

温度对 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 块状非晶合金弹性性能与微结构的影响

李萍, 郝静燕, 谭家隆, 王清, 董闯, 李丽
(大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用超声脉冲聚焦法研究了温度对直径 3 mm 的 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 块状非晶合金弹性性能与微结构的影响。结果表明: 对应不同的温度区间, 弹性性能与微结构的变化可以被分成 3 个阶段。低于玻璃转变温度, 结构弛豫发生。低于 150 °C 时, 由局域、短程的结构变化而致的弹性性能变化微小; 但在 150 °C~玻璃转变温度, 原子有足够的条件发生中程与长程扩散, 去除过剩的自由体积, 发生集聚重排, 因此弹性性能随温度的升高显著增加。进入过冷液相区, 非晶基体上有 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相形成, 且在玻璃转变温度附近 (490 °C) 弹性指标有所降低; 超过晶化起始温度, 随温度的升高, 弹性性能继续增加, 除大量的 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相以外, 还有少量的 Cu_8Zr_3 相生成。温度对弹性性能与微结构的影响与自由体积的减少、原子有序度提高以及分离相的形成紧密相关。

关键词: 块状非晶合金; 结构弛豫; 脉冲聚焦法; 弹性性能; 晶化

中图分类号: TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1835-04

室温下处于亚稳态的非晶合金与其平衡晶态之间存在着很大的自由焓差, 适当条件下, 必然要发生结构转变而逐步向稳定的晶态转变。对某些非晶态材料而言, 其优异性能表现在晶化之后。因此, 将非晶态作为一种过渡相, 通过控制其晶化过程, 获得一些性能较好的亚稳相或固溶体。例如, 某些铁基、镍基、钴基非晶态合金在刚刚达到晶化温度时, 可以获得高强度的微晶材料^[1]; 汪卫华等在研究 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ 的玻璃化转变过程时, 指出晶化前后的 $E/G/HV$ 分别增加了 25%~40%, 体积模量增加 4%, 密度仅增加 1%。杨元政等考察了近玻璃转变温度及近晶化温度对 Zr 基块体非晶合金组织和性能的影响, 指出: 近晶化温度附近短时加热会引起非晶合金的晶化, 而在近玻璃转变温度附近的长时间加热, 并不会引起明显的晶化和组织转变^[2-4]。铜基大块金属玻璃具有玻璃形成能力最好的 Zr 基非晶合金无法比拟的超高强度和一定的延展性^[5,6], 由于研究工作开展时间较短, 对该类非晶合金的晶化动力学以及晶化对性能影响的研究还不够深入, 因此, 本研究利用铜模吸铸法制备成分为 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_{10}$ 、直径为 3 mm 的铜基块状非晶合金棒, 将其在 150, 300, 450, 490, 515, 535, 580 °C 分别保温 1 h, 随炉冷却至室温。利用脉冲水浸聚焦方

法测量样品的纵波、横波速度, 依据克里斯托菲尔方程计算样品的弹性性能; 结合 XRD 谱线分析并比较晶化过程中弹性模量的变化规律, 为铜基块状非晶合金的进一步研究提供科学的数据。

1 实验

纯氩气体保护下用电弧熔炼方法制备高纯的母合金 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$, 原料的纯度分别为 Cu 99.99%, Zr 99.9%, Al 99.999%。在铜坩锅中多次熔炼母合金, 使其成分完全均匀化。用铜模吸铸法在高真空下制备直径为 3 mm 的合金棒, 其外表面呈现出非晶材料特有的光亮如镜的特征。熔炼母合金成分和吸铸合金棒的设备为 ZHF-500 型非自耗真空电弧炉。

DSC 试验由 Mettler DSC822e 差示扫描量热仪完成, 加热速度取 0.33 K/s。利用 DSC 曲线标定出块体非晶合金的玻璃转变温度 T_g ($T_g=487$ °C) 和晶化开始温度 T_x ($T_x=526$ °C)。

将样品密封于真空石英玻璃管中, 一并置于筒状真空炉 (控温精度为 ± 2.5 °C), 充入氩气作为保护气氛, 在 150, 300, 450, 490, 515, 535, 580 °C 分别保温 1 h, 然后随炉冷至室温。

材料的杨氏弹性模量 (E)、剪切模量 (G) 与体积模

收稿日期: 2008-11-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50271012) 资助

作者简介: 李萍, 女, 1969 年生, 硕士, 副教授, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706787, E-mail: liping69@dlut.edu.cn

