

Mg-Cu-Zn-Y 块体金属玻璃的形成*

门 华 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 采用 Zn 元素部分替代易形成玻璃合金 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 中的 Cu 元素, 形成 $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 合金. 添加 Zn 元素可显著提高合金的玻璃形成能力, 通过熔体铜模浇铸可制备出直径为 6 mm 的 $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 金属玻璃圆棒. 与无 Zn 合金相比较, $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 四元金属玻璃的晶化转变更为复杂, 晶化过程由四步完成, 尽管过冷液态温度区间 ΔT_x 减小, 但约化玻璃转变温度 T_{rg} 值略有增加.

关键词 玻璃形成能力, 非晶态合金, 过冷液体

中图法分类号 TGI46.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)12-1243-04

FORMATION OF Mg-Cu-Zn-Y BULK METALLIC GLASS

MEN Hua, 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, E-mail: jianxu@imr.ac.cn

Manuscript received 2001-09-07

ABSTRACT The element Cu in the bulk glass-forming alloy $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ was substituted with the element Zn to form a $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ alloy, which caused a significant improvement of the glass-forming ability of $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ alloy. For the $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ alloy, fully glassy rod with a 6 mm diameter can be obtained by the copper mold casting. Compared with Zn-free glass, the quaternary $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ glass exhibits a more complex crystallization process performed through four steps, accompanied by a reduction of the supercooled liquid region ΔT_x but a slight increase of the reduced glass transition temperature T_{rg} .

KEY WORDS glass-forming ability, amorphous alloy, supercooled liquid

镁基金属玻璃具有低密度、高强度的特点, 被认为是一种极具应用潜力的轻质高强度材料. 在 Mg 基三元合金中, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金具有较强的玻璃形成能力, 采用铜模浇铸和高压模铸可以分别制备出直径为 4 和 7 mm 的金属玻璃圆棒^[1,2], 玻璃形成的临界冷却速率估计为 50 K/s 数量级^[3]. 最近, 在 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 三元合金基础上, 发展了 Mg-Cu-Ag-Y 四元合金^[4] 和 Mg-Cu-Ag-Pd-Y 五元合金^[5], Ag 和 Pd 部分替代 Cu 可进一步提高 Mg-Cu-Y 合金系的玻璃形成能力, 采用铜模浇铸可得到直径为 7 mm 的 $Mg_{65}Cu_{15}Ag_5Pd_5Y_{10}$ 金属玻璃圆棒. 显然, 利用合金多组元之间的交互作用仍然是发展新型易形成玻璃合金的有效途径^[6-9].

本工作采用 Zn 元素部分替代 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金中的 Cu 元素, 形成 $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 四元合金, 利用铜模浇铸样品来评价表征含 Zn 合金的玻璃形成能力. 结果表明, 添加 Zn 元素可显著提高 Mg-Cu-Y 三元合金的玻璃形成能力.

1 实验过程

以纯度高于 99.8%(质量分数)的市售块状纯金属为原始材料, 经电弧熔炼成 Cu-Y 中间合金, 再与 Mg, Zn 元素感应熔炼形成设计成分的母合金锭, 合金成分表示为原子百分比. 将母合金锭装填于带有喷嘴的石英管内, 经感应加热重熔后, 在惰性气体压力下将熔体喷射至石英管下面的水冷铜模中, 铜模内腔尺寸为长 30 或 50 mm、直径 4—8 mm 的圆柱或厚度 1—4 mm、宽度 8 mm 的薄板. 熔体在铜模中冷却后形成圆棒或矩形板状试样.

为了确定圆棒芯部的非晶态性质, 将圆棒自中心处剖开, 使芯部暴露为表面, 用于分析试样心部的结构. X 射线衍射分析在 Rigaku D/max 2400 衍射仪上完成, Cu

* 国家自然科学基金资助项目 59823001, 50021101

收稿日期: 2001-09-07

作者简介: 门 华, 男, 1970 年生, 博士生.

