

# 铸造工艺参数对 Zr 基非晶合金 充型能力的影响

李春玲<sup>1</sup>, 樊建军<sup>2</sup>, 李绍冰<sup>1</sup>, 李晓诚<sup>2</sup>, 寇生中<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学机电工程学院, 甘肃兰州 730050; 2. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050)

**摘要:** 液态金属的流动性是影响其充型能力的主要因素之一, 采用U形铜模研究了不同工艺参数对 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 和 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金充型能力以及非晶形成能力的影响。结果表明:随吸铸功率和吸铸压力的升高, 两种合金熔体的流动长度增加, 充型能力逐渐增强。 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 在吸铸功率8 kW, 吸铸压力0.02 MPa,  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 在吸铸功率7 kW、吸铸压力0.03 MPa时, 充型能力强。采用X射线衍射(XRD)、差示扫描量热(DSC)分析结果表明不同铸造参数下的试样均为非晶态结构, 且适当提高吸铸功率, 有助于提升铸造合金非晶形成能力(GFA)。

**关键词:** Zr基非晶合金; 充型能力; 工艺参数; 流动长度

## 作者简介:

李春玲(1981-), 女, 副教授, 博士, 研究方向为非晶合金材料研究。E-mail: yxplcl@lut.edu.cn

## 通讯作者:

寇生中, 男, 教授, 博士, 博士生导师。E-mail: kousz@lut.edu.cn

中图分类号: TG441.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)09-1099-06

## 基金项目:

国家自然科学基金项目(51971103); 甘肃省重点研发计划项目(20YF8GA052)。

## 收稿日期:

2023-03-15 收到初稿,  
2023-04-21 收到修订稿。

Zr基非晶合金因其具有高的断裂强度、高的弹性极限、耐磨性和耐腐蚀性等工程应用领域备受关注<sup>[1-3]</sup>。铸造成形是非晶合金零件成形最普遍的方式, 亚稳态结构非晶合金的铸造首要是成形问题, 要求熔融的合金有较大的充型能力, 能充满整个铸件, 得到尺寸完整的铸件。同时, 熔融合金有足够大的冷却速度, 具有非晶态结构, 形成非晶合金铸件。但是为了制备出轮廓清晰、形状完整的非晶合金, 要求缓慢冷却熔融的合金, 这就与传统的金属铸造工艺成形相矛盾<sup>[4]</sup>。

液态金属的充型能力与其流动能力密切相关, 流动能力称为液态金属的“流动性”, 流动性是确定工艺条件下的充型能力, 受合金性质和铸造条件等因素影响较大, 合金熔体的流动性可以用其流动长度来表征<sup>[5]</sup>, Ma等<sup>[6]</sup>和Wang等<sup>[7]</sup>研究了 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金的流动性与浇注参数之间的相关性, 建立了表征非晶合金充型过程中流动能力的计算式, Wang等<sup>[7]</sup>建立了非晶熔体在三种不同材质螺旋形腔中的流动长度模型, 与耐热模具钢和高纯石墨铸型相比, 工业紫铜铸型由于较强的冷却能力, 流动性试样中没有晶化相的存在。铸造条件不仅影响熔体的充型能力, 同时也对合金的非晶形成能力有很大的影响, Venkatesh等<sup>[8]</sup>研究发现, 采用大尺寸模具, 提高熔体温度而获得的Zr基非晶合金有部分晶化现象; Wang等<sup>[9]</sup>研究了浇注温度对 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金铜模铸造成形能力的影响。通过优化浇注温度, 可以抑制合金熔液在冷却和凝固过程中形核, 得到成形良好的非晶铸件, 改善非晶的成形能力和力学性能。许雪<sup>[10]</sup>则通过增加模具表面纹路改善高粘度非晶合金的流动性, 以及改变铸造工艺参数来提高非晶合金的铸造充型能力, 获得了铸造工艺参数与非晶合金流动性变化规律。可见, 在铸造成形过程中, 不同的工艺参数会导致合金熔体具有不同的流动性, 进而影响其充型能力与综合性能。

