

熔体保温时间对锆基非晶合金力学性能的影响

杨九卿¹ 寇生中¹ 李晓诚¹ 李春玲² 李春燕¹ 赵燕春¹
(1.兰州理工大学材料科学与工程学院;2.兰州理工大学机电工程学院)

摘 要 采用水冷铜坩埚熔炼和铜模吸铸法制备了 $\phi 3\text{ mm}$ 的 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金试样,研究了熔体保温时间对锆基非晶合金力学性能的影响。结果表明,延长熔体保温时间有利于提高非晶合金的力学性能,其中保温 10 min 和 25 min 的试样的室温塑性和屈服强度均明显高于保温时间短的试样,且保温 10 min 与保温 25 min 试样的室温塑性和屈服强度变化差值明显低于保温时间短的试样,说明 10 min 以上保温工艺使非晶合金的力学性能的稳定性提高。综合而言,熔体保温 10 min 以上有利于提高锆基非晶合金的综合力学性能及其稳定性。

关键词 保温时间;Zr 基非晶合金;力学性能;室温压缩

中图分类号 TG139;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.012.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Melt Holding Time on Mechanical Properties of Zr-based Amorphous Alloy

Yang Jiuqing¹, Kou Shengzhong¹, Li Xiaocheng¹, Li Chunling², Li Chunyan¹, Zhao Yanchun¹
(1.School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology;
2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology)

Abstract: The amorphous alloy $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ with a diameter of 3 mm was prepared by water-cooled copper crucible smelting and copper mold suction casting, and the effect of holding time on mechanical properties of Zr-based amorphous alloy was investigated. The results reveal that the extension of melt holding time is beneficial to improving the mechanical properties. The plasticity and yield strength of specimens held for 10 min and 25 min are significantly higher than those of one held for a short time at room temperature, and the difference between specimens held for 10 min and 25 min are significantly lower than those held for a short time, indicating that holding over 10 min attributes to stability of mechanical properties of amorphous alloys. In general, melt holding time over 10 min is available to improve comprehensive mechanical properties and stability of Zr-based amorphous alloys.

Key Words: Holding Time, Zr-based Amorphous Alloy, Mechanical Properties, Room Temperature Compression

非晶合金因具有高强度、高硬度、耐磨性和耐腐蚀性好^[1-4]等优良性能而受到广泛关注。近年来,研究者通过真空压力铸造、真空吸铸、铜模铸造、3D 打印等方法对块体非晶合金成形方法进行了研究^[5]。熔体保温时间是指在合金熔炼过程中达到吸铸温度时,保温一段时间后进行吸铸成形,对晶粒有明显的细化作用^[6-7]。此外,随着熔体保温时间延长,熔体中原子的有序度降低,原子排列的均匀程度增加^[8],影响合金最终凝固组织和性能^[9]。合金的熔体结构不仅取决于其合金成分,还受到合金熔体的温度和热历史的影响^[10]。适当的熔

体保温处理使合金熔体的成分和温度更加均匀,并提高综合力学性能,已被逐渐认识并得到一定应用。

在铸造成形工艺中熔体温度和稳定性对铸件的组织和性能有着重要的影响^[11]。目前,有关非晶合金熔体保温时间方面的研究很少。冯雪磊^[8]对 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 非晶合金在一定温度下进行了不同保温时间的试验,发现随着保温时间延长, $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 非晶合金原子排列混乱度增加,平均自由体积增加,强度和塑性均有提高。因此,本研究以 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金为对象,采用真空水冷铜坩埚悬浮熔炼炉和铜模

收稿日期:2023-01-11;修改稿收到日期:2023-01-30
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51971103,51861021);甘肃省重点研发计划资助项目(20YF8GA052)
第一作者简介:杨九卿,男,1998 年出生,硕士研究生,兰州(730050),E-mail: 1402177498@qq.com
通信作者:寇生中,男,1962 年出生,教授,兰州(730050),E-mail: kousz@lut.cn
引用格式:杨九卿,寇生中,李晓诚,等. 熔体保温时间对锆基非晶合金力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(12): 1 664-1 668.
YANG J Q, KOU S Z, LI X C, et al. Effects of melt holding time on mechanical properties of Zr-based amorphous alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(12): 1 664-1 668.

