

Ti 含量对 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ 合金非晶形成能力的影响*

邢大伟 孙剑飞 沈军 王刚 严明 柳宇

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 Ti 具有明显降低 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 1, 2, \dots, 6$) 合金液相线温度 T_l 并提高约化玻璃转变温度 T_{rg} 的作用. 含 Ti 量不同的合金楔形试样中的非晶组织区域对比表明, x 等于 4 左右的合金 $\text{Zr}_{56.64}\text{Cu}_{17.28}\text{Ni}_{12.48}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ 具有最好的玻璃形成能力. 此时 $\Delta T_x=77.6$ °C, $T_{rg}(T_g/T_l)=0.65$. 以电弧熔炼铜模铸造的方法可制备出此成分合金尺寸为直径 10 mm、长 70 mm 的圆柱形完全非晶试样. 对含 Ti 量不同的楔形试样中过渡区(结晶-非晶混合组织区)结晶相的分析表明, 适量 Ti 的加入, 促进了合金熔体中多种金属间相的同时析出, 从而使各种结晶相之间的相互竞争和阻碍作用更强烈, 因而有助于玻璃形成能力的提高.

关键词 Zr 基块体非晶合金, Ti 含量, 玻璃形成能力, 约化玻璃温度

中图法分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)04-0416-05

EFFECT OF Ti ADDITION ON THE GLASS-FORMING ABILITY OF $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ ALLOYS

XING Dawei, SUN Jianfei, SHEN Jun, WANG Gang, YAN Ming, LIU Yu

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: XING Dawei, associate professor, Tel: (0451)6418317, E-mail: xingdw@hope.hit.edu.cn

Manuscript received 2003-04-16, in revised form 2003-06-05

ABSTRACT The effect of Ti on glass-forming ability of bulk $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 1, 2, \dots, 6$) alloys has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis (DTA), and X-ray diffraction (XRD). It is shown that the liquidus temperature T_l decreases obviously when Ti content (x) increases from 0 to 4, meanwhile the reduced glass temperature (T_{rg}) increases from 0.62 to 0.65. When x exceeds 4, however, T_l increases and T_{rg} decreases respectively with increasing Ti content. The wedge-shaped sample with $x=4$ has the largest amorphous region, i.e., has the highest relative glass-forming ability, and the relevant supercooled liquid region ΔT_x is 77.6 °C. The alloy with this composition can be cast into cylinder-like amorphous alloy with 10 mm in diameter and 70 mm in length or sheet-like with 3 mm thickness by arc melting and copper mold casting. More intermetallics phases exist in the amorphous-crystallization zone of the wedge-shape sample with $x=4$ than those of alloys with $x=0$ and $x=2$ as indicated by XRD results. It is suggested that the crystallization would be retarded by the interaction and competition of various phases, thus enabling a higher glass-forming ability.

KEY WORDS Zr-based bulk amorphous alloy, Ti addition, glass-forming ability, reduced glass temperature

合金元素掺杂法, 即组元增加法, 是提高合金玻璃形成能力 (GFA) 及建立新的块体非晶合金系的有效方法之一 [1-3]. 研究发现, 新组元的加入往往是通过使合金体系原子之间形成一种更加“紧密堆积”的结构, 从而提高

玻璃形成能力的 [1]. 然而, 经过对 Zr-Al-Ni-Cu-Ti 合金的分析发现, 如果将该合金系看作是在四元的 Zr-Al-Ni-Cu 合金基础上, 通过添加 Ti 得到的, 那么这种添加并不利于合金体系内部原子之间紧密堆积结构的形成. 因为 Ti 与合金中的主要组元 Zr 处于周期表中的同一族, 二者之间具有接近于零的混合焓; Ti 与 Cu 之间的混合焓为较小的负值 (-9 kJ/mol), 也不具有较大的负的混合焓 [4]. 另外从原子半径来看, Ti 的原子半径与 Al 的非

* 收到初稿日期: 2003-04-16, 收到修改稿日期: 2003-06-05

作者简介: 邢大伟, 男, 1968 年生, 副教授, 博士生

常接近, 分别为 0.1448 nm 与 0.1431 nm. 但实际上, 五元 Zr-Al-Ni-Cu-Ti 合金具有比四元 Zr-Al-Ni-Cu 合金更好的玻璃形成能力. 因此, 通过“掺杂”的思路研究 Ti 与 Zr-Al-Ni-Cu 合金之间的相互作用, 对于理解掺杂作用的规律以及非晶态的形成具有重要意义.

