

块体非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 结构弛豫的研究*

柳 义¹⁾ 吴志方²⁾ 柳 林^{2)†} 张 涛³⁾

¹⁾ 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

²⁾ 华中科技大学塑性成型模拟及模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

³⁾ 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2004 年 5 月 19 日收到, 2004 年 7 月 2 日收到修改稿)

应用同步辐射小角 x 射线散射和差示扫描量热分析对块体非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 结构弛豫进行了研究. 实验结果表明, 经 340 °C、不同时间退火后的非晶内部的电子密度涨落随退火时间的延长先增大而后减小, 玻璃转变温度附近弛豫峰的表现激活能则随退火时间的延长先减小而后增大. 结果反映了随退火时间的延长, 块体非晶合金内部类液体区不断减少及类固体区不断增加的过程.

关键词: 小角 x 射线散射, 块体非晶合金, 结构弛豫

PACC: 6140, 6110

1. 引 言

自从 1988 年日本 Tohoku 大学的 Inoue 研究小组^[1]开发出厘米级、多组元的大块非晶合金以来, 大块非晶合金因具有广阔的应用前景而引起物理和材料科学家的极大兴趣. 结构弛豫是非晶材料的一个重要特性, 弛豫过程往往伴随着材料的力学、热学、电磁等各种性能的变化^[2,3], 它还影响着非晶材料的稳定性和寿命. 大块非晶合金体系因具有明显的玻璃转变和宽广的过冷液相区, 为非晶材料的结构和物性研究提供了理想的材料^[4,5]. 因此, 研究大块非晶材料的结构弛豫无论在理论上还是在应用上都具有重要意义.

Zr-Cu-Al-Ni 是典型的具有优异非晶形成能力、优异力学性能和抗腐蚀性能及具有宽广过冷液相区的块体非晶体系之一, 且该体系不含有 Mg, In 等活泼元素和有毒的 Be 元素, 使得它具有更广阔的应用前景而受到人们的广泛重视^[6-10]. 本文应用同步辐射小角 x 射线散射(SAXS)和差示扫描量热(DSC)等手段研究大块非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 在不同退火条件下的结构弛豫行为.

2. 实 验

$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 母合金是通过按化学计量配比的高纯 Zr, Cu, Al, Ni 金属(纯度大于 99.9%)电弧熔炼而成, 然后在 Ar 气氛下用铜模压铸, 得到了厚度约为 3 mm 的板状样品. 应用 x 射线衍射(XRD), 证实所获得的材料具有非晶结构. 为了进行退火处理, 先将切成小片的样品真空(10^{-3} Pa)封入石英管中, 在程序控制的电阻炉中在设定的温度下(温度误差为 $\pm 1^\circ$)以不同时间退火, 然后水淬至室温.

退火后非晶样品的 SAXS 实验在北京同步辐射装置小角散射实验站^[11]进行. 入射同步辐射 x 射线的波长为 0.154 nm, 采用成像板探测器探测散射信号. 样品的热分析是在 DSC 仪(Perkin-Elmer DSC-7 型)上进行. 使用铝盘并用高纯度的 Ar 气保护样品, 使其在加热过程中不被氧化, 分别在速率为 10, 20, 40, 60, 80 K/min 连续升温的情况下进行测定.

3. 结果和讨论

图 1 为块体非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 在温度为 340 °C、经不同时间等温退火后的 SAXS 曲线, 图 1

* 国家自然科学基金(批准号 50171028)和北京同步辐射国家实验室资助的课题.

† 通讯联系人.

中纵坐标为散射强度 $I(h)$, 横坐标为散射矢量 h ($h = 2\pi\sin\theta/\lambda$). 从图 1 可以看出, 退火时间在 24 h 内, 散射强度随着退火时间的延长而增大, 当退火时间达到 48 h 时, 散射强度反而下降. 因 SAXS 起源于散射体内部的电子密度涨落, 所以散射强度的变化反映了电子密度涨落程度的变化. 平均电子均方密度涨落与散射强度有以下关系^[12]:

$$\overline{(\rho - \bar{\rho})^2} / \bar{\rho} = 2\pi \int_0^\infty h \cdot I(h) dh, \quad (1)$$

式中, ρ 为电子密度, $\bar{\rho}$ 为电子密度的平均值. 图 2 为根据 (1) 式求得的相应的平均电子均方密度涨落与退火时间的关系曲线.

