

# 非晶态 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的结构及其 等温退火晶化过程的研究\*

王焕荣<sup>1)</sup> 滕新营<sup>1)</sup> 石志强<sup>1)</sup> 叶以富<sup>1)2)</sup> 闵光辉<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 山东大学材料液态结构及其遗传性国家重点实验室, 济南 250061)

<sup>2)</sup> 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

(2001 年 4 月 18 日收到)

利用 X 射线衍射技术、差示扫描量热分析技术和透射电子显微镜研究了非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的结构及其等温退火条件下的晶化过程. 实验结果表明, 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金在室温下的短程结构类似于硬球无规密堆积分布. 在 703K 过冷液相区内等温退火时发现, 当退火时间为 3min 时, 晶化产物主要为  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相; 当退火时间为 6min 时,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相完全消失, 而  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相大量析出; 当退火时间达到 30min 以上时, 其晶化产物转变为  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{CuZr}_2$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  等多种化合物. 由此提出了非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金等温退火晶化过程的扩散机理.

关键词: 非晶态,  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金, 结构, 等温退火

PACC: 6140, 7870C

## 1 引 言

在快速淬火条件下,  $\text{Cu-Zr}$  二元合金能够在较宽的浓度范围内形成非晶态. Altounian 等人<sup>[1]</sup>系统地研究了  $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $25 \leq x \leq 70$ ) 金属玻璃的晶化特征, 并对先前文献中所报道的矛盾之处进行了解释. Saida 等人<sup>[2]</sup>则对非晶态  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{35}$  和  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27.5}\text{Al}_{7.5}$  合金进行对比研究后指出, Al 原子代替部分 Cu 原子之后, 由于 Zr 原子和 Al 原子之间强烈的相互作用, 导致在加热晶化过程中  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  相的析出受到限制, Al 原子的扩散过程控制着  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27.5}\text{Al}_{7.5}$  非晶态合金的整个扩散过程. Barbee<sup>[3]</sup>研究了气相淬火非晶态  $\text{Cu-Zr}$  合金的相分离, 发现由气相淬火法所获得的非晶态  $\text{Cu-Zr}$  合金的相分离浓度范围大于由熔体淬火法所获得的非晶态合金的相分离浓度范围. 而 Schulz<sup>[4]</sup>则研究了非晶态  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  合金的相分离动力学.

有关  $\text{Cu-Zr}$  合金热力学方面的研究也较为广泛<sup>[5-8]</sup>. Sommer<sup>[5]</sup>利用 Knudsen 法测量了 1499K 时液态  $\text{Cu-Zr}$  合金中 Cu 原子的活动性. Zeng<sup>[6]</sup>和 Bormann<sup>[7]</sup>分别利用最小二乘法获得了  $\text{Cu-Zr}$  合金系

的最优热力学函数和非晶态  $\text{Cu-Zr}$  合金中平衡相和亚稳相的自由能. Witusiewicz<sup>[8]</sup>利用高温量热技术在  $1480 \pm 5\text{K}$  测量了  $\text{Cu-Zr}$  熔体的偏混合热和全混合热. 从已报道的相关文献可知, 有关非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的结构涉及较少, 尤其对于非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金等温退火晶化过程的研究还未见报道, 目前仅有 Gillissen<sup>[9]</sup>对无容器状态的非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的形核和玻璃形成能力进行过研究. 本文通过对非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的结构及其等温退火晶化过程的研究, 以期能对非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金中的短程序及过冷液相区的晶化反应动力学有一个较深刻的理解.

## 2 实验过程

实验所用原材料分别为纯 Cu (99.999%) 和纯 Zr (99.9%). 首先将一定成分比的 Cu 和 Zr 熔炼成中间合金, 实验过程是在北京科技大学 WS-4 型非自耗真空电弧炉上完成的. 为保证试样的均匀性, 每个铸锭均需翻炼 3—4 次, 然后采用线切割技术将配制的试样切成小块, 待表面打磨光洁后放入石英管中, 在氩气保护下采用单辊法将其制成非晶薄带. 淬火温度为 1323K, 转速为 1000r/min, 条带宽

\* 国家自然科学基金(批准号 59871025)资助的课题.

