

学校编码: 10384

分类号____密级____

学号: 20720111150113

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

液相分离诱发 Cu 基晶体/非晶复合薄带的设计、制备与性能研究

Design, fabrication and property investigation of phase separation induced Cu-based crystalline/amorphous alloy ribbons

朱家华

指导教师姓名: 刘兴军 教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩日期: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

摘要

非晶合金因具有高强度、高硬度、抗氧化及耐腐蚀等优异特性，在基础科学和实际应用领域受到广泛的关注。然而，非晶合金在室温下缺乏塑性变形，限制了它的应用。因此，材料研究者通过制备非晶复合材料的方法来改善非晶合金的塑性，其中利用液相分离法制备非晶复合材料是近年来研究的热点。本论文基于两相分离型 Cu 基合金热力学数据库来设计合金成分，并通过快速冷却的方法制备晶体/非晶复合材料。本论文以 Cu 基液相分离体系 (Cu-Ni-Nb 和 Cu-Fe-Zr-Si-B) 为基础，采用 XRD、DSC、EPMA、SEM、TEM、VSM 和显微维氏硬度等测试方法，系统地研究了 Cu 合金化对 $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ 和 $\text{Fe}_{75}\text{Zr}_2\text{Si}_8\text{B}_{15}$ 非晶合金组织结构、相变特性、硬度以及磁学性能的影响，并研究冷却速率对 $\text{Cu}_{25}(\text{Fe}_{0.75}\text{Zr}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{B}_{0.15})_{75}$ 复合薄带组织和性能的影响规律，主要研究结果如下：

(1) 基于液相分离的性质，在 Cu-Ni-Nb 体系中设计制备了一系列晶体/非晶复合薄带，其中晶体相为 fcc 结构的富 Cu 相，非晶相为富 Ni-Nb 相。硬度试验结果表明：由于塑性较好的富 Cu 相的形成，Ni-Nb 非晶薄带的塑性得到明显改善，硬度降低。同时，还对该复合薄带的形成机理进行讨论和分析。

(2) 基于液相分离的性质，在 Cu-Fe-Zr-Si-B 体系中设计制备了一系列晶体/非晶复合薄带，其中晶体相为 fcc 结构的富 Cu 相，非晶相为富 Fe-Zr-Si-B 相。该晶体/非晶复合薄带的饱和磁化强度值随着 Cu 含量的增加而减小。实验结果表明，该复合薄带的形成过程，首先是液相分离诱发生成多尺度和多形态的两相组织，接着是两液相凝固后分别形成晶体与非晶。

(3) 利用单辊甩带技术制备了不同冷速 (20, 30, 40 m/s) 的三种 $\text{Cu}_{25}(\text{Fe}_{0.75}\text{Zr}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{B}_{0.15})_{75}$ 复合薄带。结果表明，薄带的饱和磁化强度随着冷却速率的增加而增大。冷却速率越快，薄带中富 Cu 晶体颗粒的粒径越小，非晶态组织含量越多，因此复合薄带的磁化强度也越高。

关键词：相分离；晶体/非晶复合薄带；硬度；饱和磁化强度

Abstract

Amorphous alloys have attracted great attentions on fundamental science and practical applications due to their unique properties, such as ultrahigh strength, high hardness, good corrosion resistance and anti-oxidation. However, in the areas of engineering materials applications, they are often limited by the lack of plastic deformation ductility at room temperature. Therefore, materials researchers develop amorphous alloy composites in order to improve the plasticity of amorphous alloy. Recently, the liquid phase separation method for preparing amorphous composite materials has become a hot research area. In this paper, based on the thermodynamic database of phase diagrams of phase-separated Cu base alloys, the crystalline/amorphous composites were designed and produced by rapid cooling method. Particularly, in this thesis, based on the Cu-based liquid phase separation systems (Cu-Ni-Nb and Cu-Fe-Zr-Si-B), we investigated the Cu addition on the microstructure, transformation behaviors, hardness and magnetic properties of $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ and $\text{Fe}_{75}\text{Zr}_2\text{Si}_8\text{B}_{15}$ amorphous alloys through XRD, DSC, EPMA, SEM, TEM, VSM and micro-Vickers hardness tests. Meanwhile, the influence of cooling rate on $\text{Cu}_{25}(\text{Fe}_{0.75}\text{Zr}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{B}_{0.15})_{75}$ composite ribbon's microstructures and properties was also studied. The details of the main contents are described as follows:

(1) Based on the property of liquid phase separation, a series composition of Cu-Ni-Nb alloy ribbons were designed and produced. These ribbons show crystalline/amorphous composite microstructure, where the crystalline and amorphous phases are fcc Cu-rich and Ni-Nb-rich phases, respectively. The soft Cu-rich second phase formation results the hardness of Ni-Nb ribbon reduced and its plasticity improved. At the same time, the formation mechanism of the abovementioned composite ribbons was discussed.

(2) Based on the property of liquid phase separation, a series composition of Cu-Fe-Zr-Si-B alloy ribbons were designed and produced. These ribbons show crystalline/amorphous composite microstructure, where the crystalline and amorphous phases are fcc Cu-rich and Fe-Zr-Si-B-rich phases, respectively. Their saturation magnetization decreases with increasing of Cu concentration. During the rapid cooling process, the phase separation occurred, which results in the formation of

multi-scale and multi-form two-liquid phase structure. After completely solidification, the two separated liquid phases changed to the crystalline and amorphous phases, respectively.

(3) A series of $\text{Cu}_{25}(\text{Fe}_{0.75}\text{Zr}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{B}_{0.15})_{75}$ composite ribbons were prepared under different cooling speed (20, 30, 40 m/s) by the single roller melt spinning technique. The results show that the saturation magnetization of composite ribbons increased with the increase of cooling rate. The faster cooling rate increases, the smaller grain size of Cu-rich phase is, and the more amorphous phase's volume fraction is. Therefore, the composite ribbons have a higher saturation magnetization.

Keywords: Phase separation; Crystalline/amorphous composite ribbon; Hardness; Saturation magnetization

目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 非晶合金的研究现状	1
1.1.1 非晶合金的发展.....	3
1.1.2 非晶合金的性能特点.....	4
1.1.3 非晶合金的应用.....	6
1.2 非晶复合材料的研究概况	7
1.2.1 非晶合金基复合材料的研究概况.....	7
1.2.2 非晶合金基复合材料的制备方法.....	7
1.2.2.1 外加法.....	8
1.2.2.2 原位法.....	9
1.2.2.3 液相分离法.....	9
1.3 本论文的选题依据和主要内容	13
1.3.1 本论文的选题依据.....	13
1.3.2 本论文的主要研究内容.....	13
参考文献	15
第二章 实验方法	20
2.1 主要实验原料及设备	20
2.2 复合薄带的制备	21
2.2.1 母合金的制备	21
2.2.2 薄带样品的制备	22
2.3 复合薄带的分析与表征	23
2.3.1 显微组织观察与成分分析.....	23
2.3.2 X-ray 晶体结构分析	23

2.3.3 相变温度的测定.....	24
2.3.4 复合薄带结构的 TEM 表征	24
2.3.5 显微硬度测试.....	24
2.3.6 磁学性能测试.....	25
参考文献	26
第三章 Cu 基晶体/NiNb 基非晶复合薄带的设计、制备与性能研究	27
.....	27
引言	27
3.1 合金成分的设计	27
3.2 样品制备与表征	30
3.2.1 样品制备.....	30
3.2.2 表征方法.....	30
3.3 $\text{Cu}_{30}(\text{Ni}_{0.62}\text{Nb}_{0.38})_{70}$ 合金薄带的成分与组织结构	31
3.4 $\text{Cu-Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ 合金薄带的结构和相变特性.....	33
3.5 $\text{Cu}_x(\text{Ni}_{0.62}\text{Nb}_{0.38})_{100-x}$ ($x = 10, 20, \text{at.}\%$)合金薄带的 TEM 分析.....	37
3.6 $\text{Cu-Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ 合金薄带的显微硬度.....	38
3.7 $\text{Cu-Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ 复合薄带的形成机理.....	40
本章小结	41
参考文献	42
第四章 Cu 基晶体/Fe-Zr-Si-B 基非晶复合薄带的设计、制备与性能研究	45
.....	45
引言	45
4.1 合金成分的设计	45
4.2 样品制备与表征	48
4.2.1 样品制备.....	48
4.2.2 表征方法.....	48
4.3 Cu 含量对 Cu-FeZiSiB 合金薄带的组织、相变特性与磁学性能的影响	49
4.3.1 Cu-FeZiSiB 合金薄带的组织结构	49