金属材料的性质、铸造工艺参数和铸件结构是影响液态金属充型能力的主要因素<sup>[11-12]</sup>, 本文主要探究铸造工艺参数(吸铸功率、铸造压力)对合金熔体充型能力的影响, 采用反重力铜模吸铸的方法, 通过流动性模具进行 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 流动性试验, 采用X-射线衍射(XRD)和差示扫描量热(DSC)对非晶结构及其稳定性进行检测, 确保试验的试样为完全非晶态结构, 为后续铸造出高

质量非晶合金零部件提供理论依据。

## 1 试验材料与方法

采用锆(99.95%)、铜(99.95%)、镍(99.98%)、铝(99.99%)、钛(99.99%)为原料,按成分比配置 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金成分,配料完成后用超声波清洗10 min后再次称重,保证单份合金总质量在-2%~+2%以内;将熔炼均匀的80 g合金锭放入水冷铜坩埚中,进行抽真空-充氩气,洗气三次处理后调节吸铸真空腔的压力,然后加载功率进行熔炼,到达所设定的功率后开始吸铸成形。熔融金属的流动性通常采用“螺旋形流动性试样”的长度来衡量。本试验采用自行设计的U形紫铜模测量流动性(图1),通过铜模吸铸法在不同工艺参数下制备直径为3 mm的非晶合金流动性试样,并测定其流动距离,以表示合金的流动性,表1为流动性试验设计方案。



图1 U形铜模

Fig. 1 U-shaped copper mold

表1 铸造工艺参数与流动长度

Table 1 The process parameters and flow length

合金成分	试样编号	吸铸功率/kW	吸铸压力/MPa	流动长度/mm
$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$	1#	5	0.02	37.65
	2#	6	0.02	38.16
	3#	7	0.02	47.84
	4#	8	0.02	62.52
	5#	8	0.01	56.58
	6#	8	0.03	70.94
$Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$	1#	5	0.03	57.35
	2#	6	0.03	59.24
	3#	7	0.03	71.37
	4#	8	0.03	71.16
	5#	7	0.01	65.24
	6#	7	0.02	69.14

将流动性试样的直壁部分用金刚石切片剂切割成高径比约为1:1的试样,采用砂纸进行打磨,保证其切面平整和光滑,并在超声波清洗机中清洗10 min,

结构表征采用D8 ADVANCE型X射线衍射(XRD)装置,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 、扫描角度 $20^\circ\sim 80^\circ$ ;采用NETZSCH STA-449 F3型差示扫描量热仪(DSC)检测试样的特征热力学参数,试验中通入氩气对样品进行保护,样品加热速率为 $10\text{ K}/\text{min}$ ,加热温度区间为 $25\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸铸功率对充型能力的影响

将合金液浇入U形铜模型腔中,所得到的试样越长,说明流动性越好,则合金的充型能力越强。在其他条件不变的情况下,随吸铸功率的增加,浇注温度上升,合金液的粘度和表面张力降低,流动速度增加,则铜模中试样的长度增加,能够提升合金的充型能力。但是,当温度过高时,合金液的流速过快,非晶合金试样会出现一些铸造缺陷,如欠铸、凹坑、流痕、麻面等。图2为吸铸功率对非晶合金充型能力影响,可见,随吸铸功率逐渐增加,两种合金流动性试样的长度依次增加,相比之下, $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 流动试样长度受吸铸功率影响较大,说明吸铸功率对其充型能力的提升较明显。

晶体合金高温熔体在凝固过程中,其流动停止的温度 $T_s$ 是不确定的。非晶合金在深过冷的条件下形成,在此过程中金属熔体没有发生形核与结晶,也没有结晶潜热的释放,因此非晶合金熔体的填充和凝固可以视为一个整体。非晶合金熔体降温过程是高温熔体迅速降到玻璃转变点 $T_g$ 附近时形成过冷熔体,过冷熔体的粘度急剧上升导致流动阻力增大,使得流动速度逐渐减小,最终减速到零,停止流动。随着铸造温度的升高,金属液降到某一温度的时间变长,即在液态下停留的时间变长,而且随着温度的升高,金属液的粘度也随之降低,则金属液的流动阻力也会降低,使得合金液在型腔中的平均流速提高,这也使得试样的流动长度增加,所以提高吸铸功率可直接提高金属液的流动性和充型能力。