K_{α} 辐射, 采用 Perkin-Elmer 差示扫描量热仪 (DSC-7) 测量玻璃态样品的玻璃转变、晶化和熔化行为。大约为 15 mg 的样品放置于石墨坩堜中, 并通入流动的高纯 Ar 气 (99.999%) 保护, 加热速率为 20 K/min, 首轮加热后不改变任何条件立即进行第二轮测试作为基线。仪器温度和焓变采用标准样品 In 和 Zn 的熔化转变校准。在配有能谱 (EDX) 附件的 JEOL JSM6301F 扫描电子显微镜 (SEM) 上观察铸态样品的形貌并确定化学成分。

2 实验结果与讨论

图 1a, b 示出 $Mg_{65}Cu_{25-x}Zn_xY_{10}$ ($x=0, 5$) 合金不同尺寸铸态板心部和圆棒截面的 X 射线衍射 (XRD) 谱。由图可见, 1 mm 厚铸态薄板的 XRD 结果为非晶相典型的漫散衍射峰, 表明两种合金这一厚度的薄板均可形成完全非晶相。对于 $x=0$ 的合金, 直径 4 mm 圆棒的 XRD 谱中除非晶相之外还可观察到少量晶体 Mg_2Cu 相和未知相 (见图 1a), 表明这一尺寸的样品不能够形成完全非晶相。即在本实验条件下, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金形成金属玻璃圆棒的最大直径小于 4 mm。然而, 对于 $x=5$ 的合金, 直径 4 和 6 mm 圆棒的 XRD 谱中除含有少量 Y 的氧化物 (Y_2O_3) 之外, 为完全的非晶态结构, 即形成金属玻璃。圆棒直径增大至 8 mm 时, 熔体在浇铸冷却过程中发生明显的晶化, 铸态圆棒的主要结构为晶体相 (见

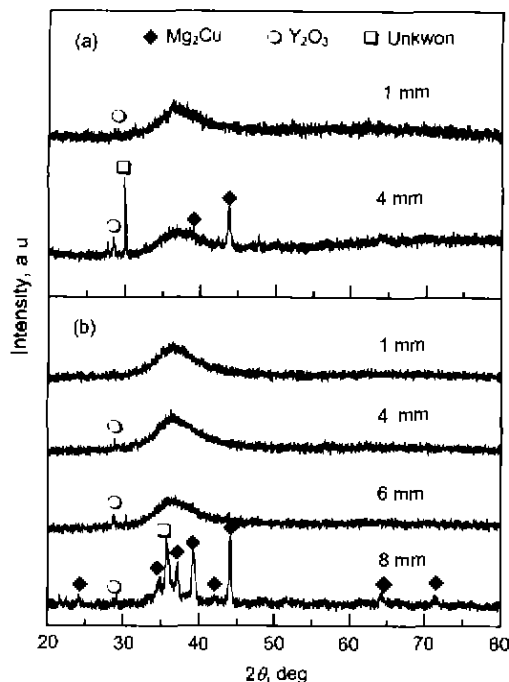


图 1 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 和 $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 合金不同尺寸铸态板心部或圆棒截面表面的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns taken from the cross-sectional surface of as-cast samples with different sizes for the $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ (a) and $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ alloys (b)

图 1b)。因此, $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 合金形成金属玻璃圆棒的最大直径为 6 mm。显然, 利用 5% 的 Zn 替代 Cu 之后, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金的玻璃形成能力得到明显提高。 $x=5$ 合金, 直径为 6 mm 圆棒截面的 SEM 背散射电子像显示在非晶相基体上除了有少量 Y 的氧化物之外, 未发现其它晶体相的存在, 如图 2 所示。 Y_2O_3 相的存在主要是由于合金熔炼过程中与气氛中的氧反应形成, 但少量 Y_2O_3 颗粒似乎对过冷液体的稳定性没有明显的影响, 以致于对合金的玻璃形成能力没有明显的破坏作用。EDX 分析结果证实 $x=5$ 合金圆棒截面基体的化学成分是均匀的, 几乎与合金的名义成分完全相同。图 3 为直径 4 mm, 长 50 mm 和直径 6 mm, 长 35 mm 的铸态金属玻璃圆棒外观。