4.3.2 Cu-FeZiSiB 合金薄带的相变特性	52
4.3.2 Cu ₁₅ (FeZiSiB) ₈₅ 合金薄带的 TEM 分析	54
4.3.4 Cu-FeZiSiB 合金薄带的磁学性能	56
4.4 冷却速率对 Cu₂₅(FeZiSiB)₇₅ 合金薄带的组织、相变特性与磁学性能的影响	57
4.4.1 复合薄带的组织结构.....	57
4.4.2 复合薄带的相变特性.....	59
4.4.3 Cu ₂₅ (FeZiSiB) ₇₅ 合金薄带的 TEM 分析	61
4.4.4 复合薄带的磁学性能.....	62
4.5 Cu-FeZiSiB 复合薄带多种组织的形成机理	64
本章小结.....	66
参考文献.....	67
第五章 总结	69
致 谢	71
攻读硕士学位期间科研成果	72

Table of Contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract (English)	II
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Summaries of amorphous alloys	1
1.1.1 Development of amorphous alloy	3
1.1.2 Properties of amorphous alloys.....	4
1.1.3 Application prospects of amorphous alloys	6
1.2 Research situation of amorphous composites	7
1.2.1 Research situation of amorphous alloy matrix composite	7
1.2.2 Preparing method of amorphous alloy matrix composite	7
1.2.2.1 Ex-situ	8
1.2.2.2 In-situ	9
1.2.2.3 Phase separation method.....	9
1.3 Basis and major contents of this work	13
1.3.1 Basis	13
1.3.2 Major contents	13
Reference	15
CHAPTER 2 Experimental method	20
2.1 Raw materials and methods	20
2.2 Experimental producer	21
2.2.1 Preparation of master alloy	21
2.2.2 Preparation of alloy ribbons	22
2.3 Testing methods	23
2.3.1 Observation of microstructure and compositional analysis	23
2.3.2 Identification of crystal structure	23

2.3.3 Measurement of phase transition properties	24
2.3.4 Transmission electron microscopy (TEM) analysis.....	24
2.3.5 Micro-hardness test.....	24
2.3.6 The magnetic properties test	25
Reference	26
CHAPTER 3 Design, fabrication and property investigation of	
Cu-rich crystalline/NiNb-rich amorphous alloy ribbons.....	27
Introduction.....	27
3.1 Composition design.....	27
3.2 Fabrication and testing methods	30
3.2.1 Fabrication of samples	30
3.2.2 Testing methods	30
3.3 Microstructure and compositional analysis of Cu₃₀ (Ni_{0.62}Nb_{0.38})₇₀ alloy	
ribbon.....	31
3.4 Microstructure and phase transition properties of Cu-Ni₆₂Nb₃₈ alloy	
ribbons	33
3.5 TEM analysis of Cu-Ni₆₂Nb₃₈ alloy ribbons	37
3.6 Micro-hardness of Cu-Ni₆₂Nb₃₈ alloy ribbons.....	38
3.7 Formation mechanism of Cu-Ni₆₂Nb₃₈ alloy ribbons	40
Conclusion	41
Reference	42
CHAPTER 4 Design, fabrication and property investigation of	
Cu-rich crystalline/FeZrSiB-rich amorphous alloy ribbons	45
Introduction.....	45
4.1 Composition design.....	45
4.2 Fabrication and testing methods	48
4.2.1 Fabrication of samples	48
4.2.2 Testing methods	48

