

# $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$ 非晶合金制备及其晶化动力学行为

丁瑞鲜<sup>1,2</sup>, 寇生中<sup>1,2</sup>, 李晓诚<sup>1,2</sup>, 樊建军<sup>1,2</sup>, 付小强<sup>1,2</sup>,  
蒋希来<sup>1,2</sup>, 李春玲<sup>3</sup>, 李春燕<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(3. 兰州理工大学 机电学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 利用铜模吸铸法制备直径为 6 mm 的  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  非晶合金试棒, 探究在过冷液相区等温温度和时间对其热稳定性的影响以及采用连续加热和等温加热研究其晶化动力学行为。结果表明: 随等温热处理温度的升高,  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  非晶合金出现晶化现象的等温热处理时间越短; 根据 Kissinger 方程得出该非晶合金的晶化激活能  $E_x$  为 337.39 kJ/mol; 2 种实验方法所得的实验数据非常接近, 可为相互印证。对于  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  非晶合金进行超塑性成型来说, 超塑性成型加热参数同时位于 2 条 TTT 曲线的右下方时, 更有利于其超塑性的成型和得到具有单一非晶相的成型件。

**关键词:** 锆基非晶合金; 过冷液相区; 等温热处理; 晶化激活能 ( $E_x$ )

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2267-06

大块非晶合金材料具有良好的物理性能和化学性能, 在航天航空、汽车、精密制造、电子通讯与计算机、生物医学等领域有着广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。然而, 从结构和热力学的观点看, 非晶态合金内能高于相应晶态合金的内能, 处于非平衡的亚稳态, 在适当条件下会发生系列晶化转变, 使非晶态材料的许多理想性能退化甚至消失<sup>[4]</sup>。因此, 研究非晶合金的热稳定性对其工程应用非常有意义和价值<sup>[5]</sup>。1997年, 孙文声<sup>[6]</sup>等人采用单辊法制得的  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}$  条带, 在 470 °C 等温热处理 10 min 后 XRD 图谱中无明显晶化峰, 在 510 °C 等温热处理 10 min 后 XRD 图谱中有少量显晶化峰, 说明  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}$  非晶合金具有较好的热稳定性。杨元政<sup>[7]</sup>等人研究发现直径为 5 mm 的  $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}\text{Nb}_5$  玻璃转变温度  $T_g$  为 424.5 °C, 晶化起始温度  $T_x$  为 474.4 °C; 在 470 °C 等温热处理 20 min 后 XRD 图谱中无明显晶化峰, 在 430 °C 等温热处理 30 min 后 XRD 图谱中无明显晶化峰, 在 470 °C 等温热处理 30 min 后 XRD 图谱中仅有少量晶化峰, 说明  $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}\text{Nb}_5$  非晶合金具有良好的热稳定性。

非晶合金在过冷液相区进行超塑性成型, 正好能克服室温条件难变形的特点, 降低在应用中的限制<sup>[8-10]</sup>; 通过等温热处理可表征锆基非晶合金的热稳定性, 热稳定性越好越有利于超塑性成型, 即锆基非晶合金在超塑性成型过程中越不容易产生晶化现象。根据 Zhang<sup>[11]</sup> 等人的研究, 添加少量稀土元素可以提高其过冷液相区宽度和热稳定性。

本研究采用铜模吸铸法制备直径为 6 mm 的  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  的非晶合金作为研究对象, 分别采用马弗炉和差示扫描量热仪通过等温热处理方法研究其晶化动力学行为。

## 1 实验

采用表 1 中原料按  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  的名义成分配制母合金成分并进行超声清洗。将水冷铜坩埚悬浮炉抽真空至  $2 \times 10^4$  Pa, 关闭真空阀保持 1 min, 检查气密性; 若气密性正常, 开始充入高纯氩气 (纯度为 99.99%) 至  $1.0 \times 10^5$  Pa, 如此反复 4 次洗换气以降低整个系统中的氧含量。并以氩气为保护气体, 反

