

# 氧对 Vitreloy 105 金属玻璃热稳定性的增强作用

赵 裙, 贺 林, 江 峰, 孙 军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:**通过构建 *TTT* 图及先析相析出动力学分析, 研究氧对 Vitreloy 105 合金热稳定性及玻璃形成能力(GFA)影响的“全景效应”。结果发现, 由于先析相的变化, 氧对合金热稳定性及 GFA 具有不同的影响: 在连续冷却结晶过程中, 氧致 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 作为先析相时, 氧降低合金的 GFA; 但是, 在获得玻璃态后的重新加热晶化过程中, b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 作为先析相时, 氧具有抑制 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 析出、提高合金热稳定性的作用。合金先析相的结构取决于结晶或晶化的动力学条件。

**关键词:**块体金属玻璃; 热稳定性; 晶化动力学; 先析相; 氧杂质

**中图分类号:** TG 139

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)02-0353-05

自 1980 年以来, 块体金属玻璃 (BMG) 的许多研究工作都是针对锆基系的, 锆基 BMG 一直被认为具有作为新型工程结构材料的潜力<sup>[1]</sup>, 但是, 至今仍存在一些问题制约着其工程应用。虽然通过铜模铸造法已可制备直径达几个厘米的锆基 BMG, 但最大尺寸受合金的临界冷却速度所控制, 其形状也非常简单, 还远不能满足结构材料的工程设计要求<sup>[2]</sup>。最近, 热压烧结粉末固结法又重新引起人们的兴趣<sup>[3]</sup>。与传统非晶合金相比, 锆基 BMG 的高热稳定性使其可在玻璃转变温度( $T_g$ )与 *TTT* 转变曲线鼻温( $T_n$ )之间很宽的温度范围内保持更长时间的亚稳过冷液态, 从而使热压固结工艺更容易进行。若基于合金的 *TTT* 转变曲线对固结工艺参数进行合理控制, 所制备的 BMG 将不再受临界厚度所限制, 其形状也可更为复杂。

人们早就认识到锆基 BMG 的玻璃形成能力 (GFA) 强烈地依赖于合金中氧杂质的含量<sup>[4,5]</sup>, 因此, 合金化需采用昂贵的高纯原材料和高纯保护气氛。而对于热压烧结粉末固结法, 通常只需要制备出尺寸小于 100  $\mu\text{m}$  的玻璃态合金粉末<sup>[6]</sup>, 继续保持合金高的 GFA 就没有必要, 这时采用相对便宜的低纯原材料、降低对保护气氛苛刻的要求将有利于合金的工业化生产。作为先决条件, 氧杂质对合金热稳定性的影响规律需要进一步了解。

BMG 的热稳定性通常采用过冷液相区温度范围  $\Delta T_X$  来表征。但是,  $\Delta T_X$  与加热速率有关, 并非合金的本征特性, 仅由  $\Delta T_X$  不可能全面地了解合金热稳定性的变化规律。Gebert 等<sup>[7]</sup>的研究结果表明,

氧同时降低 Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>7.5</sub> 合金的 GFA 及  $\Delta T_X$ , 但是, 作者的研究发现<sup>[8]</sup>, 氧虽然降低 Vitreloy 105 合金的 GFA, 却显著增加其  $\Delta T_X$ 。由此, 氧对锆基 BMG 热稳定性影响的“全景效应”需要通过构建 *TTT* 图来了解。本研究探讨了氧对 Vitreloy 105 合金 *TTT* 图的影响, 为含氧锆基金属玻璃的热压烧结粉末固结法提供参考。

