

# Zr 基大块非晶合金的热膨胀与超塑性\*

景 勤<sup>1)</sup> 刘日平<sup>1)†</sup> 邵光杰<sup>1)</sup> 王文魁<sup>1)‡)</sup>

<sup>1)</sup> 燕山大学亚稳材料制备技术与科学重点实验室, 秦皇岛 066004)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2003 年 6 月 6 日收到, 2003 年 8 月 1 日收到修改稿)

制备出了长径比为 25:1 的  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金棒. 测定了该非晶合金的热膨胀系数, 研究了结构弛豫对该合金的硬度和膨胀性能的影响. 通过热膨胀法测定了该非晶合金适合于超塑性变形的温度范围, 进行了该大块非晶合金的超塑性变形.

关键词: 大块非晶合金, 超塑性变形, 热膨胀

PACC: 6140D, 8140L, 6570

## 1. 引 言

自从 1960 年 Duwez 等人<sup>[1]</sup>成功地制备了  $Au_{75}Si_{25}$  合金非晶薄片以来, 非晶合金巨大的理论和应用价值逐渐被人们所认识. 有关非晶合金的研究受到广泛重视<sup>[2-8]</sup>, 大量的非晶合金体系不断被发现, 并以快速冷却的方法制备出来. 但是在相当长的一个时期内, 由于非晶合金的制备受需要高达  $10^5$  K/s 或更高的冷却速度这一条件的限制, 除极少数贵金属合金外<sup>[9, 10]</sup>, 所制备出来的非晶合金样品只能是用特殊的快速冷却方法制备的诸如薄带、细丝、粉末等的低维材料. 这使得非晶合金的应用受到很大限制. 上世纪 90 年代以来, 非贵金属大块非晶合金, 即最小尺寸达毫米数量级的三维非晶合金, 成为非晶合金的研究重点. 很多大块非晶合金体系被研制出来. 同时, 在合金的非晶形成能力、非晶合金的相结构及其晶化过程、大块非晶合金的性能等方面都取得了大量的研究成果. 作为一种先进材料, 大块非晶合金具有优秀的力学性能、耐磨损性能、耐腐蚀性能和特殊的磁学性能等<sup>[11]</sup>, 具有极好的应用前景. 1993 年美国的 Johnson 等人<sup>[12]</sup>研制出了著名的  $ZrTiCuNiBe$  大块非晶合金, 该合金的屈服强度高达 1.9 GPa, 最大弹性变形量可达 2%, 远高于晶态金属的相应性能. 该成分的大块非晶合金具有良好的可制备性和

可加工性, 形成非晶固体时所需的冷却速度可低至 1 K/s, 已接近氧化物玻璃的相应指标.

绝大部分大块非晶合金样品通常只能制备成诸如短杆状、板状等简单形状, 难以满足大块非晶合金的应用要求. 超塑性变形是大块非晶合金的重要特性之一, 人们在这方面已取得了许多研究成果<sup>[13-15]</sup>. 可以利用大块非晶合金的这一特性制备形状复杂的样品. 此外非晶合金是由合金熔体快淬而得, 其结构处于非平衡态, 在以后的加热过程中, 可能发生晶化而变成晶体. 即使是处于其晶化温度  $T_x$  以下, 只要其原子获得足够的可动性, 总会发生结构弛豫而趋于内平衡状态. 非晶合金的许多物理性能会随着其结构弛豫而变化. 因此有关非晶合金热稳定性的研究具有重要意义. 本文研究了长杆状、大尺寸  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金样品的制备、大块非晶合金的超塑性变形及其硬度和热膨胀行为在结构弛豫中的变化.

## 2. 试验方法

$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  合金锭由金属 Zr, Ti, Cu, Ni, Be 在 Ti 吸收气氛的氩弧炉中配制而成. 这些合金锭重新熔化后用铜模吸铸的方法快冷制成不同尺寸的大块非晶合金棒. 合金的超塑性变形在氩气保护下的电阻炉中进行, 炉温由 NiCr - NiAl 热电偶监

\* \* 国家自然科学基金(批准号 50171059)和河北省自然科学基金(批准号 503278)资助的课题.

† E-mail: rjiping@ysu.edu.cn; 电话: 0335-806450(O), 8055374(H).

