

# 基于 DSC 技术的铜基非晶合金变温动力学的研究

李 波<sup>1</sup>,李志远<sup>1</sup>,熊建钢<sup>1</sup>,黄安国<sup>1</sup>,邢 丽<sup>2</sup>

(1.华中科技大学,湖北 武汉 430074;2.南昌航空工业学院,江西 南昌 330000)

**摘要:**基于大块非晶合金优异性能以及广阔的工程应用前景,采用 DSC 技术对大块铜基非晶合金 Cu50Zr43Al7 进行了变温晶化动力学研究。研究表明:晶化转变温度点与加热速度的立方根成正比,随着加热速度的增加,终了温度与晶化开始温度之差越大,晶化发生的温度区间越宽。

**关键词:**非晶合金;变温;晶化温度;加热速度

中图分类号: TG401

文献标识码: A

文章编号: 1001-2303(2005)08-0051-03

## Non-isothermal kinetics of the crystallization of bulk metallic glass based on the DSC technology

LI Bo<sup>1</sup>, LI Zhi-yuan<sup>1</sup>, XIONG Jian-gang<sup>1</sup>, HUANG An-guo<sup>1</sup>, XING Li<sup>2</sup>

(1.Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074 China; 2.Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330000, China)

**Abstract:** The kinetics of the non-isothermal crystallization of the Cu50Zr43Al7 (at %) by differential scanning calorimeter is studied in the mode of continuous heating for their excellent property. It is found that the crystallization of the amorphous alloy behave in a marked kinetic nature. The temperature of the beginning crystallization is proportional to the cube root of the heating rate. The difference between the beginning crystallization temperature and the ending crystallization temperature becomes huge with the increasing of the heating rate.

**Key words:** bulk metallic glass; non-isothermal; the temperature of the beginning crystallization; heating rate

## 前言

非晶态合金具有短程有序、长程无序的特征,类似于液态的亚稳态结构,在力学、化学等方面表现出独特的性能。非晶态合金的研究始于 20 世纪 50 年代,1960 年美国加州理工学院 Duwez 教授等人用快淬法第一次获得了金属基非晶合金<sup>[1]</sup>。1993 年加州理工学院 Johnson 和 Peker 博士发明了一种工艺,可以把熔融的锆金属合金冷却成大块非晶合金,它的临界冷却速度在 10 K/s 左右<sup>[2]</sup>。这些合金的发现带动了非晶态合金的应用研究。

大块非晶合金的加热变温过程是一个重要的动力学变化过程,与非晶合金热稳定性相关的一些特征温度都是以一定的升温速率测得,突出表现在

从一条热力学曲线就可以获得有关的热力学数据,并且在整个温度范围内可连续的测定反应动力学。在此就铜基非晶合金 Cu50Zr43Al7 的重要热力学指标与升温速度的关系进行研究,推导出加热速率与晶化温度的关系,对非晶合金的变温热处理过程以及高能束焊接非晶合金时防止热影响区在加热过程中晶化具有一定的指导意义。

## 1 材料的制备

采用电弧炉熔炼法,在高纯氩气保护下把按确定配比的高纯合金组元(纯度大于 99.9%)熔化成成分均匀合金铸锭,将其真空密封在石英管内,待加热熔化后水淬得到直径为 5 mm 的非晶棒。通过 X 射线及透射电子显微镜证实为完全非晶。X 射线分析是在 Mac Science MXP2AHF18 X 射线仪(用铜的 K $\alpha$  辐射)上进行,以确定其非晶本质及退火样品的结构;用 Perkin Elmer7 系列的差示扫描量热仪(DSC)在高纯氩气保护下进行量热分析,其加热速度分别

收稿日期: 2004-12-09; 修回日期: 2005-05-26

基金项目: 江西省材料科学和工程研究资助项目(ZX200401004)

作者简介: 李 波(1974—), 江西南昌人, 博士, 主要从事块体非晶合金高能束作用下的晶化行为和块体非晶合金的连接的研究工作。

为 5 K/min, 10 K/min, 30 K/min 和 50 K/min, 在每一个加热速度下, 用纯铜和锌对量热仪进行校正。从 DSC 曲线可以测得其玻璃转变温度  $T_g$ 、起始晶化温度  $T_x$  和各个晶化峰的峰值温度  $T_p$ , 温度精度到  $\pm 1$  K。

