

Zr-Cu-Fe-Al 合金的非晶形成能力、热稳定性及组织结构特征

孙小钧^{1,2} 江鸿翔¹ 张丽丽¹ 赵九洲^{1,2} 何杰^{1,2}

(1.中国科学院金属研究所,师昌绪先进材料创新中心; 2.中国科学技术大学材料科学与工程学院)

摘要 采用铜模铸造法制备了 Zr-Cu-Fe-Al 非晶合金,利用 X 射线衍射仪、差热分析仪及高分辨透射电镜,系统研究了 Al 含量和 Cu 与 Fe 摩尔比对 $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_8$ 合金的非晶形成能力、热稳定性及组织结构的影响。结果表明,随着 Al 含量增加, $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{41-x}Al_x$ 和 $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$ 合金的非晶形成能力均呈现先增加后降低的趋势。对于 $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金,当 Cu 与 Fe 摩尔比在 5 : 5~8 : 2 之间时,合金非晶形成能力较好。 γ 参数及晶化温度研究表明, $Zr_{59}(Cu_{0.7}Fe_{0.3})_{33}Al_8$ 合金具有大的非晶形成能力及高的热稳定性。此外, $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_8$ 合金的 HRTEM 结果表明,由于 Cu 与 Fe 混合焓为正,在快速冷却条件下,合金将会发生液-液相分离,形成富 Fe 和富 Cu 两液相,之后两液相分别发生玻璃转变,最终形成高数量密度的纳米富 Fe 非晶粒子分布在富 Cu 非晶基体上的组织结构。

关键词 非晶形成能力;热稳定性;组织结构;液-液相分离

中图分类号 TG146.4⁺14;TG139⁺.8

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.01.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Glass Forming Ability, Thermal Stability and Microstructure Characteristics of Zr-Cu-Fe-Al Alloy

Sun Xiaojun^{1,2}, Jiang Hongxiang¹, Zhang Lili¹, Zhao Jiuzhou^{1,2}, He Jie^{1,2}

(1.Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences; 2.School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China)

Abstract: The Zr-Cu-Fe-Al amorphous alloy was prepared by copper mold casting. The effects of the Al content and atomic ratio of Cu to Fe on the glass forming ability (GFA), thermal stability and microstructure were investigated by X-ray diffractometer, differential thermal analyzer and high-resolution transmission electron microscopy. The results reveal that the GFA of both $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{41-x}Al_x$ and $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$ alloy are firstly increased and then decreased with the increase of the Al content. For $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ alloy, the glass forming ability is a better when the atomic of Cu to Fe is between 5 : 5 and 8 : 2. The γ parameter and crystallization temperature indicate that $Zr_{59}(Cu_{0.7}Fe_{0.3})_{33}Al_8$ alloy exhibits the excellent GFA and high thermal stability. Moreover, the HRTEM result of $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_8$ alloy indicates that due to the positive enthalpy between Cu and Fe, the alloy undergoes liquid-liquid phase separation during the rapid cooling, forming Cu-rich and Fe-rich liquid phases and then liquid-glass transition occurs, resulting in phase separation nanocrystals in which glassy Fe-rich nanoparticles with high number density are distributed on the glassy Cu-rich matrix.

Key Words: Glass Forming Ability, Thermal Stability, Microstructure, Liquid-liquid Phase Separation

非晶合金是一种原子排列具有短程有序、长程无序特征的一类合金^[1]。相较于传统晶态材料,非晶合金由于缺少位错等晶体缺陷,具有优异的物理化学性能,如高强度、高硬度、高弹性极限、优异的抗腐蚀性能和磁性能等^[2~5],并可作为新型功能结构材料应用于多个领域。随着对于非晶合金体系研究的逐步深入,多个合金

体系被发现,如 Pd 基^[6]、Fe 基^[7]、Ti 基^[8]和 Zr 基^[9,10]非晶合金等。其中,Zr 基非晶合金由于具有高的非晶形成能力、优异的力学性能和抗腐蚀性,使其在生物医用材料等方面具有广阔的应用前景^[11~13],并引起了广泛关注。但是,许多 Zr 基非晶合金都含有有毒元素,如 Ni 和 Be 等,限制了 Zr 基非晶合金的应用,尤其是在生

收稿日期:2020-08-13;修改稿收到日期:2020-09-14
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774264,51974288,51574216);辽宁省自然科学基金资助项目(2019-MS-332)
第一作者简介:孙小钧,男,1993 年出生,博士研究生,沈阳(110016),E-mail: xjsun16s@imr.ac.cn
通信作者:何杰,男,1976 年出生,研究员,沈阳(110016),E-mail: jiehe@imr.ac.cn
引用格式:孙小钧,江鸿翔,张丽丽,等. Zr-Cu-Fe-Al 合金的非晶形成能力、热稳定性及组织结构特征[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(1):16-22.
SUN X J, JIANG H X, ZHANG L L, et al. Glass forming ability, thermal stability and microstructure characteristics of Zr-Cu-Fe-Al alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(1):16-22.