控.用 Formastor-F 膨胀仪测试合金的线性热膨胀性能,并确定合适的超塑性变形温度范围.热膨胀试样尺寸为  $\phi 3 \times 10$  mm,加热速率为 3 K/min.用  $D_{\max}-R_B$  X 射线衍射仪(铜靶  $K\alpha$  辐射)进行试样在快淬后、退火后和变形后的结构分析.

### 3. 试验结果及讨论

用铜模吸铸法制成了不同尺寸和形状的  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金样品.样品的最大直径为 22 mm.最大样品尺寸为如图 1 所示,长度 500 mm、直径 20 mm、长径比为 25:1.大长径比大块非晶合金样品具有广泛的应用前景,其制备技术的发展可促进其应用的展开.图 2 曲线 *a* 给出了图 1 所示样品的 x 射线衍射结果,衍射图谱中不存在晶相衍射峰,表明样品中没有超出 x 射线衍射实验精度范围以外的结晶相.

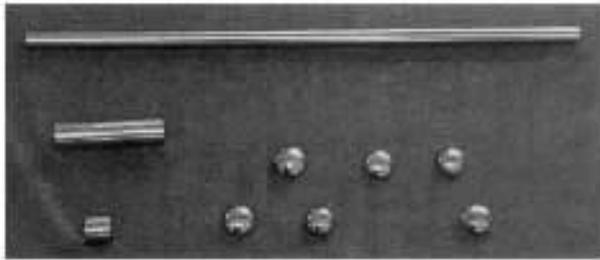


图 1  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金试样,其中最长的样品直径 20mm、长 500mm

Zr 基大块非晶合金虽然具有很高的强度和硬度,但其室温下的塑性却不好,不能承受明显的塑性变形<sup>[16,17]</sup>.一些研究者发现在 Zr 基大块非晶合金基底中加入强化相,如钨纤维或钽、铌颗粒等形成非晶合金基底复合材料可提高其塑性<sup>[18]</sup>,但这仍然不足以使大块非晶合金材料在常温下进行塑性成型.大块非晶合金材料在其晶化温度  $T_x$  以下具有超塑性,但其超塑性温度范围很窄,超出这一温度范围大块非晶合金材料表现出很低的塑性,在进行塑性变形时会由于开裂而变成碎块.所以其超塑性变形温度需严格加以控制.由图 3 所示热膨胀试验结果可确定  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金适合的超塑性变形温度范围.图 3 中在 *a* 点温度以前,试样受热均匀膨胀,但在 *ab* 两点之间膨胀值突然大幅度下降,*b* 点温度以后试样又随温度上升均匀膨胀.*ab* 两点的温度分别为 360℃和 445℃.显然温度超过 *a*

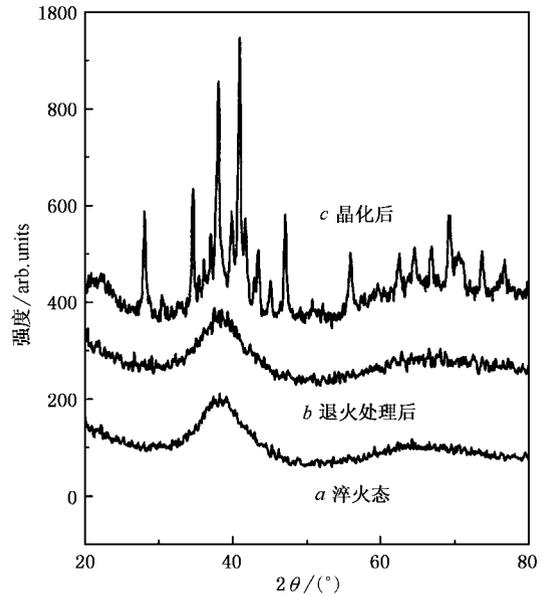


图 2 大块非晶合金在不同热处理条件下的 x 射线衍射结果

点后试样进入过冷液相区,热膨胀行为发生变化.在 *ab* 温度区间进行超塑性变形后的  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金试样如图 4 所示.试样由原直径 8 mm 的圆柱被压成直径 21 mm 的圆饼.超塑性变形前试样被放置在表面有特殊图案的镍板上,超塑性变形期间试样和镍板的温度被控制在适合的温度范围之内.由图 4 可见镍板上的图案被清晰地印在了变形后的试样表面.变形后的试样经 100 倍放大镜检查表面未发现裂纹,x 射线衍射结果表明试样超塑性变形后仍保持为非晶状态.

