

高能球磨形成具有明显玻璃转变的 $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ 非晶态合金*

张来昌 徐 坚

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要 在高能球磨作用下, 名义成分为 $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ 的元素粉末混合物可通过固态反应非晶化. 差示扫描量热分析(DSC)表明, 球磨获得的非晶相在发生晶化转变之前出现明显的玻璃转变. 过冷液态温度区间的宽度(ΔT_x)可达到 57 K. 非晶态 $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ 合金加热时的晶化转变由一步完成. 同时形成立方结构的 (Ni,Cu)Ti 相和其它未知相, 为共晶型转变. 随后发生晶化产物的进一步晶粒长大. 非晶态 $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ 合金的约化玻璃转变温度(T_{rg})为 0.56.

关键词 钛, 非晶态合金, 过冷液体, 机械合金化

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)03-0299-04

FORMATION OF AMORPHOUS $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ ALLOY WITH A WELL-DEFINED GLASS TRANSITION BY HIGH-ENERGY BALL MILLING

ZHANG Laichang, XU Jian

Shenyang National Laboratory for Materials Sciences, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: XU Jian, professor, Tel: (024)23843531-55272, Fax: (024)23971215,

E-mail: jianxu@imr.ac.cn

Supported by National Science Foundation of China (No.59971054 and No.59823001)

Manuscript received 2001-07-10, in revised form 2001-10-29

ABSTRACT Under high-energy ball milling, elemental powder mixtures with a nominal composition of $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ can be amorphized via solid state reaction. A well-defined glass transition before crystallization appears in the obtained amorphous phase during heating in a differential scanning calorimeter. A wide supercooled liquid region, ΔT_x , is available to be about 57 K. Crystallization of the ball-milled amorphous phase proceeds through one step to form the (Ni, Cu)Ti phase with cubic structure and other unknown phases, which is a eutectic-type transition, followed by subsequent grain growth. The reduced glass-transition temperature of the alloy was determined to be 0.56.

KEY WORDS titanium, amorphous alloy, supercooled liquid, mechanical alloying

金属与合金粉末经过高能球磨形成二元非晶态合金已经得到相当广泛的研究^[1,2]. 最近, Seidel等^[3,4]发现, 通过晶体元素粉末的机械合金化可以形成具有大过冷液态温度区间的非晶态 Zr-Al-Cu-Ni 合金. 过冷液态区间的宽度可以达到 87 K. 通常, 过冷液态温度区间 ΔT_x 定义为非晶相的晶化起始温度 T_x 与玻璃转变温度 T_g 之差值, 即 $\Delta T_x = T_x - T_g$. Sagel等^[5]将预熔炼的 Zr-Al-Ni-Cu-Co 母合金粉末机械研磨后, 形成的非晶态合金过冷液态区间宽度可达到 97 K. 这些结果显示, 通过金

属粉末的高能球磨亦可获得具有大过冷液态温度区间的多元玻璃态合金. 稳定的过冷液体为由合金粉末固结成型获得无尺寸限制的块体非晶态材料以及复杂形状零部件的近净形加工提供了机遇^[6,7]. 显然, 获得具有大过冷液态温度区间的非晶态合金对其工程应用具有重要意义. 此外, ΔT_x 值的大小通常也被认为是与合金玻璃形成能力相关的参量之一.

现已揭示 Ti 基非晶态合金具有高的强度, 例如, 熔体快淬非晶态 $Ti_{50}Cu_{25}Ni_{25}$ 合金的拉伸强度为 1800 MPa^[8], 熔体提取法制备的 $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{50}$ 合金非晶丝拉伸强度可以达到 2000 MPa^[9]. 由于主合金元素 Ti 的低密度 (4500 kg/m³), 使其比强度明显优于 Fe 基或 Zr 基非晶态合金, 正日益成为引人关注的轻质高强度

* 国家自然科学基金资助项目 59971054 和 59823001

收到初稿日期: 2001-07-10, 收到修改稿日期: 2001-10-29

作者简介: 张来昌, 男, 1977 年生, 博士生

材料. 研究表明^[10], 由熔体冷却形成的非晶态 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 合金表现出较宽的过冷液态温度区间, ΔT_x 值达到 65 K, 为 Ti 基非晶态合金中过冷液态温度区间最宽的合金体系. 本工作研究了成分为 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 元素粉末混合物在高速球磨作用下的结构演化过程以及形成具有大过冷液态温度区间玻璃态合金的可能性.