物医用材料方面^[14]。

Zr-Cu-Fe-Al 因不含有毒元素,且其中的 Cu 和 Fe 之间的混合焓为正(Cu-Fe: 13 kJ/mol),原子间相互排斥,使得该合金熔体在冷却过程中可能发生相分离,形成相分离非晶复合材料,使其具有独特的性能^[14~18]。LOUZGUINE-LUZGIN D V 等^[19,20]研究了 Zr-Cu-Fe-Al 非晶合金在加热过程中的结构转变,发现由于 Zr-Cu-Fe-Al 合金在加热过程中发生了纳米尺度相分离,以致没有出现热脆化现象。HE J 等^[2]研究了 Zr-Cu-Fe-Al 合金的压缩性能,发现由于纳米尺度相分离的发生,使得该合金在压缩条件下呈现出“超塑性”特征,并分析了剪切带附近基体局部微结构的演变规律,发现控制相分离尺度可以有效提高非晶合金的塑性。本课题以 $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_8$ 合金为研究对象,系统研究了 Al 含量、Cu 与 Fe 摩尔比对其非晶形成能力、组织结构和热稳定性的影响,并基于热力学数据讨论了 Zr-Cu-Fe-Al 合金组织演变和相形成机制,旨在为 Zr 基非晶合金的应用提供参考。

1 试验材料及方法

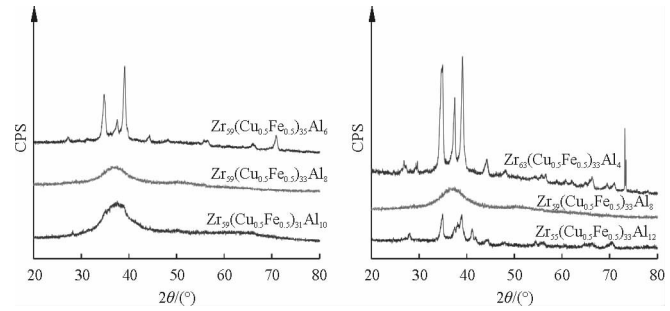
将纯度高于 99.9% (质量分数) 的 Zr、Cu、Fe 和 Al 原料按照设计的名义成分(摩尔分数)配料。金属原料置于电弧熔炼炉的水冷铜坩锅中,待熔炼室真空度达到 2×10^{-3} Pa 后向其中通入高纯氩气至 0.05 MPa。在熔炼母合金之前首先熔炼高纯钛以进一步去除熔炼室中残留的 O_2 ,然后再进行母合金熔炼。反复熔炼母合金 4 次,以确保合金铸锭成分均匀。之后利用铜模吸铸法,在高纯氩气气氛下,将母合金锭通过电弧熔炼后直接吸入铜模中,获得 $\phi 2 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 的试棒。采用 D/max 2500PC X 射线衍射仪(XRD, Cu $K\alpha$)表征试样的相组成和结构, 2θ 范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 G2 F20 透射电镜(TEM)分析试样的组织形貌。采用 ZCR-B 差热分析仪(DTA)表征合金试样的玻璃转变和晶化行为,升温速率为 20 K/min。

2 试验结果和讨论

2.1 Al 含量对 Zr-Cu-Fe-Al 合金非晶形成能力的影响

Zr-Cu-Fe 三元合金在快速冷却过程中可以发生纳米尺度液-液相分离,得到类似于纳米金属玻璃的组织结构。但是该体系非晶形成能力较差,仅能在单辊熔甩的条件下获得纯非晶态试样^[21,22]。Al 元素可以提高 Zr-Cu 和 Zr-Fe 合金的非晶形成能力^[23,24],因此,选取 Al 为添加元素,基于前期研究结果,分别考察了 Al 部分替代 Zr 及 Cu 和 Fe 对 Zr-Cu-Fe-Al 合金非晶形成能

力的影响。图 1 为采用铜模铸造法制备的直径为 2 mm 的 $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{41-x}Al_x$ ($x=6, 8, 10$) 合金和 $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$ ($x=4, 8, 12$) 的 XRD 图谱。由图 1a 可以看出,合金试样的相结构与组成随着 Al 含量增加发生明显变化。当 $x=6$ 时,合金试样主要由多个晶态相组成。随着 Al 含量增加,XRD 图谱中的晶态相衍射峰消失,取而代之的是漫散射峰,表明该合金为非晶态。当 $x=10$ 时,XRD 图谱中再次出现了微弱的晶态相衍射峰。可见,当 Al 部分替代 Cu 和 Fe 时,随着 Al 含量的增加, $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{41-x}Al_x$ 合金的非晶形成能力先增加后降低。由图 1b 可以看出, $Zr_{63}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_4$ 合金试样主要由晶态相组成。



(a) $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{41-x}Al_x$ (b) $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$

图 1 直径为 2 mm 的 Zr-Cu-Fe-Al 合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Zr-Cu-Fe-Al alloy with 2 mm in diameter

图 2 和图 3 分别是直径为 2 mm 的 $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$ 合金 DTA 加热曲线和凝固组织。结合图 2 和图 3a 可知, $Zr_{63}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_4$ 合金主要由枝晶相和非晶基体组成,其结构与三元 Zr-Cu-Fe 棒状合金试样十分相似^[22]。EDX 分析表明,图 3a 中的枝晶相和基体成分分别为 $Zr_{53.89}Cu_{25.78}Fe_{18.56}Al_{1.76}$ 和 $Zr_{69.71}Cu_{11.18}Fe_{16.09}Al_{3.02}$ 。可见,添加的 Al 元素主要富集在非晶基体中。当 Al 含量增加到 8% 时, $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_8$ 合金 XRD 图谱中仅有漫散射峰,表明该合金为非晶态合金。其 SEM 图像(图 3b)没有明显的衬度差别,进一步证实了该合金试样的非晶结构。EDX 分析表明,该

