

高过冷度 Zr-Cu-Ni-Al-Hf-Ti 块体非晶合金 *

邢大伟 沈 军 孙剑飞 王 刚

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 以 Hf 和 Ti 作为替换元素对 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ 非晶合金进行了掺杂(替换法)研究. 结果表明, 掺杂元素含量有一最佳范围, 其中, Ti 的最佳含量约为 2%(原子分数)左右, 而 Hf 的最佳含量为 3%. 在最佳含量时二者都具有明显的扩大合金过冷温度区间 ΔT_x 的作用. 超过最佳掺杂量, 会使非晶相变得不稳定, 促进某些晶化相的形成, 从而降低 ΔT_x . 当采用 Hf 和 Ti 两种元素的最佳含量联合掺杂时, 稳定非晶相的作用更加明显, 并且 ΔT_x 提高的幅度大于两种元素单独掺杂时的效果. ΔT_x 最大(144 °C)的成分为: $Zr_{60}Cu_{20}Ni_8Al_7Hf_3Ti_2$, 该合金 $T_g=357$ °C, $T_x=501$ °C, $T_{rg}=0.59$.

关键词 锆基块体非晶合金, 过冷液相区, 玻璃形成能力

中图法分类号 TB383

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)04-0355-04

BULK AMORPHOUS Zr-Cu-Ni-Al-Hf-Ti ALLOYS WITH SUPERCOOLED LIQUID REGION OVER 140 °C

XING Dawei, SHEN Jun, SUN Jianfei, WANG Gang

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 2002-08-30, in revised form 2002-11-01

ABSTRACT Effects of Hf and Ti additions on the glass forming ability (GFA) of bulk amorphous $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ alloy have been investigated. The results show that both Hf and Ti have the role of enlarging the supercooled liquid region ΔT_x when the adding amount is around 1%-3% (atomic fraction), but ΔT_x of the alloy will decrease greatly resulting from the earlier precipitation of some unstable intermetallics when the adding amount exceeds 3%. When Hf and Ti with a suitable amount were added together in the $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ alloy, ΔT_x will be increased to a larger extent than separately adding of Ti and Hf. A promising composition with high GFA was experimentally determined to be $Zr_{60}Cu_{20}Ni_8Al_7Hf_3Ti_2$ which has characteristic parameters of $T_g=357$ °C, $T_x=501$ °C, $\Delta T_x=144$ °C, $T_{rg}=0.59$.

KEY WORDS Zr-based bulk amorphous alloy, supercooled liquid region, glass forming ability

锆基大块非晶合金是迄今为止不含贵金属的玻璃形成能力最强的合金系, 并且由于锆基非晶合金具有较高的综合机械性能, 是潜在的下一代重要工程材料, 因此近年来一直是世界各国学者的研究热点. 1993 年, Johnson 发现了锆基非晶合金中玻璃形成能力最强的 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 大块非晶合金系, 该系合金过冷液相区宽度最高可达 150 K, 同时具有较好的机械性能^[1], 但由于金属 Be 具有一定的毒性, 在一定程度上限制了该合金系的研究和应用. 因此寻找不含有毒金属元素的, 玻璃形成能力更强

的合金成分系列, 一直是许多研究者的努力方向.

本文选用 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ 非晶合金作为基本合金系, 选用 Hf 及 Ti 分别作为 Ni, Al 的替换元素, 在替换量 $x=0-5\%$ (原子分数, 下同) 的范围内, 分别采取单独替换一种组元及同时替换两种组元的做法, 发现掺杂元素 Hf, Ti 在一定含量范围内时具有提高合金的过冷温度区间宽度 ΔT_x 的作用. 并获得了目前具有过冷温度区间超过 140 K 的锆基大块非晶合金成分, 同时对掺杂作用规律进行了研究.