根据样品厚度 t (cm) 与玻璃形成临界冷却速率 R_c (K/s) 之间的关系^[1]

$$R_c = 10/t^2 \quad (1)$$

可粗略地估计出合金的玻璃形成临界冷却速率, 分别取 3 和 6 mm 作为 $x=0$ 和 $x=5$ 合金的玻璃形成最大厚度, 则玻璃形成的临界冷却速率由 $x=0$ 合金的大约 100 K/s 降低为 $x=5$ 合金的大约 25 K/s。

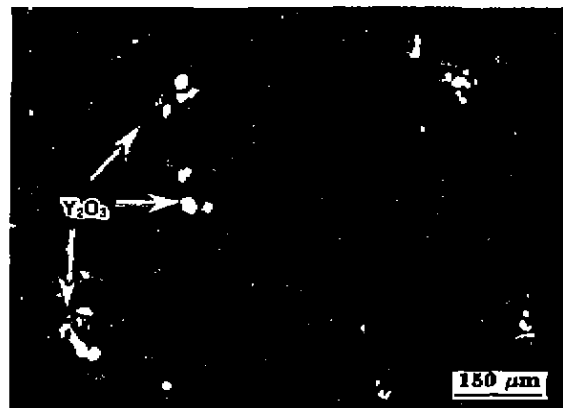


图 2 铸态 $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 金属玻璃 6 mm 圆棒截面表面的 SEM 背散射电子像

Fig.2 SEM image taken from the cross-sectional surface of the as-cast $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ glassy rod with 6 mm in diameter (in backscattering mode)

图 4 为铸态 $Mg_{65}Cu_{25-x}Zn_xY_{10}$ ($x=0, 5$) 合金完全形成非晶相样品的 DSC 曲线。由图可见, 不含 Zn 合金的连续加热 DSC 曲线上出现由玻璃转变引起的吸热平台和两个由晶化引起的放热反应 (晶化峰的温度分别为 469 和 553 K), 这与先前的文献报道结果是完全一致的^[4]。在含 Zn 合金 ($x=5$) 的 DSC 曲线上, 除玻璃转变的平台外可观察到四个由晶化转变引起的放热反应 (晶化峰的温度分别为 462, 479, 512 和 578 K)。根据图 4a 的结果, $x=0$ 和 $x=5$ 金属玻璃的玻璃转变起始温度 T_g 、第一步

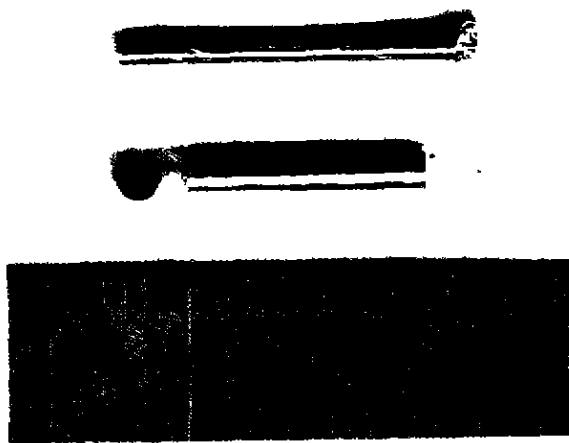


图 3 铜模浇铸制备的直径 4 和 6 mm Mg₆₅Cu₂₀Zn₅Y₁₀ 金属玻璃质棒

Fig.3 Mg₆₅Cu₂₀Zn₅Y₁₀ glassy rods with 4 mm and 6 mm in diameters prepared by copper mold casting

