

特约专栏

凝固条件对非晶合金的微观结构和性能的影响

王爱民, 朱正旺, 付华萌, 李 宏, 张海峰, 胡壮麒

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 采用不同凝固控制的方法, 研究了凝固条件对非晶合金的微观结构、热稳定性以及力学性能的影响。研究表明, 高温下铜模喷铸样品为完全非晶结构, 而低温喷铸和电弧原位吸铸所制备的样品中存在着一些纳米量级的析出相。高温喷铸样品表现出非晶合金典型的脆断行为, 但低温喷铸和原位电弧吸铸样品则表现出较高的强度和良好的塑性变形能力。高温甩带样品初始晶化温度高于相应的低温甩带样品, 其长期热稳定性优于低温甩带样品, 表明浇铸温度的升高增强了非晶合金的热稳定性。

关键词: 非晶合金; 凝固条件; 微观结构; 力学性能; 热稳定性

中图分类号: TG244 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)07-0034-08

Influence of Solidification Conditions on Microstructure and Properties of Amorphous Alloys

WANG Aimin, ZHU Zhengwang, FU Huameng,
LI Hong, ZHANG Haifeng, HU Zhuangqi

(Shenyang National Laboratory for Materials Sciences, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: In this paper, the influence of solidification conditions on microstructure, thermal stability and mechanical properties of amorphous alloys are investigated by the method of controlling solidification process. It was shown that samples prepared by high temperature injection (HT) exhibited pure amorphous structure, but some nanometer size crystallites existed in the samples prepared by low temperature injection (LT) and in situ suction (SC). The HT samples were typical brittleness, but the LT and SC samples exhibited high strength and good plastic deformation ability. The crystallization start temperature of high temperature melt spin samples were higher and its long term thermal stability was better than that prepared by low temperature melt spin, those shows the thermal stability of amorphous alloys were improved by elevated casting temperature.

Key words: amorphous alloys; solidification conditions; microstructure; mechanical properties; thermal stability

1 前 言

块状非晶合金具有优异的力学及物理、化学性能, 因而具有良好的应用前景^[1-5]。目前块状非晶合金制备主要采用近快速凝固或快速凝固的方法, 冷却速度较快, 凝固时间极短, 过程较难控制, 因此制备过程中实验条件的差异对样品的性能有较大影响。例如, 对于同一个合金成分, 不同的人制备的样品的玻璃形成能力可能不同, 样品的力学性能也不同; 同一人制备的不同批次的样品, 力学性能也可能不同; 甚至同一人制造的相同批次的样品, 样品的不同部位的力学性能也不

同^[6-10]。因此, 研究不同凝固条件, 如浇铸温度、冷却速度、氧含量、模具温度、坩埚种类等, 对非晶合金的形成和力学性能的影响, 对于制备出性能稳定的非晶合金样品, 促进非晶合金的应用具有重大的意义。

本文总结了我们近年来在非晶合金凝固方面的一些研究成果, 主要从凝固控制的角度出发, 研究不同的凝固条件, 主要是浇铸温度和浇铸方式, 对非晶合金微观结构、力学性能和热稳定性的影响。

2 实验方法

非晶样品的母合金由高纯金属通过非自耗电弧炉熔炼而成, 金属单质的纯度 > 99.9%。电弧熔炼在高纯氦气氛下进行, 熔炼过程中打开电磁搅拌, 样品翻转并反复熔炼 5 次以保证成分的均匀。母合金破碎后, 通过感应熔化铜模喷铸、电弧熔化铜模吸铸以及单辊甩带法

收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助(2006CB6054201)

通信作者: 王爱民, 男, 1968年生, 博士, 研究员

制备出研究所需样品。

样品的微观结构采用X射线衍射(XRD)、同步辐射高能X射线衍射和透射电镜(TEM)进行分析。利用示差扫描量热计(DSC)对样品进行了热分析。压缩样品的直径为2 mm,长度为3.95~4 mm。将样品的两端磨平,并保证其两端平行且与样品轴向垂直。准静态压缩实验在MTS810试验机上完成,应变速率为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。实验过程中使用引伸计记录应变值。利用扫描电镜(SEM)观察了断裂样品表面形貌。

3 凝固条件对非晶合金的微观结构及力学性能的影响^[11]

为了全面地认识非晶合金的微观结构与力学性能的关系,实验中选择了三种合金,分别是已报道的具有塑性的非晶合金 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$, $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 和脆性的非晶合金 $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ ^[12]。三种合金都具有较高的玻璃形成能力,其中 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 和 $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 合金的非晶形成临界尺寸为5 mm, $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ 合金的非晶临界尺寸为30 mm^[13]。每种合金都在三种不同的凝固条件下制备成直径2 mm的棒材,三种凝固条件分别为:高温铜模喷铸(HT),喷铸温度大于1 573 K;低温铜模喷铸(LT),喷铸温度约为1 273 K;电弧熔炼原位铜模吸铸(SC)。

