

Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 块体非晶合金及非晶基 纳米复合材料的形成及其性能*

赵德乾 庄艳歆 张勇 潘明祥 吴光恒 孟丽琴 汪卫华
(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 采用水淬法制备出了块状、高强度 Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 非晶合金. 研究了铁原子组元对 Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 块体非晶形成能力、硬度、磁化率及其热稳定性的影响. 结果表明, 当 Fe 含量超过 10% (原子分数) 时, 在合适的冷却速率下可以获得含有纳米晶粒的非晶基复合材料.

关键词 Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 非晶合金, 非晶形成能力, 硬度, 磁化率, 纳米晶

中图分类号 TB331, TG139 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2000)03-0329-05

FORMATION AND PROPERTIES OF Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe BULK AMORPHOUS ALLOYS AND AMORPHOUS MATRIX NANOCRYSTALLINE COMPOSITES

ZHAO Deqian, ZHUANG Yanxin, ZHANG Yong, PAN Mingxiang, WU Guangheng, MENG Liqin,
WANG Weihua

Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: ZHAO Deqian, senior engineer, Tel: (010)82649198, Fax: (010)82649531,

E-mail: zhaodq@aphy.iphys.ac.cn

Manuscript received 1999-09-30, in revised form 1999-11-22

ABSTRACT New Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe bulk amorphous alloys with high strength have been prepared successfully by water quenching. Their formation mechanism and properties are reported. Effects of Fe on glass forming ability, hardness, magnetic susceptibility and thermal stability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe bulk amorphous alloys are investigated. The results show that amorphous matrix nanocrystalline composite can be obtained while Fe content is more than 10% and under proper cooling rate.

KEY WORDS Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe amorphous alloys, glass forming ability, hardness, susceptibility, nanocrystalline

近年来, 具有良好非晶形成能力的锆基多组元合金体系引起了研究者的极大兴趣^[1-3]. 锆基块体非晶合金具有高拉伸强度、良好的延展性、高弹性以及很强的抗腐蚀性^[4]. 而铁基块体非晶合金表现出了优良的软磁性能^[5]. $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金是非晶形成能力较好的块体非晶合金, 这主要是小原子 Be 的作用. 以前的工作^[6-8] 表明小原子的加入, 对于增加过冷液相区的粘度是非常有效的, 它可以阻碍熔体的结晶过程. Gebert 等^[9] 发现在 Ni 含量较高的锆基合金中增加氧含量可以导致晶态相 $NiZr_2$ 析出, 还发现 C 和 Si 的加入对块体非晶合金的微结构和性

能有很大影响. 以上工作表明某些特殊元素的加入可以改善非晶合金的性能和非晶形成能力. 含 Fe 的块体非晶合金是理想的软磁材料, 但铁基块体非晶合金的非晶形成能力较差, 这类合金的最大尺寸仅约 2 mm^[10]. 所以, 对于含 Fe 的块体非晶合金的研究也是探索类似元素对块体非晶合金性能及非晶形成能力影响的一种有效方法. 本文选择具有铁磁性的 Fe 作为添加元素, 分别替代 Ni, Zr 和 Be, 研究其对 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金的性能及非晶形成能力的影响.

1 实验方法

将纯度为 99.9% 到 99.999% 的 Zr, Ti, Cu, Ni, Be 及 Fe 按所需要原子配比用电弧法重复熔炼, 得到成分均匀的铸锭. 铸锭被粉碎装入石英玻璃管中, 抽高真空 (10^{-3} Pa) 后封装, 在炉中使铸锭重熔, 然后水淬, 获得不同成分均匀的

* 国家自然科学基金资助项目 59871059

收到初稿日期: 1999-09-30, 收到修改稿日期: 1999-11-22

作者简介: 赵德乾, 男, 1957 年生, 高级工程师

Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 柱状大块合金, 直径为 8—16 mm, 长 10—20 cm. 其中 Fe 含量为 8% (原子分数) 的合金在水淬时采用冰水加 NaCl 溶液作为淬火液. 在制备的每一个环节, 精确测定样品质量, 样品的损失量质量分数少于 0.1%, 因而忽略不计. 样品的截面切片用于 X 射线衍射 (XRD)、差热分析 (DSC)、硬度测试及磁性测试. 采用 Siemens D5000 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 辐射) 测量各样品的 XRD 谱, 采用 Perkin Elmer DTA-7 差热分析仪测量 DSC 曲线, 所有样品的加热速率均为 10 K/min, 显微硬度在 Neophot-21 金相显微镜所带附件显微硬度计上测量, 测量值为维氏硬度, 磁化率与温度关系曲线用 MB-2 磁天平测量, 所用的磁场强度为 1.2 T, 磁场梯度为 1.03×10^{11} A/m², 透射电镜照片在 JEM-200CX 上拍摄.

