

文章编号: 1004 - 0609(2004) 07 - 1073 - 05

Zr 基大块非晶合金的超塑性成形性能^①

张志豪, 刘新华, 周 成, 谢建新
(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 研究了 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 大块非晶合金的过冷温度区域范围、时间-温度-转变曲线及其在过冷温度区域的力学行为, 并在此基础上, 对精密凸轮零件进行了模锻成形实验, 分析了不同温度和应变速率对成形结果的影响。结果表明: $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 大块非晶合金在 635.6~710.4 K 的过冷区域范围内, 其应变速率敏感系数接近 1, 具有良好的超塑性性能; 较理想的超塑性成形温度为 653~668 K, 应变速率为 $5.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ 。在温度为 668 K、应变速率为 $5.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ 的工艺条件下, 非晶合金的可成形时间大于 1 000 s, 最大流动应力小于 70 MPa。

关键词: 大块非晶合金; 过冷区域; 超塑性; 成形

中图分类号: TG 304

文献标识码: A

Superplastic forming properties of Zr-based bulk amorphous alloys

ZHANG Zhi-hao, LIU Xin-hua, ZHOU Cheng, XIE Jian-xin
(School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Super-cooled liquid region, time-temperature-transformation diagram, and mechanical behavior of $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ in the super-cooled liquid region were investigated, and based on which, precision cams are fabricated by using die forging method. The effects of different temperatures and different strain rates on the formability were analyzed. The results show that $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloy exhibits a good superplasticity formability in the super-cooled liquid region of 635.6 - 710.4 K with the strain rate sensitivity exponent m -value being approximately 1.0. The acceptable temperature and strain rate range for superplastic forming of this material are 653 - 668 K and $5.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ respectively. Under the processing conditions of 668 K and $5.0 \times 10^{-4} s^{-1}$, the incubation time for retaining the glassy phase without decomposition reaches 1 000 s and the largest flow stress is less than 70 MPa.

Key words: bulk amorphous glass; super-cooled liquid state; superplasticity; forming

与晶态合金相比, 非晶合金由于在强度、硬度、冲击断裂能以及耐腐蚀性等方面具有明显的优势, 从而引起各国学者的重视^[1-6]。自从 Inoue 等^[7, 8]在 20 世纪 90 年代提出大块非晶合金成分选择的 3 条原则之后, 大块非晶合金的制备取得了突

破性的进展^[8-13], 不但发展出如 Fe, Co, Zr, Ni, Mg, Pd, Ti, Cu, Nd, La 等多种大块非晶合金材料系列, 而且所获得的非晶合金尺寸和所需要的临界冷却速度也更具有实用意义。如 Zr 基大块非晶合金的临界冷却速度达到 10 K/s 以下、最大厚度可

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA305600); 北京市科技计划重大资助项目(H020420030320); 国家杰出青年科学基金资助项目(50125415)

收稿日期: 2003 - 10 - 10; 修订日期: 2004 - 03 - 29

作者简介: 张志豪(1970 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 谢建新, 教授; 电话: 010 - 62332254; E-mail: jxxie@mater.ustb.edu.cn

达 30 mm, 完全可以通过普通金属型铸造法制造出用于结构材料的非晶合金材料。

然而, 由于大块非晶合金在室温下无论是采用机加工还是塑性加工, 其成形加工都十分困难, 大大制约了大块非晶合金的应用。利用大块非晶合金在过冷温度区域内的粘性流动行为, 开发超塑性精密成形技术, 是解决这一问题的有效方法之一^[14]。本文作者主要对 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 大块非晶合金在过冷温度区域的超塑性成形性能及其主要影响因素进行了实验研究, 为超塑性精密成形工艺参数的正确选择提供实验依据。

