

研究报告

Zr₆₆Al₉Cu₁₆Ni₉ 块体非晶合金制备工艺研究

阮许平^{1,2}, 阮宏伟³

(1. 娄底师专物理系, 湖南 娄底 417000; 2. 湖南大学应用物理系, 长沙 410082;
3. 湖南开关厂, 长沙 410009)

[摘要] 运用真空电弧炉熔炼合金制备试样, 采用三种不同的方法对金属熔体进行处理, 试样的 X 射线衍射晶化相分析结果表明, B₂O₃ 和 Na₂SiO₃ 的混合物与所选组分的熔体发生了反应, 不适合作 Zr 基合金的包裹物; 组分为 CaF₂ (45%), AlF₃ (50%), CaO (5%) 以及微量的 TiO₂ 的氟盐, 由于该净化剂与所选的组分发生了反应, 不适合 Zr 基合金的净化; 设备的高真空度、原材料成分的高纯度是促进合金形成非晶态的重要因素。

[关键词] 块体非晶合金; 制备工艺; 玻璃; 熔盐; 真空度

[中图分类号] TG139; TG174 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2004)05-0076-03

Zr-Al-Cu-Ni 系合金是目前具有较大玻璃形成能力的合金系之一, 它们可以在较低的冷却速度下, 通过直接浇注获得较大尺寸的非晶样品^[1,2], 而且具有良好的强度(断裂强度达 2 GPa)、较低的弹性模量(90 GPa)、较低的热膨胀系数及较高的抗腐蚀性能^[3]。目前已用来制备运动器材, 并在很多方面都显露出较高的潜在应用价值^[4]。由于目前还只能在高真空和高纯氩气的保护下获得, 使其大量应用于工程受到限制。那么, 能否在较低要求下应用其他的方法来制备 Zr-Al-Cu-Ni 系块体非晶合金, 已成为拓展其应用前景的关键。笔者以 Zr₆₆Al₉Cu₁₆Ni₉ (原子百分数) 为研究对象, 通过三种途径即低真空高纯氩气保护+反复翻转熔炼 5 次, 低真空高纯氩气保护+玻璃包裹+反复翻转熔炼 5 次, 以及低真空高纯氩气保护+熔盐净化+反复翻转熔炼 5 次, 对其玻璃形成的工艺条件进行了有益的探讨。

1 实验方法及结果

成分为 Zr₆₆Al₉Cu₁₆Ni₉、质量为 5 g 的试样是用质量分数为 99.7% 的锆铝铜镍块体材料, 在抽真空、反充 Ar 气、自带水冷铜模的电弧炉中, 通过三种不同的处理工艺生成的: 1 号试样是不经过

任何处理熔炼而成; 2 号试样是用玻璃成分为 $w(B_2O_3) = 89\%$ 和 $w(Na_2SiO_3) = 11\%$ 去包裹金属熔体而熔炼成的; 3 号试样是用熔盐成分为 $w(CaF_2) = 45\%$, $w(AlF_3) = 50\%$, $w(CaO) = 5\%$ 以及微量的 TiO₂ 的混熔体一起熔炼而成。试样制成后在砂纸上沿试样下表面打磨光滑, 然后用 X 衍射进行测试。

3 个试样底面的衍射图谱以及衍射峰所对应的晶化相分别见图 1~3。

2 实验分析

由图 1 至图 3 可知, 1 号至 3 号三个试样中有很多氧化物、氢化物及氮化物等晶化相, 如 CuAlO₂, ZrN, (AlZr₂)₆H 等, 这是因为设备的真空度不高的缘故; 还有相图和样品组分本身决定的可预测晶化相, 如 Al₄Cu₉, Al₃Ni, NiZr 等, 这可能是由于金属熔体中的主要组元被氧化或氮化或氢化了, 从而使这些晶化相以先凝固出来的氧化物、氢化物或氮化物为基底凝固析出; 也可能是因为设备的冷却速度不够而晶化相直接析出。但是本实验所选择的试样组成的玻璃形成临界冷却速度为

