

上海大学出版社

2006年上海大学博士学位论文 23



合金体系的本征参数对其玻璃化和反玻璃化的影响

- 作者：方守狮
- 专业：材料学
- 导师：董远达



G643/205

001289199

上海大学出版社

2006年上海大学博士学位论文 23



合金体系的本征参数对其 玻璃化和反玻璃化的影响

- 作者：方守狮
- 专业：材料学
- 导师：董远达



贵阳学院图书馆



图书在版编目(CIP)数据

2006 年上海大学博士学位论文. 第 1 辑/博士学位论文编辑部编. —上海: 上海大学出版社, 2009. 12

ISBN 978 - 7 - 81118 - 511 - 9

I. 2... II. 博... III. 博士—学位论文—汇编—上海市—2006 IV. G643.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 162521 号

2006 年上海大学博士学位论文
——第 1 辑

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路 99 号 邮政编码 200444)

(<http://www.shangdapress.com> 发行热线 66135110)

出版人: 姚铁军

*

南京展望文化发展有限公司排版

上海华业装潢印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 890 × 1240 1/32 印张 264.75 字数 7 376 千

2009 年 12 月第 1 版 2009 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—400

ISBN 978 - 7 - 81118 - 511 - 9/G · 513 定价: 1000.00 元(50 册)

Shanghai University Doctoral Dissertation (2006)

上海大学

Influences of intrinsic factors on vitrification and de-vitrification of alloy systems

答辩委员会名单:

主任: 周邦新 研究员, 上海大学材料研究所 200072

委员: 万晓春 教授, 上海大学材料研究所 200072

李金荣 教授, 上海大学材料学院 200030

曹瑞清 教授, 上海微系统与信息技术研究所 200050

曹瑞清 研究员, 上海宝钢集团公司 200122

导师: 董远达 教授, 上海大学 200444

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单:

- | | | |
|---------|------------------|--------|
| 主任: 周邦新 | 研究员,上海大学材料研究所 | 200072 |
| 委员: 万晓景 | 研究员,上海大学材料研究所 | 200072 |
| 李金富 | 教授,上海交通大学材料学院 | 200030 |
| 章靖国 | 教授,上海微系统与信息技术研究所 | 200050 |
| 曹涵清 | 研究员,上海宝钢集团公司 | 200122 |
| 导师: 董远达 | 教授,上海大学 | 200444 |

能力问题和。超学材料学大硕士,对姓。路自周星,上
080008具有较。超学材料学大硕士,对姓。路自周星,上
080008论文。超学材料学大硕士,对姓。路自周星,上
080008作者具有坚实的。超学材料学大硕士,对姓。路自周星,上
科研工作。超学材料学大硕士,对姓。路自周星,上
的精力,论文写作层次清楚,数据翔实,理论分析深
入,是一篇优秀的博士论文。

答辩时回答问题正确,表达清楚,经答辩委员会投票表
决,一致同意通过答辩,建议授予博士学位。

学大商上

评阅人名单:

吴建生	研究员,上海交通大学材料学院	200030
万晓景	研究员,上海大学材料所	200072
汪卫华	研究员,中国科学院物理研究所	100080

评议人名单:

吴建生	研究员,上海交通大学材料学院	200030
万晓景	研究员,上海大学材料所	200072
汪卫华	研究员,中国科学院物理研究所	100083
周自强	教授,上海大学材料学院	200072
李金富	教授,上海交通大学材料学院	200030
白海洋	研究员,中国科学院物理研究所	100080
陈业新	研究员,上海大学材料所	200072

