

高压下 Co 在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃 过冷液相区中的扩散*

王秀英^{1,2)} 孙力玲²⁾ 刘日平¹⁾ 姚玉书²⁾ 张君²⁾ 王文魁^{1,2)}

¹⁾ 燕山大学河北省亚稳材料制备技术与科学重点实验室, 秦皇岛 066004)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2003 年 10 月 14 日收到, 2004 年 3 月 23 日收到修改稿)

通过离子注入结合二次离子质谱分析方法, 研究了高压下 Co 在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃过冷液相区中的扩散行为. 在 603 K 时, Co 在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃中的扩散系数随压力的增大而增大, 其扩散激活体积 $\Delta V^* = -1.236\Omega$, Ω 是合金的平均原子体积. 结果表明, 在热平衡状态下 Co 在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃中的扩散是通过间隙机理进行的.

关键词: 扩散, 高压, 大块金属玻璃, 二次离子质谱

PACC: 6630, 0735, 6170T

1. 引言

非晶合金又称金属玻璃, 近 10 年来, Inoue 和 Johnson 分别利用水淬、铜模浇铸等方法制备出了 Pd-, Ti-及 Zr-基大块非晶合金^[1-4], 大块非晶合金的制备研究广泛开展起来, 尤其是 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 合金体系^[5], 因其具有非晶形成能力强、过冷液相区宽、热稳定性高、性能优良(如高强度、抗腐蚀、延展性好)等特点, 有很广的应用前景, 倍受人们关注. 然而以往的研究多集中在结构弛豫、相分离和晶化动力学方面^[5-8], 在这些物理过程中, 原子的输运起着很重要的作用. 到目前为止, 常压下多种原子在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃中的扩散行为已被广泛研究^[9-11], 在所研究的温度范围, 某些原子的扩散行为并不符合单一的 Arrhenius 关系式^[10], 说明了它们的扩散机理发生了变化. 因为扩散机理决定了扩散的激活体积, 而高压实验可以给出扩散的激活体积. 因此, 为了深入了解这些原子在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃中的扩散机理, 有必要进行高压实验, 但到目前为止, 有关高压下 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃中原子扩散的研究

却非常少.

本文研究了高压下杂质 Co 原子在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃过冷液相区中的扩散行为. 由于 Co 与 Ni 的化学性质相似, 原子半径相当, 可以利用杂质 Co 原子在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃中的扩散分析 Ni 原子的自扩散行为. 另外, 有关高压下 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃的粘滞特性尚未见报道, 本文还对高压下该合金体系过冷液相区的粘滞性做了探讨.

2. 实验方法

将纯度分别为 99.999%, 99.9%, 99.5%, 99% 和 99.5% 的 Zr, Ti, Cu, Ni, Be 按 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 所需的原子配比配好料后, 在氩弧炉中熔炼, 使混合均匀, 冷却得到铸锭. 将铸锭粉碎后装入石英玻璃管中, 充入高纯氩气后封装. 当加热炉达到 1173 K 时, 将封装好的石英管移入炉中, 保温 30min 后, 通过水淬的方法得到直径大于 6mm 的棒料, 经机加工除去与石英管壁接触产生的杂质成分, 得到所需直径及长度的金属玻璃棒. x 射线衍射(XRD) (见图 1) 透射电子显微镜(TEM) 以及示差扫描量热

* 国家自然科学基金(批准号 50171077, 10299040 和 10004014)资助的课题.

分析(DSC)等手段检验了样品的非晶性和均匀性.把样品切割成 $\phi 6\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的薄片,然后进行机械抛光.

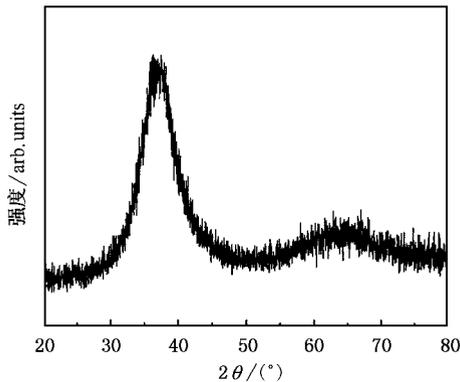


图1 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ 大块金属玻璃 XRD 谱图

在进行扩散实验之前,把样品放到 633K、真空度大于 3.2×10^{-4} Pa 的真空炉中进行 1.08×10^4 s 的预退火处理,以达到弛豫态.根据 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ 大块金属玻璃的时间-温度转变曲线,预处理后的样品已处于过冷液相区^[12].然后在室温下,利用 LC-4 型高能离子注入机,以能量为 60keV、剂量为 6×10^{15} ion/cm² 的 Co 离子束经扫描后注入到预处理过的样品上.在 603K 时(低于预退火处理温度 30 K)注入后的样品分别在 1 2 3 和 4GPa 下在六面顶压机上进行高温高压实验,NaCl 粉末作为固体传压介质,石墨作为加热炉,用 NiCr-NiAl 热电偶原位测量样品的温度.为了使样品受到均匀的压力,先把样品预压到一定值,然后迅速升到所需要的压力.温度由功率控制,当升到所需的温度后,保温一段时间,在压力下冷却样品到室温(详细方法见文献[13]),然后卸压,取出样品.经预退火和高温高压实验后的样品均保持非晶态.

