非晶合金专题

ZrCuAlMo 大块非晶的制备及热稳定性研究

张宝庆^{①②*}, 张亚宁^①, 张志^①, 刘宝忠^①, 米国发^①, 袁庆龙^①

① 河南理工大学材料学院, 焦作 454000;

② 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004

*联系人, E-mail: bqzhang@hpu.edu.cn

收稿日期: 2012-03-20; 接受日期: 2012-04-19; 网络出版日期: 2012-05-15

亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室开放基金(编号: 201105)、河南省教育厅基金(编号: 2011A430015)和河南理工大学博士基金(编号: B2010-81) 资助项目

摘要 通过铜模吸铸法制备 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Mo}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 大块非晶合金. 利用 X 射线衍射、差热分析等, 研究分析添加 Mo 对 $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ 合金非晶形成能力及热稳定性的影响. 结果表明, Mo 的添加量为 2% 时, 合金具有最大的非晶形成能力, 纯非晶试样的临界尺寸从 4 mm 增大到 6 mm 以上, 8 mm 的样品只有微弱的衍射峰. Mo 提高非晶形成能力的原因主要是抑制引起异质形核的 CuZr 相的析出与长大. 利用 Kissinger 方法计算得到的其玻璃转变激活能 E_g 为 $278.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、晶化激活能 E_x 为 $392.46 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、晶化峰值的激活能 E_p 为 $376.97 \text{ kJ mol}^{-1}$. 与原合金相比, 晶化激活能与晶化峰值激活能的数据都增大, 说明 Mo 的添加不仅提高了原合金的非晶形成能力, 同时也增强了合金的热稳定性.

关键词 大块非晶合金, 非晶形成能力, 热稳定性, 激活能

PACS: 61.43.Dq, 81.70.Pg, 82.20.Pm

doi: 10.1360/132012-292

大块非晶合金(BMG)具有独特的结构、优异的性能和广阔的应用前景, 从一出现就受到各国科技人员的广泛重视. ZrCu 基 BMG 由于组元简单, 不含贵金属, 不含毒元素, 抗压强度近 2000 MPa, 且具有一定的压缩塑性, 是最有可能成为结构材料的合金体系, 近年来更是受到极大的关注^[1–3]. 然而, 作为结构材料的合金必须能够做到一定尺寸, 即具有较大的非晶形成能力(GFA), 因此, GFA 研究一直是 BMG 研究领域的热点方向之一. 人们通过研究发现, 有目的地进行元素的掺杂和替换, 是制备高 GFA 的一个

行之有效的方法^[2,4,5]. 最初人们认为添加具有与主要元素有负混合热的元素能促进 GFA, 例如井上的三原则等, 但随着研究的不断广泛和深入, 人们发现添加具有正混合热的元素也能提高非晶形成能力^[6–9].

要想作为结构材料, 良好的热稳定性也是必须具备的性能, 而非晶合金作为一种亚稳态材料, 其自由能高于平衡晶态, 当其被加热到足够高的温度时, 会发生结构转变而非晶态向稳定的晶态过渡. 因此热稳定性研究对全面了解非晶合金的性能具有重要的工程应用意义.

引用格式: 张宝庆, 张亚宁, 张志, 等. ZrCuAlMo 大块非晶的制备及热稳定性研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 614–618

Zhang B Q, Zhang Y N, Zhang Z, et al. Preparation and thermal stability of ZrCuAlMo bulk metallic glass (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 614–618, doi: 10.1360/132012-292

本文研究了与合金主要组元 Cu 有正混合热的元素 Mo 的添加对 $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ 合金非晶形成能力和热稳定性的影响. 研究表明, Mo 的添加量为 2% 时, 合金具有最大的非晶形成能力, 且与原合金相比, 热稳定性明显增强.

1 试验方法

将纯度大于 99.9 % 的 Zr, Cu, Al, Mo 按照 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Mo}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$ at.%(质量百分数, 下同)) 的成分比例, 在 Ti 集气的电弧炉里熔炼, 然后依靠铜模吸铸的方法, 制备一系列不同直径(2, 4, 6 和 8 mm)的合金棒材. 为保证成分均匀, 每个试样反复熔炼 4 遍. 利用 STA449C 差示扫描量热仪(DSC)分析制备试样的热性能, 分析过程中氩气保护. 为防止制样过程中试样晶化, 用装有金刚石锯片的慢速锯切割试样. 利用 D/max-2500/PC X 射线衍射(XRD)仪对试样进行结构分析, 衍射仪用的是 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射.