## 2 DSC 实验过程

图 1 为大块铜基非晶合金 Cu50Zr43Al7 采用升温速率分别为 5 K/min、10 K/min、30 K/min 和 50 K/min 的连续升温 DSC 曲线, 样本质量 10 mg 左右, 均由室温加热到 700 °C, 整个测试过程在氩气保护下进行。在大块非晶合金受热发生晶化的过程中, 玻璃转变温度  $T_g$ 、起始晶化温度  $T_x$  和各个晶化峰的峰值温度  $T_p$  分别对应着合金在受热时的几个特殊的变化。玻璃转变温度  $T_g$  通常被定义为合金的粘度值在  $10^{12}$  Pa·s 数量级时的温度<sup>[3]</sup>, 实际中是采取在 DSC 连续加热特性曲线上切线法予以确定。初始晶化温度并不是晶化绝对发生时的温度, 通常认为, 晶化体积分数达到  $10^{-6}$  时, 晶化发生, 因此也将此作为晶化发生的标志, 但是此时因非晶合金发生晶化而产生的热效应不太明显, 因而采用 DSC 确定起来有一定的困难, 也会带来一定的误差。基于以上考虑, 采用切线法确定的晶化温度  $T_x$  作为晶化开始发生的标志。峰值温度  $T_p$  是选择非晶合金在发生晶化的时候能量释放最大处的峰值温度。

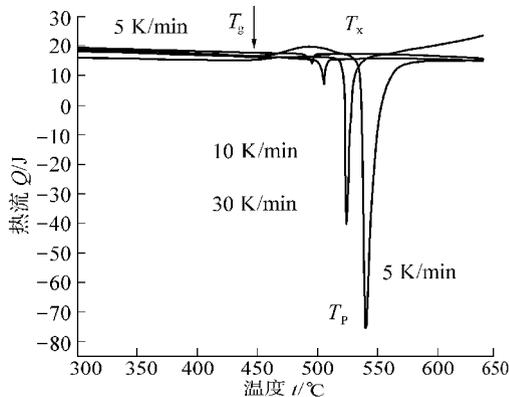


图 1 大块铜基非晶合金 Cu50Zr43Al7 连续升温的 DSC 曲线及对应的  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_p$

根据以上分析的大块非晶合金特征温度的选取原则, 与大块铜基非晶合金 Cu50Zr43Al7 的热稳定性相关的参数如表 1 所示。

## 3 Cu50Zr43Al7 结晶动力学研究

从表 1 可以看出, 初始玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化温度  $T_x$  与峰值温度  $T_p$  的数值与加热速率之间有一定的依赖关系, 即随加热速率的增加, 特征温度值

表 1 不同升温速率时大块非晶合金 Cu50Zr43Al7 的热稳定性参数

加热速度 K/min	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T_x/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	晶化区间温度
5	429.1	482.2	53.1	492.7	15
10	436.8	492.7	55.9	505.3	18
30	450.6	518.3	67.7	524.4	20
50	460.3	533.8	73.5	540.4	34

有向高温区移动的趋势。可见, 大块非晶合金的热稳定性参数的测量数值与测量所采用的升温速率有关。大块非晶合金连续升温过程中表现出来的晶化温度  $T_x$  与加热速率的这种相互依赖关系, 可以用以下方法进行推导。

假设非晶材料在晶化温度临界点  $T_a$  以上的温度区间内, 发生晶化时, 其晶核的线生长速度  $G$  和单位时间、单位体积内的形核次数  $N$  之比不随温度变化。则遵循形核和长大的扩散机理进行加热相变时, 下列关系式成立<sup>[4]</sup>

$$\int_0^t G dt = \varphi \sqrt{\frac{3G}{\pi N(1-\beta)}}, \quad (1)$$

式中  $\beta$  为某时刻的晶粒形成量;  $\varphi$  为加热速度;  $t$  为平衡相变临界点与实际相变温度之差, 即过热度。

在扩散性固态相变中, 晶核的线性生长速度和其形核数均随温度的升高而增加。它们与过热度  $t$  的关系分别为

$$G = k_1 t^2, \quad (2)$$

$$N = k_2 t^2, \quad (3)$$

式中  $k_1$  和  $k_2$  为积分常数。

将  $G$  和  $N$  的表达式分别代入式(1), 经积分和简化后可以得到过热度的表达式

$$t = k \cdot \left[ \ln\left(\frac{1}{1-\beta}\right) \right]^{4/3} \cdot \varphi^{1/3}, \quad (4)$$

$$k = 1.44 \left( \frac{3}{\pi k_1^3 k_2} \right)^{4/3}. \quad (5)$$

由此可确定动态加热过程中, 非晶合金晶化转变的实际晶化转变的临界点  $T_x$ , 即

$$T_x = t + T_a, \quad (6)$$

$$T'_x = k \cdot \left[ \ln\left(\frac{1}{1-\beta}\right) \right]^{4/3} \cdot \varphi^{1/3} + T_a. \quad (7)$$

