

Zr_xTiNiCuBe 高熵非晶合金的晶化动力学

王彦芳, 何雅茹, 胡方裕, 石志强

(中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 利用铜模铸造方法制备了 Zr_xTiNiCuBe ($x=1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$, at%) 高熵非晶合金, 采用差示扫描量热仪 (DSC) 对其晶化动力学进行了研究。结果表明, Zr_xTiNiCuBe 高熵非晶合金的变温晶化为多级晶化过程, 与升温速率具有明显动力学效应。利用 Kissinger 方程计算的变温晶化激活能, 均表现为 $E_g > E_x > E_{p1}$, $E_{p1} < E_{p2} < E_{p3}$, 说明玻璃转变的原子重排过程比形核和长大更困难, 等温晶化是一个由易到难的过程。随 Zr 含量增加, 变温晶化激活能 E_g 先增大后减小。其中 Zr₂TiNiCuBe 的变温晶化激活能最大, 热稳定性最好。等温晶化为单一晶化过程, 晶化体积分数与时间呈“S”型曲线, 为典型的形核长大型转变。利用 Arrhenius 公式计算了等温晶化激活能。随着 Zr 含量的增加, Zr_xTiNiCuBe 的平均等温晶化激活能逐渐减小。利用 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 方程得出的 Avrami 指数 n 的范围为 $1.5 \leq n \leq 2.5$, 表明等温晶化过程为扩散控制并伴随着晶核成核速率降低的生长过程。

关键词: 高熵非晶合金; 晶化动力学; 变温晶化; 等温晶化; 晶化激活能

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3224-09

高熵非晶合金 (high-entropy bulk metallic glasses, HE-BMGs) 是近年发展起来的兼具非晶合金长程无序、短程有序原子结构堆垛特征和高熵合金多主元成分特征的一种新型无序合金材料^[1-3]。自从 2002 年 Ma 等^[4]首次报道了等原子比 Ti-Zr-Hf-Cu-Ni 高熵非晶合金, 目前已开发出了一系列高熵非晶合金成分体系^[5-24]。由于独特的成分和结构特征, 高熵非晶合金表现出独特的物理、化学和力学等性能。如 Li 等^[10]制备的 15 mm 直径 Hf₂₈Be₁₈Ti₁₇Zr₁₇Cu_{7.5}Ni_{12.5} 高熵非晶合金断裂强度达 2013 MPa, 具有 8.56 g/cm³ 的高密度; Li 等^[11-13]报道的 FeNiCrMo(P, C, B) 系高熵非晶合金具有优异的磁性能和 3.4 GPa 的超高强度, 且在 H₂SO₄、HCl 和 NaCl 溶液中具有优异的耐蚀性。Wu 等^[14]发现 Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅Mo₅P₁₀B₁₀ 高熵非晶合金具有优异的磁性能。Huo 等^[15]发现 Gd-Tb-Dy-Al-M ($M=Fe, Co$ 和 Ni) 高熵非晶合金具有优异的磁热性能, 在磁制冷领域具有广阔的应用前景。Wang 等^[16]报道了 TiZrHfNiCuBe 高熵非晶合金的热塑性微成形能力。Gong 等^[17]指出深冷处理可实现 TiZrHfNiCuBe 高熵非晶合金, 室温塑性从 0.62% 提升到 5.38%。Gong^[18-19]、Wang^[20-21]、张舒研等^[22-24]均发现高熵非晶合金具有优异的耐蚀性能。陈长玖等^[25]还研究了 Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀-Cu₂₀Be₂₀ 高熵非晶合金的应力弛豫行为。

高熵非晶合金与传统非晶合金一样, 热力学上处于亚稳态, 具有自发向稳定态转变的趋势。当温度达到玻璃转变温度时, 非晶态合金将瞬间转变为晶态。但高熵非晶合金由于高熵效应及迟滞扩散效应, 其晶化行为及过程与传统非晶有较大差异^[26-32]。如, Zhong 等^[26]研究发现 3 种 Ti 基高熵非晶合金的变温晶化过程类似, 其晶核长大比形核更困难, 表现为扩散控制的晶核三维生长的晶化机制。Kim 等^[27]指出, Er₁₈Gd₁₈Y₂₀Al₂₄Co₂₀ 高熵非晶合金的晶化是复杂的多级晶化过程, 具有迟滞扩散效应。Gong 等^[28]发现 Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7} 高熵非晶合金是复杂的多级晶化, 是由生长控制且形核率降低的晶化机制。Li 等^[29]发现调整成分的近等原子比 Hf₂₈Be₁₈Ti₁₇-Zr₁₇Cu_{7.5}Ni_{12.5} 高熵合金比等原子比的 Ti_{16.7}Zr_{16.7}-Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7} 具有更高的晶化激活能和热稳定性。杨铭等^[30-31]从热力学和动力学方面系统研究了 Zr-Ti-Cu-Ni-(Hf,Be) 高熵非晶合金的晶化行为, 明确了高熵非晶合金的高热稳定性特征及其迟滞晶化动力学行为, 阐明了高熵非晶合金低玻璃形成能力 (glass formation ability, GFA) 与高热稳定异常关系的机理。

前期, 课题组设计了非等原子比的 Zr_xTiNiCuBe ($x=1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$, at%) 块体高熵非晶合金^[20-21,33], 本研究采用连续加热和等温加热 2 种方法研究其晶化

收稿日期: 2023-11-09

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2019MEM032)

作者简介: 王彦芳, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580, E-mail: wang@upc.edu.cn