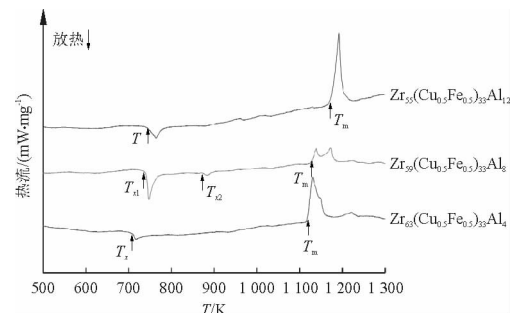


图 2 直径为 2 mm 的 $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$

合金 DTA 加热曲线

Fig.2 DTA heating curves of $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$ alloy with 2 mm in diameter

合金平均成分为 $Zr_{60.18}Cu_{15.96}Fe_{15.16}Al_{8.7}$, 接近合金名义成分。当 Al 含量增加到 12% 时, 合金 XRD 图谱中再次出现了大量晶态相衍射峰, 其 DTA 加热曲线 (见图 2) 表明, 该合金试样中存在着非晶相。由其凝固组织可知, $Zr_{55}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_{12}$ 合金的结构发生了明显改变, 除枝晶相外, 还出现了长条状晶态相和球状相, 见图 3c

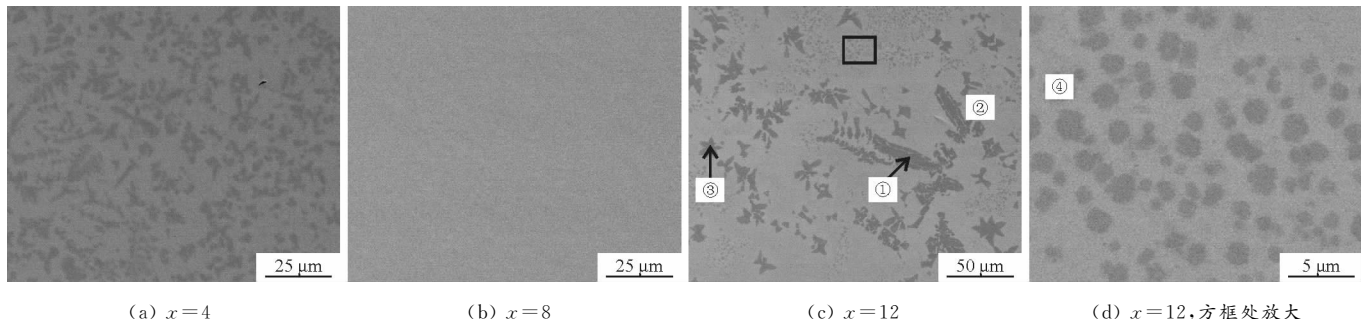


图 3 直径为 2 mm 的 $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$ 合金试样的凝固组织

Fig.3 SEM images of $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$ specimens with 2 mm in diameter

可以看出, 适当增加 Al 含量, 可以提高该合金体系的非晶形成能力。通常, 合金的非晶形成能力与原子堆垛和短程序有关。紧密的原子堆垛将会使原子移动更加困难, 并降低体系的自由能^[25,26]。根据团簇密堆模型, 原子堆垛的基本单元为团簇, 非晶合金可以看做是由不同的密堆团簇所构成^[25]。在 Zr-Cu-Fe-Al 体系中, Al 原子的半径介于 Zr 和 Cu/Fe 之间, Al 的添加能够形成配位数不同的团簇结构, 增大体系的混乱度, 提高原子堆积密度。此外, 这还会导致液体粘滞性随过冷度急剧增加, 合金中原子扩散变得十分困难, 抑制了晶态相的形核和长大, 提高了合金的非晶形成能力。另一方面, Zr 和 Al 的混合焓为 -44 kJ/mol ^[27], Zr 原子和 Al 原子之间存在很强的相互作用, 促使总体键长缩短, 有利于化学短程序的形成, 提高了合金的热稳定性, 有利于非晶形成能力的提高。当添加 Al 含量超过一定范围时, Zr-Cu-Fe-Al 体系非晶能力下降, 可能的原因是 Zr 和 Al 之间存在很强的相互作用, 过多的 Al 将会导致合金中的 Zr-Al 化学短程序占据绝对优势。当合金中只有一种化学短程序占据绝对优势时, 该体系非晶形成能力较差^[28]。

2.2 $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金的非晶形成能力及热稳定性

考虑到 $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_8$ 合金非晶形成能力较好, 进一步研究了 Cu 与 Fe 摩尔比对 $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金相结构和热稳定性的影响。图 4 和图 5 分别是直径为 2 mm 的 $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金铸态圆棒横截面处的 XRD 图谱及 DTA 加热曲线。可以看出, $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金相结构与 Cu 与 Fe 摩尔比有关。结合 XRD 与 DTA 分析可知, 当 Cu 与 Fe 摩尔比小于

和图 3d。EDX 分析表明, 图 3c 和图 3d 中的长条相 (①)、基体 (②)、枝晶相 (③) 和黑色球状粒子 (④) 的组成分别为 $Zr_{38.17}Cu_{11.54}Fe_{31.39}Al_{18.9}$ 、 $Zr_{60.97}Cu_{16}Fe_{13.88}Al_{9.15}$ 、 $Zr_{62.3}Cu_{17.03}Fe_{12.76}Al_{7.91}$ 和 $Zr_{50.02}Cu_{15.57}Fe_{20.97}Al_{13.44}$ 。可见, 当 Al 添加量超过一定范围时, 将会导致富 Al 的晶态相析出。