2 实验结果与讨论

图 1 是不同成分的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ ($x=2, 5, 8$ 和 10) 合金及用 Fe 分别替换 Zr 和 Be 后的 X 射线衍射谱. 如图所示, 含 Fe (原子分数, %, 下同) 为 2, 5 和 8 的合金 XRD 曲线以及用 5% Fe 分别替换 Zr 和 Be 后的 XRD 曲线, 在 $2\theta=40^\circ$ 附近都有一个大的弥散峰, 无任何晶态峰出现, 这表明它们是非晶相. 透射电子显微镜观测证实了这一结果. 当 Fe 含量达到 10%, Ni 被完全取代时, 合金的 XRD 图中有明锐的晶态衍射峰迭加在非晶包上, 这表明合金部分晶化, 其晶化产物经鉴别是 $FeZr_2$ 相金属间化合物. 而随着 Fe 含量的进一步增加, 对于 $Zr_{36}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_5Be_{20.5}Fe_{12}$, $Zr_{36}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_5Be_{17.5}Fe_{15}$ 和 $Zr_{36}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{17.5}Fe_{18}$ 三种成分的合金, 也有晶态峰迭加在非晶包上. 但是这些晶态峰的半高宽较宽, 用 Scherrer 公式可估算出晶粒的平均尺寸大约为 5—

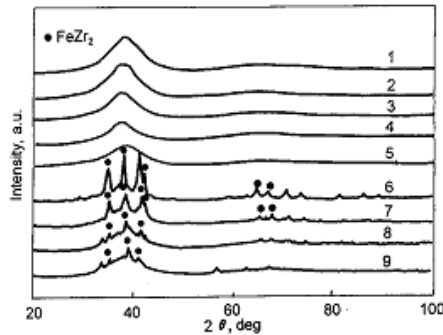


图 1 $Zr_{41-x}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-y}Be_{22.5-z}Fe_{(x+y+z)}$ 合金 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for the $Zr_{41-x}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-y}Be_{22.5-z}Fe_{(x+y+z)}$ alloys

- 1 $x = y = z = 0$; 2 $x = z = 0, y = 2$; 3 $x = z = 0, y = 5$;
4 $x = z = 0, y = 8$; 5 $x = 5, y = z = 0$; 6 $x = z = 0, y = 10$;
7 $x = y = 5, z = 2$; 8 $x = y = z = 5$; 9 $x = z = 5, y = 8$

10 nm. 图 2 是用 10 K/s 的冷却速率水淬后获得的 $Zr_{36}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_5Be_{20.5}Fe_{12}$ 合金样品的透射电镜照片, 它表明该合金是在非晶基底上含有纳米晶粒的复合物. 得到纳米颗粒主要是由于液态合金内晶粒长大过程中固-液界面近邻原子要发生重排, 并依靠扩散来维持这种重排. 由于 Fe 与 Zr 相对其它组元具有较大的负混热焓, 这意味它们之间有较强形成化合物的趋势, 当 Fe 含量的增加达到某一限度时会诱发 $FeZr_2$ 相优先形核. 但由于该合金系在熔态有很高的粘滞性, 原子的长程扩散困难, 加上冷却速率快, 抑制了晶核的长大从而得到纳米级的晶粒.

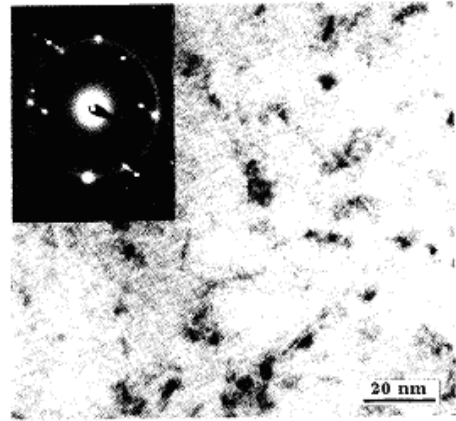


图 2 $Zr_{36}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_5Be_{20.5}Fe_{12}$ 合金的 TEM 照片及电子衍射图

