

# 压力对 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块非晶合金玻璃转变和晶化动力学的影响<sup>\*</sup>

王秀英<sup>1)</sup> 陈莹<sup>1)</sup> 张宁玉<sup>1)</sup> 赵丽萍<sup>1)</sup> 庞岩涛<sup>1)</sup> 王文魁<sup>2)</sup>

1) 山东建筑大学理学院, 济南 250101)

2) 燕山大学材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004)

(2006 年 9 月 3 日收到, 2006 年 12 月 13 日收到修改稿)

利用 X 射线衍射和差示扫描量热分析研究了高温高压下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的玻璃转变和晶化行为, 结果发现压力降低了该大块非晶合金中的自由体积、热焓和晶化激活能.

关键词: 大块非晶合金, 高压, 差示扫描量热分析, 玻璃转变

PACC: 6140D, 0735, 6470P

## 1. 引 言

近年来, 多组元大块非晶合金的制备技术得到快速发展, 非晶形成所需的临界冷却速度也大大降低<sup>[1]</sup>, 由于多组元大块非晶合金具有过冷液相区宽, 热稳定性高的特性, 使得人们有机会研究其玻璃转变及过冷液相区的性质. 虽然人们对玻璃转变的现象认识很久, 但对玻璃转变的本质认识不足. 压力作为一个热力学参量, 对非晶合金的玻璃转变和晶化起着十分重要的作用. 因此, 研究压力对非晶合金玻璃转变和晶化动力学的影响, 可以更好地了解玻璃形成和晶化过程的本质. 然而以往的研究多集中在高压对非晶合金晶化的影响, 而对压力下玻璃转变的研究较少<sup>[2-4]</sup>. 本文利用 X 射线衍射(XRD)和差示扫描量热分析(DSC)研究高温高压下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的玻璃转变和晶化行为, 讨论压力对其玻璃转变和晶化动力学的影响.

## 2. 实验方法

将纯度分别为 99.95%, 99.99%, 99.99%, 99.999% 和 99.999% 的 Zr, Ti, Cu, Ni, Be 按所需的原子配比配好料后, 在氩弧炉中使用电弧法重复熔炼,

得到高纯度、成分均匀的铸锭. 将铸锭粉碎后装到石英管里, 通入氩气后封装. 当加热炉炉温达到 1173 K 时, 将封好的石英玻璃管移入炉中, 保温 30 min 后, 通过水淬的方法得到直径大于 6 mm 的棒料, 用机械加工的方法除去与石英管壁接触产生的杂质成分, 得到直径为 6 mm 的  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金棒料. 该非晶合金样品经化学分析证明其原子配比在误差范围内符合所需的原子配比. 经 XRD、透射电镜和 DSC 等测量手段检验了样品的非晶性和均匀性. 把  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金样品切割成厚 1 mm 的薄片用于进行高温高压实验.

$Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的高温高压实验过程为, 首先把该大块非晶合金样品放到真空度大于  $3.2 \times 10^{-4}$  Pa 的真空炉中, 然后以 10 K/min 的升温速率使炉温达到 633 K, 恒温预退火处理  $1.08 \times 10^4$  s, 使其达到弛豫态. 将弛豫后的该大块非晶合金样品分别在 1 GPa, 2 GPa, 3 GPa 和 4 GPa 下在六面顶压机上进行高温高压实验, NaCl 粉末作为传压介质, 石墨作为加热炉, 用 NiCr-NiAl 热电偶原位测量样品的温度, 温度的精度控制在  $\pm 2$  K. 为了使样品受到均匀的压力, 先把样品预压到一定值, 然后迅速升到所需要的压力. 压力稳定后, 开始升温, 当温度升到 633 K 后, 保温几分钟, 然后迅速降到 603 K (低于退火处理温度 30 K), 保温一段时间, 在

<sup>\*</sup> 山东建筑大学博士基金资助的课题.

