

非晶态铝合金晶化过程的形核与长大行为研究 *

张宏闻 王建强 卢柯

(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 制备了一种具有较宽过冷液态温度范围 ($\Delta T=17$ K) 的非晶态 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ (原子分数) 合金. 利用差热分析、电阻测量及高分辨电镜监测了合金晶化动力学过程. 结果表明, 在非晶态铝合金的退火过程中纳米 Al 粒子的形核与长大过程是可分离的, 即首先发生淬态 Al 晶核的长大, 之后在过冷液态温区发生高密度纳米 Al 粒子的形核, 最终是 Al 晶核的长大过程

关键词 铝基非晶合金, 初晶纳米相, 形核与长大

中图法分类号 TG146, TG111 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2002)06-0609-04

KINETICS OF CRYSTALLIZATION NUCLEATION AND GROWTH IN Al-RICH METALLIC GLASS

ZHANG Hongwen, WANG Jianqiang, LU Ke

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

Correspondent: LU Ke, professor, Tel: (024)23843531-55492, E-mail: klu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59901011, No.50021101)

Manuscript received 2002-04-15

ABSTRACT The primary crystallization kinetics of an $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ amorphous alloy was studied by differential scanning calorimetry, *in situ* electrical resistance measurement and high-resolution electron microscopy. It was identified that a glass transition occurs clearly prior to onset of primary crystallization although some pre-existing nuclei do exist in this glass. Interestingly, the nucleation and growth kinetics of the primary Al nanocrystals proceeds at largely separated stages. The growth of the quenched-in nuclei of Al occurs predominantly well below glass transition temperature (T_g) followed by a high density nucleation in the remaining amorphous matrix near T_g and finally growth of all nuclei developed before.

KEY WORDS Al-rich metallic glass, primary nanophase, nucleation and growth

在非晶态 Al 基合金 (通常 Al 含量超过 85, 原子分数, %, 下同) 中通过热处理形成高密度 ($>10^{22} m^{-3}$) 弥散分布的 Al 纳米粒子 (~ 10 nm) 可大幅度改善其综合力学性能, 拉伸强度高达 1560 MPa, 并可保持良好的塑性与高温稳定性^[1,2]. 因此, 这种纳米/非晶态合金复合材料已成为一种极具发展前景的超比强度材料.

然而, 在 Al 基非晶态合金中高密度 Al 纳米粒子的形成过程机制尚不清楚. Kelton 等^[3]认为是由于非晶态铝合金中的相分离; Köster 等^[4]则认为在非晶基体中纳米 Al 粒子是以瞬态非均质形核方式形成 (形核率为 $10^{20}\text{--}10^{21} m^{-3} s^{-1}$); 而 Perepezko 等^[5,6]认为在合金熔体急冷过程中便形成高密度的“淬态”晶核, 这些晶

核在随后的热处理过程中直接长大成纳米粒子. 解决此问题的障碍有二, 一是铝合金体系的玻璃形成能力有限, 所研究的非晶态铝合金并不理想. 在初晶晶化过程中, 过冷液态区 (ΔT) 往往不存在或较窄 (<10 K), 纳米晶相形成与长大的信息难以准确把握. 二是研究形核过程的方法也有问题, 如: 晶化过程初始形核阶段热效应不明显, 用示差热分析 (DSC) 技术难以探测到初始晶化信息.

为此, 在本工作中制备了一种具有宽过冷液态温度范围 ($\Delta T=17$ K) 的 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 非晶态合金样品. 利用高精度电阻测量 (ERM) 与定量电子显微技术等对其晶化时的形核与长大动力学过程进行了监测和研究.

1 实验过程

成分为 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 的非晶态合金采用单辊熔体激冷法制备. 条带厚度均匀, 厚约 40 μm , 宽 3 mm, 表面光洁. 用 X 射线衍射仪 (Philips X'Pert, $CuK\alpha$) 和高分辨电镜 (JOEL-2010) 对条带进行非晶态性质的确定.