1 实验

采用铜模铸造制备直径为 5 mm 的非晶棒材以及厚度为 3 mm 的非晶板材, 由 DSC 曲线确定所研究的非晶合金的玻璃化开始温度和晶化开始温度。由不同温度下的等温 DSC 曲线, 获得该非晶合金的时间—温度—转变($T-T-T$) 曲线。

在 GLEEBLE1500 热模拟机上进行压缩实验, 以确定非晶合金在不同温度和不同应变速率下的应力—应变曲线。所用试样为 d 5 mm × 10 mm 棒状非晶合金, 实验前对试样的两端面进行抛光处理。

在自制的专用真空炉和精密模锻装置上对大块非晶合金板材进行凸轮成形实验, 加载控制设备为 50 kN MTS 材料试验机。

2 结果与分析

2.1 非晶合金试样的 DSC 曲线

图 1 所示为采用 NETZSCH DSC204 热分析仪测得的该非晶合金的示差扫描量热分析(DSC) 曲线。在小于玻璃化开始温度 T_g 的升温过程中, 只发生结构弛豫, 即内部原子的相对位置发生较小的变化, 玻璃的结构逐步接近有序度较高的亚稳“理想玻璃”结构, 没有明显的放热和吸热现象; 从 T_g 升温到晶化开始温度 T_x , 产生明显的吸热现象; 由 T_x 继续升温时, 开始析晶, 非晶试样的自由能降低, 出现放热现象。由图 1 可以确定 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金的 T_g 为 635.6 K, T_x 为 710.4 K, 由此可确定其过冷温度区域为 74.8 K, 正确选择成形加工的温度范围。

连续升温 DSC 曲线表明: $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金具有很宽的过冷温度区域

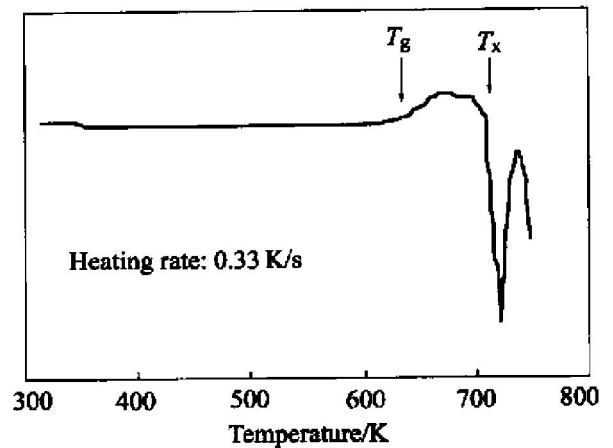


图 1 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶在连续升温过程中的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass during continuous heating

和较低的玻璃化转变温度(约 635 K 左右), 这对进行超塑性成形时选择合适的成形模具材料和控制可成形的时间是有利的。若玻璃化温度较高, 则必须选择耐热性能更好的模具材料, 同时对成形设备(如真空炉等)提出更高的要求; 而过冷温度区域太小, 则会使成形工艺控制的难度增加。

2.2 时间—温度—转变曲线($T-T-T$ 曲线)

图 2 所示为通过等温 DSC 曲线获得的 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金在过冷温度区域的温度—时间—晶化转变曲线(各晶化转变点由第二晶化峰决定)。由图可以看出, 当试样在过冷区域保

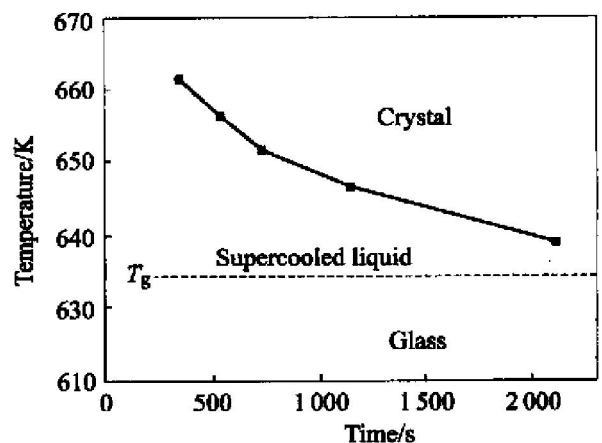


图 2 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金在过冷区域的 $T-T-T$ 图

Fig. 2 Time—temperature—transformation diagram of $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass

温时, 随保温温度的提高, 开始晶化所需的时间越短。由 $T-T-T$ 图可以确定在不同温度下不发生明显晶化的保持时间。如在 693 K 下保温时, 不发生晶化的保持时间约为 350 s, 而在玻璃化开始温度附近保温时, 不发生晶化的保持时间可以长达 2 000 s 以上。对于在过冷温度区域进行超塑性成形来说, 某一温度下不发生晶化的保持时间非常重要, 它意味着可连续成形而不发生晶化的持续时间, 本文将其称为可加工时间。需要说明的是, 对于本文所研究的大块非晶合金, 即使在玻璃化开始温度以下的温度长时间保温, 也可能出现少量(一般为 3% 以下)晶化现象^[15]。

2.3 温度对应力—应变曲线的影响

图 3 所示为实验测得的 Zr 基非晶合金在不同温度下的应力—应变曲线。可见 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金在 573 K 左右(低于过冷区温度范围)仍具有很高的强度, 达到 1 GPa 以上。在 638 K 以上的过冷区域内流动应力比较小, 且随温度的提高流动应力降低。虽然在 678 K 的温度下, 非晶合金具有更低的流动应力, 但由图 2 可知, 其可加工时间约为 600 s; 相比而言, 在 668 K 条件下, 流动应力与其差别不大, 而可加工时间增加到 1 000 s, 可以确保超塑性成形所需时间。在更低的温度下, 可成形时间进一步增加, 但流动应力增加显著。综合考虑图 2, 3 的结果可以认为, $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金在 653 ~ 668 K 的温度下进行超塑性成形较为理想。

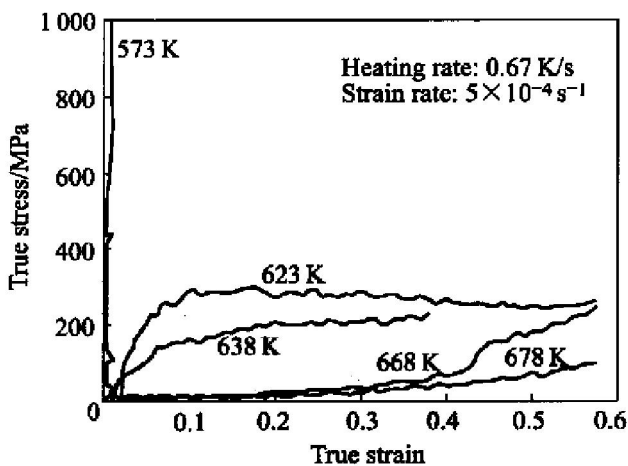


图 3 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金不同温度下的应力—应变曲线

Fig. 3 True stress—strain curves of $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass at different temperature

2.4 应变速率对应力—应变曲线的影响

为了确定合适的超塑性成形应变速率范围, 实验测定了 Zr 基非晶合金在 668 K(加热速度为 1.0 K/s) 时不同应变速率下的应力—应变曲线, 如图 4 所示。在同一温度下, 合金的流动应力随应变速率的提高而明显增大。但即使在 $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ 这样较大的应变速率下, 其流动应力基本在 100 MPa 以下。可见, 对 Zr 基大块非晶合金实现较大应变速率的超塑性成形是完全可能的。

