

Cu-Zr-Ag-Al 非晶合金晶化过程的动力学效应

张香云, 袁子洲, 冯雪磊, 崔立志, 李断弦

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用铜模吸铸法制备了直径 3 mm 的 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 大块非晶合金 (BMGs), 并分别利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和同步示差扫描量热仪 (DSC) 对其晶化过程中显微结构的演变及其晶化动力学进行研究。结果显示, 该 BMGs 在晶化过程中依次从非晶基体中析出 Al_3Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相。采用 Kissinger 和 Ozawa 方法计算的非晶样品第一晶化峰的晶化激活能分别为 315.69 和 312.65 kJ/mol, 该非晶合金具有很强的热稳定性。此外, 该非晶合金晶化过程具有很强的动力学效应, 特征温度对升温速率的依赖性遵循 Lasocka 方程, 但其晶化机理函数却无明显的动力学效应, 与加热速率无关。采用 GM 模型对 30 K/min 加热速率下的 DSC 实验数据进行拟合, 发现其拟合参数由 $\lambda_i=5.2, n=3.4$ 变为 $\lambda_i=2.5, n=4$, 说明该非晶合金的晶化行为遵循形核率随时间增加而不断增加的初晶型晶化规律。

关键词: 晶化动力学; 非等温晶化; 大块非晶; 激活能; 晶化机理

中图分类号: TG139⁺.8; TG249.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0141-04

大块非晶合金的原子排列无序, 在热力学上处于亚稳状态, 在一定温度下, 很容易越过原子跃迁的能量势垒向晶态合金过渡, 进而改变非晶合金原有的物理、化学以及力学性能。因此, 对大块非晶合金的热稳定性、晶化动力学以及晶化行为进行研究是非常必要的。

文献[1]通过在 Cu-Zr 二元合金中添加 Ag、Al 元素, 设计了一系列临界尺寸达到 1 cm 的 Cu-Zr-Ag-Al 四元非晶合金成分, 尤其是 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 、 $\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{46}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 和 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 这 3 种非晶合金的临界尺寸均超过 1.5 cm, 为该四元非晶合金体系作为工程材料得到应用提供了可能性。随后, 文献[2,3]对该四元非晶合金体系中 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ 、 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 等非晶成分的晶化动力学进行研究, 并揭示了其晶化机理, 为其在工程应用中的晶化防止措施提供了充分的数据支持。但到目前为止, 关于 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 非晶合金的晶化行为研究未见报道。

本实验以 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 非晶合金为研究对象, 在与该四元非晶合金体系中其它非晶成分进行的对比中, 对其热稳定性、晶化过程、晶化动力学以及晶化机制等展开系统的研究。

1 实验

将高纯(99.99%)金属配置的 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%)

非晶合金在真空电弧熔炼炉(高纯氩气保护)中反复熔炼 3 次后, 采用铜模吸铸设备吸铸为长 40 mm, 直径为 3 mm 的棒状试样。采用金刚石内圆切片从棒状试样上切取不同长度试样进行各项性能检测。采用 NETZSCH STA 449C 型差示扫描量热仪(DSC)在氩气保护下测试试样的晶化转变热力学参数, 升温速率分别为 10、20、30、40、50 K/min。为探究其晶化过程析出产物, 将试样在过冷液相区内的某一温度(738 K)分别退火 15 及 60 min, 并采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(Cu 靶)对各退火试样的结构进行检测。

2 结果与讨论

2.1 试样结构演变及其晶化过程的动力学效应

图 1 为铸态试样及退火试样的 XRD 图谱。铸态试样仅在 $35^\circ\sim 45^\circ$ 的 2θ 衍射角内存在一个明显的漫散射峰, 而退火试样的 XRD 图谱上依次出现 Al_3Zr 、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 和一些未知相的布拉格衍射峰, 且最后 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 的布拉格衍射峰强度明显超过 Al_3Zr 相。这说明铸态试样为非晶态结构, 随着退火的进行, 试样在晶化过程中依次析出 Al_3Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相, 属于初晶型晶化^[4], 且析出 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相的数量较多, 这可能是由于该试样中 Al 元素含量较少所致。

