

La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 块体非晶合金的晶化行为

董亭义¹, 杨 滨^{1,2}, 张 勇¹

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 利用等温和变温晶化退火的方法对铜模吸铸 La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 块体非晶合金的晶化行为进行了研究。结果表明, La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 块体非晶合金晶化过程分为 3 级, 不同阶段的晶化产物分别为 La、Al₃La 和富 Cu、Ni 的未知相; 非晶合金的弛豫激活能和 3 级晶化激活能的关系为: $E_g < E_{p1} < E_{p2} < E_{p3}$ 。La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 块体非晶合金断裂强度随晶化相的析出急剧下降。

关键词: 铜基非晶合金; 动力学; 晶化

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1722-05

块体非晶不仅具有独特的微观结构和优良的物理与力学性能, 而且成为制备块体纳米材料的有效途径之一, 因而近年来成为材料界和凝聚态物理界的研究热点^[1~4]。在众多的非晶体系中, La 基非晶合金体系因非晶形成能力强、制备过程中对氧含量不太敏感、熔点低、不含贵重金属元素等受到材料工作者越来越多的重视。由于 La 基非晶合金表面非常容易氧化, 因此相关的晶化行为研究鲜有报道^[5~9]。众所周知, 研究非晶的晶化行为可以深入了解非晶的形成能力、热稳定性等, 并利用晶化过程控制微观组织, 获得良好的力学性能。本实验对铜模吸铸 La₆₂Al_{15.7}(Cu_{0.5},Ni_{0.5})_{22.3} 块体非晶合金晶化过程进行了研究, 以期揭示 La₆₂Al_{15.7}(Cu_{0.5},Ni_{0.5})_{22.3} 块体非晶合金的热稳定性和析出相对材料力学性能的影响。

1 实 验

将纯度分别为 99.5%, 99.7%, 99.9%, 99.9% 的 La、Al、Ni、Cu 按名义成分 La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} (原子分数) 配比后在有 Ar 气保护的高真空电弧炉中反复熔炼 4 次以使其成分均匀, 然后吸铸成 $\phi 5 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 的棒材。在铜模吸铸合金棒上线切割出 $\phi 5 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 小柱体, 一部分用石英管真空封装, 然后对封装样品进行晶化退火。利用 PHILIPS APD-10 X 射线衍射仪 (CuK α) 研究样品晶化前后的结构。热分析在 NETZSCH STA409C 示差扫描量热仪 (DSC) 上进行。用 ZEISS SUPRA55 场发射扫描电镜观察

La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 非晶样品晶化后的微观组织 (由于 La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 非晶样品易氧化, 不宜用透射电镜研究其晶化过程)。利用 CMT4305 万能试验机对 La₆₂Al_{15.7}(Cu, Ni)_{22.3} 非晶及退火后的样品进行压缩强度测试。

2 结果和讨论

图 1 为铜模吸铸 $\phi 5 \text{ mm}$ La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 合金棒上端和下端横截面的 XRD 图谱。从中可见, 两者均具有同样的漫散衍射峰, 显示出非晶合金的典型特征。由此可知在 XRD 的检测范围内铜模吸铸 La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 合金棒由单一的非晶相组成。

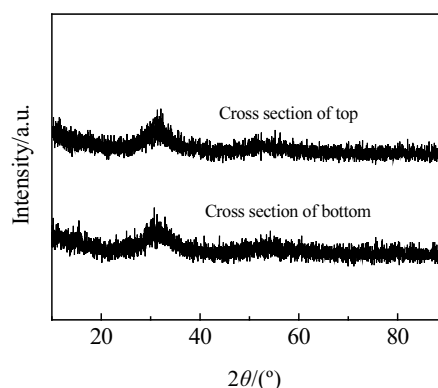


图 1 铜模吸铸 La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} 块体合金 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of suction-cast bulk La₆₂Al_{15.7}(Cu,Ni)_{22.3} alloy

收稿日期: 2008-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (50671013); 北京市自然科学基金 (2042014)

作者简介: 董亭义, 男, 1977 年生, 博士, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, 电话: 010-62333351, E-mail: dty_7702@163.com