图1为 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金铸态棒材的X射线衍射谱和DSC曲线。如图所示,三种方法铸造的样品的X射线衍射谱均为漫散峰,标志着样品为非晶结构。从DSC曲线可以看出,三个样品的玻璃转变温度、晶化温度以及晶化焓均有所不同,高温喷铸的样品比低温喷铸和吸铸的样品表现出更高的玻璃转变温度、初始晶化温度以

及晶化焓。表1给出了DSC分析的全部结果,可见在不同凝固条件下,三种合金的样品都表现出类似的规律。这表明,虽然样品都是非晶结构,但是它们在微观结构上存在差异。

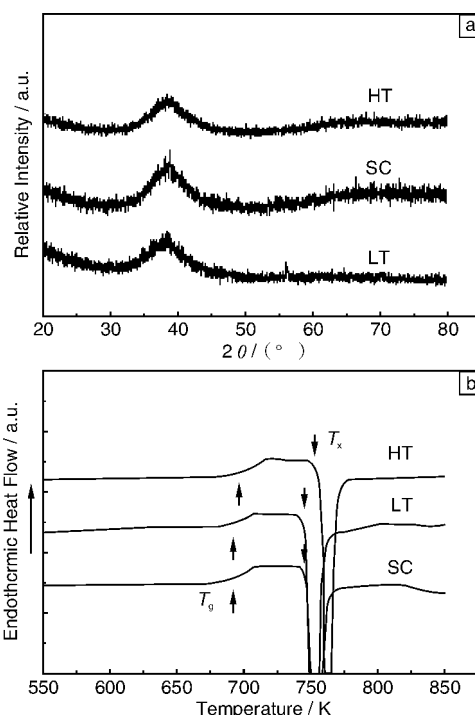


图1 直径为2 mm的 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金铸态棒材的X射线衍射谱(a)和DSC曲线(b)(HT, SC和LT分别代表高温喷铸、原位吸铸和低温喷铸)

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) DSC curves of as-cast rods with 2 mm in diameter in the $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ alloy. HT, SC and LT correspond to high-casting-temperature injection casting, in-situ suction casting and low-casting-temperature injection casting

表1 三种合金不同浇铸条件的样品的热参数

Table 1 Thermal parameters of the samples in three alloys prepared under various casting conditions

Thermal parameters	$\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$			$\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$			$\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$		
	HT	LT	SC	HT	LT	SC	HT	LT	SC
T_g/K	699	689	689	656	653	653	680	678	679
T_x/K	757	748	748	750	746	747	760	758	758
$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}$	-96.17	-88.97	-93.65	-100.3	-93.8	-98.02	-77.4	-75.4	-76.5

表2 不同凝固条件下合金的力学性能数值(HT, SC和LT分别代表为高温喷铸、原位吸铸和低温喷铸)

Table 2 Mechanical properties of the samples in three alloys prepared under various solidification conditions

Mechanical properties	$\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$			$\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$			$\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$		
	HT	LT	SC	HT	LT	SC	HT	LT	SC
σ_y/GPa	2.05	1.52	2.05	2	1.74	1.81	2.01	1.95	1.97
σ_f/GPa	2.05	2.42	2.46	2.1	2	2.1	2.01	2	2.03
$\varepsilon_p/\%$	0.1	12.5	11.5	0.1	12	12.8	0.4	3.5	2.7

图2所示为不同凝固条件下制备的三种合金样品的准静态压缩名义应力-应变曲线,相关的力学性能数据见表2。三种工艺制备的样品表现出不同的力学行为。以 $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 为例,低温喷铸和原位吸铸样品的压缩曲线均由弹性变形和塑性变形两阶段组成。加载过程中,低温喷铸样品在较低的应力水平(大约为1.74 GPa)下发生屈服,随后表现出很强的加工硬化能力,经过12%的塑性变形后,样品发生破坏,断裂强度为2 GPa。原位吸铸样品的变形过程与低温喷铸的样品类似,屈服应力和断裂强度稍高,分别为1.81 GPa和2.1 GPa,塑性变形量可达12.8%。然而,高温喷铸的样品则表现出一种完全不同的变形行为。从图中对应的曲线可以看出,在加载过程中,高

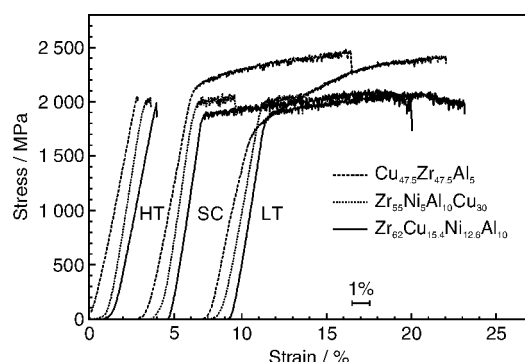


图2 不同凝固条件下合金的准静态压缩名义应力-应变曲线

Fig. 2 Quasi-static nominal stress-strain curves of the alloy samples prepared under various solidification conditions