答辩委员会对论文的评语

本论文利用 Miedema 模型计算不同类合金的形成焓, 提出利用化学有序焓与拓扑有序焓之比来表征合金的玻璃形成能力。用该参数验证了 Zr-, La-, Sm- 等非晶形成体系的金属玻璃形成规律。本论文综合考虑了组元含量、原子半径、电负性、配位数对原子键参数的影响, 提出了一种处理非晶合金形成体系的等效电负性差及等效原子尺寸差的方法, 并研究了非晶合金形成时原子键参数需要满足的条件, 以及非晶合金的晶化温度与键参数的关系。该研究是多元系的合金相形成理论的补充, 是键参数理论的一个新的应用。另外, 本论文还根据二元非晶空位形成焓的 Miedema 模型提出了多元非晶体系空位形成焓的一个改进计算方法, 通过研究发现晶化温度以及理想玻璃转变温度均与空位形成焓呈线性关系。本论文所提出的理论方法是对多元合金体系非晶形成能力问题和非晶合金的热稳定性问题的一个发展, 上述结果具有较强的创新性。

本论文创新性地提出新的判据, 并通过自己的实验验证。作者具有坚实的理论基础和专门知识, 具备了独立开展科研工作的能力, 论文写作层次清楚, 数据翔实, 理论分析深入, 是一篇优秀的博士论文。

答辩时回答问题正确, 表达清楚, 经答辩委员会投票表决, 一致同意通过答辩, 建议授予博士学位。

答辩委员会表决结果

经答辩委员会表决，全票同意通过方守狮同学的博士学位论文答辩，建议授予工学博士学位。

答辩委员会主任：**周邦新**

2005年12月28日

摘 要

自 20 世纪 60 年代美国加州理工大学的 Duwez 等人采用熔体快速冷却方法首先制得了 Au-Si 金属玻璃后,金属玻璃以其独特的物理性能、化学性能、机械性能和防腐蚀性能而引起了科学工作者广泛的关注和极大的兴趣。特别是 20 世纪 80 年代后期,多组元大块金属玻璃的开发突破了传统金属玻璃在尺寸上的限制而使金属玻璃具有广阔的应用前景。然而,对于什么样的合金体系可以形成金属玻璃(即合金系的玻璃化能力问题)和什么样的金属玻璃最稳定(即反玻璃化倾向问题)仍然是金属玻璃研究领域目前尚未完全解决的基本问题。虽然关于金属玻璃的形成有混乱准则、共晶准则、原子尺寸差准则、非晶形成焓准则等在一定范围内适用的诸多理论,但是仍然没有一个统一的理论或者一个普适的参数来表征合金的玻璃化能力。本文根据 Miedema 模型,研究了二元合金系或多元合金系的非晶形成焓、固溶体形成焓、金属间化合物形成焓与玻璃化能力的关系,提出了一个较为普适的参数,并给出了多元合金系的原子本征参数(如等效原子尺寸差、等效电负性差等)的一种表达方法,研究了原子本征参数对多元合金的玻璃化能力和非晶合金的反玻璃化倾向的影响。论文主要研究内容和得到的结论有以下几点:

根据金属间化合物与固溶体合金的差别主要在于合金结构的化学有序程度,金属间化合物与金属玻璃的差别主要在于合金结构的拓扑有序程度这一观点,提出化学有序焓与拓扑有

序焓之比 ϕ 来表征多元合金系合金间玻璃形成能力的相对大小。利用真空吸铸法和水淬法制备了二元系(Zr-Cu, Ni-Nb)和多元系(Zr-基、La-基, Sm-基等)大块金属玻璃,研究了 ϕ 值与多元合金系的玻璃形成能力的关系,并分析了小尺寸原子 Be 和低熔点原子 Ce 对合金玻璃化的影响。

对于 $\text{Zr}_x\text{Cu}_{1-x}$ 二元合金,根据非晶形成条件 $\phi > 1$ 得到非晶形成范围为 Zr 含量 $x=0.05\sim 0.88$ 。大块非晶形成范围为 Zr 含量 $x=0.35\sim 0.55$,由此确定的形成条件为 $\phi > 3.1$ 。对于 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}$ 二元合金,根据非晶形成条件 $\phi > 1$ 得到非晶形成范围为 Ni 含量 $x=0.26\sim 0.89$ 。由实验结果确定的大块非晶范围为 $0.615\sim 0.625$,由此确定的形成条件为 $\phi > 1.84$ 。