* 国家自然科学基金 59901011, 50021101 资助项目

收到初稿日期: 2002-04-15

作者简介: 卢柯, 男, 1965 年生, 研究员, 博士

采用 Pyris-1 差热扫描量热仪测量玻璃态样品的玻璃转变与晶化行为. 大约 10 mg 的样品放置于铝坩埚中, 并通入高纯氩气 (99.999%) 保护. 加热速率为 10 K/min, 首轮加热后不改变任何条件立即第二轮测试作为基线. 仪器温度和焓变采用标准样品 In, Zn 和 Pb 的熔化转变校准. 等温晶化过程热分析则先将非晶样品进行予退火处理, 以消除制带过程中产生的应变, 再以 200 K/min 的速率加热到预定的等温温度. 用 Philip EM 420 透射电镜观察部分样品在退火过程中的组织变化.

采用四线探针法原位测量样品的电阻. 测量在高真空中进行. 升温速率 10 K/min. 校准温度用纯镍条带在一定加热速率下的 Curie 点, 误差不超过 ± 1 K. 用 HP4338B 毫欧计测量电阻, 测量精度 $\pm 0.4\%$.

2 实验结果

2.1 铸态组织

图 1a 示出 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 合金急冷态的 X 射线衍射 (XRD) 谱. 由图可见, 在 $2\theta=20^\circ$ 和 $2\theta=38^\circ$, XRD 结果为非晶相典型的漫衍衍射峰, 即形成完全的非晶结构. 高分辨电镜 (HRTEM) 观察发现该玻璃样品中已形成一些“淬态” Al 晶核. 如图 2 所示. 这些 Al 晶核存在方式或分离, 或趋于聚合, 平均尺寸约 2 nm. 晶核与非晶基体间界面并不清晰. 显然, Al 晶核如此细小且体积百分数有限, XRD 难以探测到晶体相的谱线.

2.2 非等温 DSC 与 ERM

图 3a 为 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 非晶合金样品的 DSC 曲线. 在连续加热 DSC 曲线上出现由玻璃转变引起的吸热反应和四个由晶化引起的放热反应 (晶化峰值温度为: $T_{p1}=552$ K, $T_{p2}=601$ K, $T_{p3}=653$ K, $T_{p4}=710$ K). 由玻璃转变起始温度 $T_g=523$ K 与第一步晶化起始温度 $T_{o1}=540$ K, 测得金属玻璃样品过冷液态温度区间 $\Delta T(\Delta T=T_{o1} - T_g)$ 为 17 K. 为检测 DSC 曲线上放热

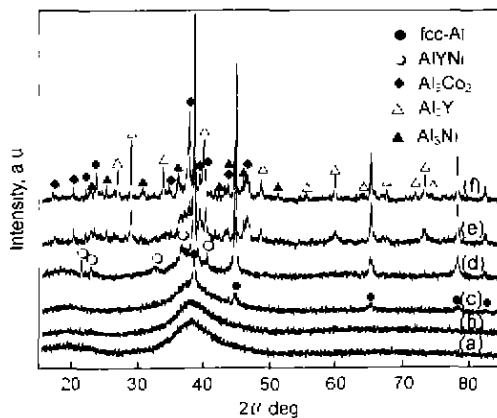


图 1 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 合金急冷态与退火态 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD patterns of the $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ alloy as-rapidly solidified (a) and heating with 10 K/min up to 523 K (b), 548 K (c), 603 K (d), 655 K (e) and 714 K (f)

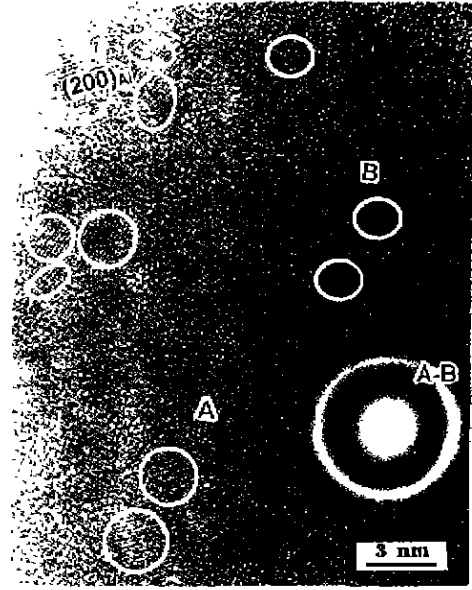


图 2 急冷态 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 非晶合金的高分辨像
Fig.2 HREM image and EDP of the as-quenched $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ glass showing a few quenched-in Al nuclei