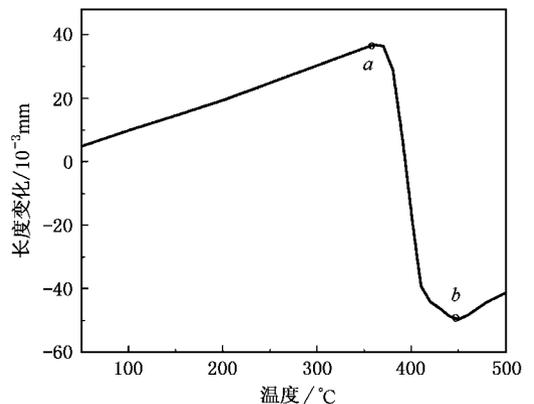


图 3  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金的热膨胀曲线

图 5 给出了非晶合金样品的维氏硬度值随温度变化情况.淬火状态下该大块非晶合金的维氏硬度值为 HV 600 左右.经 200—300℃退火 2.5h 后,其



图4 由8mm直径超塑性变形至21mm直径的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶样品

硬度值基本不变,说明该合金的硬度值在不高于300℃的结构弛豫条件下具有良好的稳定性.

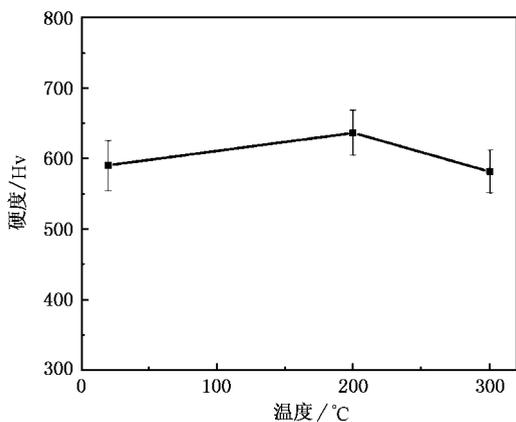


图5  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金加热2.5h后的硬度值

图6给出了 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金多次加热的热膨胀系数与温度的关系.从图中可看出,淬火态试样第一次加热时低温段和高温段的热膨胀系数有明显差异.0—200℃温度范围内,热膨胀系数基本保持不变,为 $9.26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .温度超过200℃后,热膨胀系数降低.200—300℃温度区间的平均热膨胀系数为 $7.39 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,比0—200℃温度范围内的平均热膨胀系数低20.2%.用经历过一次热膨胀试验的同一非晶试样重复再做热膨胀试验,所得结果与第一次试验的结果有所不同.第二次热膨胀时高温区和低温区具有相近的热膨胀行为,0—300℃温度范围内的平均热膨胀系数为 $9.10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,与第一次加热时0—200℃温度范围内的平均热膨胀系数 $9.26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 几乎相同.随后将试样加热超过其 $T_x$ 温度,约在500℃退火,使之晶

化.晶化样品0—300℃温度范围内的热膨胀系数为 $9.26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,与淬火态非晶样品第一次加热时0—200℃温度范围内的平均热膨胀系数 $9.26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 相同,且各温度区间内热膨胀系数无明显变化,热膨胀曲线近似为直线.

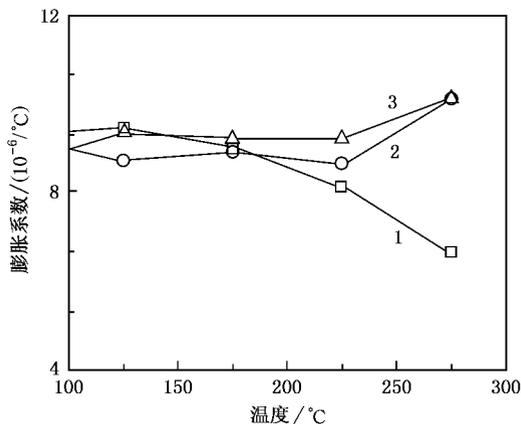


图6  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金的热膨胀系数.1为淬火态试样第一次加热,2为第一次加热后重复加热,3为晶化后加热