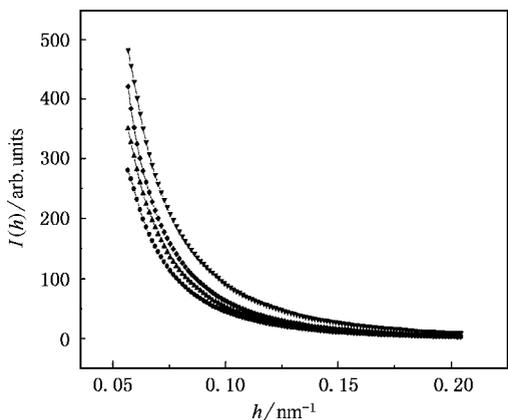


图 1 温度为 340 °C、经不同时间退火后非晶样品的 SAXS 曲线
● 2 h, ▲ 8 h, ▼ 24 h, ◆ 48 h

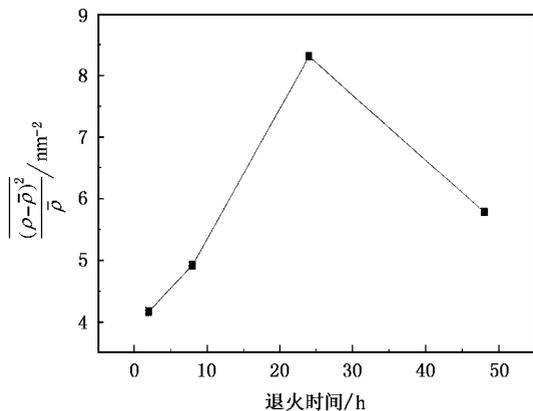


图 2 温度为 340 °C、经不同时间退火后非晶样品的平均电子均方密度涨落随退火时间变化曲线

图 3 为升温速率为 40 K/min 时, 经上述不同退火条件退火后非晶样品的 DSC 曲线. 图 3 中各条曲线在玻璃转变温度 T_g 附近均出现一个吸热峰, 说明非晶的玻璃转变具有吸热的特点, 该峰又称“焯

弛豫峰”, 随着退火时间的延长, 焯弛豫峰变得越来越尖锐. 另外, 与每条曲线放热峰相对应的温度为非晶合金的晶化温度. 从图 3 可看出, 不同退火时间对晶化温度的影响不大. 玻璃转变的表观激活能可以通过如下 Kissinger 方程求得^[13]:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = - \frac{E}{RT_p} + \text{const}, \quad (2)$$

式中, E 为表观激活能, ϕ 为升温速率, T_p 为焯弛豫峰值对应的温度, R 为气体常数. 通过 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, 可近似得一直线(如图 4 所示), 由直线斜率即可计算出表观激活能 E 的值. 图 5 为焯弛豫峰的表观激活能 E 与退火时间的关系曲线. 从图 5 可以看出, 退火时间在 24 h 之内, E 值随着退火时间的增加而下降, 当退火时间进一步增加时, E 值上升.

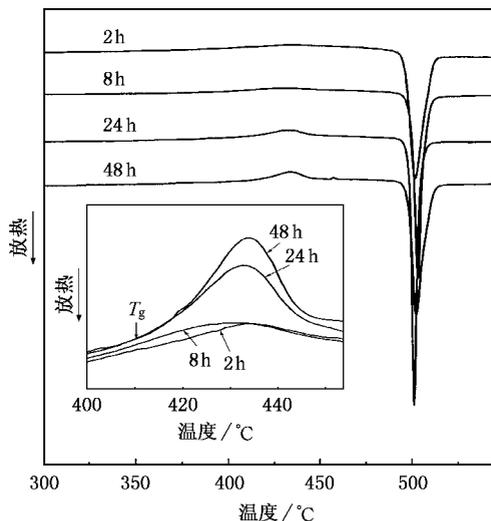


图 3 退火温度为 340 °C 不同退火时间下非晶的 DSC 曲线(升温速率为 40 K/min)

