　实验

实验合金名义成分为 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$(摩尔分数，%)，原材料选取纯度为 99.6%以上的块体金属。采用真空非自耗电弧炉熔炼母合金锭，熔炼过程中采用高纯氩气保护，熔炼 3~4 次以使成分均匀。采用真空感应熔炼–喷铸的方法制备 d 3 mm 的棒材，在感应熔炼过程中通过调整过热时间获得非晶/纳米晶及全非晶两种不同初始结构的试样，并通过 HRTEM 标定合金的初始结构。采用 Netzsch DSC409 差示扫描量热仪测定试样在等加热速率下的热效应曲线，升温速率为 5~40K/min，通过晶化动力学参数的求解研究其热稳定性及相析出行为。为获得准确的晶化过程的热效应曲线，需进行基线校正，即对同一样品在同一温度程序下分别进行两次相同的热分析测量过程。第二次扫描时，样品已处于完全结晶状态，将所记录的热信号视为基线；从第一次测量曲线中减去基线可以消除仪器造成的实验误差。

将非晶棒材切割成高度为 6 mm、长径比为 2 的压缩试样，压缩实验在新三思 CMT5205 型电子万能实验机上完成，采用石墨与 B_2O_3 混合粉末作为润滑剂。实验时，先将电阻炉加热到实验温度，待温度恒定后快速放入压缩试样并保温 5 min，以保证试样温度均匀，随后再进行压缩。压缩试验完成后，将试样迅速取出并水淬。通过 DSC 分析变形后试样的结构变化。

2　结果与分析

2.1　初始结构的标定

通过控制液态温度制备了具有不同初始结构的 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 合金，图 1 所示为其在升温速率为 20K/min 时的 DSC 曲线。由图 1 可以观察到非晶/纳米晶合金的初始晶化温度明显低于非晶合金的初始晶化温度。在 Zr 基非晶合金、$Mg_{83}Ni_{17}$ 非晶合金中也同样发现了纳米晶使晶化温度降低的现象[13−14]。这可能是由于纳米晶可作为非晶合金在晶化过程中的结晶核心，使晶化相在较低的温度就开始析出，从而造成了晶化温度的降低。从其微结构(见图 2)也可以明显观察到非晶/纳米晶合金的基体中均匀分布着一些黑色的

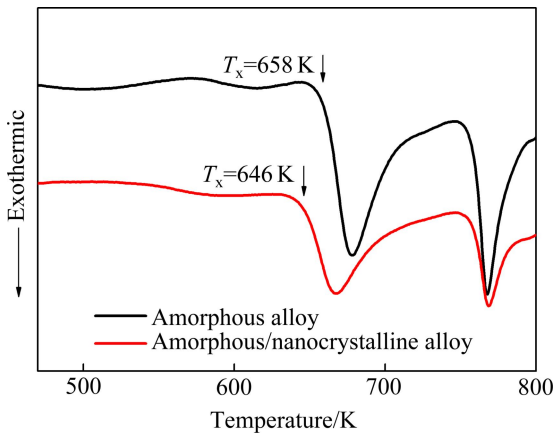


图 1　$Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金及非晶/纳米晶合金的 DSC 曲线

Fig. 1　DCS curves for $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous and amorphous/nanocrystalline alloy

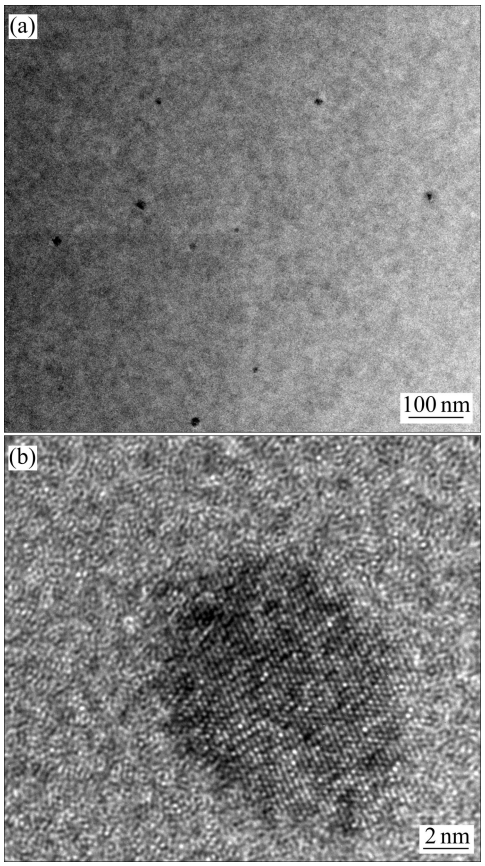


图 2　$Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶/纳米晶合金的 HRTEM 像

Fig. 2　HRTEM images of $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous/nanocrystalline alloy