图 2 示出铜模吸铸 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 合金棒横截面的背散射电子 SEM 照片。从中可看出除少量的微小空洞外未见其它的衬度变化。这进一步表明, 铜模吸铸 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 合金棒由单一的非晶态组成。

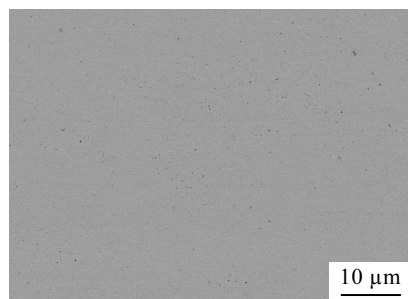


图 2 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶背散射电子 SEM 照片

Fig.2 SEM-BSE image of the bulk $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ alloy

典型的非晶合金都有两个明显的特征温度: 玻璃转变温度 (T_g) 和开始晶化温度 (T_{x1})。图 3 示出的 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金在不同升温速率下的 DSC 曲线。可以看到所有曲线均显示有 2 个微弱吸热峰, 分别对应着玻璃转变和开始晶化温度, 随之是 3 个放热反应峰, 对应着 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶

发生的 3 级晶化反应。最后的吸热峰对应合金的熔化过程。在不同的加热速度下, 合金的玻璃转变温度 (T_g)、晶化开始温度 (T_{x1})、过冷液相区 (ΔT_x)、晶化峰值温度 (T_{p1} 、 T_{p2} 、 T_{p3}) 如表 1 所示。当加热速度为 10 K/min 时, 过冷液相区为 49 K, 约化玻璃转变温度 ($T_{rg} = T_g/T_l$) 为 0.590, 参数 γ ($\gamma = T_{x1}/(T_g + T_l)$) 为 0.415。为确定 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金 3 级晶化反应后

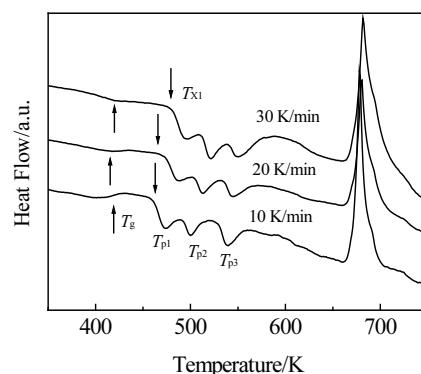


图 3 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of the bulk $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ amorphous alloy at different heating rates

表 1 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金基本热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of bulk $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ amorphous alloy at different heating rates

Heating rate/ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	T_g/K	T_{x1}/K	T_{p1}/K	T_{p2}/K	T_{p3}/K	$\Delta T_x/\text{K}$	T_l/K	γ	T_{rg}	f_{p1}	f_{p2}	f_{p3}
10	412	461	473	500	540	49	698	0.415	0.590	0.13	0.51	0.83
20	425	473	489	513	545	48	706	0.418	0.602	0.15	0.46	0.81
30	431	481	498	522	550	50	714	0.420	0.604	0.14	0.42	0.78

Note: T_{pi} and f_{pi} represent the temperatures of the exothermic peak and crystallized volume fraction; respectively and $i=1, 2, 3$

对应的转变产物, 分别在 463, 503, 553 K 温度等温退火 30 min, 相应的 XRD 图谱和 SEM 背散射电子照片如图 4 和图 5 所示。可以看出, 在 463 K 等温退火 30 min 后, 从非晶基体中析出 La (析出的金属 La 在试样的表面部分氧化成 La_2O_3), 如图 4 和图 5a 所示; 当温度升到 503 K 时, 对应第 2 个放热反应, 析出 Al_3La 。析出相尺寸在 100~200 nm 间, 均匀弥散分布在非晶基体上, 如图 5b 所示。当加热到第 3 个放热反应后的 553 K 时, 从非晶基体中进一步析出富 Ni 和 Cu 的未知相。而且, 各析出相有长大的趋势, 如图 5c 所示。上述结果说明 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金第 1 阶段晶化主要是析出 La, 第 2 阶段有 Al_3La 析出, 第 3 阶段在非晶基体内进一步析出富 Ni 和 Cu 的未知相。