1 实验过程

以市售元素粉末为起始材料, 按原子分数 (%) 配制成名义成分为 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 的粉末混合物. 除硼元素的纯度为 99.5% (质量分数) 外, 其余元素的纯度均高于 99.9% (质量分数), 粒度为 200 或 325 目. 粉末混合物与 GCr15 钢球在高压 Ar 气氛 (99.999%) 下装填于淬火钢球磨罐内. 球与物料的重量比为 5:1. 球磨过程在 SPEX 8000 型振动式高能球磨机上进行, 球磨罐外部由风扇强制流动空气冷却.

采用理学 D/max-RA 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析球磨产物的结构 ($\text{Cu } K_\alpha$). 球磨形成非晶相的玻璃转变与晶化行为在 Perkin-Elmer 差示扫描量热计 DSC-7 上测量完成. 测量过程中通入流动的高纯 Ar 气保护, 首轮测量完成后迅速冷却至室温, 不改变任何条件立即进行第二轮测量作为基线. 仪器温度和热焓采用标准样品 In 校准. 温度高于 853 K 的热分析, 在 Netzsch DSC 404 高温差示扫描量热计上完成. 样品放入氧化铝坩埚, 抽真空后, 通入流动的高纯 Ar 气保护. 仪器温度和热焓采用标准样品 Al 和 Ag 校准. 为了排除粉末中较高的氧含量对熔化行为的影响, 选用纯度高于 99.5% (质量分数) 的纯元素块体材料, 配置成同一成分的合金, 经电弧熔炼均匀后, 形成母合金锭, 取 15 mg 左右样品在高温 DSC 上进行测量, 确定合金的熔点和熔化焓.

球磨粉末中的 Fe 和 O 含量分别采用感应耦合等离子体发射光谱 (ICP10P, ARL) 和脉冲红外法 (TC-436 LECO 分析仪) 确定. 球磨 24 h 至 48 h, O 和 Fe 含量分别为 $0.38 \pm 0.01\%$ 和 $0.9 \pm 0.05\%$ (质量分数).

2 实验结果与讨论

图 1 示出 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 元素粉末混合物经历不同球磨时间后的 X 射线衍射谱. 2—4 h 阶段可观察到晶体衍射线的宽化和强度下降, 衍射峰的位置几乎不变. 球磨 8 h 后在 $2\theta = 35^\circ - 50^\circ$ 处形成漫散的衍射峰, 即出现非晶相, 但仍可观察到残留的晶体衍射线. 进一步球磨至 32 h, 已形成单一的非晶相. 采用 Lorentz 函数对漫散衍射峰最大值进行线形拟合, 可得到漫散衍射峰最大值的位置 (2θ) 与半高宽 (FWHM). 在 8—18 h 阶段, FWHM 由约 5.2° 增加到 6.5° 左右. 进一步延长球磨时间, 衍射峰的宽度趋于稳定, 几乎不再变化. 在 8—32 h 阶段, 2θ 逐渐移向高角度, 直至稳定在 41.9° 左右, 这表

明此阶段的球磨过程可导致非晶相化学成分的均匀化, 最终达到稳定状态. 因此, $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 元素粉末混合物经高能球磨后的最终产物为 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 非晶相, 漫散衍射峰最大值的波数 Q_p 为 29.18 nm^{-1} ($Q_p = 4\pi \sin\theta/\lambda$).

图 2 为连续加热模式下不同球磨时间 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 元素粉末混合物的 DSC 扫描曲线, 加热速率

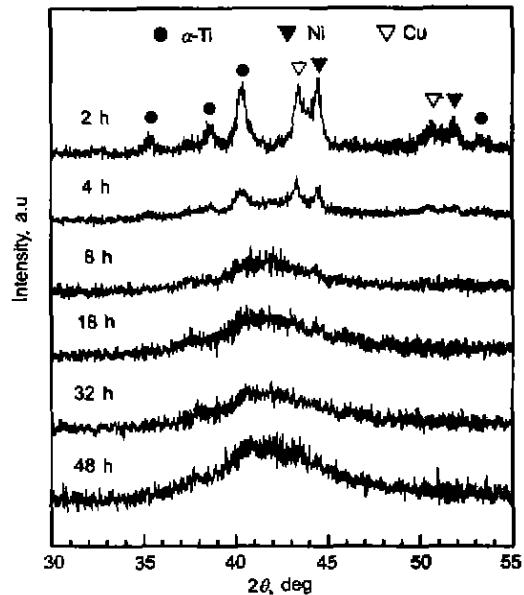


图 1 不同球磨时间 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 元素粉末混合物的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ elemental powder mixture ball-milled to different times

