

## 机械合金化 Zr-Al-Ni-Cu-Ag 非晶合金的 晶化行为 \*

张庆生 张海峰 邱克强 王爱民 丁炳哲 胡壮麒

(中国科学院金属研究所沈阳材料国家(联合)实验室)

**摘 要** 研究了机械合金化非晶态  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  合金的晶化过程. 由于存在扩散不均匀区, 机械合金化非晶合金在深过冷液相区的退火组织不同于快淬合金. 在深过冷液相区退火, 析出二十面体准晶相及一些未知相; 在靠近第一个放热峰的温度退火, 析出  $Zr_2Cu$  相; 第二个放热峰对应残余非晶相及准晶相向  $Zr_2Ni$ 、 $Zr_2Al_3$  的转变.

**关键词** 机械合金化 Zr-Al-Ni-Cu-Ag 非晶合金 晶化

**分类号** TB383

**文章编号** 1005-3093(2002)01-0009-04

## CRYSTALLIZATION OF MECHANICALLY ALLOYED AMORPHOUS Zr-Al-Ni-Cu-Ag ALLOY

ZHANG Qingsheng\*\* ZHANG Haifeng QIU Keqiang WANG Aimin  
DING Bingzhe HU Zhuangqi

(State Key Laboratory of RSA, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences,  
Shenyang 110016)

\* Supported by national key foundation study and development item No. G2000067201.

Manuscript received Nov 24, 2000; in revised form Jun 14, 2001.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23843531-55352,

E-mail:qs Zhang@imr.ac.cn

**ABSTRACT** The multicomponent Zr-Al-Ni-Cu-Ag amorphous alloy powders were obtained by mechanical alloying from the elemental constituents. The crystallization of mechanically alloyed amorphous Zr-based alloy was studied by DSC, X-ray diffraction. After isothermally annealed at a temperature in the supercooled liquid region, the icosahedral quasicrystal and some unknown phases precipitated in the  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  amorphous alloys. After annealing at 713K,  $Zr_2Cu$  phase precipitated. After the samples were annealed at 758K, the  $Zr_2Cu$  phase were found as a single precipitation phase. The transformation of the amorphous alloy upon heating can be represented as follows: amorphous phase  $\rightarrow$  icosahedral phase + amorphous phase  $\rightarrow$  + amorphous phase  $\rightarrow Zr_2Cu + Zr_2Ni + Zr_2Al_3$ .

**KEY WORDS** mechanical alloying, amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloy, crystallization

近年来, 人们发现多元 Zr、La 和 Mg 基系合金具有深过冷液相区<sup>[1~4]</sup>, 并利用传统的铸造工艺成功地制备出厘米级的块状金属玻璃<sup>[5]</sup>. 在对锆基块状金属玻璃的研究中发现 Zr-Al-Ni-Cu 合金和 Zr-Al-Ni-Cu-Ti 非晶态合金在晶化过程中析出了二十面体准晶相 (I 相)<sup>[6~8]</sup>. 但是, 在 Zr-Al-Ni-Cu

\* 国家重点基础研究发展规划基金资助 G2000067201.

2000 年 11 月 24 日收到初稿; 2001 年 6 月 14 日收到修改稿.

本文联系人: 张庆生, 博士生, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所沈阳材料国家(联合)实验室

合金中准晶相的析出受氧含量的控制. Inoue 研究小组发现 Zr-Al-Ni-Cu 合金中加入一定量的 Ag、Pd、Au 或 Pt 却会稳定地促进 I 相的析出<sup>[9~11]</sup>. 在非晶合金中析出一定量的 I 相会明显提高合金的机械性能<sup>[11,12]</sup>. 但是, 第五组元的加入降低了合金非晶形成能力. 因此, 得到块状金属玻璃需要更高的冷却速度. 本文研究机械合金化 Zr-Al-Ni-Cu-Ag 非晶合金的晶化行为.

## 1 实 验 方 法

本文采用在深过冷液相区热处理能稳定地析出二十面体准晶相<sup>[13]</sup>的  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  (原子分数) 非晶态合金为研究对象. 将元素粉末 (纯度 99.9%) 按比例混合, 在高纯氩气的保护下利用 Spex 球磨机进行机械合金化制备非晶态合金. 球粉的质量比为 15:1. 用 X 射线衍射确定样品的状态. 玻璃转变温度  $T_g$  和晶化温度  $T_x$  由 DSC 测量, 升温速率为 0.67 K/s. 样品的热处理过程在热分析仪 (Perkin-Elmer DSC 7) 中进行. 为了研究机械合金化非晶合金晶化析出相, 将一系列样品加热到不同的温度 (退火温度  $T_a$ ), 然后冷却到室温, 用于作 XRD 分析. 加热速率和冷却速率为 1.67 K/s, 保温温度及时间分别为: 在 673 K 保温 3600 s; 在 713 K 保温 300 s; 在 758 K 保温 300 s; 在 853 K 保温 3600 s.

