

Al-Ni-RE 非晶合金的晶化行为和热稳定性*

张章 熊贤仲 乙姣姣 李金富†

(上海交通大学材料学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2012年12月24日收到; 2013年3月7日收到修改稿)

本文制备了一系列 Al-Ni-RE ($RE = \text{La, Ce, Y}$) 非晶合金薄带, 利用差示量热扫描仪和 X 射线衍射仪考察了非晶合金的晶化行为和初生相, 并分析了其与合金成分和原子特性间的关系. 结果表明: 在拓扑不稳定参数 λ 以有效原子半径修正为 λ' 后, 每一 Al-Ni-RE 非晶合金体系可由其两个临界值划分为纳米晶、纳米玻璃和玻璃三类; Al-Ni-RE 非晶合金的晶化开始温度和混合焓与 λ' 成良好的线性关系, 即 λ' 能很好的表征 Al 基非晶合金的热稳定性.

关键词: Al 基非晶, 玻璃转变, 初生相, 热稳定性

PACS: 64.70.Pe, 64.70.P-, 81.30.Fb, 68.60.Dv

DOI: 10.7498/aps.62.136401

1 引言

Al 基非晶合金是比强度最高的材料之一, 通过初晶反应得到的 Al 基非晶纳米晶复合材料的比强度与工程陶瓷接近, 具有很大的应用优势^[1-5]. 与此相反, 晶化过程中金属间化合物的析出会导致复合材料的强度降低, 还会使材料由韧变脆^[6], 因此 Al 基非晶合金的晶化行为值得深入研究.

根据初生相的类型和差示扫描量热 (DSC) 曲线上是否出现玻璃转变, Botta 等^[7] 将 Al 基非晶分为纳米晶 (nanocrystalline, NC)、纳米玻璃 (nanoglassy, NG) 和玻璃 (glassy, G) 合金三大类. 其中纳米晶合金的初生相为单独 fcc-Al, DSC 曲线上观察不到明显的玻璃转变; 纳米玻璃合金的初生相为单独 fcc-Al, 同时在 DSC 曲线上能观察到明显的玻璃转变; 玻璃合金的初生相为 fcc-Al 和金属间化合物共存或者单独金属间化合物, DSC 曲线上具有明显的玻璃转变. 为了方便区分这三类合金, Botta 还提出利用拓扑不稳定参数 λ 来对它们进行划分, 即 $\lambda > 0.1$ 时为玻璃合金, $\lambda < 0.1$ 时为纳米晶合金, $\lambda \approx 0.1$ 时为纳米玻璃合金. 然而即使是同一体系

的合金, 也很难有确定的 λ 值将三种类型的合金分类^[8,9].

拓扑不稳定参数 λ 是 Egami 和 Waseda^[10] 在研究 A-B 二元快淬非晶合金中溶质原子 B 的最小浓度 C_{\min}^B 与 A, B 原子之间尺寸差的关系时提出的, 其核心思想是当溶质原子和溶剂原子的体积错配达到一定程度时, 由此引起的应力将导致晶体结构的失稳, 最终形成非晶. 上述条件的表达式如下:

$$\lambda_0 = C_{\min}^B \left| \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} \right| = C_{\min}^B \left| \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right|, \quad (1)$$

其中 ΔV_{AB} 为溶质原子 A 和溶剂原子 B 的体积差, V_A 为溶剂原子的体积, r_A, r_B 为溶剂原子 A 和溶质原子 B 的原子半径. 拓扑不稳定参数 λ 提出者 Egami 和 Waseda 发现在 60 多种二元合金系中 λ_0 值基本为一常数 0.1. 后来, 拓扑不稳定参数的概念又被其他一些研究者扩展到多组元合金体系^[7,9-12]:

$$\lambda = \sum C_i \left| \left(\frac{r_i}{r_A} \right)^3 - 1 \right|, \quad (2)$$

其中 r_A 为溶剂 A 的原子半径, r_i 为溶质 i 的原子半径, C_i 为溶质 i 的原子百分含量. Waseda 等认为能形成三元非晶的合金中溶质原子的最小浓度也需

* 上海市教育委员会科研创新项目 (批准号: 13ZZ016)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB610405) 和国家自然科学基金 (批准号: 50831003) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jffi@sju.edu.cn

满足 $\lambda = 0.1$ ^[11,12]. 以各种原子的名义半径代入上面各式进行计算, 如果说该拓扑原则在二元 Al-RE (RE- 稀土) 非晶合金形成问题上还能勉强让人接受的话^[13], 对于三元 Al 基非晶合金的形成而言, 存在着大量 λ 值在 0.04—0.07 之间的铝基 Al-TM-RE (TM- 过渡族金属) 三元非晶合金, 说明在不考虑原子之间相互作用的情况下, 从原子体积错配引起的结构失稳角度并不能合理解释 Al-TM-RE 非晶合金的形成. 事实上, 合金中 TM 原子的外层 d 态电子和 Al 的 sp 态电子会发生轨道杂化, 形成共价键^[14,15], 导致合金中原子的大小会发生改变, 此时用有效原子半径代替名义原子半径来说明 Al 基非晶合金的形成将显得更为合理. 本文即试图以几种 Al-Ni-RE 合金为例, 尝试建立合金的晶化行为及其热稳定性与修正后的拓扑不稳定参数之间 λ 的关系.