Fig.2 Bright-field TEM image and corresponding selected area electron diffraction pattern for the $Zr_{36}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_5Be_{20.5}Fe_{12}$ alloy

图 3 是 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ ($x=0, 2, 5, 8, 10$) 合金及用 Fe 分别替换 Zr 和 Be 后的 DSC 曲线, 升温速率均为 10 K/min. 它们的第一晶化温度 T_{x1} 、总晶化焓变 ΔH_x 、玻璃转变温度 T_g 、过冷液相区 ΔT 、熔化温度 T_m 及其熔化焓变 ΔH_m 值和简约玻璃转变温度 $T_{rg}(=T_g/T_m)$ 列在表 1 中. 从表 1 和图 3 可知, 所有的合金都有较宽的过冷液相区. Fe 的加入没有明显改变合金的 T_g . 但是, T_{x1} 和 ΔT 却随着 Fe 含量的不同而有所变化. 此外, DSC 曲线的峰形及位置都不同, 第三晶化峰随着 Fe 含量的增加而消失了, 说明非晶合金晶化行为与其中的 Fe 含量有关. 用 2% Fe 部分替代 Ni 后晶化热焓有所增加, 但随 Fe 含量的增加晶化热焓从 118.25 降到 68.39 J/g. 与不含 Fe 的合金相比较, 晶化热焓从 109.03 降到 68.39 J/g, 表明适量的 Fe 含量的增加可以使晶化的驱动力下降. 应特别注意含 8% Fe 的合金, 它的 ΔH_x 比其它合金高一些, 可能是因为用冰水加 NaCl 水淬时, 冷却速率比其它合金相对快一些, 因而处

表 1 $Zr_{41-x}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-y}Be_{22.5-z}Fe_{(x+y+z)}$ 非晶合金的 $T_g, T_{x1}, T_m, \Delta H_x, \Delta H_m$ 和 $T_g(T_g/T_m)$
 Table 1 Values of $T_g, T_{x1}, T_m, \Delta H_x, \Delta H_m$ and $T_g(T_g/T_m)$ of the $Zr_{41-x}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-y}Be_{22.5-z}Fe_{(x+y+z)}$ alloys

Alloy	Structure	T_g , K	T_{x1} , K	ΔT , K	ΔH_x , J/g	T_m , K	ΔH_m , J/g	T_g/T_m
(1) $x = y = z = 0$	A	645	706	61	109.03	941	125.33	0.685
(2) $x = z = 0, y = 2$	A	644	680	36	118.25	941	144.79	0.684
(3) $x = z = 0, y = 5$	A	639	669	30	116.18	954	146.48	0.669
(4) $x = z = 0, y = 8$	A	631	682	51	129.58	928	106.74	0.680
(5) $x = 5, y = z = 0$	A	649	703	54	158.81	938	89.7	0.692
(6) $x = z = 0, y = 10$	PA	638	690	52	68.39	975	159.12	0.654
(7) $x = y = 5, z = 2$	A+N	639	709	70	48.43	971	207.82	0.658
(8) $x = y = z = 5$	A+N	635	711	76	37.1	971	83.65	0.654
(9) $x = z = 5, y = 8$	A+N	634	700	66	34.03	980	115.81	0.647

Note: A-amorphous; PA-partial amorphous; A+N-composite of amorphous and nanocrystalline

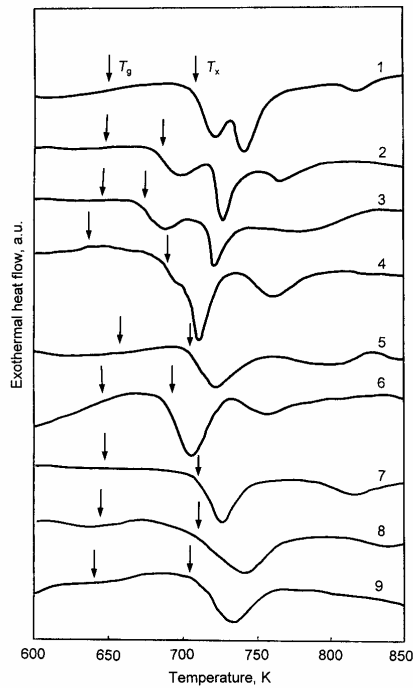


图 3 $Zr_{41-x}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-y}Be_{22.5-z}Fe_{(x+y+z)}$ 合金 DSC 曲线