压力下冷却样品到室温,然后卸压,取出样品,利用 XRD(铜靶  $K\alpha$  辐射,波长为  $1.54\text{\AA}$ )检验了高压处理前后样品的非晶性,DSC 方法分析了高温高压处理前后该大块非晶合金的玻璃转变及晶化动力学过程,该实验在 Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描量热分析仪上进行,加热速率为  $10\text{--}80\text{ K/min}$ ,用氩气作为保护气体,温度的精度可控制在  $\pm 0.02\text{ K}$ ,DSC 测得的能量是经过标准样品 In 和 Zn 校正的,Al 盘作为标样,进行 DSC 实验时,该大块非晶合金样品以一定的加热速率直接加热到  $872\text{ K}$ (远大于此样品的初始晶化温度  $T_x$ )随后冷却到室温,然后,在上面同样的实验条件下,对此样品再进行一次 DSC 实验,得到一条基线,DSC 实验测得的热流包括两方面的贡献,即待测样品的热流和 Al 盘的热流,根据

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_s + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{pan}} = (C_{p_s} + C_{p_{\text{pan}}}) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) \cdot \left(\frac{m}{M}\right), \quad (1)$$

$$\Delta C_p = C_{p_{g,l}} - C_{p_c} = \left[ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{g,l} - \left(\frac{dQ}{dt}\right)_c \right] \cdot \left(\frac{dt}{dT}\right) \cdot \left(\frac{M}{m}\right), \quad (2)$$

可以计算玻璃态或液态与它们相应晶化相的比热差  $\Delta C_p$ 。(1)式中, $dQ/dt$  是热流; $C_p$  是比热; $m$  是质量; $M$  是摩尔质量;下标  $s$  和  $\text{pan}$  分别代表样品和铝盘。(2)式中,下标  $g,l$  和  $c$  分别代表玻璃态、液态和晶态。 $(dQ/dt)_{g,l}$  和  $(dQ/dt)_c$  分别是第一次和第二次差示扫描量热分析测得的热流。

### 3. 结果分析与讨论

#### 3.1. 压力对 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块非晶合金玻璃转变的影响

图 1 为不同实验条件下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的 XRD 谱,从图上没发现明显的晶化峰,说明该大块非晶合金在热处理的过程中保持非晶态。

图 2 给出了高压实验前后  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的 DSC 曲线,经热处理后该大块非晶合金的 DSC 曲线在玻璃转变处有一个明显的吸热峰,经高压处理后该大块非晶合金的吸热峰更高一些,并且随着压力的增大吸热峰的高度增大,说明玻璃转变的 DSC 曲线形状对该大块非晶合金的热历

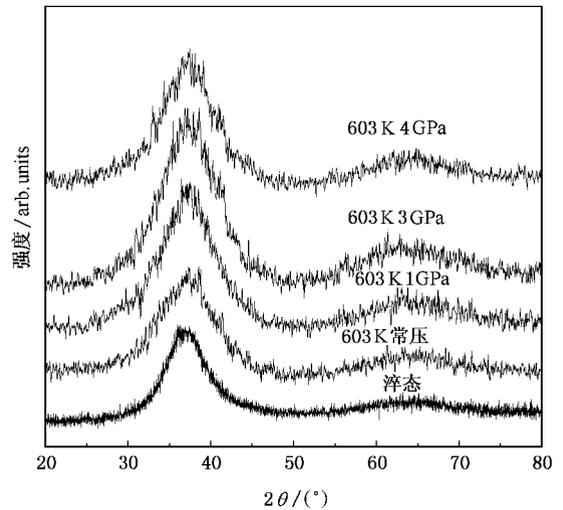


图 1 不同压力下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的 XRD 谱

史很敏感。Chen 等人<sup>[5]</sup>研究了多种非晶合金后发现,对于弛豫态的非晶合金,在其 DSC 实验升温过程中出现的不可逆吸热峰是在弛豫过程中减小的焓的恢复。van den Beukel 等人<sup>[6]</sup>根据自由体积模型对这种现象作了定量解释,吸热峰越高说明该非晶合金的热焓越低,其自由体积的含量也越少。因此,图 2 中的数据说明常压热处理后该大块非晶合金中的自由体积比其淬态的少,弛豫后的该大块非晶合金经过高温高压实验后,其自由体积又有所降低。这是由于在热处理过程中该大块非晶合金中的原子发生了重排,包括拓扑短程有序和化学短程有序两种原子重排过程,其拓扑短程有序的原子重排过程的主要表现就是其自由体积减小的过程。高压下,