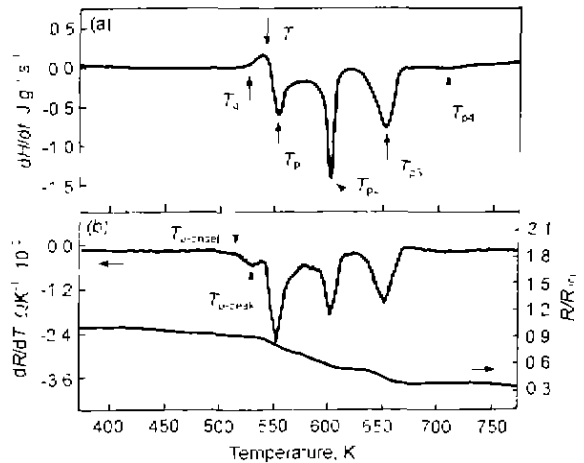


图 3 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 金属玻璃连续加热 DSC 和 ERM 曲线
Fig.3 Isochronal DSC scan (a) and an electrical resistance measurement run (b) of the $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ metallic glass at a heating rate of 10 K/min

峰的起因. 又进行了 XRD 的分析, 由图 1b—f 可知, DSC 曲线的第一个放热峰对应于初晶 fcc-Al 在非晶基体的析出, 第二个峰与 AlNiY 相^[7]的形成有关. Al_3Y (hexagonal, $P6_3mmc$), Al_3Ni (orthorhombic, $Pnma$) 及 Al_3Co_2 (monoclinic, $P2_1/a$) 三种相形成与粗化则对应于第三、四步晶化反应.

非晶态 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ 样品电阻 R 随温度 T 的变化曲线如图 3b 所示. 在 $T < 523$ K, 电阻值 R/R_{300} (R_{300} 为室温电阻) 随温度的增加呈线性下降趋势, 此与非晶结构的松弛过程有关. 在 523 K $< T < 773$ K, $dR/dT - T$

曲线(图 3b) 显示出 5 个峰. 与 DSC 相比, 其中 4 个峰 (T_{p1} - T_{p4}) 的峰位一致, 但在 T_g 与 T_{o1} 间出现了新的峰 (prepeak), 该晶化反应起始转变温度与峰值温度分别为 $T_{p-onset}=515$ K, $T_{p-peak}=528$ K.

为了确定 $dR/dT-T$ 曲线新峰反应的相变信息, 用 TEM 分析了初晶晶化过程中的组织变化. 样品经 515 K ($< T_g$), 523 K (near T_g , $T_{p-onset}$ 和 T_{p-peak} 间) 和 548 K (near T_{p1}) 退火处理, 结果如图 4 所示. 由图可知, 在 515 K, 非晶态样品退火组织与急冷态组织相似, 但析出的细小 Al 晶体密度有所增加 (图 4a). 当温度升至 T_g 附近 (523 K), 高密度的纳米 Al 粒子形成 (图 4b), 多数纳米颗粒的尺寸约 5 nm, 最大可达 10 nm. 用 TEM 测定粒子尺寸分布的方法^[4] 计算出纳米 Al 粒子的形核密度为 10^{24} m^{-3} , 这与先前的 Al-Y-Ni 和 Al-Sm 金属玻璃体系报道结果一致^[6]. 升温至 548 K, 纳米 Al 粒子长大明显. 部分粒子发生团聚 (图 4b), 此时粒子平均尺寸约 20 nm. 这表明, 非晶铝合金晶化过程中, 具有极高形核率的纳米 Al 粒子的形核与长大过程是可分离的, 即首先在过冷液态区发生铝固溶体的形核过程 (在电阻变化率上表现为一明显峰值), 随后是 Al 晶核的长大过程.

