

ZrCuAlSi 大块非晶合金形成及力学性能

张宝庆, 范长增, 田 慧, 山圣峰, 战再吉, 刘日平, 王文魁

(燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 通过铜模铸造法制备 $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{100-x}Si_x(x=0, 0.5, 1, 1.5, 2.5)$ 大块非晶合金。利用差热分析、X 射线衍射、显微硬度和室温压缩试验, 研究分析添加 Si 元素对 $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ 合金非晶形成能力、热稳定性及力学性能的影响。结果表明, 适量 Si 的加入能显著提高非晶合金的热稳定性, 当 Si 的加入量为 1.5 时, 合金具有最大的非晶形成能力, 其纯非晶试样的临界尺寸由 $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ 的 4 mm 增大到 $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ 的 6 mm。Si 提高非晶形成能力的原因主要是抑制了引起异质形核的 CuZr 相的形成与析出。力学性能实验显示, 显微硬度(Hv)随 Si 的加入由 $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ 合金的 5850 MPa 增大到 $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ 合金的 6220 MPa, $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ 合金的断裂强度为 1862 MPa。

关键词: ZrCu 基非晶合金; 玻璃形成能力; 热稳定性; 力学性能

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0331-04

非晶合金由于其独特的结构、优异的性能、广阔的应用前景, 从一开始出现就激发各国科学家极大的研究热情, 大块非晶合金的出现使得其作为结构材料和功能材料的应用前景变得更加宽广。很多国家都在大块非晶领域投入大量的人力、物力, 很多的大块非晶合金体系先后被开发出来^[1,2]。ZrCu 基非晶具有高的抗拉强度和良好的塑性, 不含有毒元素, 不含贵金属, 具有较强的非晶形成能力和宽的非晶形成成分区间, 是很有前景的结构材料, 因此受到广泛的关注^[3-8]。人们通过研究发现, 有目的地进行元素的掺杂和替换, 是制备高非晶形成能力非晶合金的一个行之有效的方法^[2,9,10]。因此非晶合金的微合金化受到很多非晶研究人员的重视。类金属原子 Si 对很多合金体系的非晶形成能力都有明显的促进作用, 例如 $Cu_{47}Ti_{34}$ 体系^[11], $NiTiZr$ 体系^[12,13]等。

本实验研究了少量 Si 的添加对 $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ 合金非晶形成能力、热稳定性及力学性能影响。结果表明, 少量 Si 的加入能明显提高 $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ 非晶合金的非晶形成能力及热稳定性, 当 Si 的含量为 1.5 时, 纯非晶合金试样的直径由 $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ 合金的 4 mm 增大到 $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ 合金的 6 mm, 显微硬度(Hv)由 5850 MPa 增大到 6220 MPa, 其压缩断裂强度为 1862 MPa。

1 实验方法

将纯度大于 99.9 % 的 Zr, Cu, Al, Si, 按照 $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{100-x}Si_x(x=0, 0.5, 1, 1.5, 2.5)$ 的成分比例, 在 Ti 吸气的电弧炉里熔炼成合金锭, 为保证成分均匀, 每个试样反复熔炼 4 遍。用电弧重熔铸锭, 然后靠重力作用滴铸到铜模里面, 得到长度为 150 mm, 直径为 2~8 mm 的合金棒。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, 其加热速率为 20 K/min。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, $K\alpha$ 辐射。显微硬度测试在 Hvs-1000 数显显微硬度计上进行。压缩试验在室温条件下使用直径为 2 mm, 高为 4 mm 的标准圆柱铸态棒在 INSTRON-5569 试验机上进行, 应变速率为 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 。

2 结果与讨论

图 1a 为添加不同 Si 合金的 DSC 曲线。从中可以看出, 所有合金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 。随着 Si 加入量的增加, 合金特征温度 T_g 、 T_x 都明显向高温端移动, 这说明 Si 的加入使得非晶合金的热稳定性显著提高。当 Si 的加入量为 1.5 时, T_g 、 T_x 分别达到 726.3、795.9 K, 比未加入 Si 的非晶合金分别提高近 10 和 19 K (原始合金的 T_g 、 T_x 分别