Fig.3 DSC traces obtained from the $Zr_{41-x}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-y}Be_{22.5-z}Fe_{(x+y+z)}$ alloys

- 1 $x = y = z = 0$; 2 $x = z = 0, y = 2$; 3 $x = z = 0, y = 5$;
 4 $x = z = 0, y = 8$; 5 $x = 5, y = z = 0$; 6 $x = z = 0, y = 10$;
 7 $x = y = 5, z = 2$; 8 $x = y = z = 5$; 9 $x = z = 5, y = 8$

于能量更高的亚稳态而造成的。对于含有纳米晶粒的合金而言,因为它们已经部分晶化,所以晶化热焓更小。

图 4a,b 分别显示 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ 合金的简约玻璃转变温度 ($T_{rg} = T_g/T_m$) 和过冷液相区宽度 (ΔT) 与 Fe 含量的关系。除含 8%Fe 的合金以外, T_{rg} 基

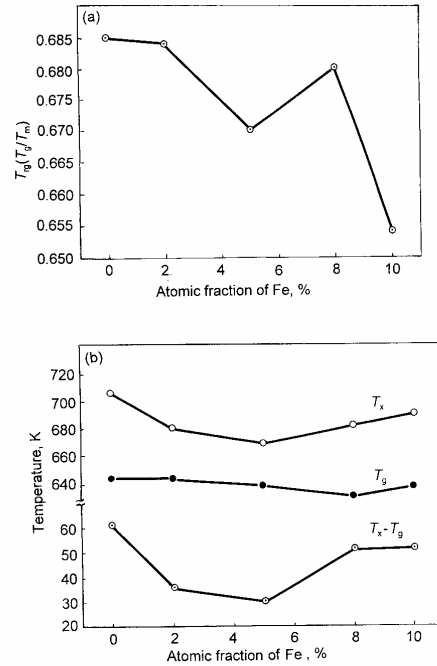


图 4 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ 合金的简约玻璃转变温度和过冷液相区宽度

Fig.4 Reduced glass transition temperature (a) and width of supercooled liquid region (b) for the $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ alloys

本是随 Fe 的增加呈下降趋势。根据 Turnbull^[11] 提出的评估非晶形成能力的方法,如果 $T_g/T_m > 2/3$, 合金在过冷液相区的均匀形核速率将变得很低,非晶相形成所需的临界冷却速率就会变得很低,从而可获得大块非晶合金。图中曲线验证了这一点,除部分晶化的含 10%Fe 的合金外,其它合金的 T_g/T_m 都大于 2/3。图 4b 是 T_g, T_x 和 ΔT 与 Fe 含量的关系曲线。随着 Fe 含量的增加, T_g 的变化不大,而 T_x 的变化比 T_g 大, ΔT 的变化趋势与 T_x 相似,不含 Fe

与含 8% 和 10%Fe 的非晶的热稳定性更高。

图 5 是合金的显微硬度随 Fe 含量的变化。不掺 Fe 的合金硬度为 5.4 GPa。在完全非晶状态下 (Fe 含量 2—8%), Fe 的掺入使合金的硬度从 5.4 GPa 分别变为到 8.99, 6.82 和 4.68 GPa。随着 Fe 含量的继续增加, 合金的硬度不断下降。掺入 10%Fe 后得到的非晶及晶态混合合金的硬度下降为 4.38 GPa。同样, 12% 到 18% 的 Fe 加入, 得到的合金成为含有纳米晶粒的非晶基复合材料, 并且硬度值有明显下降。实验结果表明掺入适量的 Fe 可大幅度提高这种大块非晶合金的硬度。

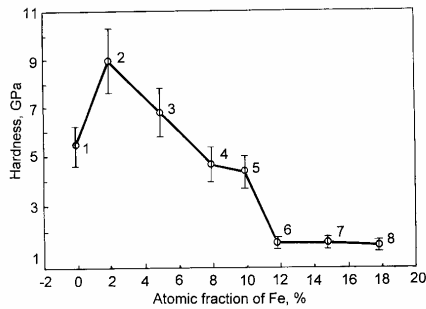


图 5 $Zr_{41-x}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-y}Be_{22.5-z}Fe_{(x+y+z)}$ 合金的显微硬度与成分关系曲线

