

Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金晶化动力学研究^{*}

闫志杰¹⁾²⁾ 李金富¹⁾ 王鸿华¹⁾ 周尧和¹⁾

¹⁾ 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

²⁾ 太原重型机械学院材料工程系, 太原 030024)

(2002 年 11 月 19 日收到, 2002 年 12 月 22 日收到修改稿)

通过等温示差扫描量热法研究了 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金的晶化动力学. 实验结果表明, 晶化过程的孕育期很短, 即使在 743 K 这样低的温度下也不过 0.52 min, 而放热峰宽(反应整个晶化过程进行的时间)却随退火温度的降低明显增大, 这说明了结晶过程是一个晶核长大控制的过程. Avrami 指数表明在不同的退火温度, 该合金的晶化机制发生了变化. 晶化机制的变化是由于合金原子在不同温度下的扩散能力相差很大所致.

关键词: 晶化动力学, Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金, 示差扫描量热法(DSC)

PACC: 0520D, 0570F, 6140D, 6630

1. 引 言

Zr 基大块非晶合金具有很好的热稳定性和综合力学性能, 有可能发展成为新一代的结构材料^[1]. 控制大块非晶合金的晶化条件, 保证非晶基体上析出一定体积分数纳米尺寸的金属间化合物可以改善大块非晶合金的力学性能^[2,3]. 因此, 研究大块非晶合金在过冷液相区的晶化动力学具有重要的意义.

大块非晶合金很宽的过冷液相区为研究过冷液体的晶化行为提供了实验条件下所能达到的时间和温度窗口. Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 是最早发现的 Zr 基大块非晶形成合金, 该非晶合金的过冷液相区 ΔT_x (晶化开始温度 T_x 和玻璃转变温度 T_g 之差)高达 77 K^[4]. Li 等^[5]通过分析透射电子显微镜(ATEM)和 x 射线衍射(XRD)研究了 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金晶化过程的相析出产物. 然而对这个大块非晶合金的晶化动力学尚未见报道. 本文通过示差扫描量热法(DSC)对 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金在过冷液相区的晶化动力学进行了研究.

2. 实验方法

名义成分为 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅(各成分都为原子百分

比)的母合金铸锭的配制方法, 是将纯度不低于 99.9% 的 Zr, Al 和 Ni 纯金属混合, 在真空电弧熔炼炉内熔炼而成. 为了防止成分偏析, 合金铸锭反复重熔了 4 遍. 截面为 $1 \times 10 \text{ mm}^2$, 长度为 50 mm 的薄片试样是在电弧炉内通过铜模吸铸制得. 试样的非晶状态由 x 射线表征. Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金的晶化过程在 NETSCH DSC-404 型热分析仪上进行了研究. 连续加热的 DSC 分析的扫描速度为 10 K/min. 在等温分析时, 首先以较快的速度(50 K/min)加热至退火温度(743—758 K), 然后等温直至整个晶化过程完成. 在连续加热和等温分析时分别使用 Al₂O₃ 和 Al 坩埚.

3. 实验结果和分析

图 1 为吸铸的 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 试样的 XRD 图, 由此可知试样为单一的非晶相. 连续加热的 DSC 曲线如图 2 所示, DSC 曲线有一个明显的吸热峰, 对应的是玻璃转变, 随后有一个放热峰, 对应的是大块非晶的晶化过程. 由图 2 可知 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金的玻璃转变温度 $T_g = 686 \text{ K}$, 晶化开始温度 $T_x = 758 \text{ K}$, 因此其过冷液相区为 72 K, 这个数值比文献[4]报道的 77 K 略小. 其原因是由于在本实验中的扫描速度为 10 K/min, 而文献中的扫描速度为 40 K/min.

* 国家自然科学基金(批准号 50071032)资助的课题.

Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金的等温 DSC 分析是在过冷液相区(从 743 到 758 K)进行的. 等温 DSC 的结果如图 3 所示. 经过一定的孕育期后, 所有的 DSC 曲线都只有单一的放热峰. 具体的动力学数据见表 1. 由表 1 可以看出, 在不同的温度下等温退火, 大块非晶晶化的孕育期 τ ($t_{1\%} - t_0$, t_0 为从开始加热升温至退火温度所用的时间, $t_{1\%}$ 为晶化体积分数为 1% 所对应的时间) 很短, 最长为 0.52 min. 并且随着退火温度的降低, 孕育期的变化很小, 但放热峰宽 ($t_{95\%} - t_{1\%}$, $t_{95\%}$ 为晶化体积分数为 95% 时对应的时间) 明显增大, 说明晶化过程进行得很缓慢.

