

压力下 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃的弹性行为

张 志 陈春玲 王朝龙 余东满

(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454003)

(2006 年 1 月 13 日收到, 2006 年 4 月 12 日收到修改稿)

室温下在等静压最高达 $\sim 0.5\text{GPa}$ 的条件下, 利用超声回波技术测量了超声波横波和纵波在 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃中的传播时间来确定横波和纵波速度. 测量时所采用的超声波频率为 10MHz . 利用所测量的数据, 建立了超声波波速、样品的密度、弹性模量以及 Debye 温度等与所施加的压力之间的相互关系, 并且推导出 Murnaghan 状态方程. 另外, 基于非晶态与晶态物理性能的相似性, 对此块体非晶的压缩曲线、弹性常数和 Debye 温度等进行了理论计算. 结果表明 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃的弹性性能与其组成的元素有着密切的关系.

关键词: 块体金属玻璃, 弹性性能, 等静压

PACC: 6140D, 6220D

1. 引 言

非晶态固体不具有原子的长程有序结构, 因此阐明原子之间的相互作用关系或者原子之间的结构形态显得尤为重要. 基于此种考虑, 目前通常把非晶态固体描述为具有短程有序的原子结构, 而非晶相关的一些物理、化学、机械性能都与这种结构特性有着密切的关系. 块体非晶弹性常数与其机械性能、玻璃转变温度以及液体的脆性系数之间有着密切的相关性^[1-3], 如拉伸断裂强度 σ_{1f} 和维氏硬度 H_V 与杨氏模量 E 大致成正比关系, 大致有 $E/\sigma_{1f} \approx 50$ 和 $E/H_V = 20^{[2]}$; 金属玻璃的玻璃转变温度 T_g 和它的杨氏模量之间大致有 $T_g \propto 2.5E$ 关系^[2], 另外, 金属玻璃的体弹模量和切变模量的比值 K/G 或者泊松比 σ , 可以用来衡量非晶液体的脆性系数 m , 具有 $m = 29(K/G - 0.41)$ 或 $T_g/E \approx 0.037(K/G - 0.41) \propto m$ 关系^[3]. 这些结果都表明了金属玻璃的宏观力学性能(如弹性模量和泊松比)与过冷液体性能(如玻璃转变温度和脆性系数)之间的关联性, 同时也预示着可以把金属玻璃看作是液态金属的冻结^[2]. 通常非晶材料虽然具有较高的强度同时也具有较高的脆性, 在断裂失效之前一般只产生弹性变形而无明显的塑性变形, 因此研究高压下非晶的力学性能不但具有理论价值也对实际应用具有指导意义.

高压下研究非晶的弹性性能不但能够提供非晶材料的弹性变形特征, 而且有助于获得金属玻璃的

微观结构与性能之间的相互关系以及振动特性等方面的重要信息^[4,5]. 在近些年来, 已经进行的实验使人们对金属玻璃在压力下的物性有了一定的了解^[6-10]. 如压力对块体非晶的弹性常数的影响, 并建立了块体金属玻璃的状态方程^[6-9], 还可以采用状态方程来分析原子间的相互作用特性以及由压力和热弛豫引起的相变过程等^[10]. 然而令人感兴趣的是 Zr 基块体金属玻璃的压缩曲线可以近看作为它们组成元素的平均值^[8], 这似乎预示着块体金属玻璃的压缩性或者其弹性性能与其组成元素之间有着紧密的联系.

本文利用超声回波技术测定了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃在等静压条件下的超声波速度, 从而得到了此种金属玻璃材料弹性性能. $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃是一种硬磁材料, 并且具有短程有序结构^[11,12], 所有的组成元素皆为金属元素等特点, 因此它比较适用于进行理论计算. 根据它的组成元素的压缩性以及弹性常数, 我们在理论上定量计算了此种金属玻璃的压缩曲线和弹性常数. 计算结果与实验所得到的结果符合得很好, 从而为更好的理解块体金属玻璃的组织 and 机械性能提供了必要的理论依据.

