

# Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 非晶合金弛豫和晶化过程的 小角 X 射线散射研究\*

程伟东<sup>1)</sup> 孙民华<sup>1)†</sup> 李佳云<sup>1)</sup> 王爱屏<sup>1)</sup> 孙永丽<sup>1)</sup> 刘芳<sup>1)</sup> 刘雄军<sup>2)</sup>

1) 哈尔滨师范大学物理系 哈尔滨 150025)

2) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室 北京 100083)

(2006 年 4 月 6 日收到, 2006 年 8 月 7 日收到修改稿)

应用小角 X 射线散射技术研究了 Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 非晶合金从 300 到 813 K 之间微结构的演化情况. 发现在淬火状态下 Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 非晶合金中存在直径 30 nm 左右的富 Cu 区. 非晶的结构弛豫包括 573 K 之前的低温结构弛豫和 573 K 到玻璃转变温度的高温结构弛豫. 弛豫的结果是产生含有有序原子团簇的富 Cu 区, 这些有序原子团簇的富 Cu 区是随后晶化过程中晶核产生的基础. Porod 曲线分析表明, 晶化生成的纳米体心立方 CuZr 相和基体之间有明锐的界面.

关键词: 小角 X 射线散射, 非晶合金, 结构弛豫, 晶化

PACC: 7870C, 6110D, 6140

## 1. 引 言

Cu 基大块非晶态合金是近年来发展起来的一类新材料<sup>[1-5]</sup>. Cu 基大块非晶合金具有很高的玻璃形成能力和优异的物理性能, 如高屈服强度、硬度、弹性、高的断裂韧性、抗疲劳和抗腐蚀性能等. 非晶合金在热力学上处于亚稳定状态, 在加热的过程中微观的原子组态(化学短程序和拓扑短程序)会产生一系列的转变过程, 由亚稳定状态逐渐转变为稳定状态, 这一转变过程称之为结构弛豫<sup>[6]</sup>. 而在较高的温度下, 原子组态克服位垒重新排列成平衡晶态的过程称之为晶化<sup>[7-9]</sup>. Saida 等<sup>[7]</sup>证明 Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 非晶合金在淬火过程中生成富 Cu 的纳米晶立方相, 并且这个富 Cu 的纳米晶立方相很稳定, 能够在纳米范围内和玻璃相共存. Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 非晶合金在第一次晶化过程中生成纳米体心立方(bcc)CuZr 相. 但文献<sup>[7]</sup>并没有详细阐明在持续升温过程中 Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 非晶合金内部微结构弛豫与晶化的演变细节. 本文应用小角 X 射线散射(SAXS)技术研究了 Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> 非晶合金在过冷液区前后的微结构演变过程.

## 2. 实验材料和实验方法

采用真空熔炼方法熔炼非晶合金. 试样是在纯 Ar 气氛保护下, 采用纯度为 99.99% 的金属 Cu, 纯度同为 99.9% 的金属 Zr 和 Ti 熔炼而成. 非晶合金经过各种技术加工后取样, 样品为 20 μm 厚的薄片. 应用 X 射线衍射证实样品为完全非晶态. 样品用 Perkin Elmer7 型差示扫描量热(DSC)仪在高纯 Ar 气氛保护下进行量热分析, 其加热速率为 20 K/min.

SAXS 是发生于原光束附近很小的角度(小于 5°)内电子对 X 射线的相干散射现象, 是一种用来探测从若干纳米到几百纳米尺度范围内物质结构的实验手段<sup>[10-13]</sup>. SAXS 实验是在北京同步辐射实验装置 4B9A 光束线上的小角散射实验站进行的. 样品处的光源能量范围为 3—12 keV, 能量分辨率为  $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$ , 光子通量为  $1.0 \times 10^{10}/s$ , 光斑尺寸为 3.2 mm × 1.5 mm, 入射 X 射线的波长为 0.154 nm. 当样品达到预定温度并保温 5 min 后进行 SAXS 测试. 实验使用 Mar3450 型成像板探测器探测散射信号, 成像板的分辨率为 150 μm. 样品的散射强度通过减去本底的散射后得到, 实验数据经过归一化

\* 国家自然科学基金(批准号 50301013, 10374087)资助的课题.

† E-mail: smhuua@gmail.com

处理.