动力学行为, 利用 Kissinger 方程和 Arrhenius 公式分别计算 $Zr_xTiNiCuBe$ 的变温与等温晶化激活能, 并利用 Johnson-Mehl- Avrami (JMA) 方程分析晶化机制, 为块体高熵非晶合金的开发及性能调控提供基础数据。

1 实 验

将 $Zr_xTiNiCuBe$ ($x=1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, \text{at}\%$) 的原子比换算成质量比, 使用电子天平对原始材料进行称量、配料。采用 KDT-800 型非自耗真空电弧炉进行熔炼, 为了保证成分均匀, 反复熔炼 3~4 次, 然后采用铜模吸铸法制得直径 6 mm 的棒状试样。

利用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对铸态试样进行物相分析。测试采用 $Cu-K\alpha$ 射线源, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 测量方式为步进测量, 扫描角度范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。利用差示扫描量热仪 (METTLER TOLEDO DSC3) 对其晶化动力学进行分析。在变温加热条件下, 实验升温速率分别为 10、20、30、40 和 50 K/min , 实验温度范围是 300 K 到 913 K。在等温加热条件下, 非晶态试样以 80 K/min 快速升温到过冷液相区内温度, 并等温 20 min。试样质量为 10 mg 左右, 采用氩气气氛保护, 气体流量为 50 mL/min 。

2 结果与分析

2.1 XRD 物相分析

图 1 是铸态 $Zr_xTiNiCuBe$ 合金 ($x=1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, \text{at}\%$) 的 XRD 图谱。从图中可以看到每条曲线均在 $30\sim 50^\circ$ 出现一个较宽的漫散射峰, 没有尖锐的晶化峰出现, 是典型的非晶结构特征, 表明铸态合金试样均为完全的非晶态结构。

2.2 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金的变温晶化行为

图 2a、2c、2e、2g 和 2i 分别是 $Zr_xTiNiCuBe$ ($x=1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, \text{at}\%$) 高熵非晶合金在升温速率为 10、20、30、40 和 50 K/min 下的 DSC 曲线。从图中可以看出, 5 种高熵非晶合金具有相似的晶化

特征。随加热温度升高, 首先出现吸热的玻璃转变台阶, 接着出现尖锐的放热晶化峰。图中分别用箭头标出了合金的玻璃转变温度 T_g , 晶化开始温度 T_x 和晶化峰峰值温度 T_{p1} 。 $Zr_2TiNiCuBe$ 合金出现了 2 个晶化放热峰, 其余高熵非晶合金均出现 3 个晶化放热峰, 表明 $Zr_2TiNiCuBe$ 合金是二级晶化过程, 而其余合金是更复杂的三级晶化过程, 这可能是由于 $Zr_2TiNiCuBe$ 合金的原子尺寸差 δ 最大^[21], 提高了原子间的堆垛密度, 抑制了晶体相的析出。晶化开始温度 T_x 与玻璃转变温度 T_g 的差值, 定义为过冷液相区 ΔT ($\Delta T=T_x-T_g$), 表示非晶合金在玻璃转变温度 T_g 以上的一段温度区间内保持稳定, 不发生晶化行为的能力大小^[33]。 ΔT 值越大, 合金越不容易发生晶化。Yang 等^[30-31]将第 1 个晶化峰的峰值温度 T_{p1} 和最后 1 个晶化峰峰值温度 T_{pn} 之间的温度差值定义为晶化区宽度 ΔT_p , 反映在相同升温速率下完成整个晶化过程所需的时间。晶化区宽度 ΔT_p 越大, 完成晶化过程所需时间越长, 晶化过程进行得越缓慢, 合金稳定性越高。由图所获得的 5 种高熵非晶合金在不同加热速率下的热物性参数总结列入表 1 中。为方便比较, 文献中 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ (Vit1)^[33]和等原子比 $ZrTiNiCuBe$ ($Zr1$)^[6]高熵非晶的热物性参数一并列入。

从表 1 中数据可以看到, 随升温速率 ϕ 的增大, 合金的特征温度参数 T_g 、 T_x 和 T_{p1} 均逐渐向高温方向移动, 说明 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵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^[34]。随 Zr 含量的增加, 其特征温度参数 T_g 、 T_x 以及过冷液相区宽度 ΔT 均逐渐减小, 热稳定性降低。5 种 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金的热力学特征参数与等原子比 $ZrTiNiCuBe$ 高熵非晶合金相当^[6], 但与典型的 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ (Vit1) 非晶相比^[35], 具有更高的 T_g 、 T_x 。5 种成分高熵非晶合金过冷液相区宽度 ΔT 均远小于 Vit1, 但晶化区宽度 ΔT_p 更大。这说明, 与传统非晶合金相比, 高熵非晶合金更容易开始发生晶化转变, 但晶化时间长, 晶化过程缓慢, 具有迟滞扩散效应^[36]。

非晶合金在热力学上属于亚稳态, 在加热的情况下会向着更稳定的晶态转变。在晶化过程中, 会发生晶体的形核与长大, 其内部原子的跃迁需要能量来跨过势垒, 这个能量势垒便是晶化激活能。晶化激活能是晶化动力学重要参数, 用来表征非晶合金的热稳定性。变温晶化激活能通常由 Kissinger 方程, 如公式 (1) 获得。

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

式中, ϕ 是连续加热时的升温速率 (K/min); R 为气体常数 ($8.3141 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为 T_g 、 T_x 、 T_{p1} 、 T_{p2} 、 T_{p3}

