

Nb 添加对 Cu-Zr 非晶合金玻璃转变和 晶化动力学的影响*

方 祺 王 庆 赵哲龙 董远达

(上海大学材料研究所, 上海 200072)

(2006 年 5 月 28 日收到, 2006 年 8 月 23 日收到修改稿)

采用铜模吸铸法制备出直径为 2 mm 的 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$ ($x = 0, 2$) 大块非晶合金, 利用示差扫描量热分析(DSC)研究了 2at% Nb 元素添加对 Cu-Zr 非晶合金玻璃转变动力学和晶化动力学的影响, 发现含 Nb 合金具有较低的脆性指数, 和较高的晶化激活能. 这表明微量 Nb 的添加提高了该二元 Cu 基非晶合金过冷金属液相的热稳定性, 从而有利于其非晶合金的形成.

关键词: Cu-Zr 非晶合金, Nb 添加, 玻璃转变动力学, 晶化动力学

PACC: 0520D, 0570F, 6140D

1. 引 言

近 10 年来, Cu 基非晶合金由于其优异的力学性能和玻璃形成能力引起了广泛地关注^[1], 发现了一系列的块体非晶合金形成体系, 例如 Cu-Zr^[2-4], Cu-Zr-Ti^[5], Cu-Ti-Zr-Ni^[6]. 其中 Cu-Zr 大块非晶合金是为数不多的具有高玻璃形成能力, 同时还具有高热稳定性的二元合金. 为了进一步提高这些非晶合金体系的热稳定性和玻璃形成能力, 微合金化作为一种有效的途径, 已被很多学者关注. 研究发现, Y^[7], Sn^[8,9], Si^[10], Al^[11] 等元素添加对 Cu 基合金的非晶形成能力有较大影响. 在选择这些微合金化元素时, Inoue 的三个经验规则^[12]起了一定的指导作用. Liu 等人认为^[13], 一些原子半径较大的元素添加能增加组元原子的尺寸错配度, 根据所谓的“Hume-Rothery”原则^[14], 它们在由主要组元形成的晶化相中的溶解度有限, 能在合金熔融液体中相对较均匀地分布, 但在冷却晶化过程中, 这些少量的大尺寸添加原子则需经过长程扩散重排, 从而增加了晶体形核和长大的难度^[13], 提高了玻璃形成能力, 比如在 Cu-Zr-Ti 体系中, Y 元素的添加^[7]. 原子半径较小的元素添加也会提高合金组元之间的原子尺寸差异程度, 产生与大尺寸添加元素相似的作用, 但对小尺寸

添加原子而言, 它们还能较容易地有效占据合金熔融液体中自由间隙位置, 使过冷液体原子的堆积更加致密, 进一步降低过冷液体的自由能, 使其更加稳定. 此外, 一些小尺寸的一类金属添加原子由于与金属组元之间往往存在较强的键合, 使过冷液体的化学短程有序度更高, 也会更加有利于其热稳定性和玻璃形成能力的提高, 比如在 Cu-Ti-Zr-Ni 中, 用微量的 Si 取代 Ti 明显地提高了合金的热稳定性和玻璃形成能力^[10]. 另外, 在选择微合金化元素时, 添加原子与基体合金主要组元间的混合热也是一个考虑的因素. 初步的研究发现, 适量添加与基体组元间有相对较大负混合热的元素(意味着与这些原子间的键合较强)能有效提高合金的玻璃形成能力, 比如在 Cu-Ti-Zr-Ni-Si 体系中, Sn-Cu, Sn-Zr, Sn-Ti, Sn-Ni 之间的混合热分别为 -13, -139, -201 和 -21 kJ/mol. 2at% Sn 的添加明显提高了玻璃形成能力^[9]. 而在 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 体系中, Al 添加的影响也非常明显, 其部分原因就与 Al-Zr 之间的负混合热(-43 kJ/mol)大于 Cu-Zr 之间的负混合热(-23 kJ/mol)有关, Al-Zr 之间的更强的结合降低了与 Cu 结合的 Zr 原子数量, 从而抑制了 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{49}$ 晶相形成, 提高了合金的玻璃形成能力^[11]. 但是, 添加与基体合金组元混合焓为正的元素对合金过冷液相热稳定性和玻璃形成能力的影响尚不清楚, 而弄清这一问题将有利于进一

* 国家自然科学基金(批准号: 50571055)和上海教委基金(批准号: 04-58-04AB11)资助的课题.