1 实验方法

采用纯度 > 99.9% 的块或屑状的 Zr, Ni, Cu, Al 及 Ti, Hf, 按照 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10-x}Al_{10}M_x$ (原子分数, %) 及 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10-x}M$ ($M = Hf, Ti, x = 0, 1, 2, 3,$

* 收到初稿日期: 2002-08-30, 收到修改稿日期: 2002-11-01

作者简介: 邢大伟, 男, 1968 年生, 副教授, 博士生

5), 在高纯 Ar 保护气氛中非自耗电弧熔炼制备母合金, 分别用水冷铜模法制备厚度 2 mm 平板状试样. 在确认获得非晶的前提下, 通过 DSC 分析检查掺杂对过冷液相区宽度 ΔT_x 的影响. DSC 分析在 Perkin-Elmer Pyris 1 型差示扫描量热仪上进行, XRD 谱在 D/max IIIA 型全自动衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 上测试, 合金的熔点用 DTA 的方法在 Perkin-Elmer DTA7 型分析仪上测定.

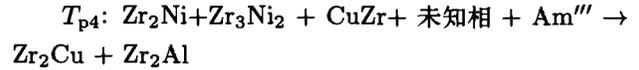
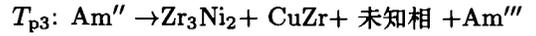
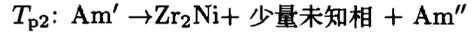
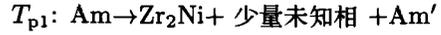
2 实验结果与分析

分别以元素 Hf, Ti 替换 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金中的部分 Ni 及 Al, 考察对玻璃化温度 T_g 与晶化温度 T_x 和过冷液相区温差 $\Delta T_x = T_x - T_g$ 的影响, 结果如图 1、图 2 所示. 由图可见, 无论是以 Hf 或 Ti 单独替换 Ni 或 Al 时, 都有这样一个规律, 即当替换量较少时 (1%—2%), 合金的 ΔT_x 随替换量的增加而增大, 当掺杂量超过一定值后, 合金的 ΔT_x 随替换量的增加而减小, 即替换作用存在一最佳含量范围. 当 Hf 分别替换 Ni 及 Al 时, 最佳替换量在 3% 左右; 当 Ti 分别替换 Ni 及 Al 时, 最佳替换量在 1%—2% 左右. 在几种不同的替换情况下, 超过最佳含量后都使合金的 ΔT_x 大大减少, Ti 的减少作用要比 Hf 的作用大. 并且掺杂作用对 T_g 的影响不大, ΔT_x 的增加或减小主要由 T_x 的变化引起的, 这与许多文献的研究结果是一致的 [2,3,8,9].

当以 Hf, Ti 进行掺杂时, 替换元素对特征温度及晶化峰位置的影响规律如图 3(以 Ti 代 Ni 的情况为例) 所示, 当替换量较小时 ($x=1, 2$), DSC 曲线的形状与未替换时 ($x=0$) 的形状一致, 只是玻璃转变开始点和晶化峰的位置发生变化, 具体来说, 就是使晶化温度 T_x 提高, 而玻璃化温度 T_g 变化不大. 此时晶化峰对应的金属间相

经 XRD 检测主要为 $\text{Zr}_2\text{Cu} + \text{Zr}_2\text{Al}$.

随替换元素量的增加 ($x=3, 4, 5$), DSC 曲线上不仅玻璃化转变开始点和晶化峰的位置变化更大, 而且出现新的晶化峰, 表明有新的金属间相形成. 经 XRD 检测 (图 4), 当 $x=3$ 时, 即合金 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_7\text{Ti}_3\text{Al}_{10}$ 的 DSC 曲线中的四个晶化峰 $T_{p1}, T_{p2}, T_{p3}, T_{p4}$ 分别对应着如下的反应:



其中 Am, Am', Am'', Am''' 分别代表非晶相, 剩余非晶相 1, 剩余非晶相 2, 剩余非晶相 3.