非晶态是热力学上的亚稳态, 当非晶材料在玻璃转变温度 T_g 以下时效时, 会发生从较不稳定的亚稳非晶态向相对稳定的亚稳非晶态转变, 这种现象称为结构弛豫. 从微观上看, 非晶材料结构弛豫表现为其内部应力区域应力部分松弛, 发生结构上的局部调整, 形成微小的非均匀区, 从而导致原子偏聚增大, 即电子密度不均匀性增加. Cyat^[14]和 Chen^[15]曾提出类液体(liquid-like)和类固体(solid-like)模型, 即非晶合金由类液体区和类固体区两部分组成. 在类液体区中, 黏滞系数较小, 平均自由能较高. 因而, 类液体区向过冷液相(under-cooled liquid)区转变过程需要吸收的能量较小. 在类固体区中, 黏滞系数较

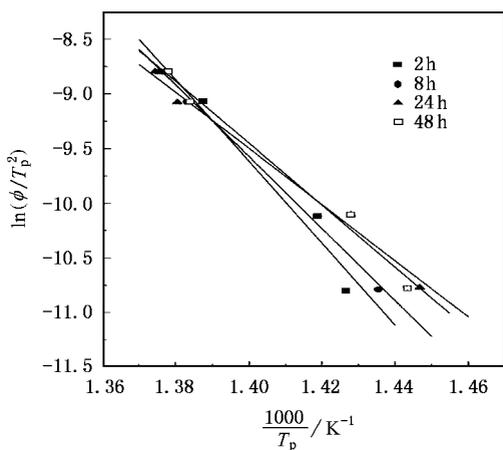


图4 焓弛豫峰对应的 $\ln(\phi/T_p^2) - 1/T_p$ 曲线

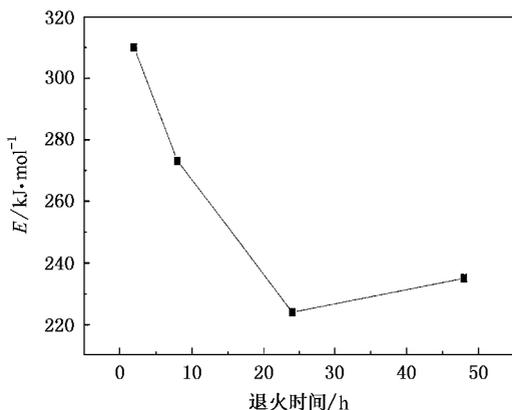


图5 焓弛豫峰的表现激活能 E 与退火时间的关系

大,平均自由能相对较低.因而,类固体区向过冷液相区转变过程需要吸收的能量较多.前者发生得早、进行得快,后者发生得晚、进行得慢.实验中我们研究的是等温退火后样品的结构弛豫情况,因为非晶合金的基体部分是类液体区,在等温退火初期阶段,非晶中以类液体区为主.这时,随着退火时间的增加,原子扩散增加,非晶内部的原子偏聚增大,SAXS结果正是反映了电子密度涨落随退火时间的延长而增大的情况.随着退火时间的进一步增加,类液体区的数量逐渐减少,类固体区的数量逐渐增加,而类固体区中的黏滞系数要比类液体区大,原子扩散较为困难,因此密度涨落相对较小.当非晶固体中主要是由

类固体区组成时,非晶内部总的密度涨落将减少.而SAXS反映的是样品内部平均电子密度涨落情况,所以当退火时间大于24 h时,电子密度涨落开始减小.SAXS的结果从密度涨落的角度说明了类固体和类液体模型的合理性.

DSC结果进一步说明了块体非晶内部从类液体区为主到类固体区为主的转变过程.退火后的非晶样品重新加热后,在 T_g 附近,类液体区和类固体区将向过冷液体的平衡态转变.这两个过程均需吸收热量,且类固体区要比类液体区需吸收更多的热量,这就是在 T_g 附近出现焓弛豫峰且该峰随退火时间的延长而变得尖锐的原因^[16].在等温退火的初期,随退火时间的延长,以类液体区为主的内应力逐步松弛导致原子的活动性增加,从而使得在 T_g 附近弛豫所需克服的能垒降低,表现为激活能减小.随着退火时间的进一步增加,类固体的数量逐渐增多,类固体中原子活动性相对较差,加之类固体区与类液体区的界面增加,这些作用都使得弛豫需克服的能垒升高,体系的激活能增大.

