

# 铸锭凝固组织对相应非晶合金晶化过程中 二十面体准晶相形成动力学的影响\*

同育全<sup>1)</sup> 申宝成<sup>1)</sup> 甘玉生<sup>1)</sup> 闫志杰<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup> 太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

<sup>2)</sup> 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

(2005 年 1 月 7 日收到, 2005 年 2 月 21 日收到修改稿)

通过在真空电弧熔炼炉内对合金铸锭进行反复熔炼处理, 获得到了凝固组织不同的  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{12.5}Ni_{10}Ag_5$  合金铸锭. 在相同的制备条件下, 由凝固组织不同的合金铸锭通过吸铸法制备得到了薄片非晶合金. 利用差示扫描量热法(DSC)对非晶合金的晶化动力学进行了分析. x 射线衍射谱表明, 在  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{12.5}Ni_{10}Ag_5$  非晶合金晶化过程中, 二十面体准晶相(I相)作为初生相析出. Kissinger 分析结果表明, 合金铸锭的凝固组织细化, 相对应的非晶合金发生晶化时, I相形成与分解的有效激活能都增大, 说明非晶合金及析出的 I相的热稳定性都提高. 从结构的遗传性角度就合金铸锭凝固组织对相应非晶合金晶化过程中二十面体准晶相的形成动力学的影响进行了讨论.

关键词: 二十面体准晶相, 晶化动力学, 凝固组织

PACC: 0520D, 0570F, 6140D

## 1. 引言

自 1984 年发现二十面体准晶相(I相)以来<sup>[1]</sup>, 人们一直试图揭示 I相的形成机制. 20 世纪 90 年代, 人们在研究非晶合金晶化行为的过程中发现, 某些成分的非晶合金, 如  $Zr-Al-Ni-M$  ( $M = Pd, Au$  或  $Pt$ )<sup>[2]</sup>,  $Zr-Al-Ni-Cu-M$  ( $M = Ag, Pd, Au$  或  $Pt$ )<sup>[3-5]</sup> 和  $Cu_{55}Zr_{30}Ti_{10}Pd_5$ <sup>[6]</sup>, 在一定的条件下发生晶化时, I相能够以初生相稳定析出. 在非晶基体上析出的 I相能够在相当长的时间和温度范围内稳定存在, 这样就为研究 I相的形成机制提供了实验条件.

I相形成动力学的研究对于开发和发展新型特殊功能的准晶相亚稳材料具有重要的理论意义. 大量的实验结果表明, I相的形成动力学与非晶合金成分密切相关<sup>[7-9]</sup>. 实际上, 合金成分的不同导致了非晶合金微观结构的变化, 这正是 I相形成动力学发生改变的根源. 由此可以想到, 对于相同成分的非晶合金, 如果通过一定的工艺手段改变其微观结构, 是否会对 I相的形成动力学产生影响, 这正是本文试图揭示的核心问题. 差示扫描量热法(DSC)是研

究非晶合金晶化动力学的强有力的手段<sup>[10]</sup>, 因此本文利用 DSC 和透射电镜(TEM)研究了合金铸锭凝固组织对非晶合金晶化过程中 I相形成动力学的影响.

## 2. 实验方法

名义成分为  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{12.5}Ni_{10}Ag_5$  的合金铸锭在真空电弧熔炼炉内将纯度不低于 99.9%(质量百分比)的 Zr, Al, Ni, Cu 和 Ag 纯金属按一定配比置于水冷铜坩埚内反复熔炼一定次数制备而成, 熔炼气氛为经过熔钛耗氧的高纯氩. 在 1300 K 反复熔炼 4 次(为了防止成分偏析)获得了 2 个原始母合金铸锭, 用 Z0 来表示. 随后, 将 1 个原始母合金铸锭 Z0 在 1580 K 再行反复熔炼 12 次, 获得的铸锭记为 Z12. 合金铸锭制备过程中, 每一次熔炼的时间为 60 s. 熔炼温度用双铂铑(B型)热电偶直接测定. 铸锭的凝固组织通过光学显微镜观测. 通过铜模吸铸法制备出截面为 1 mm × 10 mm, 长度为 50 mm 的薄片试样. 利用合金铸锭 Z0 和 Z12 制备的薄片试样分别用 G0 和 G12 来表示. 吸铸制备的试样的非晶态和非晶合

\* 国家自然科学基金(批准号 50071032), 山西省自然科学基金(批准号 20051032)和山西省青年学术带头人基金和太原科技大学博士基金资助项目.