图 2 为铸态试样在不同加热速率下的非等温 DSC

收稿日期: 2015-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(51061008)

作者简介: 张香云, 女, 1986 年生, 博士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976390, E-mail: zhangxiangyun86@163.com

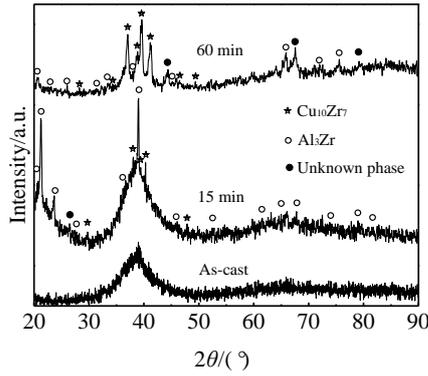


图 1 铸态试样及退火试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ samples before and after heat treatment

曲线。这些曲线均由 2 个放热峰和 1 个熔融吸热峰组成。可以明显看出，随着加热速率的升高，其玻璃转变温度 T_g 、晶化开始温度 T_x 、峰值温度 T_p 以及熔融温度 T_m 均向高温方向移动，说明该非晶合金的玻璃转变和晶化过程是个热激活过程，具有明显的动力学效应。同时，观察图 2 还可以发现，随着升温速率的提高，2 个晶化放热峰的面积不断增大。这是因为以较低的加热速率升温至相同温度需要更长的时间，因此试样有更长的时间发生结构弛豫，故其晶化放热峰面积较小^[5]。

图 3 为非晶合金特征温度与升温速率的关系曲线。其特征温度对升温速率的依赖性遵循 Lasocka 方程式 (1)^[6]：

$$T = T_0 + A \ln \beta \quad (1)$$

式中： T 为特征温度(K)； T_0 为温度常数(K)； A 为系数； β 为升温速率($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)。

2.2 非晶试样晶化机理的动力学效应

由于图 2 中 DSC 曲线的第 2 放热峰很小，这说明大部分晶化过程发生在第 1 放热峰之内，故仅仅对第

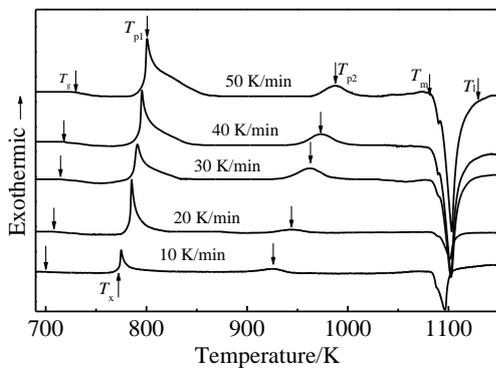


图 2 非晶试样在不同升温速率下的非等温 DSC 曲线

Fig.2 Non-isothermal DSC curves of the BMGs under various heating rates

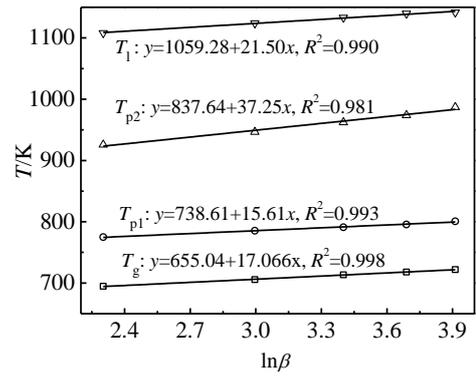


图 3 非晶合金试样的特征温度 T_g , T_x , T_p 对升温速率的依赖性

Fig.3 Losocka's dependence of T_g , T_x , and T_p on heating rates for the BMGs

1 放热峰的晶化激活能和晶化机理进行研究。Kissinger 峰移法 (式 (2))^[7]和 Ozawa 法 (式 (3))^[8]是目前研究非晶合金晶化激活能应用最广泛的 2 种方法。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constant} \quad (2)$$

$$\ln(\beta) = -1.0516 \frac{E_a}{RT_p} + \text{constant} \quad (3)$$

式中， β 是连续加热时的升温速度(K/min)； T_p 代表峰值温度(K)； E_a 是晶化激活能(kJ/mol)； R 是气体常数 ($8.31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