## 1 实验方法

以 Vitreloy 105 (Zr<sub>52.5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub>) 合金作为基本合金, 采用氧含量分别为 0.09% (质量分数, 下同) 及 0.028% 的海绵锆及高纯锆制备不同氧含量的合金铸锭, 其它原材料纯度均为 99.99%。合金在钛吸附氩气氛中熔炼 4 次, 并在熔炼过程中采用电磁搅拌。利用 LECO RO-416D2 型定氧仪分析铸锭的最终氧含量: 由海绵锆及高纯锆制备铸锭的氧浓度分别为 0.045% 及 0.015%。将铸锭破碎后, 利用熔体纺法 (单辊, 速度 26.2 m/s) 在高纯氩气氛中制备出截面尺寸约 2.5 mm × 0.05 mm 的薄带试样, 高、低氧含量试样分别记为试样 H 和试样 L。在确定 2 种薄带试样的完全非晶态后, 利用 SETARAM Labsys<sup>TM</sup> TG 型差示扫描量热仪 (DSC) 在高纯氩气保护下测定试样的热特性及晶化行为。连续加热模式的加热速率分别为 0.033, 0.083, 0.17, 0.33 及 0.67 K/s; 等温模式的试样以 0.67 K/s 速率加热到设定温度后等温。为了研究合金的晶化先析相, 将非晶带在真空条件下封装入石英管中, 放入预先加热至设定温度的管式炉内进行等温退火处

收到初稿日期: 2008-01-25; 收到修改稿日期: 2008-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50671076)

作者简介: 赵 裙, 女, 1983 年生, 硕士研究生, 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82665165, Email: helin@mail.xjtu.edu.cn

理, 退火后非晶带的组织变化利用 D/MAX 2400 型 X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$ 辐射)进行检测。

### 2 实验结果

图 1 为 2 种试样在加热速率为 0.67 及 0.17 K/s 时的 DSC 曲线。可以看出, 试样 H 的开始晶化温度  $T_{X1}$  明显提高, 合金的过冷液相区温度范围  $\Delta T_X (=T_{X1} - T_g)$  显著增大。虽然氧降低 Vitreloy 105 合金的 GFA<sup>[4]</sup>, 但却提高合金以  $\Delta T_X$  为表征的热稳定性。图 1 中插图为不同含氧量试样的  $T_{X1}$  与加热速率的关系。可见加热速率越低(开始晶化温度越低), 氧提高合金  $T_{X1}$  的作用越明显。

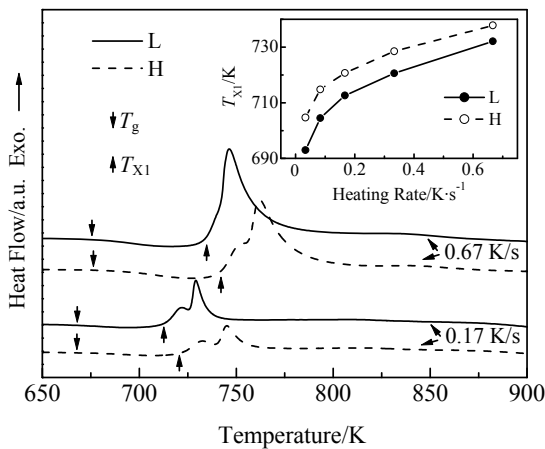


图 1 试样 L 和 H 的 DSC 曲线及  $T_{X1}$  与加热速率的关系(插图)  
Fig.1 DSC curves of samples L and H, and the relationships between  $T_{X1}$  and the heating rates used (inseted)

为了构建  $TTT$  转变图, 测定了 2 种氧含量试样的一系列等温 DSC 曲线。图 2 为 713 K 时的等温 DSC 曲线。由曲线可以确定在该温度下的开始晶化时间  $t_{onset}$ , 可将其近似看作为等温孕育期  $\tau^{[9]}$ , 即  $\tau \sim t_{onset}$ 。由于合金的孕育期在较高温度时太短而在较低温度时又太长, 为减小测量误差, 等温 DSC 曲线的测定在 690~730 K 温度范围中进行。在低于  $TTT$  转变图鼻温  $T_n$  的温度范围内, 等温退火温度  $T$  与孕育期  $\tau$  的关系可以表示为<sup>[9]</sup>:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{1}$$