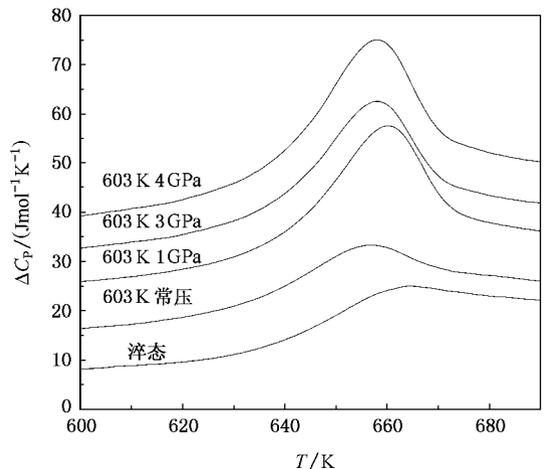


图 2 不同热处理条件下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的 DSC 曲线(升温速率为  $40\text{ K/min}$ )

大块非晶合金压缩行为的研究<sup>[7]</sup>表明压力能够促使非晶合金致密化, 体积减小, 密度增大. 因此, 弛豫态的该大块非晶合金经过高温高压实验后, 其 DSC 曲线表现为较高的吸热峰, 即自由体积进一步减小. 这是因为温度和压力都促使合金中的原子发生重排, 而压力又可以使非晶合金密度增大.

### 3.2. 压力对 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 大块非晶合金晶化动力学的影响

图 3 为 1 GPa 下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金不同升温速率的 DSC 曲线, 曲线中包含一个玻璃转变特征的吸热峰和随后更高温度的具有晶化特征的放热峰. 从图 3 上还可以看出, 随着升温速率的增加, 玻璃转变和晶化温度都向高温端移动, 说明非晶合金的玻璃转变和晶化行为是一种动力学过程.

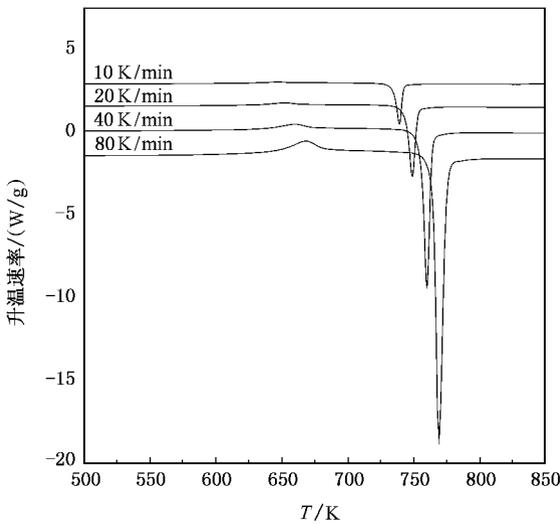


图 3 1 GPa 下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金不同加热速率的 DSC 曲线

图 4、5 分别为玻璃转变温度、初始晶化温度与升温速率的依赖关系, 从图上可以看出其满足 Lasocka 关系式,

$$T = A + B \ln \phi, \quad (3)$$

式中,  $T$  是以加热速率为  $\phi$  的特征温度;  $A$  和  $B$  为常数. 根据图 5 中的数据, 通过 Kissinger 关系式(4)<sup>[8]</sup>, 可以计算该大块非晶合金晶化的激活能(即根据图 6 中的斜率),

$$\ln\left(\frac{T^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT} + C, \quad (4)$$