2 实验方法

所有原始母合金铸锭由纯金属 (99.999%Al, 99.99%Ni, 99.9%La, 99.9%Ce, 和 99.5%Y, 质量百分比) 在 WS-4 型非自耗真空电弧炉内混合熔炼而成. 配料时先打磨掉金属表面的氧化膜, 之后用精密天平称出所需合金组元的质量, 放入丙酮中进行超声清洗, 以进一步去除原料表面的污染物. 配好的合金料放置在电弧炉中的水冷铜坩埚内, 预抽高真空至 3.0×10^{-3} Pa, 经高纯氩气 (99.999%) 洗气处理后, 再次反充高纯氩气开始熔炼. 熔炼合金料之前先熔 Ti 耗氧, 合金锭经反复翻转熔炼 6 次以保证成分均匀. 非晶薄带用单辊快速凝固装置制备, 薄带的厚度为 30—35 μm , 宽度为 2—3 mm. 每一成分的条带称取 10 mg 左右在 Perkin-Elmer Pyris Diamond 差示量热扫描仪上以 20 K/min 的加热速度进行晶化行为分析. 为确定非晶试样的晶化初生相, 各非晶薄带上另外切取几片在 DSC 上以 20 K/min 的加热速度连续加热至 DSC 曲线上第一放热峰完全结束, 然后快速冷却至室温. 退火后的试样经 X 射线衍射 (XRD) 分析确定相的组成.

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 和 DSC 结果

甩制的各种成分的 Al-Ni-RE 薄带经 XRD 检测均为非晶结构. 图 1 所示为其中 Al-Ni-La 非晶合金

薄带在 20 K/min 加热速度下的 DSC 曲线及其局部放大图. 如图 1(b) 所示, 除 Al_{86.5}Ni₉La_{4.5} 之外, 其余 Al-Ni-La 非晶薄带的 DSC 曲线上均能观察到明显的玻璃转变. 图 2 所示为 Al-Ni-La 合金非晶薄带退火至第一晶化峰结束后的 XRD 图谱. Al_{86.5}Ni₉La_{4.5} 合金的晶化初生相为 fcc-Al, 同时 DSC 曲线上没有玻璃转变, 因此它是纳米晶合金. Al_{86.5}Ni_{8.5}La₅, Al₈₆Ni_{9.5}La_{4.5}, Al₈₆Ni₉La₅, Al_{85.5}Ni₁₀La_{4.5} 和 Al_{85.5}

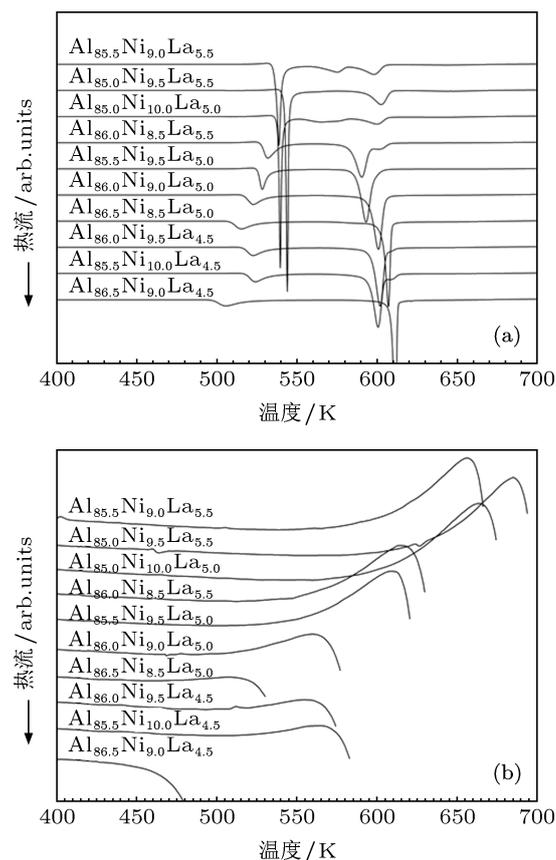


图 1 Al-Ni-La 合金在加热速度为 20 K/min 的 DSC 曲线 (a) 及其局部放大图 (b)