本文以 $\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{13}\text{Al}_{10}$ 为基础合金, 研究了 Ti 对该合金熔体稳定性与玻璃形成能力的影响, 并对添加 Ti 后合金玻璃形成能力提高的原因进行了分析.

1 实验方法

所用材料 Zr, Ni, Cu, Al 及 Ti 的纯度范围为 (99.5—99.9)%, 将切制成块或屑状的金属材料分别按照 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 1, 2, \dots, 6$) 配制合金成分, 在高纯 Ar 保护气氛中电弧熔炼制备不同成分的母合金. 然后以铜模浇注的方法制备顶角为 13° 的楔形试样, 试样的质量控制在 20 g. 将楔形试样沿中部切开并磨光后, 在 5%HF+5%HNO₃ 的水溶液中腐蚀 1 min 后, 对比所获得的非晶组织区域的大小, 从而比较不同合金相对玻璃形成能力的大小.

分别以示差扫描量热仪 (DSC, Perkin-Elmer Pyris 7)、透射电子显微镜 (TEM, Philip CAM-12) 及 X 射线衍射 (XRD, D/max IIIA, CuK α) 方法检测并确认获得的非晶相. 合金的液相线温度用 DTA 的方法在 Perkin-Elmer DTA7 型分析仪上测定.

近期研究表明, 以 T_g/T_l 来表示约化玻璃温度被证明比 T_g/T_m 更为合适^[5,6], 其中 T_g , T_m 及 T_l 分别为合金的玻璃化温度、熔化开始点 (固相线) 温度与熔化结束点 (液相线) 温度. 由于熔化过程与凝固过程都是动力学过程, 受升、降温速度影响很大. 以 Zr 基块体非晶合金在 20 °C/min 时的升温或降温为例, 两种情况下测定的 T_l 要相差 40 °C 以上. 因此采用升温或降温过程中不同的“ T_l ”计算约化玻璃温度 T_{rg} 将得到不同的结果, 所以在比较两种合金的约化玻璃温度大小时, 应采用相同实验条件下测定的 T_g 与 T_l 值. 本文中采用 $T_{rg}=T_g/T_l$, T_l 定义为合金冷却时凝固开始点的温度 (以 DTA 方法测定), 降温速度为 10 °C/min. 因此本实验中给出的各合金的 T_{rg} 值较高.

2 实验结果与讨论

图 1a 为不同含 Ti 量合金的 DSC 分析曲线, 相应的热分析参数见表 1. 玻璃化温度 T_g 、晶化温度 T_x 及 ΔT_x 随 Ti 含量的变化规律在图 1b 中给出. 由图可见, 随 Ti 含量的增加, 玻璃化温度 T_g 略有降低, 但变化不大. 而晶化温度 T_x 随着 Ti 含量的增加, 先逐渐增加, 达到一定含量后, 又迅速降低. ΔT_x 的变化规律与 T_x 接近, 其最大值在 Ti 含量 (2—3)% 左右.

图 2a 给出用 DTA 方法测定的不同含 Ti 量的合金凝固过程的热分析曲线, 相应的液相线温度 T_l 及固相线

温度 T_s 也在表 1 中给出. 液相线温度 T_l 及约化玻璃温度 T_{rg} 的变化规律如图 2b 所示. 由图可见, 合金的液相线温度 T_l 随 Ti 含量的增加有明显的降低趋势, 并在 Ti 含量 $x=4$ 左右时达到最低值, 此时 $T_l=756.1$ °C. 由于