式中:  $\tau_0$  及  $E$  为开始晶化时间常数及激活能;  $R$  为气体常数。根据(1)式, 将孕育期  $\tau$  与等温温度  $T$  以  $\ln(\tau)-1/T$  作图可拟合出一直线关系, 如图 2 中插图所示。由直线斜率及截距可确定  $\tau_0$  及  $E$ , 结果列于表 1 中。值得注意的是, 氧虽然使合金的时间常数减小, 却显著增加合金的晶化激活能, 这一现象在文献[10]

中也曾报道过。

将  $\tau_0$  及  $E$  值代入(1)式, 可构建合金开始晶化的局部  $TTT$  转变图, 如图 3 所示。由图可以看出存在一临界温度  $T_c$  ( $\approx 755$  K), 在该温度以下的温度范围内, 高氧含量试样具有更长的孕育期、更高的热稳定性, 氧具有增强合金在较低温度范围内热稳定性的作用, 而这正是锆基 BMG 采用热压固结法时可能采用的温度范围<sup>[3]</sup>。

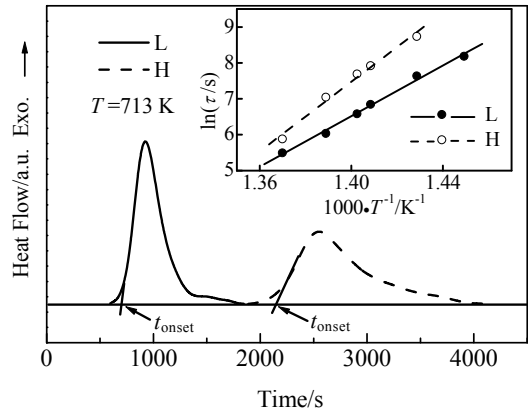


图 2 试样 L 和 H 的等温 DSC 曲线及  $\ln(\tau) \sim 1/T$  关系(插图)  
Fig.2 Isothermal DSC curves of samples L and H at  $T=713$  K, and the relationships between  $\ln(\tau)$  and  $1/T$  (inseted)

表 1 不同氧含量合金的等温晶化动力学参数

Table 1 Isothermal recrystallization kinetic parameters			
Samples	O/%	Time constant, $\tau_0/s$	Exciting energy, $E/kJ \cdot mol^{-1}$
L	0.015	$2.54 \times 10^{-19}$	293.0
H	0.045	$6.68 \times 10^{-27}$	402.3

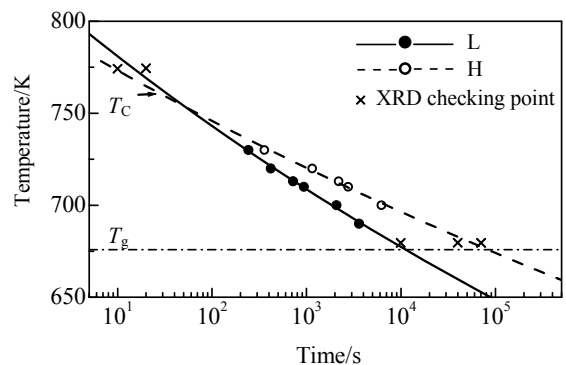


图 3 通过等温 DSC 测量构建的合金开始晶化局部  $TTT$  图  
Fig.3 Partial  $TTT$ -diagrams for the crystallization onset of samples L and H constructed by isothermal DSC measurements

为了研究氧对合金热稳定性的影响机制, 利用 XRD 检测不同氧含量合金在临界温度  $T_C$  上下先析相的结构, 等温退火条件用“×”符号标注于图 3 中, XRD 的检测结果见图 4。由图 4a 可以看出: 经 775 K 等温 10 s, 试样 L 仍然为玻璃态, 而试样 H 已有晶体衍射峰; 经 775 K 等温 20 s 后, 试样 L 才有晶体衍射峰出现。上述结果表明, 在临界温度  $T_C$  以上的温度范围, 氧降低合金的热稳定性。由图 4b 可以看出, 经 680 K 等温 10 ks, 试样 L 就已有晶体衍射峰, 而试样 H 经 680 K 等温 40 ks 后仍为玻璃态, 等温时间延长至 70 ks 后才有晶体衍射峰。可见, 在临界温度  $T_C$  以下的温度范围, 氧明显增加合金的热稳定性。值得注意的是, 在所有等温退火条件下, 不同氧含量合金的析出相都只有 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 晶体, 因此, 可以认为, 在本研究的氧含量范围内, Vitreloy105 合金在其鼻温  $T_n$  以下的先析相均为 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni。