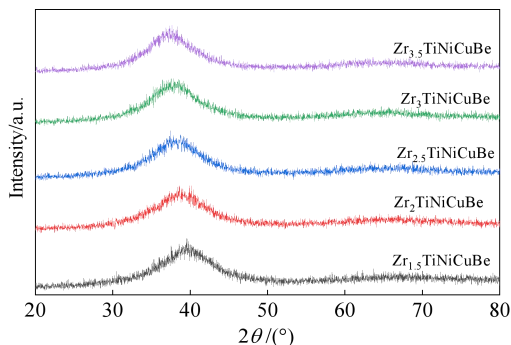


图 1 铸态 $Zr_xTiNiCuBe$ 合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast $Zr_xTiNiCuBe$ samples

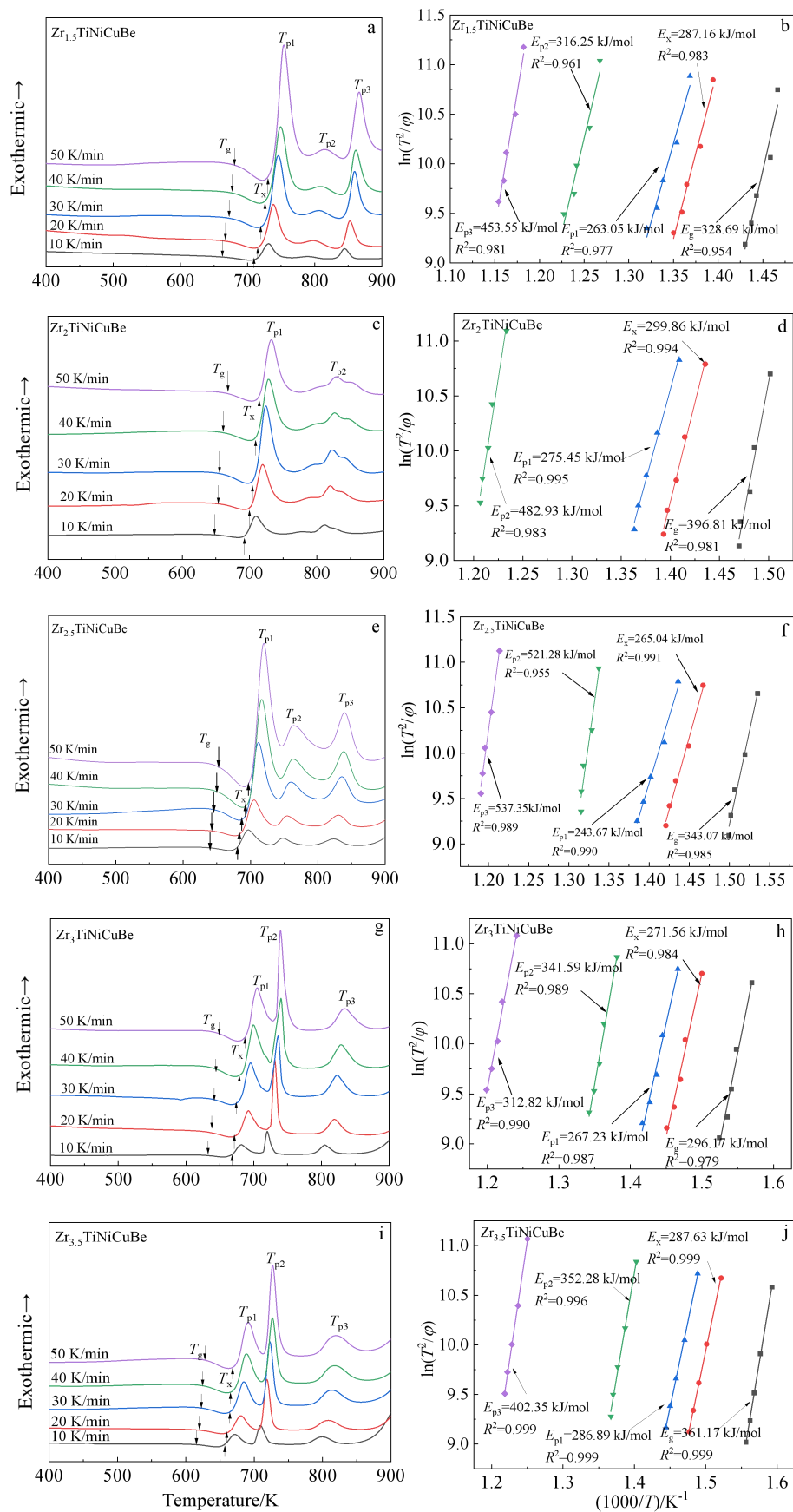
图 2 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金在不同升温速率下的 DSC 曲线和对应的 Kissinger 曲线Fig.2 Non-isothermal DSC curves (a, c, e, g, i) and Kissinger plots (b, d, f, h, j) for $Zr_xTiNiCuBe$ HE-BMGs

表 1 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ 高熵非晶合金不同加热速率下的热力学特征参数
Table 1 Thermodynamic characteristic parameters of $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ HE-BMGs at different heating rates