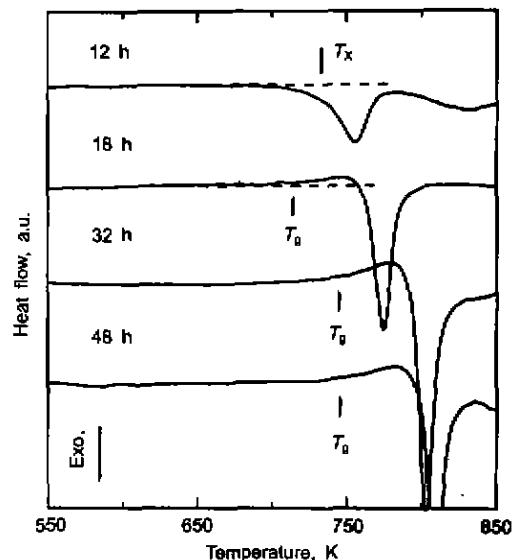


图 2 不同球磨时间 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 元素粉末混合物的 DSC 曲线 (加热速率 40 K/min)

Fig.2 DSC scans of $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ elemental powder mixture ball-milled to different times (heating rate of 40 K/min)

为 40 K/min. 球磨至 12 h, 在 700 和 790 K 温度范围可观察到一个由非晶相晶化转变引起的放热峰, 积分放热峰面积得出晶化反应的释放热 ΔH_x 为 0.65 kJ/mol, 但未观察到明显的玻璃转变. 随着球磨时间的延长, 晶化起始温度 T_x 和峰值温度 T_p 均向高温方向移动, 晶化反应放热峰变锐、释放热增大, 如图 3 所示. 球磨 24—48 h 之间, T_x 和 T_p 不再发生明显的变化, ΔH_x 稳定在 1.25 kJ/mol 左右. 由图 2 可发现, 球磨至 18 h, 在晶化转变之前出现了明显的由玻璃转变引起的吸热台阶, 并形成较宽的过冷液态温度区间, 且玻璃转变起始温度 T_g 基本不因球磨时间的延长而变化. 球磨 32 h 形成非晶相的 T_g 和 T_x 值分别为 744 和 801 K, 过冷液态区间的宽度 ΔT_x 大约为 57 K.

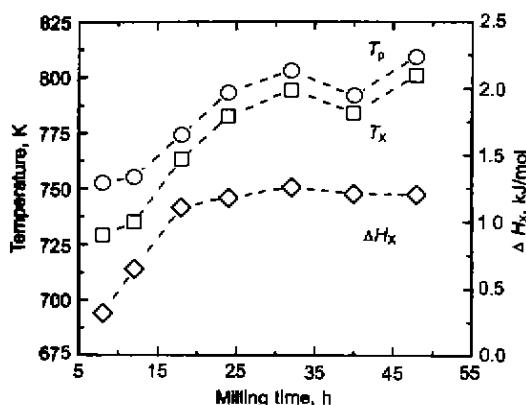


图 3 不同球磨时间形成的非晶相晶化转变的起始温度 (T_x)、峰值温度 (T_p) 和热释放 (ΔH_x)

Fig.3 Onset temperature (T_x), peak temperature (T_p) and heat release (ΔH_x) of crystallization for amorphous phase formed by ball-milling for different times

球磨形成非晶相的高温 DSC 分析表明, 在第一个放热反应完成后, 大约在 900 K 处出现另一个放热峰, 释放热约为 0.42 kJ/mol, 见图 4. 为了确定两个放热反应所对应的结构变化, 将非晶相粉末在高温 DSC 上分别加热至两个放热事件的结束温度 813 和 943 K 后冷却至室温, 进行 XRD 分析 (见图 5). 结果表明, 第一个放热峰完成后, 非晶相几乎完全转变为立方结构的 NiTi 相和其它未知相. 这种由一步完成、同时形成两种以上晶体相的晶化转变可归类为共晶型转变^[11]. 采用 Nelson-Riley 外推法^[12] 确定出晶化产物中 NiTi 相的点阵常数为 $a_0 = 0.3037 \pm 0.0002$ nm, 比二元 NiTi 相的点阵常数 (0.2998 nm) 约大 1.3%^[13]. 这意味着晶化形成的 NiTi 相中固溶有其它合金元素. 由于合金中 Ni 与 Cu 的含量几乎为等原子比, 且 Ni 和 Cu 可形成无限固溶体, 可认为晶化产物 NiTi 相的部分 Ni 原子可由 Cu 原子替代, 表示为 (Ni, Cu)Ti 相. 由图 5 还可观察到, 未知相的衍