2.3 等温 DSC

为进一步把握纳米 Al 粒子初晶晶化动力学信息, 在 507 和 536 K 温度区间 ($T < T_{o1}$), 测得了非晶态 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 样品的等温 DSC 曲线, 如图 5 所示. 由该图我们可观察到两个重要的特性. 首先, 排除仪器初始等温过程中存在的瞬态效应 (10 s), 当等温温度 $T < 523$ K, 样品热焓值 (dH/dt) 随时间的增加单调下降, 等温几分钟内 dH/dt 趋近于零 (图 5). 等温退火温度愈低, $dH/dt=0$ 所需时间 t_e 愈长. 其次, 当等温温度 $T \geq 523$ K, dH/dt 变化更加显著, 出现一明显的放热峰 (起始时间 t_{o1} , 峰值时间 t_{p1}), 该峰与最初单调下降的热焓信号相叠加. 叠加程度随退火温度增加而增加. 这表明, 初晶 Al 等温晶化过程的相转变由两个阶段组成. 图 6 示出第一级转变时间 t_e 与第二级转变时间 t_{o1} , t_{p1} 随退火温度的变化曲线. 由图可见, 在低的退火温度, 两级相转变是分离的. 如 $T=483$ K ($\ll T_g$), 完成第一级转变所经历时间 $t_e=25$ min, 而第二级转变开始时间则为 $t_e=76$ min. 但当 $T \geq 523$ K, 发生了两级相转变的重叠.

3 分析与讨论

3.1 晶化过程的热效应与电阻测量

非晶合金晶化时的形核与长大过程是晶体和界面形成及界面的迁移过程. 在此过程中, 往往伴随着热效应与电阻的变化. 图 3 示出非晶态 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 合金晶化过程中的 DSC 与 ERM 结果, 然而在过冷液态温度范围 ERM 较 DSC 多探测到一个峰值. 类似现象在非晶态 $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ 初晶晶化研究上亦有报道^[6].

一般认为, 在非晶合金晶化时的形核与长大过程中,

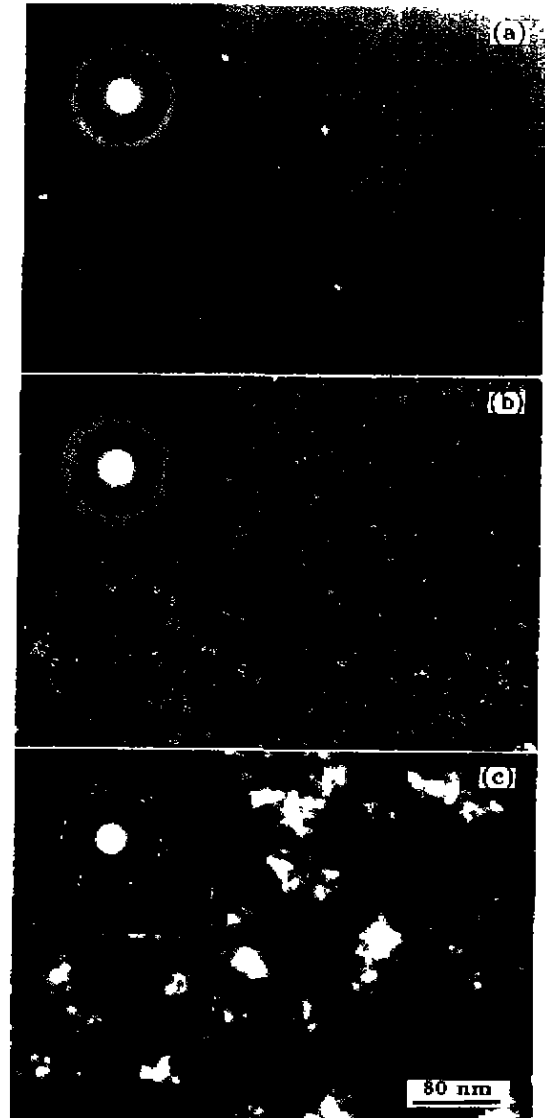


图 4 非晶态 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 样品在不同温度退火后 TEM 暗场像及微区电子衍射