吸铸法制备棒状非晶合金试样,通过调整真空吸铸法工艺参数,改变吸铸前熔融状态的保温时间,研究熔体保温时间对非晶合金力学性能的影响,旨在为非晶合金的制备提供参考。

1 试验方法与材料

采用质量分数为 99.95% 的 Zr 粉、Ti 粉、Cu 粉以及 99.99% 的 Al 粉制备 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ (摩尔分数) 非晶合金,制备母合金锭质量为 60 g,配料时保证每种元素的质量误差在 0.5% 以内,并使用超声波清洗。将配备好的合金颗粒放入水冷铜坩埚悬浮熔炼炉中重熔 3 次以上,以保证合金成分和结构的均匀性,利用铜模吸铸法制备直径为 $\phi 3\text{ mm}$ 的非晶合金棒状试样。第 1 次熔炼合金时要缓慢增加功率,每 30 s 增加 0.1 kW 直至增加到 0.5 kW,再每 30 s 增加 0.5 kW 直至 10 kW 后保温 1 min,之后再降到 6 kW 保温 1 min 后关闭熔炼炉。第 2 次熔炼合金时在初始升温可以直接在 30 s 内从 0 提升至 0.5 kW,之后过程与第 1 次一致。第 3 次熔炼合金时放入棒状试样铜模,熔炼过程和第 2 次熔炼相同,只改变在 6 kW 吸铸前的保温时间,保温时间分别选取 1、4、7、10 和 25 min,在相同压差下吸铸棒状试样,熔炼和吸铸原理见图 1。

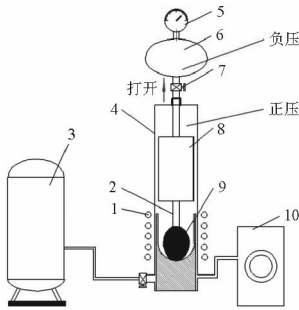


图 1 吸铸原理示意图

Fig.1 Principal diagram of suction casting

- 1.感应线圈 2.玻璃管 3.氩气罐 4.玻璃保护罩 5.压力表
6.压力罐 7.阀门 8.铜模 9.熔融金属 10.真空泵

采用金刚石切片机在非晶合金相同部位截取 $\phi 3\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的试样若干,用砂纸打磨光滑、抛光,超声清洗 10 min 后,采用 D8 ADVANCE 型大功率转靶 X 射线衍射仪(Cu-K α)对试样进行相组成分析,衍射角设定为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速率调节至 $5(^{\circ})/\text{min}$;采用 HV-1000 显微硬度仪对非晶合金进行硬度测试,每种试样打 5 个点取平均值。使用 WDW-100D 型万能试验机对试样进行室温压缩塑性测试,压缩速率为 $1\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$,压缩试样尺寸为 $\phi 3\text{ mm}\times 6\text{ mm}$,结果取 3 个试样的平均值;采用 Quanta450FEG 扫描电镜(SEM)观察试样断口及剪切带形貌。

2 结果与讨论

图 2 为不同熔体保温时间下 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金的 XRD 图谱。可以看出,不同保温时间下合金在 $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 衍射角范围内均出现了明显的非晶态所具有的漫散射峰,且无明显的晶化峰,说明试样均为非晶态。

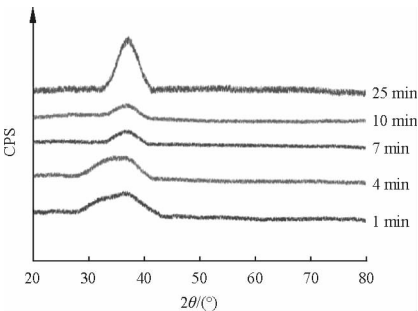


图 2 不同参数试样下的 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ specimens with different parameters