Fig.5 Relationship of micro-hardness with compositions of the $Zr_{41-x}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-y}Be_{22.5-z}Fe_{(x+y+z)}$ alloys
 1 $x = y = z = 0$; 2 $x = z = 0, y = 2$; 3 $x = z = 0, y = 5$;
 4 $x = z = 0, y = 8$; 5 $x = z = 0, y = 10$; 6 $x = y = 5, z = 2$;
 7 $x = y = z = 5$; 8 $x = z = 5, y = 8$

图 6a 是不含 Fe 及含 2% 到 10%Fe 的合金的磁化率曲线, 图 6b 是含有 12% 和 18% 铁的磁化率曲线。由于该非晶合金系的晶化温度等参数与升温速率相关, 所以在实验中采用的升温速率为 10 K/min, 与 DSC 实验所采用的升温速率一致。从图 6a 中可以看出, 每条曲线都可分成三部分, 分别代表不同温度下合金的磁化率特性。第一部分从 300 K 到 T_A , 在这个温度范围内, 合金仍然处于非晶态。第三部分从 T_B 到 800 K, 合金已经被晶化。在这两部分中磁化率与温度的关系很好地符合 Curie-Weiss 定率, 表现出了顺磁性。第二部分是 T_A 到 T_B , 这是一个转变区。在 T_A 到 T_g 中, 磁化率随温度的变化比较缓慢, 而在 T_g 到 T_B 中, 磁化率随温度的增加而快速地增加。因为 T_B 位于第一晶化温度附近, 所以从 T_g 到 T_B 这一区域处在过冷液相区中。在 T_A 到 T_g 中, 发生结构弛豫, 但只是从能量较高的亚稳态向能量更低的亚稳态变化, 合金的无序相结构没有显著地改变, 所以磁化率的变化比较缓慢。然而, 在过冷液相区中, 加 Fe 的合金的磁化率有一个反常的陡升, 且这

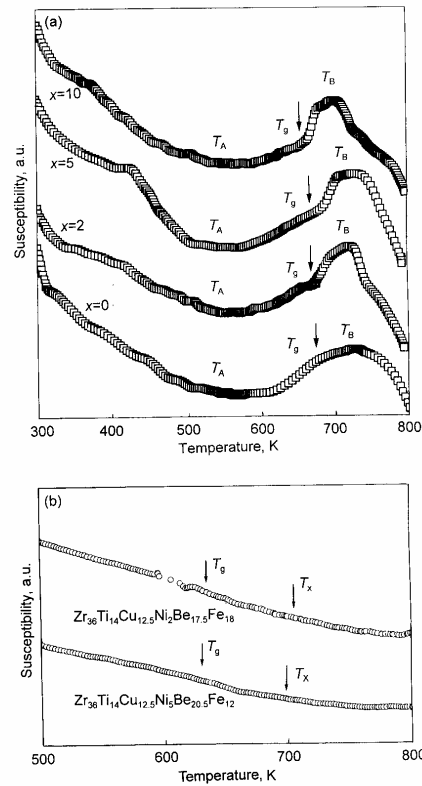


图 6 不同成分 Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 合金磁化率随温度变化的关系曲线

Fig.6 Relationship of susceptibility with temperature for different Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe alloys
 (a) $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$
 (b) $Zr_{36}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{17.5}Fe_{18}$ 和 $Zr_{36}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_5Be_{20.5}Fe_{12}$

一变化与 Fe 含量有关。在晶态熔化过程中也观察到类似现象^[12]。未掺 Fe 的非晶合金的磁化率在晶化温度点附近也有明显变化, 但未观察到磁化率的陡升变化。图 6b 是含有 12% 和 18%Fe 的磁化率随温度变化的关系曲线。这两种成分的合金在结构上是纳米晶粒沉积在非晶基底上。它们的磁化率在过冷液相区中及在 T_x 附近都没有出现反常变化。实际上, 从室温到 800 K 它们都很好地符合 Curie-Weiss 定律, 仍然表现出了顺磁性。

按照量子理论, 磁化率 χ 与温度的关系在 T_A 以下及 T_B 以上, 可以用下式表示^[12]

$$\chi = \frac{NP_{\text{eff}}^2\mu_B^2}{3K} \times \frac{1}{T} + N\bar{\alpha} \quad (1)$$