温浇铸样品经历弹性变形后迅速破坏,表现出典型的脆性断裂。这与大部分非晶合金的变形和破坏方式相同。 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ 合金的力学行为也与 $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 合金相似,低温喷铸样品与原位吸铸样品都表现出良好的塑性,而高温喷铸样品表现出典型的脆性行为。可以看出,低温喷铸和原位吸铸的样品表现出良好塑性的同时,并没有牺牲合金的强度。这预示着通过控制凝固条件,可以改善非晶合金样品的塑性。

为了更好地理解不同凝固条件的样品的变形和破坏行为,利用SEM观察了破坏样品的表面形貌。图3为 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金样品破坏后的表面形貌。由图可以看出,高温喷铸的样品表面只有很少剪切带的痕迹,样品的断口与受力方向成近45°夹角。这表明,样品在受力过程中,没有发生大量的塑性变形,其变形和破坏主要由单个剪切带控制。与其相反,低温喷铸和原位吸铸的样品表面上,都存在大量的剪切带,主剪切带与样品的断口平行,主剪切带之间存在大量的二次、三次剪切带。这些剪切带均匀地分布于样品的表面上,从而导致样品的塑性变形也均匀地分布于整个样品,使得样品有能力发生较大的塑性变形。由图中可以清晰地看出,低温喷铸的样品的剪切带密度高于原位吸铸的样品,这表明在加载过程中低温喷铸的样品比原位吸铸的样品塑性变形程度更严重,这与表2中的数据相符。在主剪切带的交割处可以发现少量的熔滴,如图3(d)所示。这表明,在受力过程中,剪切带内部的材料快速升温,造成粘度下降,在压应力作用下,产生挤出

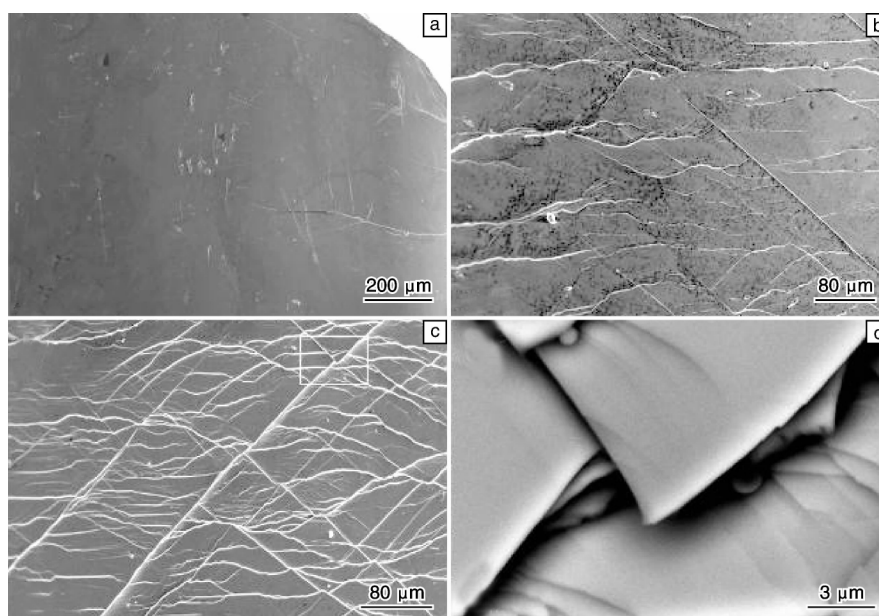


图3 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金不同凝固条件的样品破坏后表面SEM照片:(a)HT,(b)SC,(c)LT和(d)方框部分放大

Fig. 3 SEM images of the surface of fractured $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ alloy samples prepared under various solidification conditions; (a)HT, (b)SC, (c)LT, and (d)enlarged rectangle area

象^[14]。这种情况会造成材料沿剪切带发生软化，从而造成材料容易沿剪切带发生破坏。

为了弄清力学性能差异的原因，对不同凝固条件下制备的样品的显微结构进行了 TEM 分析。以 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 为例，图 4 是该合金在不同凝固条件下制备的各个样品的 TEM 暗场像和高分辨像。高温喷铸样品暗场像为均匀背底，表明样品为均匀结构；对应的高分辨像也表明了这一点，整个视场内，没有发现晶格条纹存在，原子像的规律排列不超过 3~4 层；相应区域的电子衍

射谱为晕环结构。这些都表明高温喷铸的样品为均匀的非晶结构。从低温喷铸样品的暗场像可以看出，样品并非完全均匀的非晶结构，均匀背底上镶嵌有微小析出物（图中用圆圈标出）；相应区域的电子衍射谱上出现了微弱的点，这表明样品中有纳米晶生成；高分辨像也证实了这一点，大小不一的纳米晶镶嵌在非晶基体上，尺寸约为 3~8 nm。原位吸铸样品与低温喷铸样品相似，样品中析出的纳米晶的尺寸略小于低温喷铸的样品中的纳米晶，一般约为 3~5 nm。