图 3 为不同保温时间下 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金的室温压缩应力-应变曲线。根据应力-应变曲线得到合金压缩性能参数表,包含屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 、塑性应变 ϵ_p 和弹性模量 E ,见表 1。进一步分析发现试样的屈服强度从 1 min 到 4 min 时有所下降,4 min 以后强度有所提升,而在 10 min 和 25 min 时的强度基本相同;试样的室温压缩塑性在 7 min 之前表现较低,10 min 和 25 min 下的塑性表现更好,其中 10 min 下的试样达到 1.64%,相比 1 min 时提升了约 140%,具体变化趋势见图 4。

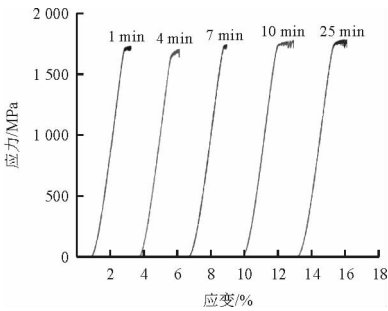


图 3 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金试样压缩应力-应变曲线

Fig.3 Compressive stress-strain curves of $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ alloy specimen

表 1 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金试样压缩性能参数

Tab.1 Compressive performance parameter of $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ alloy specimen

保持时间/min	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\epsilon_p/\%$	E/GPa
1	1 695.40	0.70	62.8
4	1 639.90	0.88	58.2
7	1 682.79	0.65	62.1
10	1 729.21	1.64	60.8
25	1 729.60	1.40	58.3

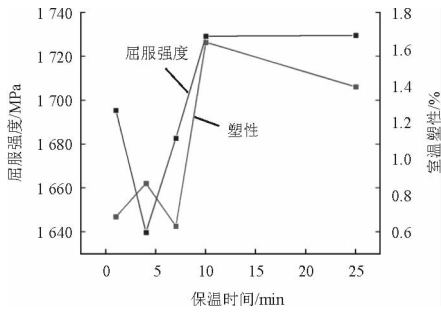


图4 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金屈服强度和塑性
保温时间的关系

Fig.4 Relationship between yield strength or plasticity of $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ amorphous alloys with holding time

10 min 和 25 min 下的屈服强度较高,但差别不大,可以近似认为在同一水平。弹性模量整体上呈现起伏趋势且差值较小。由图 3 和表 1 可知,随着熔体保温时间延长,非晶合金试样的强度与塑性均明显提高,其中 10 min 与 25 min 的非晶合金试样综合力学性能更好。

由图 3 可以看出,不同保温时间下试样受压时均呈现明显的弹-塑性变形行为,即受挤压的试样先随着应力的增加发生了弹性形变。随着应力不断增加,试样产生屈服并伴随着塑性变形,在压缩应力-应变曲线上表现出锯齿流变的特点。随着应力和塑性应变不断增加,强度持续增大,这一现象与“加工硬化”现象相似。锯齿流变愈大,表明能量耗散的效果越明显,越不容易断裂^[12]。在锯齿流变过程中,锯齿上升时的受力部分是一个弹性的再加载过程,而迅速下降的部分代表着剪切带的快速软化和扩展,锯齿流动现象是剪切带间歇性运动行为的一种体现。

图 5 为 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金试样室温压缩下应力-应变塑性阶段的放大图。可以看出,曲线的塑性部分出现了一定数量的锯齿,说明该合金发生了明显的锯齿流变行为。通过定义应力降幅 $\Delta\sigma$ 可以判断锯齿流变随塑性变形量的变化特点。非晶合金的塑性变形