步系统了解合金的过冷液相热稳定性和玻璃形成能力随微合金化变化,并揭示块体金属玻璃形成的机理.已有的实验数据显示^[15],Nb 原子不像 Al、Sn 和 Cu、Zr 结合能产生强烈的负混合热,Cu-Nb、Zr-Nb 之间的混合热为正,分别是 $+3 \text{ kJ/mol}^{[15]}$ 、 $+4 \text{ kJ/mol}^{[15]}$.因此本文将利用示差扫描量热仪(DSC)比较研究 Nb 元素添加前后,Cu-Zr 大块非晶合金的玻璃转变动力学和晶化动力学变化,从而了解与基体组元混合热为正的 Nb 元素添加对该二组元 Cu 基大块非晶合金热稳定性和玻璃形成能力的影响.

2. 实验方法

在高纯氩气气氛下用电弧炉熔炼法制成 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) 的母合金,原料为高纯金属(纯度 $\geq 99.9\%$),在氩气气氛下重熔母合金,利用铜模吸铸法制备出直径为 2 mm 的大块非晶合金.用 Philips 衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线)测定样品的 X 射线衍射(XRD)谱,进行材料结构分析.用 Perkin-Elmer DSC7 进行热分析,加热速度分别为 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 40 K/min, 80 K/min 和 120 K/min.

3. 实验结果和讨论

图 1 是直径为 2 mm 的 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) 合金样品的 XRD 图.从衍射曲线看来, $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 和 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{47.7}\text{Nb}_2$ 都呈现出表示非晶特征的漫散射峰,表明所获得合金都是非晶态的.图 2 是 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) 合金样品在加热速率为 20 K/min 的连续加热 DSC 曲线,图中两条曲线都显示出明显的由玻璃转变导致的吸热现象和晶化反应所

引起的放热峰.在两者之间有较宽的过冷液相区.值得注意的是 Nb 的加入使第一个放热晶化峰的位置略微右移,同时推迟了第二个阶段的晶化.具体的玻璃转变温度(T_g)、晶化开始温度(T_x)和过冷液相区宽度(ΔT_x)见表 1.从表 1 可以看出 2at.% Nb 元素的加入使 T_g 从 675.7 K 提高到了 684.5 K,而 T_x 只增加了 2.6 K,反而使 ΔT_x 降低.

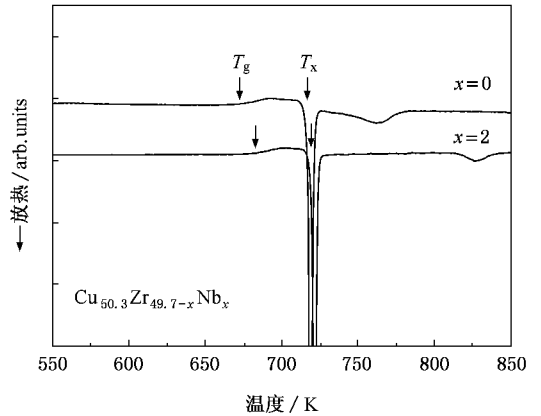


图 2 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) 合金样品加热速率为 20 K/min 的 DSC 曲线

表 1 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) 合金样品加热速率为 20 K/min 的 T_g 、 T_x 、 ΔT_x 值

$\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/\text{K}$
$x=0$	675.7	717.4	41.7
$x=2$	684.5	720.0	35.5