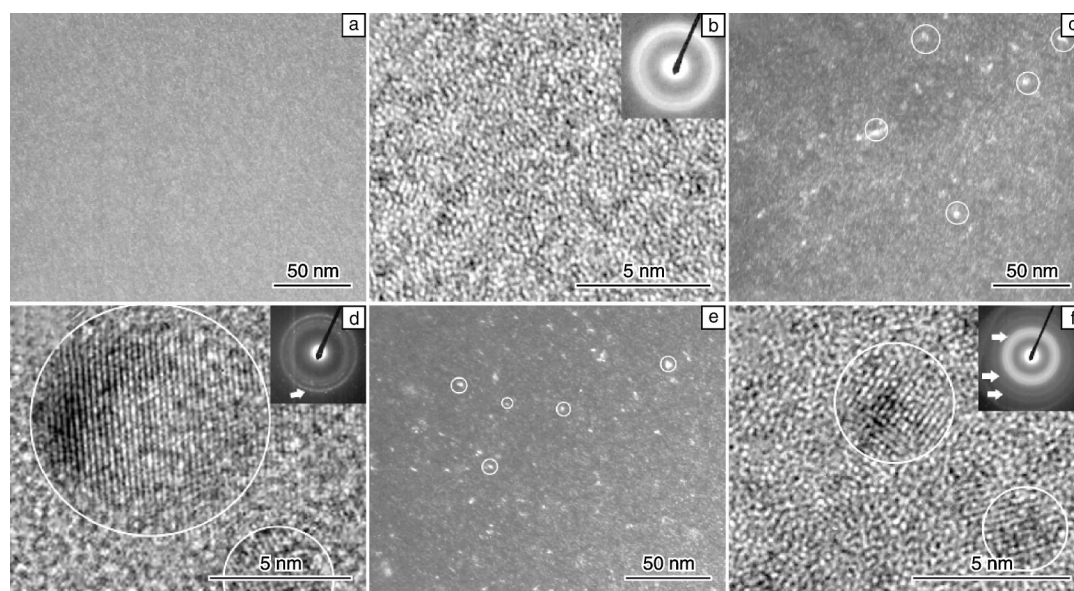


图 4 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金样品的 TEM 暗场像和高分辨像以及相应区域的电子衍射谱：(a) 和 (b) 对应于高温喷铸样品，(c) 和 (d) 对应于低温喷铸样品，(e) 和 (f) 对应于原位吸铸样品

Fig. 4 TEM dark-field images and high resolution images of as-cast rods in $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ alloy: (a) and (b) correspond to HT, (c) and (d) corresponding to LT, (e) and (f) corresponding to SC

由于普通 XRD 对于体积分数很小的析出相分辨率较差，而 TEM 分析只是微小区域的结果，不一定能够代表整个样品的特征，为了确认高温吸铸样品是否为纯非晶结构，使用同步辐射高能 X 射线分析了整个高温喷铸样品。图 5 所示为 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金高温喷铸样品的衍射花样，为均匀晕环结构，表明此样品确实为均匀非晶结构。

根据 DSC 测量结果中晶化焓的差别可以估算低温喷铸和原位吸铸样品中析出的纳米晶的含量。将高温喷铸样品看成完全非晶，则对于 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 而言，低温喷铸样品和原位吸铸样品中含纳米晶的体积分数分别约为 7% 和 3%。

非晶形成的合金熔体中存在大量的局域有序结构^[15-18]。在非晶制备过程中，母合金首先被加热熔化，其含有的大量局域结构随温度上升而逐渐溶解。当使用低温喷铸制备非晶合金时，这些亚稳态局域结

构将作为异质核心，诱发形核。但是，合金具有较高的玻璃形成能力，晶态相的生长速率会相对较低，这就导致在随后的快速凝固过程中，这些晶核来不及长大，周围的合金熔体就形成非晶结构，从而最终形成纳米晶/非晶复合结构。当使用高温喷铸时，由于加热温度较高，合金熔体中亚稳的局域结构完全溶解，在凝固过程中，由于没有局域结构作为异质核心，使得晶体的形核大大延缓，合金的熔体稳定性增高，从而形成均质非晶结构。Inoue^[19]从合金成分设计角度总结出获得纳米晶/非晶复合结构所遵守的原则：①多阶段晶化过程；②高形核率；③低生长率；④残余非晶相的高稳定性。显然，要想获得纳米晶/非晶复合结构，不仅仅需要考虑合金的成分，合金样品的制备工艺条件也是一个重要的参数。

