

用渗流铸造法制备 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料*

邱克强^{1,2} 王爱民¹ 张海峰¹ 丁炳哲¹ 胡壮麒¹

(1. 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室 2. 辽宁工学院)

摘 要 用渗流铸造法制备出以 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金为基体, 以 W 丝束为增强相的大块非晶复合材料. 采用 X-射线衍射分析了基体的相组成, 在扫描电镜 (SEM) 下观察了反应界面的形貌, 利用电子探针研究了元素的迁移情况. 通过改变渗流温度和时间, 研究了 W 丝和基体间界面的作用过程. 选择适当的渗流温度和时间, 可以制备出长 65 mm 直径 4.3 mm 的大块 W 丝束增强 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料. 在一定范围内提高渗流温度降低渗流时间或降低渗流温度延长渗流时间能得到同样的效果. 在渗流铸造前, 液态金属的过热有利于提高基体的非晶形成能力, 降低渗流铸造时产生的缺陷.

关键词 渗流铸造 大块非晶 复合材料

分类号 TB331, TB383

文章编号 1005-3093(2002)04-0389-06

MELT INFILTRATION CASTING OF $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ BULK METALLIC-GLASS MATRIX COMPOSITE

QIU Keqiang^{1,2**}, WANG Aimin¹, ZHANG Haifeng¹, DING Bingzhe¹, HU Zhuangqi¹
(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016 2. Liaoning Institute of Technology)

* Supported by the National Development Project for Basic Scientific Research No.G2000067201 and the National Development Project for High Technology under Grant No.2001AA331010. Manuscript received Jun 19, 2001; in revised form Apr 3, 2002

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23843531-55352,
E-mail:kqqu@imr.ac.cn

ABSTRACT The $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic-glass matrix composite with 6.5 cm in length and 4.3 mm in diameter have been produced by using the melt infiltration casting method. The samples reinforced by continuous tungsten fibers were quenched after infiltration the reinforcement. The microstructure of the composite was analyzed by x-ray diffraction and scanning electron microscopy at different conditions. The lower interface reaction and fully amorphous matrix can only be obtained by a suitable infiltration temperature and time. The conditions were more rigorous compared to those of making Zr-Ti-Ni-Cu-Be matrix composite due to the lower glass forming ability and higher melting temperature of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy.

KEY WORDS melt infiltration casting, bulk metallic glass, composite

* 国家重点基础研究发展规划资助 G2000067201 和国家高技术研究发展规划 2001AA331010.
2001 年 6 月 19 日收到初稿; 2002 年 4 月 3 日收到修改稿.

本文联系人: 邱克强, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室

近年来大块非晶合金的研究^[1~3]获得了很大的进展,其中 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金在吸铸条件下可获得临界尺寸达30 mm的大块非晶^[4].这种非晶合金具有优异的力学性能,屈服强度可达1.8 GPa,还具有很高的弹性极限和较高的断裂韧性、疲劳强度和抗蚀性能^[5,6].但这种合金塑性极低,限制了它的应用.在一般情况下,非晶的破坏是沿单一或少数几个剪切带进行的,这就决定其塑性必然很低.通过向非晶基体加入第二相粒子或连续金属纤维可以阻止剪切带扩展并促使多剪切带的形成,提高块状非晶合金的塑性^[7~10].将 $ZrTiNiCuBe$ ^[7]和 $ZrNbAlNiCu$ ^[8]分别与韧性金属纤维(如钨、铌及钢丝)或陶瓷颗粒复合,提高了复合后材料的延展性能. Inoue等^[11,12]成功地合成了以ZrC为强化相的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金复合材料.本文制备以W丝为增强相的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金复合材料,研究渗流铸造过程中温度和时间对界面反应和元素迁移的影响.