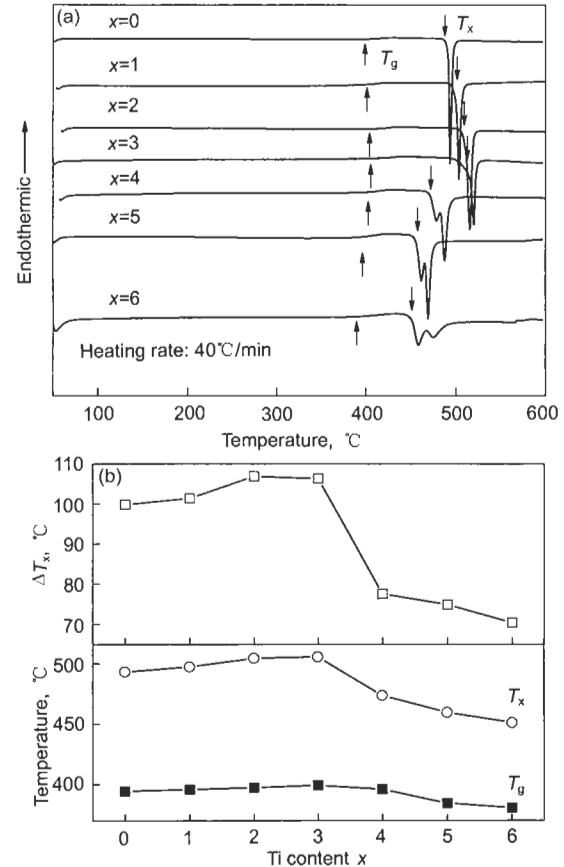


图 1 不同 Ti 含量的 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=1, 2, \dots, 6$) 合金的 DSC 曲线及 T_g , T_x 和 ΔT_x 随 Ti 含量的变化

Fig. 1 DSC curves of $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ bulk amorphous alloys (a) and the changes of T_g , T_x and ΔT_x with Ti content (b)

表 1 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ 块体非晶合金的热分析参数

Table 1 Thermal parameters of $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ bulk amorphous alloys

x	T_g , °C	T_x , °C	ΔT_x , °C	T_s , °C	T_l , °C	T_{rg}
0	394.4	493.2	99.8	775.7	796.7	0.624
1	395.8	497.2	101.4	757.4	785.9	0.632
2	397.3	504.2	113.9	749.7	775.1	0.639
3	399.1	505.4	106.3	744.8	771.9	0.643
4	395.9	473.5	77.6	735.3	756.1	0.650
5	384.4	459.3	74.9	728.1	758.3	0.637
6	380.5	450.9	70.4	747.9	775.5	0.623

合金的玻璃化温度 T_g 随温度变化不大, 因此约化玻璃转变温度的最大值也出现在 $x=4$ 左右, 此时 $T_{rg}=0.65$, 如图 2b 所示.

由以上结果可见, 当添加 4% 左右的 Ti 时, 一方面降低了合金的过冷液相区温差 ΔT_x , 另一方面提高了约化玻璃温度 T_{rg} .

Inoue 等 [7] 曾提出以 ΔT_x 作为衡量玻璃形成能力的参数, 并认为较大的 ΔT_x 意味着过冷熔体抗晶化能力较强, 因而具有较强的玻璃形成能力. 但是有越来越多的研究结果显示 [5,8], ΔT_x 与玻璃形成能力之间的关系符合得不好, 许多具有很大 ΔT_x 的合金实际玻璃形成能力往往不及 ΔT_x 较小者, 如 $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 与 $Zr_{52.5}Cu_{17.5}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 合金, 前者的 $\Delta T_x=127^\circ\text{C}$, 而后者 $\Delta T_x=64^\circ\text{C}$, 但是后者的玻璃形成能力明显优于

前者. 在本实验中, 与最大的 $\Delta T_x(113^\circ\text{C})$ 相对应的合金的约化玻璃温度 T_{rg} 并不是最高的. 由于较高的约化玻璃温度 T_{rg} 值意味着较强的玻璃形成能力的观点是广为接受的. 因此, 在本实验中根据 T_{rg} 的结果判断, Ti 的掺杂提高了合金的玻璃形成能力, 并且玻璃形成能力最强的合金的含 Ti 量 x 为 4 左右.