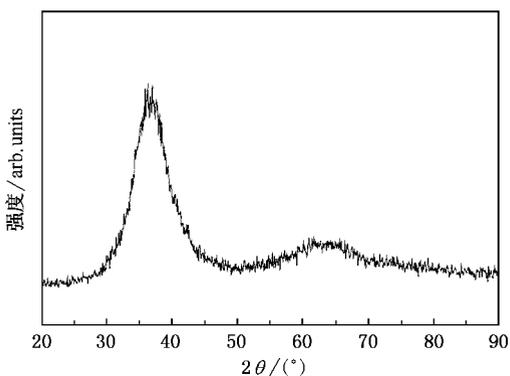


图 1 铜模吸铸得到的 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 试样的 XRD 图

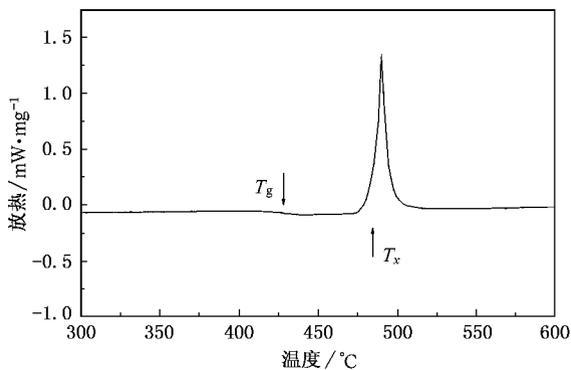


图 2 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金连续加热的 DSC 曲线 加热速度为 10 K/min

表 1 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金在不同温度下退火的动力学参数

退火温度/K	743	748	753	758
孕育期 τ /min	0.52	0.41	0.39	0.31
Avrami 指数 n	1.51	2.32	3.8	4.15
反应常数 k /min ⁻¹	0.24	0.60	0.93	1.79
$t_{95\%} - t_{1\%}$ /min	7.73	2.75	1.42	0.82

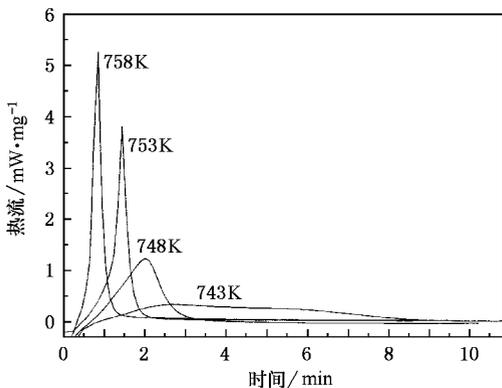


图 3 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金在不同温度下等温退火的 DSC 曲线

假设任一时刻 t 所对应的晶化体积分数 x 与相应放热峰的部分面积成比例, 那么晶化过程的某一时刻对应的晶化体积分数就可以通过计算放热峰的部分面积求得. 在不同的温度退火时晶化体积分数与时间的关系如图 4 所示, 变化曲线是典型的“S”型. 晶化体积分数与退火时间的关系可由 Johnson-Mehl-Avrami (JMA)^[6,7] 方程表示

$$x(t) = 1 - \exp\{-[k(t - \tau)]^n\}, \quad (1)$$

式中 $x(t)$ 为晶化体积分数, t 为退火时间, n 为反映形核及长大机制的一个常数, k 为反应速率常数, k 与温度 T 和有效激活能 E_c 有如下关系:

$$k = k_0 \exp(-E_c/RT), \quad (2)$$

其中 k_0 为一常数, R 为气体常数.