金的晶化相通过 x 射线衍射谱来表征.非晶合金在连续加热条件下的晶化动力学通过差示扫描量热法(DSC)来分析.扫描速度为 10, 20, 30 和 40 K/min.非晶合金晶化析出的 I 相形貌通过透射电镜(TEM)来观测.

### 3. 实验结果

原始母合金铸锭 Z0 和 1580 K 反复重熔处理后

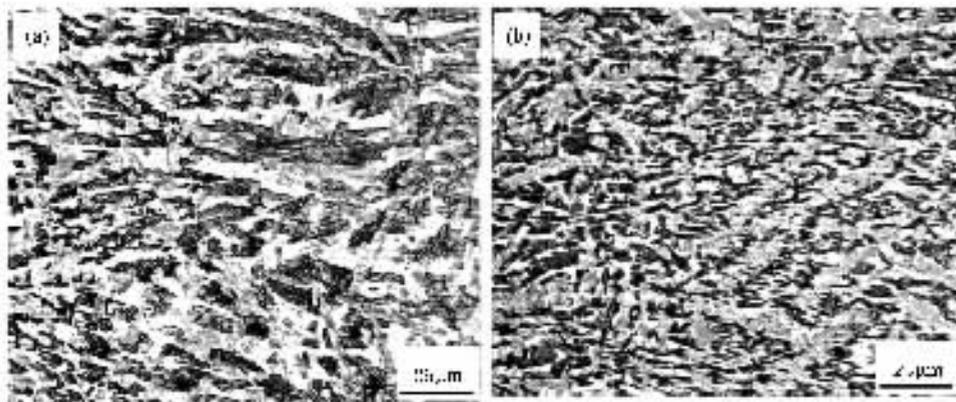


图 1 合金铸锭 Z0(a) 和 Z12(b) 的凝固组织

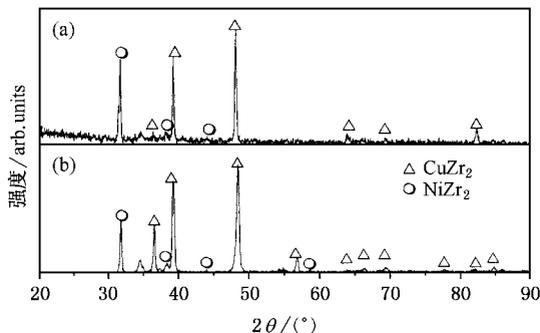


图 2 合金铸锭 Z0(a) 和 Z12(b) 的 XRD 图

XRD 结果表明,通过吸铸法制备的试样 G0 和 G12 均为单一的非晶相.图 3 为非晶合金 G0 和 G12 在 10, 20, 30 和 40 K/min 扫描速度下的 DSC 曲线,具体的数据如表 1 和 2 所示.所有的 DSC 曲线都由一个表征玻璃化转变的吸热峰和随后表征晶化反应的三个放热峰组成,与 Chen<sup>[11]</sup>的结果一样.只有在 10 K/min 的 DSC 曲线上可以看到三个放热峰,当扫描速度增加时,后两个放热峰完全重合,不能彼此分开. $T_{x1}$  温度以下(如 673 K)退火析出相的 XRD 谱

得到的铸锭 Z12 的凝固组织如图 1 所示,可以看出,合金铸锭 Z12 的凝固组织明显比 Z0 细小,表明对合金铸锭的反复重熔处理可以细化铸锭凝固组织.图 2 为铸锭的 x 射线衍射(XRD)谱,铸锭 Z0 和 Z12 的凝固组织都由类  $\text{CuZr}_2$  和  $\text{NiZr}_2$  相组成,这样就可以排除凝固组织中的相组成变化对非晶合金微观结构及其晶化动力学的影响.能谱(EDS)分析结果表明,凝固组织中的灰色相为类  $\text{CuZr}_2$  相,白色相为类  $\text{NiZr}_2$  相.

(以非晶合金 G0 为例,图 4)表明第一个放热峰对应的是 I 相作为初生相析出.当温度继续升高达到  $T_{x2}$  后,残余的非晶基体将转变为类  $\text{CuZr}_2$  和  $\text{NiZr}_2$  相,第三个放热峰对应的是 I 相分解为类  $\text{CuZr}_2$  和  $\text{NiZr}_2$  相的反应<sup>[11]</sup>.由于第二个和第三个放热峰的重叠,因此可以把  $T_{x2}$  近似看作 I 相开始分解的温度.