收稿日期: 2021-06-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51971103, 51861021); 甘肃省重点研发计划项目 (20YF8GA052)

作者简介: 丁瑞鲜, 男, 1995 年生, 硕士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: 1586296456@qq.com

表 1 合金中各元素纯度

Table 1 Purity of elements in alloy (%)

Zr	Cu	Al	Ni	Er
99.955	99.95	99.99	99.98	99.99

复熔炼母合金锭 3 次, 采用铜模吸铸法制备直径为 6 mm, 长为 70 mm 的棒状试样。采用马弗炉 KSL-1200X 对  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  合金试样(3 mm 厚的柱状试样)进行等温热处理, 其中等温热处理时间设定为 10、20、30、40、50、60 min 等 6 个梯度。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射装置进行结构表征, Cu 靶、扫描速度 4°/min、扫描角度 20°~80°。采用 NETZSCH STA 449 F3 型差示扫描量热仪检测该非晶合金试样的玻璃化温度  $T_g$  和初始晶化温度  $T_x$  等热力学参数, 确定非晶合金试样的过冷液相区宽度  $\Delta T_x$ , 试验中以通入氮气对样品进行保护, 样品加热速率为 10、20 和 40 °C/min。同时也采用 NETZSCH STA 449 F3 型差示扫描量热仪对该非晶合金试样进行等温热处理, 即加热至预设温度后进行保温处理, 试验中以通入氮气对样品进行保护, 样品加热速率为 20 °C/min。

## 2 结果与分析

图 1 是直径为 6 mm 的  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  合金试样的 XRD 图谱。由图 1 可知, 合金试样的 XRD 图谱呈现为典型的馒头峰(35°~45°, 60°~70°)且无其他明显的晶化峰, 故直径为 6 mm 的  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  合金试样为非晶合金。

图 2 是直径为 6 mm 的  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金分别在加热速率为 10、20、40 °C/min 的 DSC 曲线。由图 2 可知, 非晶合金试样在不同的加热速率条件下, 随着温度的升高均产生了由玻璃化转变引起的微小吸热反应, 经过过冷液相区后出现了晶化引起的放热峰。由图 2 和表 2 可知, 非晶合金试样的过冷

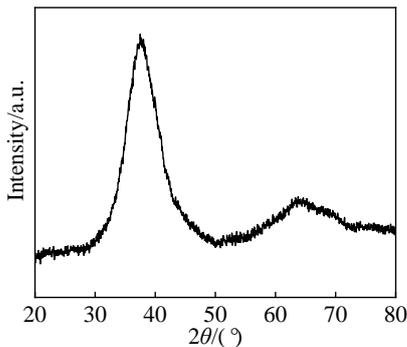


图 1  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  amorphous alloy

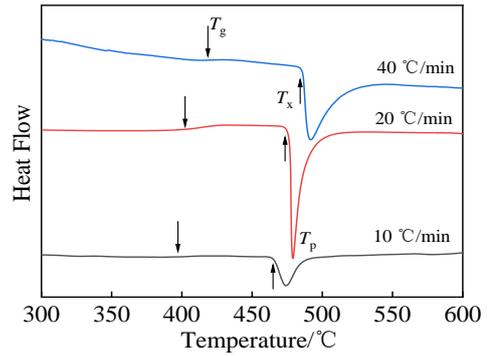


图 2  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  amorphous alloy

表 2  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的特征热力学参数

Table 2 Characteristic thermodynamic parameters of  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  amorphous alloy

Heating rate/°C min <sup>-1</sup>	$T_g$ /°C	$T_x$ /°C	$T_p$ /°C	$\Delta T_x$ /°C
10	397.1	465.1	474.3	68.6
20	401.6	475.6	478.7	74.0
40	418.6	486.2	491.9	67.6