3 : 7 时, 合金试样为纯晶态结构。当 Cu 与 Fe 摩尔比为 4 : 6 时, 合金试样 XRD 图谱上出现了明显的漫散射峰。当 Cu 与 Fe 摩尔比进一步增加时, 明锐的晶态相衍射峰消失, 表明合金试样为非晶态结构。但当 Cu 与 Fe 摩尔比增加到 9 : 1 时, 试样中又出现了微弱的晶态相衍射峰。可见, 当 Cu 与 Fe 摩尔比在 5 : 5 ~ 8 : 2 之间时, $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金的非晶形成能力较好。

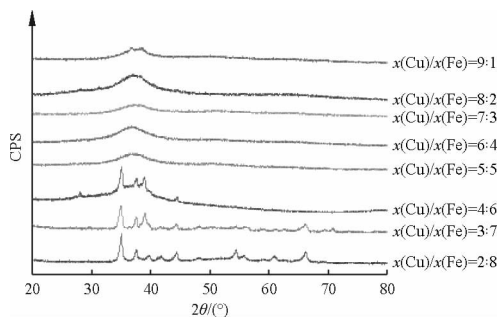


图 4 直径为 2 mm 的 $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ alloy with 2 mm in diameter

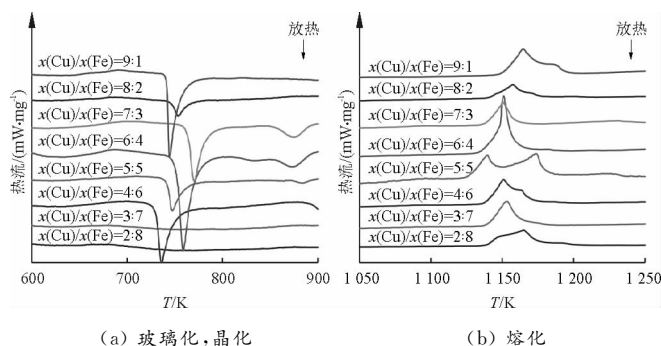


图 5 直径为 2 mm 的 $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金 DTA 加热曲线

Fig.5 DTA heating curves of $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ alloy with 2 mm in diameter

由 DTA 加热曲线可获得合金的热力学参数,如玻璃转变温度(T_g)、晶化温度(T_x)、液相线温度(T_l)、过冷液相区温度范围($\Delta T_x = T_x - T_g$)和 $\gamma[\gamma = T_x / (T_g + T_l)]$ 参数,见表 1。可以看出,随着 Cu 与 Fe 摩尔比增加,合金晶化温度及过冷液相区先增大后降低。晶化温度的升高和过冷液相区的增大均表明合金热稳定性增加。当 Cu 与 Fe 摩尔比为 7 : 3 时,合金过冷液相区最大,约为 124.3 K。 γ 参数表明,随着 Cu 与 Fe 摩尔比的增加,Zr₅₉(Cu_{1-x}Fe_x)₃₃Al₈ 合金非晶形成能力先增加后降低,当 Cu 与 Fe 摩尔比为 7 : 3 时,合金非晶形成能力最好,与过冷液相区宽度一致。虽然 Zr₅₉(Cu_{0.5}Fe_{0.5})₃₃Al₈ 和 Zr₅₉(Cu_{0.7}Fe_{0.3})₃₃Al₈ 合金非晶形成能力较好,但其非晶临界形成尺寸仅为 2 mm,见图 6。而有研究表明,Zr₆₀Cu₂₅Fe₅Al₁₀ 和 Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ 合金非晶临界形成尺寸可达 20 mm^[29]。两者相差较大的原因可能是 Zr₅₉(Cu_{1-x}Fe_x)₃₃Al₈ 体系整体偏离了 Zr-Cu-Fe-Al 中的共晶点成分,导致其整体非晶形成能力较差。

表 1 Zr₅₉(Cu_{1-x}Fe_x)₃₃Al₈ 合金的热力学参数
Tab.1 Thermodynamic parameters of Zr₅₉(Cu_{1-x}Fe_x)₃₃Al₈ alloy

试样	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/K$	T_l/K	γ
Zr ₅₉ (Cu _{0.9} Fe _{0.1}) ₃₃ Al ₈	644.8	741.8	97.0	1 183.4	0.406
Zr ₅₉ (Cu _{0.8} Fe _{0.2}) ₃₃ Al ₈	648.9	747.2	98.3	1 168.5	0.411
Zr ₅₉ (Cu _{0.7} Fe _{0.3}) ₃₃ Al ₈	638.8	763.1	124.3	1 161.7	0.424
Zr ₅₉ (Cu _{0.6} Fe _{0.4}) ₃₃ Al ₈	636.5	751.9	115.4	1 160.2	0.418
Zr ₅₉ (Cu _{0.5} Fe _{0.5}) ₃₃ Al ₈	632.8	741.4	108.6	1 179.1	0.409
Zr ₅₉ (Cu _{0.4} Fe _{0.6}) ₃₃ Al ₈	635.8	730.6	94.8	1 165.7	0.406
Zr ₅₉ (Cu _{0.3} Fe _{0.7}) ₃₃ Al ₈	—	—	—	1 161.7	—
Zr ₅₉ (Cu _{0.2} Fe _{0.8}) ₃₃ Al ₈	—	—	—	1 173.8	—