2 试验结果与分析

图 1 为所制备试样的 XRD 图谱. 可以看出, 原始成分 $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ 合金形成最大非晶试样的尺寸为直径 4 mm, 而 6 mm 的试样就有明显的晶化峰, 通过标定曲线可知其晶化相为单一 CuZr 相. 当 Mo 的加入量为 1% 时, 6 mm 样品的晶化峰强度明显减小, 说明 Mo 的加入起到了积极作用. 当 Mo 的加入量为 2% 时, 最大纯非晶试样的直径可以达到 6 mm, 8 mm 的试样出现明显的晶化峰, 其晶化相依然为 CuZr 相. 当 Mo 的加入量为 3% 时, 4 mm 的样品已看不出有非晶相的存在, 晶相变为 CuZr 相、 AlCu_2Zr 相和另外未知相. 这说明, 对于此种合金成分, Mo 的最优加入量为 2%, Mo 的加入明显抑制或延缓了 CuZr 相的析出, 并且此合金对成分的变化非常敏感, 稍微过量的 Mo 的加入会加速诱导其他晶相的析出, 从而导致合金的非晶形成能力急剧降低.

图 2 为不同 Mo 添加量合金的 DSC 曲线. 从曲线上可以看出, $x=0-2$ 时, 样品曲线都有明显的玻璃转变及晶化峰存在, 通过标定曲线, 可以标出合金的玻璃转变温度 T_g , 晶化温度 T_x , 晶化峰值温度 T_p 和液相线温度 T_l . 当 $x=3$ 时, 样品的玻璃转变与晶化峰消失,

表明合金中已没有非晶相或者含量太少, 3%Mo 的加入已明显降低了合金的非晶形成能力, 这也与 XRD 的检测结果相一致. 相关数值见表 1. 根据图 2 曲线和表 1 数据还可以发现, Mo 的加入对合金的玻璃转变与晶化部分的温度影响不大, 但却显著提高了液相线温度, 这个试验现象与传统的“共晶点理论”认识相左. 参考 XRD 结果, 我们认为 Mo 提高非晶形成能力的原因不是依靠降低合金液相线温度从而使合金趋于共晶, 而是依靠抑制和延缓初生相 CuZr 相的析出来实现的.

人们提出了很多的非晶形成能力的判据, 其中 $\Delta T_x^{[10]}$, $T_{rg}^{[11]}$ 和 $\gamma^{[12]}$ 是比较常用的非晶形成能力判据.

图 1 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Mo}_x$ ($x=0,1,2,3$) 合金的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of the $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Mo}_x$ ($x=0,1,2,3$) alloys.

图 2 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Mo}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 合金的热分析曲线

Figure 2 DSC scans of as-cast rods of $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Mo}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) alloys at a constant heating rate of 20 K min^{-1} .

表 1 (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)_{100-x}Mo_x (x=0, 1, 2, 3)合金的热分析结果

Table 1 Thermal properties of (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)_{100-x}Mo_x (x=0, 1, 2, 3) alloys

x(Mo)%	T _g (K)	T _x (K)	T _p (K)	T _i (K)	ΔT _x	T _{rg}	γ
0	716.5	777.1	780.2	1164.4	60.6	0.615	0.413
1	714	782.1	784.3	1197.3	68.1	0.59	0.409
2	712.5	779.4	782.1	1200.3	66.9	0.59	0.407
3	—	—	—	1222	—	—	—

表 1 给出了不同 Mo 含量的 2 mm 试样的 DSC 特征温度值及非晶形成能力不同判据的数值. 文献[11]指出, 当 $T_{rg}>0.5$ 时合金具有高的非晶形成能力, 文献[12]指出, 当 $\gamma>0.35$ 时合金成分具有高的非晶形成能力. 从表上可以看出, 非晶合金成分都具有大的 T_{rg} 值和 γ 值, 其中 T_{rg} 值在 0.6 左右, γ 值在 0.4 左右, 但是它们的非晶形成能力却相差很多, 这说明此种合金体系对这些非晶形成能力判据不敏感. 这些非晶形成能力的判据不能很好地反映此种合金成分的非晶形成能力. 这点在他人的研究工作中也有体现^[7-9]. Mo 的加入增大非晶形成能力的原因可以从几个方面理解: (i) Mo 的加入符合“混乱原则”; (ii) Mo 和 Cu 元素具有正的混合热(19 kJ mol^{-1})^[13], Mo 元素加入使得原合金的原子之间的键联发生改变, 从而有效改变原合金原子间的作用方式和状态. 合金凝固过程中, 先析出相 CuZr 相要想析出, 必须要有原子的长程移动, 而 Mo 原子和 Cu 原子的较强烈的排斥作用使得扩散过程变得困难, 因此有效抑制了 CuZr 相的析出, 从而增大非晶形成能力. 从此还可以看出, 添加正的或者负的混合热元素都能增大非晶形成能力, 区别在于前者增大原子间的排斥力, 后者增大原子间的吸引力, 其结果都是限制先析出相原子的长程迁移和扩散.