1 实 验 方 法

采用高纯原材料(纯度高于99.8%)在Ti吸收和氩气保护条件下用电弧炉炼制 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 母合金.母合金的含氧量为 $3 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$.经过特殊处理的实验用W丝直径为250 μm ,长度为65 mm.将W丝和合金料密封在石英管中(保证低体积分数W丝的良好分布),石英管的真空度为 1×10^{-3} Pa.样品所在部分石英管的直径为4.3 mm.采用井式炉加热石英管,加热过程分为初始加热阶段和渗流加热阶段.初始加热温度为 1350 ± 20 K,远远高于母合金的熔化温度.母合金的熔点采用NETZSCH DSC 404C仪器以20 K/min的速度测定为1113 K.使合金液在初始加热温度下保持15 min,然后将其温度降低到1200~1300 K的预定温度,使金属液充分渗入到W丝中,最后在饱和盐水中快速淬火.将复合后的试样在垂直于纤维方向切成片.采用RIGAKU D/max-rA X-射线衍射仪($Cu-K\alpha$)进行衍射分析,采用扫描电镜(JEOL JSM6301F)分析W丝的分布状况及界面反应情况,采用EPM-810Q电子探针进行线扫描和成分分析.W丝的名义体积分数可通过W丝的截面积占整个试样截面积的比值来确定,当试样表面加工时,W丝的体积百分数通过扫描电镜(SEM)的背反射图像中二者的相对面积来确定.

2 结 果 与 讨 论

2.1 渗流温度的影响

在渗流温度为1200 K时界面没有发生反应(图1a),渗流温度增加到1250 K时,在W丝周围形成一个暗灰色的反应层(图1b),一些白色颗粒已从W丝脱落;当渗流温度升高到1300 K时,原反应层已大面积脱落(图1c),试样由于基体中W丝的脱落而变脆,这与基体中非晶成分的减少或晶态相增加有关.

未复合的基体试样具有典型的非晶衍射峰(图2a),在复合材料的X-射线图中也能看到这种宽峰(图2b,c),W的衍射峰(图2d)叠加在上面.这说明在1200 K保持20 min,W对非晶的形成没有不利的影晌.当渗流温度提高时形成厚度为5 μm 左右的反应层,并伴随着基体中晶态相含量的增大(图3a,b).除W峰外在衍射图谱中还有 Zr_2Cu 、 Zr_2Ni 和 $ZrAl$ 等晶态相的峰,这些晶态相的出现使试样变脆.成分分析表明,脱落的白色颗粒中锆的最大含量可达31.11% (atomic fraction),基体中钨的含量可达5.9%,基体的实际成分变为 $Zr_{50.26}Al_{5.85}Ni_{6.31}Cu_{31.68}W_{5.9}$,严重偏离了 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_3$ 的名义成分,从而使基体的非晶形成能力降低.基体中W含量的提高和Zr、Al、Ni等含量的降低是通过反应层的扩散完成的,在反应层中形成了扩散梯度.由图

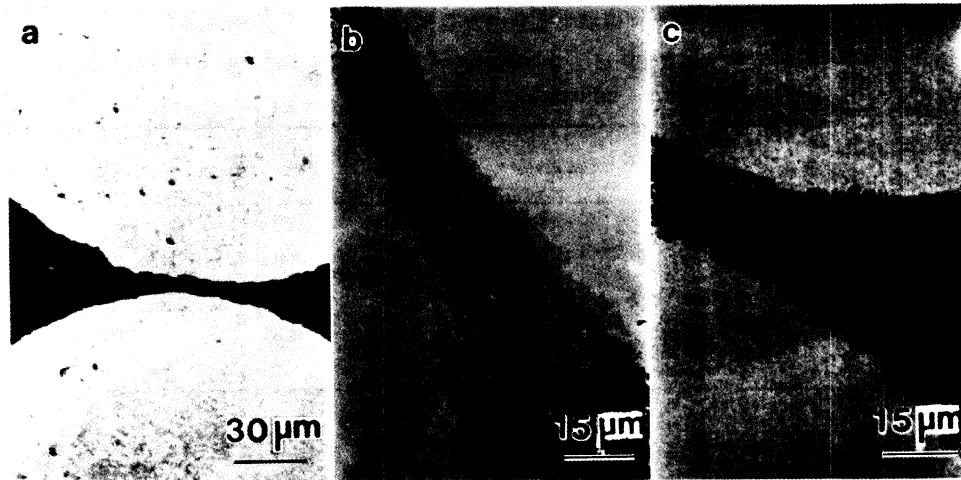


图 1 渗流时间为 20min 渗流温度不同 W 丝束增强 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料界面反应形貌