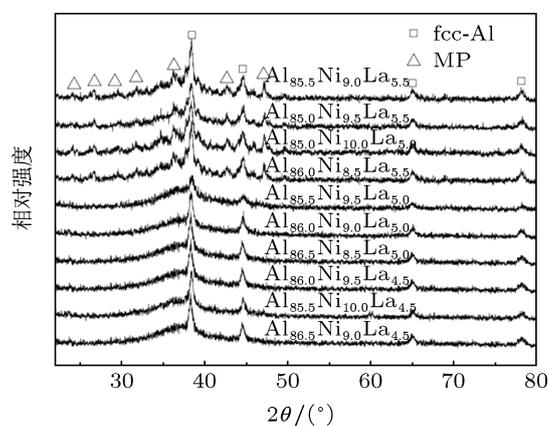


图 2 Al-Ni-La 合金非晶薄带退火至第一晶化峰完全结束后的 XRD 谱

Ni_{9.5}La₅ 合金的初生相也是 fcc-Al, 但 DSC 曲线上有玻璃转变, 因此它们是纳米玻璃合金. Al₈₆Ni_{8.5}La_{5.5}, Al_{85.5}Ni₉La_{5.5}, Al₈₅Ni₁₀La₅ 和 Al₈₅Ni_{9.5}La_{5.5} 的初生相中均有金属间化合物相 MP 析出, 因此它们是玻璃合金. 按照同样的方法可将

制备的 Al-Ni-Ce 和 Al-Ni-Y 合金进行分类, 不同成分 Al-Ni-RE 非晶合金的类型及其晶化开始温度 T_x 列于表 1. 为增加分析结果的可信度, 表 1 中还同时列出了文献中其他一些 Al-Ni-RE 非晶合金的参数.

表 1 Al-Ni-RE (RE = La, Ce, Y) 非晶的类型、晶化开始温度 T_x 及相关表征参数

合金系	合金	类型	T_x/K	$ \Delta H^{mix} /(kJ/(mol \cdot K))$	Δe	$6x + 11y$	λ	λ'
Al-Ni-La	Al _{85.5} Ni ₉ La _{5.5}	G	536.5	14.45	0.1497	114.5	0.0996	0.1273
	Al ₈₅ Ni _{9.5} La _{5.5}	G	542.7	14.78	0.1512	117.5	0.1013	0.1305
	Al ₈₆ Ni _{8.5} La _{5.5}	G	527.3	14.13	0.1482	111.5	0.0979	0.1240
	Al ₈₅ Ni ₁₀ La ₅	G	538.3	14.48	0.1483	115	0.0967	0.1275
	Al ₈₆ Ni ₇ La ₇ ^[16]	G	538.1	14.98	0.1559	119	0.1115	0.1331
	Al _{85.5} Ni ₈ La _{6.5} ^[16]	G	542.9	15.03	0.1550	119.5	0.1087	0.1333
	Al ₈₅ Ni ₉ La ₆ ^[16]	G	545.5	15.07	0.1539	120	0.1058	0.1335
	Al _{84.5} Ni ₁₀ La _{5.5} ^[16]	G	548.6	15.09	.1526	120.5	0.1030	0.1338
	Al ₈₄ Ni ₁₁ La ₅ ^[16]	G	549.0	15.11	0.1512	121	0.1001	0.1340
	Al _{87.5} Ni ₅ La _{7.5} ^[16]	G	527.2	14.23	0.1532	112.5	0.1110	0.1264
	Al ₈₇ Ni ₆ La ₇ ^[16]	G	529.2	14.30	0.1526	113	0.1081	0.1266
	Al _{86.5} Ni ₇ La _{6.5} ^[16]	G	529.5	14.37	0.1519	113.5	0.1053	0.1268
	Al ₈₆ Ni ₈ La ₆ ^[16]	G	531.0	14.42	0.1509	114	0.1024	0.1270
	Al _{84.5} Ni ₁₁ La _{4.5} ^[16]	G	40.5	14.49	0.1466	115.5	0.0939	0.1277
	Al _{85.5} Ni _{9.5} La ₅	NG	525.4	14.16	0.1468	112	0.0950	0.1243
	Al ₈₆ Ni ₉ La ₅	NG	516.8	13.83	0.1453	109	0.0933	0.1210
	Al ₈₆ Ni _{9.5} La _{4.5}	NG	511.4	13.53	0.1422	106.5	0.0888	0.1180
	Al _{86.5} Ni _{8.5} La ₅	NG	508.3	13.50	0.1437	106	0.0916	0.1178
	Al _{85.5} Ni ₁₀ La _{4.5}	NG	517.9	13.86	0.1437	109.5	0.0905	0.1213
	Al-Ni-Y	Al _{86.5} Ni ₉ La _{4.5}	NC	497.6	13.21	0.1407	103.5	0.0871
Al ₈₇ Ni ₈ La ₅ ^[17]		NC	493	13.17	0.1421	103	0.0899	0.1145
Al ₈₇ Ni ₉ La ₄ ^[17]		NC	478	12.57	0.1359	98	0.0808	0.1085
Al ₈₈ Ni ₈ La ₄ ^[17]		NC	456	11.89	0.1326	92	0.0774	0.1020
Al ₈₉ Ni ₅ La ₆ ^[16]		NC	494.1	12.38	0.1409	96	0.0922	0.1076
Al _{85.5} Ni _{9.5} Y ₅		NC	495.4	14.24	0.1268	112	0.0819	0.1111
Al ₈₆ Ni ₉ Y ₅		NC	485.1	13.91	0.1251	109	0.0802	0.1079
Al ₈₆ Ni _{9.5} Y _{4.5}		NC	476.7	13.60	0.1236	106.5	0.0769	0.1062
Al ₈₆ Ni _{8.5} Y _{5.5}		NC	471.7	14.20	0.1265	111.5	0.0834	0.1096
Al ₈₆ Ni ₈ Y ₆		NC	481.9	14.49	0.1278	114	0.0867	0.1113
Al _{86.5} Ni _{8.5} Y ₅		NC	463.2	13.57	0.1234	106	0.0785	0.1046
Al _{86.5} Ni ₉ Y _{4.5}		NC	459.1	13.27	0.1219	103.5	0.0752	0.1029
Al ₈₇ Ni ₈ Y ₅		NC	444.9	13.23	0.1216	103	0.0768	0.1014
Al _{85.5} Ni ₉ Y _{5.5}		NC	481.5	14.53	0.1282	114.5	0.0851	0.1128
Al ₈₆ Ni ₁₀ Y ₄		NC	444.5	13.29	0.1220	104	0.0737	0.1045
Al ₈₇ Ni ₉ Y ₄		NC	420.5	12.63	0.1185	98	0.0703	0.0980
Al _{89.5} Ni _{3.5} Y ₇ ^[18]		NC	423	12.58	0.1163	98	0.0812	0.0920
Al ₈₅ Ni ₁₁ Y ₄ ^[18]		NC	520	13.94	0.1252	110	0.0771	0.1110