由于这些新的晶化相在低于原来的晶化温度的位置

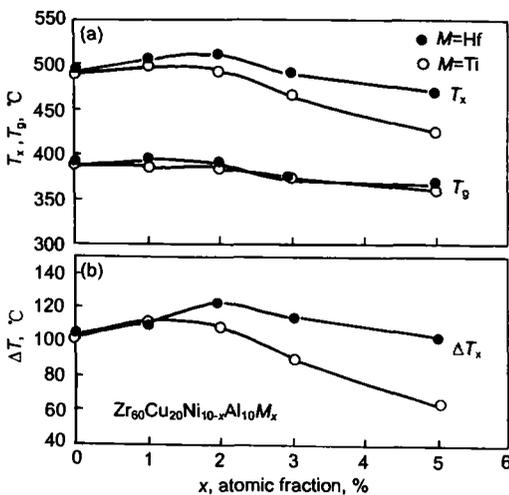


图 1 分别以 Hf, Ti 替换 Ni 时, 合金的 T_g, T_x 及 ΔT_x 的变化
Fig.1 T_g, T_x (a) and ΔT_x (b) changes with Hf or Ti content, x, for $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10-x}\text{Al}_{10}\text{M}_x$ bulk amorphous alloys

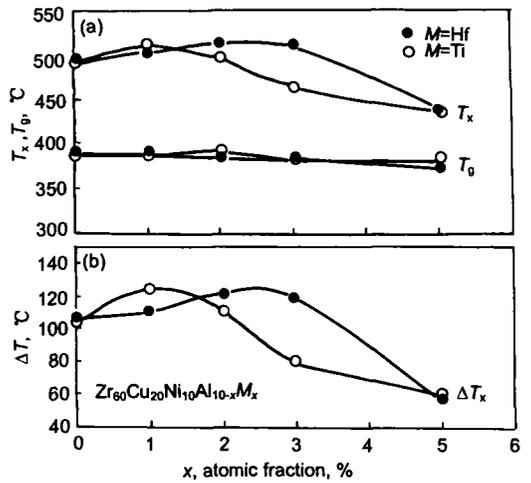


图 2 分别以 Hf, Ti 部分替换 Al, 合金的 T_g, T_x 及 ΔT_x 的变化
Fig.2 T_g, T_x (a) and ΔT_x (b) changes with Hf or Ti content for $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10-x}\text{Al}_{10}\text{M}_x$ bulk amorphous alloys

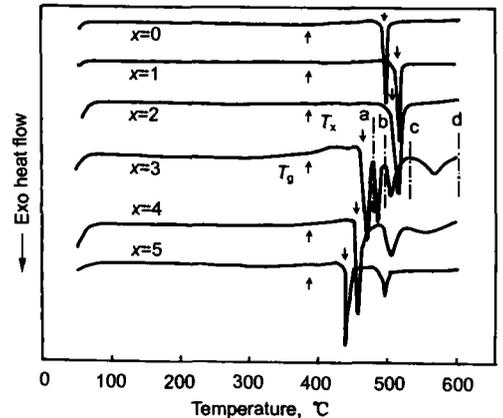


图 3 以 Ti 替换 Ni 时 DSC 分析曲线
Fig.3 DSC curves of $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10-x}\text{Al}_{10}\text{Ti}_x$ bulk amorphous alloy at a heating rate 40 °C /min

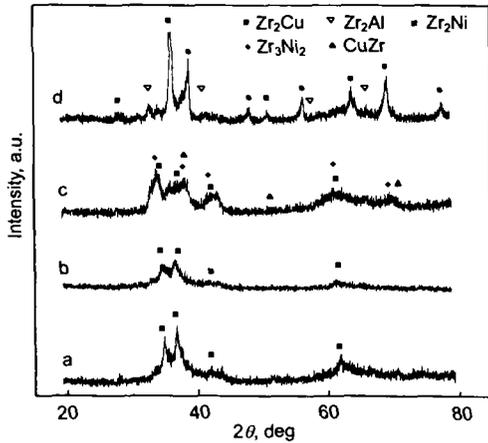


图 4 Zr₆₀Cu₂₀Ni₇Ti₃Al₁₀ 合金以 40 °C/min 的加热速度加热至 a, b, c, d 点 (图 3) 时的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of Zr₆₀Cu₂₀Ni₇Ti₃Al₁₀ bulk amorphous alloy after heated to temperatures of peaks a, b, c and d as indicated in Fig.3 at a heating rate 40 °C/min