## 2 结 果 与 讨 论

由图 1 可以看到,  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  元素粉末球磨 11h 之后的 X 射线衍射图只有典型的非晶“馒头”峰, 表明非晶相直接由元素粉末固相反应形成. 球磨 11 h 的完全非晶粉末为典型的金属玻璃特征 (图 2a): 在较低温度是结构弛豫导致的放热反应; 在 650 K 到 710 K 之间对应于玻璃转变的吸热反应. 与快淬金属玻璃 DSC (图 2b) 曲线相比, 机械合金化金属玻璃的玻璃转变点不很明显, 这可能是由于在加热过程中粉末样品易发生氧化反应; 其次, 两个晶化峰出现了明显的变化: 第一个晶化峰的峰温提高; 而第二个的峰温降低, 两个晶化峰相互靠近.

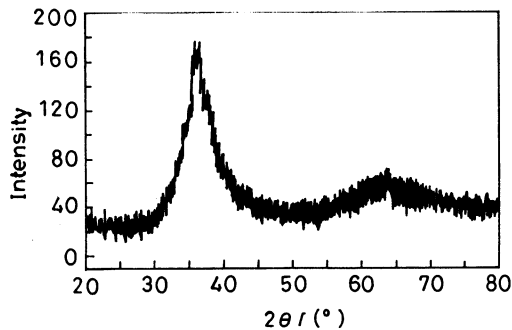


图 1  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  元素粉末球磨 11h 后的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  powders ball milled for 11h

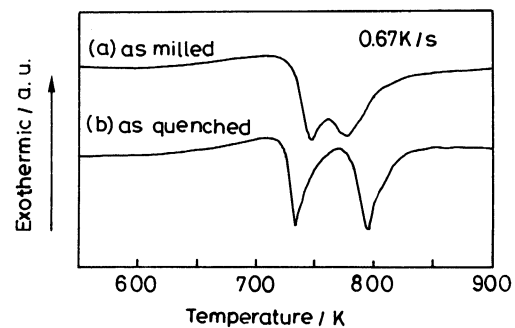


图 2  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  非晶态合金的 DSC 曲线 (a) 球磨 (b) 快淬

Fig.2 DSC curves of amorphous  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  (a) as-milled for 11h (b) as-quenched

如图 3 所示, 在深过冷液相区靠近  $T_g$  点 (673 K) 退火后, 机械合金化非晶合金析出二十面体准晶相及一些无法标定的相; 在 713 K 保温 300 s 后, 非晶合金晶化析出的是  $Zr_2Cu$  相. 这些结果与 Saida<sup>[6]</sup> 同成分快淬非晶合金的实验结果不同: 1) 准晶相 XRD 谱线强度很弱, 在析出准晶相的同时还存在其它

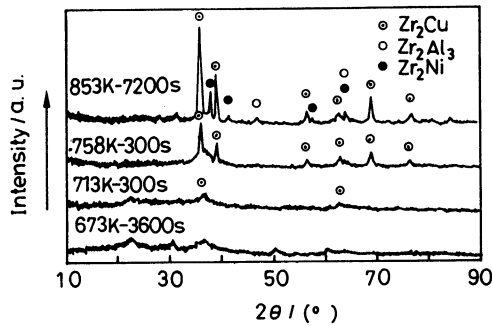


图 3 机械合金化非晶态  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  合金等温退火后的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  amorphous alloy annealed at 673K for 3.6ks, 713K for 300s, 758K for 300s and 853K for 7.2ks

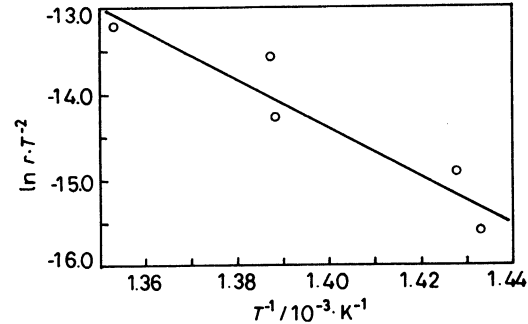


图 4 球磨非晶态  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  合金的 Kissinger 曲线

Fig.4 Kissinger plot obtained from DSC scans at different heating rate for the crystallization of mechanically alloyed  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  amorphous alloy

相; 2) 在 713 K 热处理, 机械合金化非晶合金并没有析出准晶相. 在 758 K 保温 300 s 之后, 部分非晶转变为  $Zr_2Cu$ . 在 853 K 保温 3600 s 之后, 非晶合金完全晶化组织为:  $Zr_2Cu+Zr_2Ni+Zr_2Al_3$ . 第二个放热峰对应于残余非晶相及亚稳相向  $Zr_2Cu$ 、 $Zr_2Ni$ 、 $Zr_2Al_3$  的转变.