液相区宽度  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) 在不同的加热速率条件分别为 68.6, 74.0 和 67.6 °C。由于过冷液相区具有抑制结晶形核与长大的作用<sup>[12]</sup>,  $\Delta T_x$  越大, 无结晶的温度范围就越大, 表明其晶相-液相间的界面能较大<sup>[13]</sup>, 非晶合金的热稳定性就越大, 即重新加热时抗晶化的能力就越强; 反之,  $\Delta T_x$  越小, 表明其晶相-液相间的界面能较小<sup>[13]</sup>, 热稳定性就越小, 即重新加热时抗晶化的能力就越弱, 说明  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  合金试样具有良好的热稳定性。

由图 2 可知, 随着加热速率的增大,  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_p$  均向高温方向移动, 具有明显的动力学特征。根据 Kissinger 方程<sup>[14]</sup>:

$$\ln \frac{T^2}{v} = \frac{E}{RT} + C \quad (1)$$

式中,  $C$  为常数,  $v$  为加热速率,  $T$  为不同加热速率下的特征温度,  $R$  为摩尔气体常数,  $E$  为表观激活能。利用表 2 中  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的特征热力学参数  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_p$ , 对  $\ln(T^2/v)$  与  $1/T$  作图, 如图 3 所示。由公式(1)可知, 可采用图 3 中  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_p$  线集的斜率分别表示  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的表观激活能  $E_g$ 、 $E_x$  和  $E_p$ , 其值分别为 285.13、337.39 和 334.02 kJ/mol。非晶合金在晶化过程中,  $E_x$  激活能是一个非常重要的动力学参数, 它表示晶化过程中形核和长大时原子跃迁所需要跨过的能量势垒<sup>[15]</sup>。根据张媛媛<sup>[16]</sup>

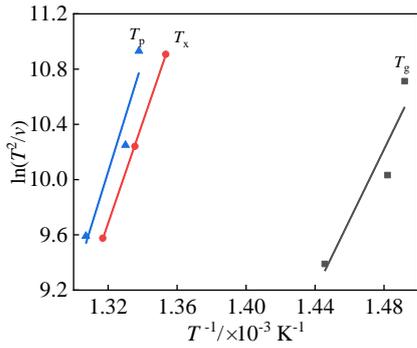


图 3  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的 Kissinger 曲线  
Fig.3 Kissinger curves of  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  amorphous alloy

等人的研究可知  $Zr_{35}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  非晶合金的晶化激活能  $E_x$  为 212.3 kJ/mol,  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的激活能  $E_x$  高于其 58.92%; 这说明  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金具有较高的热稳定

性和抗晶化能力。

根据图 2 和表 2 中加热速率为 20 °C/min 所得的  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的特征热力学参数, 设计  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的等温热处理参数, 选用非晶合金试样的等温热处理温度范围为 410~470 °C, 并且分别采用马弗炉 KSL-1200X 和 NETZSCH STA 449 F3(NS-449F3)型差示扫描量热仪进行等温热处理研究, 如表 3 所示。

图 4 是  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金试样利用马弗炉 KSL-1200X 在不同温度等温热处理不同时间

表 3  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的等温热处理  
Table 3 Isothermal heat treatment of  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  amorphous alloy

Equipment	Temperature/°C						
KSL-1200X	410	420	430	440	450	460	470
NS-449 F3	410	420	430	440	450	460	470