收到初稿日期: 2008-01-23; 收到修改稿日期: 2008-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50325103) 和国家“973”项目(2006CB605201)资助

作者简介: 张宝庆, 男, 1977 年生, 博士研究生, 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8501191, E-mail: bqzhang@ysu.edu.cn

为 716.5、777.1 K)，并且 Si 的加入显著增大非晶合金的过冷液相区 ($\Delta T_x = T_x - T_g$)，使其 ΔT_x 由原来的 60 K 增大到 69.6 K。当 Si 的加入量为 2.5 时，特征温度值降低，过冷液相区减小。

图 1b 为添加不同 Si 合金的熔化曲线。可以看出，原始合金在熔化过程中出现 2 个吸热峰，说明为非共晶成分合金。随着 Si 的加入，其熔化曲线上的第 1 个吸热峰逐渐减小，当 Si 的加入量为 1.5 时，其第 1 吸热峰消失，熔化曲线只剩一个大的吸热峰，这说明合金为共晶合金，Si 的加入量为 2.5 时，其液相线温度显著升高。由此可以看出，Si 的加入使得合金成分趋于共晶成分。根据非晶经典形核理论，合金成分越是趋于共晶成分，那么合金在凝固过程中，越容易形成非晶结构^[14,15]。因此，Si 的加入，提高了合金的液态稳定性，增大了其非晶形成能力。

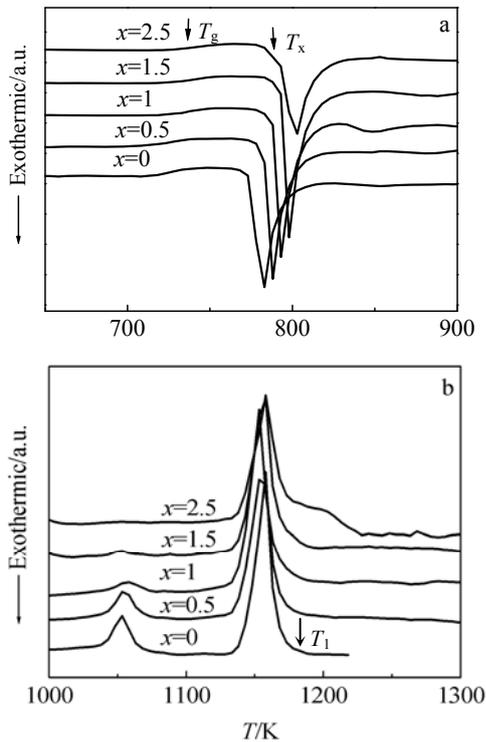


图 1 (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)_{100-x}Si_x (x=0,0.5,1,1.5,2.5)合金的热分析曲线
Fig.1 DSC scans of as-cast rods of (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)_{100-x}Si_x (x=0, 0.5, 1, 1.5 and 2.5) alloys at a constant heating rate of 20 K/min: (a) glass transition and crystallization behavior for the amorphous alloys and (b) melting traces of the BMG rods

图 2 为所制备试样的 XRD 图谱。可以明显看出，原始成分 Zr₄₇Cu₄₄Al₉ 合金的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 pdf 卡标定其晶化相为单一 CuZr 相。当 Si 的加入量为 1.5 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，其晶化相为 CuZr 相、Zr₂Si 相和 AlCu₂Zr 相。当 Si 的加入量为 2.5 时，4 mm 的试样出现多个明显的晶化峰，这说明对于此种合金成分，Si 的最优加入量为 1.5。Si 的加入明显抑制或延缓 CuZr 相的析出，但过量 Si 的加入会诱导其它晶化相的析出。