表 1 续

	$\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Y}_8$ [18]	NC	465	14.20	0.1241	112	0.0928	0.1051
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Y}_5$	NG	502.3	14.56	0.1284	115	0.0836	0.1144
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Y}_6$	NG	506.7	15.15	0.1312	120	0.0901	0.1178
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Y}_9$ [18]	NG	557	16.79	0.1371	135	0.1095	0.1280
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_{10}$ [18]	NG	560	17.28	0.1383	140	0.1160	0.1314
	$\text{Al}_{86.5}\text{Ni}_{4.5}\text{Y}_9$ [18]	NG	526	15.76	0.1314	126	0.1044	0.1183
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_7\text{Y}_8$ [19]	NG	540.6	16.27	0.1355	130	0.1030	0.1246
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Y}_7$ [19]	NG	520	15.72	0.1336	125	0.0966	0.1212
	$\text{Al}_{84}\text{Ni}_{7.5}\text{Y}_{8.5}$ [18]	G	557.4	17.19	0.1399	138.5	0.1097	0.1328
	$\text{Al}_{83.5}\text{Ni}_{5.5}\text{Y}_{11}$ [18]	G	576	18.75	0.1449	154	0.1276	0.1445
	$\text{Al}_{83}\text{Ni}_{9.1}\text{Y}_{7.9}$ [18]	G	560.6	17.51	0.1421	141.5	0.1092	0.1372
	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Ce}_5$	NC	496.2	13.19	0.1386	103	0.0808	0.1054
	$\text{Al}_{86.5}\text{Ni}_9\text{Ce}_{4.5}$	NC	498.9	13.22	0.1374	103.5	0.0789	0.1066
	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_4$	NC	497.4	13.25	0.1360	104	0.0769	0.1077
	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_9\text{Ce}_4$	NC	468.2	12.58	0.1329	98	0.0735	0.1012
	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_{8.67}\text{Ce}_{4.33}$ [20]	NC	486	12.77	0.1348	99.65	0.0759	0.1026
	$\text{Al}_{86.5}\text{Ni}_{8.5}\text{Ce}_5$	NC	507.3	13.52	0.1402	106	0.0825	0.1087
Al-Ni-Ce	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_9\text{Ce}_5$	NG	517.8	13.85	0.1418	109	0.0842	0.1119
	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_{9.5}\text{Ce}_{4.5}$	NG	516.7	13.55	0.1390	106.5	0.0806	0.1098
	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Ce}_6$ [20]	NG	517	13.76	0.1437	108	0.0881	0.1096
	$\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$ [20]	G	560	15.73	0.1530	126	0.0983	0.1291
	$\text{Al}_{83}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_6$ [20]	G	592	16.34	0.1559	132	0.1017	0.1356
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_{7.5}\text{Ce}_{7.5}$ [20]	G	558	15.93	0.1567	127.5	0.1058	0.1289
	$\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10.67}\text{Ce}_{5.33}$ [20]	G	553	15.33	0.1496	122.65	0.0934	0.1263
	$\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Ce}_5$	G	537.5	14.19	0.1433	112	0.0859	0.1152
	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8.5}\text{Ce}_{5.5}$	G	527.4	14.15	0.1444	111.5	0.0879	0.1140
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_5$	G	540.6	14.5	0.1448	115	0.0876	0.1184
	$\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_9\text{Ce}_{5.5}$	G	541.9	14.47	0.1460	114.5	0.0896	0.1173
	$\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$	G	535.1	14.43	0.1469	114	0.0915	0.1161
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Ce}_6$	G	552.8	15.09	0.1500	120	0.0949	0.1226
	$\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Ce}_7$	G	557.8	15.66	0.1546	125	0.1022	0.1268
	$\text{Al}_{83}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_7$ [20]	G	594	16.92	0.1606	137	0.1090	0.1398