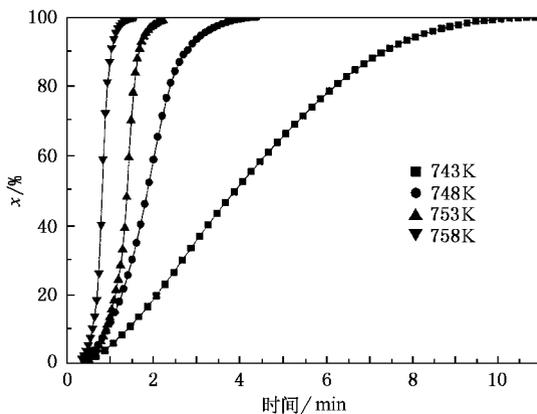


图 4 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金在不同温度下等温退火时晶化体积分数与退火时间的关系曲线

由 (1) 式可得

$$\ln[1 - \ln(1 - x)] = n \ln k + n \ln(t - \tau). \quad (3)$$

由 $\ln[1 - \ln(1 - x)]$ 对 $\ln(t - \tau)$ 得到不同温度的 JMA

曲线如图 5 所示,基本为直线,图 5 中的数据为 $x = 15\% - 85\%$. Avrami 指数 n 和反应速率常数 k 由直线的斜率和截距来求得,具体的结果见表 1. 从表 1 可知,在不同的温度下,Avrami 指数 n 为 1.51—4.15. 由 $\ln k$ 对 $1/T$ 得到的直线斜率(图 6)求得结晶过程的有效激活能 $E_c = 597 \text{ kJ/mol}$,比 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_2$ ^[8]和 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ ^[9]大得多,表明 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 大块非晶合金具有更好的热稳定性.

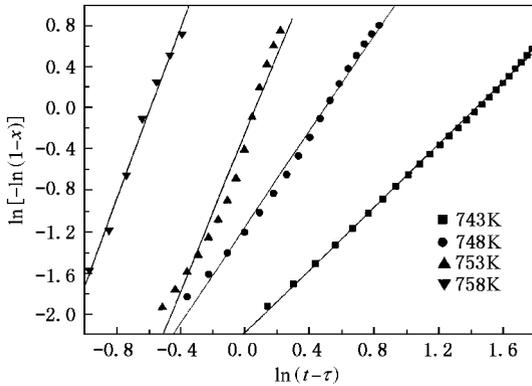


图 5 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 大块非晶合金的 JMA 曲线(可以看出基本为一直线)

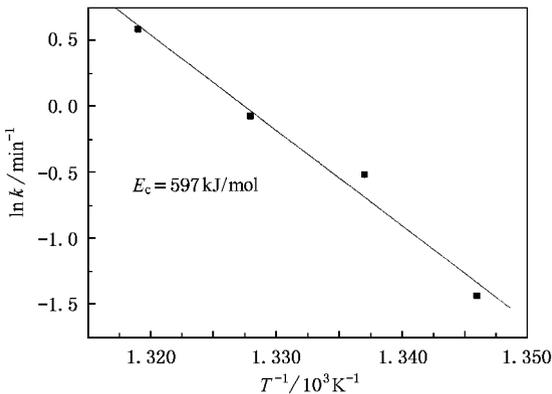


图 6 $\ln k - 1/T$ 直线 由直线的斜率可以求出 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 大块非晶合金晶化的有效激活能

很短的孕育期 τ 以及随温度变化而 τ 变化很小都表明 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 大块非晶合金的晶化是一个晶核长大控制的过程. 实验发现,即使是完全的非晶合金,其基体上也存在大量的短程序,即所谓的快淬晶核^[10,11]. 这些快淬晶核在晶化过程中为初晶相的析出提供了形核质点^[12,13]. 更有甚者,如果快淬晶核的有效尺寸大于给定退火温度下的临界晶核尺寸时,晶化时就无需形核而快淬晶核直接长大. 结果

是,非晶合金中原本就存在大于临界尺寸的晶核,其密度对应着非晶相中的快淬晶核密度. 从以上讨论有理由假设 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 大块非晶合金中存在大量的快淬晶核,并且在 743—758 K 的温度区间,这些快淬晶核的尺寸非常接近甚至超过了临界晶核尺寸. 因此,几乎不需要时间进行形核,晶化过程即开始,这从很短的孕育期和不同温度下孕育期很小的变化得到了证实.