在玻璃转变点 $T_g$ 附近时,粘度是研究非晶合金临界冷却速率的重要参数。其中过冷熔体的粘度 $\eta$ 随温度变化与试验结果较好的符合Vogel Fulcher-Tammann(VFT)方程<sup>[13]</sup>:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{D^*T_0}{T-T_0}} \quad (1)$$

式中: $T_0$ 为VFT温度,在该温度下合金的相对流动障碍为无限大; $D^*$ 为熔体的脆性参数。对于特定的合金, $\eta_0$ 和 $D^*$ 为定值,则粘度是温度的函数,对式(1)两边取对数可得:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{D^*T_0}{T-T_0} \quad (2)$$

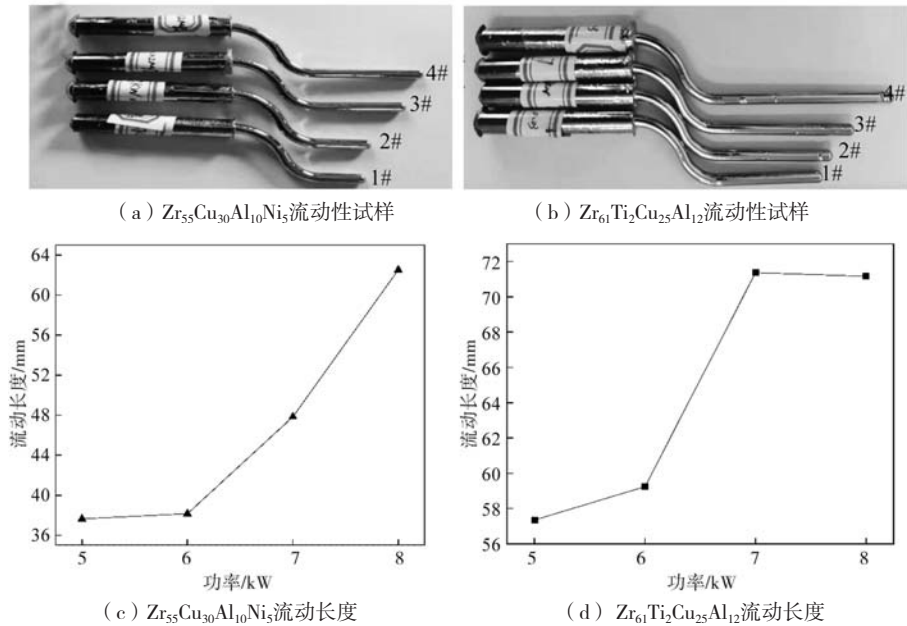


图2 吸铸功率对非晶合金充型能力影响

Fig. 2 Effect of casting power on filling ability of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  and  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$

从式(2)中可以看出,当升高温度 $T$ ,  $\ln\eta$ 下降,即粘度 $\eta$ 随温度的升高而减小。提高吸铸温度,可以使得进入模具型腔中的金属液初始粘度降低,增加金属液在高温下保持的时间,金属液在型腔中的流动距离随之增加,则流动长度增加,因此,温度是改善液态金属流动性的关键因素。

## 2.2 吸铸压力对充型能力影响

吸铸压力是影响液态金属流动性和充型能力的另一个重要参数,吸铸压力会影响金属液在型腔中的平均流速,从而改变金属的流动长度。图3所示为吸铸压力对非晶合金充型能力影响。可见,随着吸铸压力增加,两种合金流动长度增加,因而充型能力提高。

