

差示扫描量热法在非晶合金形成能力和晶化行为研究中的应用

何世文, 陈 滨

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 简述了差示扫描量热法(DSC)在非晶合金形成能力和晶化行为研究中的应用。描述合金非晶形成能力的多种参数, 可依据DSC曲线的特征温度进行计算, DSC在非晶合金的晶化行为研究中具有简捷、快速的特点。DSC将在非晶合金研究中发挥更加重要的作用。

关键词: 差示扫描量热法; 非晶合金; 非晶形成能力; 晶化行为

中图分类号: TG139+.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)06-0005-04

Application of Differential Scanning Calorimetry in Glass-Forming Ability and Crystallization Behavior of Amorphous Alloys

He Shiwen, Chen Bin

(School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The applications of differential scanning calorimetry (DSC) in glass-forming ability and crystallization behavior of amorphous alloys are described. The parameters of glass-forming ability for amorphous alloys can be calculated by the temperature value of DSC curve, and the DSC in the study of the crystallization behavior of amorphous alloys also can be simple and fast. The differential scanning calorimetry technology will play more important role in the research of amorphous alloys.

Keywords: differential scanning calorimetry; amorphous alloys; glass-forming ability; crystallization behavior

0 引言

差示扫描量热法(DSC)是一种重要的热分析方法。是指在程序控温下, 测量物质和参比物的温度差与温度或者时间的关系的一种测试技术。它具有分析速度快、制样简单等优点, 因此应用范围较广。常用于材料的研发、性能检测与质量控制, 如: 玻璃化转变温度、相转变的测定, 产品稳定性的检验等。非晶合金由于其优异的性能而成为具有较大发展潜力的新材料^[1-2]。为使非晶合金得到更广泛的应用, 人们正致力于形成非晶合金的研究。研究非晶合金的核心问题

是如何预测和评价非晶形成能力(GFA)。在非晶合金的研究过程中, 一些学者提出了不同的判定非晶形成能力的参数, 如: 约化玻璃转变温度 $T_{rg}^{[3]}$ ($T_{rg} = T_g/T_m$ 或 $T_{rg} = T_g/T_1$); 基于液相稳定性和抗晶化能力的参数 $\gamma^{[4]}$, $T_{rgx}^{[5]}$; 焓变比的参数 $\eta^{[5]}$; 基于有序与无序的竞争参数 $\varepsilon^{[6]}$; 基于物理结构的参数 $II^{[7]}$ 和基于液相稳定性和原子结构的参数 $\sigma^{[8]}$ 等。其中参数 T_{rg} , γ , T_{rgx} , η 由DSC曲线上的特征温度或相变焓来确定。

本文对DSC在非晶形成能力和非晶晶化行为研究中的应用加以概述, 希望对非晶合金的科学研究有所裨益。

收稿日期: 2010-04-02

通信作者: 何世文(1975-), 男, 江西萍乡人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事非晶合金和粉末冶金方面的研究,

E-mail: hswcsu@126.com

1 DSC 在评价 GFA 中的应用

非晶合金典型的 DSC 如图 1 所示。图中 T_g , T_x , T_p , T_m 和 T_l 分别表示玻璃转变温度、开始晶化温度、晶化峰温度、熔化温度和液相线温度。对于同一合金而言, 晶化焓变 ΔH_x 的绝对值越大, 合金非晶化程度越高; 而熔化焓变 ΔH_m 的绝对值越小, 合金非晶化程度越高。

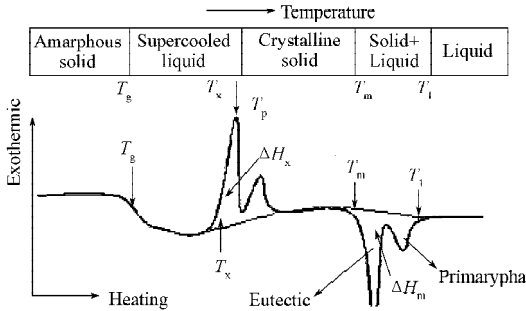


图 1 非晶合金典型的 DSC 特征温度和相变焓

Fig. 1 Characteristic temperature and enthalpy of DSC for amorphous alloy

早期, 无量纲约化玻璃转变温度 $T_{rg} = T_g/T_m$ 常被用来衡量合金的非晶形成能力^[3], 一般非晶合金的约化玻璃转变温度都大于 0.56。后来 Z. P. Lu 和 Y. Li 发现, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 用 $T_{rg} = T_g/T_l$ 的表达形式更能表征非晶合金的 GFA^[3]。Mg 基、Zr 基、Ti 基、La 基、Pd 基和 Nd 基等非晶合金以 $T_{rg} = T_g/T_l$ 和 $T_{rg} = T_g/T_m$ 为参数时, 表征非晶合金 GFA 的比较如图 2^[4]所示。结果表明, 使用前者更能反映非晶合金的 GFA。以前的 DSC 仪器测量温度范围没有现在这么广, GFA 参数的改善得益于 DSC 测量温度范围的扩大。