斑点，放大倍数之后观察发现其为尺寸 10 nm 左右的纳米晶。这可能是由于在较低的液态温度下，熔体中尺寸较大的有序结构还没有完全熔于液态金属中，便在快速冷却过程中以纳米晶的形式保存在了铸态组织中。

2.2 纳米晶在均匀变形过程中的稳定性

图 3 所示为非晶合金及非晶/纳米晶合金在不同温度条件下压缩变形的应力—应变曲线。变形温度范围为 T_x 以下 10~60 K，其中，非晶合金合金变形温度范围为 598~648 K；非晶/纳米晶合金变形温度范围为 586~636 K。当变形温度较低时，非晶合金及非晶/纳米晶合金均表现出较好的结构稳定性，流变应力随着应变量的增加缓慢减小，表现出应变软化的特征；但是随着变形温度的提高，应力—应变曲线逐渐表现出应变硬化的特征，一些研究学者认为这是由于非晶合金在流变过程中发生了部分晶化，从而引起了流变应力的增大[15−16]。表 1 所列为非晶合金及非晶/纳米晶合金在均匀变形后的晶化放热焓的变化分数，可用来间接表征初级晶化分数(f)的大小，其计算方法为

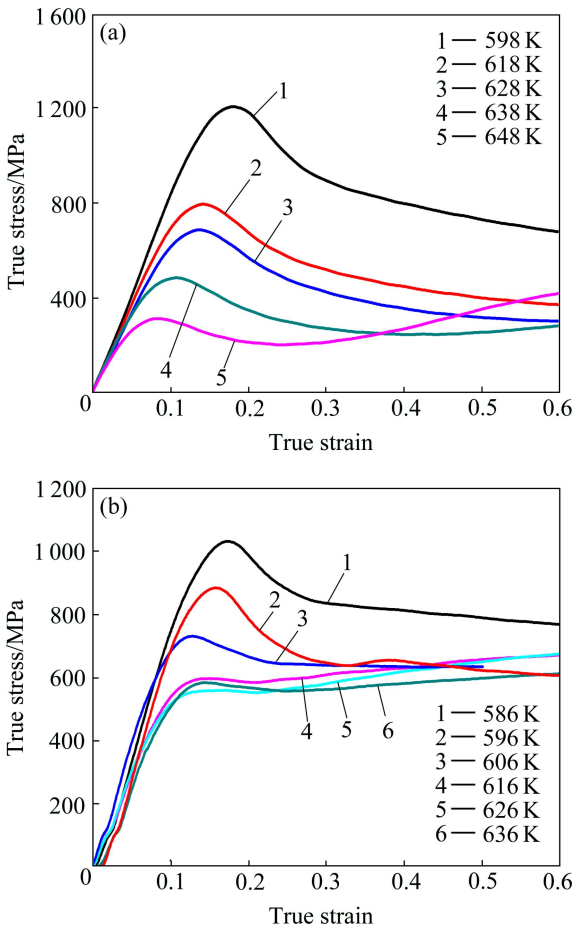


图 3 应变速率为 5×10^{-4} s^{-1} 时 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金和 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶/纳米晶合金的应力—应变曲线

Fig. 3 True stress—true strain curves for $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous alloy(a) and $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous/nanocrystalline alloy(b) at constant strain rate of 5×10^{-4} s^{-1}

表 1 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金及非晶/纳米晶合金经均匀变形后的初级晶化放热焓的变化

Table 1 Change of first crystallization exothermic heat (f) for homogeneous deformed $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous alloy and amorphous/nanocrystalline alloy