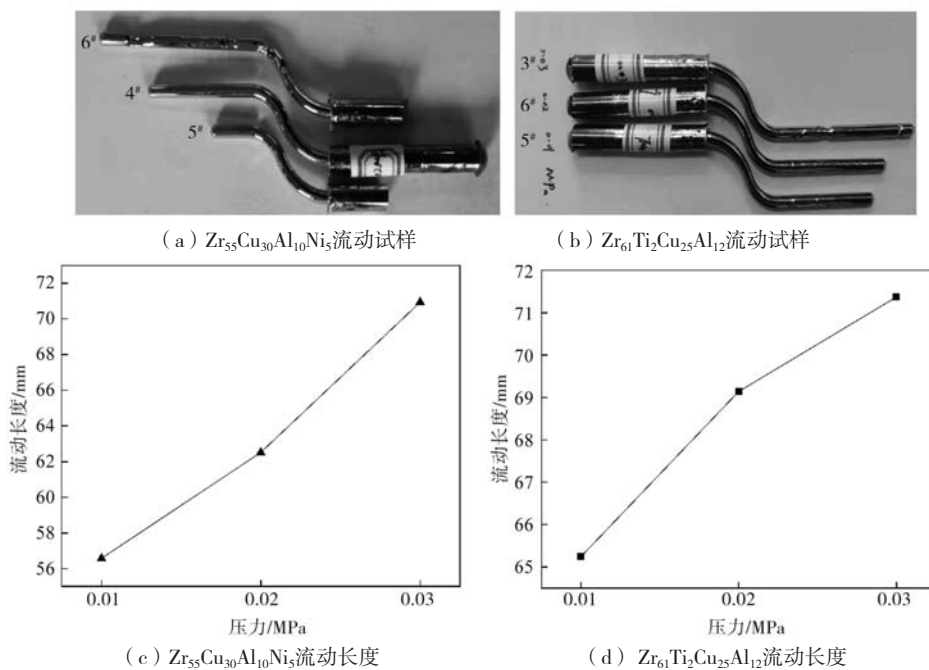


图3 吸铸压力对非晶合金充型能力影响

Fig. 3 Effect of casting pressures on filling ability of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  and  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$

根据流体力学中圆管内压力与速度的关系式:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{\rho \bar{v}^2}{2} \quad (3)$$

式中:  $\Delta p$ 为型腔内熔体的压力差,  $\lambda$ 为阻力系数(与合金熔体的粘度 $\eta$ , 速度 $v$ , 型腔的直径 $D$ , 粗糙度等有关),  $\bar{v}$ 为圆管内的平均流速,  $\rho$ 为合金熔体的密度,  $L$ 为流动长度。

可以看出, 提高吸铸压力(或者压差)可以增加合金液在模具型腔中的流动速度, 进而增加合金试样的流动长度, 符合所得到的流动性长度公式的变化规律。

除温度对粘度有影响外, 压力也会对熔体的粘度有影响。液体等温粘度-压力的经验方程<sup>[14]</sup>, 如式(4)所示, 则液体的粘度与压力关系可用式(5)表示:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \alpha p \quad (4)$$

$$\eta = \eta_0 \exp [C(p - p_0)] \quad (5)$$

式中:  $p$ 为压力,  $p_0$ 为参考压力,  $\eta_0$ 为参考压力对应的粘度,  $C$ 为压力系数。

粘度表征了液态金属原子迁移能力, 反映了熔体中原子或原子集团间结合力的大小<sup>[15]</sup>, 当液体压力增加时, 液体间距缩小, 液体分子之间拥有更大的内聚力使得液体粘度增大。但是, 压力对液体粘度的影响要比温度小, 粘性流动激活能越大, 压力对液体粘度的影响就越大。

可见, 提高吸铸功率(吸铸温度)和吸铸压力均能提高金属液在铸型中的平均流动速度, 从而增加合金的流动长度。但当这两个参数较高时, 金属液在型腔中的流动速度增加, 如果液流紊乱, 将会在型腔中出现卷气现象, 吸铸试样易产生欠铸、凹陷、流痕等铸造缺陷, 如图4所示。