图 3 显示, 随着升温速率的增加,

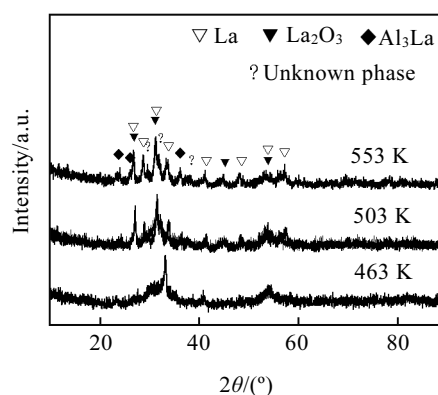


图 4 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金等温晶化后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of bulk $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ amorphous alloys after annealing at different temperatures for 30 min

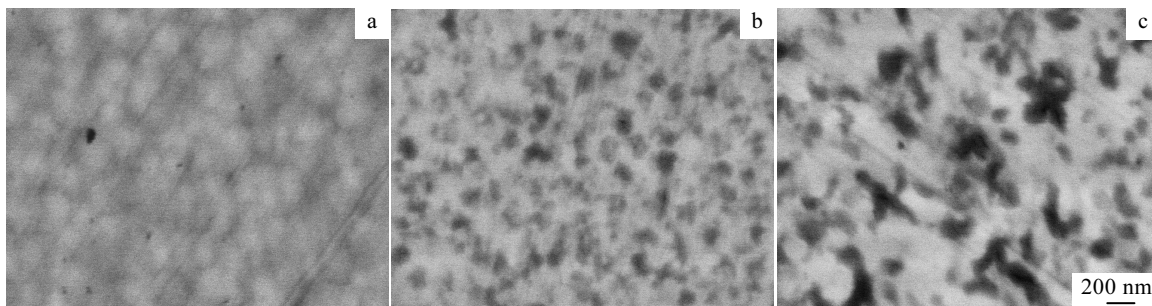


图 5 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金等温晶化后的扫描电镜照片

Fig.5 SEM images of bulk $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ amorphous alloy after annealing at different temperatures:

(a) 463 K, (b) 503 K, and (c) 553 K

$\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金的玻璃转变温度, 晶化开始温度和晶化峰值温度均有向高温区移动的趋势。说明加热速度对该非晶合金的热稳定性有一定的影响。在非晶态合金晶化的过程中, 激活能是一个重要的动力学参数。非晶合金的结构弛豫和晶化是内部原子逐步获得能量、增加活动能力、达到激活状态发生扩散并重新形核和长大的过程。相应地, 激活能代表非晶合金晶化过程中, 形核和长大时原子跃迁所需要跨过的能量势垒。通常以非晶合金晶化过程中原子跃迁的平均势垒来反映晶化过程的难易程度, 此时的激活能为平均激活能, 也称表观激活能^[10,11]。

根据连续加热条件下非晶态合金的晶化温度与升温速度之间的联系, 合金的晶化激活能可利用 Kissinger 方程进行测定^[12,13]。

$$\ln \frac{T^2}{\phi} = \frac{E}{RT} + \text{constant} \quad (1)$$

式中: T 为晶化过程中的特征温度(K), 如 T_g 、 T_{x1} 、 T_{p1} 、 T_{p2} 、 T_{p3} ; ϕ 为升温速率 (K/s); E 为有效激活能 (kJ/mol); R 为摩尔气体常数, 通常取 8.314 J/(mol·K)。

由表 1 的数据, 根据 Kissinger 公式以 $\ln T^2/\phi - 1/T$ 做图, 得到一系列的点, 用最小二乘法将其拟合成直线。由直线的斜率可求得玻璃转变温度对应的激活能 E_g , 初始晶化温度对应的激活能 E_{x1} , 峰值晶化温度对应的激活能 E_{p1} 、 E_{p2} 和 E_{p3} , 如图 6 所示。由直线斜率可得铜模吸铸 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金的结构弛豫激活能为 $E_g=94.05$ kJ/mol, 晶化初始激活能为 $E_{x1}=127.33$ kJ/mol, 3 级晶化的表观晶化激活能分别为 $E_{p1}=95.80$ kJ/mol、 $E_{p2}=124.64$ kJ/mol、 $E_{p3}=329.55$ kJ/mol。