原位吸铸样品的微观结构与低温喷铸的样品相似。原位吸铸是将母合金放入水冷铜坩埚内，通过电弧加热

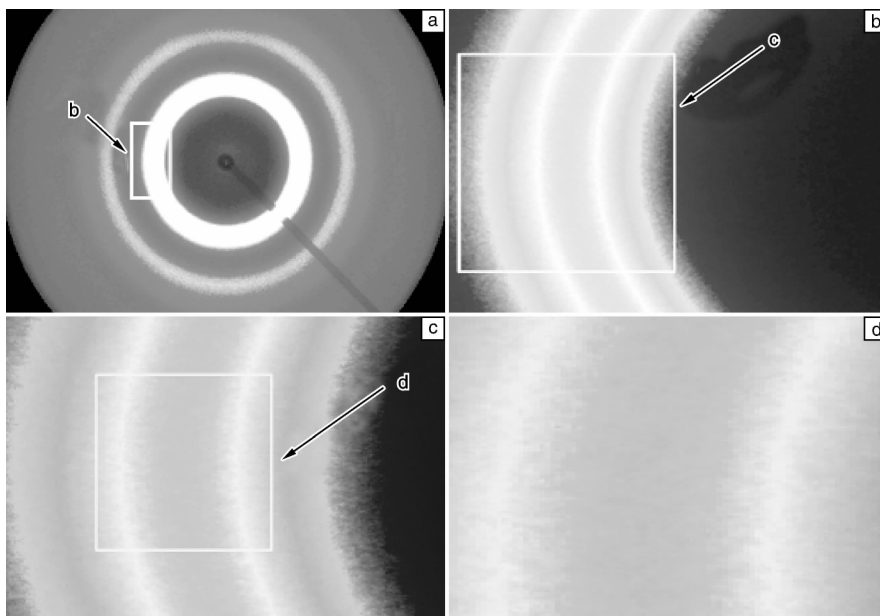


图5 (a) $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金高温喷铸样品的同步辐射高能 X 射线衍射花样, (b), (c) 和(d)分别为前一图中方框部分放大

Fig. 5 (a) Synchrotron X-ray diffraction patterns of the HT sample of $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ alloy, (b), (c) and (d) are the enlarged rectangle area of previous figure respectively

熔化。当合金完全熔化后,利用负压将合金熔体吸入坩埚下方的铜模具中,制备成样品。熔化过程中,合金熔体的上方靠近电弧,温度很高,但是熔体与水冷铜坩埚接触的一侧由于受到水冷铜坩埚的冷却作用,这部分合金熔体的温度总是较低,其中将含有部分局域结构。吸铸时,这部分熔体由于靠近浇口而首先进入铜模中,而导致样品中也产生纳米晶/非晶复合结构。

非晶合金的塑性与剪切带的数量密切相关^[20]。如何诱发多重剪切带形成是改善非晶合金塑性问题的关键。从材料结构出发,在非晶中引入颗粒、纤维等第二相,可以诱发多重剪切带的产生,同时阻碍和限制剪切带的快速扩展^[21-24]。这已被证明是一种行之有效的改善非晶合金塑性的方法。

在本研究中,高温喷铸制备的完全非晶样品在压缩实验中表现出典型的脆性断裂,塑性变形不超过 1%;而当低温喷铸和原位吸铸在非晶结构中引入纳米晶后,合金样品则表现出良好的塑性,文献报道为脆性的 $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ 非晶合金在压缩过程中也能发生 2% ~ 3% 的塑性变形。从破坏后样品表面形貌可以看出,单一剪切带控制高温喷铸样品的变形过程,而低温喷铸和原位吸铸的样品的塑性变形都是由大量多重剪切带控制的。非晶合金的室温塑性变形是高度局域化的,大量的塑性变形局限于很窄的剪切带内。对于均质非晶结构,结构上不存在任何阻碍剪切带快速扩展的因素,剪切带一旦萌

生,就会快速扩展,导致最终的突然破坏。而对于低温喷铸和原位吸铸的样品,由于在非晶结构中析出了一定量的纳米晶,材料的变形方式发生了改变。原位析出相与基体之间的界面结合良好,能够有效传递载荷。界面两侧变形能力的差异会导致在界面处应力集中,这种应力集中会在非晶基体中萌生多重剪切带。剪切带的扩展受到纳米晶的阻碍和限制,也会导致剪切带的数量增加。大量剪切带形成,均匀承担塑性变形,从而导致非晶合金样品具有良好的塑性。

非晶合金的制备过程对其微观结构有显著影响。通过控制非晶制备过程中的凝固条件,例如采用低温喷铸和原位吸铸的方法,可以在非晶基体中引入不均匀结构,从而改善合金样品的塑性。这种方法适合于大部分非晶合金。

4 浇铸温度对非晶合金热稳定性的影响^[25]

实验选择了四种不同成分的合金,每种合金选用了两个浇铸温度,一为低温(LT),一为高温(HT),合金成分及浇铸温度如表 3 所示。图 6 所示的是不同浇铸温度下四种合金薄带样品的 X 射线衍射谱。所有样品的谱线都是单一的漫散峰,这表明不同温度下制备的样品都是非晶结构。利用单辊法制备出薄带样品,铜辊的线速度约为 17.3 m/s,获得的样品厚度约为 60 μm 。

表3 合金成分及浇铸温度

Table 3 composition and casting temperature of the alloys

Alloys	Composition, $x/\%$	Casting temperature/K	
		LT	HT
Cu50	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Y}_2$	1 323	1 723
Cu47.5	$\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$	1 273	1 523
Zr65	$\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27.5}\text{Al}_{7.5}$	1 273	1 523
Zr62	$\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$	1 273	1 523

