

Zr₄₈ Cu₄₅ Al₇ 大块金属玻璃的原子结构研究*

郭古青¹⁾ 杨亮^{1)†} 张国庆²⁾

1) (南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

2) (浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

(2010年5月10日收到; 2010年5月24日收到修改稿)

应用同步辐射 X 射线衍射 (XRD) 和广延 X 射线吸收精细结构边方法 (EXAFS), 结合反蒙特卡罗 (RMC) 拟合、Voronoi 分形技术等对 Zr₅₀ Cu₅₀ 二元和 Zr₄₈ Cu₄₅ Al₇ 三元金属玻璃材料的微观结构进行了系统的研究. 结果表明: ZrCuAl 三元金属玻璃中 Al 原子与 Zr 原子、Cu 原子之间存在强相互作用, 表现为键长的明显缩短, 导致其微观结构中的 Voronoi 团簇体积普遍小于 Zr₅₀ Cu₅₀, 即前者的团簇内部原子更加密堆. 这种原子密堆团簇可望从微观结构上解释 CuZr 体系掺 Al 后非晶形成能力大大提高的原因.

关键词: 大块金属玻璃, 原子结构, 玻璃形成能力, 同步辐射技术

PACS: 61.05. cj, 61.05. cp, 61.43. Dq, 61.43. Bn

1. 引言

自金属玻璃材料问世以来, 由于其具有很多优异的物理、化学和力学性能和广阔的应用前景, 引起了材料和物理学家的极大兴趣^[1]. 但是由于多数金属玻璃体系要么原料成本较高, 要么制备的临界尺寸较小, 因此其实际应用比较受限, 所以寻找具有强玻璃形成能力 (GFA) 的大块金属玻璃 (BMG) 一直是金属玻璃材料领域追求的目标^[2-4]. CuZr 二元体系中已发现几个临界尺寸达 1—2 mm 的 BMG 成分点^[5-7], 且其成分比多元体系相对简单, 便于进行微观结构研究, 因此逐渐成为研究的热点^[8,9]. 近来又发现在 CuZr 二元合金中掺入少量 Al 时, 其金属玻璃制备的临界尺寸可提升到分米量级, 从而可望成为一种具有实用价值的结构材料^[9-14]. 这种现象引起了人们的极大兴趣, 国内外已有科研小组利用分子动力学计算方法探索了 CuZrAl 金属玻璃的微观结构, 试图从结构上解释其 GFA 大幅提升的原因^[15,16]. 但是目前采用实验方法研究其微观结构的工作尚不多见^[17], 且与上述计算工作的分析结果存在一定差异, 因此需进一步研究

该问题.

在本工作中, 利用国内外大型装置上的同步辐射 XRD 和 EXAFS 技术对 Zr₅₀ Cu₅₀ 和 Zr₄₈ Cu₄₅ Al₇ 两种金属玻璃材料进行了测试. 并将获得的几套实验数据同时结合 RMC 算法进行拟合, 并辅以 Voronoi 分形技术, 从而得到其详细的微观结构信息. 再通过对微观结构信息的分析和归纳, 可从结构上解释 CuZr 体系中 Al 掺杂引起的 GFA 提高的原因.

2. 实验方法与数据处理

选用高纯度的 Zr (99.9%), Cu (99.9%) 和 Al (99.9%) 金属原料, 按化学计量比进行配比, 置入氩气氛保护下的电弧炉中反复熔炼, 制得成分均匀的 Zr₄₈ Cu₄₅ Al₇ 和 Zr₅₀ Cu₅₀ 合金锭子; 再放入石英玻璃管中熔融, 利用高压吹落于以 40 m/s 速度运转的铜辊上, 制得条带样品, 样品厚度约为 40 μm. 先对其进行 DSC 实验, 再采用常规的铜转靶 XRD 技术对其进行测量, 实验结果表明所有样品为非晶态. 然后在德国 Haylab 同步辐射实验室的 BW5 光束线上对所有样品进行同步辐射 XRD 实验, X 射线采用高能量 (103.8 keV) 的单色光, 并利用 Fit2D^[18]