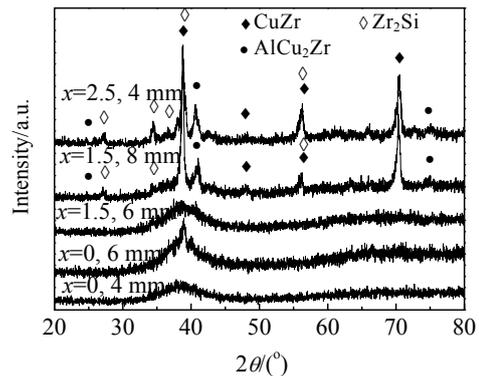


图 2 (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)_{100-x}Si_x (x=0, 1.5, 2.5)合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the (Zr₄₇Cu₄₄Al₉)_{100-x}Si_x (x=0, 1.5 and 2.5) alloys

人们提出了很多的非晶形成能力的判据，其中 ΔT_x ^[16]、 T_{rg} ^[17]和 γ ^[18]是比较常用的非晶形成能力判据。表 1 给出了不同 Si 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[17]指出，当 $T_{rg} > 0.5$ 时合金具有高的非晶形成能力，文献[18]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，所有合金成分都具有大的 T_{rg} 值和 γ 值，其中 T_{rg} 值在 0.62 左右， γ 值在 0.417 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。

Si 的加入提高合金非晶形成能力的原因可以从 4 个方面理解：(一) Si 的加入符合“混乱原则”^[19]，由于 Si 的原子半径 (0.117 nm) 比其它 3 种元素的原子半径都小很多 (Zr=0.16 nm, Cu=0.128 nm, Al=0.143 nm^[20])，因此 Si 原子在合金体系中起到“钉塞”作用，使得液态合金原子的堆积结构更加紧密，这样有利于非晶形成；(二) Si 元素和其它几种组元之间大的混合热 (Zr-Si=-84 kJ/mol, Cu-Si=-19 kJ/mol, Al-Si=-19 kJ/mol, Zr-Cu=-23 kJ/mol^[21]) 使得其液态合金的原子之间的键联发生改变，这样有效地提高了液态合金的

原子之间的相互作用力及团簇之间的化学短程序结合力。合金在冷却过程中, 先析出相 CuZr 的析出, 要

有原子的长程迁移和扩散, 由于 Si 元素和其它元素的强烈作用使得原子间的运动变得更加困难, 因此有效

表 1 非晶合金 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Si}_x(x=0, 0.5, 1, 1.5, 2.5)$ 的热分析结果

Table 1 Thermal properties of the $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Si}_x(x=0, 0.5, 1, 1.5 \text{ and } 2.5)$ bulk metallic glass

$(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Si}_x$	T_g / K	T_x / K	T_l / K	$\Delta T_x / \text{K}$	T_{rg}	γ
$x=0$	716.5	777.1	1164.4	60.6	0.615	0.413
$x=0.5$	718	783.8	1163.4	65.8	0.617	0.417
$x=1$	725.5	791	1163.6	65.5	0.623	0.419
$x=1.5$	726.3	795.9	1170.5	69.6	0.621	0.420
$x=2.5$	726	794.7	1180.3	68.7	0.615	0.417

地抑制了 CuZr 相的析出, 从而增大合金的非晶形成能力; (三) Si 的加入显著提高合金的玻璃转变温度, 而液相线温度却变化不大, 这缩短了合金的液固相之间的温度差, 使得合金在固化过程中所要经历的温度区间变小, 从而使得合金在相同的温度梯度下的凝固 (或者说成冻结) 过程变得更加容易, 而有利于非晶的形成; (四) Si 在很多的合金中有化学钝化氧的作用^[11,12,22]。很多研究指出, 氧含量的高低在合金的非晶形成过程中是非常关键的, 少量的氧就会在合金熔体结晶过程中起到明显的作用^[23,24]。因为氧会诱导异质形核, 导致合金在凝固过程中结晶。要想获得大的非晶形成能力, 除氧是非常关键的, 而合金在熔炼过程中, 不论何种熔炼方式, 都会或多或少的带入氧, 通过添加合适的元素除氧或者是钝化氧, 有效降低异质形核, 对制备高形成能力的非晶也是非常重要的。文献[22]报道, 在 Ni-Pd-P 非晶合金体系中, 1%Si 的加入能明显增大非晶合金液相过冷区的宽度和热稳定性, 它能有效抑制 P_2O_5 团簇的形核。Si 在 $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ 合金中可能也有类似的效果。