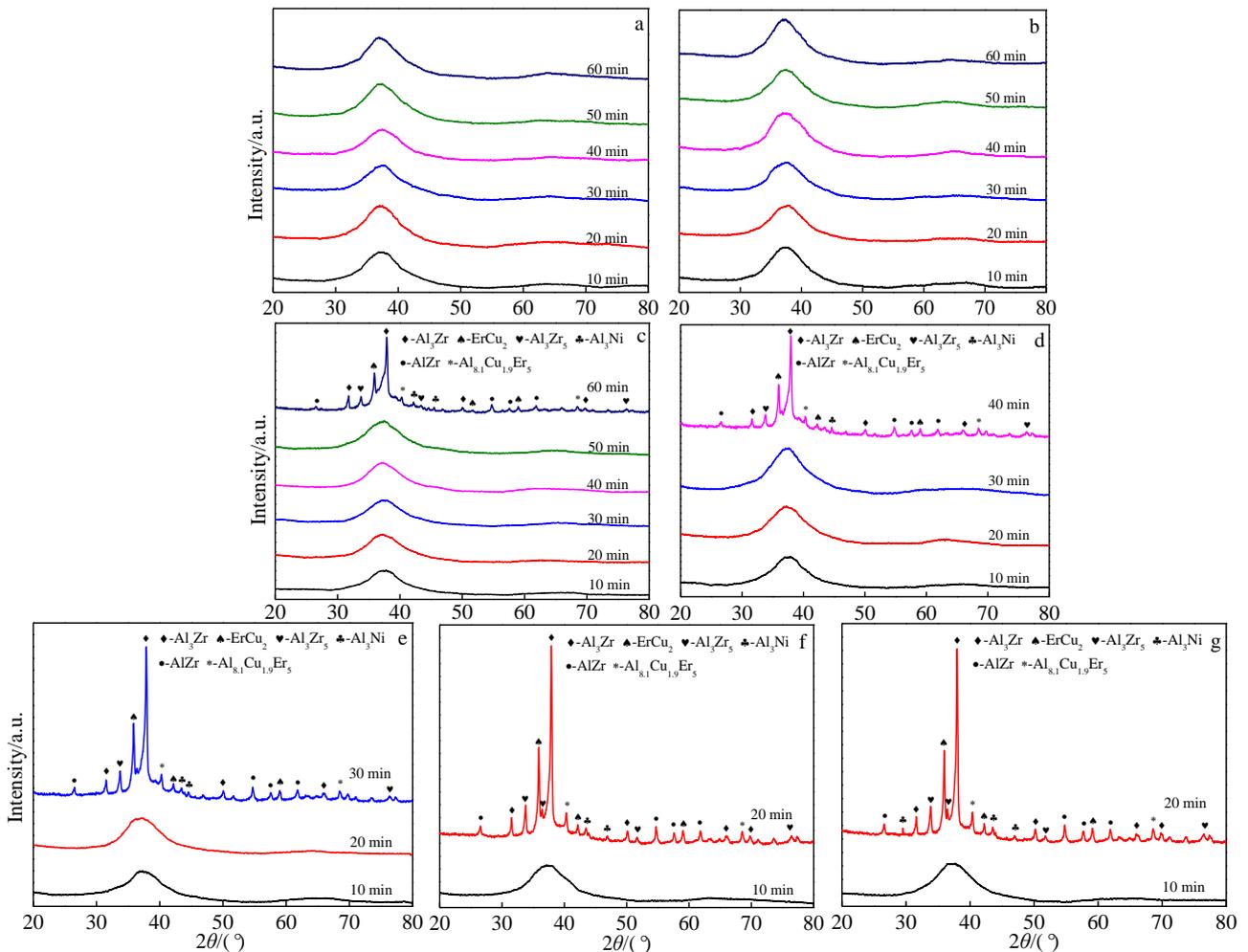


图 4  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金在不同温度等温热处理不同时间的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  amorphous alloy after isothermal heat treatment at different temperatures for different time: (a) 410 °C, (b) 420 °C, (c) 430 °C, (d) 440 °C, (e) 450 °C, (f) 460 °C, and (g) 470 °C

的 XRD 图谱。由图 4a 和 4b 可知,  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金试样在 410 和 420 °C 保温 60 min, 都未使其晶化, 说明其在 410 和 420 °C 温度下的热稳定性很好。由图 4c 和 4d 可知, 非晶合金试样在 430 °C 保温 60 min 和在 440 °C 保温 40 min 后, XRD 图谱中出现了明显的衍射峰, 说明其已经晶化。由图 4e~4g 可知,  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金试样在 450 °C 保温 30 min 和在 460、470 °C 分别保温 20 min, XRD 图谱中出现了明显的衍射峰, 说明其已经晶化。随着等温热处理的温度越来越高,  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金试样的晶化孕育时间越来越短。