Alloy	$\varphi/\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	T_g/K	T_x/K	$\Delta T/\text{K}$	T_{p1}/K	T_{p2}/K	T_{p3}/K	$\Delta T_p/\text{K}$
$\text{Zr}_{1.5}\text{TiNiCuBe}$	10	681.8	717.2	35.4	730.7	788.9	845.8	115.1
	20	685.6	724.6	39.0	738.7	796.2	852.5	113.8
	30	693.0	732.7	39.7	747.2	805.4	860.1	112.9
	40	695.8	735.6	39.8	751.0	807.2	861.9	110.9
	50	699.3	740.7	41.5	757.5	814.9	866.5	109.0
$\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$	10	665.9	696.6	30.8	709.7	810.8	-	101.1
	20	673.2	706.9	33.7	721.1	820.5	-	99.4
	30	675.2	711.2	36.0	727.0	823.2	-	96.2
	40	679.6	715.9	36.3	731.3	827.2	-	95.9
	50	680.3	717.8	37.4	733.6	828.7	-	95.1
$\text{Zr}_{2.5}\text{TiNiCuBe}$	10	651.4	681.6	30.2	696.3	747.8	824.0	127.7
	20	658.2	690.0	31.8	704.9	752.6	830.9	126.0
	30	663.7	697.8	34.1	713.3	758.7	836.5	123.2
	40	665.9	701.6	35.7	718.0	760.1	838.5	120.0
	50	666.9	703.8	36.9	722.0	760.3	840.0	118.0
$\text{Zr}_3\text{TiNiCuBe}$	10	637.0	666.7	29.7	682.0	724.0	805.8	123.8
	20	645.9	677.2	31.2	692.2	733.9	819.0	126.8
	30	648.9	680.3	31.5	691.0	736.9	823.3	132.3
	40	651.3	684.5	33.1	700.7	741.2	829.0	128.3
	50	656.1	689.3	33.2	706.0	745.0	834.1	128.1
$\text{Zr}_{3.5}\text{TiNiCuBe}$	10	627.8	657.2	29.4	671.7	712.9	799.9	128.8
	20	634.3	666.1	31.8	680.1	720.9	808.4	128.3
	30	637.9	671.0	33.2	685.7	726.4	814.2	128.5
	40	640.1	674.5	34.4	689.6	729.8	818.2	128.6
	50	642.5	677.1	34.6	692.4	731.5	820.7	128.3
$\text{Zr}_1^{[6]}$	20	683	729	46	751	831	862	111
$\text{Vit1}^{[33]}$	20	625	705	80	721	738	787	66

等特征温度; ΔE 为相应晶化过程的 E_g 、 E_x 、 E_{p1} 、 E_{p2} 、 E_{p3} 的表观激活能 (kJ/mol)。

根据表 1 的特征温度参数,以 $\ln(T^2/\varphi)$ 对 $1/T$ 作图,得到一系列数据点,并利用最小二乘法拟合这一系列数据点,得到如图 2b、2d、2f、2h 和 2j 所示的 Kissinger 曲线。由图可见, $\ln(T^2/\varphi)$ 与 $1/T$ 存在线性关系,计算图中拟合直线的斜率得到如表 2 所示的各个转变过程的表观激活能。 E_g 、 E_x 和 E_p 分别代表了晶化过程中原子重排、形核及长大过程的表观激活能^[37]。5 种 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ 高熵非晶合金均表现为 $E_g>E_x>E_{p1}$,表明玻璃转变的原子重排过程比形核和长大更困难,也说明了形核比长大过程更困难。除 $\text{Zr}_3\text{TiNiCuBe}$ 合金外,各合金 $E_{p1}<E_{p2}<E_{p3}$,说明第 1 阶段的晶化更容易进行,后续阶段剩余非晶相的晶化变得更困难,展现出更高的热稳定性。 $\text{Zr}_3\text{TiNiCuBe}$ 合金 $E_{p2}>E_{p3}>E_{p1}$,说明第二晶化相的析出、长大更困难。随 Zr 含量的增加,合金的 E_g 先增大后减小,在 Zr 含量为 3.5at% 时,激活能又略有增加。其中 $\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$ 的变温晶化激活能最大,其晶化过程更难进行,热稳定性更好。这可能与合金的原子尺寸差有关。 $\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$ 合金具有最大的原子尺寸差 δ ,因此原子间的堆垛密度最大,晶化前原子重排阻力最大,表现为最大的 E_g 。随 Zr 含量增加,

表 2 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ 高熵非晶合金的变温晶化激活能
Table 2 Crystallization activation energy of $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ HE-BMGs(kJ/mol)

Alloy	E_g	E_x	E_{p1}	E_{p2}	E_{p3}
$\text{Zr}_{1.5}\text{TiNiCuBe}$	329.73	286.8	263.1	316.48	454.49
$\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$	394.54	300.47	275.54	483.36	-
$\text{Zr}_{2.5}\text{TiNiCuBe}$	342.99	264.4	243.41	519.99	538.99
$\text{Zr}_3\text{TiNiCuBe}$	298.32	268.96	266.18	340.93	313.36
$\text{Zr}_{3.5}\text{TiNiCuBe}$	360.98	287.8	287.14	351.99	402.64

合金的原子尺寸差逐渐降低,合金的混合焓、混合熵均逐渐降低,原子堆垛密度降低,原子重排阻力减小, E_g 逐渐减小。但当 $x=3.5$ 时,合金中 Zr 的原子分数达到 47%,熵的作用降低,单一主元元素 Zr 对合金结晶过程的影响增加, E_g 又略有增加。

2.3 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ 高熵非晶合金的等温晶化动力学

图 3a、3c、3e、3g 和 3i 分别为 $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ ($x=1.5, 2, 2.5, 3$ 和 $3.5, \text{at}\%$) 高熵非晶合金在不同等温温度下的晶化热力学曲线。可以看出,5 种高熵非晶合金的晶化热力学曲线类似,每条曲线均呈现单一的晶化放热峰。等温温度不同,晶化放热峰的强度和宽度均不同。等温温度越高,放热峰强度越大,宽度越窄,峰型越尖