2. 试验方法

$\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 合金锭是利用电弧炉在氩气保护下熔炼纯度为 99.9% 的纯金属 Nd, Fe, Al 和 Co,

并用纯钛来除去炉中残余的氧,然后把合金锭利用铜模吸铸方法在氩气保护下吸铸成直径为 5mm、长度为 80mm 的合金棒.在合金棒的中间部位取样做 X 射线分析(XRD)确定试样为非晶组织,试样的成分分布以及均匀性是通过 NORAN VANTAGE 能谱仪检测的(EDS).热分析是在 Perkin Elmer DSC-7 差热分析仪上进行的,在氩气保护下,加热速度为 20K/min.将合金棒切割成长度为 10mm 的圆棒,两端磨平并抛光用于做超声测量.采用超声回波技术^[13],在室温和频率为 10MHz 的条件下,测量试样不同压力下的超声波速度并计算弹性模量和 Poisson 比.超声波在样品中传播时间的测量精度为 0.5ns,设备采用 MATEC 6600 型超声系统.高压是通过活塞式液压设备实现的,采用绝缘油作为压力传播介质,压力的大小在试验前已经进行了标定.在实验过程中,进行了几次加压-减压循环试验以确定试验的可重复性,同时也为了确定在加压过程中,是否使试样产生了不可恢复的塑性变形.在加压过程中,利用 Richard Cook 方法校正圆柱形样品的密度和长度^[14].利用 Archimedeian 方法测量密度,测量误差在 0.1% 以内.

3. 试验结果及讨论

图 1 为室温下 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃在升压-降压循环过程中,压力对超声波横波和纵波波速相对变化量的影响, $\Delta v(P)/v(P_0) = (v(P) - v(P_0))/v(P_0)$,其中 P_0 表示常压.无论在升压还是降压过程中,在最大压力 0.5GPa 范围内没有发现声速有明显的突变现象,当实验结束后,试样的密度在实验误差范围内没有增加,说明此实验是在材料的弹性区域内进行的,没有产生明显的塑性变形.在加压过程中,可以观察到纵波 v_l 和横波速度 v_s 都随压力的增加而增加,他们的相对变化量与压力之间存在着近似的线性关系.纵波 v_l 和横波速度 v_s 的最大相对变化量分别为 $\sim 1.32\%$ 和 $\sim 0.75\%$,表明纵波对压力的变化要比横波敏感.此现象与在其他块体金属玻璃体系中的试验结果是相一致的^[6].

值得指出的是,在升压过程中,当压力升到约 0.2GPa 时横波 v_s 曲线上出现了一个拐点,即它的相对变化量与压力的关系曲线斜率发生了变化,从 1.17 增加到 1.70.而在随后的加压和减压循环过程中拐点消失.然而通过对加压以后试样进行 X 射线

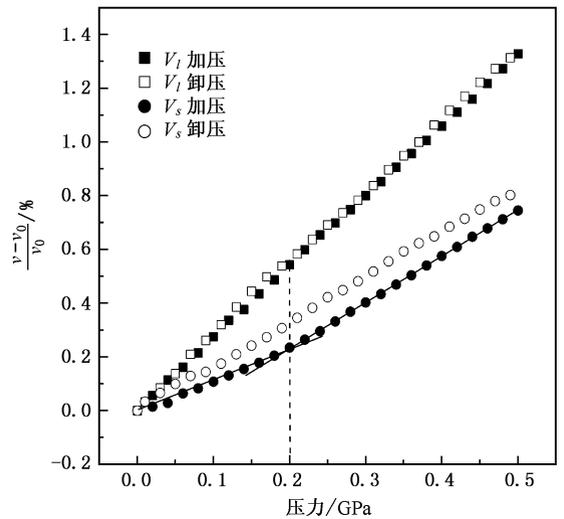


图 1 压力对 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃的纵波和横波波速的影响

衍射分析和透射电子显微镜观察,并没有观察到结构明显的变化.此结果表明,在 0.2GPa 左右横波 v_s 曲线上的突变现象可能是由于压力引起的结构弛豫,类似于温度的影响,能够引起非晶结构弛豫^[15,16].从卸压曲线来看并无拐点出现也说明这一点.

从图 1 可以清楚地看到,在降压过程中横波速度出现了弹性迟滞现象,即降压的波速曲线并没有和加压曲线重合,同时在降压过程中也没有发现波速的突然改变即拐点产生,当完全卸载后滞后现象消除.而这种降压过程中的弹性迟滞现象可能正是由于压力所引起的结构弛豫所造成的.对于纵波并没有滞后现象发生,这种结果也可能预示着横波对微结构的变化敏感性要比纵波高.