图 4 为根据图 2 作出的第 1 放热峰的 Kissinger 和 Ozawa 曲线。分别在不同加热速率作 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 或 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线，根据其斜率 $-E_a/R$ 或 $-1.0516E_a/R$ 计算得到非晶合金晶化过程的激活能分别为 315.69 和 312.65 kJ/mol ，均大于 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ (304 kJ/mol)^[2]和 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Ag}_3$ (307.2 kJ/mol)^[3]非晶合金的晶化激活能，因此 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 非晶合金具有更好的热稳定性。

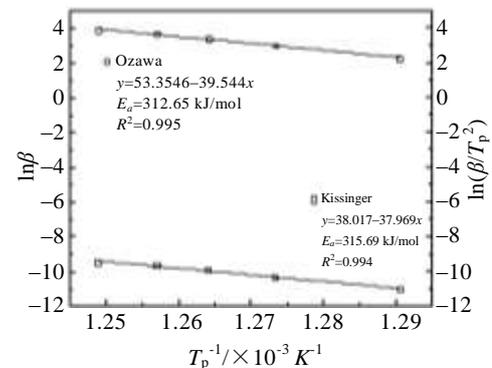


图 4 非晶样品第 1 晶化峰的 Kissinger 和 Ozawa 曲线

Fig.4 Kissinger and Ozawa plots for the first crystallization stage of the BMGs

众所周知, 晶化转变速率可以表示如下^[9]:

$$\frac{da}{dt} = K(T)f(a) \tag{4}$$

式中, t 为晶化时间; $f(a)$ 为晶化机理函数; $K(T)$ 为与温度有关的晶化常数, 与温度的关系遵循 Arrhenius 方程, 即 $K(T)=A\exp(-E_a/RT)$, 其中 A 为频率因子, 代表原子从非晶态向晶态跃迁的频率。则:

$$\ln[f(a)] = \ln\left(\frac{da}{dt}\right) + \frac{E_a}{RT} - \ln A \tag{5}$$

由于 $\ln A$ 为一常数, 因此可以将 $\ln[f(a)]$ 与实验计算得到的 $\ln(da/dt)+E_a/RT$ 数据拟合, 得出晶化机理函数 $f(a)$ 中用来表征其晶核形成及长大的 Avrami 指数, 从而得到该非晶合金的晶化机理。Starink^[10]认为, 虽然采用 Kissinger 方法得到的晶化激活能偏低, 平均有-0.2%的误差, 但是却比 Ozawa 方法更精确, 故拟合过程中所用 E_a 选用 Kissinger 方法所得激活能数值。

图 5 为不同加热速率下试样第 1 晶化峰 $\ln(da/dt)+E_a/RT$ 对 $-\ln(1-a)$ 的关系曲线 (由于晶化过程的开始和结束阶段中晶化体积分数的计算误差较大^[11], 这里仅考虑晶化体积分数位于 15% 到 85% 之间的实验数据)。可以明显看出, 不同加热速率下的曲线有相似的形状和趋势, 因此, 其晶化机理可能与加热速率无关。

为了进一步验证不同加热速率下该曲线的相似性, 设不同加热速率 (10、20、40、50 K/min) 下 $\ln(da/dt)+E_a/RT$ 的实验数据与 30 K/min 下的相应实验数据的比值为 η , 图 6 为不同加热速率下该 η 值。可以明显看出, 该值约为 1, $\eta=1\pm 0.2$, 因此, 可以断定该非晶合金的晶化机理函数没有明显的动力学效应, 与加热速率无关。