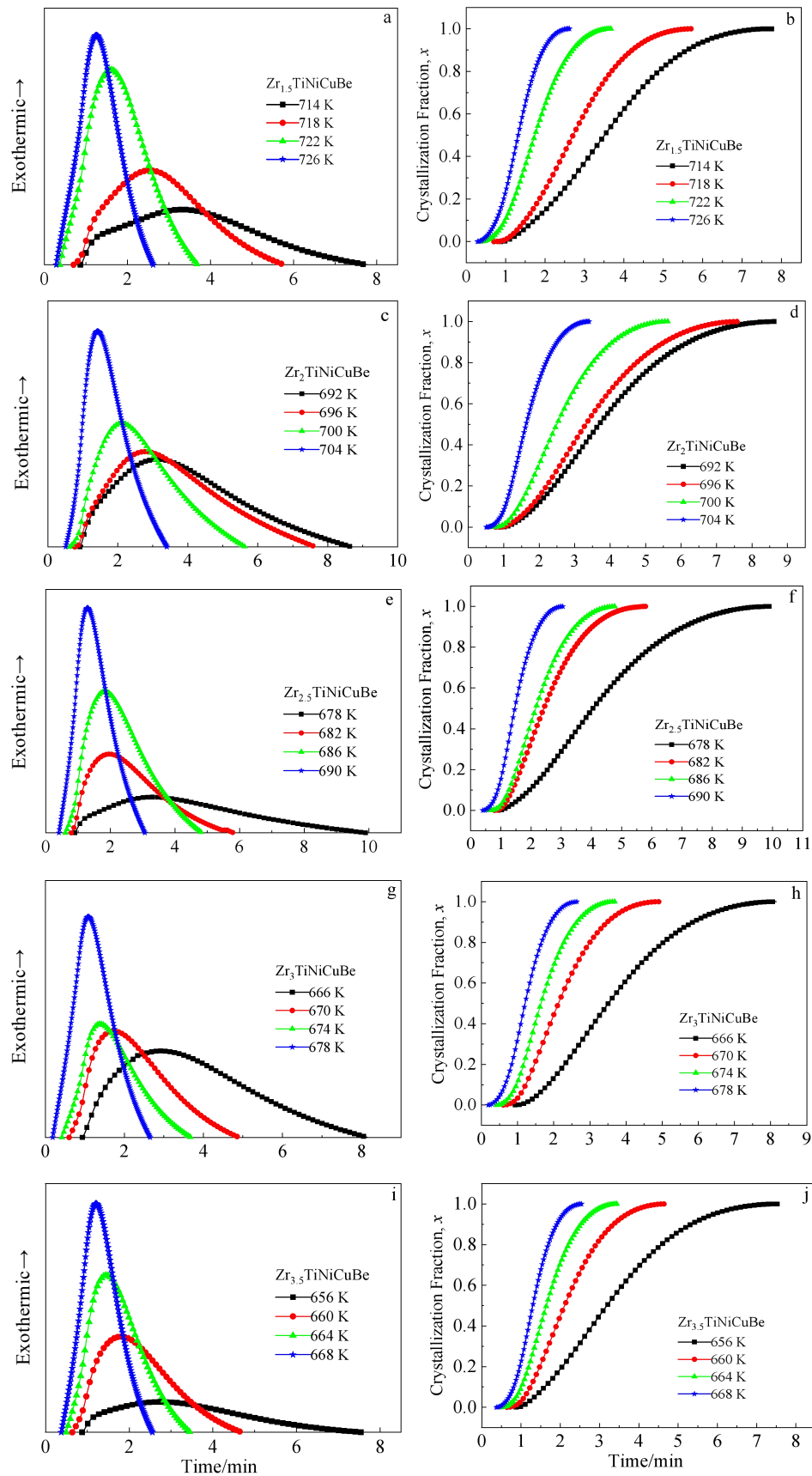


图3 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金的等温 DSC 曲线和对应的晶化体积分数 x 与时间 t 的关系曲线

Fig.3 Isothermal DSC curves (a, c, e, g, i) and crystallization fraction versus time curves (b, d, f, h, j) of $Zr_xTiNiCuBe$ HE-BMGs

锐。等温温度提高, 晶化孕育期缩短。降低等温温度, 放热峰宽度明显增大, 表现出迟滞晶化过程。这是由于在较高的温度下, 可获得更多能量, 原子运动更活跃, 原子迁移率提高, 结晶速率提高。

在等温过程中, 晶化体积分数 x 可由式 (2) 得到:

$$x = \frac{\int_{t_0}^t (dH_c/dt)dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} (dH_c/dt)dt} = \frac{A_0}{A_\infty} \quad (2)$$

式中, t_0 和 t_∞ 为非晶合金结晶开始和结束的时间; dH_c/dt 为热流; A_0 为等温时间为 t 时的曲线面积, A_∞ 是等温晶化过程对应的总面积。对不同等温温度下 DSC 曲线放热晶化峰进行积分, 可以得到 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金的晶化体积分数 x 与时间 t 的关系曲线图, 如图 3b、3d、3f、3h 和 3j 所示。从图中可以看出, 5 种高熵非晶合金在不同等温温度下晶化体积分数随时间的变化曲线均呈“S”型, 为典型形核长大型转变。随等温温度升高, “S”型曲线越陡峭, 孕育期及晶化过程所用时间减少, 晶化速率增大。在等温晶化的初始阶段 ($0 < x < 0.1$), 晶化主要受形核控制, 过程缓慢; 随等温晶化过程进行, 在 $0.1 < x < 0.9$ 区域近似线性增加, 晶化速率较快, 这主要是由于在晶化初期形成了大量形核, 随等温时间延长, 形核越来越少, 消耗的能量也减少, 促进晶核长大, 加快了晶化进程; 在晶化末期 ($0.9 < x < 1$), 晶化相增多, 游离原子大量减少, 晶化速率又减缓, 晶化进程缓慢。