晶化起始温度 T_{x1} 和过冷液态温度区间 ΔT_x (ΔT_x 定义为 $T_{x1} - T_g$) 的数据总结于表 1. 与无 Zn 合金相比较, 含 Zn 合金的 T_g 温度大约降低了 8 K, T_{x1} 降低了 17 K, 这导致过冷液态温度区间由 $x=0$ 合金的 61 K 减小至 $x=5$ 合金的 52 K, ΔT_x 值减小了约 9 K. 文献 [11, 12] 认为, 大的 ΔT_x 值反映了合金玻璃态的相对稳定. 因此, ΔT_x 值的大小在许多情况下被用于评价合金的玻璃形成能力. 然而, 本工作的结果表明, 尽管含 Zn 合金的 ΔT_x 值比无 Zn 合金的 ΔT_x 值小 9 K, 但前者的玻璃形成能力明显强于后者. 因此, 在 Mg-Cu-Zn-Y 合金系中, 过冷液态温度区间的大小并不直接与合金本征玻璃形成能力的强弱相关. 最近, 在 Zr-Ti-Cu-Ni-Be^[13], Cu-Zr-Ti 和 Cu-Hf-Ti^[14] 玻璃形成合金中也观察到相类似的结果. Cu-Zr-Ti 和 Cu-Hf-Ti^[14] 玻璃形成合金中也观察到相类似的结果.

评价合金玻璃形成能力常用的另一个重要参数是由 Turnbull^[15] 提出的“约化玻璃转变温度” T_{rg} , T_{rg} 定义为玻璃转变温度 T_g 除以液相线温度 T_l (即 $T_{rg} = T_g/T_l$). 为了确定两种合金的 T_l , 将 DSC 测量延至更高的温度范

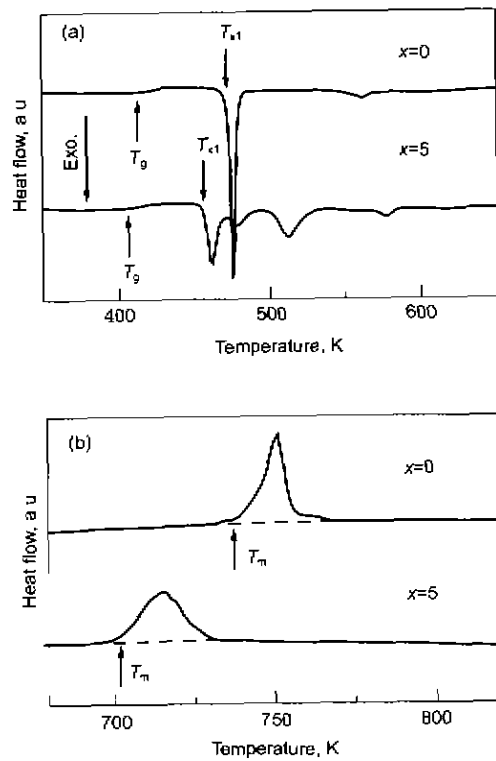


图 4 Mg₆₅Cu_{25-x}Zn_xY₁₀ ($x=0, 5$) 金属玻璃在晶化和熔化温度范围的连续加热 DSC 曲线 (加热速率 20 K/min)

Fig.4 DSC curves of the Mg₆₅Cu_{25-x}Zn_xY₁₀ ($x=0, 5$) metallic glasses in the temperature ranges of crystallization (a) and melting (b) (heating rate of 20 K/min)