为比较不同含 Ti 量的合金的相对玻璃形成能力, 在相同的实验条件下制备了不同合金的楔形试样. 图 3a 为经过磨光和腐蚀后的楔形试样的组织照片. 由于非晶区不易被腐蚀而保持光亮, 结晶区易于被腐蚀而变成黑色, 因此不同的试样中非晶组织区域大小被清晰地显示出来. 图 3b 为 $x=4$ 的合金制备的板状及圆柱形试样.

由图 3a 可见, 楔形试样中形成的非晶组织区域大小表明, 随 Ti 含量的增加, 合金的相对玻璃形成能力逐渐增强, 并在 $x=4$ 左右时达到最大值. 随后继续增加 Ti 含量, 非晶组织形成区逐渐减小, 表明相对玻璃形成能力又逐渐减弱. 以上变化规律与约化玻璃温度所反映的 GFA

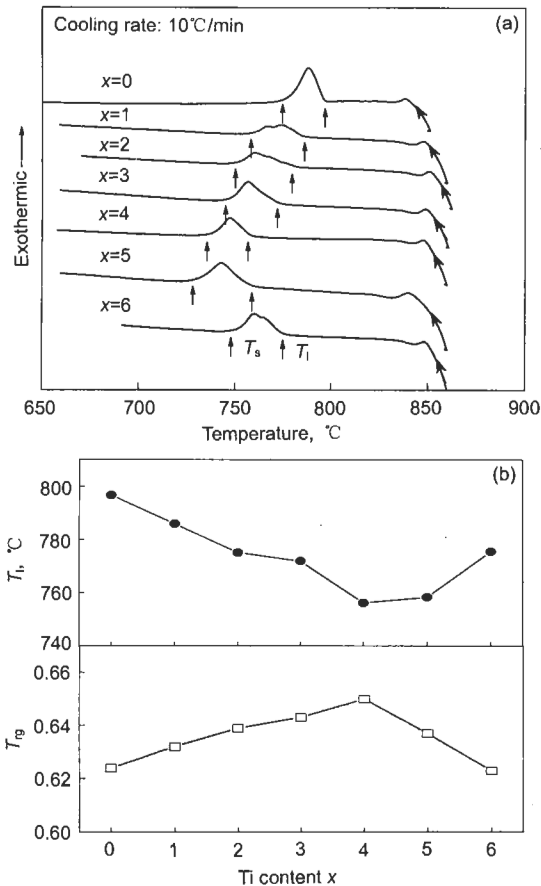


图 2 $(Zr_{0.59}Cu_{0.18}Ni_{0.13}Al_{0.10})_{100-x}Ti_x$ 合金凝固过程 DTA 分析曲线及液相线温度 T_l , 约化玻璃转变温度 T_{rg} 随 Ti 含量的变化

Fig.2 DTA curves of $(Zr_{0.59}Cu_{0.18}Ni_{0.13}Al_{0.10})_{100-x}Ti_x$ bulk amorphous alloys (a) and the changes of liquidus temperature T_l and reduced temperature T_{rg} with Ti content (b)

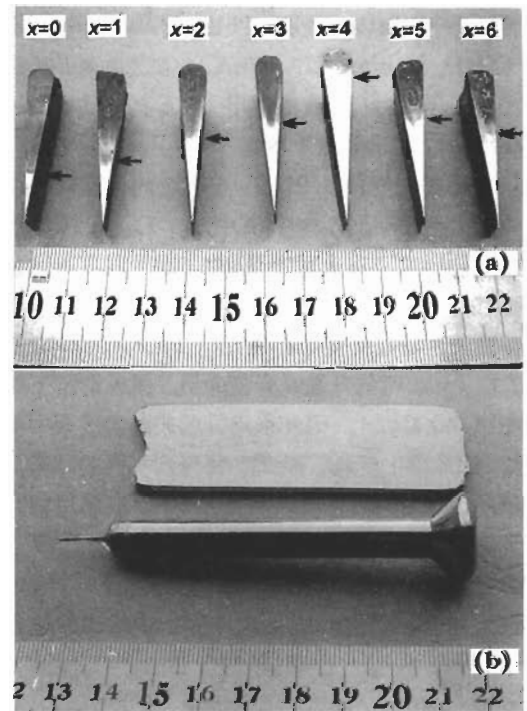


图 3 $(Zr_{0.59}Cu_{0.18}Ni_{0.13}Al_{0.10})_{100-x}Ti_x$ 合金楔形试样纵剖面宏观形貌以及板状、棒状试样 ($x=4$) 外观形貌 (图 a 中, 箭头所指部位以下为非晶组织形成区)