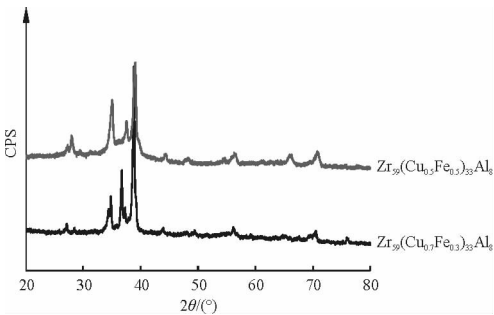


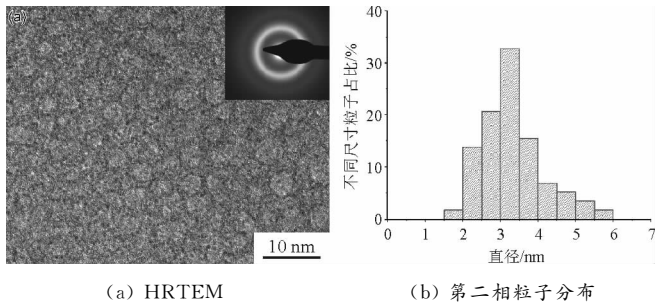
图 6 直径为 3 mm 的 Zr₅₉(Cu_{1-x}Fe_x)₃₃Al₈ 合金 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of Zr₅₉(Cu_{1-x}Fe_x)₃₃Al₈ alloy with 3 mm in diameter

根据 Inoue 三原则^[30]及混合焓理论^[31],在合金体系中引入具有正混合焓的原子对将不利于非晶的形成。在 Zr-Cu-Fe-Al 合金中,虽然 Cu 与 Fe 混合焓为正,但是适当调整 Cu 与 Fe 摩尔比却能提高非晶的形成能力,这与 Inoue 三原则不相符。此外,有研究表明,在 Zr-Cu-Fe 三元合金中,适当调整 Cu 与 Fe 摩尔比也能提高合金的非晶形成能力^[21,22]。可能原因之一是尽管 Cu 与 Fe 混合焓为正,但是 Zr、Fe 和 Al 元素之间存在强烈且复杂的相互作用,在一定程度上可以抵消 Cu 和

Fe 之间正混合焓的影响,这种强烈的相互作用还会促进溶体中短程序(SRO)(如二十面体团簇)的形成^[29],有利于提高非晶形成能力。另一个可能的原因是,在多组分非晶合金中,添加的溶质元素一般会被溶剂元素所包围,所以溶质元素 Cu 和 Fe 之间很少直接成键,从而在一定程度上降低了 Cu 和 Fe 之间化学不相容性的影响。并且,Cu 和 Fe 之间的化学不相容性将会引起正混合焓元素原子在团簇周围的重新分配,形成更多具有更低势能的以 Cu 和 Fe 为中心的短程序和中程序团簇^[29],使合金体系更加稳定,从而提高了合金的非晶形成能力和热稳定性。而当 Cu 与 Fe 摩尔比超过一定范围时,Cu 和 Fe 之间的化学不相容性将会占据主导地位,导致合金非晶形成能力下降。

2.3 Zr-Cu-Fe-Al 合金组织结构特征及其形成机制

在 Zr-Cu-Fe-Al 合金中,由于 Cu 与 Fe 混合焓为正,使得该合金在冷却过程中可能发生液-液相分离,从而形成相分离非晶合金^[2,15]。图 7 是直径为 2 mm 的 Zr₅₉(Cu_{0.5}Fe_{0.5})₃₃Al₈ 合金试棒的 HRTEM 图及第二相粒子尺寸分布。可以看出,该合金在冷却过程中发生了液-液相分离,表明 Cu-Fe 二元合金的液-液不混溶区可以延伸到 Zr-Cu-Fe-Al 合金中。分析表明,该合金中含有高数量密度的纳米尺度的富 Fe 非晶“球晶”粒子(图 7a 中浅灰色区域),灰色区域为富 Cu 非晶基体,具有蜂窝状组织特征。定量金相分析表明,第二相粒子尺寸主要集中在 2~5 nm 范围内,粒子体积分数约为 47.9%,见图 7b。这种特殊的组织结构特征,与经由磁控溅射等方法制备的纳米金属玻璃的组织结构十分相似。



(a) HRTEM (b) 第二相粒子分布
图 7 直径为 2 mm 的 Zr₅₉(Cu_{0.5}Fe_{0.5})₃₃Al₈ 合金的 HRTEM 图和第二相粒子尺寸分布

Fig.7 HRTEM image of Zr₅₉(Cu_{0.5}Fe_{0.5})₃₃Al₈ alloy with 2 mm in diameter and the size distribution of the second-phase nanospheres

为了进一步分析该合金液-液相分离特征及其组织形成机制,采用相关热力学数据^[32~35],计算了 Zr₅₉(Cu_{1-x}Fe_x)₃₃Al₈ 合金吉布斯自由能曲线和液-液不混溶区。Zr-Cu-Fe-Al 合金体系中吉布斯自由能可表示为

$$G_m = \sum_i^0 G_i x_i + R \cdot T \sum_i x_i \ln x_i + {}^E G_m \quad (1)$$

式中, G_m 为摩尔吉布斯自由能, kJ/mol ; R 为气体常数; T 为热力学温度, K ; x_i 为组元 i ($i = \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Al}$) 的摩尔分数; $^{\text{E}}G_m$ 为剩余吉布斯自由能, kJ/mol 。

目前, 有关 Zr-Cu-Fe-Al 合金相互参数的研究尚未见报道。因此本课题利用二元及三元相互作用参数来分析 Zr-Cu-Fe-Al 合金的液-液相分离特征。图 8 为 $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{33}\text{Al}_8$ 合金吉布斯自由能曲线图。图 9 为计算所得液态组元不混溶区及组织转变示意图。可以看出, 当合金熔体温度为 $1\,000\text{ K}$ 时, 其吉布斯自由能曲线表现为凹形曲线, 这表明合金熔体以单一液相稳定存在。而当合金熔体温度为 800 K 和 600 K 时, 其吉布斯自由能曲线表现为中部向上凸起两端下凹, 两端下凹部分存在公切线, 表明在该温度下处于两切点区间内