4.3 Effects of Cu content on the microstructure, phase transition characteristics and magnetic properties of the Cu-FeZiSiB alloy ribbons	49
4.3.1 Microstructure of the Cu-FeZiSiB alloy ribbons	49
4.3.2 Phase transition properties of Cu-FeZiSiB alloy ribbons	52
4.3.2 TEM analysis of Cu ₁₅ (FeZiSiB) ₈₅ alloy ribbons.....	54
4.3.4 Magnetic properties of Cu-FeZiSiB alloy ribbons.....	56
4.4 Effects of cooling rate on the microstructure, phase transition characteristics and magnetic properties of the Cu₂₅(FeZiSiB)₇₅ alloy ribbons.	57
4.4.1 Microstructure of the composite ribbons	57
4.4.2 Phase transition properties of the composite ribbons	59
4.4.3 TEM analysis of Cu ₂₅ (FeZiSiB) ₇₅ alloy ribbon	61
4.4.4 Magnetic properties of the composite ribbons.....	62
4.5 Formation mechanism of Cu-FeZiSiB alloy ribbons.....	64
Conclusion	66
Reference	67
CHAPTER 5 Summary.....	69
Acknowledgements	71
Publications	72

第一章 绪论

1.1 非晶合金的研究现状

自然界中存在着种类繁多的固体物质，根据材料本身形态的不同，可以划分为固态，液态和气态三种。按其微观结构的差异，可划分为两大类：一类是原子或粒子有序排列的结构，另一类是原子和粒子无序排列的结构。其中，“有序”和“无序”指的是微观层次上的原子或粒子的排列是否具有旋转对称性或长程平移对称性^[1]。所以从微观原子排列的对称性上而言，晶体和准晶是典型的有序结构，而不具备这些对称性的固体则可初步归为无序结构，即非晶态固体。图 1.1 是有序排列的晶态原子和无序排列的非晶态原子结构的对比图。自然界中非晶态材料的种类繁多，主要包括氧化物玻璃，高分子聚合物，非晶态半导体和非晶合金等。在众多的非晶态材料中，非晶合金是发展较晚的一类非晶材料（又称金属玻璃），但是自 1934 年首次报道以来^[2]，关于非晶合金的研究已经发展成为材料科学和凝聚态物理领域的重要组成部分。

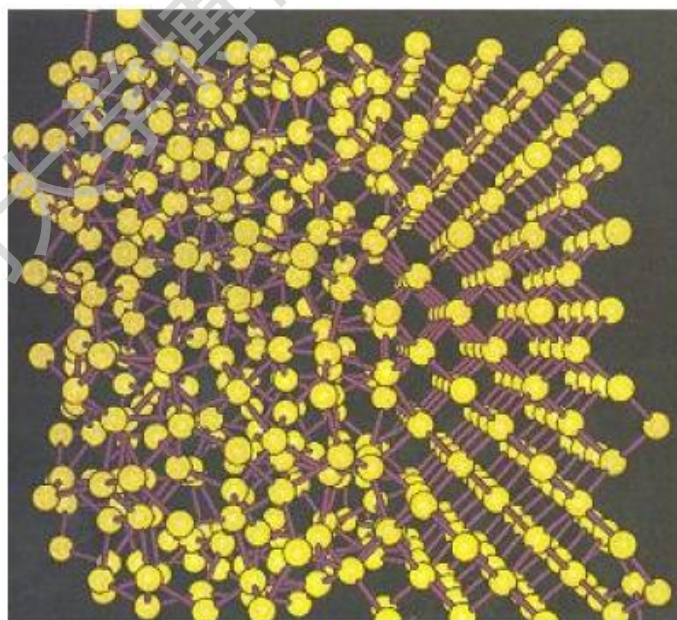


图 1.1 晶态和非晶态原子结构的对比图，左边是非晶态结构，右边是晶态结构

Fig 1.1 Comparison chart of crystalline and amorphous atomic structure, the left is amorphous structure, the right is crystalline structure

目前,关于非晶态物质还没有明确的定义,比较认可的定义为组成物质的微观粒子在空间排列不呈现类似于晶体的长程对称性,仅在几个原子间距的尺寸内呈现短程有序的一类物质^[3-6]。同样,液体也具有无序的结构,但液体中的原子是非定域的。表 1.1 是晶态、非晶态和液态物质在空间结构上的差异。