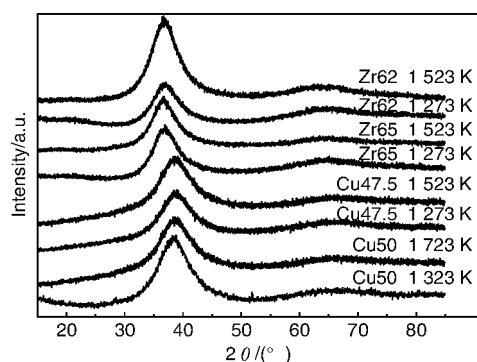


图6 不同浇铸温度下合金薄带样品X射线衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of the as-quenched ribbons prepared under various casting temperatures

通过连续加热 DSC 分析研究了四种合金在高温和低温两个温度下制备的样品的热稳定性。选择了四个加热速度,分别为 0.167, 0.333, 0.667 和 1.333 K/s。图 7 所示的是 Zr62 合金的不同浇铸温度的薄带样品的 DSC 曲线。DSC 曲线上有清晰的玻璃化转变吸热和晶化反应的放热峰。由于动力学效应,随着加热速率的增加,这些峰向高温偏移。当加热速率一定时,高温甩带样品达到玻璃化转变和晶化反应所需的时间较长,对应于 DSC 曲线,则表现出高的玻璃化转变温度、晶化开始

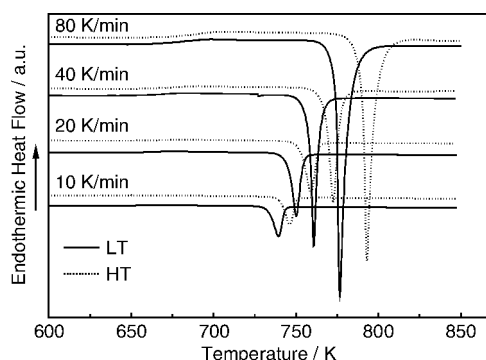


图7 不同浇铸温度下制备的 Zr62 合金薄带样品在不同加热速率下的连续加热 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of Zr62 alloy ribbons prepared under various casting temperatures

温度和晶化峰的峰值温度,如 20 K/min 加热速率下 Zr62 合金的高温浇铸样品的玻璃化转变温度、晶化开始温度和晶化峰的峰值温度分别为 662 K, 757.7 K 和 764.4 K,而相应的低温浇铸样品的则为 653.7 K, 750.4 K 和 755.5 K。对于 Zr65, Cu50 和 Cu47.5 合金,我们可以观察到相同的现象。高温浇铸样品的晶化潜热略大于低温浇铸样品,如加热速率为 20 K/min 时, Zr62 合金的低温和高温甩带样品的晶化潜热分别为 -66.1 J/g 和 -68.3 J/g; Zr65 合金为 -67.43 J/g 和 -68.15 J/g。从某种程度上,这说明高温甩带样品比低温甩带样品含有更少的预存晶核,有利于样品的热稳定性的提高。

通过连续加热相转变 (CHT) 图可以分析非晶合金的长期热稳定性。利用不同升温速度的 DSC 分析结果,通过 Kissinger 方程,根据 Louzguine 提出的方法^[26-27],计算得出了四种合金不同温度甩带样品的 CHT 图,如图 8 所示,图中曲线代表晶化开始温度。如图所示,每个样品的 CHT 图都具有类似的形状。对同一合金而言,高温浇铸样品的虚线位于对应的低温浇铸样品的实线之上。这表明,在相同条件(如加热速率相同)下,高温浇铸样品开始晶化的时间更晚。假设高温与低温甩带样品在相同温度下发生晶化,则高温浇铸样品需要经历更长的时间才开始晶化,即其非晶结构保持稳定的时间更长。若假定高温与低温甩带样品在相同时间晶化,则高温浇铸样品需要更高的温度才能发生晶化。这说明,随着浇铸温度的升高,样品的长期稳定性也提高。

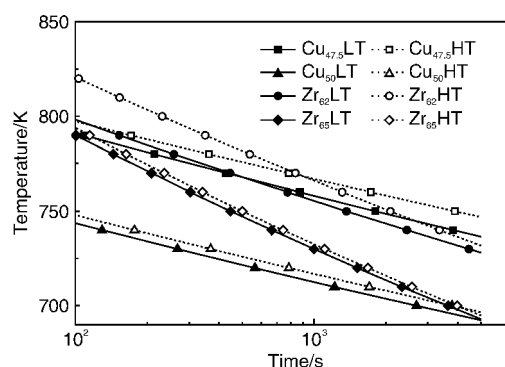


图8 不同浇铸温度下制备的合金薄带样品晶化开始的连续加热转变 (CHT) 图

Fig. 8 Continuous heating transformation (CHT) diagrams of the samples prepared under various casting temperatures, the curves correspond to the on-set temperatures of the as-quenched ribbons

对非晶合金进行等温退火检测结构的变化也是评价非晶合金热稳定性的重要方法。图 9 为 Zr62 合金的高温 and 低温浇铸样品的等温 DSC 曲线,等温温度分别为