4. 结 论

应用同步辐射 SAXS 和 DSC 对大块非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 的结构弛豫进行了研究.实验中对温度为 340 °C 时、经不同时间退火后的非晶样品进行了测量.SAXS 结果表明:退火时间在 24 h 内,非晶内部的电子密度涨落随退火时间的延长而增大,退火时间达到 48 h 时,电子密度涨落减小.该结果从密度涨落角度说明类固体和类液体模型的合理性.DSC 结果表明:对退火后的非晶样品重新加热后,在 T_g 附近均出现焓弛豫峰,且焓弛豫峰随着退火时间的增加变得更加尖锐.通过 Kissinger 方程计算出焓弛豫峰的表现激活能.退火时间在 24 h 内,表现激活能随着退火时间的增加而减小,但当退火时间超过 24 h,表现激活能即开始增大.

感谢北京同步辐射国家实验室小角散射实验站董宝中老师和王俊老师在实验过程中提供的支持和帮助.

- [1] Inoue A , Zhang T , Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 104
 [2] Duine P A , Sietsma J , Beukel V D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 6957
 [3] Angell A 1998 *Nature* **393** 521
 [4] Busch R , Kim Y J , Johnson W L 1993 *J. Appl. Phys.* **63** 2342
 [5] Tang X P , Geyer U , Busch R *et al* 1999 *Nature* **402** 160
 [6] Lin X H , Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6514
 [7] Inoue A , Zhang T 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 185
 [8] Busch R , Kim Y J , Johnson W L *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4039
 [9] Liu L , Wu Z F , Zhang J 2001 *J. All. Comp.* **1** 201
 [10] Liu Y , Liu L , Wang J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2219 (in Chinese) 柳 义、柳 林、王 俊等 2003 物理学报 **52** 2219]
 [11] Dong B Z , Sheng W J , Yang H L *et al* 1997 *J. Appl. Cryst.* **30** 877
 [12] Meng Z F 1996 *Theory and Application of Small Angle X-ray Scattering* (Changchun : Jilin Science and Technology Press) p161 (in Chinese) 孟昭富 1996 小角 x 射线散射理论及应用(长春 : 吉林科学技术出版社) 第 161 页]
 [13] Kissinger H E 1957 *Anal. Chem.* **29** 1702
 [14] Cyat M 1980 *J. Phys. C* **8** 107
 [15] Chen H S 1981 *J. Non-Cryst. Solids* **46** 289
 [16] Ding X Z , He Y Z 1988 *Phys. Stat. Sol. (a)* **110** K67

Study on structure relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy^{*}

Liu Yi¹⁾ Wu Zi-Fang²⁾ Liu Lin^{2)†} Zhang Tao³⁾

¹⁾ Shanghai Institute of Applied Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Plastic Forming Simulation and Die and Mould Technology , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)

³⁾ School of Materials Science and Engineering , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China)

(Received 19 May 2004 ; revised manuscript received 2 July 2004)

Abstract

The structure relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy annealed at 340 °C for different times have been investigated by synchrotron radiation small angle x-ray scattering and differential scanning calorimetry. Annealing time dependence of electronic density fluctuation in the amorphous alloy and apparent activation energies for the enthalpy relaxation were presented and discussed. The experimental results show that electronic density fluctuations increase first and then decrease with increasing annealing time , while the apparent activation energy for the enthalpy relaxation exhibits an opposite change , i. e. , decreases first and then increases. Both indicate the transformation from the liquid-like region to the solid-like region in amorphous alloy during annealing.

Keywords : small angle x-ray scattering , bulk amorphous alloy , structure relaxation

PACC : 6140 , 6110

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.50171028) and the National Laboratory of Synchrotron Radiation , China

† Corresponding author.