I 相的形成有效激活能  $E_{x1}$  和 I 相的分解有效激活能  $E_{x2}$  可以通过 Kissinger 公式求得<sup>[12]</sup>:

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

式中  $T$  为  $T_{x1}$  或  $T_{x2}$ ,  $\beta$  为扫描速度,  $R$  为摩尔气体常数,  $C$  为常数.由表 1 和 2 中的数据可以得到非晶合金 G0 和 G12 晶化过程中 I 相形成与分解的 Kissinger 曲线(图 5),它们基本为直线,由直线的斜率可求 I 相的形成及分解的有效激活能  $E_{x1}$  和  $E_{x2}$ .

由图 5 可知,非晶合金 G12 晶化过程中 I 相形成的有效激活能  $E_{x1}$  (192 kJ/mol) 比非晶合金 G0 (158 kJ/mol) 有所增大,说明合金铸锭组织的细化有利于相对应非晶合金的热稳定性提高.非晶合金 G12 中 I 相分解的有效激活能  $E_{x2}$  要比 G0 大得多

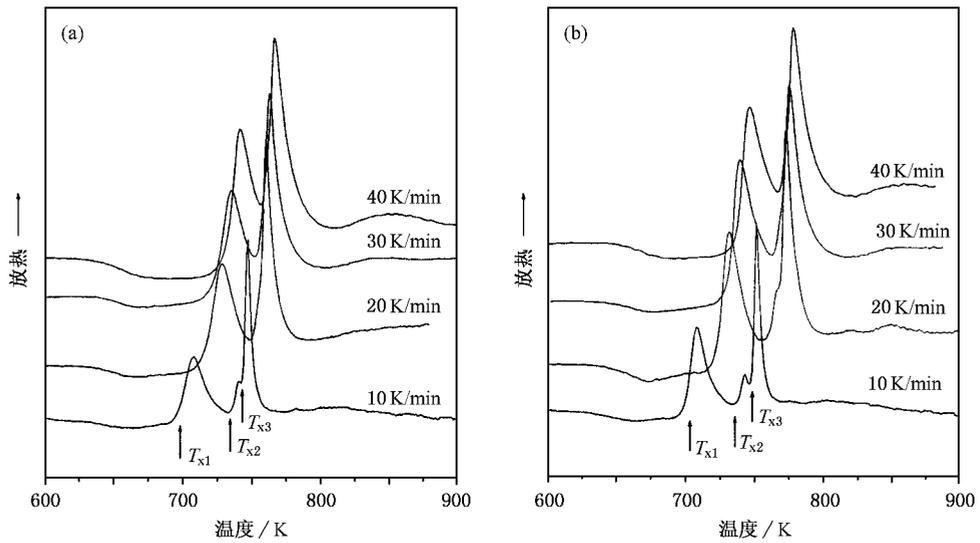


图 3 非晶合金 G0 (a) 和 G12 (b) 在不同的扫描速度下的 DSC 曲线

表 1 非晶合金 G0 在不同扫描速度下的 DSC 数据

扫描速度 $\beta$ (K/min)	10	20	30	40
玻璃化转变温度 $T_g$ /K	632.8	637.2	641.9	645.7
I 相开始析出温度 $T_{x1}$ /K	696.2	711.9	722.5	731.0
I 相开始分解温度 $T_{x2}$ /K	733.0	744.5	753.4	757.2

表 2 非晶合金 G12 在不同扫描速度下的 DSC 数据

扫描速度 $\beta$ (K/min)	10	20	30	40
玻璃化转变温度 $T_g$ /K	634.3	639.3	644.7	647.8
I 相开始析出温度 $T_{x1}$ /K	699.5	711.9	722.7	727.4
I 相开始分解温度 $T_{x2}$ /K	738.8	745.2	754.5	758.2

(从 356 kJ/mol 增大到 456 kJ/mol), 说明非晶合金 G12 晶化过程中析出的 I 相的稳定性明显比 G0 中的高. 为了进一步考察铸锭凝固组织对相应非晶合金晶化过程中 I 相形成动力学的影响, 利用 TEM 观测了在 673 K 退火 60 min 后析出准晶晶粒的形貌 (图 6). 图 6(c) 6(d) 6(e) 分别为退火后 G0 和 G12 非晶基体上析出的球状相的 5 次, 3 次和 2 次对称衍射斑点, 表明球状析出相为 I 相. 由图 6(a) 和 6(b) 可知, 非晶合金 G12 中析出的 I 相准晶晶粒尺寸明显要比非晶合金 G0 中的小, 表明 G12 晶化过程中 I 相的形核与长大要相对困难.