利用 Cook 方法^[14],在进行压力试验的过程中可以同时计算材料的弹性常数和试样的尺寸,并对样品密度进行校正.块体金属玻璃的弹性常数(如杨氏模量 E ,剪切模量 G ,体弹模量 K 和 Poisson 比 σ)和 Debye 温度 Θ_D 可以通过超声波速度和样品的密度计算得到^[17],有

$$E = \rho v_s^2 \frac{3v_l^2 - 4v_s^2}{v_l^2 - v_s^2}, \quad (1)$$

$$G = \rho v_s^2, \quad (2)$$

$$K = \rho \left(v_l^2 - \frac{4}{3} v_s^2 \right), \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{v_l^2 - 2v_s^2}{\chi (v_l^2 - v_s^2)}. \quad (4)$$

图 2 给出了材料性能 $(Y - Y_0)/Y_0$ 随压力的变化情况,其中 Y_0 和 Y 分别表示常压和加压下材料的弹性模量.可以看出,此块体金属玻璃的 $\partial K/\partial p$, $\partial E/\partial p$ 和 $\partial G/\partial p$ 皆为正值,分别为 3.42、2.31 和 0.79.表明随着压力的增加,块体金属玻璃的原子之间的作用力也增大,也说明金属玻璃中原子的堆垛更加密集^[18].同时也可以看到在大约 0.2 GPa 左右,弹性模量和泊松比与压力变化关系曲线上也有一个较小的突变现象产生,此拐点的位置与图 1 中波速测定的结果相对应.

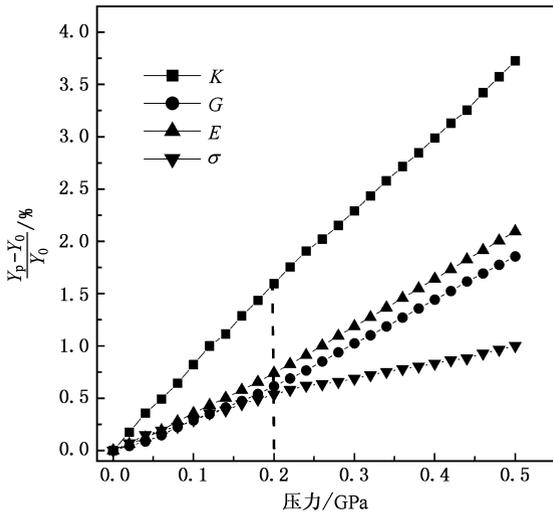


图 2 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 块体金属玻璃的弹性常数 $(Y = E, G, K, \sigma)$ 的相对变化量与压力之间的相互关系

如果把块体金属玻璃材料结构看作是具有单原子点阵的均匀单胞,那么根据所测得的波速,它的 Debye 温度 θ_D 可以由下式来求得:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{9}{4\pi\Omega_0} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_s^3} \right)^{-1/3}, \quad (5)$$

其中 h 和 k_B 分别为 Planck 和 Boltzmann 常数, Ω_0 为原子的平均体积.测得 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 的 Debye 温度随压力的变化情况如图 3 所示,可以看到,在 0.5 GPa 压力范围内, θ_D 近似地随压力的升高而呈线性增加的趋势,说明压力的升高导致了金属玻璃材料的刚性增强^[19].

基于材料体弹模量与压力之间的相互关系,可根据 Murnaghan 方法建立起此材料等温状态方程^[20],即

$$P = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V(P)} \right)^{K_0} - 1 \right], \quad (6)$$

式中 K_0 和 K'_0 分别为体弹模量和零压时的体弹模

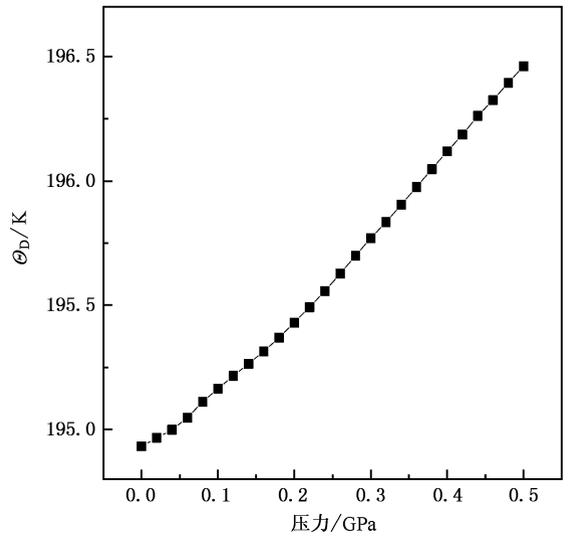


图 3 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 块体金属玻璃的 Debye 温度压力之间的相互关系