Avrami 指数 $n = 1.51 - 4.15$ 说明 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 大块非晶合金晶化过程是扩散控制的形核与长大过程. 在较低的退火温度(743, 748 K)下,较小的 Avrami 指数($n = 1.51, 2.32$)表明了晶化过程是由形核率降低的形核与长大机制所支配. 多元合金系中,半径相差比较大的原子组成了无规密排的原子组态^[14],原子在这种组态中的移动显然是比较困难的. $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 大块非晶合金晶化时具有非常大的有效激活能 E_c 表明了这一点,尤其是在低温情况下. 在晶化的初期阶段,过冷液体中存在大量的短程序,这些短程序的尺寸大于临界形核半径,这样过冷液体中本身就存在大量的晶核,表现为形核率很高. 晶核的长大和新的晶核的形成需要合金原子的重组,在低温下原子扩散很困难,就延迟了晶核的形成与长大. 结果晶化过程中形核率降低,同时在等温 DSC 图上表现为很宽的放热峰宽(图 3). 在相对较高的温度(753 和 758 K)下,较大的 Avrami 指数($n = 3.8, 4.15$)说明晶化过程是由形核率增大的形核与长大机制所支配. 尽管合金原子在 Zr-Al-Ni 合金系中的扩散是很困难的,但在较高的温度下原子的移动相对比较容易. 大块非晶形成合金 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 的成分在共晶点附近,这样过冷液体中原存的晶核长大就会改变晶核周围的成分. 这种成分起伏将会促使周围区域内的形核,造成了类似于连锁反应的过程,结果形核率比原始过冷液体更高,晶化过程在很短的时间内就完成了(图 3).

4. 结 论

本文就 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 大块非晶合金的晶化动力学通过等温 DSC 做了研究,得到如下结论:

1) 合金晶化的孕育期很短(即使在 743 K 时也只有 0.52 min),并且孕育期随温度的降低而变化很小,这些都说明了晶化过程是一个晶核长大控制的过程. 等温晶化时的放热峰宽变化很大,这是由于原

子在 Zr-Al-Ni 合金系中的移动很困难(有很大的有效激活能),并且随温度的降低扩散能力剧减造成的.

2)从 Avrami 指数可知,在不同的温度下,合金的晶化机制是不同的.在较低的温度(743 和 748 K)

下,非晶合金的晶化过程是由形核率降低的形核与长大机制所支配.而在较高的温度(753 和 758 K)下,则是由形核率增大的形核与长大机制所支配.这是由于原子在不同温度的扩散能力相差较大所致.

- [1] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [2] Inoue A 2000 *Intermetallics* **8** 455
- [3] Gebert A, Ekert J, Kuhn U *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** S40
- [4] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 177
- [5] Li C F, Saida J, Matsushita M *et al* 2000 *Mater. Lett.* **44** 80
- [6] Johnson M A, Mehl R F 1939 *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **135** 416
- [7] Avrami M 1941 *J. Chem. Phys.* **9** 177
- [8] Liu L, Wu Z J, Zhang J 2002 *J. Alloy Compd.* **339** 90
- [9] Zhuang Y X, Wang W H, Zhang Y *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2392
- [10] Banerjee S, Savalia R T, Dey G K 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **304—306** 26
- [11] Saida J, Matsushita M, Inoue A 2002 *J. Alloy Compd.* **342** 18
- [12] Zhang Y, Hono K, Inoue A *et al* 1996 *Acta Mater.* **44** 1497
- [13] Fan C, Louzguine D V, Li C *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 340
- [14] Zhang T, Inoue A, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005

Study of the crystallization kinetics of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ bulk glassy alloy^{*}

Yan Zhi-Jie^{1,2)} Li Jin-Fu¹⁾ Wang Hong-Hua¹⁾ Zhou Yao-He¹⁾

¹⁾ State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

²⁾ Taiyuan Heavy Machinery Institute, Taiyuan 030024, China)

(Received 19 November 2002 ; revised manuscript received 22 December 2002)

Abstract

This paper reports the investigation on the crystallization kinetics of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ bulk glassy alloy under isothermal annealing by differential scanning calorimetry. The results show that the incubation time is very small even at a low annealing temperature (743 K) and the exothermic peak width, reflecting the time for the actual crystallization process, increases greatly when annealing temperature decreases. This suggests a growth-controlled crystallization process. The Avrami exponents indicate that the crystallization mechanism changes at different annealing temperatures. The change of the crystallization mechanism is attributed to the great change of the mobility of atoms at different temperatures.

Keywords : crystallization kinetics, Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ bulk glassy alloy, differential scanning calorimetry (DSC)

PACC : 0520D, 0570F, 6140D, 6630

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50071032).