Zr-Cu-Al 三元合金系形成大块金属玻璃时 ϕ 值满足 $\phi > 1.2$,而且玻璃化能力基本上随 ϕ 值增加而增加;Zr-Al-Ni-Cu-Be 和 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 多元系形成大块金属玻璃时, ϕ 值大于 1.464。La-Al-Ni 和 La-Al-Cu 三元合金系、La-Al-Ni-Cu 多元系形成大块金属玻璃时, ϕ 值满足 $\phi > 3$ 。Sm-Al-Ni-Cu 多元系形成大块金属玻璃时, ϕ 值满足 $\phi > 2.387$ 。

小尺寸原子 Be 部分替代 Zr 使化学有序焓增加,拓扑有序焓降低,因而 $\text{Zr}_{0.65-x}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.15}\text{Be}_x$ ($x=0\sim 0.15$) 五元合金系的 ϕ 值线性增加,增加了玻璃形成能力。低熔点的 Ce 部分代替 Sm 降低了拓扑有序焓,但是同时也降低了合金的化学有序焓,在 Ce 含量不超过 25% 时, $\text{Sm}_{55-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 合金系比值 ϕ 降低,玻璃形成能力下降;当 Ce 超过 25% 时,Ce 含量的增加使化学有序焓增加,此时拓扑有序焓继续降低,最终导致 ϕ 值增加,玻璃形成能力增加。

通过修正 Egami 模型近似计算了多元合金系的配位数,并利用配位数与合金能量的关系提出一种多元合金系本征键参

数的处理方法,即利用合金组成来计算等效电负性差和等效原子尺寸差。研究了 Zr-,La-,Sm-基等体系玻璃形成需要满足的本征参数条件,结果表明,不同体系的等效电负性差和等效原子尺寸差取值范围不同。

金属玻璃在反玻璃化过程中,随等效电负性差的增加,Ln-基和 Zr-基金属玻璃系晶化激活能和理想玻璃温度都明显降低,Ln-基金属玻璃系晶化温度也降低,而 Zr-基金属玻璃系晶化温度反而升高。随等效原子尺寸差的增加,Zr-基金属玻璃系晶化激活能和晶化温度增加,Ln-基金属玻璃系晶化激活能和晶化温度降低,两个金属玻璃系的理想玻璃温度都升高。

利用 Miedema 模型计算了多元金属玻璃系的空位形成焓、晶化温度、理想玻璃温度都与空位形成焓存在线性关系。

关键词 金属玻璃,玻璃化能力,反玻璃化倾向,化学有序焓,拓扑有序焓,本征参数

Abstract

Metallic glasses have attracted increasing interests for their unique physical, chemical, mechanical and good anticorrosion properties since the first report of successful preparation by Duwez from Caltech in 1960s. Especially in the late of 1980s, the breakthrough of limitation in size of traditional metallic glass by the development of bulk metallic glasses makes them valuable and promising in their application. Nevertheless, the basic question still remains unresolved: what kind of alloy systems can be formed into metallic glass and what kind of metallic glasses are likely to be the stablest. There are also no unique theory or universal parameters to indicate glass forming ability though many theories including confuse principle, eutectic principle, atomic size criterion and glass-forming enthalpy criterion tried to solve it. In this dissertation, a parameter which related to glass-forming enthalpy, solid solution forming enthalpy, intermetallic forming enthalpy and some atomic factors calculated by Miedema's model is proposed to indicate the glass-forming ability. The intrinsic factors like effective electronegativity difference and effective atomic size difference among multi-component alloy systems are suggested to evaluate vitrification ability and the tendency of

devitrification. The main contents and conclusions are as follows.

On the viewpoints that the difference between intermetallics and solid solutions mainly lies to the ordering degree of chemical structure and the difference between intermetallics and metallic glasses mainly lies to the ordering degree of topological structure, a ratio of chemical ordering enthalpy to topological ordering enthalpy (ϕ) is proposed to indicate glass forming ability for binary and multi-component alloy systems. Zr-, La- and Sm-based multi-component bulk metallic glasses are made by vacuum suction-casting and water quenching in order to investigate the relationship between the ratio and glass forming ability. Moreover, the effects of beryllium with little atomic size and cerium with low melting point on glass forming ability are analyzed by the ratio.