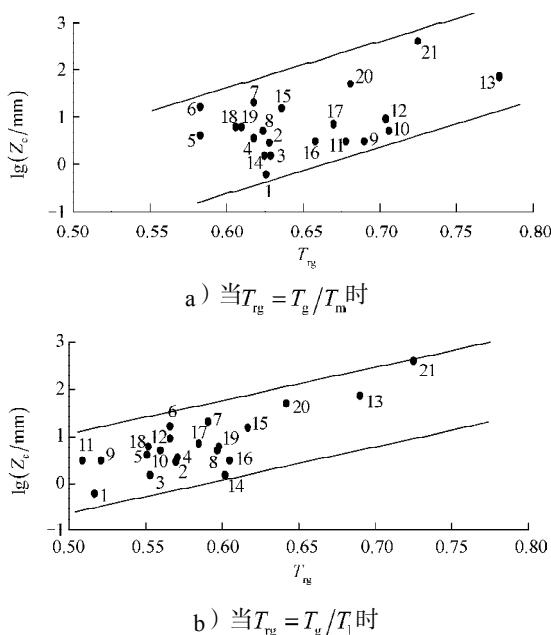


图 2 T_{rg} 与最大临界尺寸 Z_c 的关系

Fig. 2 Relationship between T_{rg} and critical size Z_c

使用约化玻璃转变温度 T_{rg} (T_g/T_l 和 T_g/T_m) 判定非晶形成能力存在较大的局限性, 在实验中已经得到了很好的验证。Z. P. Lu 和 C. T. Liu 在研究液相稳定性和抗晶化能力之后, 根据 DSC 曲线的特征温度得出了一个重要的参数 $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ ^[4], 用参数 γ 来对非晶合金形成能力进行判断。Z. P. Lu 通过 Origin 软件拟合, 得到下面 2 个关系式。

非晶合金临界冷却速度 R_c 与参数 γ 的关系:

$$R_c = 5.1 \times 10^{21} \exp(-117.19\gamma),$$

可信度为 95%, 相关系数 R^2 为 0.91;

非晶合金最大临界尺寸 Z_c 与参数 γ 的关系:

$$Z_c = 2.8 \times 10^{-7} \exp(41.70\gamma),$$

可信度为 95%, 相关系数 R^2 为 0.57。

一些典型非晶合金的临界冷却速度 R_c 和临界最大尺寸 Z_c 与参数 γ 的关系, 分别如图 3 和图 4^[4]所示。参数 γ 和非晶合金的 GFA 表现出稳定的关系, 这为各种非晶合金的非晶形成能力提供证明。同时参数 γ 与玻璃状氧化物的非晶形成能力也具有良好的线性关系^[4]。