度约为 5mm,厚度约为 40—50 $\mu\text{m}$ 。

X 射线衍射分析采用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪,差示扫描量热(DSC)分析实验是在 Netzsch404 高温 DSC 分析仪上进行的,加热速度分别为 10 和 20K/min,透射电子显微镜(TEM)实验是在山东大学材料分析测试中心完成的。X 射线衍射数据分析详见文献 [10,11]。

### 3 结果与讨论

图 1 至图 3 分别为非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的 X 射线衍射原始强度和经转换后的结构因子,以及双体分布函数。图 4 为非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金在 10 和 20 K/min 不同加热速度下的 DSC 曲线。

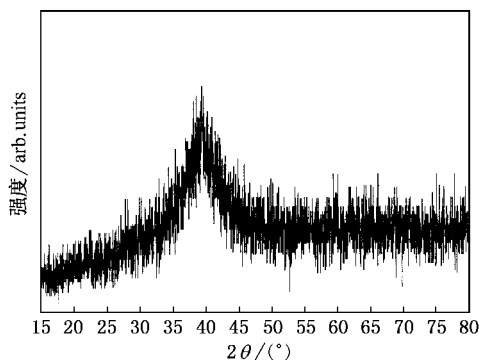


图 1 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的 X 射线衍射图谱

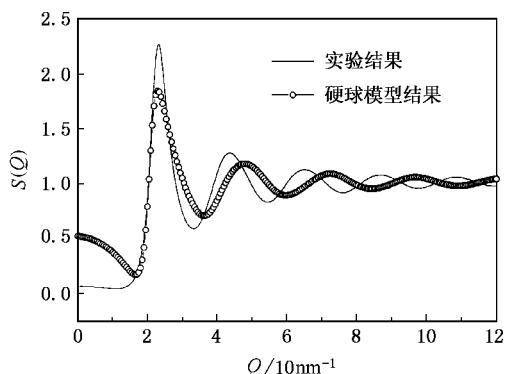


图 2 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的结构因子

从图 1 可以看出,非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金在常温下 X 射线衍射图谱有一个较大的弥散峰,其位置约在  $2\theta = 39.5^\circ$ ,衍射曲线上没有尖锐的峰,表明所得条带为完全的非晶组织。由非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的双体分布函数可确定原子间的最近邻距离为

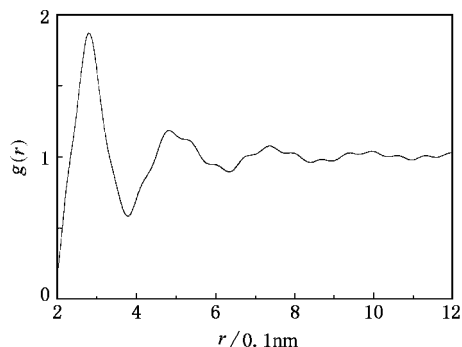


图 3 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的双体分布函数

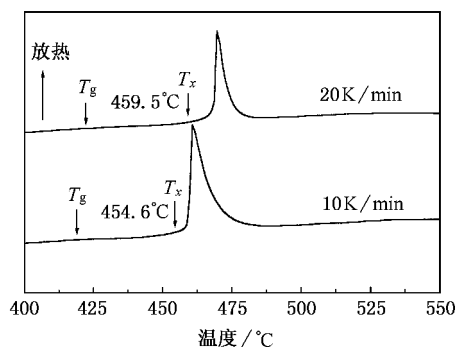


图 4 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的 DSC 曲线

0.280nm,这一实验结果与文献 [12] 所报道的非晶态  $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$  合金中 Cu-Zr 对的偏双体分布函数的最近邻距离 0.275nm 非常符合,表明在非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金中,双体分布函数第一峰主要是 Cu-Zr 原子间最近邻距离,异类原子之间倾向于形成最近邻。图 2 还给出利用硬球无规密堆积模型计算得到的结构因子曲线。从图 2 可以看出,两者符合较好,表明非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的短程有序结构类似于硬球无规密堆积,其短程有序范围可由 Scherrer 方程得到<sup>[2]</sup>,即

$$r_s = 0.89\lambda / B \cos\theta_B,$$

其中  $\lambda$  为入射 X 射线波长,  $2\theta_B$  和  $B$  分别为非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金衍射峰的峰位和半高宽,据此可求出非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的短程有序范围约为 0.981nm。

由非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的 DSC 曲线可求出晶化激活能。晶化激活能大小由

$$\left[ \ln(\Phi/T_x^2) \right] \propto (1/T_x) = -E_a/k$$

确定<sup>[11]</sup>,其中  $\Phi$  为加热速度,  $E_a$  为晶化激活能,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T_x$  为晶化温度。通过测定不同加热速度下非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的 DSC 曲线,绘出  $\ln(\Phi/T_x^2)$  与  $1/T_x$  的关系曲线,其斜率即为  $-E_a/k$ 。由此

可以近似地计算出非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的晶化激活能为  $385\text{kJ/mol}$ .