表 1.1 晶态、非晶态和液态在空间结构上的差异^[2]

Table 1.1 The different structures of crystalline state, amorphous state and liquid state^[2]

凝聚态物质	长程有序结构	定域性
晶体	有	定域
液体	无	非定域
非晶	无	定域

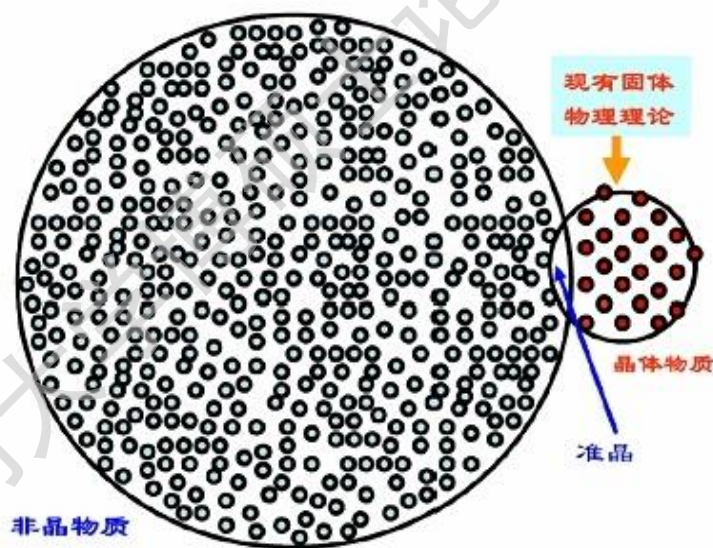


图 1.2 自然界中非晶物质和晶体固体所占的比例

Fig 1.2 The proportion of amorphous and crystalline solid material in nature

在自然界中,非晶态物质占有着较大的比例(如图 1.2 所示),如,传统的氧化物玻璃、卤化物玻璃和硫属化合物玻璃,非晶态半导体,非晶态合金等。非晶态材料已经发展成为一类重要的工程材料,不仅囊括了人们在日常生活中大量采用的玻璃材料,还包括已经大量应用在高技术领域的激光材料、光集成材料、新型太阳能电池、航空航天器无线天线、高效磁性材料和输电材料等。

1.1.1 非晶合金的发展

非晶合金从发现伊始就引起了研究者的极大兴趣和关注,全球很多材料工作者做了大量的工作,结合非晶材料发展历程中的重大事件和代表人物,非晶合金的发展可大致分为4个时期。

第一阶段:非晶合金的诞生阶段。这个阶段研究者最关注的研究问题是:能否人工合成非晶合金。德国科学家 Krammer 是最早报道人工制备出非晶合金的科学家,他采用气相沉积法,首次制得非晶合金薄膜^[1]。在1951年,美国物理学家 D. Turnbull 通过水银过冷实验得出液态金属可以过冷到远离平衡熔点以下温度而不发生形核与长大现象的结论^[7]。根据这一结论,在特定的条件下可以将金属液快速冷却至非晶态,这为非晶态形成理论的研究奠定了坚实的基础^[8-9]。

第二阶段:制备工艺的探索期。上世纪六十年代到八十年代是非晶合金研究与发展的第一个高潮期。物理冶金学家 Pol Duwez (1907-1984)^[10]在1960年发明了采用喷枪技术来急冷金属液体的快速淬火技术。这项技术的冷却速度可以达到 10^5 - 10^6 K/s,在超高的冷却速度下 Au₇₅Si₂₅ (at.%) 合金熔体不发生结晶相的形核和长大现象,直接形成过冷液体^[11,12],也就是非晶态合金。

第三阶段:制备工艺的改进期。1973年,陈鹤寿^[13], Pond 和 Maddin^[14]等人进一步发展了可连续浇铸并制备非晶态合金的单滚筒离心急冷法和双辊急冷轧制法,这种方法能够连续制备非晶合金丝或薄带,使得非晶合金能够大量地廉价生产,同时也引领了非晶合金研究第三阶段的热潮。这一制备技术的实现,让非晶合金的应用成为可能,并带动了材料研究者对非晶合金性能研究的热情。