* 国家自然科学基金 (批准号: 10805027), 江苏省自然科学基金 (批准号: BK2008397), 浙江省自然科学基金 (批准号: Y4090167) 和南京航空航天大学基本科研业务费专项科研项目 (批准号: NS2010168) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yangliang@nuaa.edu.cn

和 PDFgetX^[19] 等软件对 XRD 数据进行标准化的处理,得到结构因子 $S(Q)$ 谱;在 HasyLab 的 A1 光束线和北京同步辐射装置的 1W1B-XAFS 光束线上采用透射法模式,对所有样品中 Cu 和 Zr 元素进行了 K 吸收边的 EXAFS 实验,并通过 Viper 软件对 EXAFS 数据进行了标准化的处理^[20].再分别对 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 和 $Zr_{50}Cu_{50}$ 的实验数据进行 RMC 拟合^[21,22],在该过程中代入 XRD 的 $S(Q)$ 谱、Zr 和 Cu 的 K 边 EXAFS 谱,共三套数据同时进行拟合.在 RMC 拟合过程中构造了包含 40000 个原子的立方模型(其原子配比符合各样品中的化学计量比).

3. 实验结果与讨论

图 1、图 2 给出了 $Zr_{50}Cu_{50}$ 和 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 两样品的同步辐射实验数据的 RMC 拟合结果.图 1 是对 XRD 实验的结构因子 $S(Q)$ 谱的拟合.可观察到无论在峰值为 2.7\AA 的主峰,还是在高 Q 值的振荡区域,拟合谱都与实验谱在峰形、峰位和峰高上保持一致,充分保证了对 $S(Q)$ 拟合的可靠性.图 2 (a), (b) 分别是对 Zr 和 Cu 元素的 K 边 EXAFS 调制波函数 $\chi(k)$ 的拟合,实验谱和理论谱也符合得较好,各主峰位置和强度基本符合.在三套数据成功拟合的基础上,我们认为此时得到的原子结构模型与样品中的实际微观结构相似,从中可得到可靠的结构信息.

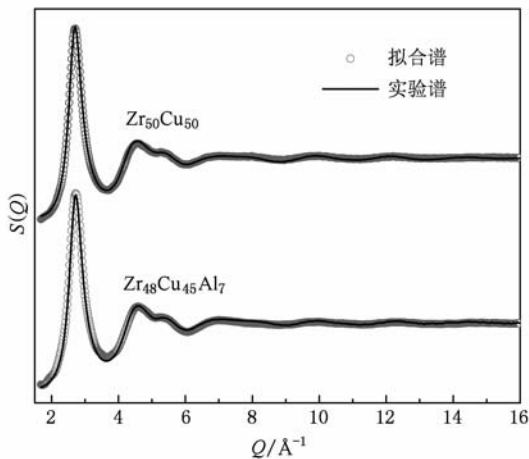


图 1 $Zr_{50}Cu_{50}$ 和 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 样品 $S(Q)$ 谱的 RMC 拟合效果