根据非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的 DSC 曲线,选择在  $703\text{K}$  温度下进行退火实验. 其主要目的是考察非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金在过冷液相区内的晶化动力学. 图 5 分别为非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金在  $703\text{K}$  温度下不同

时间退火的 TEM 组织形貌及选区电子衍射图像. 从图 5(a) 可以清晰地看出, 尽管室温下 X 射线衍射结果表明所得条带为完全非晶组织, 但在较高的放大倍数下 ( $\times 10^5$ ) 非晶基体上仍分布许多细小的颗粒, 且基体组织分布不均匀. 经电子衍射斑点的标定可知, 这些细小的颗粒主要是  $\text{CuZr}_2$  相.

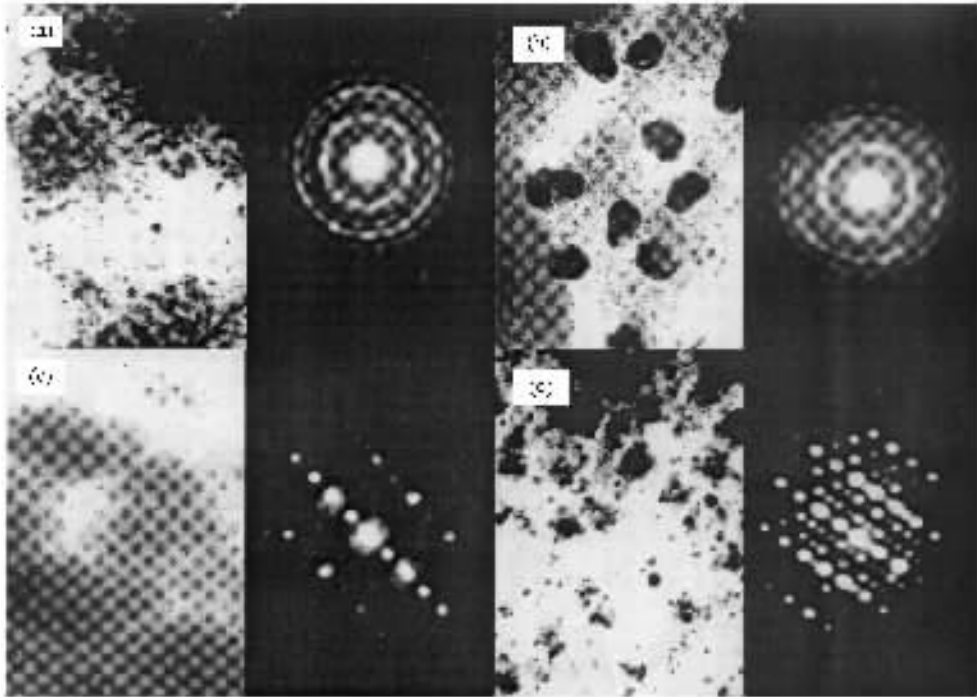


图 5 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的 TEM 组织与选区电子衍射图像 (a) 为室温; (b) 为  $703\text{K}$  等温退火  $3\text{min}$ ; (c) 为  $703\text{K}$  等温退火  $6\text{min}$ ; (d) 为  $703\text{K}$  等温退火  $30\text{min}$

当在  $703\text{K}$  温度下退火  $3\text{min}$  时, 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的基体中出现了数量较多、尺寸较大的球形颗粒, 如图 5(b) 所示. 经电子衍射斑点的标定可知这些球形颗粒主要为  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相, 等温退火  $6\text{min}$  时, 发现球形  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相完全消失, 进而转变成一种胞状组织, 如图 5(c) 所示. 这种胞状组织类似于晶粒, 但各个胞之间没有明显的界限, 与通常意义上的晶粒组织有明显的区别, 经标定后可知生成的这种胞状物为  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相; 当退火时间达到  $30\text{min}$  以上时, 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金处于完全晶化状态, 但其晶化产物较为复杂. 其中主要析出相为  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ , 其次为  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相, 此外还有少量的  $\text{CuZr}_2$  相和  $\alpha\text{-Zr}$  相.