图 3 为不同 Si 含量合金的显微硬度。从图上可以看出, 随着 Si 的加入, 其硬度值明显升高, 其 Hv 由 $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ 合金的 5850 MPa 增大到 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98.5}\text{Si}_{1.5}$ 合金的 6220 MPa。

图 4 为 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98.5}\text{Si}_{1.5}$ 大块非晶合金的室温压缩应力-应变曲线。可见, 合金的断裂强度为 1862 MPa, 没有任何塑性变形的迹象。高的压缩断裂强度是由于组成元素间强的粘聚力^[25], 这也可以由合金 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98.5}\text{Si}_{1.5}$ 具有较高的玻璃转变温度(表 1)及类金属 Si 与主要组成元素间具有较大的负混和热来证实^[11]。值得指出的是, 合金弹性应变为 5.5%, 弹性模量为 36 GPa。高的弹性应变和低的弹性模量, 说明此类非晶非常适合作弹性力学件或弹性储能件。

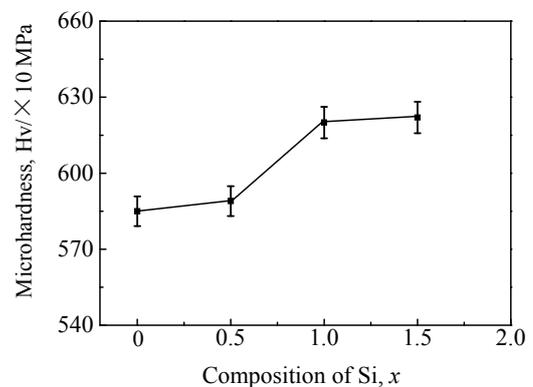


图 3 不同 Si 含量非晶合金的显微硬度

Fig.3 Microhardness of $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{100-x}\text{Si}_x(x=0, 0.5, 1 \text{ and } 1.5)$ bulk metallic glass

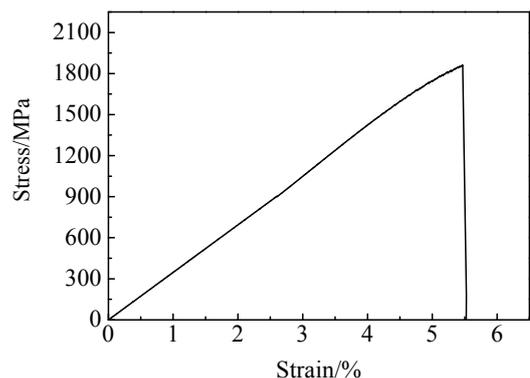


图 4 $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98.5}\text{Si}_{1.5}$ 非晶合金的压缩应力-应变曲线

Fig.4 Compressive stress-strain curve of $(\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9)_{98.5}\text{Si}_{1.5}$ bulk metallic glass

3 结 论

1) 适量 Si 的添加能显著提高 $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ 非晶合金的热稳定性, 当 Si 的添加量为 1.5 时, 合金具有最

大的玻璃形成能力。

2) 利用铜模铸造的方法制备出的全非晶试样的临界尺寸由 $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ 的 4 mm 增大到 $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ 的 6 mm。Si 增大非晶形成能力的原因主要是能抑制引起异质形核的 CuZr 相的形成与析出。