由图4a可见,  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 的6#流动试样, 由于吸铸压力较大, 金属液充型时的速度过快, 表面存在较多未充满的部位, 而5#试样, 降低吸铸压力, 成形较好; 由图4c-d所示, 当吸铸压力为0.03 MPa时,  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 的流动性试样随着吸铸功率的增加, 表面未充满的区域增加, 这些均会影响铸件的整体质量以及性能。综合试样的流动长度和表面质量,  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 的4#试样,  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 的3#试样充型最好。因此, 为了获得表面光滑、完整的铸件, 需要调整吸铸功率与吸铸压力, 来控制金属液在注入模具型腔时的速度, 进而提高铸件质量。

图5a、b分别为两种非晶合金流动性6个试样的XRD图谱。可见, 所有试样的XRD图谱在 $30^\circ \sim 45^\circ$ 衍射角范围内均出现了明显非晶态材料所具有的漫散射峰, 说明在不同的铸造工艺参数下, 两种成分的流动性试样结构均为非晶态结构。

### 2.3 差热分析测试(DSC)

采用DSC对 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 的流动性试样进行热

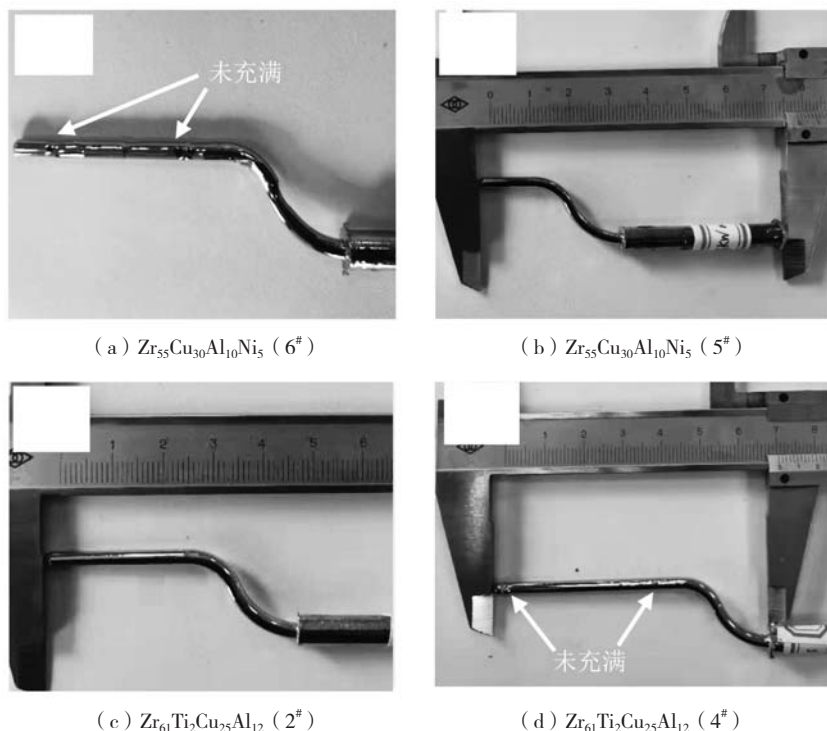


图4 流动性试样

Fig. 4 Fluid sample of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  and  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$



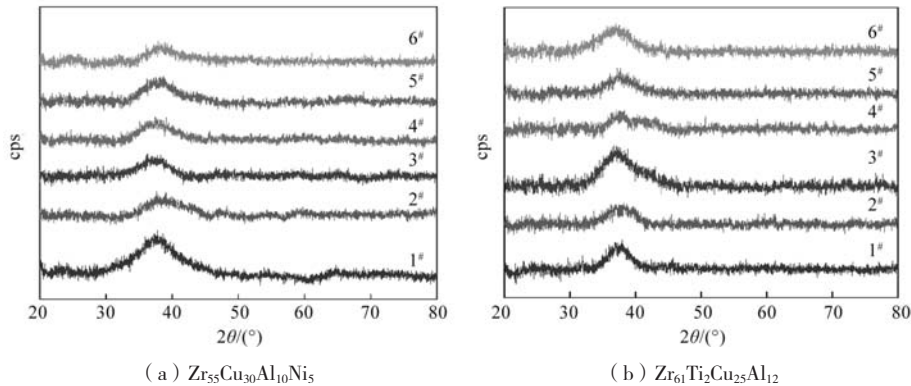


图5 非晶合金试样XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  and  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 