图 3、图 4 分别是 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 和 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{47.7}\text{Nb}_2$ 合金样品的从 5 K/min 到 120 K/min 的连续加热 DSC 曲线.从曲线来看,合金的 T_g 和 T_x 表现出明显的动力学特征.随着加热速率的升高,合金的 T_g 和 T_x 都有不同幅度的增加. T_g 随加热速率的变化可以由 Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)方程来描述^[16]:

$$\beta = B \exp\left[DT_0/(T_0 - T_g)\right], \quad (1)$$

其中 β 是加热速率; B 是表示合金内在的达到理想玻璃状态特征时间尺度; D 是强度系数; T_0 是 VFT 温度,近似等于在无限小的加热和冷却速率下的玻璃转变开始温度.利用实验数据,通过

$$\ln\beta = \ln B - DT_0/(T_g - T_0) \quad (2)$$

拟合,可以获得 B 、 D 和 T_0 值,最好的拟合结果如图 5 所示,拟合得到的参数值见表 2.从表 2 可知,Nb 的加入使 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 非晶合金的强度系数从 0.28 增

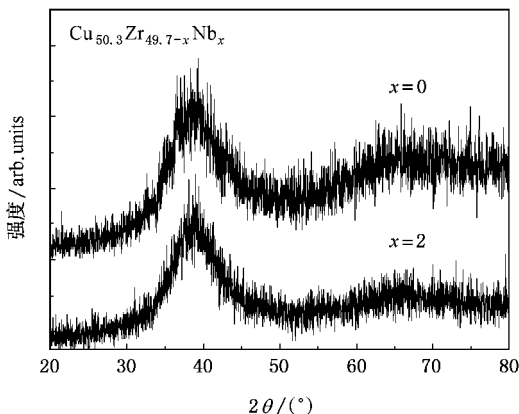


图 1 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$ ($x=0, 2$) 合金样品的 XRD 衍射图

加到 0.83 增加了 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 非晶合金的强度,同时还使 T_0 值从 636.3 降低到 613.6 K.从表 2 还可以得知, $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{47.7}\text{Nb}_2$ 非晶合金的 B 值比 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 非晶合金大了一个数量级,这意味着 2at% Nb 的加入增加了合金接近理想状态所需要的弛豫时间.

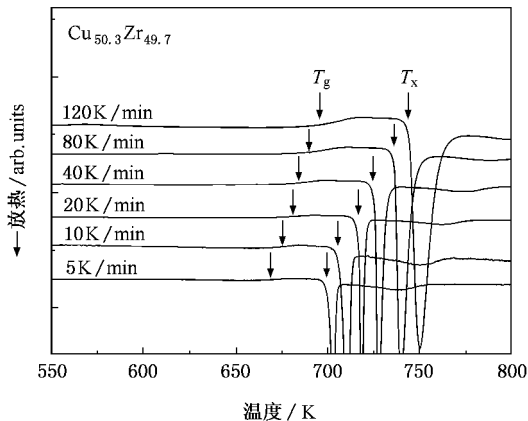


图 3 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 合金样品在不同加热速率下的连续加热 DSC 曲线

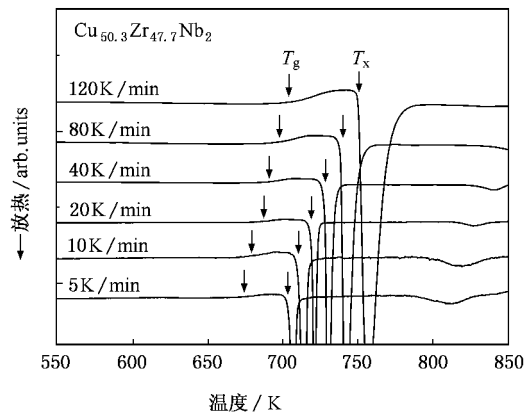


图 4 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{47.7}\text{Nb}_2$ 合金样品在不同加热速率下的连续加热 DSC 曲线