According to the condition of glass-forming $\phi > 1$, the glass forming ranges are obtained from $x = 0.05$ to $x = 0.88$ for $\text{Zr}_x\text{Cu}_{1-x}$ binary and $x = 0.26$ to $x = 0.89$ for $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}$ binary alloys. The ranges for bulk metallic glasses determined by experiments are 0.35 to 0.55, which the value of ϕ is greater than 3.1, and for Ni-Nb binary alloys, the experimental results show that the best glass formers are in the ranges of $x = 0.615$ to $x = 0.625$, thus the value determined is over 1.84.

When the ratio ϕ is greater than 1.2, Zr-Cu-Al ternary alloys can be formed into bulk metallic glasses. It needs to reach 1.464 for Zr-based quinary alloys, 3.0 for La-based

alloys and 2.387 for Sm-based quaternary and quinary alloys. The substitution of Be with small atomic size for Zr element in $\text{Zr}_{0.65-x}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.15}\text{Be}_x$ ($x = 0 \sim 0.15$) quinary alloys makes an increase of chemical ordering enthalpy and a decrease of topological ordering enthalpy, which increases glass forming ability. The substitution of cerium for Sm in $\text{Sm}_{55-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ depressed both chemical ordering enthalpy and topological ordering enthalpy, resulting in the depression of glass forming ability when cerium content is less than 25. And when cerium content is more than 25, the chemical ordering enthalpy increases and the topological ordering enthalpy decreases, which results in an increase of glass forming ability.

The electronegativity difference and the difference of atomic size among multi-component alloys are calculated from the components of alloys and the coordination number that is calculated on the basis of centered-atom model by modifying Egami's model. They are utilized to study questions remaining in the fields of both vitrification ability and devitrification tendency. The values of both electronegativity difference and the difference of atomic size are different in different alloy systems.

The activation energy for crystallization decreased with the increase of effective electronegativity difference as well as ideal glass temperature during devitrification of Zr- and Ln-based metallic glasses. The crystalline temperature in Ln-based metallic glasses also decreased while they increased in

Zr-based glass systems with the increase of effective electronegativity difference. The ideal transition glass temperature and crystalline temperature both in Ln-based metallic glasses and Zr-based metallic glasses increased with effective difference of atomic size.

The crystalline temperature and ideal glass temperature are linear with the enthalpies of holes in bulk metallic glasses, which were calculated on the basis of Miedema's model.

Key words metallic glass, vitrification ability, devitrification tendency, chemical ordering enthalpy, topological ordering enthalpy, intrinsic factor

目 录

第一章 绪论	1
1.1 合金玻璃化能力	3
1.2 键参数对合金玻璃化能力和反玻璃化倾向的影响	30
1.3 本文研究内容、目的和意义	35
第二章 样品制备和性能测试方法	36
2.1 合金体系的选择	36
2.2 样品制备方法、所用主要设备和用途	37
2.3 金属玻璃的主要测试手段及其基本原理	38
第三章 二元合金系玻璃化能力	40
3.1 合金玻璃化能力的表征参数	40
3.2 Zr-Cu 二元合金系	55
3.3 Ni-Nb 二元合金系	64
3.4 本章小结	69
第四章 多元合金系玻璃化能力研究	71
4.1 Zr-, La-, Sm-基多元非晶形成体系玻璃化能力与热 力学参数的相关性	71
4.2 Zr-, La-, Sm-基多元非晶形成体系玻璃化能力与本 征参数的相关性	98

4.3 本章小结	105
第五章 合金本征参数与反玻璃化倾向的相关性	107
5.1 金属玻璃的反玻璃化倾向及其影响因素概述	107
5.2 Zr-和 Ln-基非晶合金的晶化激活能与本征原子参 数的关系	112
5.3 多元系大块金属玻璃晶化温度和 Kauzmann 温度与 本征参数的关系	127
5.4 晶化温度及理想玻璃温度与空位形成焓的关系	136
5.5 本章小结	139
第六章 结论	140
参考文献	142
致谢	154