在变温晶化研究过程中, 采用 Kissinger 方法求晶化有效激活能时, 有一个重要前提, 即在不同的升温速率下, 对于选定的特征温度, 试样的晶化体积分数

为一个定值或变化不大的值, 否则就会引入较大的误差。在表 1 中可以看到晶化特征温度点所对应的晶化分数变化不大, 说明采用 Kissinger 方程计算时引入的误差不大。由以上计算可以看出铜模吸铸 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金的弛豫激活能比开始晶化的激活能小得多, 说明低温时 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶较容易发生结构弛豫, 而开始发生晶化时需要克服更大的能量势垒。3 级晶化激活能的关系为 $E_{p1}(95.80 \text{ kJ/mol}) < E_{p2}(124.64 \text{ kJ/mol}) < E_{p3}(329.55 \text{ kJ/mol})$, 表明 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金完成第 2 阶段晶化比完成第 1 阶段晶化所需要克服更大的能量势垒。相应地, 完成第 3 阶段晶化所需克服的能量势垒几乎是前两阶段晶化所需要克服能量势垒的和。以上分析表明, 从 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶基体中直接析出 La 相需要克服的能量势垒较小。这是由于 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金组元中 La 元素原子分数达到 62%, 相对于

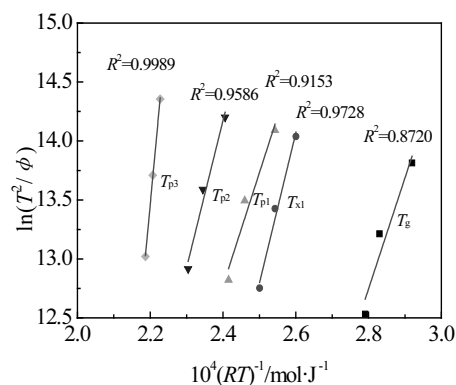


图 6 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶合金玻璃转变和晶化的 Kissinger 曲线

Fig.6 Kissinger plots of the bulk $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ amorphous alloy

其它元素原子占有绝对的优势。当退火温度较低时, 尽管 La、Al、Cu、Ni 原子的扩散相对较困难, 但 La 原子凭借数量优势易形成富集区, 首先在非晶基体中形成晶体 La。晶化的第 2 阶段在 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶基体析出 La 的基础上进一步析出 Al_3La , 这需要克服更大的能量势垒。原因在于 Al 原子相对数量要比 La 原子少得多, 在热扩散的驱动下需要克服较大的能量势垒才能和 La 原子结合形成 Al_3La 相。晶化的第 3 阶段从残余的非晶基体中进一步析出富 Ni 和 Cu 的未知相, 需要克服的能量势垒比前两阶段要大得多。主要原因在于 Ni 和 Cu 原子半径比 Al 原子半径大, 且相对含量少, 需要获得更多能量才能通过扩散逐渐形成富 Ni 和 Cu 的未知相。以上分析表明激活能较过冷液相区大小更能从本质上反映非晶合金的热稳定性。 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金具有较小的 E_g 和 E_{p1} , 说明该合金的热稳定性较差。

为了研究析出产物对 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金力学性能的影响, 对等温晶化退火 30 min 后的 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金试样进行了压缩断裂强度测试, 结果如图 7 所示。从图中可知随 La 相析出, $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金的断裂强度由 587 MPa 迅速下降到 353 MPa。这是由于金属 La 本身的强度只有 100 MPa 左右^[12], 纳米 La 相的析出大大降低了非晶本身的强度, 同时导致周围 Al、Cu 和 Ni 元素的富集。其中 La-Al 之间的混合热最小^[9], 易形成 La-Al 富集区。随温度升高, La-Al 富集区在热扩散的作用下进一步长大形成 Al_3La 相, 这时断裂强度从仅有 La 相析出的 353 MPa 提高到 409 MPa, 这是由