过程实际是能量不断累积和释放的过程。随着变形的进行,锯齿状结构逐渐增大,塑性变形也更加困难,从另一个角度讲,锯齿流变行为会涉及到很多的能量。从图 5 放大图可以看出,保温 25 min 时,一个应力锯齿由应力上升和应力下降部分组成。一般认为应力上升部分是弹性再加载过程,应力下降部分表示材料真实塑性应变过程,这一过程将产生剪切带并延伸。由图 5 还可看出,在塑性变形阶段,锯齿由密集变为稀疏,剪切带的形成和延伸所需时间较长,不利于多重剪切带的形成。最终试样沿着剪切带单向扩展,最后造成断裂。随着塑性应变增大,锯齿的应力降幅 $\Delta\sigma$ 也逐渐增大。对锯齿数进行进一步分析,根据高记鹏^[12]研究可知,在锯齿统计中,试验机载荷传感器测量时产生的噪声会造成小于 0.5 MPa 的应力降幅误差,故小于 0.5 MPa 的应力降幅不计入考量。统计锯齿事件个数 N 为应力降幅 $\Delta\sigma$ 值大于 0.5 MPa 的次数,以 5 MPa 为一个节点共统计了 0.5~35 MPa 的应力降幅数量分布,结果见图 6。可以看出,对于塑性较好的非晶合金试样,其锯齿分布呈现出单调下降的趋势并且更多的锯齿分布应力降幅在 0.5~5 MPa 之间,说明非晶合金的锯齿流变行为与其宏观塑性关系密切。

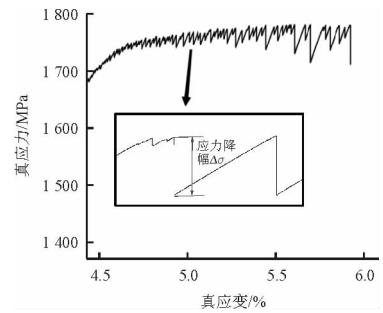


图5 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 合金表现出的锯齿流变特征及应力降幅
Fig.5 Serrated rheological characteristics and stress drop of $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ alloy

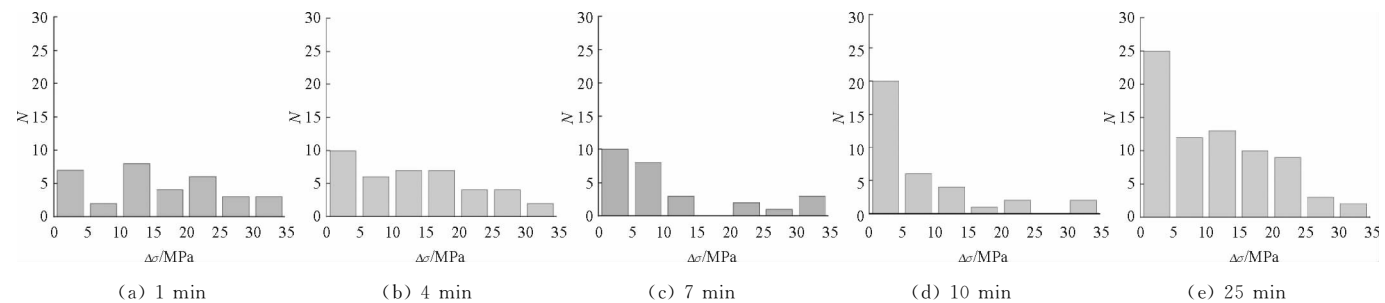


图6 不同熔体保温时间试样的锯齿流变特征参数应力降幅分布图

Fig.6 Stress decent distribution of serrated rheological characteristic parameters of specimens with different melt holding time