在二次离子质谱仪(CAMECA-6F)上,以能量为 4.5keV 的 O_2^+ 离子束连续轰击样品表面,使被轰击的样品表面处于激发态,表面将有一部分原子获得较大的动能而逸出.用二次离子质谱仪分别记录注入态和经高压处理后样品中逸出的 Co 的强度.随着时间的延长, O_2^+ 离子继续向样品内部溅射,二次离子质谱仪记录一系列的强度值,由此得到强度随时间的变化关系(详细方法见文献[14]).然后,用台阶仪(DEKTAK, Veeco 型)测量了溅射后坑的深度.

3. 结果分析与讨论

图 2 给出经时间-深度变换后注入态的强度-深度关系曲线.取强度最大时的深度为 x_0 ,由于 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ 大块金属玻璃中 Co 的浓度与二次离子质谱仪测得的 Co 在该合金中的强度成正比,则此时可根据菲克第二定律式(1)计算扩散系数.

$$c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right), \quad (1)$$

其中 $c(x, t)$ 是杂质浓度, A 是注入剂量, D 是扩散系数, t 是扩散时间.具体计算扩散系数的方法如下:二次离子质谱仪测得的 Co 的强度的对数与深度 $(x - x_0)^2$ 作图就得到扩散深度曲线,对这些曲线进行线性拟合,可得到它们的斜率.如果设 s_0 和 s 分别是注入态和经高压处理 t_s 后深度曲线的斜率,那么经热处理 t_s 后的扩散系数就可由(2)式计算出

$$D = \frac{1}{4t} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s_0} \right). \quad (2)$$

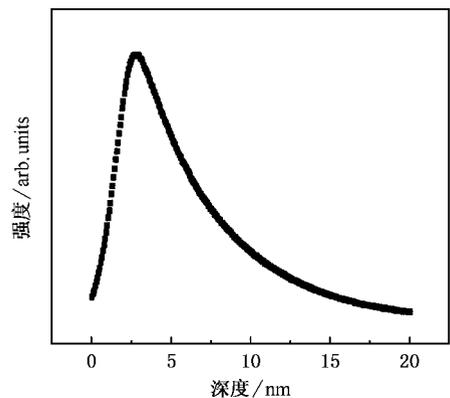


图2 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ 大块金属玻璃 Co 的注入态(■)的深度曲线

图 3 给出计算得的扩散系数随压力的变化曲线.从图 3 可以看到,扩散系数随压力的增大而增大.根据(3)式对图 3 中的数据点进行线性拟合,可得 Co 原子扩散的激活体积 $\Delta V^* = -1.236\Omega$, Ω 是合金的平均原子体积.扩散系数与压力的关系为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{P\Delta V^*}{k_B T}\right), \quad (3)$$

其中 D_0 是与温度无关的前置系数, P 是压力, k_B 是玻尔兹曼常数, ΔV^* 是激活体积. ΔV^* 等于缺陷形成体积 ΔV_f 和原子迁移体积 ΔV_m^* 之和, ΔV_f 是合金中形成一个点缺陷时体积的变化,当空位扩散机理

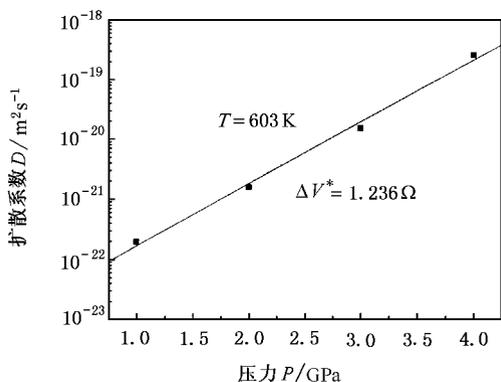


图 3 Co 在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃中的扩散系数与压力的关系曲线

起作用时 ΔV_f 大于零, 间隙扩散机理起作用时 ΔV_f 小于零, 而原子迁移体积 ΔV_m^* 始终大于零, 当原子以空位机理进行运动时 ΔV^* 大于零; 以间隙机理进行运动时 ΔV^* 小于零, 由上面计算得的扩散系数 D 可根据 Stokes-Einstein 关系式(4)算得其黏滞系数为

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi r D}, \quad (4)$$

其中 η 是粘滞系数, r 是 Co 原子的半径, 其值为 0.125nm. 图 4 给出 603K 时 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃的粘滞系数随压力的变化关系. 从图 4 可以看出, 随着压力的增大, 其粘滞系数从 1GPa 时的 $1.79 \times 10^{10} Pa \cdot s$ 降到 4GPa 时的 $1.39 \times 10^7 Pa \cdot s$.