式中,  $E$  是激活能;  $R$  是气体常数. 计算出的 1 GPa,

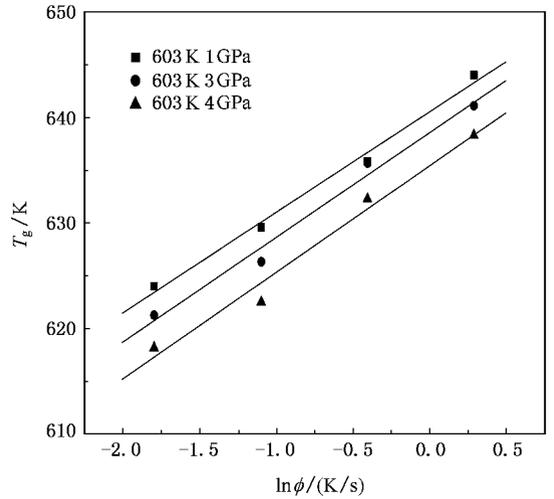


图 4 不同压力下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的玻璃转变温度与加热速率的关系

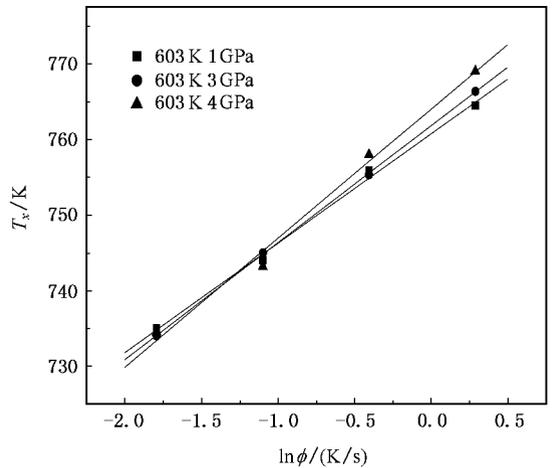


图 5 不同压力下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的初始晶化温度与加热速率的关系

3 GPa, 4 GPa 下的激活能分别为 306.49 kJ/mol, 297.37 kJ/mol 和 262.41 kJ/mol. 图 7 给出了压力与晶化激活能的关系, 从图上可以看出随着压力的增大, 晶化激活能降低, 在  $Zr_{70}Cu_{30}$  非晶合金中也观察到了这种现象<sup>[9]</sup>.

非晶合金的晶化包括形核和晶核的长大两个过程. 根据经典形核理论, 晶体形核的临界自由能为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V}, \quad (5)$$

式中  $\Delta G^*$  为临界形核自由能;  $\sigma$  为  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的非晶相与其相应晶相的界面自由能;  $\Delta G_V$  为非晶相与其晶化相单位体积自由

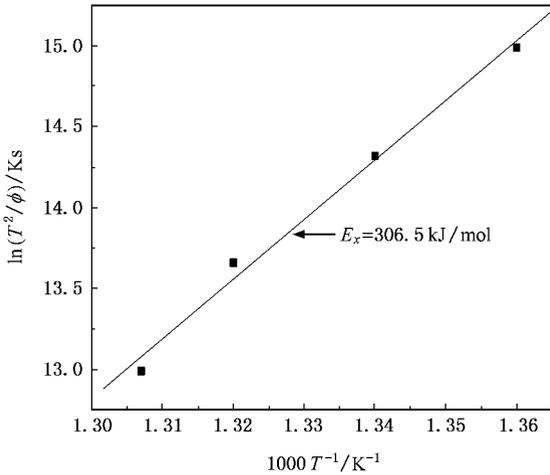


图6 1 GPa 下  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金晶化的 Kissinger 曲线

能之差。(5)式两边对压力求偏微分,有

$$\left[ \frac{\partial \Delta G^*}{\partial P} \right]_T = \frac{16\pi}{3} \left[ \frac{3\sigma^2}{\Delta G_V} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T - 2\sigma^3 \frac{\Delta V}{\Delta G_V^3} \right]. \quad (6)$$

如果忽略压力对界面能的影响,则有

$$\left[ \frac{\partial \Delta G^*}{\partial P} \right]_T = -\frac{32\pi\sigma^3}{3} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta G_V^3}, \quad (7)$$