Deformed temperature/K	f/%	
	Amorphous alloy	Amorphous/ nanocrystalline alloy
T_x−60	1.24	0.89
T_x−30	59.2	57.7
T_x−10	82.5	–

$$f = 1 - \frac{\Delta H_{def}}{\Delta H_{ac}} \tag{1}$$

式中：ΔH_{ac} 为铸态下试样的初级晶化放热焓，ΔH_{def} 为变形后试样的初级晶化放热焓。从表 1 可以看到，随着温度的升高，非晶合金及纳米晶/非晶合金在均匀变形后的晶化放热焓变化分数逐步增加，表明晶化量随温度的升高而增大，说明随着变形温度的升高，非晶合金及非晶/纳米晶合金的稳定性将逐步降低。同时在 T_x 以下相同的温度范围内，非晶/纳米晶合金与非晶合金在变形后具有大致相同的晶化放热焓的变化分数，说明两种初始结构不同的非晶合金在流变过程中的初级晶化分数差别不大。该结果表明初始纳米晶的存在虽然会明显降低非晶合金的晶化温度，但不会降低非晶合金在其过冷液相区流变过程中的结构稳定性。

2.3 纳米晶稳定性的机理分析

非晶合金的晶化激活能 E 反映了非晶晶化的难易程度，通过比较非晶合金与非晶/纳米晶合金的晶化激活能，可以反映纳米晶的存在对结构稳定性的影响。在此，采用 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)方法计算初级晶化激活能[17]，其表达式为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = -\frac{E}{RT_\alpha} + C \tag{2}$$

式中：E 为晶化激活能；β 为加热速率；T_α 是达到某一特定转变分数 α 时的温度；R 为摩尔气体常数；C 为常数。在特定的转变分数 α 下，通过不同升温速率及晶化温度的拟合可得到不同 α 下的激活能值，因而可以得到激活能随晶化分数的变化曲线，结果如图 4 所示。从图 4 可以看到，晶化激活能随着转变分数的

增加而逐渐增加，表明随着初级晶化的进行，晶化过程变得越来越困难。同时非晶合金与非晶/纳米晶合金的激活能十分相近，非晶合金的平均激活能约为 233.4 kJ/mol，非晶/纳米晶合金的平均激活能约为 233.21 kJ/mol。也就是说，虽然初始纳米晶的存在可作为晶化的结晶核心，使晶化相在较低温度下析出，并降低晶化温度，却没有对晶化激活能造成明显的影响。一般来说，晶化温度越低，表明非晶的热稳定越差，形核所需激活能较小，但在本研究中，非晶/纳米晶合金的晶化激活能并没有明显低于非晶合金的晶化激活能。这可能是由于两方面原因造成的：首先，KAS 法计算的激活能包含了晶粒的形核和长大激活能两个部分，因此激活能实际上是由这两部分共同决定的[18]。另外，纳米晶的形核长大过程还涉及到吸热的过程，会在一定程度上弱化晶化的放热效应，造成 DSC 测得的量热信号与实际的晶化放热有差异，造成晶化激活能计算的误差。

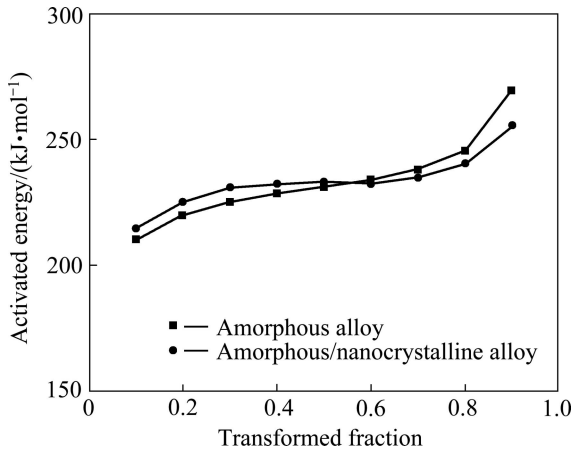


图 4　$Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金及非晶/纳米晶合金的初级晶化激活能—转变分数关系图

Fig. 4　Activation energy as function of transformed fraction calculated from first crystallization of $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous and amorphous/nanocrystalline alloy

非晶合金及非晶/纳米晶合金在连续升温过程中的局部 Avrami 指数通常可写为[19]

$$n_{\mathrm{loc}} = -\frac{\partial \ln[-\ln(1-\alpha)]}{E\partial[1/(RT)]} \tag{3}$$