对比图 1,图 2 中上下两种样品的实验谱,可观察到二者的峰形、峰位和峰高均非常相似,没有显著地差别,初步表明少量 Al 元素的加入并没有导致

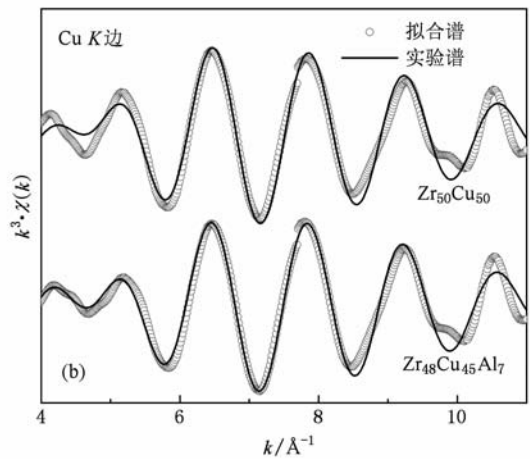
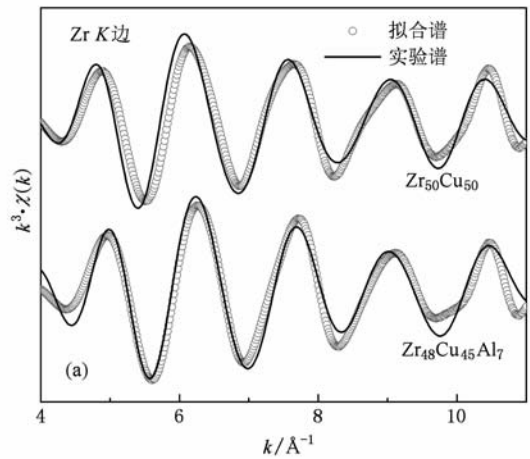


图 2 $Zr_{50}Cu_{50}$ 和 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 样品中 EXAFS 的 RMC 拟合效果 (a) Zr 边; (b) Cu 边

$Zr_{50}Cu_{50}$ 和 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 的主体微观结构出现明显的差异,为此有必要进行更加细致的分析.

首先对各种原子对的偏双体相关分布函数 $g(r)$ 进行分析.图 3 给出了 Zr-Zr, Zr-Cu, Cu-Cu 原子对的 $g(r)$ 谱,其数据从 RMC 拟合后的原子结构模型中获得.观察图 3,分别对比 $Zr_{50}Cu_{50}$ 和 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 样品中 Zr-Zr, Zr-Cu, Cu-Cu 原子对 $g(r)$ 的主峰位置,发现二者并无明显差异,说明添加少量 Al 元素并没有导致 Zr-Zr, Zr-Cu, Cu-Cu 原子之间的距离发生变化,即 Al 原子的加入并未明显影响 Zr-Zr, Zr-Cu, Cu-Cu 原子间的相互作用.

表 1 给出各原子对间距(根据原子结构模型计算得到)与 Goldschmidt 半径相加形成的各原子间距之间的比较(Goldschmidt 半径: $R_{Zr}^* = 1.58\text{\AA}$, $R_{Cu}^* = 1.27\text{\AA}$, $R_{Al}^* = 1.43\text{\AA}$ ^[12]).通过对比可发现,Al-Zr, Al-Cu 键长变化率为负值,存在显著的收缩现象.由表 1 数据可知,如果取 $R_{Zr} = 1.58\text{\AA}$, $R_{Cu} = 1.31\text{\AA}$,则比

较符合结果中 Zr-Zr, Zr-Cu, Cu-Cu 的键长, 然后利用 Zr-Al 和 Cu-Al 的键长可分别求得 R_{Al} 为 1.23Å 和 1.31Å, 两个值都小于 R_{Al}^* , 甚至有 $R_{Al} < R_{Cu}$ 的趋势. 该结果表明, Al 原子与其他原子间存在很强的相互作用. 在 Cheng 和 Ma 等^[16] 最近的计算工作中, 也注意到了 Cu-Al 原子对的键长收缩现象.