第四阶段:厘米级非晶合金的制备。非晶合金领域的研究在经过十多年的沉寂后,终于在上世纪八十年代末,迎来了两位新的大师:美国加州理工学院的 W. L. Johnson^[15]教授和日本东北大学的 A. Inoue^[16]教授。他们从合金成分设计的角度来提高非晶形成能力,并发明了金属模浇铸 (metal mold casting) 的方法,获得直径为厘米级的棒状、条状的 Mg-Y-Ni-Cu, La-Al-Ni-Cu, Zr-Al-Ni-Cu, Zr-Ti-Cu-Ni-Be, Cu-Ti-Zr^[17-20]等新型大尺寸非晶合金体系。进入二十一世纪后,同世界各国对非晶合金的研究热情一样,我国材料科学家在非晶合金的研究领域也取得了许多显著的成果,主要致力于提高不同体系非晶合金形成能力和拓扑有序结构等方面的研究^[22-27]。

截至目前，虽然已经成功制备直径达 80mm 的块体非晶合金^[21] (如图 1.3 所示)，但是由于非晶合金对成分的变化十分敏感，因而其形成能力仍然较低，这在很大程度上限制了非晶合金所适用的加工方法，仍然满足不了工程应用的需要。因此非晶研究者提出：将突破非晶合金尺寸限制问题列为非晶领域急需解决的 50 大问题之一^[21]。

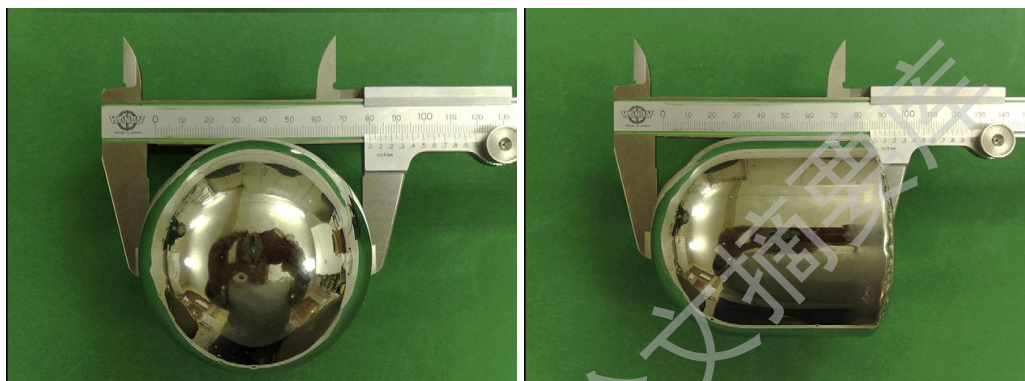


图 1.3 Pd-Cu-Ni-P 非晶合金的表面照片,长度及其直径分别为 85mm 和 80mm

Fig. 1.3 Outer appearance and surface morphology of the resulting Pd-Cu-Ni-P bulk alloy in a cylindrical form of 80 mm in diameter and 85 mm in length

1.1.2 非晶合金的性能特点

从非晶合金诞生到目前为止，材料研究者对非晶合金进行了大量的的研究与开发工作，结果表明，相比于传统晶态合金材料，非晶合金材料在力学、物理和化学性能等多项性能方面不仅具有显著的优势，同时又有一些明显的不足。这些优势和不足主要表现为以下几个方面：

(1) 具有更加优异的力学性能。现有的研究表明，部分非晶合金具有极高的强度，如 Fe 基、Co 基非晶合金抗拉强度和抗压强度分别超过 4GPa 和 5GPa^[28]，是相应的晶态合金的 5-10 倍。图 1.4 展示的是几种常用的工程材料与 Zr 基非晶合金的屈服强度和弹性极限对比图，从图中可以看出，Zr 基非晶合金的屈服强度约为铝合金的 7 倍，是钛合金的 2 倍多^[29]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库