图 3 为 (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)₉₈Mo₂ 非晶合金样品在不同加热速率下连续升温过程中的 DSC 曲线. 标定曲线, 可得到不同加热速率下的 T_g , T_x 和 T_p , 具体数值见表 2. 从图 3 和表 2 可看出, 随着升温速率的增加, 其各特征温度值也都相应的向高温端移动. 这说明, 大块非晶合金的玻璃转变和晶化行为是一种具有温度依赖性的动力学行为.

根据表 2 中的数据, 通过 Kissinger 关系式^[14], 用 T_g , T_x 及 T_p 分别作 $\ln(T^2/\phi)-1/T$ 的关系曲线, 如图 4 所示, 通过拟合直线斜率后, 可以计算出 (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)₉₈Mo₂ 大块非晶合金样品的玻璃转变激活能(E_g)、晶化激活能(E_x)以及晶化峰值激活能(E_p).

图 3 (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)₉₈Mo₂ 大块非晶合金样品不同加热速率的 DSC 曲线

Figure 3 DSC traces of (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)₉₈Mo₂ bulk metallic glasses at different heating rates.

表 2 (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)₉₈Mo₂ 的热分析结果

Table 2 Thermal properties of (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)₉₈Mo₂ bulk metallic glasses

Heating rate (K min ⁻¹)	T _g (K)	T _x (K)	T _p (K)
5	696.7	764.5	765.9
10	702.2	772.3	774.1
20	712.5	779.4	782.1
40	725.8	790.5	793

$$\ln\left(\frac{T^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT} + C, \quad (1)$$

式中 T 为特征温度值; ϕ 为加热速率; E 为激活能; R 为气体常数; C 为常数. 由此计算可得 E_g 为 $278.57 \text{ kJ mol}^{-1}$, E_x 为 $392.46 \text{ kJ mol}^{-1}$, E_p 为 $376.97 \text{ kJ mol}^{-1}$. 相变过程的激活能 E_a (E_g , E_x 和 E_p) 是非晶态合金在加热过程中, 由高稳定玻璃态向低稳定玻璃态(玻璃转变)和晶态相转变所需的能量, 它表征非晶合金玻璃转变和晶化的难易程度, 可以用来衡量非晶合金的热稳定性. 通常情况下, 晶化激活能越高, 非晶合金在过冷液相区内越稳定. 在一定升温速率下的 T_g , T_x ,

图 4 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98}\text{Mo}_2$ 大块非晶合金样品 T_g , T_x 和 T_p 的 Kissinger 曲线

Figure 4 Kissinger's plots of T_g , T_x and T_p for $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98}\text{Mo}_2$ bulk metallic glasses.

T_p 和 ΔT_x 值虽然可以作为非晶合金热稳定性的指标, 但相变过程的激活能则能本质地反映非晶合金晶化所需克服的能量势垒, 更能够直观的表征非晶合金的热稳定性. 与未添加 Mo 的样品相比($\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ ^[15], $E_g=390.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_x=325.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_p=299.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{Zr}_{43}\text{Cu}_{50}\text{Al}_7$ ^[16], $E_g=392 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_x=241 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_p=258 \text{ kJ mol}^{-1}$), 其玻璃转变激活能有所降低, 表明其由低温向过冷液相区转变的困难度减小,

但其 E_x 和 E_p 提高很多, 说明其晶化所需的能量势垒增大, 过冷液相区的稳定性提高. $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98}\text{Mo}_2$ 非晶合金的晶化激活能数值也比很多具有较强非晶形成能力的合金的相应数值高很多($\text{Zr}_{46.3}\text{Cu}_{43.3}\text{Al}_{8.9}\text{Si}_{1.5}$ ^[17], $E_x=343.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_p=343.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ ^[18], $E_x=230 \text{ kJ mol}^{-1}$). 由于具有较高的晶化激活能和较宽的过冷液相区($\Delta T_x=66.9 \text{ K}$), 此类非晶合金较其他非晶合金更适合进行过冷液相区的超塑成型.

3 结论

(i) 适量 Mo 的添加能有效增强 $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ 合金的非晶形成能力. 当 Mo 的添加量为 2% 时, 合金具有最大的玻璃形成能力, 利用铜模铸造的方法制备出的全非晶样品的临界尺寸由母合金的 4 mm 增大到 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98}\text{Mo}_2$ 的 6 mm. Mo 增大非晶形成能力的原因主要是能抑制或延缓引起异质形核的 CuZr 相的形成与析出.

(ii) $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98}\text{Mo}_2$ 合金具有良好的热稳定性, 其玻璃转变激活能 E_g 为 $278.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、晶化激活能 E_x 为 $392.46 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、晶化峰值的激活能 E_p 为 $376.97 \text{ kJ mol}^{-1}$. 与原合金相比, Mo 的添加不仅提高了原合金的非晶形成能力, 同时也增强了合金的热稳定性.