出现,使得合金的过冷液相区 ΔT_x 大大缩小。

可见以 Ti 部分替代 Ni 时,当替换量较多时 ($x=3, 4, 5$),过冷液相区温差 ΔT_x 大大缩小,这是由于 Ti 的加入改变了合金系中的相反应过程,使许多相的析出温度降低造成的。

在 Zr-Cu-Ni-Al 体系中, Zr₂Ni 相是最常见的亚稳初晶相,而 Zr₂Cu, Zr₂Al 相一般情况下是最终平衡相。随着具体合金中 Zr, Cu, Ni, Al 四种成分的变化及熔体冷却或退火条件的不同,非晶的形成和稳定性可能由 Zr₂Ni 相及 Zr₂Al 相, Zr₂Cu 相的形核和长大过程所控制^[5]。当以 40 °C/min 加热速度对 Zr₆₀Cu₂₀Ni₁₀Al₁₀ 合金进行热分析时,在 50—600 °C 的温度范围内, DSC 曲线上只有一个晶化峰,参见图 3, XRD 分析表明对应的晶化产物为 Zr₂Al+Zr₂Cu^[5]。可以认为,该合金系在此条件下的过冷熔体稳定性是受 Zr₂Al 及 Zr₂Cu 两相的共同析出过程控制的。

由于所选用的掺杂元素 Ti, Hf 与合金的基础组元 Zr 之间属无限固溶体型相图^[4], Ti, Hf 和 Zr 之间混合焓很小或接近于零,而且 Ti 与其它组元之间的混合焓也不大,因此这样的合金元素的加入会改变原来体系中的原子间结合(键能)状态,促使过冷熔体发生一定程度的相分离^[3,7]。促使其中的 Zr-Ni 原子对的相互结合倾向相对增强,从而摆脱其他组元及原子对的束缚,形成领先析出相。参见图 4 中的曲线 a。

在本实验中,当 Ti 的加入量较少时(1%—2%),促使合金相分离的作用还不够大,掺杂作用是主要的,表现为使合金的 T_g , T_x 有所提高, ΔT_x 扩大;而超过一定量后,却会使 T_x 大大降低, ΔT_x 缩小。这也是掺杂作

用规律的常见特点^[3,6,10]。

其它几种替换情况(Ti 代 Al, Hf 代 Ni 及 Al)的作用规律与此相似。以 Hf 作为掺杂元素时,随着 Hf 掺杂量的增多,同样促进了其他金属间相提前析出,使 ΔT_x 缩小。这与 Inoue 等人^[3]的研究结果有所不同。另外,在 Ti, Hf 掺杂的过程之中,未发现 Ti, Hf 参与新相形成的证据。

掺杂元素的作用规律有很强的掺杂量依赖性,超过一定量的限制就会有不同的结果。掺杂方法就是要通过找出这种掺杂元素与具体合金相互作用的最佳量,从而既利用这种掺杂作用增加混乱度,增加有序化过程(晶化)的难度,又防止超过最佳量时造成原有非晶体系偏离理想状态(最好地满足“经验三原则”关系),从而最大限度地扩大过冷温度区间。

考虑到单独用 Hf 或 Ti 替换的情况下,当替换量不大时都有增大 ΔT_x 的趋势,因此采取两种元素同时替换,并使 Hf 和 Ti 的加入量都在最佳含量附近,同时注意控制使过冷液相区中不产生新的晶化相。结果发现联合加入 Hf-Ti 的影响趋势与单一元素的作用规律相似。经多次筛选,得到最佳成分为 Zr₆₀Cu₂₀Ni₈Al₇Hf₃Ti₂。以电弧熔炼铜模铸造法得到厚度为 2 mm 的板状试样。样品经 XRD 检验为非晶,参见图 5。