力学分析, 图6所示为DSC曲线图, 表2为差热分析参数。根据差热分析得到 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 玻璃化转变温度 $T_g$ 、结晶起始温度 $T_x$ 、熔化温度 $T_m$ 、液相温度 $T_L$ 、以及晶化焓, 计算非晶合金形成能力(GFA)参数, 过冷液相区宽度 $\Delta T_x = T_x - T_g$ , 和 $\gamma = T_x / (T_g + T_L)$ 。

由图6可见, 随着吸铸功率的增加, 非晶合金 $T_g$ 、 $T_x$ 、 $T_L$ 变化较小, 结合表2可知, 吸铸功率的增加使得 $\Delta T_x$ 与 $\gamma$ 逐渐增大, 但晶化焓逐渐降低, 过冷液相区具有抑制结晶形核与长大的作用<sup>[17]</sup>,  $\Delta T_x$ 越大, 表明晶相-液相间的界面能较大, 从而表明非晶合金的热稳定性越强, 这有助于提高非晶的GFA。原因在于随着铸造温度的升高, 非晶态金属熔体中短期有序团簇减

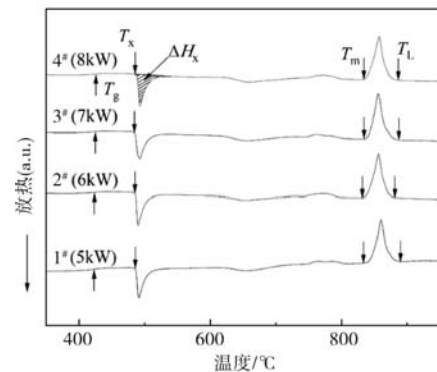
图6  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金流动性试样DSC曲线Fig. 6 DSC spectra of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  samples

表2  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金流动性试样差热分析参数  
Table 2 Thermodynamic parameters of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  samples

能量	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T_x/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_L/^\circ\text{C}$	$\gamma$	$\Delta H_x / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1# (5 kW)	414	487	73	850	870	0.379	-29.800
2# (6 kW)	412	486	74	846	869	0.379	-31.000
3# (7 kW)	410.500	488	77.500	845	867	0.382	-31.600
4# (8 kW)	407	488	81	842	866.500	0.383	-32.700

少, 有效地抑制了形核和生长, 微观不均匀性增大<sup>[18]</sup>。因此适当提高铸造功率(温度)有助于提高GFA以及改善Zr基非晶金属的热稳定性。

### 3 结论

(1) 通过两种合金在U形模具中的流动长度表征熔液的充型能力, 流动长度随着吸铸功率的提高而增加, 随着吸铸压力的升高而增加, 表明合金的充型能力逐渐提高, 但较高吸铸功率和吸铸压力下, 流动性

试样出现未充满区域, 影响铸件表面质量。

(2)  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金当吸铸压力为0.02 MPa, 吸铸功率8 kW,  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 在吸铸压力0.03 MPa, 吸铸功率7 kW时, 充型性能最好。