围, 直至合金熔化完成, 如图 4b 所示. 由图可见, 无 Zn 合金的熔化为单一的吸热峰, 熔化起始温度 T_m 与结束温度之间的间隔约为 39 K, 据此可认为这一合金处于三元合金的共晶点^[3]. 对于 $x=5$ 合金, 熔化起始温度比 $x=0$ 合金降低了约 36 K, 并仍然表现为单一的吸热峰, 起始温度与结束温度之间的间隔约为 46 K, 这一结果似乎表明这一合金成分可能为 Mg-Cu-Zn-Y 四元系的共晶成分或靠近于共晶点处, 有待于进一步的详细研究证实. 鉴于 $x=0$ 和 $x=5$ 合金似乎处于共晶成分附近, 可以取台

表 1 DSC 分析得到的 Mg₆₅Cu_{25-x}Zn_xY₁₀ ($x=0, 5$) 金属玻璃的 T_g , T_{x1} , ΔT_x , ΔH_x , T_m , T_{rg} 和 ΔH_f 数据 (加热速率 20 K/min)

Table 1 Data of T_g , T_{x1} , ΔT_x , ΔH_x , T_m , T_{rg} and ΔH_f obtained with DSC measurements for the Mg₆₅Cu_{25-x}Zn_xY₁₀ ($x=0, 5$) metallic glasses with a heating rate of 20 K/min

Alloy	T_g K	T_{x1} K	ΔT_x K	ΔH_x kJ/mol	T_m K	T_{rg}	ΔH_f kJ/mol
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	412	473	61	3.57	738	0.55	8.64
Mg ₆₅ Cu ₂₀ Zn ₅ Y ₁₀	404	456	52	3.50	702	0.58	7.77

金熔点 T_m 作为 $T_{rg}=T_g/T_l$ 公式中的 T_l , 计算出两个合金的 T_{rg} 值, 结果也见表 1. 含 Zn 合金的 T_{rg} 值为 0.58, 而无 Zn 合金的 T_{rg} 值为 0.55, 前者略大于后者. 显然, T_{rg} 值增大与合金玻璃形成能力提高的趋势是一致的.

将图 4a, b 中 DSC 曲线的放热或吸热峰的面积积分, 可以得到每一合金晶化转变的总晶化焓 ΔH_x 和熔化热 ΔH_f , 见表 1. 无 Zn 合金的 ΔH_f 值与 Busch 等^[3] 给出的结果是几乎相同的, 但含 Zn 合金的熔化热比无 Zn 合金的熔化热略有减小. 两种合金玻璃相的总晶化焓基本相同.

3 结论

与 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 三元合金比较, $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 四元合金具有更强的玻璃形成能力. 采用熔体铜模浇铸可得到直径为 6 mm 的金属玻璃圆棒. 玻璃形成的临界冷却速率估计值为 25 K/s 数量级. $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 金属玻璃的晶化转变由四步完成. 过冷液态温度区间 ΔT_c 相对于无 Zn 金属玻璃减小了约 9 K, 但约化玻璃转变温度 T_{rg} 值略有增加, 这与合金玻璃形成能力提高的趋势是一致的.

参考文献

- [1] Inoue A, Kato A, Zhang T, Kim S G, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1991; 32: 609
- [2] Inoue A, Nakamura T, Nishiyama N, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1992; 33: 937
- [3] Busch R, Liu W, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1998, 83: 4134
- [4] Kang H G, Park E S, Kim W T, Kiur D H, Cho H K. *Mater Trans JIM*, 2000; 41: 846
- [5] Auriya K, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 2000; 41: 1460
- [6] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *J Non-Cryst Solids*, 1993, 156-158: 473
- [7] Greer A L. *Nature*, 1993; 366: 303
- [8] Desré P J. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 583
- [9] Johnson W L. *MRS Bulletin*, 1999; (10): 42
- [10] Lin X H, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1995, 78: 6514
- [11] Chen H S, Turnbull D. *Acta Metall*, 1969; 17: 1021
- [12] Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1995, 36: 866
- [13] Wanluk T A, Schroers J, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1213
- [14] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. *Acta Metall*, 2001, 49: 2645
- [15] Turnbull D. *Contemp Phys*, 1969, 10: 473