Fig.1 SEM micrograph of W wire/ $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ composites processed at infiltration temperature 1200 K (a), 1250 K (b) and 1300 K (c), Infiltration time 20 min; lighter regions are W wires, darker regions are matrix, gray regions are interfacial reaction layers

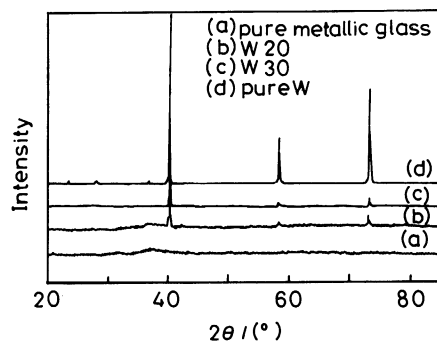


图 2 W 丝束增强 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料的 X-射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of cross-sectioned uniaxially reinforced bulk metallic-glass composite (infiltration temperature 1200 K, infiltration time 20 min) with different volume fractions of tungsten fibers, for comparison, the patterns of an unreinforced sample of the matrix material and the tungsten fibers are given here

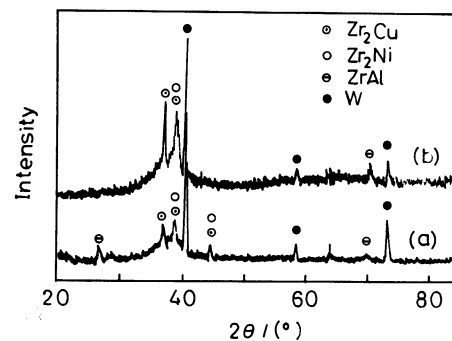


图 3 时间为 20 min 渗流温度不同 W 丝束增强 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料的 X-射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of cross-sectioned in W wire/ $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ composites reinforced uniaxially by tungsten at infiltration temperature of (a) 1250 K and (b) 1300 K, respectively, at same infiltration time of 20 min

表 1 电子探针对不同温度下制备的复合材料基体和反应层的成分分析

Table 1 Composition (atomic fraction, %) analysis of the matrix and reaction layer for the composite samples at different infiltration temperature

Infiltration temperature/K	Positions	Zr	Al	Ni	Cu	W
1200	matrix	54.86	9.67	5.22	30.03	0.22
1250	matrix	52.9	5.82	6.34	32.36	2.58
	reaction layer	17.81	0.89	1.53	3.3	76.47
1300	matrix	50.26	5.85	6.31	31.68	5.9
	reaction layer	30.41	1.52	1.72	3.81	62.54

4 可见, 在反应层中 W 的含量减低而 Zr 的含量增大. 表 1 给出了不同温度下基体和反应层的电子探针平均分析结果.

2.2 渗流时间的影响

图 5 表明, 与图 1c 相比, 没有产生大面积的剥落, 与图 1(b) 的情况相似, 但是分布在基体中白色颗粒的数量表明反应的程度相对较低. X-射线衍射结果表明, 样品的衍射峰中除 W 峰外还存在其它晶体的峰. 当样品的渗流时间缩短到 10 min 时, 虽然基体能够形成完全非晶, 但当 W 丝的体积分数较高时常常出现不完全渗透的情况. 同时基体与 W 丝间的界面结合较弱, 在拉伸时 W 丝被拔出 (图 6). 在 W 丝的表面留下了抽出时的痕迹, 说明基体具有很高的强度.

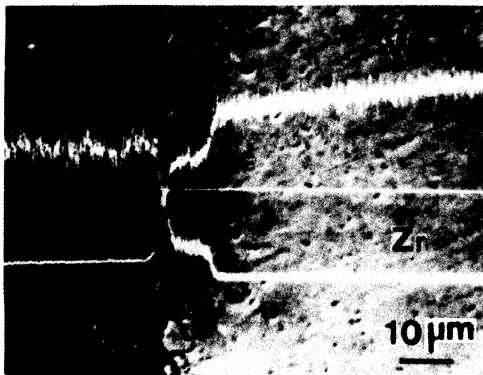


图 4 W 丝束增强 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料的反应界面的线扫描

Fig.4 Scanning Auger microscopy line scans across the W/matrix interface in W wire/ $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ composites, the reaction layer formed at the interface during processing when the matrix was in the liquid state