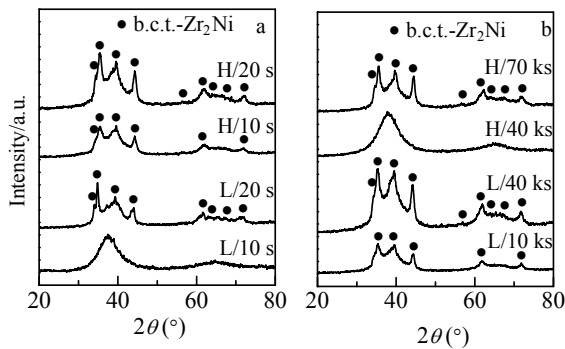


图 4 不同等温退火条件下合金的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns for samples L and H after isothermal annealing for various times at 775 K (a) and 680 K (b)

为了获得氧对合金先析相影响的“全景信息”, 研究试样在连续冷却过程中的先析相。利用铜模铸造法制备厚度由 1.5 mm 连续变化为 12 mm 的楔形试样, 制备方法详见文献[5]。将所制备的试样沿长度方向切开, 将切面打磨、抛光, 并在室温下腐蚀后, 在光学显微镜下可以确定楔形试样上晶体区-玻璃态区之间的过渡区域<sup>[11]</sup>, 再从过渡区切取试样进行 XRD 分析, 2 种试样过渡区的 XRD 图谱见图 5。由图可以看出, 2 个试样的过渡区均由亚稳相 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 及稳定相 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Cu 组成, 只是 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 相的数量在试样 H 中相对多一些。因此可以认为, 在连续冷却过程中, 即在合金的鼻温  $T_n$  以上, 2 个试样的先析相均有 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni。

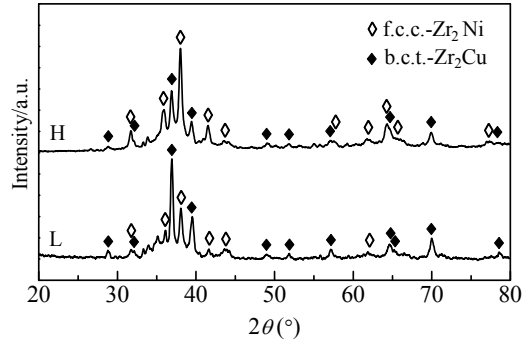


图 5 不同氧含量 Vitreloy 105 合金楔形试样过渡区的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD patterns of samples L and H in the transition regions for the continuously cooled wedge-like specimens

### 3 讨论

人们一直在探索块体 BMG 的 GFA 与其热稳定性之间的联系。Inoue 等<sup>[11]</sup>将不同合金体系的最大玻璃形成厚度  $t_{max}$  与其  $\Delta T_x$  相联系, 发现  $\lg(t_{max})-\Delta T_x$  之间大体存正比关系, 也就是说, 合金的 GFA 越高, 以  $\Delta T_x$  所表征的热稳定性也越高。但是, Waniuk 等<sup>[12]</sup>后来发现, 在同一体系的锆基 BMG 中, 化学成分变化引起合金 GFA 及热稳定性的变化趋势可以完全相反。