3.2 有效原子半径

合金中原子的有效半径取决于与它周围原子的相互作用. 通过同步辐射反常 X 射线散射 (anomalous X-ray scattering, AXS) 研究发现, 二元 Al-Y 和三元 Al-Ni-Y 铝基非晶中 Al-Al 键长在 0.286—0.288 nm 之间, 基本是铝原子名义半径

0.1432 nm 的 2 倍 [13,21]. 通过第一性原理模拟得到的 $\text{Al}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x = 80-90$) 二元非晶合金中 Al-Al 键长在 0.282—0.288 nm 之间 [22]. 另外, 作为 Al-Ni-RE 非晶合金加热晶化过程中的一种主要晶化产物, 六方晶系金属间化合物 Al_3Ni 中 Al-Al 键长为 0.2842 nm [23]. 这些结果表明 Al 原子的大小在 Al-Ni-RE 非晶合金中并没有因为 Ni 和 RE 的存在而

发生明显的变化,其有效原子半径可以认为是其名义原子半径 0.1432 nm. 由于 RE-Al 和 Ni-Al 的键长可以通过 X 射线吸收精细结构 (X-ray absorption fine structure, XAFS) 和扩展的 X 射线吸收精细结构 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 很容易得到,因此从 RE-Al, Ni-Al 的键长中减去 Al 原子的有效原子半径就可以得到 RE 原子和 Ni 原子的有效原子半径. 表 2 列出了文献中报道的 RE-Al 和 Ni-Al 原子的键长,及按照上述方法确定的 RE 原子和 Ni 原子的有效原子半径. 从表 2 中可以看出 Al 基非晶合金中 RE-Al 的键长几乎是其名义原子半径之和,这表明 RE 的有效原子半径约为其名义原子半径. Ni-Al 原子的键长比二者名义原子半径之和缩短大约 6%—10%,据此可确定出 Al-Ni-RE 非晶合金中 Ni 原子的有效原子半径大约为 0.101 nm. 值得注意的是, Ni 原子的共价双键或者共价三键的半径本身就是 0.101 nm^[24],因此我们将 Al-Ni-RE 非晶合金中 Ni 原子的有效原子半径定为 0.101 nm 是合理的. Ni 原子半径的变化可以从 Ni-Al 共价键的形成得到合理的解释. 共价键是电子云的重叠,且重叠的电子云偏向电负性大的原子. Ni 的电负性为 1.91,而 Al 的电负性为 1.61,因此电子云偏向 Ni 原子,造成 Ni 有效原子半径小于其名义原子半径.

3.3 Al-Ni-RE 三元合金的晶化初生相、热稳定性与成分的关系

除了拓扑不稳定参数 λ ,人们也试图通过其他一些参数来说明晶化初生相与其成分之间的关系. Ma 等^[18]提出可以用体系电负性的偏差 Δe 值来确定 Al 基非晶合金的类型,其定义是:

$$\Delta e = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (e_i - \bar{e})^2}, \quad (3)$$

$$\bar{e} = \sum_{i=1}^n C_i e_i, \quad (4)$$

其中 C_i 为 i 元素的原子百分含量, e_i 为 i 元素的电负性, \bar{e} 为体系的平均电负性. Li 等^[29]提出了一个准等价团簇模型 $(Al_5TM)_x(Al_{10}RE)_y$,即对于 TM 和 RE 原子百分含量分别为 x 和 y 的 $Al_{100-x-y}TM_xRE_y$ 合金,参数 $(6x + 11y)$ 可以预判 Al-TM-RE 非晶合金的晶化类型,当 $(6x + 11y) < 100$ 时,对应的是纳米晶合金; $100 < (6x + 11y) < 110$,对应的是纳米玻

璃合金;当 $110 < (6x + 11y) < 126$ 时,对应的是玻璃合金.