Knorr 等人^[15]报道了 0—0.5GPa 气体压力下 Ni 的自扩散数据, 指出 Ni 在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃的扩散系数随压力的增大而减小, 并计算了其扩散激活体积约为一个平均原子体积, 确定

为空位扩散机理. 本文得出的扩散系数随压力的增大而增大, 计算得的扩散激活体积为 -1.236Ω , 应为间隙扩散机理. 与 Knorr 等人得出的结果相反, 这是由于本实验所应用的压力较大, 为 1 到 4GPa, 而样品又是经高温弛豫后低温状态下进行的扩散实验. 具体为什么高压下 Co 原子在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃中的扩散服从间隙机理, 需进一步工作加以证明.

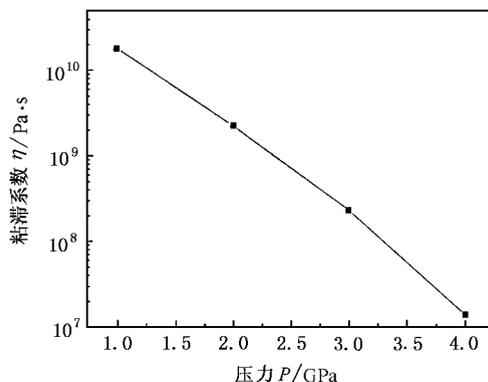


图 4 603K 时 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃的粘滞系数与压力的关系

4. 结 论

603K 时, 高压下 Co 在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃过冷液相区中的扩散系数随压力的增大而增大, 其扩散激活体积 $\Delta V^* = -1.236\Omega$, 为间隙扩散机理. 此状态下 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块金属玻璃的粘滞系数随压力的增大从 1GPa 时的 $1.79 \times 10^{10} Pa \cdot s$ 降到 4GPa 时的 $1.39 \times 10^7 Pa \cdot s$.

[1] Inoue A et al 1998 *Japan. J. Appl. Phys.* **27** L2240

[2] Johnson W L 1999 *MRS Bull.* **10** 42

[3] Lin X H and Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6514

[4] Inoue A et al 1995 *Mater. Trans. JIM* **36** 1427

[5] Busch R et al 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1544

[6] Schneider S, Thiyagarajan P and Johnson W L 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 493

[7] Löffler J F, Thiyagarajan P and Johnson W L 2000 *J. Appl. Crystallog.* **33** 500

[8] Schroers J et al 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2806

[9] Budke E et al 1997 *Def. Diff. Forum.* **143-147** 825

[10] Geyer U et al 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2492

[11] Ehmler H, Heesemann A and Rätzke K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4919

[12] Busch R and Johnson W L 1998 *Mater. Sci. Forum.* **269-272** 773

[13] Zhang F X and Wang W K 1995 *Phys. Rev. B* **52** 3113

[14] Werner H W 1976 *Acta Electron.* **19** 53

[15] Knorr K et al 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **250-252** 669

Diffusion of Co in $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass in supercooled liquid region under high pressure^{*}

Wang Xiu-Ying^{1,2)} Sun Li-Ling²⁾ Liu Ri-Ping¹⁾ Yao Yu-Shu²⁾ Zhang Jun²⁾ Wang Wen-Kui^{1,2)}

¹⁾Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

²⁾Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 14 October 2003; revised manuscript received 23 March 2004)

Abstract

Diffusion of Co in $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass under high pressure is investigated in supercooled liquid region by ion implantation combined with secondary ion mass spectroscopy. Before implantation of Co atoms, the amorphous samples were annealed and relaxed in supercooled liquid region. Diffusion coefficients of Co at 603K in the relaxed samples are found to increase with increasing pressure. And the activation volume for diffusion is obtained to be -1.236Ω , where Ω is the mean atomic volume of the alloy. The result shows that diffusion of Co in this case is in an interstitial way.

Keywords : diffusion, high pressure, bulk metallic glass, secondary ion mass spectroscopy

PACC : 6630, 0735, 6170T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50171077, 10299040 and 10004014).