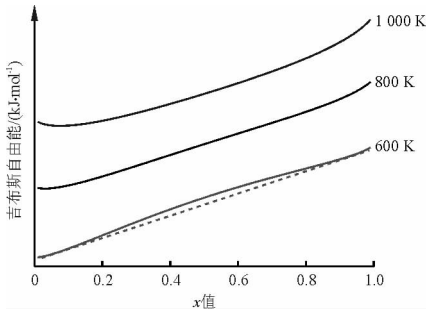


图 8 $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{33}\text{Al}_8$ 合金的吉布斯自由能曲线
Fig.8 The calculated Gibbs free energy curves of $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{33}\text{Al}_8$ alloy

的合金熔体将会发生液-液相分离形成两个共存的液相。不同温度下曲线的两个公切点的轨迹构成了组元液态不混溶区域的边界线, 见图 9b 实线。通过热力学计算, 可以获得不同温度下吉布斯自由能曲线的拐点。将不同温度下的拐点连接成曲线, 则可获得调幅分解曲线, 见图 9b 虚线。由计算所得的组元液态不混溶区域 (图 9b) 可知, $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{33}\text{Al}_8$ 合金发生液-液相分离的温度 (T_c) 约为 840 K 。图 9a 和图 9c 为 $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{33}\text{Al}_8$ 合金组织演变过程示意图。当温度较高时 ($T > T_c$), 合金熔体是均匀的。随着温度降低, 单一合金熔体被过冷到液态不混溶区域 ($T_g < T < T_c$), 将会发生液-液相分离, 形成富 Fe 和富 Cu 两液相。通常, 液-液相分离机制主要有形核-长大机制和调幅分解机制^[36]。通过形核-长大机制发生液-液相分离最终将会得到弥散液滴组织结构 (见图 9a), 而通过调幅分解机制发生相分离将会形成两相互连的组织结构 (见图 9c)。当温度进一步降低到玻璃转变温度时, 由于经由液-液相分离形成的两液相非晶形成能力较好, 两液相将会发生玻璃转变, 最终形成相分离纳米金属玻璃。此外, 相较于文献^[15, 21]中的 Zr 基非晶合金的组织, $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{33}\text{Al}_8$ 合金中的第二相粒子体积分数明显增加。这是因为 $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{33}\text{Al}_8$ 合金发生液-液相分离的温度进一步降低, 过冷度增大导致第二相形核率增加, 有利于获得高数量密度的第二相粒子。

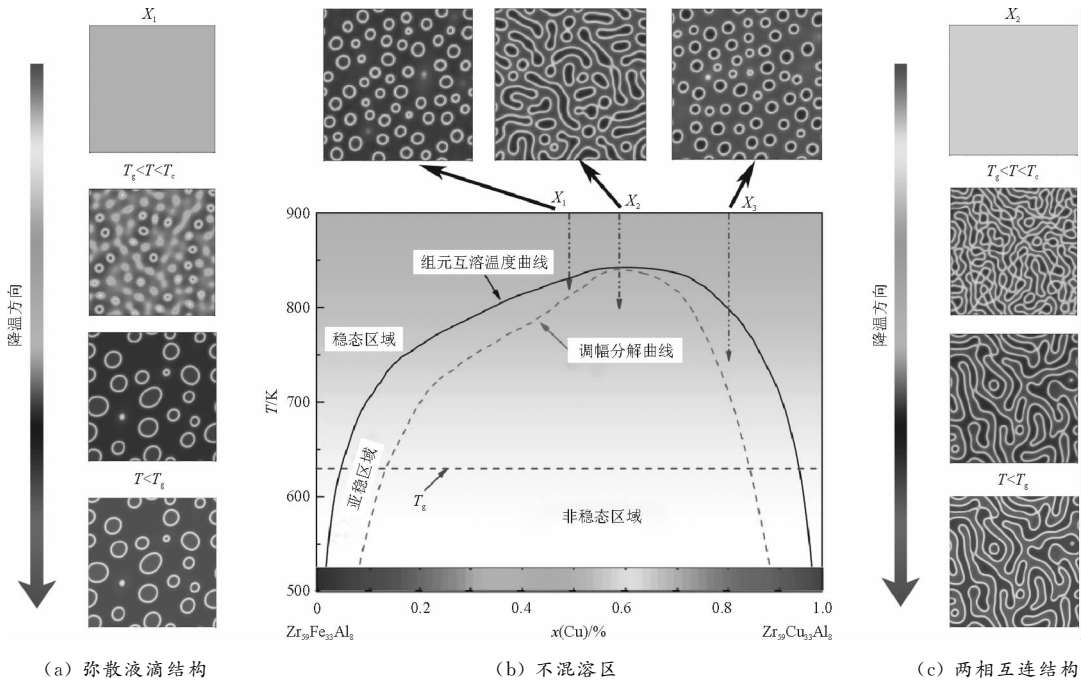


图 9 计算所得液态组元不混溶区及组织转变示意图

Fig.9 Schematic diagram of the microstructure evolution of the $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_{33}\text{Al}_8$ alloy with decreasing temperature and the calculated metastable miscibility gap

纳米尺度粒子的形成则主要与深过冷条件下合金熔体粘度大有关。一方面, 在深过冷条件下发生液-液

相分离, 合金熔体粘度为 $10^6 \sim 10^7\text{ Pa} \cdot \text{s}$ ^[37], 溶质扩散系数小, 而粒子的长大速度与溶质扩散系数呈正比关