但是, 图 4 中应变速率最小($1 \times 10^{-4} s^{-1}$) 时的应力—应变曲线(曲线 1) 表现出不同的变化规律, 其应力随应变增大而急剧增大。特别是当应变大于 0.05 后, 应变速率为 $1 \times 10^{-4} s^{-1}$ 的曲线的应力值明显高于其他各应变速率更大的曲线的应力值。为研究其原因, 考察了不同应变速率下的变形时间—应变曲线, 如图 5 所示。结合 Zr 基大块非晶合金在过冷温度区域的 $T-T-T$ 曲线(图 2) 可以知道, 该合金在 668 K 下不发生晶化的保持时间(即可加工时间) 约为 1 000 s, 而在应变速率为 $1 \times 10^{-4} s^{-1}$ 的条件下, 当应变达到 0.05 左右时, 变形时间已经超过 1 000 s, 即已经开始晶化, 从而使流动应力值出现显著增加。

由图 4 和图 5 的结果可知, 适于进行超塑性成形的应变速率范围为 $5.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ 。

2.5 应变速率对流动应力的影响

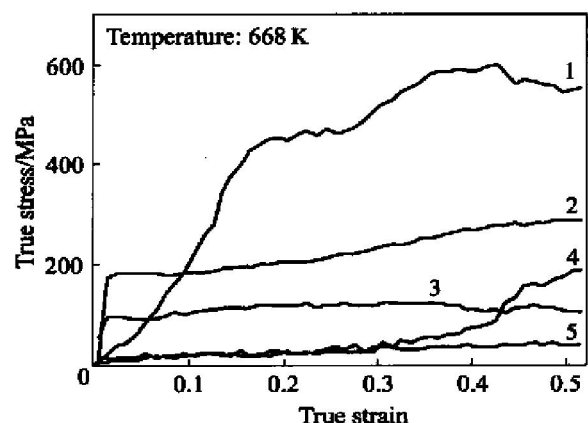


图 4 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金在不同应变速率下的应力—应变曲线

Fig. 4 True stress—strain curves of $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass under different strain rates
1— $1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$; 2— $1.0 \times 10^{-2} s^{-1}$;
3— $5.0 \times 10^{-3} s^{-1}$; 4— $5.0 \times 10^{-4} s^{-1}$;
5— $1.0 \times 10^{-3} s^{-1}$

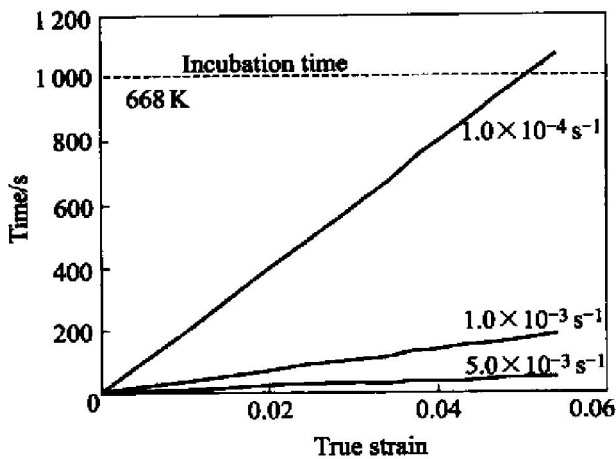


图5 Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}大块非晶合金在不同应变速率下的时间—应变曲线

Fig. 5 Time—strain curves of Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass at different strain rates

图6所示为Zr基非晶合金的应力—变形速率关系曲线。由图可知，在过冷温度域Zr基非晶合金的应变速率敏感指数 m 接近1，远大于一般超塑性材料 $m \geq 0.3$ 的要求。