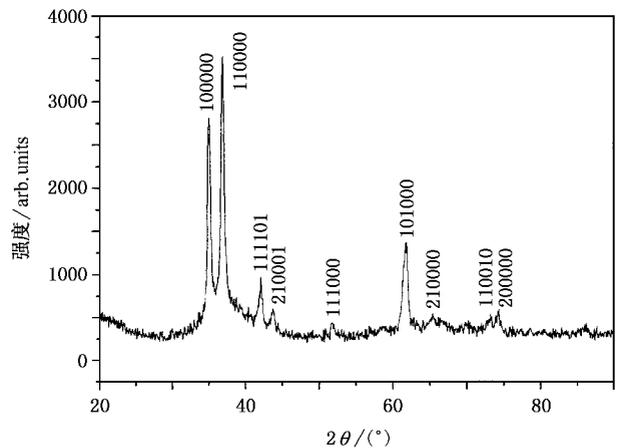


图 4 非晶合金 G0 在 673K 等温退火 60min 后的 XRD 谱

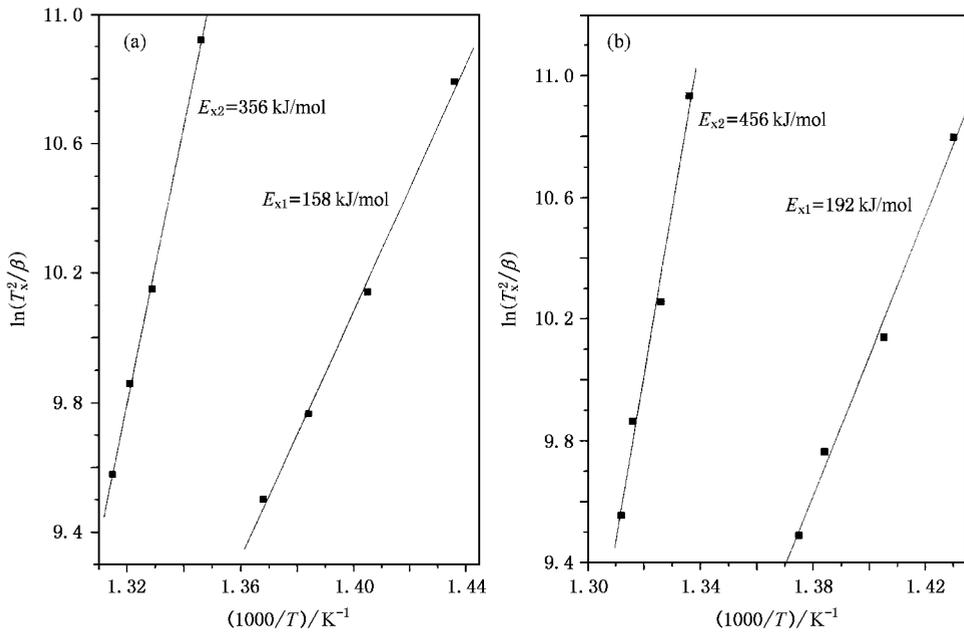


图5 非晶合金GQ(a)和G1X(b)晶化过程I相形成与分解的Kissinger曲线,从直线的斜率可以求得I相形成和分解的激活能 $E_{x1}$ 和 $E_{x2}$ . $T$ 为 $T_{x1}$ 或 $T_{x2}$ , $\beta$ 为扫描速度