698, 703, 708 和 718 K。可见相同等温温度下, 高温浇铸样品的晶化峰都位于低温浇铸样品之后, 这说明高温浇铸样品晶化需要更长的孕育时间, 晶化的峰值时间和完成时间也都明显晚于低温浇铸样品。显然, 高温浇铸样品保持非晶结构的能力要大大强于低温浇铸样品。

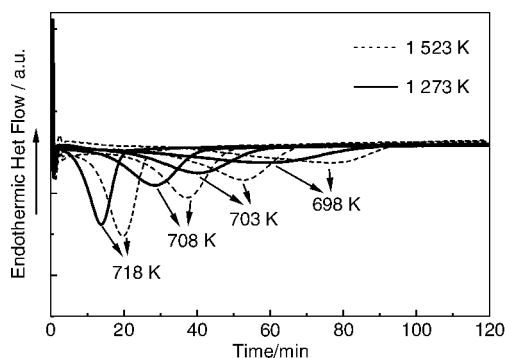


图9 Zr62合金的高温 and 低温浇铸样品的等温 DSC 曲线

Fig.9 Isothermal DSC curves of HT and LT samples of Zr62 alloy

从以上分析可知, 随着浇铸温度的提高, 合金熔体中局域有序团簇数量大大降低, 这导致随后获得的非晶结构中局域结构也大大降低, 在加热过程中晶体将难于形核长大。这显然就会导致非晶合金的热稳定性的提高。因此, 提高浇铸温度是增强非晶合金热稳定性的有效方法。

5 结论

研究了凝固条件, 主要是浇铸温度对非晶合金的结构、热稳定性以及力学性能的影响, 得到以下结论:

研究了凝固条件对 $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$, $Zr_{62}Cu_{15.6}Ni_{12.4}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 三种 Zr 基非晶合金的微观结构和力学性能的影响。高温下铜模喷铸样品为完全非晶结构, 而低温喷铸和电弧原位吸铸所制备的样品中存在着一些纳米量级的析出相。微观结构的差异导致三种样品表现出不同的力学行为。三种高温喷铸样品都表现出典型的脆性行为, 但低温喷铸和原位电弧吸铸样品表现出较高的强度和良好的塑性变形能力。

对四种非晶合金甩带样品的热分析研究表明, 高温甩带样品初始晶化温度高于相应的低温甩带样品, 其长期热稳定性优于低温甩带样品。说明浇铸温度的升高显著增强了非晶合金的热稳定性, 有利于非晶合金形成能力的提高。

参考文献 References

[1] Johnson W L. Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology[J]. *MRS Bulletin*, 1999, 24: 42-56.
[2] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk Metallic Glasses[J].

Materials Science and Engineering R, 2004, 44: 45-89.

- [3] Inoue A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 279-306.
[4] Ashby M F, Greer A L. Metallic Glasses as Structural Materials[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 321-326.
[5] Inoue A, Nishiyama N. New Bulk Metallic Glasses for Applications as Magnetic-Sensing, Chemical, and Structural Materials[J]. *MRS Bulletin*, 2008, 32: 651-658.
[6] Liu Y H, Wang G, Wang R J, et al. Super Plastic Bulk Metallic Glasses at Room Temperature[J]. *Science*, 2007, 315: 1385-1388.
[7] Dong W, Zhang H, Cai J, et al. Enhanced Plasticity in a Zr-Based Bulk Metallic Glass Containing Nanocrystalline Precipitates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 425: L1-L4.
[8] Zhu Z W, Zhang H F, Sun W S, et al. Processing of Bulk Metallic Glasses with High Strength and Large Compressive Plasticity in $Cu_{50}Zr_{50}$ [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 1145-1149.
[9] Das J, Tang M B, Kim K B, et al. "Work-Hardenable" Ductile Bulk Metallic Glass[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 205501.
[10] Huang Y J, Shen J, Sun J F. Bulk Metallic Glasses: Smaller is Softer[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 081919.
[11] Zhu Z W, Zheng S J, Zhang H F, et al. Plasticity of Bulk Metallic Glasses Improved by Controlling the Solidification Condition[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23: 941-948.
[12] Kato H, Hirano T, Matsuo A, et al. High Strength and Good Ductility of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Bulk Glass Containing ZrC Particles[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43: 503-507.
[13] Inoue A, Zhang T. Fabrication of Bulk Glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method[J]. *Materials Transaction JIM*, 1996, 37: 185-187.
[14] Lewandowski J J, Greer A L. Temperature Rise at Shear Bands in Metallic Glasses[J]. *Nature Materials*, 2006(5): 15-18.
[15] Bian X, Guo J, Lv X, et al. Prediction of Glass-Forming Ability of Metallic Liquids[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91: 221910.
[16] Hoyer W, Jodicke R. Short-Range and Medium-Range Order in Liquid Au-Ge Alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 192-193: 102-105.
[17] Schenk T, Simonet V, Holland Moritz D, et al. Temperature Dependence of the Chemical Short-Range Order in Undercooled and Stable Al-Fe-Co Liquids[J]. *Europhysics Letters*, 2004, 65: 34-40.
[18] Li H. Influence of Intermediate-Range Order on Glass Formation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 5438-5442.
[19] Inoue A. Mechanical Properties of Zr-Based Bulk Glassy Alloys Containing Nanoscale Compound Particles[J]. *Intermetallics*, 2000(8): 455-468.