再者,液态结构对温度变化的敏感性可由脆性指数(m)描述^[17].根据对脆性指数的大小,玻璃形成材料可以分成“强”、“中”、“脆”三类^[17].“强”液体脆性指数在 16 和 30 之间,比如 SiO_2 就是典型的“强”液体,“脆”液体比如聚合物的 m 值大于 100.合金的玻璃脆性与玻璃形成能力(GFA)有着密切的关系,Johnson 小组研究成果表明,合金过冷液相的脆化指数越低,其 GFA 也越高^[18,19].脆性指数 m 可以定义为

$$m = [d \log \tau / d(T_g/T)]_{T=T_g} \quad (3)$$

其中 τ 是平均弛豫时间, T 是温度.通过(2)式拟

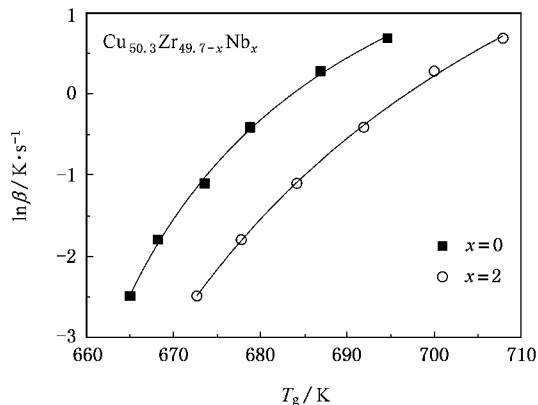


图 5 实验数值 T_g 通过 VFT 方程拟合得到的曲线

合,在玻璃转变温度时的脆性指数可以用下式来计算:

$$m = DT_0 T_g [(T_g - T_0) \ln 10] \quad (4)$$

作为比较,我们采用加热速率为 20 K/min 时的 T_g 值来计算 m 值,结果 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 合金的 m 值是 38, $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{47.7}\text{Nb}_2$ 的 m 值是 30(见表 2).这些大块 Cu 基非晶合金的过冷液体脆性居中,但更接近于“强”液体.这和以前报道的其他大块非晶合金的结果比较符合,如 Zr 基大块非晶合金的 m 值为 34—39^[20].值得注意的是,2at% Nb 元素的加入显然降低了 m 值,使 m 值更加接近强液体. Senkov 等人^[21]曾经研究了原子尺寸分布和玻璃形成能力之间的关系,通过大量数据,他们发现合金体系中含量最少的元素的原子半径大小处于中间位置时,最有利于玻璃形成.在我们的研究工作中,添加的 Nb 原子半径(0.146 nm)就介于 Cu 原子(0.127 nm)和 Zr 原子(0.158 nm)之间,少量的 Nb 原子加入增加了原子的错配度,使原子堆积更加紧密,液体黏度增大,从而使过冷液体表现出强液体行为,具有更高的热稳定,尽管添加元素和主要组元之间的原子尺寸差没有达到传统经验规则所要求的 12%^[12].

Kissinger 方程常被用来描述非晶合金的晶化动力学行为^[22],其晶化激活能(E_c)是表征非晶合金热稳定性一个非常重要的参数.但是,在应用 Kissinger 方程确定非晶材料的 E_c 时,需确保在不同加热速率下,晶化放热峰峰值处所对应的晶化分数相同或者变化不大^[23].所以,为了避免由 Kissinger 方法所引起的误差,同时更准确地获得非晶合金在连续加热过程中 E_c 随晶化程度的变化关系,本文采用也能描述连续加热晶化动力学行为的 Doyle 方法,此

表 2 根据方程(2)拟合得到的 VFT 参数值及其他值

合金样品	VFT 温度		强度系数	VFT 参数	脆性指数	相关系数
$\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$	T_0/K	T_g/K	D	$\ln B/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	m	R^2
$x = 0$	636.3	673.6	0.28	3.8	38	0.998
$x = 2$	613.6	684.2	0.83	6.1	30	0.999

T_g 加热速率为 20 K/min 下的玻璃转变温度.