图2曲线b给出了热膨胀非晶试样第一次加热后的x射线衍射结果,从中可看出加热前后试样均保持为非晶态,热膨胀过程中非晶试样没有晶化过程发生.由DSC实验结果可知其 $T_g$ 和 $T_x$ 温度分别为293℃和452℃.试样实际上是在低于 $T_g$ 温度加热.由于第一次加热过程中非晶试样没有发生晶化过程,可以认为加热过程中非晶试样膨胀行为的改变是由其结构弛豫引起的<sup>[19]</sup>.第二次重复加热时,由于非晶合金试样已经过高温结构弛豫过程,再加热过程中没有进一步的结构弛豫现象,所以整个加热过程中试样表现出相近的热膨胀行为,高温区和低温区具有相近的热膨胀系数.同样,晶化以后的试样由于不存在结构弛豫现象,其热膨胀行为与第二次重复加热时非晶试样的热膨胀行为类似,这也进一步证明了非晶试样第一次加热时高温区热膨胀系数降低的现象是由非晶合金的结构弛豫引起的.

通常认为金属合金在晶态为密排结构,具有较高的密度,而非晶合金在一定程度上具有与液体态合金相近的结构.当合金由液态快淬转变成非晶态时,一些自由体积被引入到非晶态合金中<sup>[20,21]</sup>,所以合金在非晶态的密度小于其晶态合金.事实上快淬过程中的冷却速度越快,所形成的非晶合金的密度就越低<sup>[22]</sup>.当快淬态非晶合金被加热时,由于结

构弛豫现象导致一些自由体积湮没,必然导致非晶合金密度的提高和长度的收缩.例如  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  合金在晶态、淬后非晶态和充分弛豫非晶态的密度分别为 6.85、6.82 和  $6.83 \text{ Mg/m}^3$ <sup>[11]</sup>.所以加热过程中伴随着非晶合金密度的提高抵消了部分热膨胀效应导致热膨胀系数下降.

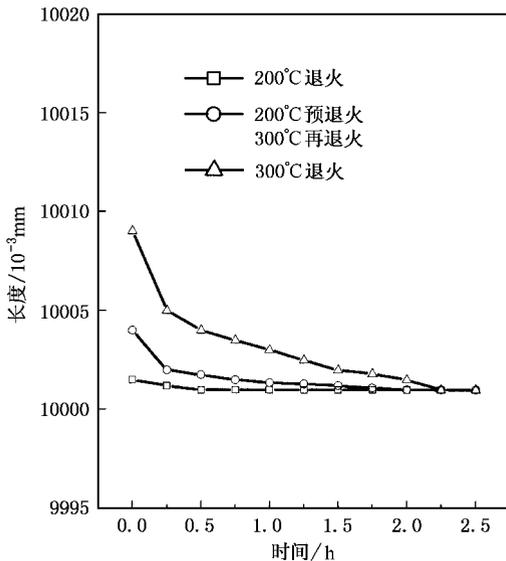


图 7 等温加热试样长度的变化

为进一步研究该非晶合金的膨胀行为与结构弛豫的关系还进行了等温加热实验.图 7 给出了 200℃保温 2.5h 和 300℃保温 2.5h 过程中淬火态  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{14}Be_{22.5}$  大块非晶试样加热膨胀行为的试验结果.从图中可以看出 200℃加热过程中,其膨胀曲线基本保持为直线,保温过程中试样长度基本

保持不变.而在 300℃保温过程中试样长度明显收缩.由此可以看出,非晶试样 200℃以下的低温结构弛豫过程基本不引起试样长度的变化,而较高温度下的结构弛豫过程则导致试样长度的收缩.上述淬火态试样第一次加热膨胀过程中,200—300℃温度区间热膨胀系数降低的原因是由这一温度阶段结构弛豫引起的试样长度的收缩造成的.由图 7 还可发现如果试样在 300℃保温之前先在 200℃保温 2.5h,在随后的 300℃加热保温过程的收缩中,仅在保温开始阶段产生少量收缩,然后很快趋于稳定,收缩量小于直接在 300℃加热试样的收缩量.由此可见,预先的低温加热可减弱高温弛豫的效果.产生这一现象的原因还难以解释清楚.可能是经过低温加热弛豫后,非晶合金试样的结构发生某种改变,导致其热焓降低<sup>[23]</sup>,并进一步引起自由能降低,从而降低了高温结构弛豫的热力学驱动力.