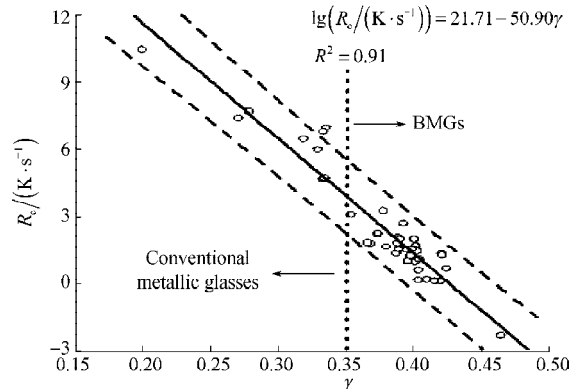


图 3 R_c 与 γ 的关系

Fig. 3 Relationship between R_c and γ

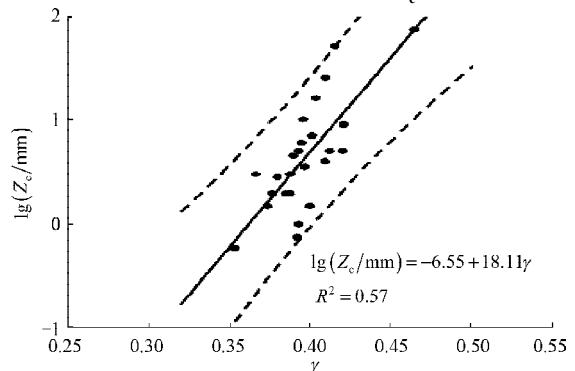


图 4 Z_c 与 γ 的关系

Fig. 4 Relationship between Z_c and γ

O. N. Senkov 和 J. M. Scott 在参数 γ 的基础上进行了修正, 提出了参数 T_{rgx} ($T_{rgx} = (T_g T_x) / (T_m T_l)$)^[5]。参数 T_{rgx} 可分为 2 个参数 T_g/T_l 和 T_x/T_m , 前者反映液体过冷至非晶状态的难易程度, 后者反映抗晶化的能力大小, 所

以 T_{rgx} 的提高可以提高 GFA。O. N. Senkov 和 J. M. Scott 结合 GFA 参数 T_{rg} , γ , η ($\eta = \Delta H_{\text{x}}/\Delta H_{\text{m}}$) 和 T_{rgx} 对 Ca-Mg-Zn 基非晶合金进行了比较, 结果如图 5^[5]所示。由图 5 可知, 以非晶合金形成的最大临界尺寸 Z_c 作为合金 GFA 的评价参数, 在 4 个参数中, 参数 T_{rgx} 的相关系数 R^2 最大, 表明它更能表征 Ca-Mg-Zn 基大块非晶合金的 GFA。

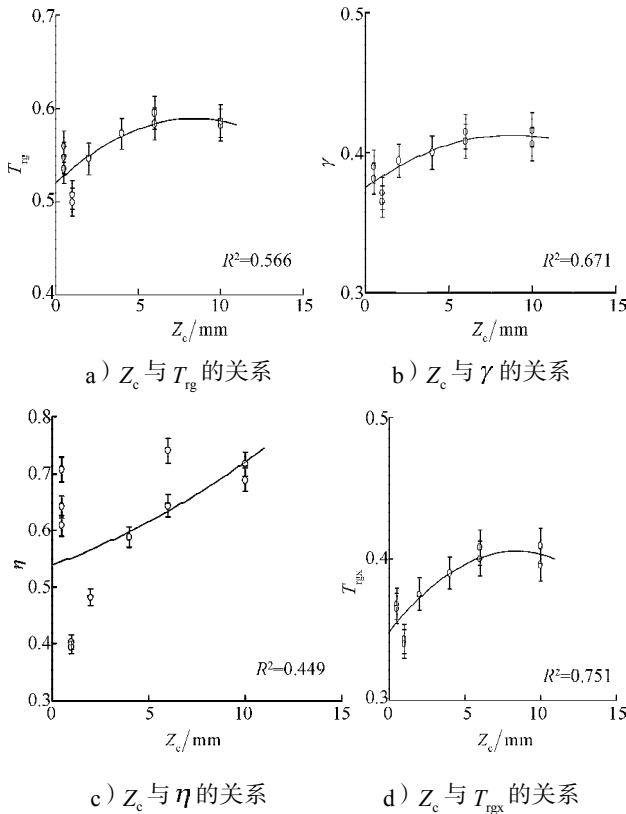


图 5 Ca-Mg-Zn 非晶合金 Z_c 与 T_{rg} , γ , η , T_{rgx} 的关系
Fig. 5 The correlations between Ca-Mg-Zn amorphous alloys Z_c and T_{rg} , γ , η , T_{rgx}

2 DSC 在非晶合金晶化行为中的应用

非晶合金的晶化行为对材料性能影响很大。从图 1 的 DSC 曲线可知, 合金在从非晶态向晶化态转变的过程中, 出现 2 个连续放热峰, 说明其晶化反应是分 2 步进行的。例如, 为了获得大块非晶合金, 温挤压是一种有效的工艺, 温挤压温度的选择要依据 DSC 上的温度特征值, 即温度选择在 $T_{\text{g}} \sim T_{\text{x}}$ 之间^[9]。此外, 从图 1 可以看出, 合金的熔化过程出现 2 个吸热峰, 前一个为共晶反应, 后一个为初晶相的熔化。如果熔化过程只有一个吸热峰, 并且 $T_1 - T_m$ 值较小, 此时合金为共晶成分, 一般合金深共晶成分的非晶形成能力最强。所以使用 DSC 可以找到非晶合金的最佳成分, 特别是对多组元的合金, 是一种寻找最佳成分的手段。