### 3. 实验结果及讨论

图 1 所示为  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的 DSC 曲线. DSC 曲线显示出在玻璃转变温度  $T_g$  后的晶化过程中至少出现了 4 个放热峰. 玻璃转变温度  $T_g$  和晶化温度  $T_x$  分别为 710 和 745 K. 过冷液区的宽度是 35 K. 这和文献 [7] 中  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的  $T_g$  和  $T_x$  是相符合的.

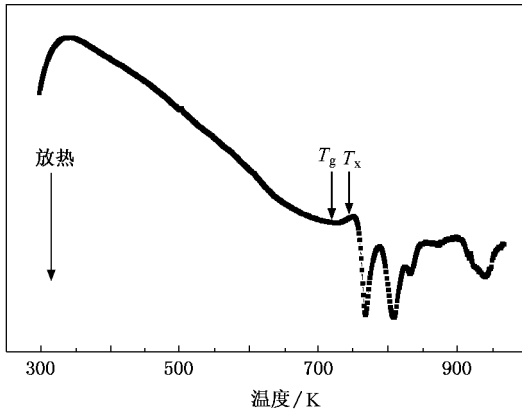


图 1  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的 DSC 曲线 加热速率为 20 K/min

将  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金在不同温度下进行 SAXS 实验, 它们的 SAXS 曲线如图 2 所示. 图 2 中的  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  是散射矢量,  $2\theta$  是散射角,  $\lambda$  是 X 射线波长. SAXS 起源于材料内电子密度的变化. 从图 2 可以看出, 在  $T_x$  以前,  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金散射强度随温度的升高而增大, 说明材料内的散射体在长大或增多. 非晶态是热力学上的亚稳态, 在  $T_g$  以下时效时, 会发生结构上的局部调整, 导致平均电子密度的增加. 文献 [7] 认为,  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金在晶化之前的散射体是其在淬火过程中形成的纳米范围的成分分离区. 在过冷液区散射强度增幅最快, 并在 746 K 附近散射强度达到最大, 之后一直到 813 K 散射强度曲线都重合在一起, 这说明  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金在  $T_x$  附近的 746 K 已经完成晶化过程, 生成了纳米 bcc-CuZr 相, 此后直到 813 K 散射体的大小和数目没有明显变化.

我们根据 Guinier 定律计算了散射体的尺度. 对于单散系粒子系统, 在  $q$  值很小的区域, 散射强度  $I$  满足 Guinier 定律

$$K(q) = K(0)\exp(-R_g^2 q^2/3), \quad (1)$$

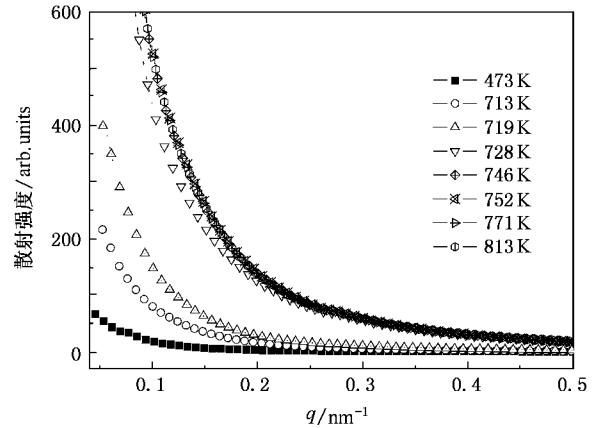


图 2  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的散射强度随温度的变化

式中  $K(0)$  是  $q = 0$  时的散射强度. 作出  $\ln K(q) - q^2$  曲线, 令低角部分直线的斜率为  $\alpha$ , 则回转半径为  $R_g = \sqrt{-3\alpha}$ . 图 3 所示为  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金中散射体的回转半径随温度的变化情况.