式中  $\Delta V$  为晶化相与其相应非晶合金相的体积差。对  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的晶化转变过程来说  $\Delta G_V < 0$   $\Delta V < 0$ , 所以根据(7)式有

$$\left[ \frac{\partial \Delta G^*}{\partial P} \right] < 0, \quad (8)$$

这表明压力降低了  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的形核势垒,促进其晶核的形成。另外,由于非晶合金的原子呈无规则密堆积排列,其密度一般低于晶态合金,而压力有助于高密度相的形成,因此压力可以促进非晶合金的晶化过程。实验研究和计算机模拟证明<sup>[9]</sup>,高压还可以促进非晶合金中原子的

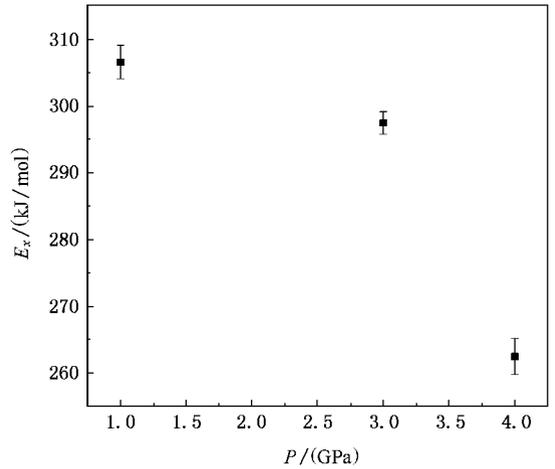


图7  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金的初始晶化激活能与压力的关系

短程重排,原子重排促使非晶合金形成一些小的原子团簇,这些团簇均匀的分布在非晶合金的衬底上,成为形核位。同时,由于本实验在进行高温高压实验前,样品已在较高的温度(633 K,高于玻璃转变温度)进行了长时间的退火,此时该大块非晶合金中可能已经存在一些原子团簇,在随后的高温高压实验中,这些原子团簇充当了形核位,所以随着压力的增大,该大块非晶合金更容易形核,导致了晶化激活能随压力的增大而降低的现象。

## 4. 结 论

利用 XRD 和 DSC 方法研究了压力对  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  大块非晶合金玻璃转变和晶化动力学的影响。在压力的作用下,该大块非晶合金中热焓降低了,并且压力降低了该大块非晶合金的形核势垒,随着压力的增大其晶化激活能降低。

- [1] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342  
 [2] Jin H J, Gu X J, Wen P 2003 *Acta Mater.* **51** 6219  
 [3] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Lin Z, Zhang X F, Dong C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 378 (in Chinese) [王清, 羌建兵, 王英敏, 夏俊海, 林哲, 张新房, 董闯 2006 物理学报 **55** 378]  
 [4] Wang W H, Utsumi W, Wan 2005 *Europhys. Lett.* **71** 611

- [5] Chen H S 1981 *J. Non-Cryst. Solids* **46** 289  
 [6] van den Beukel A, Sietsma J 1990 *Acta Metall. Mater.* **38** 383  
 [7] Wang L M, Zhan Z J, Liu J 2001 *J. Phys. Condens. Matter.* **13** 5743  
 [8] Lasocka M 1976 *Mater. Sci. Eng.* **23** 173  
 [9] Shen Z Y, Gui G Y, Zhang Y 1989 *Phys. Rev. B* **39** 2714

# Effect of pressure on the glass transition and crystallization dynamics of $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ bulk amorphous alloy<sup>\*</sup>

Wang Xiu-Ying<sup>1)</sup> Chen Ying<sup>1)</sup> Zhang Ning-Yu<sup>1)</sup> Zhao Li-Ping<sup>1)</sup> Pang Yan-Tao<sup>1)</sup> Wang Wen-Kui<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> School of Science, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

<sup>2)</sup> College of Material Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

( Received 3 September 2006 ; revised manuscript received 13 December 2006 )

## Abstract

The glass transition and crystallization behavior of  $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$  bulk amorphous alloy are investigated by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry under high temperature and high pressure. The results show that the free volume and enthalpy and crystallization activation energy decrease with increasing pressure.

**Keywords** : bulk amorphous alloy , high pressure , differential scanning calorimetry , glass transition

**PACC** : 6140D , 0735 , 6470P

<sup>\*</sup> Project supported by the Doctoral Foundation of Shandong Jianzhu University.