Fig.3 Macro morphologies of wedged samples of $(Zr_{0.59}Cu_{0.18}Ni_{0.13}Al_{0.10})_{100-x}Ti_x$ alloy (longitudinal section, immersed in aqueous solution of 5% HF + 5% HNO₃ for 1 min, white zones to be amorphous ones) (a) and fully glassy sheet and cylinder with a composition of $x=4$ (b)

变化规律符合的很好, 参见图 2.

图 3b 显示, $x=4$ 的合金可以制备出直径 10 mm、长 70 mm 的圆柱形试样及 70 mm×30 mm×3 mm 的板状试样. 经 X 射线衍射 (XRD) 及透射电子显微镜 (TEM) 分析表明, 所获得的圆柱形试样及板状试样由完全非晶组织构成 (见图 4).

为考察 Ti 含量对合金相转变规律的影响, 分别选取 Ti 含量为 $x=0, 2$ 及 4 时合金楔形试样中非晶-结晶混合区, 即图 3a 中箭头所指部位做 XRD 分析, 结果如图 5 所示. 图中 3 种成份合金的 XRD 图显示, 混合区组织由部分非晶相及晶化相组成. 并且随 Ti 含量的不同, 3 种合金组织中晶化相的种类和比例是不同的. 其中少量未知相未能一一标出.

在不含 Ti ($x=0$) 的合金混合组织中, 主要的晶化相为 $\text{NiZr}_2 + \text{AlZr}_2 + \text{CuZr}_2$, 但是 CuZr_2 相的含量较少. 在 $x=2$ 合金的混合组织中, 主要的晶化相与不含 Ti 时的晶化相基本相同, 但 CuZr_2 相的比例明显增加; 而在

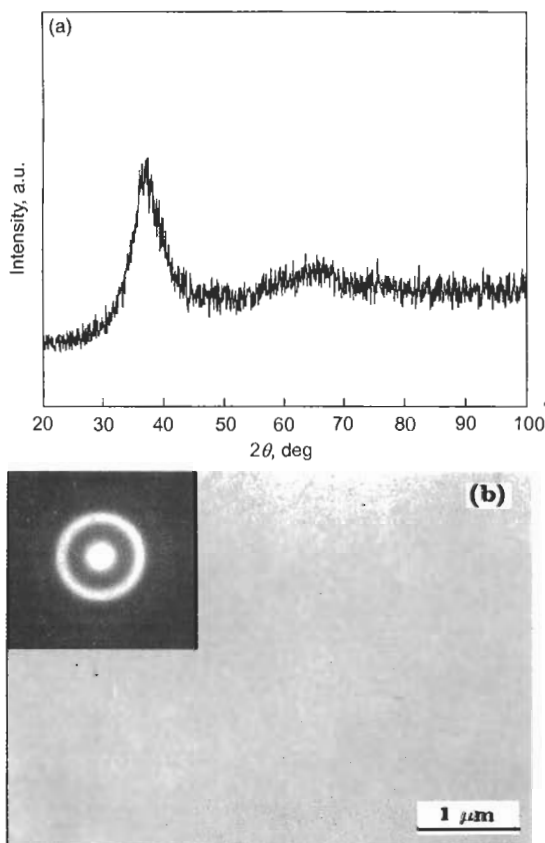


图 4 直径为 10 mm 的 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{96}\text{Ti}_4$ 合金圆棒试样 (横截面) 的 X 射线衍射分析曲线及 TEM 像与相应的选区电子衍射像

Fig. 4 XRD pattern (a) and TEM morphology with an inserted electron diffraction pattern (b) of bulk amorphous $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{96}\text{Ti}_4$ alloy cylinder with a diameter of 10 mm