表 2 Al-Ni 合金熔体以及 Al-RE 和 Al-Ni-RE 非晶合金中的 Ni-Al 键长和 RE-Al 键长,及计算得到的 Ni, RE 的有效原子半径. l 和 $r_{\text{eff}}^{\text{RE}}$ 分别代表键长和有效原子半径

合金	$l_{\text{Ni-Al}}/\text{nm}$	$r_{\text{eff}}^{\text{Ni}}/\text{nm}$	$l_{\text{RE-Al}}/\text{nm}$	$r_{\text{eff}}^{\text{RE}}/\text{nm}$
Al ₉₇ Ni ₃ ^[25]	0.2455	0.1023	—	—
Al ₉₀ Ni ₁₀ ^[25]	0.2464	0.1032	—	—
Al ₈₅ Ni ₁₅ ^[25]	0.2469	0.1037	—	—
Al ₈₀ Ni ₂₀ ^[25]	0.2477	0.1045	—	—
Al ₇₅ Ni ₂₅ ^[25]	0.2495	0.1063	—	—
Al ₇₀ Ni ₃₀ ^[25]	0.2545	0.1113	—	—
Al ₉₂ Sm ₈ ^[26]	—	—	0.321	0.178
Al ₉₁ Gd ₉ ^[26]	—	—	0.318	0.175
Al ₉₀ Dy ₁₀ ^[26]	—	—	0.313	0.170
Al ₈₈ Y ₁₀ Ni ₂ ^[27]	0.243	0.100	—	—
Al ₈₅ Y ₁₀ Ni ₅ ^[27]	0.244	0.101	—	—
Al ₈₂ Y ₁₀ Ni ₈ ^[27]	0.244	0.101	—	—
Al ₈₈ Sm ₁₀ Ni ₂ ^[27]	0.244	0.101	0.323	0.180
Al ₈₈ Sm ₈ Ni ₄ ^[27]	0.244	0.101	0.323	0.180
Al ₈₇ Nd ₇ Ni ₆ ^[28]	0.246	0.103	0.326	0.183
Al ₈₉ La ₅ Ni ₆ ^[23]	0.243	0.100	0.329	0.186

各成分 Al-Ni-La, Al-Ni-Y 和 Al-Ni-Ce 合金的拓扑不稳定参数 λ 、电负性差 Δx 、参数 $(6x + 11y)$ 以及用有效原子半径修正后的拓扑不稳定参数 λ' 经计算后列于表 1. 从表 1 中可以看出,与 λ 一样,很难找到一个临界 Δe 来区分 Al-Ni-RE 合金的晶化类型,如 $\Delta e = 0.1437$ 的 Al₈₇Ni₇Ce₆ 是纳米晶合金,而 $\Delta e = 0.1433$ 的 Al_{85.5}Ni_{9.5}Ce₅ 却是玻璃合金. 而准等价团簇模型没有考虑不同 RE 和 TM 元素之间在电负性、原子半径等方面的差异,因此也无法准确的预测 Al-Ni-RE 的晶化类型. 如 Al_{85.5}Ni_{9.5}La₅, Al_{85.5}Ni_{9.5}Y₅ 和 Al_{85.5}Ni_{9.5}Ce₅ 的 $(6x + 11y)$ 均等于 112,但它们分别是纳米玻璃、纳米晶和玻璃合金.

如果我们考察以有效原子半径计算得到的拓扑不稳定参数 λ' ,就很容易找到两个临界的 λ' 值对同一 Al-Ni-RE 系的合金进行分类,如图 3、图 4 所示. 以 Al-Ni-La 为例, $\lambda' < 0.116$ 时为纳米晶合金, $0.116 < \lambda' < 0.124$ 时为纳米玻璃合金, $\lambda' > 0.124$ 时为玻璃合金. 而区分 Al-Ni-Y 非晶合

金类型对应的两个临界 λ' 值分别为 0.113 和 0.132, 区分 Al-Ni-Ce 非晶合金类型对应的两个临界 λ' 值分别为 0.108 和 0.112. 也就是说, 对于不同体系的 Al-Ni-RE 非晶合金, 区分其合金类型的临界 λ' 值并不是固定的, 而是随 RE 原子的半径和电负性的变化而变化.

非晶合金的晶化过程需要进行原子的扩散, 影响非晶合金热稳定性的主要因素来自两个方面: 电负性和原子尺寸. 从电负性的角度来说, Pauling 电负性是从热化学数据得出的, 电负性的大小代表了异类原子结合时的结合能和亲和力, 因此能反映化学键的强弱和混合热的大小. 元素间电负性差的增加会导致其原子间作用力的增强, 这样就使得非晶合金中溶质原子扩散变得更困难, 延缓了结晶的进行, 有利于非晶热稳定性的提高. 而溶剂原子与溶质原子尺寸差大, 意味着团簇堆垛密度越高, 也即原子排列越紧密, 界面能越大, 也使得非晶合金在受热时原子扩散较困难, 结晶不易发生, 晶化温度提高, 热稳定变好, 因此非晶晶化开始温度 T_x 与其组元密切相关.