量. V_0 为零压时的体积.从图 2 可以得到 K_0 和 K'_0 分别为 46.5 GPa 和 3.42 GPa.代入上式可以求出这种材料在弹性变形区内的等温状态方程

$$P = 13.61 \left[\left(\frac{V_0}{V(P)} \right)^{3.42} - 1 \right]. \quad (7)$$

通常金属元素的体积压缩性可以表示为^[21]

$$\Delta V/V_0 = -\alpha P + bP^2, \quad (8)$$

这里 α 和 b 为已知系数,压力变化引起的体积压缩量 $\Delta V = V(P) - V_0$.根据方程(8)以及相关的金属元素 Al、Fe、Co 和 Nd 可查到的实验数据^[22-23],就可以得到这些元素的状态方程.利用方程(7)可求出 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 块体金属玻璃的状态方程,同时绘于图 4 中.因为具有原子短程有序结构的块体金属玻璃结构可以用原子自由堆垛模型来加以描述,那么对于 NdAlFeCo 金属玻璃来说,由于它的组成元素都为金属,并且是短程有序结构^[11,12].而固体的压缩性通常与固体内部原子结构以及原子间的相互作用能有关^[23],那么 NdAlFeCo 金属玻璃的压缩性可以看作是由其组成元素所产生的压缩性贡献的总和.因此,可以根据组成元素的含量来计算,即利用方程(8)计算块体金属玻璃的体积压缩,计算结果也示于图 4 中.从图 4 可以看出, Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 实测的压缩曲线介于它的组成元素 Nd、Al、Fe 和 Co 的压缩曲线之间,并且与利用方程(8)计算的结果相符合,表明此块体金属玻璃的压缩依赖于它的组成元素,并且表现为各种组成元素贡献的平均值.根据方程(8)计算的结果与试验结果和 Murnaghan 状态方程是相

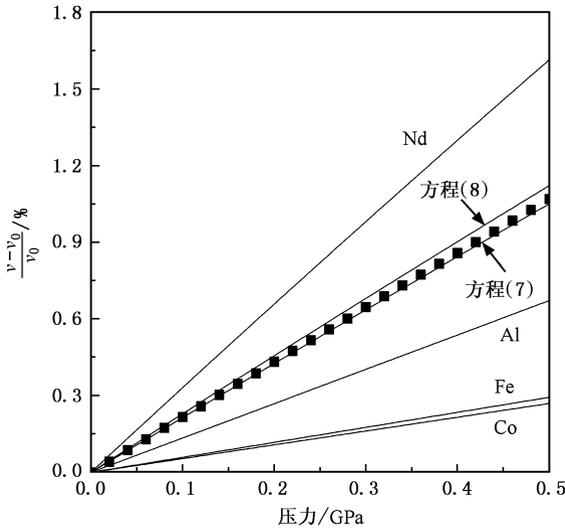


图4 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃的压缩性能的比较 (符号■为实验测量结果)

表1 常压下 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃和其组成元素的声学、弹性性能和 Debye 温度

材料	ρ (g/cm ³)	v_l (km/s)	v_s (km/s)	E /GPa	G /GPa	K /GPa	σ	Θ_D /K	
$\text{Nd}^{[24]}$	7.007	2.718	1.438	37.9	14.5	32.4	0.31	147.5	
$\text{Al}^{[25]}$	2.699	6.794	3.235	77.4	28.6	88	0.35	426.6	
$\text{Fe}^{[25]}$	7.874	6.064	3.325	223.2	86.9	173.1	0.28	479	
$\text{Co}^{[25]}$	8.9	5.827	3.049	215.6	82.2	190.4	0.31	453	
$\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$	实验值	7.0	3.242	1.714	54.1	20.7	46.5	0.31	194.9
	计算值	6.929			54.1	20.7	46.9	0.31	184.2

大量研究表明,合金获得高玻璃形成能力的必要条件之一是组成合金的各原子之间的尺寸差较大(超过10%),从而有利于形成紧密随机堆垛结构。与传统的金属玻璃(通常指玻璃形成能力较低)相比,块体金属玻璃通常具有更为紧密的原子自由堆垛结构^[26]。而原子的这种密堆结构特性,使得结构中的原子重新分布更加困难。通常原子或分子之间结合的化学键性质决定了固体的显微结构,因此也就决定着固体的机械性能,也反映出不同材料结构的弹性性能的变化。

4. 结 论

利用超声方法测定了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属

一致的,表明这种理论计算是合理的。

根据固体的压缩性与它的模量之间的关系,我们采用以下的方法对块体玻璃的弹性常数,即 E 、 G 和 K 以及 σ 进行理论计算,有

$$M^{-1} = \sum f_i M_i^{-1}, \quad (9)$$

其中 M 代表任意一个弹性常数, f_i 为组成的金属元素的原子百分含量。金属玻璃的 Debye 温度可从下式进行估算^[21]:

$$\Theta_D^{-2} = \sum f_i \Theta_i^{-2} \quad (10)$$

这里 Θ_i 为金属元素的 Debye 温度。利用方程(9)和(10)计算得到的块体金属玻璃的弹性常数和 Debye 温度列于表1中。为了比较方便,在表1中还给出了实验测定的密度、纵波波速、横波波速、杨氏模量、体弹模量、泊松比和 Debye 温度,以及相关的金属元素的数据。可以看出,计算得到的结果与用超声方法测量结果符合得很好。