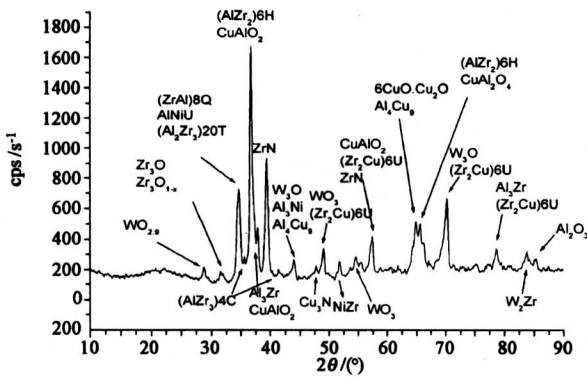


图 1 试样 1 的 X 射线衍射图谱及所对应的晶化相

Fig.1 X-ray diffraction pattern and corresponding crystalloids of sample one

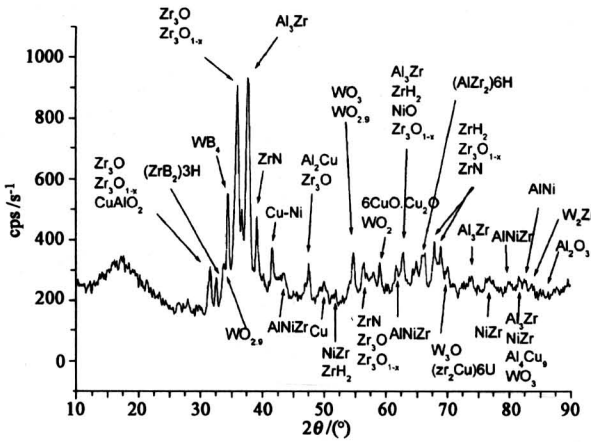


图 2 试样 2 的 X 射线衍射图谱及所对应的晶化相

Fig.2 X-ray diffraction pattern and corresponding crystalloids of sample two

4.1 K/s^[5], 而水冷铜模的冷却速度至少可达到 10 K/s, 因此由于金属熔体的冷却速度不够而引起这些晶化相的析出; 存在钨化物及钨的氧化物, 因为在反复熔炼过程中, 钨电极上的钨由于瞬时温度太高, 使得钨熔化而进入金属熔体所致。另外还可看出, 三个试样中都有杂质晶化相, 如 $(Zr_2Cu)_6U$ 等, 是由于原材料纯度不高的原因。

2 号试样是用玻璃 (B_2O_3 和 Na_2SiO_3 的混熔体) 包裹熔炼而成的, 其本来的目的是隔离金属熔体与铜坩埚表面的接触, 防止合金熔体在冷却过程中以铜坩埚壁表面为异质晶核, 促进非晶的形成, 即起着隔离的作用。2 号试样中的晶化相除含有其他两个试样的晶化相外, 还存在一些硼化物, 这是