由图 4c~4g 可知, 其晶化 XRD 图谱中衍射峰的  $\theta$  角位置基本未发生变化, 表明结晶相及其结构未发生明显的变化; 但衍射峰的强度存在变化, 说明其晶化程度不同。经 Jade 软件标定, 晶化试样主要析出  $Al_3Zr$ 、 $ErCu_2$ 、 $Al_3Zr_5$ 、 $Al_3Ni$ 、 $AlZr$  和  $Al_{8.1}Cu_{1.9}Er_5$  等晶态相。在非晶合金制备过程中由于较高的冷却速率, 将液态金属中的部分成分起伏保留下来, 形成小的团簇, 所以在晶化前期就会发生结构弛豫, 相分离等过程<sup>[17]</sup>。根据文献[18]可知,  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  非晶合金, 晶化后主要析出  $CuZr_2$ 、 $AlZr$ 、 $Al_3Zr$  和亚稳相  $Zr_2Ni$  等晶态相。在加入 Er 元素后, 对  $CuZr_2$  相的析出产生了阻碍作用, 并促进了  $Al_3Zr$  的析出<sup>[19]</sup>, 由于试样晶化程度较大, 故亚稳相  $Zr_2Ni$  被更稳定的  $Al_3Zr$ 、 $Al_3Ni$  以及  $Al_3Zr_5$  等晶态相替换。Er 元素的添加使得该非晶合金中的元

素原子尺寸差异更加显著, 合金组元的原子半径依次  $Er$  (176 pm) >  $Zr$  (162 pm) >  $Al$  (143 pm) >  $Cu$  (128 pm) >  $Ni$  (125 pm); 由于  $Zr-Ni$ 、 $Zr-Al$ 、 $Zr-Cu$ 、 $Er-Al$  的混合热分别为 -49、-44、-23、-38 kJ/mol, 具有较大的负混合热<sup>[20,21]</sup>。故在晶化程度较大的情况下, 析出的稳定相主要为  $Al_3Zr$ 、 $ErCu_2$ 、 $Al_3Zr_5$  及其少量的  $Al_3Ni$ 、 $AlZr$  和  $Al_{8.1}Cu_{1.9}Er_5$  等晶态相。非晶合金等温热处理后, 晶化组织的形成主要受原子扩散和新相与过冷液态相之间界面能等因素控制, 其中原子扩散受温度、原子相对尺寸、化学特性的影响<sup>[20]</sup>。

图 5 是  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金试样利用 NETZSCH STA 449 F3 型差示扫描量热仪以 20 °C/min 的升温速率加热至设定温度进行等温热处理的 DSC 曲线。由图 5a 可知, 410 和 420 °C 的等温 DSC 曲线保温至 80 min 时还未出现放热峰, 说明试样还未晶化。由图 5a 和 5b 可知, 与连续加热相同, 430~470 °C 的等温 DSC 曲线在经过一定的孕育期后出现了放热峰, 其中 430 °C 的等温 DSC 曲线只出现了 1 个晶化峰, 说明试样还未完全晶化, 440~470 °C 的等温 DSC 曲线出现了 2 个晶化峰, 说明试样已经完全晶化; 随着退火温度的提高, 所有试样的等温晶化的孕育期逐渐缩短, 放热峰的宽度逐渐减小; 这是因为温度越高, 合金中原子扩散能力越强, 更容易发生形核与长大行为。

根据图 4、图 5 和表 4, 可做  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的 TTT 曲线, 如图 6 所示。