3) $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ 非晶合金的显微硬度 Hv 为 6220 MPa, 断裂强度为 1862 MPa。

参考文献 References

- [1] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng R*[J], 2004, 44: 45
- [2] Inoue A. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 279
- [3] Yokoyama Y, Fukaura K, Inoue A. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 375~377: 427
- [4] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. *Scripta Materialia*[J], 2006, 55: 711
- [5] Eckert J, Das J, Kim K B *et al.* *Intermetallics*[J], 2006, 14: 876
- [6] Inoue A, Zhang W. *Materials Transactions*[J], 2002, 43: 2921
- [7] Fukami T, Yamamoto H, Okai D *et al.* *Mater Sci Eng B*[J], 2006, 131: 1
- [8] Wang D, Tan H, Li Y. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 2969
- [9] Wang W H, Bian Z, Wen P *et al.* *Intermetallics*[J], 2002, 10: 1249
- [10] Yu P, Bai H Y, Wang W H. *J Mater Res*[J], 2006, 21: 7
- [11] Choi-Yim H, Busch R, Johnson W L. *J Appl Phys*[J], 1998, 83:7993
- [12] Yi S, Park T G, Kim D H. *J Mater Res*[J], 2000, 15: 2425
- [13] Liang Weizhong(梁维中) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2006, 35(9):1441
- [14] Choi-Yim H, Xu D H, Johnson W L. *Appl Phys Lett*[J], 2003, 82: 1030
- [15] Wang W H, Lewandowski J J, Greer A L. *J Mater Res*[J], 2005, 20: 2307
- [16] Lu Z P, Liu C T. *Intermetallics*[J], 2004, 12:1035
- [17] Turnbull D. *Contemp Phys*[J], 1969, 10: 473
- [18] Zhang T, Inoue A, Asumoto T. *Mater Trans JIM*[J], 1991, 32: 1005
- [19] Greer A L. *Nature*[J], 1993, 366: 303
- [20] Japan Institute of Metals. *Metal Databook*(4th Edition)[M]. Maruzen: Japan Institute of Metal, 2004: 8
- [21] de Boer F R, Boom R, Matterns W C M *et al.* *Cohesion in Metals*[M]. Amsterdam: North-Holland, 1988
- [22] Volkert C A. *Flow and Relaxation of Amorphous Metals*[D]. Boston: Harvard University, 1988
- [23] Liu C T, Chisholm M F, Miller M K. *Intermetallics*[J], 2002, 10: 1105
- [24] Lin X H, Johnson W L, Rhim W K. *Mater 'Duns JIM*[J], 1997, 38: 473
- [25] Pang S J, Zhang T, Asami K *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 375~377: 368

Formation and Mechanical Properties of ZrCuAlSi Bulk Amorphous Alloy

Zhang Baoqing, Fan Changzeng, Tian Hui, Shan Shengfeng, Zhan Zaiji, Liu Riping, Wang Wenkui
(Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Formation and mechanical properties of ZrCuAlSi metallic glass alloy was investigated by using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), microhardness test, and compression test. When the samples were prepared by using the simple copper mould casting, the maximum diameter of glassy rods increased from 4 mm for the $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ alloy to 6 mm for the $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ alloy without detectable crystal. Properly adding Si can enhance the GFA of the $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{100-x}Si_x$ alloy and increase the microhardness(Hv) from 5850 MPa for the $Zr_{47}Cu_{44}Al_9$ alloy to 6220 MPa for the $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ alloy due to the suppression to form the primary CuZr phase. The compression test at room temperature shows that the $(Zr_{47}Cu_{44}Al_9)_{98.5}Si_{1.5}$ alloy has the high fracture strength of 1862 MPa.

Key words: ZrCu amorphous alloy; glass-forming ability; thermal stability; mechanical properties

Biography: Zhang Baoqing, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8501191, E-mail: bqzhang@ysu.edu.cn