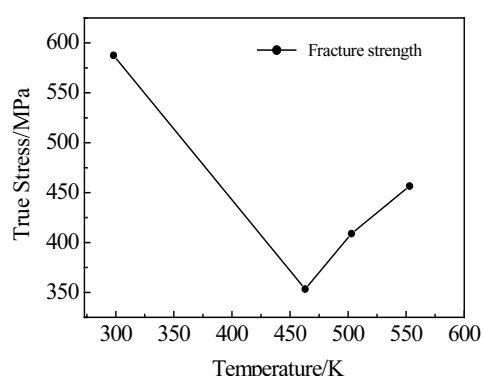


图 7 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金断裂强度随退火温度的变化关系

Fig.7 Strength-annealing temperature curve of the bulk $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ amorphous alloy after annealing at different temperatures for 30 min

于 Al_3La 析出相的形成和长大对剪切带扫过剪切面起了一定的阻碍作用, 使强度得到一定的提高。当 La、 Al_3La 和富 Ni 和 Cu 的未知相共同析出时, 强度进一步提高到 457 MPa, 但是远远低于 $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 非晶本身的强度, 这可能是析出相对阻碍剪切带仍然起作用, 使强度进一步提高。

3 结 论

1) $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金晶化过程为 3 级晶化, 晶化的第 1 阶段析出单质 La, 第 2 阶段析出 Al_3La 相, 第 3 阶段析出富 Cu 和 Ni 的未知相。

2) $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金的弛豫激活能和 3 级晶化激活能的关系为: $E_g < E_{p1} < E_{p2} < E_{p3}$, 热稳定性较差。

3) $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ 块体非晶合金断裂强度随晶化相的析出急剧下降。

参考文献 References

- [1] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng*[J], 2004, R44: 45
- [2] Ma C, Nishiyama N, Inoue A. *Mater Sci Eng*[J], 2005, A407: 201
- [3] Chen Q, Liu L, Chan K C. *J Alloys Compd*[J], 2006, 419: 71
- [4] Shen Jun(沈 军), Gao Yulai(高玉来), Sun Jianfei(孙剑飞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(12): 1257
- [5] Inoue A, Kita K, Zhang T et al. *Mate Trans JIM*[J], 1989, 30(9): 722
- [6] Inoue A, Nakamura T, Sugita T et al. *Mate Trans JIM*[J], 1993, 34 (4): 351
- [7] Zhang Y, Tan H, Li Y. *Mater Sci Eng*[J], 2004, A375~377: 436
- [8] Jiang Q K, Zhang G Q, Chen L Y et al. *J Alloys Compd*[J], 2006, 424: 183
- [9] Jiang Q K, Zhang G Q, Yang L et al. *Acta Mater*[J], 2007, 55: 4409
- [10] Li Yuzeng(李余增). *Thermodynamics Analysis*(热分析)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1987: 84
- [11] Mei Jinna(梅金娜), Li Jinshan(李金山), Kou Hongchao(寇宏超) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1215
- [12] Lee M L, Li Y, Schuh C A. *Acta Mater*[J], 2004, 5(2): 4121
- [13] Xing Dawei(邢大伟), Huang Yongjiang(黄永江), Shen Jun(沈 军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1182

Crystallization Behavior of $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ Bulk Amorphous Alloy

Dong Tingyi¹, Yang Bin^{1,2}, Zhang Yong¹

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The crystallization behaviors of Cu-mold suction-cast $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ bulk amorphous alloy were studied by isothermal and non-isothermal crystallization annealing method. The results show that the crystallization process of the amorphous alloys includes three stages; the products for the different stages are La, Al_3La and Cu-and-Ni rich unknown phases, respectively. The activation energies E_g , E_{p1} , E_{p2} and E_{p3} , corresponding to characteristic temperatures T_g , T_{p1} , T_{p2} and T_{p3} , respectively, were obtained from the Kissinger and Ozawa equations. The relation of activation energies has the sequence of $E_g < E_{p1} < E_{p2} < E_{p3}$. The fracture strength of the $\text{La}_{62}\text{Al}_{15.7}(\text{Cu},\text{Ni})_{22.3}$ bulk amorphous alloy decreases significantly as the crystallization phase is precipitated.

Key words: La-based amorphous alloy; kinetics; crystallization

Biography: Dong Tingyi, Ph. D., State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333351, E-mail: dty_7702@163.com