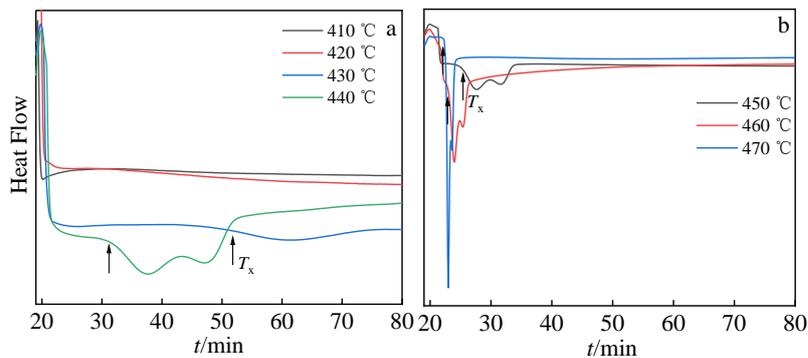


图 5  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的等温 DSC 曲线

Fig.5 Isothermal DSC curves of  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  amorphous alloy: (a) 410~440 °C and (b) 450~470 °C

表 4  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  非晶合金的等温热处理数据

Table 4 Isothermal heat treatment data of  $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Al_{0.1}Ni_{0.05})_{98}Er_2$  amorphous alloy

Equipment	Temperature/°C	410	420	430	440	450	460	470
KSL-1200X	Holding time/min	60 (amorphous)	60 (amorphous)	60	40	30	20	20
	Heating time/min	19.23	19.75	20.25	20.75	21.25	21.75	22.30
NS-449 F3	Crystallization <sup>onset</sup> /min	60 (amorphous)	60 (amorphous)	51.79	31.14	25.44	22.89	22.46
	Crystallization <sup>end</sup> /min	-	-	-	52.13	33.77	26.45	24.16

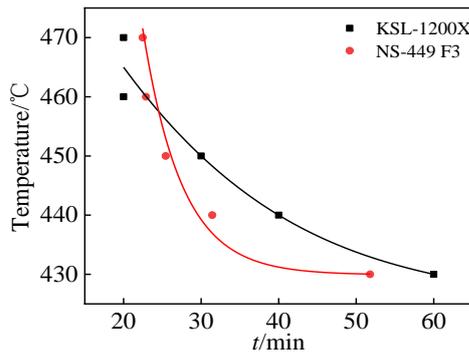


图6  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  非晶合金的 TTT 曲线

Fig.6 TTT curves of  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  amorphous alloy

由图6可知,当等温热处理温度低于430℃时,2种方法的晶化孕育时间变化趋势类似,在等温热处理温度下保持较长时间不晶化;当等温热处理温度高于430℃时,等温DSC方法比马弗炉等温热处理方法对温度的变化更为敏感,随着温度的升高,晶化孕育时间快速缩减,出现这种现象是因为马弗炉等温热处理方法的温度区间宽度较大,温度不连续造成的。由上可知,分别采用2种等温热处理方法所得的实验结果差异较小,数据可为相互印证;若等温热处理参数同时位于2条曲线TTT的右下方时,更有利于非晶合金不产生晶化现象。

### 3 结论

1) 直径6mm的 $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$ 合金试样由XRD表征为非晶合金,说明该非晶合金具有较好的玻璃形成能力。

2) 直径6mm的 $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$ 非晶合金具有较好的热稳定性,在10、20和40℃/min的加热速率下其过冷液相区宽度 $\Delta T_x$ 分别为68.6、74.0和67.6℃。根据Kissinger方程计算得到 $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$ 非晶合金的晶化激活能 $E_x$ 的值为337.39 kJ/mol,并高于 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶合金的晶化激活能 $E_x$ 值58.92%。

3) 分别采用马弗炉KSL-1200X和NETZSCH STA 449 F3型差示扫描量热仪对 $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$ 非晶合金进行等温热处理研究,两者的差异较小,数据可为相互印证。对于 $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$ 非晶合金进行超塑性成型研究具有重要的意义,若超塑性成型加热参数同时位于2条TTT曲线的右下方时,更有利于其超塑性的成型和得到具有单一非晶相的成型件。