晶化机理函数可以提供非晶合金晶化过程的形核与长大方式, 这一直是科研工作者广泛关注的对象。到目前为止, 描述非晶合金晶化过程的晶化机理函数

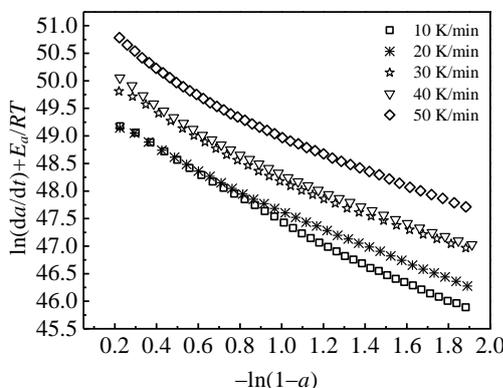


图 5 不同加热速率下 $\ln(da/dt)+E_a/RT$ 对 $-\ln(1-a)$ 的关系曲线
Fig.5 Experimental curves of $\ln(da/dt)+E_a/RT$ versus $-\ln(1-a)$ for different heating rates

达到数十种之多, 这里采用 Starink 和 Zahra 的通用模型 (GM 方程或 Starink-Zahra 方程, 详见式 (6))^[12]:

$$f(a)=n(1-a)^{\lambda_i} \left[\frac{(1-a)^{-(\lambda_i-1)} - 1}{\lambda_i - 1} \right]^{1-\frac{1}{n}} \tag{6}$$

式中, n 是动力学指数, 相当于 JMA 模型中的 Avrami 指数; λ_i 为碰撞因子, 若 $\lambda_i=0$, 说明其晶化过程中没有碰撞作用, 反之, 碰撞作用不可忽略。

图 7 为试样在 30 K/min 加热速率下的 $\ln(da/dt)+E_a/RT$ 的实验数据与理论曲线的拟合结果。通过拟合发现, 其晶化过程分 2 个阶段完成, 拟合参数由 $\lambda_i=5.2, n=3.4$ 变为 $\lambda_i=2.5, n=4$ 。对于一种晶体相的析出, 随着晶化进行, 晶粒不断长大, 碰撞作用往往不断增加。然而, 该非晶的晶化过程中出现碰撞因子随着晶化进行而减小的反常现象, 这可能是由于所研究的晶化峰中 Al_3Zr 和 $Cu_{10}Zr_7$ 相 2 种物质先后析出造成的。同时, 对于初晶型晶化, Avrami 指数在 2 个阶段均大于 2.5, 说明晶化过程中形核率随时间增加而不断增加^[13], 也与 2 种相的先后析出相符。

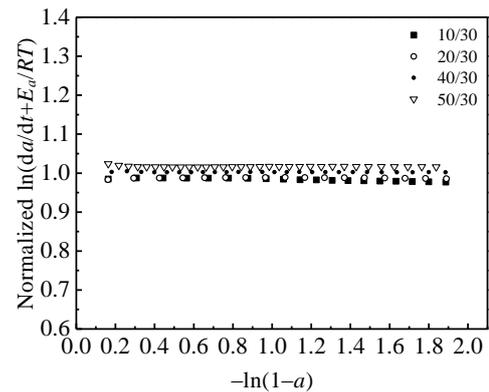


图 6 归一化后的 $\ln(da/dt)+E_a/RT$ 对 $-\ln(1-a)$ 的关系曲线
Fig.6 Normalized data of $\ln(da/dt)+E_a/RT$ versus $-\ln(1-a)$

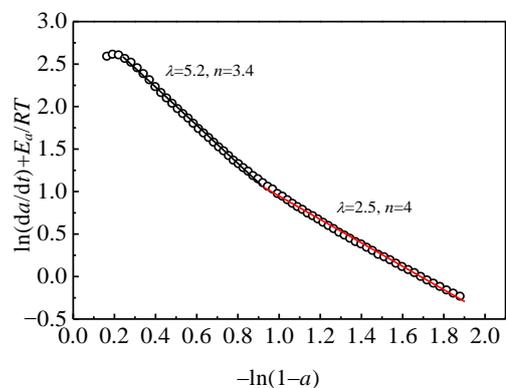


图 7 非晶样晶化过程实验数据与 GM 方程理论曲线 (实线) 的比较
Fig.7 Comparison of the theoretical curve (the solid line) and the experimental data of the crystallization process