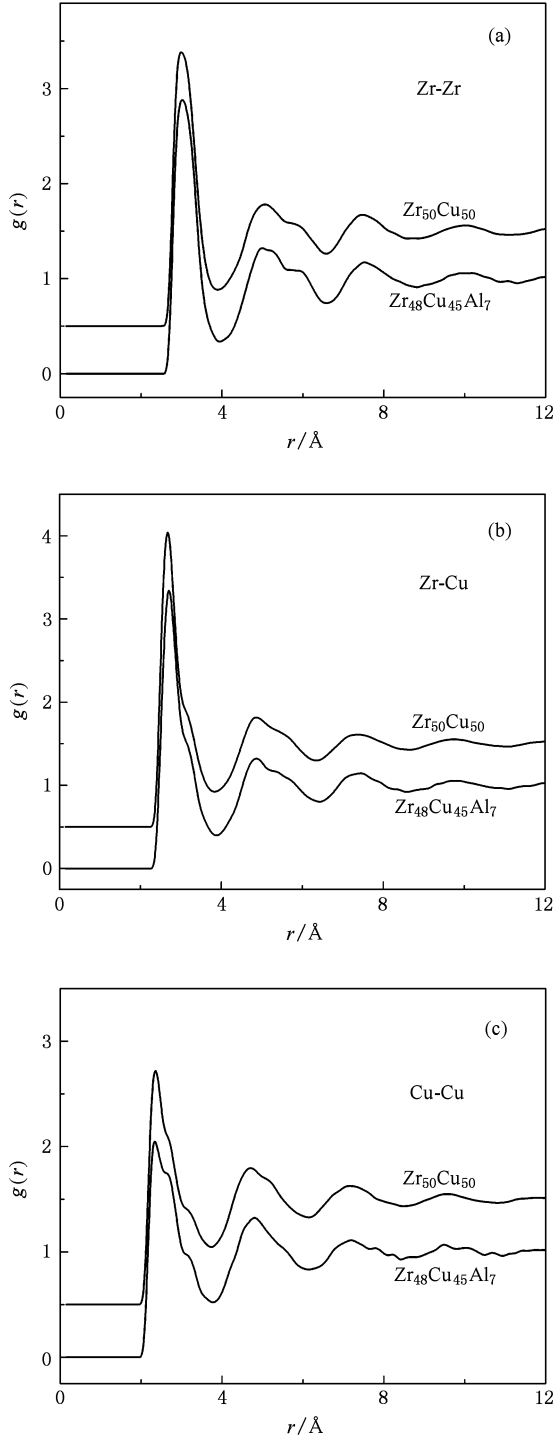


图3 $Zr_{50}Cu_{50}$ 和 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 各原子对 $g(r)$ 谱 (a) Zr-Zr; (b) Zr-Cu; (c) Cu-Cu

表1 原子对键长比较

原子对	原子间 距/Å	Goldschmidt 半径和/Å	变化长 度/Å	变化 率/%
Zr-Zr	3.17	3.16	+0.01	+0.32
Zr-Cu	2.89	2.85	+0.04	+1.40
Cu-Cu	2.63	2.54	+0.09	+3.54
Zr-Al	2.81	3.01	-0.20	-6.45
Cu-Al	2.62	2.70	-0.08	-2.96

为了进一步探寻 Al 掺杂导致 ZrCuAl 合金具有强 GFA 的内在机理, 我们进一步研究了 $Zr_{50}Cu_{50}$ 和 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 两样品的 Voronoi 团簇类型分布. 在对各样品的 RMC 拟合得到的原子结构模型进行 Voronoi 分形以后, 对以 Zr, Cu 原子为中心形成的各种团簇进行了 Voronoi 指数标定. 从图 4 中观察到, 两种样品中 Zr, Cu 为中心的 Voronoi 主体团簇的类型相同, 含量分布存在差异, 但二者差别不显著, 不足以推断 Al 元素的加入会导致 $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ 微观结构发生明显变化.