式中：非晶合金的局部 Avrami 指数随着晶化分数的变化如图 5(a)所示，可以看出，随着晶化分数增加，局部 Avrami 指数从 2.5 变化到 1(因转变分数的起始和结束阶段的误差大，在此，只讨论 α 在 0.1~0.9 之间的变化趋势)，Avrami 指数变化幅度较大说明在晶化开始阶段非晶基体中有一定的形核速率，但随着转变分数增加，形核方式转变为位置饱和形核，这是由于 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金中存在大量的淬火晶核，使晶化相以此为核心直接析出。而对于非晶/纳米晶合金，其局部 Avrami 指数明显小于非晶合金的局部 Avrami 指数，且随着转变分数的增加从 2 变化到 0.5，表明晶化过程中形核率基本为零。其晶化相生长方式更为复杂，晶化相既能直接从纳米晶界面析出，又能以淬火晶核为核心析出。纳米晶在非晶晶化过程中的稳定性与初始的形核密度有着密切的关系。根据 KELTON[20]提出的纳米晶形核模型，晶化相的析出将导致多余的组元原子从晶化相中被排出，当析出相达到一定尺寸后，析出相界面两端的成分差距逐渐扩大，晶化相组元原子需通过长程扩散达到析出相界面以满足析出相的生长，表现为纳米晶的尺寸达到一定的范围后，其浓度场将与邻近的纳米晶浓度场发生碰撞，使纳米晶生长变得极为缓慢。ALLEN 等[21]研究发现：在晶化过程中大的形核密度将加速纳米晶浓度场的碰

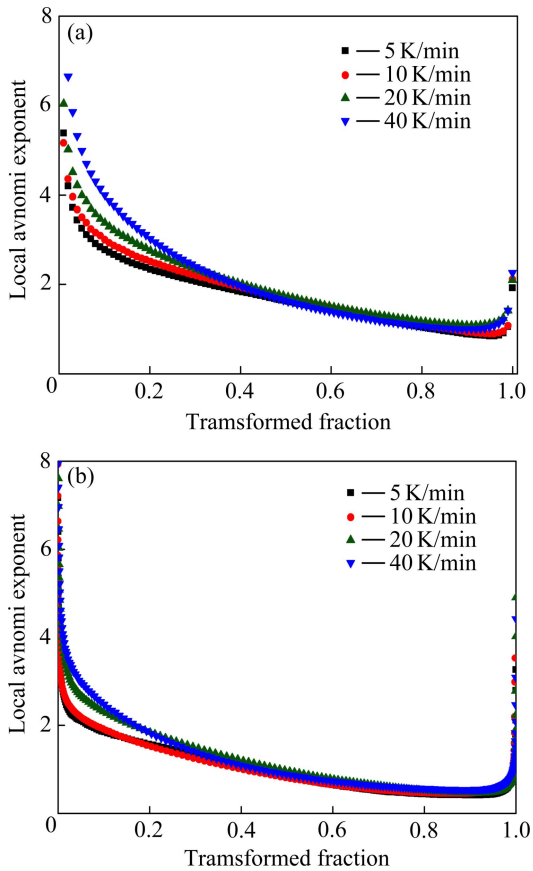


图 5　$Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金和 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶/纳米晶合金初级晶化的局部 Avrami 曲线

Fig. 5　Local Avrami plots of first crystallization stage for $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous(a) and $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ amorphous/nanocrystalline alloy(b)

撞，使纳米晶较早地就停止生长，从而表现出较好的稳定性。对 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金来说，其铸态结构中大量的淬火原子团簇有利于大形核密度的产生，而纳米晶/非晶合金中的初始纳米晶将进一步提高晶化开始阶段的晶核密度，使纳米晶浓度场的碰撞更加提前，所以初始纳米晶的存在将使得非晶/纳米晶合金的晶化转变速率变慢。类似的现象在 $Al_{91}Ni_7Y_2$ 合金中也出现过，$Al_{91}Ni_7Y_2$ 非晶/纳米晶合金甚至表现出优于 $Al_{91}Ni_7Y_2$ 非晶合金的稳定性[22]。

综上所述，初生纳米晶的存在虽然会降低 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金的晶化温度，但同时也使纳米晶在晶化过程中的长大速度变得更加缓慢。综合两方面的作用，初生纳米晶并不会明显加速非晶合金的晶化过程。因此，在过冷液相区流变的过程中，纳米晶/非晶合金表现出与非晶合金相当的结构稳定性。

3 结论

1) $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 合金的初始微结构对制备条件非常敏感，通过调整液态温度，利用感应熔炼−喷铸法可分别获得非晶、非晶/纳米晶的铸态结构。

2) $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶/纳米晶合金的晶化温度相对较低，但其在过冷液相区变形过程中具有与非晶合金相当的结构稳定性。

3) 初生纳米晶没有对晶化激活能造成明显的影响；与 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金相比，非晶/纳米晶合金在晶化过程中具有更低局部 Avrami 指数。

REFERENCES

[1] SURYANARAYANA C, INOUE A. Bulk metallic glasses[M]. Boca Raton: CRC Press, 2010: 388−395.