系。因此,在深过冷条件下,粒子的长大速率显著降低,有利于获得纳米尺度的粒子。另一方面,深过冷条件下合金熔体粘度大,有利于抑制粒子的运动,降低粒子间的碰撞凝并,从而获得均匀的纳米尺度的组织结构。

3 结 论

(1) 对于 $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{41-x}Al_x$ 和 $Zr_{67-x}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_x$ 合金,随着 Al 含量增加,合金的非晶形成能力呈现先增加后降低的趋势。

(2) 对于 $Zr_{59}(Cu_{1-x}Fe_x)_{33}Al_8$ 合金,当 Cu 与 Fe 摩尔比在 5 : 5~8 : 2 之间时,合金非晶形成能力较好,且随着 Cu 与 Fe 摩尔比的增加呈现先增加后降低的趋势。 γ 参数及晶化温度表明, $Zr_{59}(Cu_{0.7}Fe_{0.3})_{33}Al_8$ 合金具有大的非晶形成能力及高的热稳定性。

(3) Cu-Fe 合金亚稳液-液不混溶区可以延伸到 Zr-Cu-Fe-Al 合金中。在 $Zr_{59}(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_{33}Al_8$ 合金中,由于液-液相分离开始温度的降低及深过冷条件下合金熔体粘度大,最终形成了高数量密度的纳米尺度富 Fe 非晶粒子分布在富 Cu 非晶基体上的相分离纳米金属玻璃。

参 考 文 献

- [1] LOFFLER J F. Bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2003, 11: 529-540.
- [2] HE J, KABAN I, MATTERN N, et al. Local microstructure evolution at shear bands in metallic glasses with nanoscale phase separation[J]. *Science Report*, 2016(6): 25 832.
- [3] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Acta Material*, 2000, 48: 279-306.
- [4] GREER A L. Metallic glasses[J]. *Science*, 1995, 267: 1 947-1 953.
- [5] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glasses[J]. *Materials Science and Engineering R-Reports*, 2004, 44: 45-89.
- [6] HE Y, SCHWARZ R B, ARCHULETA J I. Bulk glass formation in the Pd-Ni-P system[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69: 1 861-1 863.
- [7] CHEN S Q, HUI K Z, DONG L Z, et al. Excellent long-term reactivity of inhomogeneous nanoscale Fe-based metallic glass in waste water purification[J]. *Science China Materials*, 2019, 63: 453-466.
- [8] HE G, ECKERT J, LOSER W. Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites[J]. 2003, 51: 1 621-1 631.
- [9] HE J, MATTERN N, KABAN I, et al. Enhancement of glass-forming ability and mechanical behavior of zirconium-lanthanide two-phase bulk metallic glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 618: 795-802.
- [10] HE J, MATTERN N, TAN J, et al. A bridge from monotectic alloys to liquid-phase-separated bulk metallic glasses: Design, microstructure and phase evolution[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 2 102-2 112.
- [11] JANG D C, GREER J R. Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses[J]. *Nature Materials*, 2010, 9: 215-219.
- [12] XING L Q, LI Y, RAMESH K T, et al. Enhanced plastic strain in Zr-based bulk amorphous alloys[J]. *Physical Review*, 2001, B64: 180 201.
- [13] 孙小钧,何杰,王中原,等. Ce-Zr 基金液-液相分离机制及双相块体非晶合金研究[J]. *中国科学:技术科学*, 2018, 48(12): 1 413-1 421.
- [14] JIN Z S, YANG Y J, ZHANG Z P, et al. Effect of Hf substitution Cu on glass-forming ability, mechanical properties and corrosion resistance of Ni-free Zr-Ti-Cu-Al bulk metallic glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 668-675.
- [15] PAN J, LIU L, CHAN K C. Enhanced plasticity by phase separation in CuZrAl bulk metallic glass with micro-addition of Fe[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60: 822-825.
- [16] BUZZI S, JIN K, UGGOWITZER P J, et al. Cytotoxicity of Zr-based bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 729-734.
- [17] QIU C L, CHEN Q, LIU L, et al. A novel Ni-free Zr-based bulk metallic glass with enhanced plasticity and good biocompatibility[J]. *Scripta Material*, 2006, 55: 605-608.
- [18] HE J, ZHAO J Z, RATKE L. Solidification microstructure and dynamics of metastable phase transformation in undercooled liquid Cu-Fe alloys[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 1 749-1 757.
- [19] LOUZGUINE-LUZGIN D V, XIE G, ZHANG Q, et al. Effect of Fe on the glass-forming ability, structure and devitrification behavior of Zr-Cu-Al bulk glass-forming alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2014, 90: 1 955-1 968.
- [20] LOUZGUINE-LUZGIN D V, JIANG J, BAZLOV A I, et al. Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass[J]. *Scripta Material*, 2019, 167: 31-36.
- [21] SUN X J, HE J, CHEN B, et al. Microstructure formation and electrical resistivity behavior of rapidly solidified Cu-Fe-Zr immiscible alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 44: 201-208.
- [22] SUN X J, HE J, ZHAO J Z. Microstructure formation and nanoindentation behavior of rapidly solidified Cu-Fe-Zr immiscible alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2020, 993: 39-44.
- [23] TABESHIAN A, MAO H H, ARNBERG L, et al. Investigation of glass forming ability in the Zr-rich part of the Zr-Fe-Al ternary system[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125: 65 101.
- [24] CUI X, ZHANG X F, LI J J, et al. Centimeter-sized CuZrAl bulk metallic glass with good plasticity and chemical heterogeneity[J]. *Intermetallics*, 2020, 121: 106 773.
- [25] SHEN H W, LUO W K, ALAMGIR F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses[J]. *Nature*, 2006, 439: 419-425.
- [26] MIRACLE D B. A structural model for metallic glasses[J]. *Nature Materials*, 2004, 3: 697-702.
- [27] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2 817-2 829.
- [28] 惠希东,陈国良. 块体非晶合金[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [29] ZHANG Q S, ZHANG W, INOUE A. Ni-free Zr-Fe-Al-Cu bulk metallic glasses with high glass-forming ability[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61: 241-244.
- [30] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2000(1): 279-306.
- [31] LI P Y, WANG G, DING D, et al. Glass-forming ability, thermodynamics and mechanical properties of novel Ti-Cu-Ni-Zr-Hf bulk metallic glasses[J]. *Material Design*, 2014, 53: 145-151.