图 7 为不同保温时间下合金的室温压缩断裂后的剪切带形貌。可以看出,剪切带在塑性变形过程中处于高度局域化状态,是非晶合金常温及低温条件下变形的

主要机制,表现为典型的脆性断裂。同时,剪切带是失稳断裂产生的根本原因,单向加载过程中会导致剪切断裂,处于复杂的应力状态时,裂纹往往沿着剪切带起裂

并扩展^[13]。此外还可看出,不同试样侧面均出现不同数量的主、次剪切带。合金变形时,要承受一定外加应力,剪切带仅发生于局部变形的区域,剩余剪切带仍呈

刚性,仅产生弹性变形。当变形达到合金的屈服点时,自由体积形成和湮灭之间达到了动态平衡过程。自由体积随塑性变形量的增加而不断增加,同时,剪切带也

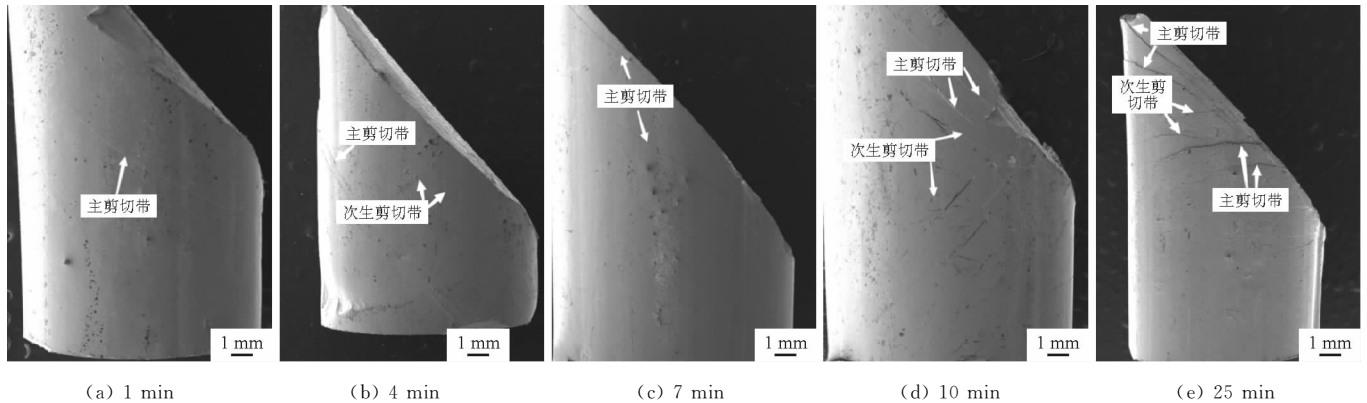


图7 不同非晶合金试样在室温压缩断裂后的剪切带形貌

Fig.7 Morphologies of shear zone in amorphous alloy specimens after compression fracture at room temperature

随之不断延伸,剪切带之间的作用使合金变形行为发生变化。剪切带呈现在应力-应变曲线上为锯齿流变。根据时博等^[14]研究,剪切带上被证明拥有比基体更多的自由体积,非晶合金在发生非均匀塑性变形之后,大量的剪切带被保存,从而使自由体积分数增加。由自由体积与塑性之间的关系可知,随着自由体积的增加,非晶合金的黏度降低,原子的移动性变好,塑性提高。自由体积与粘度的定量关系如下^[15]:

$$\eta = \frac{kT}{\nu\Omega} \exp\left(\frac{\gamma\nu^*}{\nu_f}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (1)$$

$$x = \nu_f / (\gamma\nu^*) \quad (2)$$

式中, η 为黏度; k 为玻尔兹曼常数; Ω 为原子体积; ν 为德拜频率; x 为非晶合金中约化自由体积; ν_f 为平均每个原子的自由体积; ν^* 为系统中原子扩散所需要的最小临界体积; γ 为几何因子,约为 0.1; ΔG^m 是原子转移的有效活化能。已有研究表明,非晶合金的变形行为与剪切带的数量及分布有关,数量越多、分布越均匀,则说明合金塑性越好^[16]。从图 7d 和图 7e 可以看出,保温 10 min 和 25 min 时试样出现了数量可观的主、次剪切

带,在塑性变形过程中产生大量的剪切带且不断发生相互作用,为合金提供塑性变形动力,从而显著提高合金的塑性变形能力。图中的次生剪切带与主剪切带之间相互作用、交错重叠,产生一定的应力场,制约了主剪切带的滑移,提高了合金的塑性变形量。1 min 和 7 min 试样的剪切带数量稀少,塑性较差;10 min 和 25 min 剪切带密集交错,塑性较好,故可以根据剪切带的形貌进一步佐证室温压缩测试的结果。