等温晶化过程的局部晶化激活能 E_c 通常由

Arrhenius 公式 (3) 得出:

$$t(x) = t_0 \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, $t(x)$ 为不同晶化体积分数 x 所对应的时间; t_0 为常数; R 为摩尔气体常数。

对公式 (3) 两边分别取对数可得:

$$\ln t(x) = \ln t_0 + \frac{E_c}{RT} \quad (4)$$

以 $\ln t(x)$ 对 $1000/T$ 作图, 并拟合各个数据点, 得到各个成分如图 4a、4b、4c、4d、4e 所示的关系曲线。计算图中拟合直线的斜率便可以得到 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金在等温晶化过程不同晶化体积分数下的局部晶化激活能 E_c 。将不同成分, 不同晶化体积分数下的局部晶化激活能 E_c 汇总, 得到图 4f 曲线。从中可以看出, 等温晶化开始阶段局部晶化激活能 E_c 较小, 随晶化体积分数增大, E_c 逐渐增加, 晶化过程越困难。计算 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金等温晶化过程的平均晶化激活能, 分别为 377.27、369.79、323.56、310.26 和 277.05 kJ/mol。随 Zr 含量增加, 合金的平均晶化激活能降低。

等温晶化过程的晶化体积分数 x 与晶化时间 t 的关系可由 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 方程来描述:

$$x = 1 - \exp[-K(t - \tau)^n] \quad (5)$$

式中, K 为反应速率常数; n 为 Avrami 指数; x 为晶化体积分数; t 为等温晶化时间; τ 为等温晶化孕育时间。

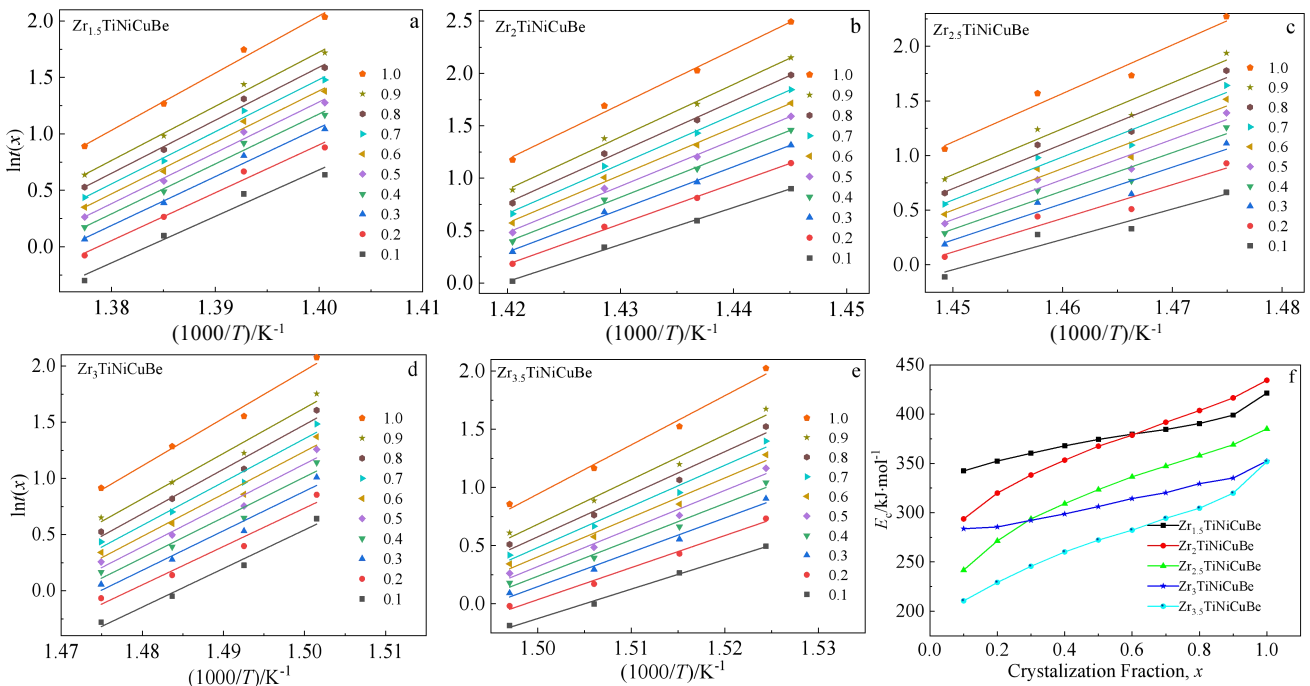
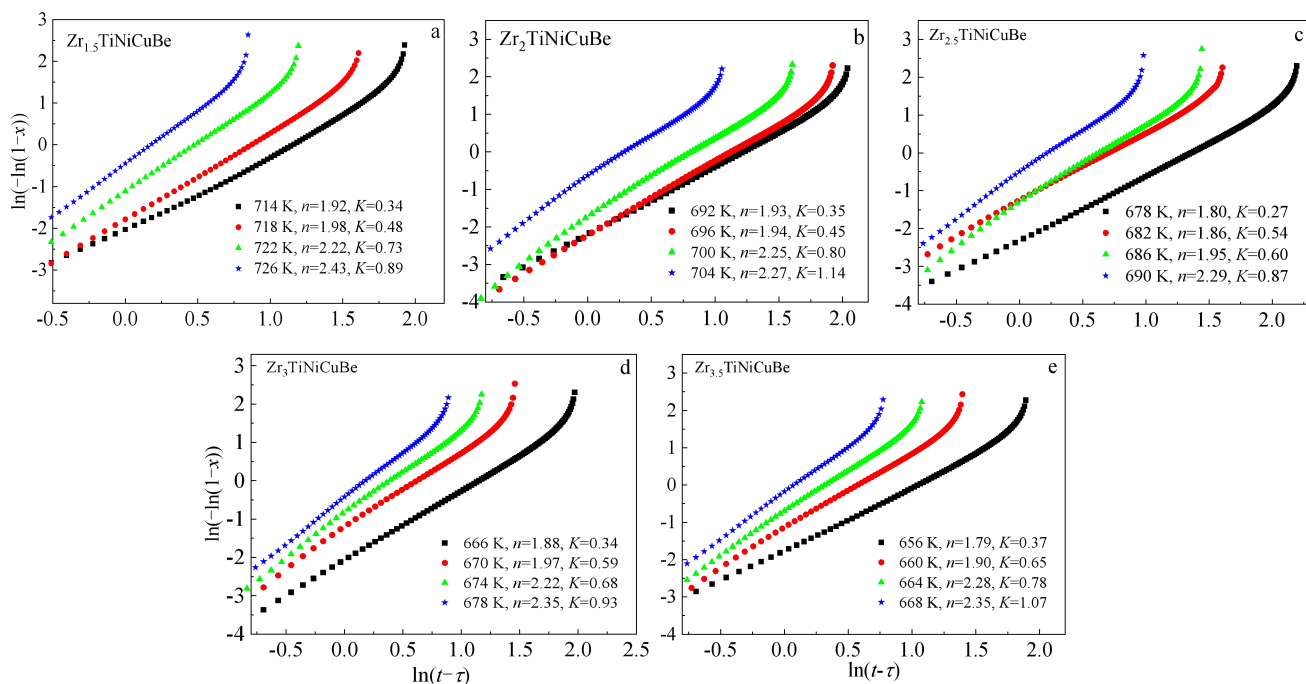