3 结 论

1) $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 非晶合金在晶化过程中依次从非晶基体中析出 Al_3Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相。其晶化过程有明显的动力学效应, 而其晶化机理函数却无显著的动力学效应, 在不同加热速率下的晶化机理函数曲线相似。

2) 采用 GM 模型对其晶化过程进行拟合, 发现其拟合参数由 $\lambda_i=5.2$, $n=3.4$ 变为 $\lambda_i=2.5$, $n=4$, 说明该非晶合金在晶化过程中软碰撞作用不断减小, 属于形核率随时间增加而不断增加的初晶型晶化过程。

参考文献 References

- [1] Zhang Qingsheng, Zhang Wei, Inoue Akihisa. *Scripta Materialia* [J], 2006, 55: 711
- [2] Park S O, Lee J C, Kim Y C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 449-451: 561
- [3] Chen Zhenhua(陈振华), Zhang Like(张黎科), Chen Ding(陈鼎) *et al. Journal of Hunan University*(湖南大学学报)[J], 2013, 40(1): 78
- [4] Koester U, Weiss P. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1975, 17(3): 359
- [5] Sun Huaijun(孙怀君), Li Li(李 莉), Fang Yunzhang(方允樟) *et al. Journal of Zhejiang Normal University, Nat Sci*(浙江师范大学学报, 自然科学版)[J], 2012, 35(1): 53
- [6] Shao Yang(邵 阳), Chen Gang(陈 刚), Zhao Yutao(赵玉涛) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2012, 33(12): 25
- [7] Liu Tong(刘 彤), Zhu Yarong(朱亚蓉), Zhang Tao(张 涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 452
- [8] Sun Yingdi, Li Ziquan, Liu Jinsong *et al. Transaction Nonferrous Met Soc China*[J], 2011, 21(3): 558
- [9] Hu Rongzu(胡荣祖), Shi Qizhen(史启祯). *Thermal Analysis Kinetics*(热分析动力学)[M]. Beijing: Science Press, 2001: 8
- [10] Starink M J. *Thermochim Acta*[J], 1996, 288: 97
- [11] Jiří Málek. *Thermochim Acta*[J], 2000, 355: 239
- [12] Melvin Avrami. *Phys Chem*[J], 1940, 2: 212
- [13] Liu Tong(刘 彤), Zhu Yarong(朱亚蓉), Zhang Tongwen(张同文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1390

Kinetic Effect of Cu-Zr-Ag-Al Bulk Metallic Glass in the Crystallization Process

Zhang Xiangyun, Yuan Zizhou, Feng Xuelei, Cui Lizhi, Li Duanxian

(State Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Copper-mold suction casting was employed for the $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Ti}_8\text{Al}_8$ bulk metallic glasses (BMGs) preparation. X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to analyze the microstructure evolution and crystallization kinetics of the samples. Results show that Al_3Zr and $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ precipitate from the amorphous matrix successively. The activation energy of the first crystallization peak calculated by the Kissinger and Ozawa method are 315.69 and 312.65 kJ/mol, respectively, so the BMGs are highly thermal stable. Crystallization process of the BMGs shows an obvious kinetic effect. The dependence of the characteristic temperatures on the heating rate follows Lasocka equation. But crystallization mechanism of the BMGs hardly shows any kinetic effect and has nothing to do with heating rate. Parameters fitted by the GM modal under the heating rate of 30 K/min change form $\lambda_i=5.2$, $n=3.4$ to $\lambda_i=2.5$, $n=4$, indicating that the BMGs experiences an increasing nucleation and growth rates in the primary crystallization process.

Key words: crystallization kinetics; non-isothermal crystallization; bulk metallic glasses; activation energy; crystallization mechanism

Corresponding author: Yuan Zizhou, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976390, E-mail: yuazz@lut.cn