如果令  $\beta = 1\%$  时所对应的温度为晶化转变开始发生温度  $T_a$ ,  $\beta = 95\%$  时所对应的温度为晶化转变终了温度  $T'_x$ , 则其表达式分别为

$$T_x = 2.169 \times 10^{-3} k \varphi^{1/3} + T_a, \quad (8)$$

$$T'_x = 4.319k \varphi^{1/3} + T_a \quad (9)$$

图 2 是晶化温度点与加热速率立方根的关系曲线。因此可知,晶化转变点与加热速度具有正比关系,加热速度越快,晶化转变点越高,其关系为根号三分之一。随加热速度的增加,终了晶化温度  $T'_x$  与晶化开始温度  $T_x$  之差越大,相变发生的温度区间越宽。

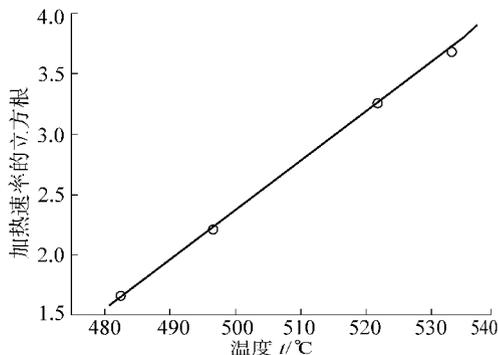


图 2 加热速率的立方根和晶化温度线性拟合结果

由于玻璃转变现象不遵循形核和长大的扩散机制,无法用式(8)进行拟合。根据热分析方法可以测得<sup>[9]</sup>:在不同加热速率下,晶化峰值温度对应的峰值温度晶化比例变化较大(见表 2),也不适合采用式(8)进行拟合。

## 4 结论

采用 DSC 技术研究铜基非晶合金 Cu50Zr43Al7

表 2 大块铜基非晶合金 Cu50Zr43Al7 在不同加热速率下峰值温度对应晶化体积分数

加热速度 $v/K \cdot \text{min}$	晶化体积分数/%
5	68.62
10	59.90
30	36.60
50	26.80

连续升温晶化动力学过程,研究结果表明:

- a. 加热速度越快,晶化转变点越高,晶化转变温度点与加热速度的立方根具有正比关系。
- b. 随加热速率的增加,非晶合金的玻璃转变温度点和峰值温度点也随之向高温区移动,终了温度  $T'_x$  与晶化开始温度  $T_x$  之差增大。

## 参考文献:

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P. Noncrystalline Structure in Solidified Cold-silicon Alloy[J]. Nature, 1960, 187(4740): 869-875.
- [2] Peker A, Johnson W L. A Highly Processable Metallic Glass Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10.0Be22.5[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63(17): 2642-2649.
- [3] Masumoto T. Recent Progress in Amorphous Metallic Materials in Japan[J]. Mater. Sci. Eng., 1994, (A179-180): 8-16.
- [4] 刘江龙, 邹至荣. 高能束热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997.
- [5] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.

b. 方案二及方案三的力学性能指标相近,说明有无预热对 T23 小管焊接来说影响不大。

c. 方案一与方案二、三指标差别在于焊缝硬度和冲击值,说明经焊后热处理碳化物分布均匀,改善了焊缝组织,降低焊缝硬度且提高冲击韧性。

## 5 结论

a. 对 T23 材质小管全氩弧焊接来说,按不同热处理方案处理,在相同焊接条件下均可得到优质焊接接头,说明焊接热处理对材质焊接力学性能影响不大,对于小管焊接只要控制好焊接速度、层间温度等,可不采取预热和焊后热处理措施。

b. 焊后热处理对焊缝的硬度和冲击韧性仍有一定的影响。因此对于 T23 大管焊接来说,因管壁较厚,焊接完成后热输入不均可能会造成组织间合金成分差异较大,焊后残余应力较大,所以对 T23 大管是否需预热和焊后热处理仍有待进一步探讨。

Page 14

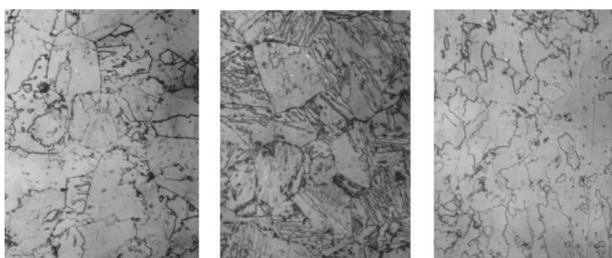


图 4 方案三焊接接头金相组织

材料的力学性能和金相组织相差不大,可见有无预热对 T23 小管焊接接头质量影响不大。

### 4.2 试验结果比较

a. 以上 3 组方案按不同热处理方案处理,在相同焊接条件下所焊制的焊接接头力学性能、微观金相结果均达到试验要求,证明在有热处理条件下, T23 钢材均能达到使用要求的性能指标。