(3) 提高吸铸功率有助于提高非晶合金的玻璃形成能力和热稳定性, 为获得尺寸完整、轮廓清晰的铸件, 应适当的提高铸造功率和降低吸铸压力来进行非晶合金的铸造生产。

## 参考文献:

- [1] 田霖, 李春燕, 翟建树, 等. 非晶合金的功能性研究进展 [J]. 稀有金属, 2021, 45 (8): 998-1009.
- [2] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性 [J]. 物理学进展, 2013, 33 (5): 177-351.
- [3] 刘凯, 张磊, 陈忠维, 等. 原位自生富Ta相增强锆基非晶复合材料及其力学性能 [J]. 铸造, 2022, 71 (9): 1101-1104.
- [4] 刘日平, 马明臻, 张新宇. 块体非晶合金铸造形成的研究新进展 [J]. 金属学报, 2021, 57 (4): 515-528.
- [5] CAMPBELL J. Review of fluidity concepts in casting [J]. Cast Metals, 1995, 7 (4): 227-237.
- [6] MA M Z, ZONG H T, WANG H Y, et al. The fluidity and molding ability of glass-forming Zr-based alloy melt [J]. Science In China, 2008, 51G (4): 438-444.
- [7] WANG F L, YIN D W, LÜ J W, et al. Effect of cooling rate on fluidity and glass-forming ability of Zr-based amorphous alloys using different molds [J]. Journal of Materials Processing Tech, 2021, 292: 117051.
- [8] VENKATESH V, GOUTHAMA M K. Effect of cast temperature, size and annealing condition on the serrated flow during nano-indentation of Zr-based bulk metallic glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692: 745-757.
- [9] WANG L Q, LIU J C, LIU A F, et al. Effect of pouring temperature on microstructure and mechanical properties of Zr-based amorphous alloys [J]. Iop Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 394 (3): 032121.
- [10] 许雪. 基于非晶合金铸造的界面换热系数与流动性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- [11] 王春生, 田丽, 李光锡, 等. 合金充型能力的理论分析 [J]. 铸造, 1994 (6): 1-6.
- [12] 孙健, 蒙毅, 杨钱峰, 等. 镁合金的流动性及充型能力研究综述 [J]. 热加工工艺, 2019, 48 (11): 1-5.
- [13] WANIUK T A, BUSCH R, MASUHR A, et al. Equilibrium viscosity of the  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  bulk metallic glass-forming liquid and viscous flow during relaxation, phase separation, and primary crystallization [J]. Acta Materialia, 1998, 46 (15): 5229-5236.
- [14] SOBYC, KLAUS E E. Viscosity-pressure correlation of liquids [J]. ASLE Transactions, 2014, 23 (4): 409-421.
- [15] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glasses [J]. Materials Science and Engineering R, 2004, 44 (2-3): 45-89.
- [16] SONG X X, JIAN K. Rheological behavior, optimized processing interval, and microreplication of a Zr-based bulk metallic glass [J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20 (7): 1800231.
- [17] QIAO J C, WANG Q, PELLETIER J M, et al. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys [J]. Progress in Materials Science, 2019, 104: 250-329.
- [18] INOUE A, KATO A, ZHANG T, et al. Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method [J]. Materials Transactions, 1991, 32 (7): 609-616.

## Effect of Casting Process on Filling Capacity of Zr-Based Amorphous Alloy

LI Chun-ling<sup>1</sup>, FAN Jian-jun<sup>2</sup>, LI Shao-bing<sup>1</sup>, LI Xiao-cheng<sup>2</sup>, KOU Sheng-zhong<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

### Abstract:

The casting fluidity of liquid metal is one of the main factors affecting its filling capacity. The effect of process parameters on the filling capacity and amorphous forming ability of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  and  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$  alloys were studied by using a self-designed U-shaped copper mold. Fluidity test results demonstrated that the flow length increased with the increase of suction casting power and suction casting pressure, which indicated that the filling capacity was gradually improved. The optimized parameters were suction casting power 8 kW, suction pressure 0.02 MPa for  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ , suction casting power 7 kW, suction pressure 0.03 MPa for  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ , respectively. Phase analysis by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) demonstrated that the samples under all suction casting parameters were fully amorphous structure, and properly increasing the suction casting power is helpful to improve the amorphous forming ability (GFA) of casting alloy.

### Key words:

Zr-based amorphous alloy; filling capacity; process parameters; flow length