- [20] Ma E. Nanocrystalline Materials-Controlling Plastic Instability [J]. *Nature Materials*, 2003(2): 7-8.
- [21] Kuhn U, Eckert J, Mattem N, *et al.* ZrNbCuNiAl Bulk Metallic Glass Matrix Composites Containing Dendritic bcc Phase Precipitates [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80: 2 478 - 2 480.
- [22] Fan G, Louzguine D V, Li C, *et al.* Nanocrystalline Composites with High Strength Obtained in Zr - Ti - Ni - Cu - Al Bulk Amorphous Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75: 340 - 342.
- [23] Choi-Yim H, Johnson W L. Bulk Metallic Glass Matrix Composites [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71: 3 808 - 3 810.
- [24] Szuets F, Kim C P, Johnson W L. Mechanical Properties of $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ Ductile Phase Reinforced Bulk Metallic Glass Composite [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 1 507 - 1 513.
- [25] Zhu Z W, Zhang H F, Wang H, *et al.* The Influence of Casting Temperature on the Thermal Stability of Cu- and Zr-Based MGs: Theoretic Analysis and Experiments [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23: 2 714 - 2 719.
- [26] Louzguine D V, Inoue A. Evaluation of the Thermal Stability of a $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$ Metallic Glass [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81: 2 561 - 2 562.
- [27] Louzguine D V, Inoue A. Comparison of the Long-Term Thermal Stability of Various Metallic Glasses under Continuous Heating [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47, 887 - 891.



特约撰稿人刘 林

刘 林:男,1956 年生,教授、博士生导师;1988 年在西北工业大学取得博士学位 1991~1992 年以洪堡学者身份在柏林工业大学和斯图加特 Max-Planck 金属研究所从事客座研究,1993 年起任西北工业大学应用物理系副主任,1996~2001 年任西北工业大学科技处处长、学术委员会秘书长,2002 以后在西北工业大学材料学院任教。期间在英国谢菲尔德大学、德国柏林工业大学任访问教授;获得中国航空工业总公司“做出突出贡献的中国博士学位获得者”,国务院政府特殊津贴等荣誉称号;



特约撰稿人张 军

主持国家自然科学基金、国家和国防 973、国防基础科研计划、国防预先研究、国家 863 等重大科研项目 29 项；获国家发明四等奖 1 项，省部级科技进步奖 6 项，光华科技基金三等奖，国家发明 6 项专利；在国内外学术刊物上发表论文 180 余篇。

张 军：男，1967年生，教授、博士生导师；1989年毕业于西北工业大学应用物理系，1995年在西北工业大学获铸造博士学位；现任西北工业大学材料学院副院长、凝固技术国家重点实验室副主任，西安市铸造学会理事；先后承担国家及省部级科



特约撰稿人坚增运

研项目 20 余项, 获陕西省科学技术一等奖 1 项, 国家发明专利 3 项; 发表学术论文 150 余篇, 其中 80 余篇被 SCI 和 EI 等收录。

坚增运：男，1962年生，博士、教授；现任西安工业大学材料与化工学院副院长、陕西省光电功能材料与器件重点实验室常务副主任；主持承担了包括国家自然科学基金项目和国家973专题项目等国家和省部级科研项目10多项；获陕西省科学技术二等奖2项，中国高校科学技术二等奖1项，陕西省专利一等奖1项，陕西省高校科学技术一等奖1项、二等奖2项，



特约撰稿人康永林

西安工业大学科学技术特等奖 2 项，国家发明专利 4 项；发表研究论文 50 余篇，出版专著 1 部。

康永林：男，1954年生，教授；1978年毕业于鞍山钢铁学院冶金系，1985年在北京科技大学获硕士学位，1989~1991年在日本东京大学留学，获博士学位，现任北京科技大学材料加工与控制工程系主任；承担及完成了40多项国家重大课题及与大型钢铁企业合作项目，取得了良好的经济效益；获国家科技进步奖2项，省部级科技进步奖8项，国家授权发明专利18项；出版专著、



特约撰稿人王爱民

译著和教材 10 部，发表
学术论文 400 余篇。

王爱民：男，1968年生，博士，研究员；1992年毕业于清华大学材料科学与工程系，1998年在中国科学院金属研究所获得博士学位；此后在中国科学院金属研究所和沈阳材料科学国家（联合）实验室工作，主要从事块状非晶合金及块状非晶复合材料的设计、制备、性能及应用等方面的研究工作，获辽宁省自然科学二等奖1项，申请中国发明专利10余项；在国内外学术刊物上发表论文50余篇。