参考文献

- Wang D, Tan H, Li Y. Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr-Cu-Al alloy system-A metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys. *Acta Mater*, 2005, 53: 2969–2979
- Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 279–306
- Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng R*, 2004, 44: 45–89
- Wang W H, Bian Z, Wen P, et al. Role of addition in formation and properties of Zr-based bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2002, 10: 1249–1257
- Yu P, Bai H Y, Wang W H. Superior glass-forming ability of CuZr alloys from minor additions. *J Mater Res*, 2006, 21: 1674–1679
- Park E S, Kyeong J S, Kim D H. Phase separation and improved plasticity by modulated heterogeneity in Cu-(Zr, Hf)-(Gd, Y)-Al metallic glasses. *Scripta Mater*, 2007, 57: 49–52
- Na J H, Park J M, Han K H, et al. The effect of Ta addition on the glass forming ability and mechanical properties of Ni-Zr-Nb-Al metallic glass alloys. *Mater Sci Eng A*, 2006, 431: 306–310
- Park E S, Kim D H, Ohkubo T, et al. Enhancement of glass forming ability and plasticity by addition of Nb in Cu-Ti-Zr-Ni-Si bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 1232–1238
- Schmitz S, Löser W, Klauß H, et al. Effect of elements with positive enthalpy of mixing on mechanical properties of bulk metallic glasses. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 131–135
- Inoue A, Zhang T. Stabilization of supercooled liquid and bulk glassy alloys in ferrous and non-ferrous systems. *Non-Crystal Solids*, 1999, 252: 552–559

- 11 Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed. *Contemp Phys*, 1969, 10(5): 473–488
- 12 Lu Z P, Liu C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2002, 50: 3501–3512
- 13 Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Mater Transactions*, 2005, 46: 2817–2829
- 14 Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702–1706
- 15 Zhang B Q, Cao G H, Zhan Z J, et al. Crystallization kinetics of Zr₄₇Cu₄₄Al₉ bulk metallic glass (in Chinese). *Transactions Mater Heat Treatment*, 2009, 30(6): 1–4 [张宝庆, 曹国华, 战再吉, 等. Zr₄₇Cu₄₄Al₉ 大块非晶合金的变温晶化行为研究. *材料热处理学报*, 2009, 30(6): 1–4]
- 16 叶斌, 熊建钢, 李波, 等. Zr₄₃Cu₅₀Al₇ 块体非晶合金的结构弛豫和晶化研究. *特种铸造及有色合金*, 2005, 25(7): 385–388
- 17 Zhang B Q, Cao G H, Liu B Z, et al. Crystallization Behavior of ZrCuAlSi Bulk Metallic Glass in Continuous Heating (in Chinese). *Rare Metal Mater Eng*, 2011, 40(5): 824–828 [张宝庆, 曹国华, 刘宝忠, 等. ZrCuAlSi 大块非晶合金变温晶化行为研究. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(5): 824–828]
- 18 Liu L, Wu Z F, Zhang J. Crystallization kinetics of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ Bulk amorphous alloy. *Alloy Compd*, 2002, 339: 90–95

Preparation and thermal stability of ZrCuAlMo bulk metallic glass

ZHANG BaoQing^{1,2*}, ZHANG YaNing¹, ZHANG Zhi¹, LIU BaoZhong¹,
MI GuoFa¹ & YUAN QingLong¹

¹ School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

² State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

(Zr₄₇Cu₄₄Al₉)_{100-x}Mo_x (x=0, 1, 2, 3) metallic glass alloys were prepared by copper mould casting. The effect of Mo addition on the glass-forming ability (GFA) and thermal stability was investigated by using X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC). The maximum diameter of glassy rods is increased from 4 mm for the base alloy to 6 mm for the (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)₉₈Mo₂ alloy without detectable crystallinity, and 8 mm sample owns very low diffraction peak. Due to suppression of the formation and growth of the primary CuZr phase, properly adding Mo enhances the GFA of the base alloy. The characteristic temperature apparent activation energy was calculated by the Kissinger equation. The activation energies of glass transition (E_g), crystallization (E_x) and peak crystallization (E_p) are 278.57 kJ mol⁻¹, 392.46 kJ mol⁻¹ and 376.97 kJ mol⁻¹, respectively. Compared with the base alloy, 2% Mo addition can not only improve the glass forming ability, but also increase the thermal stability. The possible mechanisms were also discussed.

bulk metallic glass, glass forming ability, thermal stability, activation energy

PACS: 61.43.Dq, 81.70.Pg, 82.20.Pm

doi: 10.1360/132012-292