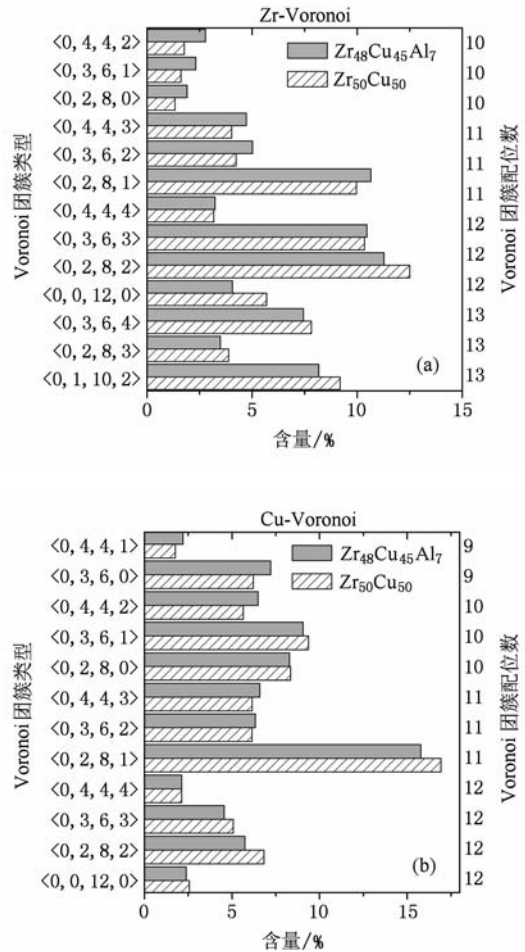


图4 Voronoi 团簇类型及含量分布 (a) 以 Zr 原子为中心; (b) 以 Cu 原子为中心

随后,我们考虑到 Voronoi 团簇的体积计算. 按 Voronoi 算法, Voronoi 团簇需由若干 Delaunay 四面体共一顶点(团簇的中心原子)拼接而成^[23]. 分别计算团簇中每个 Delaunay 四面体的体积, 然后求和, 从而得到整个 Voronoi 团簇的体积. 我们对两种样品中分别以 Zr, Cu, Al 原子为中心的 Voronoi 团簇的体积进行了计算和对比. 图 5 给出了各类型团簇的平均体积.

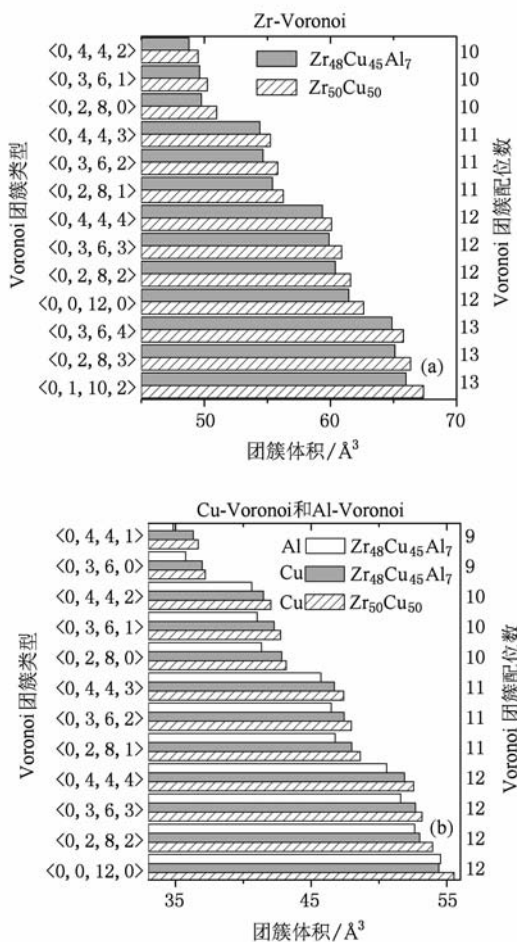


图5 Voronoi 团簇平均体积分布 (a)以 Zr 原子为中心; (b)以 Cu, Al 原子为中心

根据图 5 可发现如下现象并加以分析: 1) 对于同一种原子为中心并具有相同 Voronoi 指数的团簇, Zr₄₈Cu₄₅Al₇ 中的团簇体积普遍小于 Zr₅₀Cu₅₀ 中对应的团簇体积, 体积收缩率为 1%—3%. 该现象表明, 二元 Zr₅₀Cu₅₀ 中掺入少量 Al 原子形成三元的 Zr₄₈Cu₄₅Al₇ 后, 虽然以 Cu 和 Zr 为中心的各 Voronoi 团簇的类型和含量变化不大, 但在各团簇内部结构中, 由于少量的 Al 原子掺入使得其组成原子更为致密和有效地堆积, 从而导致其体积的相对收缩. 2)