玻璃的弹性常数、Debye 温度,以及它们与压力之间的相互关系,并且获得了此种玻璃材料的状态方程。研究结果表明,此块体金属玻璃的压缩性能近似等于其所组成元素压缩性的平均值,表明在块体金属玻璃中,短程有序的原子密排结构决定着金属玻璃的弹性性能。基于这种假设对弹性常数、Debye 温度以及体积压缩所进行的理论计算与试验测量结果符合得很好。我们的实验结果进一步证明了在 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃的弹性性能与原子的组成以及微观结构有着极为紧密的联系,可以认为是一种高度密堆的原子短程有序结构。

- [1] Inoue A 2002 *Mater Trans* . **43** 1892
- [2] Wang W H 2005 *J Non-Crystal. Solids* **351** 1481
- [3] Novikov V N , Sokolov A P 2004 *Nature* **432** 961
- [4] Xu J , Manghmani M H 1992 *Phys. Rev. B* **45** 640
- [5] Rehn L E , Okamoto P R , Pearson J , Bhadra R , Grimsditch M 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2987
- [6] Wang W H , Wang R J , Li F Y , Zhao D Q , Pang M X 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1803
- [7] Zhang Y , Pan M X , Wang W H 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 805
- [8] Pan M X , Wang W H , Zhao D Q , Bao Z X , Zhang W X , Zhang S Z 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 5665
- [9] Wang W H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3947
- [10] Pan M X , Wang J G , Yao Y S , Zhao D Q , Wang W H 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 1589
- [11] Wei B C , Wang W H , Pan M X , Han B S , Zhang Z R , Hu W R 2000 *Phys. Rev. B* **64** 012406
- [12] Zhang Z , Xia L , Wang R J , Wei B C , Pan M X , Wang W H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4371
- [13] Schreiber D 1973 *Elastic Constants and their Measurement* (New York : McGraw-Hill)
- [14] Cook R 1957 *J. Acoust. Soc. Am.* **29** 445
- [15] Chen Z Y , Chen G Y , Zhang Y , Yin X J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 2714
- [16] Ruitenberg G , Hey P D , Sommer F , Sietsma J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4830
- [17] Lambson E F , Lambson W A , Macdonald J E , Gibbs M R J , Saunders G A , Turnbull D 1986 *Phys. Rev. B* **33** 2380
- [18] Chen H S , Krause J T , Coleman E 1975 *J. Non-cryst. Solids* **18** 157
- [19] Bhatli S S , Singh S T 1986 *J. Pur Appl. Ultrason.* **8** 1019
- [20] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [21] Voronel A , Rabinovich S 1987 *J. Phys. F : Met. Phys.* **17** L193
- [22] Grosshans W A , Holzapfel W B 1992 *Phys. Rev. B* **45** 5171
- [23] Bridgman P W 1949 *The Physics of High Pressure* (London : Bell)
- [24] Smith J F , Carlson C E , Spedding F H 1957 *J. Met.* **9** 1212
- [25] Mason W P 1965 *Physical Acoustics* (New York : Academic)
- [26] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279

Elastic behaviour of $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ bulk metallic glass under pressure

Zhang Zhi Chen Chun-Ling Wang Zhao-Long Yu Dong-Man

(*College of Materials Science and Engineering , Henan Polytechnic University , Jiaozuo 454003 , China*)

(Received 13 January 2006 ; revised manuscript received 12 April 2006)

Abstract

Measurements were carried out under hydrostatic pressure up to 0.5GPa at room temperature , by using an ultrasonic pulse-echo method to measure the transit time of longitudinal and transverse elastic waves (10MHz) in a $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ bulk metallic glass. Based on the experimental data , the sound velocity , density , elastic moduli and Debye temperature were derived as functions of pressure , and the Murnaghan 's equation of state was obtained. Moreover , the compression curve , the elastic constants and the Debye temperature of the bulk metallic glass are calculated on the basis of the similarity between their physical properties in the glass state and those in corresponding crystalline state. These results confirm that the elastic properties of $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ bulk metallic glass are related to its component elements.

Keywords : bulk metallic glass , elastic properties , hydrostatic pressure

PACC : 6140D , 6220D