## 4. 结 论

用铜模吸铸法成功地制备了直径 25 mm、长径比 25:1 的  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  大块非晶合金样品.该合金具有优良的超塑性变形能力,其适合的超塑性变形温度可由热膨胀实验确定.低于  $T_g$  温度加热不会导致该大块非晶合金硬度的下降.但高于 200℃加热可使其热膨胀系数由于试样中自由体积的湮没而下降,重复加热时热膨胀系数恢复.由于  $T_g$  温度以下不发生晶化,其热膨胀系数下降是由结构弛豫引起的.300℃等温加热也可产生由自由体积的湮没而导致试样收缩.

[1] Klement W, Wilens R H and Duwez P 1960 *Nature* **187** 869  
 [2] Li Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 652 (in Chinese) 李 正等 2003 *物理学报* **52** 652  
 [3] Liu R P *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1572 (in Chinese) 刘日平等 1998 *物理学报* **47** 1572  
 [4] Liu R P, Zhou Z H, Sun L L, Zhao J H, Zhang X Y, He D W, Qin Z C, Xu Y F and Wang W K 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **264** 167  
 [5] Liu R P *et al* 1999 *Sci. in China A* **42** 74  
 [6] Liu R P, Zhao J H, Zhang X Y, He D W, Sun L L, Qin Z C, Xu Y F and Wang W K 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 2679  
 [7] Liu R P *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 64

[8] Li G, Sun L L, Liu R P and Wang W K 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1148  
 [9] Chen H S 1974 *Acta Met.* **22** 1505  
 [10] Bagley B G and DiSalvo F J 1973 *Amorphous magnetism* (New York: Plenum) p143  
 [11] Inoue A 1998 *Bulk Amorphous Alloys* (Switzerland: Trans. Tech. Pub.) p7  
 [12] Perker A and Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342  
 [13] Zhang Y, Zhao D Q, Wei B C, Wen P, Pan M X and Wang W H 2001 *J. Mater. Res.* **16** 1675  
 [14] Ishihara S and Inoue A 2001 *Mater. Trans.* **42** 1517  
 [15] Nieh T G, Wadsworth J, Liu C T, Ohkubo T and Hirotsu Y 2001 *Acta Mater.* **49** 2887

- [ 16 ] Bruck H A , Rosakis A J and Johnson W L 1996 *J. Mater. Res.* **11** 503
- [ 17 ] Wright W J , Saha R and Nix W D 2001 *Mater. Trans.* **42** 642
- [ 18 ] Conner R D , Dandlike R B and Johnson W L 1998 *Acta. Mater.* **46** 6089
- [ 19 ] Jing Q , Liu R P , Li G and Wang W K 2003 *Scripta Mater.* **49** 111
- [ 20 ] Wilde G , Klose S G , Soellner W , Gorler G P , Jeropoulos K , Willnecker R and Fecht H J 1997 *Mate. Sci. Eng. A* **226** 434
- [ 21 ] Nagel C , Ratzke K , Schmidtke E and Faupel F 1999 *Phys. Rev. B* **60** 9212
- [ 22 ] Hu X , Ng S C , Feng Y P and Li Y 2001 *Phys. Rev. B* **64** 172201
- [ 23 ] Wang L M , Li G , Zhan Z J , Sun L L and Wang W K 2001 *Philo Magazine Lett.* **81** 419

## Thermal expansion and super-plasticity of Zr-based bulk amorphous alloy<sup>\*</sup>

Jing Qin<sup>1)</sup> Liu Ri-Ping<sup>1)†</sup> Shao Guang-Jie<sup>1)</sup> Wang Wen-Kui<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup>Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology , Yanshan University , Qinghuangdao 066004 , China )

<sup>2)</sup>Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 6 June 2003 ; revised manuscript received 1 August 2003 )

### Abstract

Zr<sub>41</sub>Ti<sub>14</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub> bulk amorphous alloy rods with an aspect ratio of 25 : 1 were prepared. Thermal expansion coefficient of the alloy was measured. The effects of structural relaxation on hardness and thermal expansion coefficient of the amorphous alloy are studied. A suitable temperature range for super - plastic deformation of the bulk metallic glass is determined by thermal expansion experiments.

**Keywords** : bulk amorphous alloy , super-plastic deformation , thermal expansion

**PACC** : 6140D , 8140L , 6570

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50171059 ) and the Hebei Provincial Natural Science Foundation , China ( Grant No. 503278 ).

†E-mail : riping@ysu.edu.cn ; Tel : 0335-8064504 ( O ) , 8055374 ( H ).