水淬法制备 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 大块非晶合金

季颖斐 嵇 昱 肖学山 董远达 马学鸣
汪卫华^④ 赵德乾^④

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; ④中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 用水淬法制备出直径为 9 mm 的 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 非晶棒; XRD 和 DSC 对获得的非晶合金进行各种分析, 研究了铁元素对 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 非晶形成能力、硬度及热稳定性的影响. 同时发现经过完全退火处理后, 合金的硬度有显著增加. 初步分析了硬度提高的原因, 并对这种大块非晶的形成机制进行了探讨.

关键词 大块非晶合金 玻璃形成能力 过冷液相区 电负性

一般来说, 用熔体快淬法制备传统的二元非晶合金, 要求的冷却速率为 $10^4 \sim 10^6 \text{ K/s}$. 然而, 近年来的研究发现, 某些多元体系可在很低的冷却速率 ($10^0 \sim 10^2 \text{ K/s}$) 下形成大块非晶合金, 如 Zr 、 La 、 Fe 、 Mg 基合金系^[1,2]. 大块非晶合金的成功制备使人们摆脱了传统非晶在尺寸上的限制, 已引起国际上越来越多的关注. 特别是 Inoue 和 Johnson 分别在 Zr-Al-Ni-Cu 、 Mg-Y-Cu 、 La-Al-Ni 和 Zr-Ti-Ni-Cu 、 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 等多元大块非晶合金方面做了大量深入的研究, 取得了不少有意义的结果. 本项目研究采用水淬工艺, 合金组元选择在深共晶成分 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$ 的基础上添加少量的 Fe 元素替代部分 Ni 元素, 以期通过掺杂和替换获得玻璃形成能力更佳和性能更好的大块非晶合金.

1 实验方法

块状纯金属 Zr 、 Ti 、 Cu 、 Be 、 Fe (纯度为 99.9%) 和 Ni (纯度为 99.999%) 按选定的原子成分配比, 在高纯 Ar 保护气氛中非自耗熔炼成均匀的母合金铸锭. 然后将铸锭粉碎装入石英玻璃管, 抽高真空 ($\sim 10^{-3} \text{ Pa}$) 后封装. 在电阻炉中加热到高于合金熔点 200 K 保温 1 h, 使之再熔化, 混合均匀, 最后水淬获得 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 大块非晶合金. 在制备的每一个过程, 精确测定试样的质量, 损失均少于 0.1%, 因此可忽略不计. 利用 D/max ④型全自动衍射仪 (Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线) 测定试样的 XRD 谱, 确定样品由表面到心部是否都为单一非晶相; 热分析在 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪上进行, 研究了大块非晶合金的晶化行为; 显微硬度用 71 型显微硬度机进行测试 (载荷 100 g, 加载时间 15 s).

2 结果与讨论

图 1 显示了用水淬法获得 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 非晶棒的外貌 (直径 9 mm、长约 60 mm、重约 23 g). 从图中可以看到其具有良好的金属

图 1 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 的宏观形貌

光泽,这是典型非晶合金所特有的.图2是 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 非晶棒的XRD图.如图所示,合金的XRD曲线除了在 $2\theta=38^\circ$ 附近有一个弥散的非晶峰之外,不存在任何结晶峰.这表明它是由单一的非晶相组成的.透射电子显微镜观察也证明了这一结果.图3是非晶棒 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ (合金A)和大块非晶合金 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$ (合金B)的DSC曲线.图中标出了合金A和B的玻璃转变温度 T_g 、开始晶化温度 T_x 和晶化峰温度 T_{p1} , T_{p2} .并且计算了过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$),以及晶化激活能 ΔE .表1列出了合金A和B的 T_g , T_x , T_{p1} , T_{p2} , ΔT_x 和 ΔE 值.