对样品进行示差扫描量热分析(DSC),得到如图 6 所示的曲线,为便于比较,也将 Zr₆₀Cu₂₀Ni₁₀Al₁₀ 合金的 DSC 曲线绘在一起。

由图 6 可见,同时掺杂 3% 的 Hf 和 2% 的 Ti 后,合金的 DSC 曲线形状并没有变化,都只有一个晶化峰。但是玻璃化温度和晶化温度都有明显的改变:掺杂后合金的 T_x 由掺杂前的 491 °C 增加到 501 °C,而 T_g 由原来的 385 °C 降低到 357 °C,从而使过冷温度区间 ΔT_x 由原来的 106 °C 增加到 144 °C。该合金的熔点经 DTA 方法测

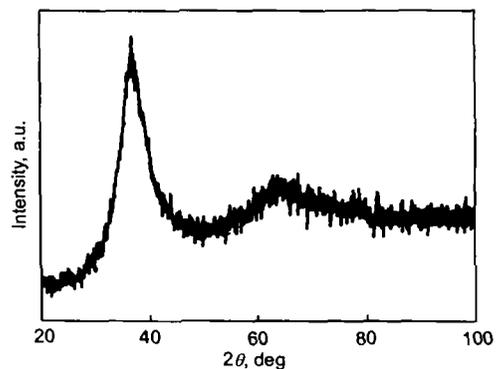


图 5 铸态 Zr₆₀Cu₂₀Ni₈Al₇Hf₃Ti₂ 块体非晶合金板状试样的 X 射线衍射图

Fig.5 XRD pattern of as-cast Zr₆₀Cu₂₀Ni₈Al₇Hf₃Ti₂ bulk amorphous alloy sheet sample with a thickness of 2 mm

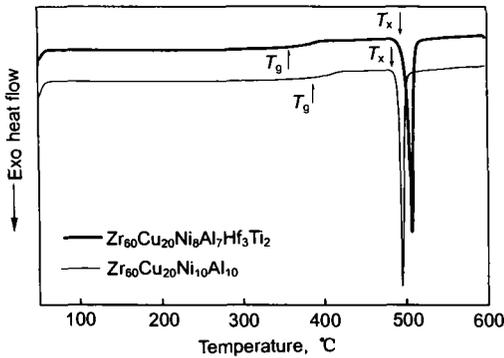


图6 Hf, Ti 同时掺杂对 Zr-Cu-Ni-Al 大块非晶合金 T_g , T_x 及 ΔT_x 的影响

Fig.6 DSC curves of as-cast bulk amorphous alloys $Zr_{60}Cu_{20}Ni_8Al_7Hf_3Ti_2$ and $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ at a heating rate 40 °C/min

$Zr_{60}Cu_{20}Ni_8Al_7Hf_3Ti_2$: $T_g=357$ °C, $T_x=501$ °C, $\Delta T_x=144$ °C.

$Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$: $T_g=385$ °C, $T_x=491$ °C, $\Delta T_x=106$ °C.

定为 800 °C, 从而约化玻璃温度 $T_{rg}=0.59$.

对比以 Hf 或 Ti 单一元素替换结果, 可以发现同时替换时有以下两个特点:

(1) 当以单一元素替换且含量为 1%—2% 时, ΔT_x 有所提高, 但提高幅度不大, 如 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ 母合金 $\Delta T_x=106.3$ °C, 当以 2% Hf 代替 Ni 时得到的合金 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_8Hf_2Al_{10}$ 的 $\Delta T_x=121.8$ °C, ΔT_x 提高了 15.5 °C; 而以 2% Ti 代替 Al 时得到的合金 $Zr_{60}Cu_{20}Al_8Ti_2Ni_{10}$ 的 $\Delta T_x=118.9$ °C, ΔT_x 提高了 12.6 °C. 而最佳的合金成分 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_8Al_7Hf_3Ti_2$ 可以看成是 Hf, Ti 二者联合替换的结果, 其 $\Delta T_x=144$ °C, ΔT_x 提高了近 38 °C, 因此可以认为, 对该合金系的 ΔT_x 提高来说, Hf 与 Ti 联合作用时比两种单一元素替换的累加效果还要好.