方法能给出获得相同晶化分数所对应的温度与加热速率间的关系,其具体表达式为^[24]

$$\lg B = -2.315 - 0.4567E_c(RT) + \lg\{AE_c[RF(x)]\}, \quad (5)$$

其中 B 是加热速率, R 是气体常数, T 表示温度, x 表示晶化体积分数, A 是频率因子, $F(x)$ 是以晶化分数为唯一变量的函数. 可见, 非晶合金在不同晶化转变体积分数时的 E_c 可以通过 $\lg B$ 和 $1/T$ 的线性拟合得到. 图 6 是本文所研究的 Cu 基合金的 E_c 随晶化分数(10%—95% 范围内) x 的变化曲线. 其中 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 合金的 E_c 在 313 kJ/mol 到 339 kJ/mol 之间, 而 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{47.7}\text{Nb}_2$ 合金的 E_c 在 338 kJ/mol 到 368 kJ/mol 之间, 很明显几乎在整个晶化阶段, $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{47.7}\text{Nb}_2$ 合金的 E_c 都大于 $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7}$ 合金. 这进一步表明了, 含 2% Nb 的 Cu 基非晶合金的过冷液相的晶化更为困难, 其热稳性更高. 我们认为, Nb 的加入使合金体系在原子尺寸上更加连续, 使原子堆垛更加紧密, 过冷液体黏度增大, 原子扩散系数降低, 从而晶体形核、长大更加困难; 另一方面, 尽管 Cu-Zr 之间的混合热是 -23 kJ/mol ^[15], 而 Cu-Nb, Zr-Nb 之间的混合热为正, 但相对较小, 分别是 $+3 \text{ kJ/mol}$ ^[15], $+4 \text{ kJ/mol}$ ^[15], 且由 Nb-Cu 和 Nb-Zr 的二元相图可知 Nb 原子很难结合 Cu 原子或者 Zr 原子形成金属间化合物, 在熔融液态中不易形成一些有利于晶化的原子团簇或偏聚, 少量的 Nb 原子能较均匀地分布. 在晶化过程中, Nb 原子则需要通过长程扩散重新分布, 也使晶化变得更加困难. 这种类似的情况也出现在 Fe-Si-B 体系中^[25], 研究发现 2at% C 添加提高了非晶合金的晶化激活能和热稳定性, 而添加元素 C 与主要组元 Fe 元素的混合热就是正的^[15].

总的来讲, Nb 元素添加提高了所研究的二元 Cu 基块体非晶合金过冷液相的热稳定性, 表现具有更强液体行为, 具有更高的晶化激活能. 我们也注意到, Nb 元素添加降低了 Cu 基非晶合金过冷液相区的宽度. 这意味着, 对 Cu-Zr 基大块非晶合金体系而言, 其热稳定性并不一定与它的过冷液相区宽度有必然相关性.

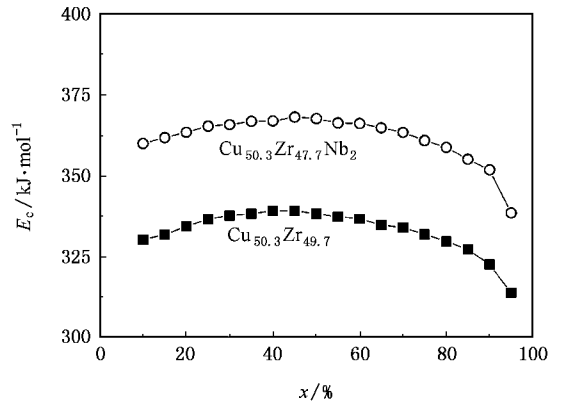


图 6 晶化激活能随晶化分数的变化曲线

4. 结 论

本文从不同加热速率条件下的 DSC 曲线所获得的数据, 利用 VFT 方程、Doyle 方法分别研究了大块非晶合金的玻璃转变动力学和晶化动力学. 通过比较我们发现, 添加与基体合金组元的混合热相对略微偏正的 Nb 原子使二元 Cu 基块体非晶合金过冷液相热稳定性提高, 具有更低的脆性指数降低和更高的晶化激活能.