Nieh<sup>[13]</sup>等的研究表明, Vitreloy 105 合金的晶化先析相为 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni, 而 He 等<sup>[14]</sup>的研究结果表明, 该合金的先析相为 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni, 但在上述研究中均未给出合金的实际氧含量。Altounian 等<sup>[15]</sup>首先在含氧 Zr-Ni 金属玻璃中发现具有  $E9_3$  结构的亚稳 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 晶体相, 而且证明 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 相的析出与氧的作用密切相关。在 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 的一个晶胞中, 由 6 个 Zr 原子组成的正八面体与 Zr-Ni 二十面体相邻, 这些 Zr 正八面体的中心可作为 O 原子的溶入位置。在具有一定氧含量的锆原材料( $\alpha$ -Zr, A3 结构)中, O 原子也分布于 Zr 正八面体中心, 形成 Zr-O 正八面体。由于 Zr-O 之间的亲和力非常强, 这种 Zr-O 正八面体原子团簇可能一直保持至合金熔化后, 当将合金熔体快速冷却、使其发生玻璃转变, 这些 Zr-O 原子团簇将被固定于玻璃基体中。由于这种 Zr-O 正八面体与 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 晶胞中的 Zr 正八面体结构相同, f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 将以一个 Zr-O 原子团簇为核心成核、生长, 因此, 在这种“氧致”f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 相的第 1 个晶胞中, 各原子的比例为: Zr : Ni : O=64 : 32 : 1, 也就是说, 合金中的氧原子浓度至少要达到 1%(对应的质量浓度约 0.21%), 才能促进 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 的析出, Altounian 等的实验结果已证明该条件的必要性。通常, 在锆基 BMG 中的氧原子浓度要小于 0.21%, 这时

f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 相是否可能析出? Chen 等<sup>[16]</sup>、Murty 等<sup>[10]</sup>利用 3DAP 分析发现, 锆基 BMG 中 O 元素具有偏聚的趋势: 虽然通过快速冷却获得的锆基 BMG 中 O 元素的原始分布是均匀的, 但是, 若将玻璃态合金重新加热到较高温度下并保温一定时间后, 在玻璃态基体中会首先发生 O 元素的扩散、形成富氧区, 在这些富氧区中的氧浓度可比合金原始氧浓度提高 1 个数量级以上<sup>[16]</sup>, 达到 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 析出所需要的氧浓度。显然, 上述富氧区的氧含量与 O 元素的扩散条件即加热温度和加热时间有关。对于本研究的 2 种氧含量 Vitreloy 105 合金, 其原始氧浓度均远小于 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 析出所需要的氧浓度, 在低于合金鼻温  $T_n$  的温度范围内晶化时, 过冷液体的高粘度使得 O 元素通过扩散形成 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 相析出所需氧浓度的富氧区会非常困难, 这时 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 就作为先析相析出。

B.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 相具有 C16 结构, 在 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 相的一个晶胞中, 由 6 个 Zr 原子组成扁八面体, 可以计算出其短对角线长度仅 0.305 nm, 与  $\alpha$ -Zr 中的 Zr-O 正八面体尺寸相差很大(对角线长度 0.457 nm), 因此, 锆基块体金属玻璃中的 Zr-O 正八面体原子团簇应该不会促进 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 相的优先成核。另外, 在 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 中 Zr 扁八面体的间隙比 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 中 Zr 正八面体的间隙要小得多, 氧在前者中的溶解度可能更小, 那么, 与 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 的析出相反, b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 的成核及生长区域应该是在玻璃态基体中的贫氧区<sup>[17]</sup>。由于上述 2 个原因, 在 Vitreloy 105 合金的晶化过程中和 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 作为先析相时, 氧可能是其成核与生长的障碍, 这时, 由氧所稳定的玻璃态基体就可获得更高的热稳定性。试样 H 具有更高的晶化激活能应该就是上述微观机制的反映。

根据以上分析, 若 O 元素通过扩散重新分布形成氧浓度大于 0.21 % 的富氧区动力学条件满足, 亚稳相 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 也会以先析相析出。事实上, 更有利于 O 元素扩散的动力学条件是在合金鼻温  $T_n$  以上即在合金熔体的连续冷却结晶过程中。实验结果已经证明, 2 种氧含量试样在连续冷却过程中的先析相中均有 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni, 这样, 氧杂质降低 Vitreloy 105 合金的 GFA 就不难理解。综合地考虑氧对 Vitreloy 105 合金 GFA 及热稳定性二者的影响, 可以发现, 氧致 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 作为先析相时, 氧杂质降低合金的 GFA, 而在获得玻璃态后的重新加热晶化过程中和合金的先析相由 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 转变为 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 时, 氧杂质反而增强合金的热稳定性。