### 参考文献 References

- [1] He Shiwen(何世文), Liu Yong(刘咏), Li Zhantao(李占涛) et al. *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2008(5): 962
- [2] You Junhua(尤俊华), Ma Li(马理), Qiu Keqiang(邱克强) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2016, 47(S1): 159
- [3] Wang Weihua(汪卫华). *Progress in Physics*(物理学进展)[J], 2013, 33(5): 186
- [4] Chen Qingjun(陈庆军), Wei Dandan(魏丹丹), Zhou Xianliang(周贤良) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1343
- [5] Zhang Haifeng(张海峰), Ding Bingzhe(丁炳哲), Hu Zhuangqi(胡壮麒). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(11): 1340
- [6] Sun Wensheng(孙文声), Qu Xiangdong(曲向东), Zhang Fengjun(张凤军) et al. *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 1998, 5(1): 13
- [7] Yang Yuanzhen(杨元政), Li Xifeng(李喜峰), Qiu Zaihong(仇在宏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 37(8): 1255
- [8] Sun J F, Huang Y J, Shen J et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2006, 415(1-2): 202
- [9] Wang G, Shen J, Sun J F et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2005, 351(3): 211
- [10] Xie Jianxin(谢建新), Zhou Cheng(周成), Zhang Zhihao(张志豪). *Material Review*(材料导报)[J], 2003, 17(2): 10
- [11] Zhang Y, Pan M X, Zhao D Q et al. *Materials Transactions, JIM*[J], 2000, 41(11): 1410
- [12] Inoue A, Kato A, Zhang T et al. *Materials Transactions*[J], 1991, 32(7): 611
- [13] Li Chunyan(李春燕), Yin Jinfeng(尹金锋), Wang Zheng(王铮) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(1): 5
- [14] Kissinger H E. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*[J], 1956, 57(4): 218
- [15] Man Hua(满华), Xu Hui(徐晖), Tan Xiaohua(谭晓华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1880
- [16] Zhang Yuanyuan(张媛媛), Lin Xin(林鑫), Wei Lei(魏雷) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(7): 829
- [17] Lfler J F, Bossuyt S, Glade S C. *Applied Physics Letters*[J], 2000, 77: 526
- [18] Wang Bo(汪波). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Hefei:

Hefei University of Technology, 2009

46(12): 2821

[19] Duan Anjing(段安婧), Ou Yaohui(欧耀辉), Qin Jianjun(秦建军) *et al. Transactions of Materials & Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 40(10): 3

[21] Guo Yaofeng(郭瑶峰), Pang Shujie(逢淑杰), Wang Yinxiao(王寅霄) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 717

[20] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005,

## Preparation and Crystallization Kinetics of $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$ Amorphous Alloy

Ding Ruixian<sup>1,2</sup>, Kou Shengzhong<sup>1,2</sup>, Li Xiaocheng<sup>1,2</sup>, Fan Jianjun<sup>1,2</sup>, Fu Xiaoqiang<sup>1,2</sup>,  
Jiang Xilai<sup>1,2</sup>, Li Chunling<sup>3</sup>, Li Chunyan<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,  
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  amorphous alloy bars with diameter of 6 mm were prepared by copper mold suction casting method. The effects of isothermal temperature and time on the thermal stability in supercooled liquid region were investigated, and the crystallization kinetics behavior was studied by continuous heating and isothermal heating. The results show that with the increase of isothermal heat treatment temperature, the isothermal heat treatment time of  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  amorphous alloy is shorter. According to Kissinger equation, the activation energy  $E_x$  of the amorphous alloy is 337.39 kJ/mol. The experimental data obtained by the two methods are very close, which can be proved by each other. For superplastic forming of  $(\text{Zr}_{0.55}\text{Cu}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.05})_{98}\text{Er}_2$  amorphous alloy, When the heating parameters of superplastic forming are located at the lower right of the two TTT curves at the same time, it is more conducive to superplastic forming and forming parts with single amorphous phase.

**Key words:** Zr-based amorphous alloy; supercooled liquid region; isothermal heat treatment; crystallization activation energy ( $E_x$ )

---

Corresponding author: Kou Shengzhong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: kousz@lut.cn