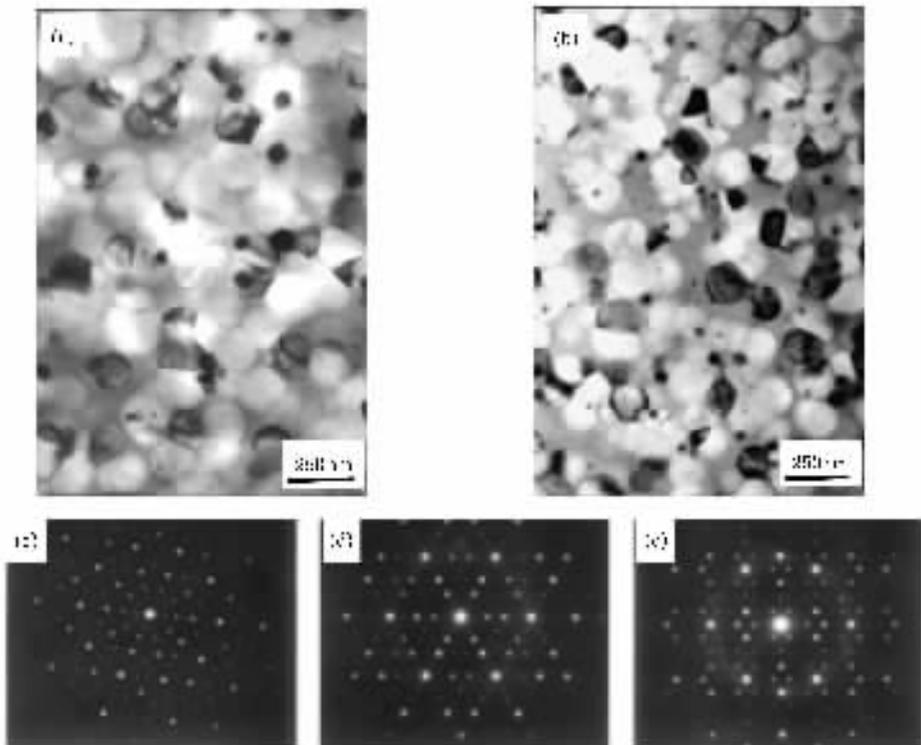


图6 非晶合金GQ(a)和G1X(b)在673K退火60min后析出相的TEM明场像以及球状析出相的5次(c)、3次(d)和2次(e)对称的选区电子衍射(SAED)斑点

## 4. 讨 论

某一固体熔化后,由于结构的遗传性,在熔点以上临界温度  $T_c$  (该温度下,原子能够克服最强的原子键束缚,原子呈完全无序分布)以下,熔体中存在保留着固相结构特征的短程有序区<sup>[13]</sup>,有序区与周围的无序区就形成了熔化界面.由于合金熔体结构相对于温度变化的滞后性,在某一温度保温的过程中,熔化界面逐渐向有序区内部渗入直至达到动平衡,此时对应的就是该温度的平衡结构.设  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{12.5}Ni_{10}Ag_5$  原始母合金铸锭 Z0 的固态结构为  $S_s^0$ , 熔化至 1580 K 时的液态结构为  $S_L^0$ , 在该温度下保温的过程中,有序区的熔化界面不断往里渗入或者在较大的有序区某一处形成新的熔化界面而被“分解”为更小的有序区,更多的合金原子就获得了足够大的能量而进入无序区.这样,在 60 s 的熔化过程中,液态结构  $S_L^0$  的短程有序区的尺寸将减小.在随后的冷却过程中,由于结构的遗传性,继承于液态结构  $S_L^0$  而得到的具有固态结构  $S_s^0$  的铸锭组织要比  $S_s^0$  细小,至此就完成了铸锭的一次熔炼过程.相类似,具有固态结构  $S_s^{m-1}$  的合金铸锭经第  $m$  次重熔后得到的铸锭固态结构  $S_s^m$  具有比  $S_s^{m-1}$  更细小的组织.除了结构的遗传性,反复熔炼处理还能够钝化或消除熔体中的部分非均质形核,抑制了凝固过程中的初生相析出.因此,合金铸锭 Z12 的凝固组织明显比 Z0 细小(图 1).

通过吸铸法制备非晶合金时,在相同的吸铸温度下,凝固组织越细小的合金铸锭对应的液态合金中的短程有序区尺寸也就相应地越小.由于结构的遗传性,这种结构的变化在随后吸铸快冷的过程中必然被“复制”到冷凝后的非晶结构中.从这个角度而言,在相同条件下制备的非晶合金 G12 中的原子分布要比 G0 更为均匀,同时,非晶基体中的有序区

尺寸也更小.非晶合金晶化析出 I 相是一个原子重组的过程,合金原子分布越均匀,非晶合金的微观结构与初生相结构和成分的差距越大,形核与长大就越困难.所以,非晶合金 G12 的热稳定性要比 G0 好,这点可以从二者有效激活能  $E_{a1}$  的相对大小(图 5)得到进一步的证实.从以上讨论可知,正是由于结构的遗传性,合金铸锭的凝固组织越细小,对应的非晶合金的原子分布就越均匀,非晶合金晶化过程中 I 相的形核与长大就变得越困难.结果,在相同的晶化条件下,析出的 I 相准晶晶粒就越小(图 6).