由图 6 所示 Cu-Zr 二元合金平衡相图可知<sup>[13]</sup>, 在平衡凝固条件下, 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金 ( $53\text{wt}\% \text{Zr}$ ) 的铸态组织为  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相和  $\text{CuZr}_2$  相; 在连续加热条件下, 其主要晶化产物也为  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相和  $\text{CuZr}_2$  相<sup>[11]</sup>,

两者符合较好. 但从以上所述可见, 在过冷液相区等温退火时的情况与连续加热条件下的晶化过程存在较大差异. 由文献[14]知, 在固态下,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  和  $\text{CuZr}_2$  三相的扩散激活能的大小依次为  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  和  $\text{CuZr}_2$ . 在常温下非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金基体上分布的  $\text{CuZr}_2$  细小质点主要是由于其扩散激活能较小, 形核容易, 即使在较高的冷却速度下仍能在基体中形核, 但由于冷速较快, 其长大过程受到强烈抑制, 故所形成的晶粒尺度较小, 但它并未影响所得条带的非晶特性; 在随后的等温退火过程中, 这些细小的  $\text{CuZr}_2$  粒子有可能起到一种外来晶核的作用, 提高了晶化过程的驱动力, 从而使得晶化过程易于进行.

尽管  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相的扩散激活能小于  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相的扩散激活能, 但从图 5 中可以看出, 在等温退火开始阶段基体中首先析出的却是  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相可

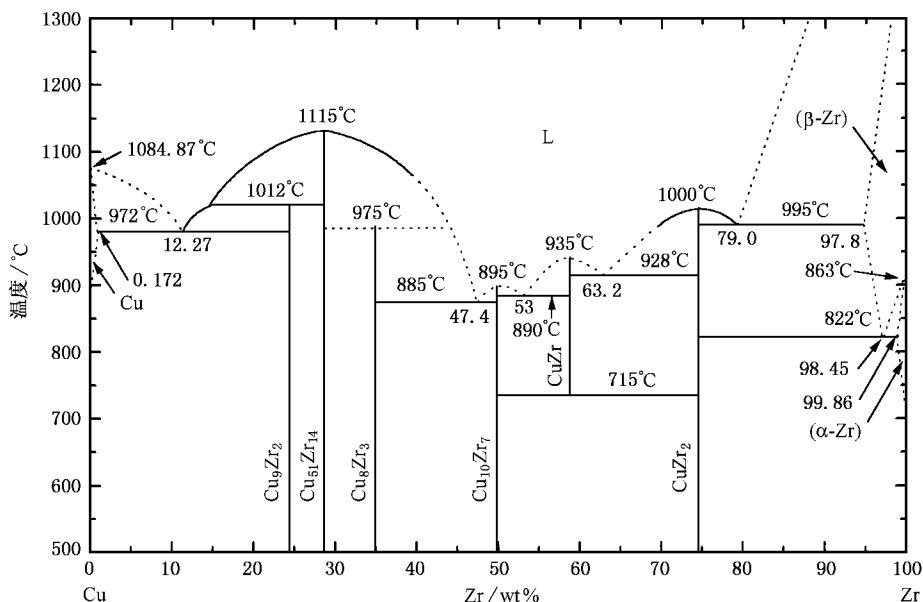
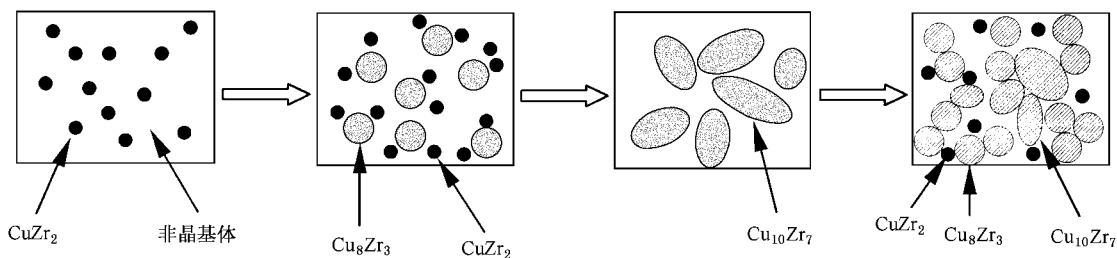
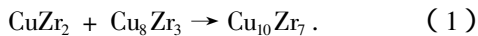


图6 Cu-Zr 二元合金平衡相图

图7 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金 703K 等温退火晶化过程示意图

能以  $\text{CuZr}_2$  粒子作为结晶核心,通过固态反应扩散而形成;当退火时间在 3—6min 时,基体中的  $\text{CuZr}_2$  相与  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相将发生如下扩散反应:



此时  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相消失,基体中形成了大量的  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相。由此可见, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相是由  $\text{CuZr}_2$  和  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  两相扩散而形成的,其析出需要一定的孕育时间,这一结论与文献 [14] 的结论符合良好。当退火时间达到足够长,超过  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相的扩散激活能时,由于  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相的扩散激活能是各种晶相中最大的<sup>[14]</sup>,故各种晶相均会不同程度地析出,在长大的过程中相互竞争和制约。从数量上看,主要的晶相为  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相,其次为  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相,最后为  $\text{CuZr}_2$  相。