Inoue 等<sup>[11]</sup>认为玻璃态 Zr-Al-Ni-Cu 合金由随机取向的 I 团簇结构组成. 此结构很稳定, 不易在晶化过程中析出二十面体准晶相. 由于 Ag 与 Ni 和 Cu 具有正的混合热, 降低了组元间的结合力, 从而在随机取向的准晶相团簇结构中产生不均匀区, 导致准晶相作为一次相析出. 所以  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  非晶合金的第一个晶化峰对应于准晶相的析出, 而元素 Ag 促进准晶相的析出. 机械合金化制备非晶合金不同于快淬过程, 非晶相的形成是通过元素间相互扩散来实现的<sup>[14,15]</sup>. Seidel<sup>[15]</sup>发现机械合金化多元 Zr 基非晶合金粉末的成分相对于原成分具有一定的波动性. 因此, 机械合金化非晶态合金中一定存在成分不均匀区. 这些不均匀区在晶化过程中最先发生相变反应, 形成具有临界尺寸的晶核, 并作为晶相生长的异质核心, 从而抑制非晶相向准晶相的转变, 促进晶相的析出. 因此, 在深过冷液相区退火主要得到的是  $Zr_2Cu$  晶相, 并导致机械合金化非晶合金的 DSC 曲线不同于快淬合金. 另外在球磨过程中将混入一定量的氧和铁等杂质, 它们也会影响非晶相的晶化过程. 尤其氧的介入将会降低非晶的稳定性, 促进晶相的析出<sup>[16]</sup>.

由 Kissinger 公式  $\ln(r/T^2) = -E_a/RT + A$  可以得到晶化过程中的表观激活能 ( $r$  为升温速率,  $E_a$  为晶化的表观激活能,  $T$  为晶化过程中的特征温度,  $R$  为气体常数,  $A$  为常数). 根据图 4 中 Kissinger 曲线斜率  $E_a/R$  可知, 机械合金化非晶合金晶化的表观激活能为 237.78 kJ/mol. 而 Saida<sup>[13]</sup>等发现快淬非晶合金在深过冷液相区的形核激活能为 366kJ/mol. 此值远大于机械合金化非晶合金的表观激活能. 这种差别主要是因为不均匀区的存在促进了非晶合金晶化过程. 从而也反映了机械合金化非晶合金的热稳定性不如快淬合金.

### 3 结 论

机械合金化制备多元 Zr 基非晶合金是一种元素粉末之间相互扩散的过程, 扩散的不充分导致非晶粉末中的成分不均匀区. 这些不均匀区促进晶相的析出, 抑制准晶相的产生, 使合金在深过冷液相区的退火组织不同于快淬合金. 在 673 K 等温退火后, 机械合金化非晶态  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  合金的晶化相为 I 准晶相和一些无法标定相; 在 713 K 和 758 K 退火, 晶化相为  $Zr_2Cu$  相; 在 853 K 退火时, 晶化相为  $Zr_2Cu$ 、 $Zr_2Ni$  及  $Zr_2Al_3$ .

### 参 考 文 献

- 1 T.Zhang, A.Inoue, T.Masumoto, Mater.Trans., JIM, **32**, 1005(1991)
- 2 A.Peter, W.L.Johnson, Appl.Phys.Lett., **63**, 2342(1993)
- 3 A.Inoue, T.Zhang, T.Masumoto, Mater.Trans., JIM, **31**, 425(1991)
- 4 A.Inoue, T.Masumoto, Mater.Sci.Engng., **A173**, 1(1993)
- 5 A Inoue. Bulk amorphous alloys. (Zurich, Trans Tech Publications, 1998) p.27
- 6 U.Koster, J.Meinhardt, S.Roos, R.Busch, Mater.Sci.Engng., **A226**, 995(1997)
- 7 J.Eckert, N.Mattern, M.Zinkevitch, M.Seidel, Mater.Trans., JIM, **36**, 623(1998)
- 8 L.Q.Xing, J.Eckert, W.Loser, L.Schultz, Appl.Phys.Lett., **74**, 664(1999)
- 9 M.W.Chen, T.Zhang, A.Inoue, A.Sakai, T.Sakurai, Appl.Phys.Lett., **75**, 1697(1999)
- 10 B.S.Murty, D.H.Ping, K.Hono, A.Inoue, Scripta Mater., **43**, 103(2000)
- 11 A.Inoue, T.Zhang, M.W.Chen, T.Sakurai, J.Saida, M.Matsushita, Appl.Phys.Lett., **76**, 967(2000)
- 12 A.Inoue, T.Zhang, M.W.Chen, T.Sakurai, Mater.Trans., JIM, **40**, 1382(1999)
- 13 J.Saida, M.Matsushita, T.Zhang, A.Inoue, M.W.Chen, T.Sakurai, Appl.Phys.Lett., **75**, 3497(1999)
- 14 J.Eckert, Mater.Sci.Engng., **A226**, 364(1997)
- 15 M.Seidel, J.Eckert, I.Bacher, M.Reibold, L.Schultz, Acta Mater., **48**, 3657(2000)
- 16 X.H.Lin, W.L.Johnson, W.K.Rhim; Mater.Trans., JIM, **38**, 473(1997)