观察 Zr₄₈Cu₄₅Al₇ 样品中 10—12 配位数的同指数而不同中心原子 (Zr, Cu, Al) 的各 Voronoi 团簇, 可发现一规律, 即以 Zr 原子为中心的团簇体积最大, Cu 次之, Al 最小 (除了 <0, 0, 12, 0> Voronoi 团簇与该规律略有偏差, 可能来自于统计涨落). 该现象表明, 虽然 Al 的 Goldschmidt 原子半径比 Cu 大, 但若在同一种 Voronoi 团簇中用 Al 原子代替中心位置的 Cu 原子, 却能促使团簇的壳层原子更致密、有效地堆积, 从而导致团簇体积变小. 这是因为, 前文中已知 Al-Zr, Al-Cu 原子对键长有强烈的收缩现象, 它可促使 Al 原子的临近原子围绕其更致密地堆积.

根据上文的结果与分析, 可知 CuZr 体系掺入少量 Al 形成三元的金属玻璃时, 在其微观结构中的各种团簇内部, 原子均能更致密、有效地堆积. 根据前人的工作, 认为金属玻璃微观结构中原子越致密和有效地堆积, 则会提升金属玻璃的 GFA^[24—26]. 我们的工作, 特别是通过获取键长和 Voronoi 团簇体积等结构信息, 表明正是由于 Al 原子的加入导致 ZrCuAl 金属玻璃在短程结构 (团簇) 尺度上原子更为密堆. 根据液态合金和固态金属玻璃的结构遗传性^[27], ZrCuAl 液态中 Al 原子与临近原子也应该存在强相互作用而形成体积较小的团簇. 团簇内部原子更致密堆积, 从而大大限制了原子的移动能力, 液体黏滞性增强, 原子重排变得困难, 使得冷却过程中晶化的可能性降低^[28, 29], 而易于保持其长程无序的微观结构, 从而形成金属玻璃. 因此该微观结构现象的分析可解释 ZrCuAl 比 ZrCu 具有更强的 GFA 的原因 (在冷却速率等条件一定的情况下).

4. 结 论

应用同步辐射 XRD 和 EXAFS 对 Zr₅₀Cu₅₀ 和 Zr₄₈Cu₄₅Al₇ 金属玻璃样品的微观结构进行了研究, 将实验数据通过 RMC 拟合和 Voronoi 分形等处理后, 获得其微观结构信息, 包括键长和 Voronoi 团簇体积等. 结果和分析表明: Zr₄₈Cu₄₅Al₇ 中掺入的少量 Al 原子与其他原子之间存在很强的相互作用, 导致各原子对间距的明显缩短; 间距的缩短效应进而促使微观结构中各原团簇体积的相对收缩, 从而导致团簇内部原子更致密和有效地堆积. 该研究结果可从结构上解释 Al 掺杂促进 GFA 大幅提高的原因.

感谢德国汉堡同步辐射实验室 Hasylab 和北京同步辐射装置 BSRF 对于本工作实验部分的支持和帮助.