图 4 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金等温晶化激活能和局部晶化激活能 E_c 与晶化体积分数 x 关系曲线

Fig.4 Isothermal crystallization activation energy (a-e) and the curves of local crystallization activation energy versus crystallization fraction (f) of $Zr_xTiNiCuBe$ HE-BMGs

图 5 等温条件下 $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金的 Avrami 曲线Fig.5 Avrami curves of $Zr_xTiNiCuBe$ HE-BMGs under isothermal conditions

对公式 (5) 的两边同时取对数, 可得式 (6):

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln K + n \ln(t-\tau) \quad (6)$$

根据式 (6) 作 $\ln[-\ln(1-x)]$ 与 $\ln(t-\tau)$ 的关系曲线, 如图 5 所示。不同等温温度下的 JMA 曲线都近似一条直线, 计算每条曲线的斜率和截距便可以得到 Avrami 指数 n 以及反应速率常数 K 的大小。其中 Avrami 指数 n 反映晶化过程中的形核方式和核长大行为及晶化机制, 而反应常数 K 反映晶化速率。非晶在过冷液相区的晶化是由扩散控制的原子三维长程有序的长大过程。对于扩散控制长大的晶化过程, $n=1.5$ 表明小尺寸粒子的直接长大, 形核速率为零; $1.5 < n < 2.5$, 小尺寸粒子的长大, 形核速率随时间减小; $n=2.5$, 小尺寸粒子的长大, 形核速率为一常数; $n > 2.5$, 小尺寸粒子的长大, 形核速率随时间而增加^[38]。从图 5 中数据可以看出, $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金的 Avrami 指数 n 均介于 1.5~2.5, 这表明其晶化过程主要是由扩散控制的并伴随着形核速率降低的生长过程。反应速率常数 K 随等温温度升高逐渐增大, 这表明等温温度越高, 晶化速率越快, 这也与图 3 的结论是一致的。

3 结 论

1) $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金的变温晶化为多级

晶化过程, 升温速率提高, 特征温度参数向高温偏移, 具有明显动力学效应。采用 Kissinger 方程的变温晶化激活能, 均表现为 $E_g > E_x > E_{p1}$, $E_{p1} < E_{p2} < E_{p3}$, 说明玻璃转变的原子重排过程比形核和长大更困难, 后一阶段比前一阶段更难进行。随 Zr 含量的增加, 变温晶化激活能 E_g 先增大后减小。其中 $Zr_2TiNiCuBe$ 的变温晶化激活能最大, 热稳定性更好。

2) $Zr_xTiNiCuBe$ 高熵非晶合金等温晶化为单一晶化过程, 晶化体积分数与时间呈“S”型曲线, 为典型的形核长大型转变。等温晶化开始阶段局部晶化激活能 E_c 较小, 随晶化体积分数增大, E_c 逐渐增加, 晶化过程越困难。随 Zr 含量增加, 等温晶化过程的平均晶化激活能逐渐减小。利用 JMA 方程得出的 Avrami 指数 n 的范围为 $1.5 \leq n \leq 2.5$, 说明等温晶化过程为扩散控制的并伴随着晶核成核速率降低的生长过程。

参考文献 References

- [1] Wang W H. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*[J], 2014, 66: 2067
- [2] Luan H W, Li K R, Shi X et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 161: 50
- [3] Chen Y, Dai Z W, Jiang J Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 866: 158852