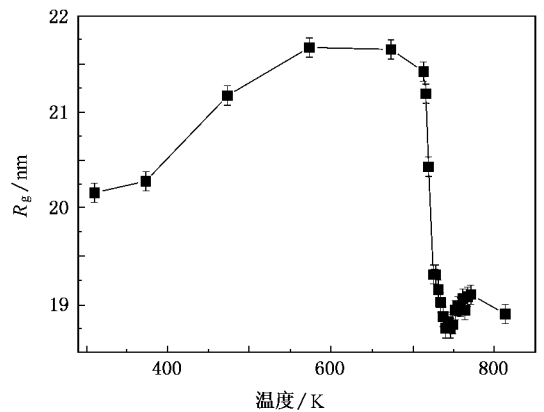


图 3  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的回转半径  $R_g$  随温度的变化

根据回转半径和实际粒子半径的关系, 我们计算出在淬火状态下  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的散射体直径在 30 nm 左右. 文献 [7] 得到的散射体尺度在 5—10 nm 左右, 与我们的结果略有差别, 这可能是由于样品制备条件的差异引起的. 从图 3 可以看出, 在  $T_g$  以前,  $R_g$  的变化过程可以分为两个不同阶段. 第一个阶段是从淬火状态升温到 573 K, 散射体随温度的升高而稍有长大; 第二个阶段是从 573 K 到  $T_g$ ,  $R_g$  随温度的变化曲线出现了平台. 根据文献 [6, 13—15] 对大块非晶合金弛豫过程的分析, 我们认为在  $T_g$  以前  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的结构弛豫应

该由两个部分组成: 淬火状态到 573 K 之间的低温结构弛豫和 573 K 到  $T_g$  之间的高温结构弛豫. 在低温结构弛豫过程中所发生的结构变化是局域和短程的, 原子的迁移和扩散在小范围内进行, 是原子的局域重排. 在高温结构弛豫过程中, 原子发生了集聚重排, 原子可以进行中程和长程扩散, 弛豫的结果是大大提高了非晶的有序度, 同时去除过剩的自由体积, 产生更多、更大的有序原子团簇. 我们作过  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金在 Cu 吸收边附近的异常小角散射实验, 研究了富 Cu 区在第一次晶化过程中的演化情况. 实验表明, 富 Cu 区在  $T_g$  前是逐渐长大的, 在过冷液区也是随温度升高而急剧减小. 相关的结果将另文讨论. 因此, 我们认为  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的散射体是由一些富 Cu 区组成的. 在低温结构弛豫过程中, 富 Cu 区逐渐长大. 在高温结构弛豫过程中, 富 Cu 区的原子发生集聚重排, 化学短程序的变化占了主要地位, 提高了富 Cu 区的有序度, 产生了更大、更多、更复杂的有序原子团簇. 根据文献 [7] 的结果, 玻璃基体中富含 Zr 和 Ti 原子, 而成分分离区中富含 Cu 原子. 所以, 随后晶化过程中的 CuZr 晶核应该是在富 Cu 区内产生并不断长大的. 随着过冷液区内原子的扩散能力增强, 富 Cu 区不断耗尽, 最终晶化成为纳米 bcc-CuZr 晶粒, 这个过程导致散射体的体积急剧减小.

应用 Porod 曲线的偏离情况可对散射体的结构做定性的分析. 对于任意散射粒子系, 当  $q$  为大值时满足 Porod 定律, 即

$$\lim_{q \rightarrow \text{大值}} q^3 I(q) = K, \quad (2)$$

式中  $K$  为 Porod 常数, 这个常数正比于粒子总表面积. 散射体和基体间存在明锐的边界时, Porod 曲线将在  $q$  为大值时成一条直线; 当材料内存在热密度起伏或散射体内部存在电子密度起伏时, Porod 曲线将产生正偏离, 散射体与基体间存在模糊的相边界时, Porod 曲线将产生负偏离. Porod 曲线  $q^3 I(q) \sim q$  如图 4 所示. 从图 4 可以看出,  $T_g$  以前的结构弛豫过程中曲线呈现正偏离, 表明散射体与基体间没有明显的界面出现. 从低温到  $T_x$ , Porod 常数随着温度不断增大, 这对应材料结构弛豫过程中散射体与基

体的电子密度差不断增大, 是 Cu 原子从基体逐渐向富 Cu 区聚集并产生有序原子团簇而最终晶化的过程. 从 728 K 开始, Porod 曲线在  $q$  为大值时趋于常数, 说明粒子与基体之间逐渐出现了明锐的边界, 746—813 K 的 Porod 曲线几乎重合在一起, Porod 常数近乎相等, 标志着晶化过程完成, 纳米 bcc-CuZr 相的生成, 并且新生成的纳米 bcc-CuZr 相和基体有明锐的界面.