图7为非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金在 703K 等温退火晶化过程示意图。室温下非晶基体上分布着较多的  $\text{CuZr}_2$  粒子;在晶化的初始阶段,以  $\text{CuZr}_2$  粒子为结

晶核心形成了  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相,而  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相由于需要一定的孕育时间而尚未形成,在随后的等温退火过程中, $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相与  $\text{CuZr}_2$  粒子按照(1)式所示的反应相互扩散,基体中形成大量的  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相;在足够长的等温退火条件下,各种晶相均不同程度地析出,基体中存在  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ 、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  和  $\text{CuZr}_2$  等多种晶化产物,其中以  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相数量最多。

## 4 结 论

通过上述分析,可得出以下结论:

1. 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的短程有序结构类似于原子的无规密堆积分布,其中异类原子之间倾向于形成最近邻;
2. 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金具有较高的晶化温度,在 10 和 20K/min 的加热速度下,其晶化温度分别为

454.6 和 459.5℃ 过冷液相区范围约为 40K, 晶化激活能为 385kJ/mol;

3. 在 703K 等温退火条件下, 非晶态  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金的晶化过程如下: 首先以  $\text{CuZr}_2$  粒子为核心, 形成  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相; 之后,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相与  $\text{CuZr}_2$  相按照 (1) 式进行反应扩散, 形成大量  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相; 最后在第三阶段新

形成的  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  相与  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相及  $\text{CuZr}_2$  相共同占据整个基体.

在透射电子显微镜实验和电子衍射斑点计算过程中得到了山东大学材料分析测试中心刘玉先和萧莉美老师的热情指导, 在此表示衷心的感谢!

- 
- [ 1 ] Z. Altounian, G. H. Tu, J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 4755.
- [ 2 ] J. Saida, M. Matsushita, C. Li, *J. Mater. Sci.*, **35**(2000), 3539.
- [ 3 ] T. W. Barbee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 132.
- [ 4 ] R. Schulz *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **61-62**(1984), 997.
- [ 5 ] F. Sommer, D. K. Choi, *Z. Metallkd.*, **80**(1989), 263.
- [ 6 ] K. J. Zeng, M. Hamalainen, *J. Phase Equilibria*, **15**(1994), 577.
- [ 7 ] R. Bormann, F. Gartner, F. Haider, *Mater. Sci. Eng.*, **97**(1988), 79.
- [ 8 ] V. Witusiewicz, *Z. Metallkd.*, **88**(1997), 866.
- [ 9 ] F. Gillessen, D. M. Herlach, *Mater. Sci. Eng.*, **97**(1988), 147.
- [ 10 ] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*( McGraw-Hill, New York, 1980 ), p.27.
- [ 11 ] J. Y. Qin, X. F. Bian, W. M. Wang, *Acta Phys. Sin.*, **47**(1998), 438 ( in Chinese ) 秦敬玉、边秀房、王伟民, *物理学报*, **47**(1998), 438 ].
- [ 12 ] Y. Waseda, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **30**(1977), 268.
- [ 13 ] T. B. Massalski, *Binary Allog Phase Diagrams*( Materials Park Press, Ohio, 1992 ), p.1511.
- [ 14 ] O. Taguchi, Y. Iijima, K. I. Hirano, *J. Alloy and Compounds*, **215**(1994), 329.

# STUDY ON MICROSTRUCTURE AND CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ ALLOY BY MEANS OF ISOTHERMAL ANNEALING \*

WANG HUAN-RONG<sup>1)</sup> TENG XIN-YING<sup>1)</sup> SHI ZHI-QIANG<sup>1)</sup> YE YI-FU<sup>1)2)</sup> MIN GUANG-HUI<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Chinese Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China)

<sup>2)</sup> (College of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(Received 18 April 2001)

## ABSTRACT

The microstructure and crystallization process of an amorphous  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  alloy at isothermal annealing were studied by using the X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and transmission electron micrograph techniques. The experimental results seem to show that the short-range order of amorphous  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  alloy at room temperature is of hard sphere random dense packing. It is found that the crystallization products of amorphous  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  alloy annealed at 703K within its supercooled liquid range is mainly  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  phase in an annealing time of 3min, and when the time is 6min,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  phase disappears completely and  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  phase precipitates a lot, while if the time is longer than 30min, several kinds of phases such as  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{CuZr}_2$  and  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  will form. Based on the above the diffusion mechanism of amorphous  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  alloy at isothermal annealing is presented.

**Keywords** : amorphous,  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  alloy, structure, isothermal annealing

**PACC** : 6140, 7870C

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59871025).