- [4] Ma L Q, Wang L M, Zhang T *et al. Materials Transactions JIM*[J], 2002, 43(2): 277
- [5] Zhao S F, Yang G N, Ding H Y *et al. Intermetallics*[J], 2015, 61: 47
- [6] Ding H Y, Yao K F. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2013, 364: 9
- [7] Wada T, Jiang J, Yubuta K *et al. Materialia*[J], 2019, 7: 100372
- [8] Zhang Shuyan(张舒研), Zhang Zhibin(张志彬), Gao Yangyang(高洋洋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2215
- [9] Chong Kai(种凯), Zhang Zhibin(张志彬), Zou Yong(邹勇) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2021, 35(17): 17019
- [10] Li X, Yang K, Li B *et al. Vacuum*[J], 2023, 216: 112418
- [11] Li Y H, Wang S W, Wang X W *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 43: 32
- [12] Xu Y Q, Li Y H, Zhu Z W *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2018, 487: 60
- [13] Qi T L, Li Y H, Takeuchi A *et al. Intermetallics*[J], 2015, 66: 8
- [14] Wu K N, Liu C, Li Q *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 489: 165404
- [15] Huo J T, Huo L S, Men H *et al. Intermetallics*[J], 2015, 58: 31
- [16] Wang X Y, Dai W L, Zhang M *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(11): 2006
- [17] Gong P, Yin G, Jamili-Shirvan Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 797: 140078
- [18] Gong P, Wang D L, Zhang C *et al. npj Materials Degradation*[J], 2022, 7(6): 1
- [19] Gong Pan(龚攀), Li Keran(李可然), Wang Dongliang(王东亮) *et al. Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2022, 67(11): 1103
- [20] Wang Y F, Si J J, Si Y D *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2023, 289: 116267
- [21] Zhong Peng(钟鹏), Shi Zhiqiang(石志强), Wang Yanfang(王彦芳) *et al. Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2023, 15(5): 139
- [22] Zhang Shuyan(张舒研), Zhang Zhibin(张志彬), Gao Yangyang(高洋洋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 698
- [23] Zhang Shuyan(张舒研), Gao Yangyang(高洋洋), Zhang Zhibin(张志彬) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料与工程)[J], 2021, 49(1): 44
- [24] Zhang Shuyan(张舒研), Zhang Zhibin(张志彬), Hu Zhenfeng(胡振峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 1136
- [25] Chen Changjiu(陈长玖), Xu Rui(许锐), Zhang Jinyong(张金勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4381
- [26] Zhong X Z, Zhang Q M, Ma M Z *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 23: 5939
- [27] Kim J, Seok H, Kim J *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 155: 350
- [28] Gong P, Yao K F, Ding H Y. *Materials Letters*[J], 2015, 156: 146
- [29] Li X, Yang K, Li B *et al. Thermochimica Acta*[J], 2023, 724: 179497
- [30] Yang M, Liu X J, Ruan H H *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2016, 119(24): 245112
- [31] Yang Ming(杨铭), Liu Xiongjun(刘雄军), Wu Yuan(吴渊) *et al. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*(中国科学:物理学力学天文学)[J], 2020, 50(6): 21
- [32] Ding Ruixian(丁瑞鲜), Kou Shengzhong(寇生中), Li Xiaocheng(李晓诚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2259
- [33] Wang Yanfang(王彦芳), Pan Chenyan(潘辰妍), Shi Zhiqiang(石志强) *et al. Experimental Technology and Management*(实验技术与管理)[J], 2022, 39(4): 142
- [34] Jin Junsong, Li Fangwei, Yin Geng *et al. Thermochimica Acta*[J], 2020, 690: 178650
- [35] Peker A, Johnson W L. *Applied Physics Letters*[J], 1993, 63(17): 2342
- [36] Hidayah N N, Syazwan M F, Ayuni J N. *World Journal of Engineering and Technology*[J], 2020, 8(3): 280
- [37] Bizhanova G, Li F W, Ma Y F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 779: 474
- [38] Hu Yong(胡勇), Yan Honghong(闫红红), Song Yu(宋裕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1357

Crystallization Kinetics of $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ High-Entropy Bulk Metallic Glasses

Wang Yanfang, He Yaru, Hu Fangyu, Shi Zhiqiang

(School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Non-equiatomic $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ ($x=1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$, at%) high-entropy bulk metallic glasses (HE-BMGs) were prepared by copper mold casting method, and the crystallization kinetics was studied by differential scanning calorimeter (DSC) under both non-isochronal and isothermal conditions. The non-isothermal crystallization kinetics of $\text{Zr}_x\text{TiNiCuBe}$ HE-BMGs show a multiple-stage process. The characteristic temperatures increase with the increase in the heating rate, showing obvious kinetics effects. The activation energy calculated by the Kissinger equation shows an order of $E_g > E_x > E_{p1}$, indicating that overcoming the energy barrier for the rearrangement is more difficult than atoms nucleation process and the grain growth process of crystallization. The activation energy of crystallization event is in the order of $E_{p1} < E_{p2} < E_{p3}$, demonstrating the non-isothermal crystallization processing is from easy to difficult. The activation energy increases and then decreases with the increase in Zr content. $\text{Zr}_2\text{TiNiCuBe}$ HE-BMG has a larger activation energy and better thermal stability than others. Isothermal crystallization shows a single exothermic behavior after different incubation periods. As isothermal temperature increases, incubation time decreases rapidly and the width of exothermic peak decreases markedly. The crystallization volume fraction (x) vs time (t) curves are typical “S” type. With the decrease in isothermal temperature, the x vs t curves become gentle, indicating that the process of crystallization slows down. The local crystallization activation energy for isothermal processing was calculated using the Arrhenius formula. With the increase in Zr content, the local crystallization activation energy gradually decreases and the thermal stability decreases. The Avrami exponent obtained by the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) equation is between 1.5 and 2.5, indicating that the isothermal crystallization mechanism is mainly a diffusion-controlled growth process with a nucleation rate decrease.

Key words: high entropy bulk metallic glass alloys (HE-BMGs); crystallization dynamics; non-isothermal crystallization; isothermal crystallization; crystallization activation energy

Corresponding author: Wang Yanfang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, P. R. China, E-mail: wang@upc.edu.cn