非晶合金在晶化转变过程中, 结晶度是一个重要参数。如 Finemet 纳米磁性材料和部分晶化铝基非晶

合金, 对控制其结晶度的大小或者纳米晶化相的体积分数, 起着至关重要的作用。目前, 这类材料结晶度与相含量的测定, 通常采用密度法与 X 射线衍射强度法^[10-11], 但过程繁琐^[12]。彭平等^[13]通过 DSC 对部分晶化非晶合金 (非晶微晶或纳米晶合金) 试样相变热的测定, 依据 DSC 曲线相变峰下面积的变化进而求出试样结晶度的大小, 是一种简单可行的方法。对非晶合金 100% 无定形样 DSC 曲线的分析, 可预测该合金一定退火条件下结晶度的大小, 达到指导其退火工艺的目的。韩绍昌等人^[14]通过 DSC 方法研究了 $\text{Ni}_{74}\text{Si}_{10}\text{B}_{16}$ 非晶合金在 550 °C 等温退火 21, 22, 23 与 25 min 后的结晶度 X_c , DSC 法能简捷、快速地测量析出单相合金的相含量, 在一定程度上较好地反映非晶合金晶化的程度。根据 DSC 相变峰下的面积与 Zn 标样比较, 可求得相应的相变热 ΔH , 进一步根据公式 (1) 可计算出结晶度 X_c :

$$X_c = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: ΔH 为被测试样相变热, ΔH_0 为同种合金呈完全非晶态试样采用相同 DSC 测试条件测得的相变热。

非晶合金的晶化行为和玻璃转变的动力学研究中, 较简单的方法是利用 Kissinger 方程和 DSC 进行分析。非晶合金激活能 E 的计算可依据 DSC 曲线特征温度的变化, 对样品进行不同升温速率 ϕ 的热分析。随着升温速率的增大, 合金的玻璃转变温度会向高温方向移动, 这是合金非晶转变的动力学本质。合金的非晶转变激活能 E_{g} 和晶化激活能 E_{x} 越大, 表明非晶合金从非晶态向晶化态转变需要更大的额外自由能, 反应了非晶合金的热稳定性^[15]。

Kissinger 方程可以确定 $\ln(T_{\text{g}}^2/\phi)$ 和 $1/T_{\text{g}}$ 的关系^[16]:

$$\ln(T_{\text{g}}^2/\phi) = E/RT + K, \quad (2)$$

式中: T 为特征温度, ϕ 为不同升温速率, E 为激活能, R 为气体常数, K 为常数。

赵作峰等^[17]对 $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ 大块非晶合金进行了非晶转变激活能 E_{g} 的计算。其 DSC 结果如图 6^[17]所示, 内插图为 $\ln(T_{\text{g}}^2/\phi)$ 和 $1/T_{\text{g}}$ 的线性关系。由 Kissinger 方程可计算出 $E_{\text{g}} \approx 2.61$ eV。

对于 T_{g} 与 $\ln\phi$ 的关系, 也有人根据 VFT (Vogel-Fulcher-Tamman) 方程 (3) 来研究。

$$\ln\phi = \ln B - D^*T_{\text{g}}^0 / (T_{\text{g}} - T_{\text{g}}^0), \quad (3)$$

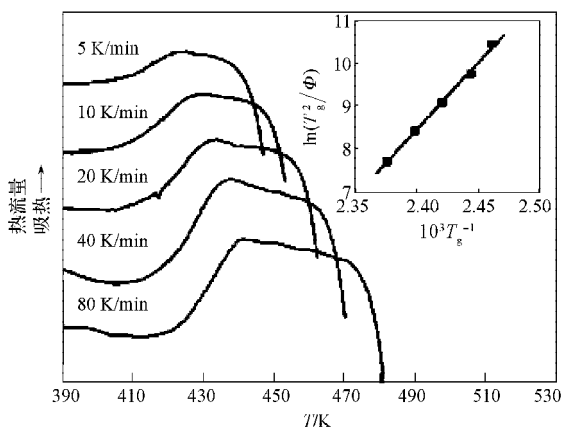
式中: B 为常数; D^* 为强度参数, 可用来描述一个系统遵循 Arrhenius 定律的程度; T_{g}^0 为无限缓慢加热或冷却条件下 T_{g} 的极限渐近值。

VFT 方程可转变为脆性系数 m 的表达式:

$$m = (D^*/T_{\text{g}})(T_{\text{g}}^0/T_{\text{g}})(1 - T_{\text{g}}^0/T_{\text{g}})^{-2}.$$

因此,可根据不同升温速率得到的玻璃转变温度 T_g 来计算脆性系数 m ,由计算出的脆性系数 m 值,按照 Angell 的分类标准^[18],可判断出合金非晶形成能力的强弱。