Fig.4 TEM dark-field micrographs and the corresponding SAED patterns of the $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ samples annealed at 515 K (a), 523 K (b) and 548 K (c)

总的热效应可表示为: $\Delta H = x_c \Delta H^{a \rightarrow c} + x_{in} \Delta H^{a \rightarrow m}$, x_c 为这一晶化阶段形成晶体的体积分数, x_{in} 为非晶/晶体 (a/c) 界面上的原子体积分数, $\Delta H^{a \rightarrow c}$ 为退火温度下非晶晶化的焓变, $\Delta H^{a \rightarrow m}$ 为形成 a/c 界面造成的焓变. 在形核阶段, 其结构变化表现为大量原子从非晶基体向 a/c 界面的转变. x_c 和晶胞 (2 nm) 很小, 晶化造成的热效应很弱. 另外, 由于界面比例很高, 此时界面形成造成的热效应用以补偿大部分晶化放热. DSC 很难探测到晶化的形核过程. 而在晶核的长大阶段, $\Delta H = x_c \Delta H^{a \rightarrow c}$, x_c 随晶化速率增加而显著增大, 界面补偿效应不明显, 从而在 DSC 曲线上显现出明显的放热峰. 与 DSC 不同, ERM 敏感于晶化过程中界面的变化, 电阻不会发生像热效应那样的相互抵消. 由于原子在非晶、晶体和 a/c 界面

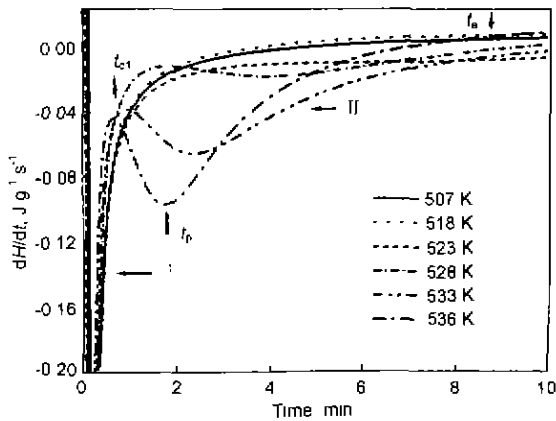


图5 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 金属玻璃初晶晶化的等温 DSC 曲线

Fig.5 Isothermal DSC scans for the $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ glass at annealing temperatures ranging from 507 to 536 K, showing a two-stage transformation (stage 1 and 2)

上的排列明显不同,使形核阶段与长大阶段的电阻变化也明显不同.对于 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 初晶型晶化,形核时间很短,初晶 $\alpha\text{-Al}$ 的长大过程由体扩散控制^[10].当非晶与 $\alpha\text{-Al}$ 界面形成速率最大时, $dR/dT - T$ 曲线出现反映形核的峰,而 $\alpha\text{-Al}$ 粒子长大速率最大时出现反映晶核生长的峰.可见,与 DSC 相比,ERM 能够较早地反映初晶晶化的形核过程.

3.2 初晶晶化动力学

与共晶、多晶型晶化过程不同,初晶晶化过程中未转变的非晶基体的成分是与时间与空间的函数,因而,初晶纳米相的形成与生长过程受多方面因素的控制.如:溶质原子浓度起伏、纳米/非晶界面结合状态、“淬态”晶核存在与否等.对于非晶态 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 合金,研究发现,急冷态样品中存在一些“淬态”fcc-Al 晶核,尺寸约 2 nm,如图 2 所示.当晶化时,出现了一明显的过冷液态温区 ($\Delta T=17\text{ K}$),TEM 证实在该温度区间形成了高密度 ($\sim 10^{24}\text{ m}^{-3}$) 纳米 Al 粒子(图 4b).这一现象与 Perepezko 等^[9]的观点不符,他们认为,在非晶态铝基合金中,当“淬态”核存在时,玻璃转变与初晶相转变会发生重叠,即 DSC 曲线上观察不到 T_g .