量(K)作为表征材料力学性能指标的重要参数,反映了材料内部原子结合力的大小。根据经典的弹性力学理论,各向同性固体材料只有 2 个独立的弹性常数 C_{11} 和 C_{44} , 其中 $C_{11}=\rho V_1^2$, $C_{44}=\rho V_s^2$, 即由纵波及横波声速可以确定这两个弹性常数, 则材料的力学性能指标可根据以下关系式完全确定^[7]。

$$E=C_{44}(3C_{11}-4C_{44})/(C_{11}-C_{44}) \quad (1)$$

$$K=C_{11}-\frac{4}{3}C_{44} \quad (2)$$

$$G=C_{44}=\rho V_s^2 \quad (3)$$

$$\sigma=\frac{C_{11}-2C_{44}}{2(C_{11}-C_{44})} \quad (4)$$

式中, V_1 , V_s 分别表示纵波声速、横波声速。

本研究利用超声水浸聚焦法测得不同退火温度下非晶合金的纵波及横波声速, 基于阿基米德定律精确测量密度, 利用 (1~4) 式计算非晶合金晶化过程中弹性性能参量。

2 结果及讨论

2.1 晶化过程对非晶合金结构的影响

将 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 非晶合金棒在不同温度进行退火处理, 其 XRD 谱线如图 1 所示。在 T_g 以内, 合金仍为非晶态; 提高温度至 $515\text{ }^\circ\text{C}$ (介于 T_g 和 T_x 之间的温度), XRD 分析表明有晶体相 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 析出; 继续提高退火温度至 $535\text{ }^\circ\text{C}$ (晶化起始温度 $T_x=526\text{ }^\circ\text{C}$), 再保温 1 h, 发现除大量的 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相析出外, 还有少量的 Cu_8Zr_3 相形成。

2.2 温度对块体非晶合金 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 密度、声速及弹性模量的影响

按照实验方法测量并计算 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 非晶合金在由非晶体向晶体转变过程, 超声波密度、声速与相关弹性指标的变化如图 2~4 所示。

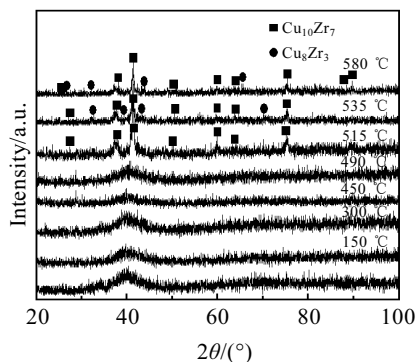


图 1 不同温度下 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 块体非晶合金 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ bulk amorphous alloys at different temperatures

图 2 反映了密度与退火温度的相关性。低温加热 ($150\text{ }^\circ\text{C}$ 以内) 时, 无明显变化; 随温度的进一步升高, 密度显著增加; 在玻璃转变温度附近出现微弱降低。在整个晶化过程中, 密度增加 1% 左右。

图 3 描述了退火温度对超声波速度的影响。除 T_g 附近的声速发生微小降低, 随退火温度升高, 超声波速度单调递增, 且横波模式 V_s 的变化超过纵模 V_1 的变化, 这与文献[3]中的现象有些相像。

弹性模量是描述固体材料抵抗形变能力的物理量, 反映了原子间结合能与相互作用力, 是表征结构

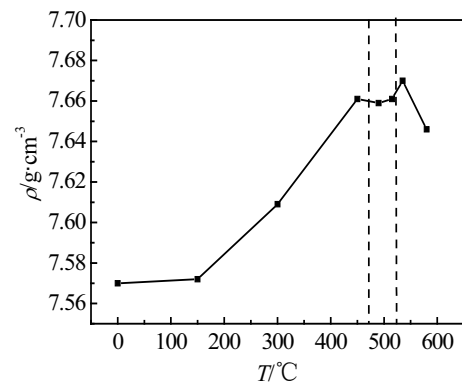


图 2 密度与温度相关性曲线

Fig.2 Correlation curve between temperature and density

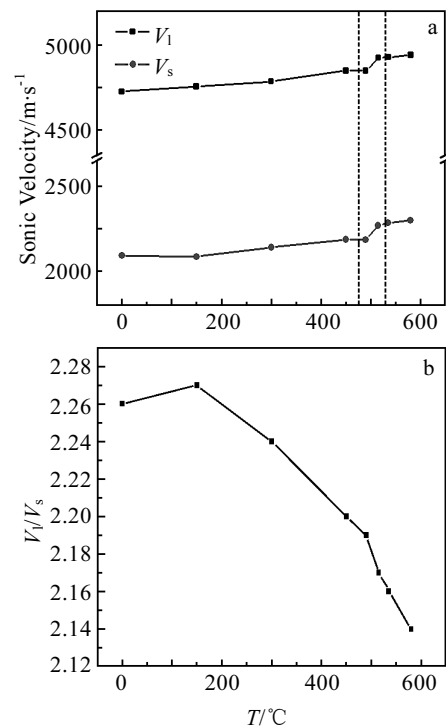


图 3 超声波纵波、横波与退火温度相关性曲线

Fig.3 Correlation curve of ultrasonic longitudinal wave and shear wave vs. annealing temperature value(a) and ratio of longitudinal velocity and shear velocity(b)