(2) $Zr_{60}Cu_{20}Ni_8Al_7Hf_3Ti_2$ 合金过冷温度区间 ΔT_x 的提高, 更主要的不是靠 T_x 的提高 (491 °C 到 501 °C 仅提高 10 °C), 而是靠 T_g 的降低造成的 (385 °C 降低到 357 °C, 降低了 28 °C). Kim 等人认为 [7], 这是由于向合金系中加入了与主要组元间的混合焓很小或接近于零的合金元素, 从而打破原来的相互结合紧密的原子体系的结果.

$Zr_{60}Cu_{20}Al_{10}Ni_{10}$ 合金系中同时加入 Hf 和 Ti 后一方面增加了合金本身原子的混乱度, 另一方面也使合金熔体中出现相互吸引的原子对增多, 比如 Cu-Ti, Al-Ti, Hf-Ni 等, 虽然这些原子对并不一定发展成为最终析出

相, 但这些原子对的出现, 却会对非晶合金体系的相互作用产生影响, 使非晶合金熔体内部更为混乱, 增加原子扩散和重排的阻力, 而且这种原子对的阻碍作用比单个原子的作用要大得多.

非晶合金的过冷液相区宽度 ΔT_x 是反映非晶合金玻璃形成能力的一个重要参数, ΔT_x 越大, 预示着合金熔体的稳定性越好, 玻璃形成能力越强. 因而可以认为以 Hf 和 Ti 对 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ 合金进行联合掺杂后, 使合金的玻璃形成能力大大增强.

3 结论

(1) 合金元素 Hf, Ti 对 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ 合金中 Ni 及 Al 替换量较小时 (1%—2%), 具有稳定非晶相、扩大过冷液相区 ΔT_x 的作用; 当替换量较大时 (3%—5%), 会增加 Zr-Al, Zr-Ni 原子对的结合倾向, 促进相应金属间相的领先析出, 破坏非晶相的稳定性, 导致过冷液相区 ΔT_x 缩小.

(2) 在掺杂元素最佳加入量的范围, 联合加入 Hf-Ti, 使合金的过冷液相区进一步扩大, 并优于两种元素单独加入时的效果. 从而得到过冷温度区间 ΔT_x 超过 140 °C 的合金成分 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_8Al_7Hf_3Ti_2$.

(3) 联合加入 Hf-Ti 时扩大了过冷温度区间 ΔT_x , 使非晶相稳定性大大提高, 是由于掺杂组元的加入一方面增加了合金内部结构的混乱和复杂程度, 另一方面促使形成了具有竞争力的多种原子对, 使这些相与 Zr_2Cu , Zr_2Al 之间的竞争生长和相互牵制作用更强, 从而使结晶相核及长大等有序化过程更为困难.

参考文献

- [1] Johnson W L. *MRS Bull.*, 1999; 24: 42
- [2] Johnson W L. *Mater Sci Forum*, 1996; 225-227: 35
- [3] Inoue A. *Bulk Amorphous Alloys—Preparation and Fundamental Characteristics*, Switzerland: Trans Tech Publications LTD., 1998: 38
- [4] De Boer F R, Boom R, Miedema A R, Niessen A K. *Cohesion in Metal Alloys*. Amsterdam: North Holland, 1989: 375
- [5] Wang J G, Choi B W, Nieh T G, Liu C T. *J Mater Res*, 2000; 3: 15
- [6] Wang W H, Wang W K, Bai H Y. *Sci Chin*, 1998; 7: 756
- [7] Kim S J, Kim Y H, Yang Y S. *Mater Sci Eng*, 2001; 304: 767
- [8] Zhang Y, Pan M X, Zhao D Q, Wang R J, Wang W H. *Mater Trans JIM*, 2000; 41: 1410
- [9] Wang W H, Wei Q, Wollenberger H. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 1053
- [10] Choi-Y H, Busch R, Köster U, Johnson W L S. *Acta Mater*, 1999; 47: 2455