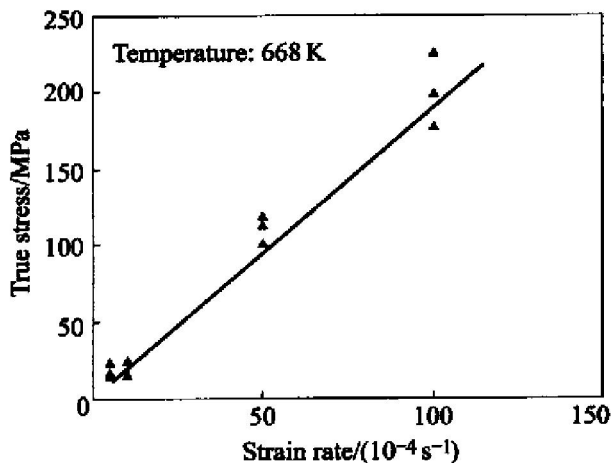


图6 Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}大块非晶合金应力与应变速率的关系

Fig. 6 Stress—train rate curve of Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass

3 大块非晶合金凸轮零件超塑性模锻成形实验

在以上研究结果的基础上，对图7所示的凸轮零件进行了超塑性模锻成形试验。凸轮厚度为1.5 mm最大向径6.54 mm、最小向径4.37 mm、

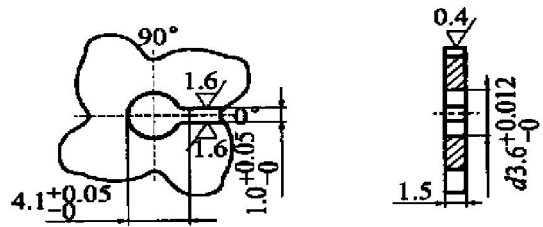


图7 凸轮零件图
Fig. 7 Detail drawing of precision cam(mm)

键槽宽度1 mm。图8所示为在不同条件下的凸轮零件成形实验结果。图8(a)中的凸轮由于成形温度太低，低于玻璃化开始温度，成形压力太大，产生了破裂；图8(b)中的凸轮由于应变速率较大，凸轮未充满；图8(c)中的凸轮采用了较小的应变速率，在相同的成形压力下，成形效果好于图8(b)的；图8(d)中的凸轮成形时采用了更小的应变速率，成形效果也更好，但由于加工时间太长，产生晶化而变脆，所以在卸载脱模时产生了裂纹。

图9所示为成形温度668 K时，应变速率为

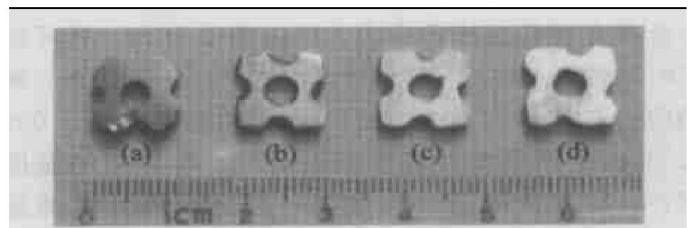


图8 不同工艺条件下凸轮件模锻充型情况比较

Fig. 8 Die forging results of precision cam at different temperature and strain rates

- (a) — $T = 633 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;
- (b) — $T = 668 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$;
- (c) — $T = 668 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$;
- (d) — $T = 668 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

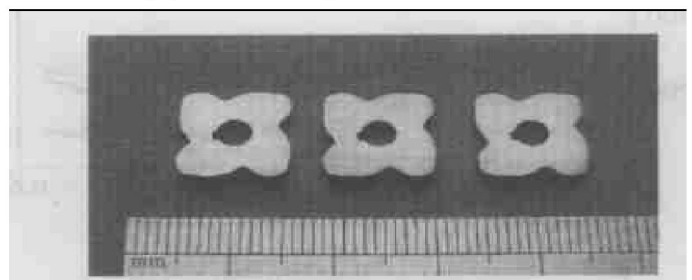


图9 精密凸轮模锻成品

Fig. 9 Die forging precision cam conforming design requirements

$T = 668 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下的成形实验结果, 获得了轮廓清晰、尺寸达到设计要求的精密凸轮零件。

4 结论

1) $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 大块非晶合金在 0.33 K/s 的加热速度下, 其过冷温度区域为 $635.6 \sim 710.4 \text{ K}$; 在过冷温度区域其应变速率敏感系数接近 1。