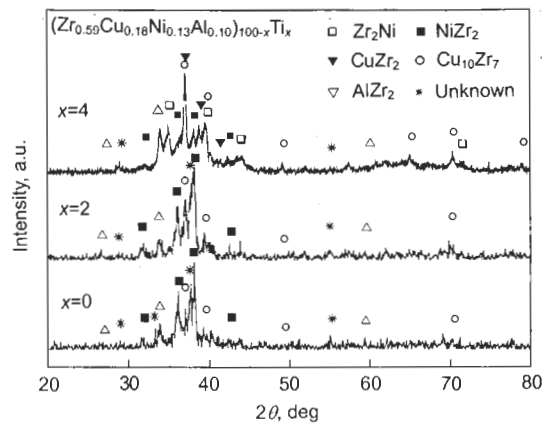


图 5 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 2, 4$) 合金铸态非晶-结晶混合区组织的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of amorphous-crystallization zone in wedge-shaped samples of $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 2, 4$) alloy, Cu_{10}Zr and Zr_2Ni phases only appearing in the alloy with $x=4$

$x=4$ 合金的混合组织中, 除了原来的 3 种结晶相外, 还有 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 及 Zr_2Ni 相出现. 并且组织中 CuZr_2 相的比例进一步增加. 根据以上结果, 可以认定, 随着一定数量的 Ti 的加入, 增加了 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ 合金中析出相的种类, 并且使 CuZr_2 相的析出倾向大大增强.

Johnson 认为^[9], 金属间化合物相在非晶合金的形成过程中可以看作是非晶相的竞争相 (competing phase). 因此, 非晶的获得依赖于体系中竞争相之间的相互干扰和阻碍 (frustration) 作用. 即由于这些共晶相自身结构上是高度有序的, 要从过冷液体中析出就需要相应的原子和其周围的原子做较长距离的扩散和重排. 因此合金中倾向于同时结晶析出的金属间相越多, 相互之间的作用越复杂, 就越有利于非晶相的形成.

从 XRD 分析结果看, 添加 Ti 后, 合金铸态组织中一方面 CuZr_2 相的析出数量逐渐增加, 并与其他几种相的相对数量接近. 另一方面倾向于同时析出的金属间相种类明显增多. 这两个方面都有利于形成体系内部多种金属间相之间较强烈的竞争趋势, 从而使合金的结晶过程受阻, 因此有助于非晶形成能力的增强.

3 结论

适量 Ti 的添加可以降低合金 $(\text{Zr}_{0.59}\text{Cu}_{0.18}\text{Ni}_{0.13}\text{Al}_{0.10})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x=0, 1, 2, \dots, 6$) 的液相线温度, 从而提高合金的约化玻璃转变温度 T_{rg} , 因此使合金的玻璃形成能力有较大提高. 当 Ti 的添加量 $x=4$ 左右时, $\text{Zr}_{56.64}\text{Cu}_{17.28}\text{Ni}_{12.48}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ 具有最高的玻璃形成能力, 用铜模铸造法可以制备出直径达 10 mm 的完全非

晶的圆柱形试样. 适量 Ti 的加入促进了更多的金属间相的形成, 因而造成了多种金属间相之间更加复杂的竞争和阻碍态势, 从而提高了合金体系的玻璃形成能力.

参考文献

- [1] Wang W H, Wang W K, Bai H Y. *Science in China*, 1998; A7: 756
- [2] Li C F, Saida J J, Matsushida M, Inoue A. *Scr Mater*, 2000; 42: 923
- [3] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. *J Non-Cryst Solids*, 2003; 315: 206
- [4] de Boer F R, Boom R, Miedema A R, Niessen A K. *Cohesion in Metals*. North Holland, Amsterdam, Elsevier Science, 1989: 378
- [5] Lu Z P, Li Y, Ng S C. *J Non-Cryst Solids*, 2000; 270: 103
- [6] Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 1131
(张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. 金属学报, 2001; 37: 1131)
- [7] Inoue A. *Bulk Amorphous Alloys—Preparation and Fundamental Characteristics*, Switzerland: Trans Tech Publications LTD., 1998: 3
- [8] Lin X H. *Ph.D. Thesis*, California Institute of Technology, 1997: 63
- [9] Johnson W L. *MRS Bulletin*, 1999; 10: 42