刘佐权和赵鹤云等^[19-20]应用升温、等温和重复加热的 DSC 技术,对 FeSiB, FeMoSiB 和 FeCuNbSiB 等几种非晶合金的激波晶化和退火晶化作了对比研究。结果表明,激波晶化能形成多种成分和结构都不同于母相的纳米结晶相,同时揭示了激波晶化的超高速特性和完全性。



注 内插图表明 $\ln(T_g^2/\phi)$ 和 $1/T_g$ 的线性关系。

图6 不同升温速率(5~80K/min)下的DSC结果
Fig.6 DSC results of $\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ amorphous alloy at the different heat rates

3 结语

差示扫描量热法在非晶合金的形成能力、晶化行为等研究中具有重要作用。随着DSC技术的发展,DSC测量仪传感器性能的改善,DSC在非晶合金的研究中将发挥更加重要的作用。

参考文献:

- [1] Yao K F, Ruan F, Yang Y Q, et al. Superductile Bulk Metallic Glass[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88 (12): 122106-1-122106-3.
- [2] Chen Q J, Shen J, Zhang D L, et al. A New Criterion for Evaluating the Glass-Forming Ability of Bulk Metallic Glasses [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 433 (1/2): 155-160.
- [3] Lu Z P, Li Y, Ng S C. Reduced Glass Transition Temperature and Glass Forming Ability of Bulk Glass Forming Alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 270 (1/2/3): 103-114.
- [4] Lu Z P, Liu C T. A New Approach to Understanding and Measuring Glass Formation in Bulk Amorphous Materials [J]. Intermetallics, 2004(12): 1035-1043.
- [5] Senkov O N, Scott J M. Glass Forming Ability and Thermal Stability of Ternary Ca-Mg-Zn Bulk Metallic Glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351 (37/38/39): 3087-3094.
- [6] Xia M X, Zhang S G, Ma C L, et al. Evaluation of Glass-Forming Ability for Metallic Glasses Based on Order-Disorder Competition[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(9): 091917-1-091917-3.
- [7] 蔡安辉, 潘冶, 孙国雄. 大块金属玻璃非晶形成能力参数表征探讨[J]. 特种铸造及有色合金, 2004(2): 19-20, 29. Cai Anhui, Pan Ye, Sun Guoxiong. An Approach to Characteristic Parameters of GFA of BMG Based on the Statistics[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2004(2): 19-20, 29.
- [8] Park E D, Kim D H, Kim W T. Parameters for Glass Forming Ability of Ternary Alloy Systems[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86 (6): 061907-1-061907-3.
- [9] 何世文, 刘咏, 刘祖铭, 等. 温挤压法制备铝基非晶合金的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 11 (2): 70-74. He Shiwen, Liu Yong, Liu Zuming, et al. Research Progress on Aluminum Based Amorphous Alloys Prepared by Warm Extrusion[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 11(2): 70-74.
- [10] Stroem-Olsen J O, Ryan D H, Altounian Z, et al. Structural Relaxation and the Glass Transition in A Metallic Glass[J]. Materials Science and Engineering: A, 1991, 133 (1): 403-409.
- [11] Caceres P G, Habib K H. Crystallization Behavior of $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$, $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13}\text{C}_2$, $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{18}\text{B}_{15}\text{Si}$ and $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_2\text{B}_{16}\text{Si}_5$ Metallic Glasses[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1996, 87 (4): 300-304.
- [12] Jing X Y, Zhong Z C, Greer A L. Particle-Size Effects in Primary Crystallization of Amorphous Al-Ni-Y Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 226/227/228: 789-793.
- [13] 彭平, 郑采星, 胡艳军, 等. 非晶合金晶化过程中结晶度的DSC法测定与控制(I)[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2003, 30(3): 40-43. Peng Ping, Zheng Caixing, Hu Yanjun, et al. Measurement and Control of the Crystallinity of Amorphous Alloy During Crystallization by DSC (I) [J]. Journal of Hunan University: Natural Science, 2003, 30(3): 40-43.
- [14] 韩绍昌, 彭平, 郑采星, 等. DSC法和XRD法测定 $\text{Ni}_{74}\text{Si}_{10}\text{B}_{16}$ 非晶合金退火样结晶度的比较(II)[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2003, 30(6): 41-44. Han Shaochang, Peng Ping, Zheng Caixing, et al. Comparison of Crystallinities of Amorphous $\text{Ni}_{74}\text{Si}_{10}\text{B}_{16}$ Alloy Annealed Samples Measured by XRD and by DSC (II) [J].

(下转第33页)