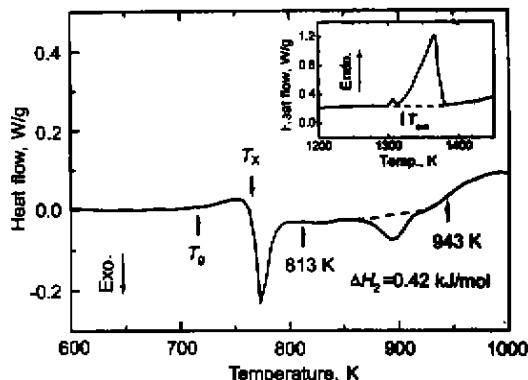


图 4 $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ 合金的球磨非晶相和电弧熔炼合金锭 (右上图) 的高温范围 DSC 曲线 (加热速率 10 K/min)

Fig.4 DSC scans in the high temperature range for the ball-milled amorphous phase and arc-melted ingot (inset) of $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ alloy (heating rate of 10 K/min)

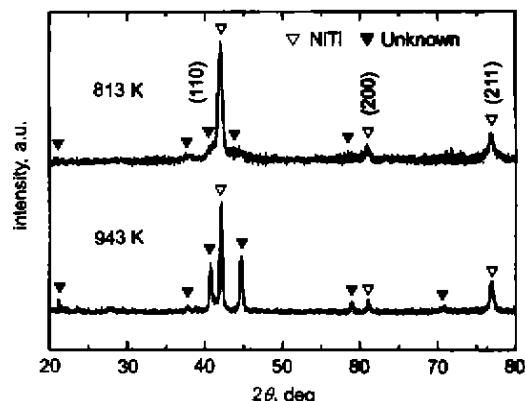


图 5 $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ 非晶相经 DSC 加热至 813 和 943 K 后的室温 XRD 谱 (加热速率 10 K/min)

Fig.5 XRD patterns for the $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ amorphous phase after heating to 813 K and 943 K with DSC (heating rate of 10 K/min)

射峰明显宽化, 说明其晶粒尺寸相当细小. 根据 (Ni,Cu)Ti 相的 (110) 衍射线和未知相在 $2\theta=40.7^\circ$ 的衍射线线形分析, 忽略内应变引起的宽化效应并扣除仪器宽化, 用 Scherrer 公式估算出 (Ni,Cu)Ti 相和未知相的平均晶粒尺寸分别为 25 和 14 nm. 第二个放热反应完成后, XRD 谱中未发现有新相形成, 但衍射峰明显变锐. 估算的 (Ni,Cu)Ti 相和未知相平均晶粒尺寸分别为 55 和 44 nm, 表明第二个放热反应是由于晶化产物的进一步晶粒长大引起的. 采用 Kissinger 方法^[14], 根据 DSC 连续加热模式下, 不同加热速率 (β) 确定的反应峰值温度 (T_p), 计算出两个反应的转变激活能. 图 6 为 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系的 Kissinger 图, 由曲线斜率确定的晶化激活能 E_x 和晶粒长大激活能 E_g 值分别为 399 和 320 kJ/mol.

图 4 中右上图为电弧熔炼的 $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}Si_4B_2$ 合金锭在熔点附近的 DSC 曲线, 加热速率为 10 K/min.

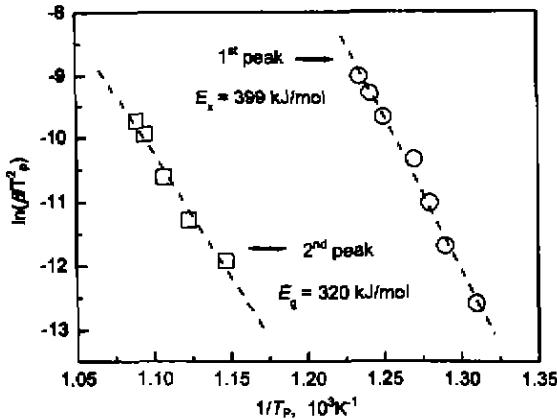


图6 球磨 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 非晶相晶化转变和后续晶粒长大过程的 Kissinger 图

Fig.6 Kissinger plots of the crystallization transition of amorphous phase and subsequent grain growth for the ball-milled amorphous $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ alloy