2) 过冷温度区域内 Zr 基大块非晶合金的流动应力随温度的提高和应变速率降低而显著降低, 但在过冷区域内长时间保温所造成的晶化现象又使流动应力增加; 较理想的超塑性成形条件为: 温度 $653 \sim 668 \text{ K}$, 应变速率 $5.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

3) 当应变速率为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 温度为 668 K 时, 其可成形时间达到 1000 s , 最大流动应力小于 70 MPa 。

4) 在加热速度 0.67 K/s , 温度 668 K , 应变速率 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的成形条件下, 制备出了符合尺寸精度要求的精密凸轮零件。

REFERENCES

- [1] Johnson W L. Bulk metallic glasses—a new engineering material[J]. *Solid State & Materials Science*, 1996(1): 383–386.
- [2] Doglione R, Spriano S, Battezzati L. Static mechanical characterization of a bulk amorphous and nanocrystalline $\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Be}_{25}$ alloy[J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(4): 447–455.
- [3] Lee K S, Ha T K, Ahn S, et al. High temperature deformation behavior of the $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003(317): 193–199.
- [4] 彭德林, 孙剑飞, 沈军, 等. $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金凝固过程热力学[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(5): 1083–1086.
PENG De-lin, SUN Jian-fei, SHEN Jun, et al. Solidification thermodynamics of bulk amorphous $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloy[J]. *The Chinese Journal of Non-ferrous Metals*, 2003, 13(5): 1083–1086.
- [5] 黄劲松, 刘咏, 陈仕奇, 等. 锆基非晶合金的研究进展与应用[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(6): 1321–1332.
- HUANG Jin-song, LIU Yong, CHEN Shi-qi, et al. Progress and application of Zr-based amorphous alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(6): 1321–1332.
- [6] 武晓峰, 张海峰, 李宏, 等. Zr 基大块非晶合金的微区变形及力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(6): 1368–1373.
WU Xiaofeng, ZHANG Hai-feng, LI Hong, et al. Deformation and mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses under nanoindenter[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(6): 1368–1373.
- [7] Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates[J]. *Mater Trans, JIM*, 1995, 36: 1921–1930.
- [8] Inoue A, et al. Zr-Lr-Ni Amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region[J]. *Mater Trans, JIM*, 1990, 31: 177–183.
- [9] Zhang T, Inoue A. Density, thermal stability and mechanical properties of Zr-Ti-Al-Cu-Ni bulk amorphous alloys with high Al plus Ti concentrations[J]. *Mater Trans, JIM*, 1998, 39: 857–862.
- [10] 何国, 陈国良. 大块非晶合金射流成形方法的研究[J]. *材料科学与工艺*, 1998, 6(3): 105–108.
HE Guo, CHEN Guo-liang. Preparation of bulk amorphous alloys by melt injection[J]. *Material Science & Technology*, 1998, 6(3): 105–108.
- [11] Inoue A, Zhang T. Stabilization of supercooled liquid and bulk glassy alloys in ferrous and non-ferrous systems[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999(250–252): 552–559.
- [12] Lu Z P, Liu C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(13): 3501–2512.
- [13] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, et al. Glass forming properties of Zr-based bulk metallic alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003(315): 206–210.
- [14] 谢建新, 周成, 张志豪. 非晶合金精细零部件的超塑性成形技术[J]. *材料导报*, 2003, 17(2): 8–11.
XIE Jian-xin, ZHOU Cheng, ZHANG Zhi-hao. Superplastic forming techniques for fine precision amorphous alloys parts[J]. *Material Review*, 2003, 17(2): 8–11.
- [15] Zumkley T, et al. Relation between time and temperature dependence of diffusion and the structural state in ZrTiCuNiBe bulk glasses[J]. *Mater Trans, JIM*, 2002, 43(8): 1921–1930.

(编辑 陈爱华)