熔体过热处理对亚共晶 Al-10Mg₂Si 合金磨损性能的影响

王鑫^{1,2} 刘祥玲² 牛玉² 杨军¹ 杨鑫华¹

(1.大连交通大学材料与科学工程学院; 2.吉林化工学院机电工程学院)

摘要 对亚共晶 Al-10Mg₂Si 合金进行熔体过热处理,通过削-盘式摩擦磨损试验研究了显微组织对亚共晶 Al-10Mg₂Si 合金磨损性能的影响。结果表明,熔体过热处理后,初生 α -Al 相转变为近球状等轴晶,Mg₂Si 相呈纤维状和短杆状均匀分布,且其二次枝晶间距降低了 58%,硬度提高了 13.5%,同时其磨损速率降低了 16.49%。磨屑由合金未经熔体过热处理的推碾薄片状与卷曲状转变为小块粉末状,剥落区面积减小,剥落坑、犁沟和挤压沟槽均变浅。磨损机制由粘着磨损、氧化磨损和磨粒磨损共存转化为以剥层磨损为主,粘着磨损与部分氧化磨损共存的形式,说明熔体过热处理改善了合金的磨损性能。

关键词 亚共晶 Al-10Mg₂Si 合金;熔体过热处理;显微组织;磨损性能

中图分类号 TG444;TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.01.004 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Effects of Melt Superheating Treatment on Wear Properties of Hypoeutectic Al-10Mg₂Si Alloy

Wang Xin^{1,2}, Liu Xiangling², Niu Yu², Yang Jun¹, Yang Xinhua¹

(1.School of Material Science and Engineering, Dalian Jiaotong University;
2.College of Mechanical and Electrical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology)

Abstract: The effects of microstructure on the wear properties of hypoeutectic Al-10Mg₂Si alloy after melt superheating treatment were investigated by means of the grinding-disk friction and wear test. The results reveal that the primary α -Al phase is converted from fishbone to equiaxed structure, and Mg₂Si phase is uniformly distributed in fibrous and short rod shape after melt superheat treatment. The secondary dendrite interval of Mg₂Si phase is decreased by 58%, and the hardness is increased by 13.5%, meanwhile the wear rate is decreased by 16.49%. The wear debris is changed from push milling flake type and curl type without melt superheating treatment to small powder shape. The wear debris are converted from pull-chip and crimp type without superheating treatment to small powder shape. The spalling area is decreased, and the spalling pit, furrow and extrusion groove become shallow. The wear mechanism is dominated from adhesive wear, oxidation wear and abrasive wear to coexisting of delamination wear, adhesive wear and partial oxidation wear, which indicate that the melt superheating process can improve the wear properties of the alloy.

Key Words: Hypoeutectic Al-10Mg₂Si, Melt Superheating Treatment, Microstructure, Wear Behavior

收稿日期:2020-08-02;修改稿收到日期:2020-09-21
基金项目:吉林化工学院科研基金资助项目(2019018)
第一作者简介:王鑫,女,1986 年出生,讲师,辽宁大连(116028),E-mail:wangxin050201@126.com
通信作者:杨鑫华,男,1969 年出生,教授,辽宁大连(116028),E-mail:yangxh@djtu.edu.cn
引用格式:王鑫,刘祥玲,牛玉,等. 熔体过热处理对亚共晶 Al-10Mg₂Si 合金磨损性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(1): 22-25.
WANG X, LIU X L, NIU Y, et al. Effect of melt superheating treatment on wear properties of hypoeutectic Al-10Mg₂Si Alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(1): 22-25.

[32] CHEN H L, DU Y, XU H H, et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the ternary Al-Cu-Fe system[J]. Journal of Materials Research, 2009, 24: 3 154-3 164.

[33] DREVAL L A, AGRAVAL P G, TURCHANIN M A. Enthalpy of mixing of liquid Cu-Fe-Zr alloys at 1873 K (1 600 °C)[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2015, 46: 2 234-2 245.

[34] GUO C P, DU Z M, LI C R, et al. Thermodynamic description of the Al-Fe-Zr system[J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2008, 32: 637-649.

[35] HSIAO H M, LIANG S M, CHMIDS-FETZER R, et al. Thermodynamic assessment of the Ag-Zr and Cu-Zr binary systems[J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2016, 55: 77-87.

[36] HE J, LI H Q, YANG B J, et al. Liquid phase separation and microstructure characterization in a designed Al-based amorphous matrix composite with spherical crystalline particles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489: 535-540.

[37] BAKKE E, BUSCH R, JOHNSON W L. The viscosity of the Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} bulk metallic-glass forming alloy in the supercooled liquid[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67: 3 260-3 262.