[2] WANG Li-min, MA Li-qun, INOUE A. Nanocrystal reinforced $Hf_{60}Ti_{15}Ni_{15}Cu_{10}$ metallic glass by melt-spinning[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352: 265−269.

[3] MURTY B S, PING D H, HONO K, INOUNE A. Influence of oxygen on the crystallization behavior of $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ and $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ metallic glasses[J]. Acta materialia, 2000, 48: 3985−3996.

[4] JANG J S C, TSAO S F, CHANG L J, HUANG J C, LIU C T. Nanocrystallization of $Zr_{61}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}Si_4$ metallic glass[J]. Intermetallics, 2009, 17: 56−64.

[5] FAN C, LI C F, INOUE A, HAAS V. Deformation behavior of Zr-based bulk nanocrystalline amorphous alloys[J]. Physical Review B, 2000, 61: 3671−3673.

[6] HEILMAIER M. Deformation behavior of Zr-based metallic glasses[J]. Journal of Material Processing Technology, 2001, 117: 374−380.

[7] ZHANG Min, XUAN Tian-peng. Current research of amorphous and nanocrystalline Fe-based soft magnetic alloys[J]. Metallic Functional Materials, 2010, 17: 69−72.

[8] ZHANG De-fen, CHEN Xiao-wen, LONG Guang-wen, LU Jin-zhu, WANG Bin. Influence of annealing process on corrosion resistance of $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ nano-grained ribbon[J]. Heat Treatment of Metals, 2010, 35: 86−89.

[9] PARK J M, CHANG H J, HAN K H, KIM W T, KIM D H. Enhancement of plasticity in Ti-rich Ti-Zr-Be-Cu-Ni bulk metallic glasses[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 1−6.

[10] KIM Y C, KIM W T, KIM D H. A development of Ti-based bulk metallic glass[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375/377: 127−135.

[11] JUN H J, LEE K S, CHANG Y W. Deformation behavior and formability of a Ti-Zr-Ni-Be bulk metallic glass within supercooled liquid region[J]. Intermetallics, 2010, 18: 1537−1543.

[12] HUANG Yong-jiang, SHEN Jun, SUN Yi, SUN Jian-fei, CHEN John J J. High temperature deformation behaviors of $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$ bulk metallic glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504: 82−85.

[13] XING P F, ZHUANG Y X, WANG W H, GERWARD L, JIANG J Z. Glass transition, crystallization kinetics and pressure effect on crystallization of ZrNbCuNiBe bulk metallic glass[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91: 4956−4960.

[14] SPASSOV T, TODOROVA S, PETKOV V. Kinetics of Mg_6Ni nanocrystallization in amorphous $Mg_{83}Ni_{17}$[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355: 1−5.

[15] NIEH T G, WADSWORTH J. Homogeneous deformation of bulk metallic glasses[J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 387−392.

[16] WANG Q, GRAVIER S, BLANDIN J J, PELLETIER J M, LU J. Deformation and crystallization of a $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass in the supercooled liquid region[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 435/436: 405−411.

[17] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702−1706.

[18] LIU F, SOMMER F, MITTEMEIJER E J. Determination of nucleation and growth mechanisms of the crystallization of amorphous alloys; application to calorimetric data[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 3207−3216.

[19] LU W, YAN B, HUANG W. Complex primary crystallization kinetics of amorphous Finemet alloy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351: 3320−3324.

[20] KELTON K F. Time-dependent nucleation in partitioning transformations[J]. Acta materialia, 2000, 48: 1967−1980.

[21] ALLEN D R, FOLEY J C, PEREPEZKO J H. Nanocrystal development during primary crystallization of amorphous alloy[J]. Acta materialia, 1998, 46: 431−440.

[22] SU Yong, CHEN Yi-qing, DING Hou-fu, ZHENG Yu-chun. Study on crystallization of $Al_{91}Ni_7Y_2$ nanophase-amorphous composite[J]. Heat Treatment of Metals, 2000, 23: 12−15.

(编辑 龙怀中)