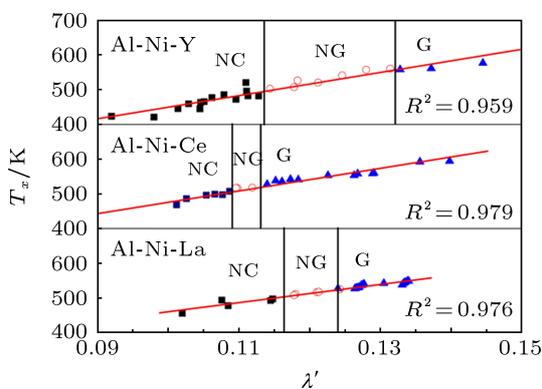


图3 Al-Ni-RE 非晶合金的晶化开始温度 T_x 和 λ' 的关系

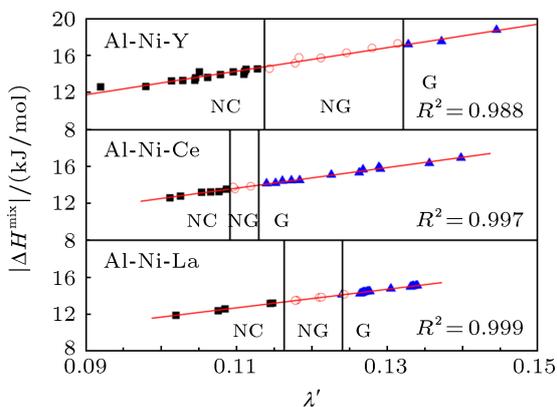


图4 Al-Ni-RE 非晶合金的化学混合焓 ΔH^{mix} 和 λ' 的关系

合金组元之间的化学混合焓 ΔH^{mix} 直接反映了异类原子之间相互作用的强弱以及混乱程度 (影响成键数目), 对于多组元合金的化学混合焓 ΔH^{mix} 可以表示为

$$\Delta H^{\text{mix}} = 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}}C_iC_j, \quad (5)$$

其中 C_i, C_j 分别为 i 和 j 元素的原子百分含量, $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 为 ij 二元合金的混合焓 [30,31]. 以往许多工作业已表明 T_x 与 ΔH^{mix} 存在较好的线性关系 [32-34]. 图 3、图 4 示出了 T_x 和 ΔH^{mix} 与 λ' 的关系, 对于给定 RE 的 Al-Ni-RE 合金, T_x 和 ΔH^{mix} 对 λ' 均呈现强烈的线性关系, 其直线拟合的相关系数 R^2 均在 0.95 以上. 由此也可以推出 Al-Ni-RE 非晶合金的 T_x 与其化学混合焓 ΔH^{mix} 成线性关系. 为了说明计算拓扑不稳定参数时原子半径选用的影响, 以 Al-Ni-La 非晶合金为例, 图 5 示出了 T_x 和 ΔH^{mix} 对 λ 的关系, 可见 λ 对 T_x 和 ΔH^{mix} 线性拟合的相关系数只有 0.7 左右, 远低于 T_x 和 ΔH^{mix} 对 λ' 线性拟合时的相关系数 (分别为 0.976 和 0.997), 表明 λ' 参数能非常好的体现出 Al-Ni-RE 非晶合金的热稳定性. 这也从另外一个方面说明了本文提出的有效原子半径的合理性. 原子的有效半径不仅真实反映了与原子大小相关的堆垛紧密程度, 而且也体现出了不同原子之间的成键数目的多少.

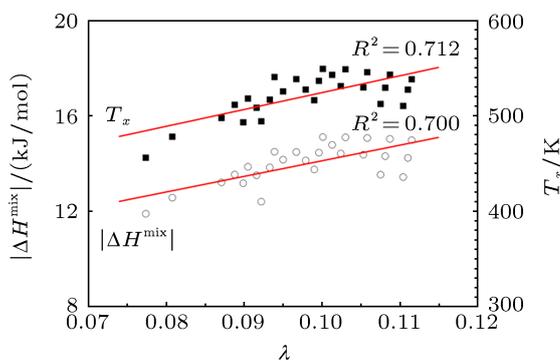


图5 Al-Ni-La 合金的晶化开始温度 T_x 、化学混合焓 ΔH^{mix} 和 λ 的关系

4 结论

1. Al-Ni-RE 非晶合金中, Al 和 RE 的有效原子半径约等于其名义原子半径, 而 Ni 的有效原子半径明显小于其名义原子半径, 为 0.101 nm.
2. 同一 Al-Ni-RE 系非晶合金可由两个修正后的拓扑不稳定参数 λ' 的两个临界值将其分为纳米晶、纳米玻璃、玻璃合金三类. 对于不同体系的

Al-Ni-RE 非晶合金, 区分其合金类型的临界 λ' 值随 RE 原子的变化而变化.