由图可见, 在 1300—1400 K 温度范围出现由合金熔化引起的单一吸热峰。主峰的起始温度与结束温度之间的温度间隔约为 55 K, 说明合金的成分处于共晶点附近^[15]。如果将熔化主峰的起始温度近似地定义为合金的共晶点温度 T_{eut} (或熔点 T_m), 则 T_{eut} 和合金的熔化热 (ΔH_f) 分别为 1320 K 和 8.87 kJ/mol。Turnbull^[16] 提出以合金的约化玻璃转变温度 T_{rg} 作为评价合金玻璃形成能力的参量。 T_{rg} 定义为玻璃转变温度与液相线温度 T_l (或共晶点) 之比值, 即 $T_{rg} = T_g/T_l$ 。如果忽略球磨过程中引入的杂质 Fe 和 O 对 T_g 的影响, 可得出非晶态 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 合金的 T_{rg} 为 0.56。另外, 球磨形成 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 非晶相的晶化热大约为合金熔化热的 14%, 明显不同于球磨形成的 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_9\text{Cu}_{18}\text{Co}_3$ 非晶合金, 其晶化热大约为熔化热的 40%^[5]。

为了便于比较, 表 1 列出了用不同方法形成的非晶态 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 合金的热分析数据, 包括 T_g , T_x , ΔT_x , T_m 和 T_{rg} 。事实上, 本工作确定的合金熔点比文献 [10] 中的数据高 137 K, 因此得出的 T_{rg} 值也比文献 [10] 中给出的结果小得多, 但机械研磨与熔体急冷或浇铸形成的非晶态合金相比较, T_g , T_x , ΔT_x 值基本相一致。这表明尽管固态反应与熔体过冷是两种完全不同的途径, 但形成的非晶相具有相类似的玻璃态性质。同时亦表明, 对于 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 合金体系, 球磨过程中引入的杂质 Fe 和 O 似乎对合金过冷液体的热稳定性没有明显的影响。

表 1 用不同方法形成的非晶态 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 合金的热分析结果

Table 1 The parameters obtained from thermal analysis for the amorphous $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ alloy prepared by different methods

Preparation	T_g K	T_x K	ΔT_x K	T_m K	T_{rg}	Ref.
Ball-milled	744	801	57	1320	0.56	this work
Melt-spun	742	807	65	1183	0.63	[10]
Melt casting	735	800	65	-	-	[10]

3 结论

在球磨作用下, 名义成分为 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 的元素粉末混合物可通过固态反应实现非晶化。差示扫描量热计 (DSC) 分析表明, 球磨获得的非晶相在发生晶化转变之前表现出明显的玻璃转变, 过冷液态温度区间的宽度 (ΔT_x) 可达到 57 K, 具有与熔体过冷形成的金属玻璃相类似的性质。球磨形成的 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 非晶相加热时晶化转变由一步完成, 同时形成立方结构的 (Ni, Cu)Ti 相和其它未知相, 随后发生晶化产物的晶粒长大。晶化转变与晶化产物晶粒长大的激活能分别为 399 和 320 kJ/mol。非晶态 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 合金的约化玻璃转变温度 (T_{rg}) 为 0.56。

参考文献

- [1] Weeber A W, Bakker H. *Phys B*, 1988; 153: 93
- [2] Koch C C. *Mater Sci Forum*, 1992; 88-90: 243
- [3] Seidel M, Eckert J, Schultz L. *J Appl Phys*, 1995; 77: 5446
- [4] Seidel M, Eckert J, Bäcker I, Reibold M, Schultz L. *Acta Mater*, 2000; 48: 3657
- [5] Sagel A, Wunderlich R K, Fecht H J. *Mater Lett*, 1997; 33: 123
- [6] Seidel M, Eckert J, Bauer H D, Schultz L. *Mater Sci Forum*, 1996; 225-227: 119
- [7] Nishiyama N, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1999; 40: 64
- [8] Zhang T, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1998; 39: 1001
- [9] Inoue A, Amiya K, Katsuya A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 858
- [10] Zhang T, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1999; 40: 301
- [11] Köster U. *Z Metallkunde*, 1984; 75: 691
- [12] Azaroff L, Buerger M J. *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, New York: McGraw-Hill, 1958: 238
- [13] *JCPDS files*, No. 18-889
- [14] Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957; 29: 1702
- [15] Lu Z P, Tan H, Li Y, Ng S C. *Scr Mater*, 2000; 42: 667
- [16] Turnbull D. *Contemp Phys*, 1969; 10: 473