微观特性与力学性能相关性的一个重要参数。图 4 反映了弹性指标与退火温度的相关性。除在玻璃化转变温度附近出现反常外, 总体上看, 弹性模量呈递增趋势, 泊松比逐渐减小。对比晶化前后的 E 、 K , 分别增加了 5%~6%, G 增加了 8%。

综上所述, $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 在由非晶体向晶体转变的过程中, 测试指标随温度的变化可划分成 3 个阶段:

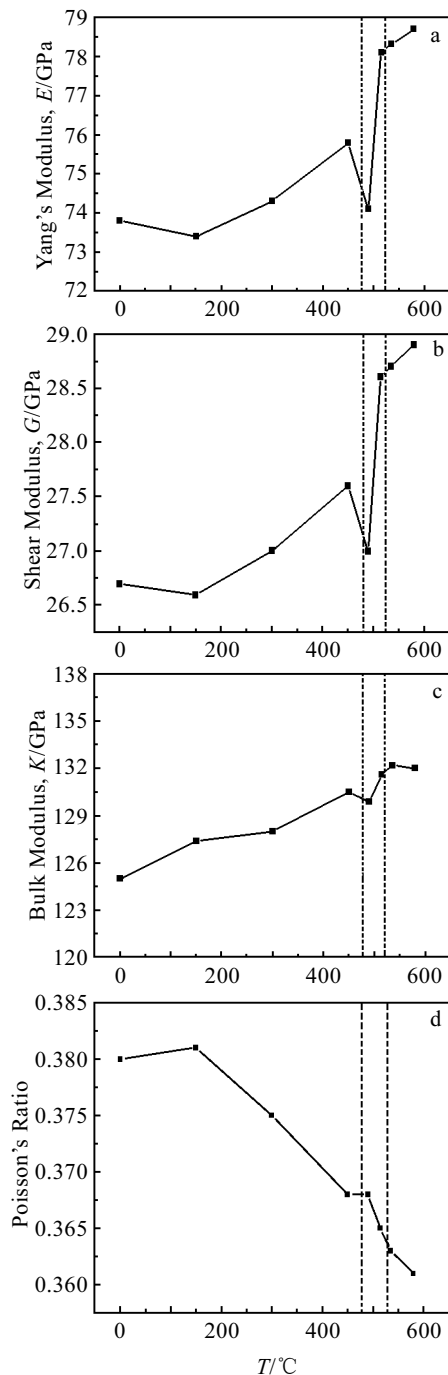


图 4 弹性性能与温度相关性

Fig.4 Correlation between the elastic indexes and annealing temperature: (a) young's modulus, (b) shear modulus, (c) bulk modulus, and (d) poisson's ratio

(1) 结构弛豫区, 即 $T < T_g$ 。自由体积理论认为, 结构弛豫是非晶合金在形成过程中内部含有的多余的自由体积, 随着温度的升高, 逐渐减少, 在局部范围内引起原子重排, 并释放出一定的能量而致。由 XRD 谱线可知, 该阶段样品仍保持其非晶结构, 声学参量与弹性模量的变化与结构弛豫相关。低温弛豫阶段, 激活能较低, 原子的迁移与扩散只能在小范围内独立进行, 使得结构变化只能是局部的、短程的, 对应该温度区间 (如 150 °C 以下) 的密度以及弹性常数的变化均不明显; 进入高温弛豫, $150\text{ °C} < T < T_g$, 尽管非晶的本质未发生改变, 由于原子有足够的条件进行中程与长程扩散, 原子发生积聚重排, 微观上看, 非晶样品的有序度得到大大的提高, 去除过剩的自由体积, 有更多 (更大) 的有序原子集团产生^[8], 这使得非晶合金的声速与弹性常数随退火温度的升高而显著增加。(2) 过冷液相区, 即 $T_g < T < 526\text{ °C}$ 。实验结果表明: 玻璃转变温度附近 (490 °C), 除泊松比增大, 其余测试指标均反常降低。这可能是由于自由体积减少到一定程度时, 它不能够再容纳原子的运动, 原子运动的冻结导致玻璃化转变发生; 当温度高于玻璃转变温度 T_g 时, 自由体积开始膨胀, 原子运动由冻结状态进入运动状态, 所以在此温度附近出现一拐点, 对应 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 块体非晶合金的声学参量、密度及弹性模量均略有降低; 也可能与新的晶相生成, 出现相分离有关。XRD 分析发现: $T=515\text{ °C}$ 时, 已经有明显的晶体相 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 析出。大量研究表明^[9], 从过冷液相区开始, 非晶态固体的晶化即已发生, 该阶段形成的类固原子团簇可以作为联结非晶与后续晶体相的桥梁, 当数目增至一定值时, 可能成为非均匀形核的核心, 这时就会出现晶化前的相分离。(3) 晶化区, 即 $T > T_x$ 。该阶段, 声速与弹性指标均增加, XRD 分析表明在 535 °C 的晶化产物中除了大量的 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相析出外, 还有少量的 Cu_8Zr_3 相析出, 这与该阶段样品内大范围的晶化或晶粒快速成长有关。