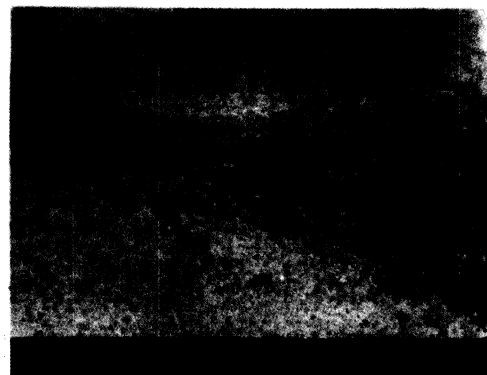


图 5 渗流温度为 1200 K、渗流时间为 30 min 时 W 丝束增强 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料的界面反应 SEM 照片

Fig.5 SEM micrograph of metal matrix composite processed at infiltration temperature 1200 K for 30 min

为了充分利用非晶基体优异的力学性能, 应该避免脆性金属间化合物的结晶析出^[13]. $Zr_{55}-Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金的熔点较高, 使 W 丝与基体间的反应能力增加, 将渗流温度从 1200 K 提高到 1250 K 和 1300 K, W 丝与基体之间的界面反应程度依次增加, 造成成分偏离, 使基体非晶成分减少和样品变脆. 尽管 W 丝的熔点高达 3680 K, 也不宜在 1200 K 以上的温度下保持 20 min, 或在 1200 K 保持 20 min 以上的时间. 如果在提高渗流温度的同时缩短渗流时间, 也可以得到完全非晶基体、界面基本无反应的复合材料. 可见, 在基体具有一定非晶形成能力的情况下, 非晶复合材料制备技术中渗流温度和时间是两个关键的影响因素.

在渗流前, 合金的初始加热过程是合金液的过热阶段, 并满足一个最小过热值. 这主要是因为熔化的原始材料中有残存的晶态相结构^[7]. 如果合金不过热, 即使不进行 W 丝复合, 在非晶基体上也会出现一些夹杂物并以此夹杂物为核心析出晶态相(图 7), 说明过热的重要性. Lin 等^[14] 在另一种大块非晶形成合金中发现过热对获得最大的过冷能力是非常必要的, 说明非晶形成合金在淬火过程中的晶化是由氧化物质点的诱发形核造成的, 过热应超过氧化物的熔点才能获得最大的过冷度, 这与本文的研究结果一致. 但在真空度为 1×10^{-3} Pa 时, 不应过高提高过热温度, 否则熔体含氧量增加, 非晶的形成能力和热稳定性都降低^[15].



图 6 W 丝束增强 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料拉伸后的断面形貌

Fig.6 SEM micrograph of the tensile fracture surface of 40% W wire/ $Zr_{55}Al_{10}-Ni_5Cu_{30}$ composite, the sample contains variation in fiber length and vertical delamination of fiber and matrix

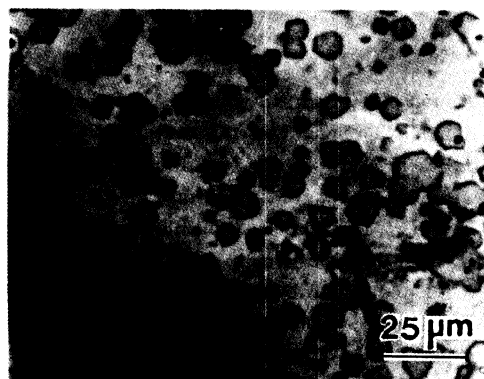


图 7 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 在 1200 K 保持 20 min 直接淬火后的形貌, 在非晶基体上分布大量以杂质(黑色部分)为核心的晶态相

Fig.7 Optical micrograph of bulk $Zr_{55}Al_{10}-Ni_5Cu_{30}$ metallic glass (kept at 1200 K for 20 min) containing large amount of crystals resulting from heterogeneous nucleation when without preheating stage

虽然制备 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 复合材料的渗流铸造的温度高于 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 基复合材料的渗流温度, 但熔体与石英坩锅的反应程度较小, 这与制备 W 丝增强 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}-Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶基复合材料的差别很大. 在 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金中, Zr、Ti、Be 与石英坩锅严重反应, 形成比 SiO_2 更为稳定的氧化物并将石英玻璃牢固地粘附在试样表面^[7]. 而在 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 中能与石英强烈反应的元素较少.