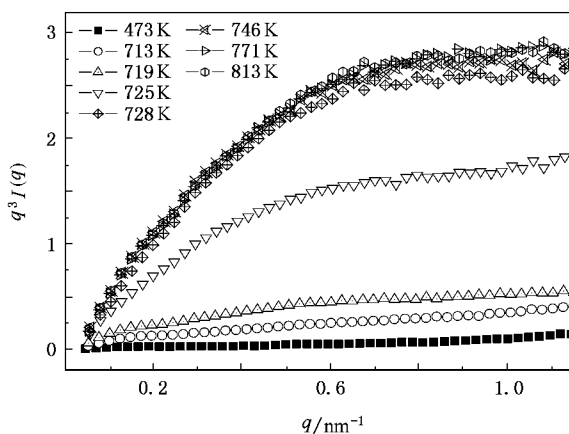


图 4  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金的 Porod 曲线随温度的变化

## 4. 结 论

1) 淬火状态下  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  非晶合金中的成分分离区直径在 30 nm 左右. 在玻璃转变温度以前, 散射体的大小随温度的升高而增大. 而在过冷液区, 随着结晶过程的进行, 散射体的直径急剧减小, 最后达到稳定.

2) 玻璃转变温度以前的结构弛豫包括低温结构弛豫和高温结构弛豫. 富 Cu 区有一个弛豫和原子重排的过程, 产生有序原子团簇. 之后在过冷液区, 在此基础上生成纳米 bcc-CuZr 晶相并与基体间有明锐的界面.

感谢北京同步辐射实验室提供小角 X 射线散射实验时间, 感谢北京同步辐射实验室的吴忠华、陈中军、李志宏、陈兴、蔡泉等对本实验的帮助和讨论.

- [ 4 ] Tam Rex C Y , Shek C H 2004 *J. Non-cryst. Solids* **347** 268
- [ 5 ] Men H , Pang S J , Zhang T 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **408** 326
- [ 6 ] Liu Y , Wu Z F , Liu L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1679 ( in Chinese ) [ 柳 义、吴志方、柳 林等 2005 物理学报 **54** 1679 ]
- [ 7 ] Saida J , Osuna T , Ohnuma M *et al* 2003 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4** 311
- [ 8 ] Concustell A , Alcalá G , Mato S *et al* 2005 *Intermetallics* **13** 1214
- [ 9 ] Jin S F , Wang W M , Zhou J K *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 2565
- [ 10 ] Liu W , Johnson W L , Schneider S *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 755
- [ 11 ] Zhao H , Du Z W , Zhou T T *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1251 ( in Chinese ) [ 赵 辉、杜志伟、周铁涛等 2004 物理学报 **53** 1251 ]
- [ 12 ] Meng Z F 1996 *Theory and Application of Small Angle X-ray Scattering* ( Changchun : Jilin Science and Technology Press ) p320 ( 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 320 页 )
- [ 13 ] 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 ]
- [ 14 ] Chen H S , Inoue A , Masumoto T 1985 *J. Mater. Sci.* **20** 2417
- [ 15 ] Wang J F , Liu L , Zhou H *et al* 2005 *Rare Metal Mater. Eng.* **34** 98 ( in Chinese ) [ 王敬丰、柳 林、邹 辉等 2005 稀有金属材料与工程 **34** 98 ]

## Small angle X-ray scattering research of the relaxation and crystallization process in $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ amorphous alloy<sup>\*</sup>

Cheng Wei-Dong<sup>1)</sup> Sun Min-Hua<sup>1)†</sup> Li Jia-Yun<sup>1)</sup> Wang Ai-Ping<sup>1)</sup> Sun Yong-Li<sup>1)</sup> Liu Fang<sup>1)</sup> Liu Xiong-Jun<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics , Harbin Normal University , Harbin 150025 , China )

<sup>2)</sup> State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China )

( Received 6 April 2006 ; revised manuscript received 7 August 2006 )

### Abstract

Small angle X-ray scattering technique was used to investigate the evolution of microstructure in  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  amorphous alloy heated at temperatures from 300 to 813 K. It is confirmed that the Cu-rich domains in the diameter range about 30 nm exist in the as-quenched state. The structural relaxation can be divided into the low temperature structure relaxation in the temperature range from 300 to 573 K and the high temperature structure relaxation in the temperature range from 573 K to the temperature of glass transition. The Cu-rich domains with ordered clusters are the basis of crystallization. Porod curves indicate that there is a sharp boundary between the nano body-centred-cubic CuZr precipitates and the matrix.

**Keywords :** small angle X-ray scattering , amorphous alloy , structural relaxation , crystallization

**PACC :** 7870C , 6110D , 6140

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50301013 , 10374087 ).

<sup>†</sup> E-mail : smhuaa@gmail.com