图2 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 合金的XRD图

图3 不含Fe与含2%Fe合金的DSC曲线

表1 合金A与B的DSC测量结果

合金	成分	T_g/K	T_x/K	T_{p1}/K	T_{p2}/K	$\Delta T_x/\text{K}$	$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
A	$\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$	641	739	749	779	98	206.2
B	$\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$	641	734	745	762	93	198.7

通过比较不难发现,Fe元素的加入,对玻璃转变温度并无影响,而使 T_x 提高了5 K,从而拓宽了 ΔT_x .由于过冷液相区 ΔT_x 随玻璃形成的临界冷速 R_c 的减小而增加^[2]. ΔT_x 可作为大块非晶合金形成能力(GFA)一项合适的判据,即 ΔT_x 越大, R_c 越小,GFA越强.因此, ΔT_x 的扩大表明加入少量Fe元素使合金系的GFA略微有所提高.图中还可看出合金A与B的晶化峰峰形存在着明显的差别,其中第二个晶化峰的峰位 T_{p2} 明显向高温方向偏移,表明在晶化过程中合金A与B可能生成了不同的亚稳相,而使其晶化产物与晶化行为有了差异.图4是非晶棒 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ (合金A)经过643和813 K退火2 h后的XRD曲线.如图所示,在玻璃转变温度 T_g 退火($T_a=643\text{ K}$),合金A的XRD曲线上只有一个弥散的非晶峰,而没有出现任何结晶峰,说明经过 T_g 温度退火合金A仍保持单一的非晶相,合金与传统的非晶相比具有较好的稳定性.在高于 T_p 温度完全退火($T_a=813\text{ K}$),合金A弥散的非晶峰完全消失,出现了明显的晶化峰.

当合金A在玻璃转变温度 T_g 退火,硬度没有明显的变化.当退火温度大于晶化峰温度 T_p 后,非晶合金晶化,硬度有明显的增加.经过813 K,2 h的退火,试样完全晶化,维氏硬度高达771.硬度的提高可能是因为退火导致该非晶合金晶化,在非晶的基体上长出纳米级晶粒的结果.

$\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_8\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 合金具有优异的非晶形成能力,可由多组元的结构特点来分析说明. 半径不同得原子构成的紧密的无序堆垛,使合金在过冷液态具有很大的粘滞性抑制组元原子的重排,导致原子活动性下降,使结晶相的成核与长大变得困难. 就原子尺寸来说,这6种组元之间有很大的结构尺寸差,其中Be的原子半径比其他组元小得多,Zr,Ti和Be之间的尺寸差30%,23%,而Fe,Ni,Cu与Be的尺寸差均大于10%. 小原子尺寸的Be填入无序堆积的其他组元原子形成的间隙中可以导致更紧密的堆积. 微结构分析也表明,多组元非晶合金具有比二元非晶合金更紧密的密堆结构. 这种微观结构正是由于多组元之间存在较大的结构尺寸差造成的^[2,3]. 这种原子尺寸的不均匀性成为非晶态合金晶化的动力学障碍,阻碍了晶态相的形核与生长,即增加了非晶态的形成与稳定. 另外,多组元形成的大的原子尺寸比,有利于提高液/固界面能;另一方面由于它在过冷液相区形成多组元簇,使临界晶核尺寸变大,增加形核的难度,提高了抑制结晶的稳定性. Fe与Ni同属过渡族元素,两者在尺寸、电负性等原子结构等方面相差不大,但这种微小的差异所引起的对非晶形成能力与热稳定性上的改变确实存在. Fe的原子半径为0.124 nm, Ni原子半径为0.125 nm. 两者的原子尺寸只有极微小的差异. 所以以2%Fe原子替换Ni原子对原合金系的非晶形成能力影响甚小.

图4 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_8\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 合金在 643 K (1) 与 813 K (2) 退火的 XRD 曲线