3. 同一 Al-Ni-RE 系非晶合金的晶化开始温度

T_x 和化学混合焓 ΔH^{mix} 与 λ' 均成良好的线性关系, 即 λ' 能较好地表征 Al-Ni-RE 非晶合金的热稳定.

- [1] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
- [2] Kim Y H, Inoue A, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 747
- [3] Kim Y H, Inoue A, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 331
- [4] Kim Y H, Inoue A, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 599
- [5] Zhuo L C, Pang S J, Wang H, Zhang H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 066402
- [6] Zhong Z C, Jiang X Y, Greer A L 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** 531
- [7] Sa Lisboa R D, Bolfarini C, Botta W J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 211904
- [8] Zhang Z, Zhou W, Xiong X Z, Li J F 2012 *Intermetallics* **24** 1
- [9] Huang Z H, Li J F, Rao Q L, Zhou Y H 2007 *Intermetallics* **15** 1139
- [10] Egami T, Waseda Y 1984 *J Non-Cryst Solids* **64** 113
- [11] Ueno S, Waseda Y 1987 *J. Mater. Eng.* **9** 199
- [12] Waseda Y, Chen H S, Jacob K T, Shibata H 2008 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** 023003
- [13] Inoue A 1998 *Prog. Mater. Sci.* **43** 365
- [14] Liu S C, Davenport J D, Plummer E W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 1582
- [15] Hsieh H Y, Toby B H, Egami T 1990 *J. Mater. Res.* **5** 2807
- [16] Huang Z H 2008 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiaotong University) (in Chinese) [黄振华 2008 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [17] Sanders W S, Warner J S, Miracle D B 2006 *Intermetallics* **14** 348
- [18] Ma C S, Zhang J, Chang X C 2008 *Philo. Mag. Lett.* **88** 917
- [19] Saini S, Zaluska A, Altounian Z 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **250-252** 714
- [20] Yang H, Wang J Q, Li Y 2007 *Philo. Mag.* **87** 4211
- [21] Matsubara E, Waseda Y, Inoue A 1989 *Z Naturforsch* **44a** 814
- [22] Yu C Y, Hui X D, Chen X H 2010 *Sci. China. Tech. Sci.* **53** 3175
- [23] Karel S, Pál J, Hermann F 2006 *J. Phys.: Condens. Matter.* **18** 7579
- [24] Pyykkö P, Atsumi M 2009 *Chem. Eur. J.* **15** 122770
- [25] Egry I., Hennet L, Kehr M 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 064508
- [26] Bacewicz R, Antonowicz J 2006 *Scripta Mater.* **54** 1187
- [27] Zalewski W, Antonowicz J, Bacewicz R 2009 *J. Alloys Compd.* **468** 40
- [28] Ahn K, Louca D, Poon S J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 224103
- [29] Li X L, Bian X F, Hu L N 2010 *Phys. Lett. A* **374** 3784
- [30] Boer F R, Perrifor 1988 *Cohension in metals* (Netherlands, Elsevier Science Publishers)
- [31] Takeuchi A, Inoue A 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **304-306** 446
- [32] Buschow K H J, Beekman N M 1980 *Solid State Commun.* **35** 233
- [33] Xia M X, Zhang S G, Li J G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 261913
- [34] Li X L, Bian X F, Hu L N 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 103540

Crystallization behavior and thermal stability of Al-Ni-RE metallic glasses*

Zhang Zhang Xiong Xian-Zhong Yi Jiao-Jiao Li Jin-Fu[†]

(School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 24 December 2012; revised manuscript received 7 March 2013)

Abstract

A series of Al-Ni-RE ($RE = \text{La, Ce, Y}$) amorphous ribbons were prepared. The crystallization behavior and primary phases were investigated using X-ray diffraction and differential scanning calorimeter, and their relationships with the alloy composition and atomic features were analyzed. Results show that if the topological instability parameter λ was modified using effective atomic radii, the metallic glasses in an Al-Ni-RE system can be classified into nanocrystalline, nanoglassy and glassy types according to their crystallization behaviors by two critical values of the modified topological instability parameter λ' . Linear relationships of onset temperature of crystallization and mixing enthalpy with λ' are also clearly revealed, indicating that λ' is closely related to the thermal stability of Al-Ni-RE metallic glasses.

Keywords: Al-based metallic glass, glass transition, primary phase, thermal stability

PACS: 64.70.Pe, 64.70.P-, 81.30.Fb, 68.60.Dv

DOI: 10.7498/aps.62.136401

* Project supported by the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. 13ZZ016), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB610405), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50831003).

[†] Corresponding author. E-mail: jfli@sjtu.edu.cn