因为 Zr 很活泼, 与硼发生反应而成, 说明这种组分的玻璃混熔体不能作为锆基合金的包裹物。

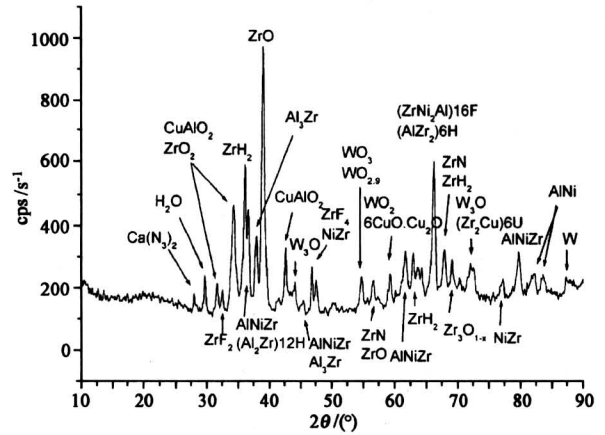


图 3 试样 3 的 X 射线衍射图谱及所对应的晶化相

Fig.3 X-ray diffraction pattern and corresponding crystalloids of sample three

3 号试样是用 CaF_2 , AlF_3 , CaO 和少量的 TiO_2 的混熔体进行净化, 目的在于净化组分, 减少合金液体中的非均匀形核核心, 以促使合金熔体形成非晶。但由图 3 可知, 3 号试样中的晶化相除了有其他两个试样的晶化相外, 还存在一些氟化物如 $(ZrNi_2Al)_6F$, ZrF_4 等, 这是因为 Zr 很活泼, 可直接与 CaF_2 或 AlF_3 反应, 说明上述混合盐不适合做 Zr 基合金的净化剂。

3 结论

1) 氧化物玻璃 (B_2O_3 和 Na_2SiO_3 的混合物) 可与所选组分的熔体发生反应, 它不适合于 Zr 基合金的包裹物。

2) 组分为 $w(CaF_2) = 45\%$, $w(AlF_3) = 50\%$, $w(CaO) = 5\%$ 以及微量的 TiO_2 的氟盐, 由于该净化剂与所选的组分发生了反应, 因而该成分的净化剂不适合 Zr 基合金的净化。

3) 设备的高真空度、原材料成分的高纯度是促进本实验所采用的合金形成非晶态的重要因素。

参考文献

[1] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. Amorphous Zr-TM (TM = Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K [J]. Mater Trans JIM, 1991, 32(11): 1005~1010

- [2] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(17): 2342~2344
- [3] 王 成, 张庆生, 江 峰, 等. 非晶合金 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为 [J]. 金属学报, 2002, 38(7): 765~769
- [4] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. Acta Mater, 2000, 48(1): 279~306
- [5] Lu Z P, Liu C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses [J]. Acta Mater, 2002, 50(3): 3501~3512

Research of the Preparation Technology for $Zr_{66}Al_9Cu_{16}Ni_9$ Bulk Amorphous Alloy

Ruan Xuping^{1,2}, Ruan Hongwei

(1. Department of physics, Loudi normal college, Hunan Loudi 417000, China;

2. Department of applied physics, Hunan university, Hunan Changsha 410082, China)

[Abstract] The paper introduced the preparation technology for bulk amorphous alloys. The samples were prepared by using the vacuum arc furnace, and the melt was processed by three different methods. The crystalloids of the samples were analyzed by using X-ray diffraction technology. The results showed that the compound oxide glass composed of B_2O_3 and Na_2SiO_3 reacted with some elements in the melt, therefore, it wasn't favourable for coating the $Zr_{66}Al_9Ni_9Cu_{16}$ alloy, hence hindering the formation of the amorphous state. The fluorides composed of CaF_2 (45%), AlF_3 (50%) and CaO (5%) and trace TiO_2 reacted with some elements in the melt, so they were not suitable for purifying the $Zr_{66}Al_9Ni_9Cu_{16}$ alloy. High vacuum degree of equipment and high purity of the raw and processed materials were the important factors for promoting the melt to form the amorphous alloy.

[Key words] bulk amorphous alloy; preparation technology; glass; fused salt; vacuum degree

(cont. from p. 64)

Reliability-based Robust Optimization Design for Automobile Components Part 3: Springs

Zhang Yimin¹, He Xiangdong¹, Liu Qiaoling¹, Wen Bangchun²

(1. College of Mechanical Science and Engineering, Nanling Campus, Jilin University, Changchun 130025, China; 2. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] Using the theoretical method of reliability-based robust optimization design (in part 1), several springs in automobiles, such as torsion bar, coil spring and multi-leaf spring are computed and the emulation results are analyzed. According to the method presented in this paper, the reliability-based robust optimization designs for automobile components in practical engineering are obtained.

[Key words] springs; reliability sensitivity; multi-objective optimization; robust design