通过界面能的计算发现, I 相与合金熔体在结构上最为接近<sup>[14]</sup>,这是非晶合金 G0 和 G12 的  $E_{a1}$  很小的原因所在.非晶基体上直接形成晶体相的有效激活能与 I 相分解为晶体相的有效激活能基本相同<sup>[11]</sup>,因此,可以把非晶基体上析出的 I 相看作是非晶基体上尺寸更大原子分布更有规律的有序区域.在 I 相分解的过程中,这些有序区内的原子都要进行重组.显而易见,准晶晶粒越小的非晶合金原子分布越均匀,原子重组阻力就越大,结果 I 相分解的有效激活能  $E_{a2}$  就越大(图 5).

## 5. 结 论

(1) 在真空电弧熔炼炉内对合金铸锭进行反复熔炼处理,能够有效地细化  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{12.5}Ni_{10}Ag_5$  合金铸锭的凝固组织.

(2) Kissinger 分析表明,铸锭的凝固组织细化后,相对应的非晶合金在晶化过程中, I 相的形成与分解有效激活能都增大,表明非晶合金的热稳定性提高,晶化过程中析出的 I 相更稳定.

(3) 非晶合金在 673 K 退火 60 min 后析出 I 相准晶晶粒的 TEM 明场像进一步证实了合金铸锭凝固组织细化后,相应非晶合金晶化过程中 I 相的形核与长大变得更为困难.

[1] Inoue A, Saida J, Matsushita M *et al* 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 362

[2] Chen MW, Zhang T, Inoue A *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1697

[3] Inoue A, Zhang T, Chen MW *et al* 1999 *Mater. Trans. JIM* **40** 1382

[4] Inoue A, Zhang T, Matsushita M *et al* 1999 *Mater. Trans. JIM* **40** 1137

[5] Louzguine D V and Inoue A 2003 *Scripta Mater.* **48** 1325

[6] Shechtman D, Blech I, Gratias D *et al* 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1951

[7] Saida J and Inoue A 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **312-314** 502

[8] Murty B S, Ping D H, Hono K *et al* 2000 *Acta Mater.* **48** 3985

[9] Khare V, Janlewing R, Zander D *et al* 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **334-335** 23

[10] Yan Z J, Li J F, Wang H H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1867

[ 11 ] Chen M W , Dutta J , Zhang T *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 42

[ 13 ] Frank F C 1952 *Proc. Roy. Soc. London A* **215** 43

[ 12 ] Kissinger H E 1957 *Anal. Chem.* **29** 1702

[ 14 ] Holland-Moritz D 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **304-306** 108

## Influence of the ingot solidification microstructure on the formation kinetics of icosahedral quasicrystalline phase during the crystallization of the corresponding amorphous alloy \*

Tong Yu-Quan<sup>1)</sup> Shen Bao-Cheng<sup>1)</sup> Gan Yu-Sheng<sup>1)</sup> Yan Zhi-Jie<sup>1 2)</sup>

<sup>1)</sup> *School of Materials Science and Engineering , Taiyuan University of Science and Technology , Taiyuan 030024 , China )*

<sup>2)</sup> *School of Materials Science and Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China )*

( Received 7 January 2005 ; revised manuscript received 21 February 2005 )

### Abstract

Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Ag<sub>5</sub> ingots with different solidification microstructures are obtained by repeated arc melting of origin ingots. Under the same conditions , slices of amorphous alloys can be produced by suction casting in a copper mold. Differential scanning calorimetry ( DSC ) is employed to investigate the crystallization kinetics of the amorphous alloys. X-ray diffraction patterns ( XRD ) show that icosahedral quasicrystalline phase ( I-phase ) precipitates as primary phase during the crystallization of Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Ag<sub>5</sub> amorphous alloys. The results of Kissinger analyses suggest that the amorphous alloys made from the ingot with finer microstructure show better thermal stability , and that the I-phase precipitated becomes more stable against decomposition. Within the frame of structure heredity , the influence of ingot microstructure on the formation kinetics of I-phase during the crystallization of corresponding amorphous alloys is discussed.

**Keywords** : Icosahedral quasicrystalline phase , crystallization kinetics , solidification microstructure

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

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50071032 ) , the Natural Science Foundation of Shanxi Province of China ( Grant No. 20051032 ) and the Youth Science Promotional Foundation of Shanxi Province of China and the Doctoral Foundation of Taiyuan University of Science and Technology , China.