图 8 为不同保温时间下非晶合金试样的室温压缩断口形貌。可以看出,合金断口具有脉状络纹,这是由于剪切断裂的一瞬间产生大量热释放,导致剪切带材料高温软化(或熔化),以及在外载荷作用分离过程中产生的 Taylor 失稳形成的^[17],称为“热”断裂。压缩剪切断口形貌是由指向同一方向的脉络构成,这种脉状络纹的差别也被认为是断裂面上正应力效应的一种表现^[16]。在塑性变形过程中,塑性应变的增加会使剪切带不断扩大,并且源源不断地形成新的剪切带,导致图中多条剪切带之间产生交叉、撕裂,形成脉状络纹。所以合金的塑性可以从断面的脉状络纹数量及均匀性看出

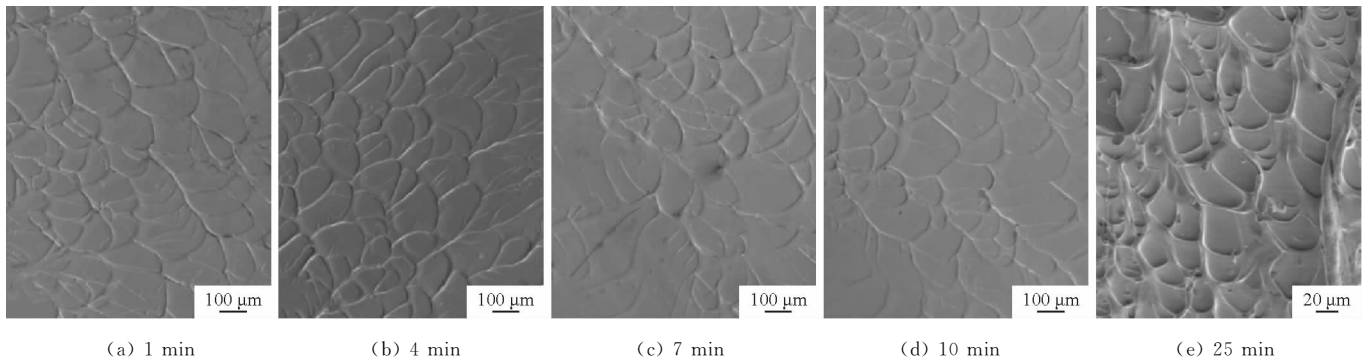


图8 不同保温时间下非晶合金试样的室温压缩断口形貌

Fig.8 Compression fracture morphologies of different amorphous alloy specimens with different melt preservation time

区别。7 min 试样的断面脉状络纹数量较少且排列不规则,塑性较差;10 min 和 25 min 的试样脉状络纹数量较多、分布均匀,说明试样塑性较好。综上所述,剪切带和脉状络纹数量越多、分布越均匀,则室温塑性越好。

非晶合金力学性能的变化规律与其自由体积有着密切关系,与熔体保温时间存在一定的变化规律。从微观角度讲,非晶合金的变形行为是由于若干原子组成的原子团簇与基体之间产生了相对剪切运动而引起,进行这类剪切运动的原子团簇称为“剪切转变区”。处于剪切转变区中,自由体积迫使剪切带分裂、增殖。这表明增大自由体积有利于剪切带分裂,进而增强非晶的变形能力,即强化非晶的塑性。熔体保温时间对 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金力学性能的影响,主要体现在保温时间对结构上的研究,熔体保温 1~25 min 的条件下,随着熔体保温时间延长,非晶合金试样的平均自由体积增加,增强了剪切带的增殖分裂能力、变形局域化程度降低,从而增强了 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金的强度和塑性。

熔体保温时间引起力学性能变化的原因可以从熔体成分及温度的均匀化和稳定化分析,在铸造成形工艺中熔体温度的稳定性对铸件的组织 and 性能有着重要的影响。随着保温时间延长,熔体的内、外部温度趋于稳定,化学成分更加均匀,从而影响非晶合金的力学性能,并提高其稳定性。另一方面,保温时间延长会增加耗能,且保温时间过长会增大环境对熔体的氧化污染。因此,熔体保温 10 min 比较合理。