## 4 结 论

氧对 Vitreloy 105 合金热稳定性及 GFA 的影响与先析相的晶体结构密切相关。在连续冷却过程中, 氧致 f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni 作为先析相, 这时氧降低合金的 GFA; 但是, 在获得玻璃态后的晶化过程中, 在氧的浓度小于 0.21 % 和 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 晶体作为先析相时, 氧具有抑制 b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni 析出和提高合金热稳定性的作用。氧提高合金的晶化激活能是上述微观机制的反映。若通过热压烧结粉末固结法制备锆基 BMG, 适当地允许合金具有一定的氧含量, 不仅可降低合金的制备成本、促进合金的工业化应用, 而且可提高合金在适合制备温度范围内的热稳定性。

## 参考文献 References

- [1] Telford M. *Mater Today*[J], 2004, 7: 36
- [2] Schroers J, Nguyen T, Croopnick G A. *Scripta Mater*[J], 2007, 56: 177
- [3] Xie G, Zhang W, Louzguine-Luzgin D W et al. *Scripta Mater*[J], 2006, 55: 687
- [4] Lin X H, Johnson W L, Rhim W K. *Mater Trans JIM*[J], 1997, 38: 473
- [5] He L, Sun J. *Scripta Mater*[J], 2006, 54: 1081
- [6] Siegrist M E, Siegfried M, Löffler J F. *Mater Sci Eng*[J], 2006, A 418: 236
- [7] Gebert A, Eckert J, Schultz L. *Acta Mater*[J], 1998, 46: 5475
- [8] He Lin(贺林), Sun Jun(孙军). *Acta Metall Sinica(金属学报)*[J], 2006, 42(2): 134
- [9] Nagase T, Umakoshi Y. *Sci Tech Advanced Mater*[J], 2004(5): 57
- [10] Murty B S, Ping D H, Hono K et al. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 3985
- [11] Inoue A, Zhang T. *J Non-Cryst Solids*[J], 1999, (250~252): 552
- [12] Waniuk T, Schroers J, Johnson W L. *Phys Rev*[J], 2003, B 67: 184 203
- [13] Nieh T G, Iwamoto G, Ikuhara Y et al. *Intermetallics*[J], 2004(12): 1183
- [14] He G, Löser W, Eckert J et al. *Mater Sci Eng*[J], 2003, A 352: 179
- [15] Altounian Z, Batalla E, Strom-Olsen J O et al. *J Appl Phys*[J], 1987, 61: 149
- [16] Chen M W, Inoue A, Sakurai T et al. *Appl Phys Lett*[J], 1999, 74: 812
- [17] Liu Z Y, Hriljac J A, Chang I T H et al. *Intermetallics*[J], 2001(9): 1029

## Enhancement of Thermal Stability by Oxygen Impurity for Vitreloy 105 Metallic Glass

Zhao Qun, He Lin, Jiang Feng, Sun Jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** A 'panoramic effect' of oxygen impurity on the thermal stability and GFA of Vitreloy 105 metallic glass was investigated based on the construction of *TTT* diagram and the kinetics analysis of primary phase precipitation. It was found that the oxygen impurity has different influences on the alloy's thermal stability and GFA in the content range of 0.015 %~0.045 % (mass) because the primary phase was changed. The oxygen decreases the alloy's GFA during continuously cooling crystallization for the oxygen-induced f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Ni precipitates as the primary phase. However, the oxygen retards the precipitation of b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni phase and enhances the alloy's thermal stability during the reheating recrystallization of glassy alloy for the b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Ni as the initial precipitation phase. The crystal structure of primary phases depends on the conditions for oxygen diffusion during the crystallization above nose temperature,  $T_n$ , and the recrystallization below  $T_n$ .

**Key words:** bulk metallic glasses; thermal stability; crystallization kinetics; primary phase; oxygen impurity

---

Biography: Zhao Qun, Candidate for Master. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82665165, E-mail: helin@mail.xjtu.edu.cn