从非晶合金形成的结构化学理论出发,化学键特性是决定物质结构的重要因素,非晶态生成规律亦可从物质内部化学键的特性加以解释. 我们知道电负性相等或相近的金属元素相互间以金属键结合形成金属和合金. 但金属键与共价键、离子键是3种极限键型,即使在实际物质中单纯的金属键、共价键和离子键是很少的,多数是以它们之间的一系列过渡性键,即混合型化学键形式存在. 而形成混合型化学键对非晶态的生成至关重要,当高配位数而无方向性的金属键向共价键过渡时,通过强烈的极化作用,使化学键具有方向性和饱和性的趋势,在能量上有利于形成一种低配位数时,才易于形成非晶态^[4]. 在 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_8\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 非晶合金之中,各个组元间的电负性差不同,如(Ni,Cu)的电负性差接近于0,(Fe,Ni)和(Zr,Ti)的电负性差都较小,而(Cu,Ti),(Fe,Zr)的电负性差则较大,组元间电负性差别的增大决定了过渡性的键型变异,形成共价_金属混合键. 由这种混合键所组成的物质即有金属原子间相互位置容易改变,造成原子堆垛无序;又有共价键不易变更键长和键角的趋势,使无序结构稳定,原子不易进行长程移动容易形成玻璃. 组分原子间的尺寸和原子价的差别增大,电负性差别随着增大,使得金属玻璃内各原子之间的相互作用也随之增大,这就增强了金属玻璃的形成与稳定性. $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_8\text{Be}_{22.5}\text{Fe}_2$ 非晶合金之中原子尺寸相差很大造成电负性差别增大,不同元素原子之间的相互作用增大. 而该非晶合金在过冷态的结晶需要组元原子的长程移动,原子间大的作用力就造成了长程扩散的困难. Fe原子的加入使得合金系更为复杂,组元越多,困难越大. 这正满足了多组元非晶合金形成的“混乱原则”^[5].

3 结论

(1) 由水淬法制备出 $Zr_{41}Ti_{14}Ni_8Cu_{12.5}Be_{22.5}Fe_2$ 非晶合金棒(直径 9 mm, 长约 60 mm). (2) 用少量 Fe 替换合金中的 Ni 元素, 获得的新型六元非晶合金具有更好的热稳定性. (3) 经过 813 K, 2 h 的退火, 试样完全晶化, 维氏硬度提高到 771. (4) 添加原子结构相近的组元, 使合金系复杂化是寻找新的大块非晶合金的一条有效途径.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 59671009)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Johnson W L. Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys. *Mater Sci Forum*, 1996, 35: 225~ 227
- 2 Inoue Akihisa. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates. *Mater Trans JIM*, 1995, 36(7): 866
- 3 Wang Weihua, Wei Qing, Macht M P, et al. Microstructure studies of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloy by electron diffraction intensity analysis. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(8): 1053
- 4 陈焕鑫. 结晶化学. 济南: 山东教育出版社, 1985. 116~ 117
- 5 Greer A L. Confusion by design. *Nature*, 1993, 366: 303

(1999_02_02 收稿, 1999_05_06 收修改稿)

对强源近周暗弱天体成象的一种方法

叶彬浔 初一^④

(中国科学院北京天文台, 中国科学院国家天文观测中心, 北京 100012; ④南京大学天文系, 南京 210093)

摘要 为了解决对明亮天体近周的暗弱目标进行光学成象的困难, 提出并实验了一种方法. 有别于传统星冕仪或新出现的抗晕 CCD(Anti_Blooming) 技术, 在使暗弱目标获得足够的露光量后仍能不失真地保存明亮对象的图象信息. 描述了原理与计算机仿真结果、实验装置结构及在天文望远镜上进行天文实验观测的实际效果.

关键词 天文方法 CCD 成象 分离读出技术(SRT)

当代天体物理的热门观测研究课题中, 有相当一些观测需要在非常靠近相对明亮天体近周搜寻暗弱的天体对象. 比如搜索类太阳恒星的行星系统(从而寻找地外文明); 活动星系核及类星体周围的喷流、吸积盘、晕; 双星或三星系统中的暗弱伴星等这些对天文学以至人类认识宇宙具有较大突破性潜力的天体对象. 然而这些对象与其相关的明亮天体间的空间视分布往往十分密近, 两者的视亮度之差可达成百上千万倍以至完全超出当前所有探测器的动态范围. 从而使天文学家们颇为之望洋兴叹.

为了使暗弱天体的图象达到足够的信噪比以便分析研究其结构形态细节, 往往需要进行长时间的积分露光. 然而对于通常观测方法下的 CCD 或照相底片, 此时与暗弱天体靠近的明亮天体像早已饱和而将电荷溢至暗源区域(对 CCD 而言)或星象大幅度扩散(对底片而言), 从

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-16-1707>