3 结 论

1) 整个晶化过程中声速及体积模量基本呈递增趋势, E 、 K 分别增加了 5%~6%, G 增加了约 8%, 密度仅增加了 1% 左右。

2) 非晶合金晶化过程中的横波声速变化比纵波声速的变化更为显著, 即整个晶化过程 V_t/V_s 基本上是递减的, 同泊松比的变化规律一致。

3) 块体非晶合金 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 在过冷液相区间进行退火, 非晶基体上有 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相析出。随退火温度进一步提高, 进入晶化区后, 除了大量的 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相以外, 还有少量的 Cu_8Zr_3 相析出。

参考文献 References

- [1] Guo Yicheng(郭贻诚), Wang Zhenxi(王震西). *Amorphous Physics*(非晶态物理学)[M]. Beijing: Science Press, 1984: 139
- [2] Wang Ruju(王汝菊), Li Lilong(李立龙), Wang Weihua(汪卫华). *Technical Acoustics*(声学技术)[J], 2001, 20(3): 129
- [3] Yang Yuanzheng(杨元政), Li Xifeng(李喜峰), Qiu Zaihong(仇在宏) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005, 30(3): 17
- [4] Wang Jingfeng(王敬丰), Liu Lin(柳林), Zou Hui(邹辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 98
- [5] Inoue A, Zhang W, Zhang T *et al.* *Mater Trans*[J], 2001, 42(8): 1805
- [6] Zhang Yongzhang(张永章), Xie Zhiwei(谢致薇), Yang Yuanzheng(杨元政) *et al.* *Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals*(广东有色金属学报)[J], 2006, 16(1): 41
- [7] Jian Nianbao(简念保). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*(中山大学学报)[J], 1998, 37: 65
- [8] Li Chunyan(李春燕), Kou Shengzhong(寇生中), Hu Yong(胡勇) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(10): 1586
- [9] Chen Y, Zhang T, Zhang W *et al.* *Mater Trans*[J], 2002, 43(10): 2647

Effect of Temperature on Elastic Property and Microstructure of $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ Bulk Metallic Glasses

Li Ping, Hao Jingyan, Tan Jialong, Wang Qing, Dong Chuang, Li Li

(Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ bulk metallic glass bars with a diameter of 3 mm were prepared by copper mould suction casting. The effects of temperature on the elastic property and microstructure of the alloy were studied. The results show that the changes of the elastic property and microstructure can be divided into three stages corresponding to different temperature regions. Below the glass transition temperature T_g , the structural relaxation occurred. In the temperature range from T_{room} to 150 °C, the structure transition is local and short-range, so the elastic properties only change slightly. However, in the temperature range from 150 °C to T_g , because the intermediate-range and long-range atomic diffusion take place with aggregation and rearranging under the sufficient condition, the excess free volume is removed, and thus the elastic properties are improved greatly with the increase of temperature. Within the super-cool liquid regions, from T_g to the onset crystallization temperature T_x , the new phase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ forms while the elastic properties decrease a little near T_g (490 °C). Above T_x , the elastic properties increase further with increasing of temperature, and the small amount of Cu_8Zr_3 phases form besides a large amount of $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. The temperature has a considerable effect on the elastic property and microstructure of $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ bulk metallic glasses. The effect is closely related to the large decrease of the free volume, the improvement of the atom order degree and the formation of separation phases.

Key words: bulk metallic glasses; structure relaxation; pulse focus method; elastic property; crystallization

Biography: Li Ping, Master, Associate Professor, Department of Materials Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84706787, E-mail: liping69@dlut.edu.cn