[1] Fu H M, Zhang H F, Wang H, Zhang Q S, Hu Z Q 2005 *Scripta Mater.* 52 669

[2] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2004 *Chin. Phys. Lett.* 21 901

- [3] Wang D , Li Y , Sun B B , Sui M L , Lu K , Ma E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4029
- [4] Xu D , Lohhwongwatana B , Duan G , Johnson W L , Garland C 2004 *Acta Mater.* **52** 584
- [5] Inoue A , Zhang W , Zhang T , Kurosaka K 2001 *Acta Mater.* **49** 2645
- [6] Lin X H , Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6514
- [7] Lee P Y , Yao C J , Chen J S , Wang L Y 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** 829
- [8] Zhang Q S , Zhang H F , Deng Y F , Ding B Z , Hu Z Q 2003 *Scripta Mater.* **49** 273
- [9] Park E S , Lim H K , Kim W T , Kim D H 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **298** 15
- [10] Yim H C , Bush R , Johnson W L 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 7993
- [11] Yu P , Bai H Y , Tang M B , Wang W L 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1328
- [12] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 277
- [13] Lu Z P , Liu C T 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 3965
- [14] Hume-Rothery W 1926 *J. Inst. Met.* **35** 295
- [15] de Boer F R , Boom R , Matterns W C M , Miedema A R , Niessen A K 1988 *Cohesion in Metals* (Amsterdam : Elsevier)
- [16] Brüning R , Samwer K 1992 *Phys. Rev. B* **46** 11318
- [17] Angell C A 1995 *Science* **167** 1924
- [18] Busch R , Masuhr A , Bakke E , Johnson W J 1997 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **455** 369
- [19] Glade S C , Johnson W L 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7249
- [20] Chen Z H , Liu L J , Zhang B , Xi Y , Wang Q , Zu F Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3844 (in Chinese) 陈志浩、刘兰俊、张博、席王强、祖方道 2004 物理学报 **53** 3844]
- [21] Senkov O N , Miracle D B 2001 *Mater. Res. Bull.* **36** 2183
- [22] Kissinger H E 1957 *Anal. Chem.* **29** 1702
- [23] Jiang X Y , Xu H B , Gong S K , Jiang C B 2000 *PTCA(Parta : Physical Testng)* **36** 255 (in Chinese) 姜训勇、徐惠彬、宫声凯、蒋成保 2000 理化检验-物理分册 **36** 255]
- [24] Doyle C D 1961 *J. Appl. Polym. Sci.* **5** 285
- [25] Santos D S dos , Santos D R dos 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **304** 56

Effect of Nb addition on the glass transition and crystallization kinetics of bulk Cu-Zr metallic glasses^{*}

Fang Qi Wang Qing Zhao Zhe-Long Dong Yuan-Da
(Institute of Material , Shanghai University , Shanghai 200072 , China)
(Received 28 May 2006 ; revised manuscript received 23 August 2006)

Abstract

In the present work , bulk $\text{Cu}_{50.3}\text{Zr}_{49.7-x}\text{Nb}_x$ ($x = 0 \sim 2$) amorphous alloys 2 mm in diameter were produced by copper mold suction casting. The effect of Nb addition on the glass transition as well as crystallization kinetics of the binary Cu based amorphous alloy has been investigated by using differential scanning calorimetry (DSC). It is found that the alloy containing 2% Nb has a lower fragility parameter m and higher crystallization activation energy E_c , which suggests that the thermal stability and hence the glass forming ability of the supercooled metallic liquid for the Cu based alloy are enhanced by the addition of very small amounts of Nb element.

Keywords : Cu-Zr amorphous alloy , effect of Nb addition , glass transition kinetics , crystallization kinetics

PACC : 0520D 0570F 6140D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50571055) and the Shanghai Municipal Education Commission (Grand No. 04-58-04AB11).