从表 1 可以看出, 在 1200 K 基体的成分几乎没有变化, 只有 W 的含量略有升高. 此时没有出现明显的扩散层 (图 1a), 基体为全部非晶 (图 2). 当温度升高到 1250K 和 1300K 时, 熔体严重侵蚀 W 丝, 出现了一个反应层, 在反应层中 W 的含量减少, 其余元素的含量升高, Zr 的含量几乎增加了一倍, 出现了 ZrW_2 金属间化合物的成分^[16], 使界面的性能变脆. 界面反应不充分会造成 W 丝与基体的剥离 (图 6), 此时须延长渗流时间. 但更为常见的是基体和复合相间的过度反应和基体非晶量的减少. 对直径较大的复合材料, 如直径为 5.2 mm 的复合试样, 虽然 W 丝与基体间没有发生反应, 但在 W 丝附近或远离 W 丝的基体区域内应该有晶态相出现, 但是在相同条件下制备的未复合基体材料试样为完全非晶, 说明第二相的加入影响了基体的非晶形成能力. 这可能与 W 吸附的氧有关^[7].

3 结 论

采用渗流铸造水淬法可制备出 W 丝束增强 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 基大块非晶复合材料, 在真空度一定的条件下, 基体的非晶化程度以及 W 丝与基体界面的反应程度主要取决于渗流铸造的温度和时间.

参 考 文 献

- 1 A.Inoue, T.Zhang, N.Nishiyama, K.Ohba, T.Matsuda, *Mater. Trans., JIM* **34**, 1234(1993)
- 2 A.Inoue, T.Zhang, *Mater.Trans., JIM* **36**, 1184(1995)
- 3 A.Peker, W.L.Johnson, *Appl.Phys.Lett.*, **63**, 2342(1993)
- 4 A.Inoue, T.Zhang, *Mater.Trans., JIM* **37**, 185(1996)
- 5 A.Gebert, K.Buchholz, A.Leonhard, K.Mummert, J.Echert, L.Schultz, *Mater.Sci.Eng.*, **A267**, 294(1999)
- 6 H.A.Bruck, T.Christman, A.J.Rosakis, W.L.Johnson, *Scr.Metall.Mater.*, **30**, 429(1994)
- 7 R.B.Dandliker, R.D.Conner, W.L.Johnson, *J.Mater.Res.*, **13**, 2896(1998)
- 8 R.D.Conner, H.Choi-Yim, W.L.Johnson, *J.Mater.Res.*, **14**, 3292(1999)
- 9 H.Choi-Yim, W.L.Johnson, *Appl.Phys.Lett.*, **71**, 3808(1997)
- 10 R.D.Conner, R.B.Dandliker, W.L.Johnson, *Acta Mater.*, **46**, 6089(1998)
- 11 T.Hirano, H.Kato, A.Matsuo, Y.Kawamura, A.Inoue, *Mater.Trans., JIM* **41**, 1454(2000)
- 12 H.Kato, A. Inoue, *Mater.Trans., JIM* **38**, 793(1997)
- 13 W.L.Johnson, in *Materials Science Forum Proc. ISMANAM-95*, edited by R. Busch (Transtec, Switzerland, 1996) p.35
- 14 X.H.Lin, W.L.Johnson, W.K.Phim, *Mater.Trans., JIM* **38**, 473(1997)
- 15 K.Q.Qiu, Q.S.Zhang, A.M.Wang, H.F.Zhang, B.Z.Ding, Z.Q.Hu, *J.Mater.Sci. & Tech.*, **18**, 92(2002)
- 16 *Binary Alloy Phase Diagrams*, Edited by T.B. Massalski (ASM International, Materials Park, OH, 1990) p.3533