- [1] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [2] Li Z, Bai H Y, Zhao D Q, Pan M X, Wang W L, Wang W H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 652 (in Chinese) [李正、白海洋、赵德乾、潘明祥、王万录、汪卫华 2003 物理学报 **52** 652]
- [3] Li Y, Wen P, Liu Z X, Jing X N, Wang W L, Bai H Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 844 (in Chinese) [李勇、闻平、刘振兴、景秀年、王万录、2004 物理学报 **53** 844]
- [4] Zhao Z F, Zhang Z, Li Z, Wen P, Zhao D Q, Pan M X, Wang W L, Wang W H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese) [赵作峰、张志、李正、闻平、赵德乾、潘明祥、王万录、汪卫华 2004 物理学报 **53** 850]
- [5] Xu D H, Lohwongwatana B, Duan G, Johnson W L, Garland C 2004 *Acta Mater.* **52** 2621
- [6] Wang D, LI Y, Sun B B, Sui M L, Lu K, Ma E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4029
- [7] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 901
- [8] Peng H L, Li M Z, Chen G L, Wang W H, Wang C Z, Ho K M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021901
- [9] Wang W H, Lewandowski J J, Greer A L 2005 *J. Mater. Res.* **20** 2307
- [10] Yu P, Bai H Y, Tang M B, Wang W L 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1328
- [11] Yu P, Bai H Y, Tang M B, Wang W L, Wang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese) [余鹏、白海洋、汤美波、王万录、汪卫华 2005 物理学报 **54** 3284]
- [12] Xu D H, Duan G, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245504
- [13] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Huang H G, Wang D H, Dong C 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3421
- [14] Wang Q, Qiang J B, Xia J H, Wu J, Wang Y M, Dong C 2007 *Intermetallics* **15** 711
- [15] Fang H Z, Hui X, Chen G L, Liu Z K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 091904
- [16] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501
- [17] Wang X D, Jiang Q K, Cao Q P, Bednarcik J, Franz H, Jiang J Z 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093915
- [18] Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, Fitch A N, Hausermann D 1996 *High. Pressure Res.* **14** 235
- [19] Jeong I K, Thompson J, Proffen T, Turner A M P, Billinge S J L 2001 *J. Appl. Crystallogr.* **34** 536
- [20] Klementev K V 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2241
- [21] Wicks J D, Börjesson L, Bushnell-Wye G, Howells W S, McGreevy R L 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 726
- [22] Parthapratim Biswas, Raymond Atta-Fynn, Drabold D A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195207
- [23] Medvedev N N 1986 *J. Comput. Phys.* **67** 223
- [24] Li Y, Guo Q, Kalb J A, Thompson C V 2008 *Science* **322** 1816
- [25] Mukherjee S, Schroers J, Zhou Z, Johnson W L, Rhim W K 2004 *Acta Mater.* **52** 3689
- [26] Greer A L, Ma E 2007 *Mrs Bull.* **32** 611
- [27] Dyre J C 2004 *Nature Mater.* **3** 749
- [28] Wang Z Y, Yang Y S, Tong W H, Li H Q, Hu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1543 (in Chinese) [王珍玉、杨院生、董文辉、李会强、胡壮麒 2007 物理学报 **56** 1543]
- [29] Wei H Q, Long Z L, Zhang Z C, Li X A, Peng J, Zhang P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2558 (in Chinese) [危洪清、龙志林、张志纯、李乡安、彭建、张平 2009 物理学报 **58** 2558]

Atomic structure of $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ bulk metallic glass*

Guo Gu-Qing¹⁾ Yang Liang^{1)†} Zhang Guo-Qing²⁾

1) (College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

2) (Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

(Received 10 May 2010; revised manuscript received 24 May 2010)

Abstract

Atomic structures of $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ ternary and $Zr_{50}Cu_{50}$ binary metallic glasses were investigated by performing reverse Monte Carlo (RMC) simulation upon synchrotron radiation based X-ray diffraction (XRD) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data. Bond shortening in Zr-Al and Cu-Al atomic pairs was detected in $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$, which is attributed to strong interactions between Al atoms and its neighbors. Subsequently, their atomic structure was further analyzed by Voronoi tessellation method, it was found that all kinds of Voronoi clusters have smaller volume in $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ than their counterparts in $Zr_{50}Cu_{50}$. Accordingly it is suggested that atoms may be more densely packed in atomic structure of $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ ternary than in corresponding $Zr_{50}Cu_{50}$ binary MG at cluster scale, which may be the structural origin of high glass-forming ability of CuZr-based bulk metallic glass prepared by Al addition.

Keywords: bulk metallic glass (BMG), atomic structure, glass-forming ability (GFA), synchrotron radiation techniques

PACS: 61.05. cj, 61.05. cp, 61.43. Dq, 61.43. Bn

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants No. 10805027), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK2008397), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. Y4090167) and the NUAAs Research Funding (Grant No. NS2010168).

† Corresponding author. E-mail: yangliang@nuaa.edu.cn