非晶合金晶化时“淬态”晶核生长行为与传统的形核和长大行为,可通过等温 DSC 测量进行区分^[11,12].即在 DSC 信号上,形核与长大行为表现为一明显的放热峰,该峰是退火温度与时间的函数;而“淬态”晶核的长大行为呈现一热焓随时间单调下降的曲线.在非晶态 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 样品的等温 DSC 结果中,观察到以上两个特征,如图 5,6 所示.可以认为 dH/dt 随时间的增加单调下降的现象与急冷态已存在的“淬态”Al 晶核的长大过程有关,而放热峰的出现则对应于新的纳米 Al 相的形成与长大.这亦得到了 TEM 的证实,见图 4(a, b).

由上可知, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 初晶晶化过程是分步骤

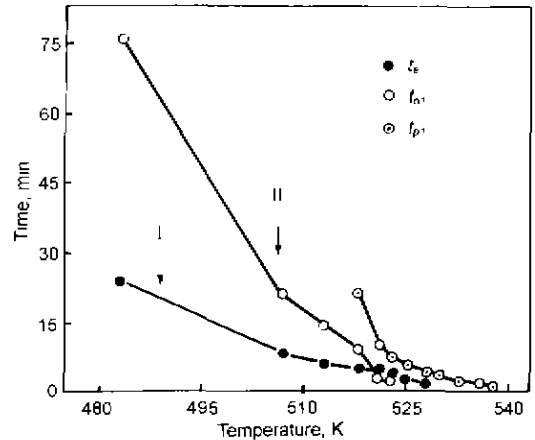


图6 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 金属玻璃等温晶化过程中相转变时间随退火温度变化曲线

Fig.6 The dependence of the characteristic transformation times as a function of the annealing temperature for the two-stage transformation in Fig.5

的:首先是“淬态”晶核的生长,随后在退火过程中发生 Al 固溶体的高密度形核,最终是纳米晶核长大过程.这表明,在非晶铝合金的晶化过程中存在极高的形核率,这种高形核率是导致大量高密度 Al 纳米晶体形成的原因.

4 结论

1) 制备了一种具有宽过冷液态温度范围 ($\Delta T=17\text{ K}$) 的非晶态 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 合金.高分辨电镜观察发现该样品中存在一些“淬态”纳米 Al 晶核.

2) 非晶态 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ 合金晶化时初晶纳米 Al 相的形核与长大是可分离的:先是“淬态”晶核的生长,之后在退火过程中发生 Al 固溶体的形核,最终是 Al 纳米晶核的长大过程.

3) 四线探针电阻测试方法与示差热分析相比,前者对非晶合金晶化过程中微结构变化更为敏感,能够探测到初始的晶化动力学信息.

参考文献

- [1] Inoue A. *Prog Mater Sci*, 1998; 43: 365
- [2] Greer A L. *Nature*, 1993; 366: 303
- [3] Gangopadhyay A K, Croat T K, Kelton K F. *Acta Mater*, 2000; 48: 4035
- [4] Calin M, Köster U. *Mater Sci Forum*, 1998; 269-272: 749
- [5] Foley J C, Allen D R, Perepezko J H. *Scr Mater*, 1996; 35: 555
- [6] Allen D R, Foley J C, Perepezko J H. *Acta Mater*, 1998; 46: 431
- [7] Kwong V, Koo Y C, Thorpe S J, Aust K T. *Acta Metall Mater*, 1991; 39: 1563
- [8] Wang Y P, Lu K. *Sci Chin*, 2000; 30E: 193
(王亚平, 卢柯. *中国科学*, 2000, 30E: 193)
- [9] Perepezko J H, Wilde G. *J Non-Cryst Solids*, 2000; 274: 271
- [10] Tjong S C, Wang J Q. *Z Metallkd*, 2001; 92: 610
- [11] Chen L C, Spaepen F. *Nature*, 1988; 336: 366
- [12] Chen L C, Spaepen F. *J Appl Phys*, 1991; 69: 679