3 结 论

(1)不同的保温工艺下均能获得完全非晶态结构,熔体保温时间对锆基非晶合金的力学性能有明显的影 响,保温时间的延长不但提高了非晶合金的综 合力学性能,还提高了力学性能的一致性。

(2)随着熔体保温时间延长,非晶合金试样室温压缩塑性在 7 min 前表现较低,10 min 之后表现出较高的塑性,最高的室温塑性 ϵ_p 为 1.64%。其屈服强度随着保温时间增至 4 min 以后不断提升,25 min 最高,但 10 min 和 25 min 下的试样强度相差不大,所以 10 min 以后的强度趋于平稳。考虑到实际生产中的时间成本和熔炼环境的氧化污染,综合 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金试样性能参数,认为熔体保温时间选择 10 min 较好。

(3) $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金塑性较好的试样表现出断口的剪切带和脉状络纹密度增加,分布均匀化,变形局域化程度降低,变形能力增强;随着保温时间延长,有利于提高非晶合金的强度和塑性。

参 考 文 献

- [1] KAKIUCHI H, INOUE A, ONUKI M, et al. Application of Zr-based bulk glassy alloys to golf clubs[J]. Mater. Trans., 2001, 42 (4): 578-581.
- [2] CHEN Y, TAO P, ZHANG W, et al. Study on friction and wear properties of Zr-Cu-Ni-Al crystalline powder cladding and amorphous composite powder cladding by laser[J]. Coatings, 2021, 11 (1): 11 010 103.
- [3] SHI H, ZHAO W, WEI X, et al. Effect of Ti addition on mechanical properties and corrosion resistance of Ni-free Zr-based bulk metallic glasses for potential biomedical applications[J]. J. Alloy. Compd., 2020, 815: 152 636.
- [4] 杨英俊, 单树森, 孙继库, 等. Cu 基块体非晶合金的力学行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32(1): 13-16.
- [5] 章媛洁, 张金良, 张磊, 等. 3D 打印非晶合金材料工艺及性能的研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(7): 12-18.
- [6] 王狂飞. 熔体保温时间对 ZL101A 合金晶粒细化的影响[J]. 铸造, 2015, 64(8): 780-784.
- [7] 熊姝涛, 刘婷婷, 潘复生, 等. 熔体保温时间对 Mg-Al-Ce 合金中第二相析出的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(24): 56-59.
- [8] 冯雪磊. 制备工艺和元素添加对 Zr-Cu 基大块非晶合金性能的影响[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- [9] 周尧和, 胡壮麒. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [10] 边秀房, 刘相法, 马家骥. 铸造金属遗传学[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1999.
- [11] DU S Z, LI C C, PANG S Y, et al. Influences of melt superheat treatment on glass forming ability and properties of $Al_{84}Ni_{10}La_6$ alloy[J]. Materials and Design, 2013, 47: 358-364.
- [12] 高记鹏. 锆基非晶合金的力学行为与组织结构研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.
- [13] 屈瑞涛, 王晓地, 吴少杰, 等. 金属玻璃的剪切带变形与断裂机制研究进展[J]. 金属学报, 2021, 57(4): 453-472.
- [14] 时博, 王金辉, 魏福安. 金属玻璃自由体积理论的研究概述[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 146-151.
- [15] FRANS S. On the fracture morphology of metallic glasses[J]. Acta Metallurgica, 1975, 23(5): 615-620.
- [16] ZHANG Z F, HE G, ECKERT J, et al. Fracture mechanisms in bulk metallic glassy materials[J]. Phys. Rev. Lett., 2003, 91 (4): 045 505.
- [17] ARGON A S, SALAMA M. The mechanism of fracture in glassy materials capable of some inelastic deformation[J]. Mater. Sci. Eng., 1976, 23: 219-223.

(编辑: 刘晨辉)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com