式中, N 是原子数, k 是 Boltzmann 常数, P_{eff} 是原子在低频下的有效磁矩, μ_{B} 是 Bohr 磁子, $N\bar{\alpha}$ 是高频项, 与温度无关. 图 6a 中的所有曲线在低于 T_{A} 和高于 T_{B} 的部分以及图 6b 中的两条曲线, 都可以利用方程 (1) 拟合出来. 第三部分即晶态的曲线斜率明显高于第一部分即非晶态的曲线斜率, 即晶态样品的 P_{eff} 比非晶态的高. 然而, 液态的纯 Fe 或 Ni 的 P_{eff} 值 (非晶态在结构上类似于液态) 一般是高于它们在固态 (晶态) 时的值的. 对于磁化率的这种矛盾的结果, 可能是由于液态时原子处在高频态, 而固态时原子处在低频态造成的, 这还需要进一步的研究来进行解释.

Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 系合金具有优异的非晶形成能力是因为: (1) 在结构上 6 种组元之间有很大的结构尺寸差, 多组元非晶合金具有比二元非晶合金更紧密的密堆结构^[13], 其直接影响就是抑制了合金中的长程扩散, 使合金在过冷液态具有很大的粘滞性, 阻碍了晶态相的形核和长大. Fe 和 Ni 同属过渡族元素, 它们在原子半径及电负性等原子结构方面相差不大, 所以仅用 Fe 替换 Ni 对原合金系的非晶形成能力影响很小. (2) 在热力学上, 各组元之间具有负混合热, 其中三种主要组元之间具有较大的负混合热, 特别是 Fe 和 Zr 相对其它组元具有最大的负混合热, 这表现在合金系有较低的熔点. (3) 电负性相等或相近的金属元素以金属键结合形成合金, 但在实际物质中, 单纯的金属键、共价键或离子键是很少的, 多数是以混合型化学键形式存在, 而这种混合形式对于非晶态的形成至关重要. 在 Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 系非晶合金中, 各组元之间的电负性不同, 如 Ni 和 Cu 的电负性分别为 1.91 和 1.90, 差接近于 0. (Zr, Ti) 和 (Fe, Ni) 的电负性差也都较小, 而 (Cu, Ti), (Fe, Zr) 的电负性差则较大. 组元间电负性差别的增大决定了过渡性的键型变异, 形成共价-金属混合键, 导致体系中既有原子间相

互位置容易改变, 造成原子堆垛无序; 又有共价键不易变更键长和键角的趋势, 使无序结构稳定, 原子不易长程移动而容易形成非晶相.

3 结论

利用水淬方法获得了 Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 块体非晶合金, 通过控制 Fe 含量及冷却速率得到含有纳米颗粒的非晶基复合材料. 该体系合金的非晶形成能力与性能随 Fe 含量的变化有明显改变, 掺杂适量的 Fe 可提高其热稳定性和硬度. 在过冷液相区中观察到了磁化率的反常变化. 这种变化与加入的 Fe 含量有关, 且它们在非晶态下的有效磁矩比晶态下低.

参考文献

- [1] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1993; 633: 2342
- [2] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 181
- [3] Raicheff R, Zaprianova V, Gattaf E. *J Mater Sci Lett*, 1997; 16: 1701
- [4] Johnson W L. *Mater Sci Forum*, 1996; 225-227: 35
- [5] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 464
- [6] Wang W H, Wei Q, Friedrich S. *Phys Rev*, 1998; 57B: 8211
- [7] Wang W H, Wei Q, Bai H Y. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 58
- [8] Wang W H, Wei Q, Macht M P, Friedrich S, Wollenberger H. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 1053
- [9] Gebert A, Eckert J, Bauer H D, Schultz L. *Mater Sci Forum*, 1998; 269-272: 797
- [10] Wang W H, Wang R J, Li F Y, Zhao D Q, Pan M X. *Appl Phys Lett*, 1999; 74: 1803
- [11] Turnbull D. *Contem Phys*, 1969; 10: 473
- [12] Dai D S, Qian K M. *Ferromagnetics*. Beijing: Science press, 1998: 29-70
(戴道生, 钱昆明, 铁磁学. 上册, 北京: 科学出版社, 1998: 29-70)
- [13] Wang R. *Nature*, 1979; 278: 700