



高流变成型法对 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 块体非晶合金 β 弛豫及热稳定性作用规律

吕 龙, 张启东, 蒋 伟, 李小蕴, 祖方道

(合肥工业大学 材料科学与工程学院 金属液/固加工研究所, 合肥 230009)

摘 要: 以 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 为研究对象, 结合差示扫描量热法和 X 射线衍射法, 以电阻法探索高流变成型法对块体非晶合金 β 弛豫及热稳定性的作用规律。升温速率为 10 K/min 的验证试验表明, 电阻法所标定样品的 β 弛豫开始温度 T_β 、一次晶化开始温度 $T_{x\text{-onset}}$ 及其区间等特征参数均与差示扫描量热法结果相吻合。这证明电阻法探索 β 弛豫及热稳定性的有效性。为进一步获得更细致信息, 以升温速率 1 K/min 约化电阻率曲线揭示, 高流变成型法成型后样品的 T_β 大幅提前, 且 β 弛豫所致电阻率变化值 $\Delta\rho_{\text{rel}}$ 显著增加, 表明高流变成型法显著增强该块体非晶合金 β 弛豫强度; 成型后 $T_{x\text{-onset}}$ 滞后且晶化温度区间 ΔT_x 变宽, 反映高流变成型法提高了该块体非晶合金的热稳定性。这一结论得到不同温度水淬样品 X 射线衍射结果证实, 尽管成型前后的最终晶化相并未改变。

关键词: 块体非晶合金; 高流变成型法; β 弛豫; 热稳定性

文章编号: 1004-0609(2018)-05-0938-06

中图分类号: TG139+8

文献标志码: A

块体非晶合金拥有优异的力学与物理性能^[1-2], 但其广泛应用一直受制于其低的室温塑性^[3]和差的成型能力^[4]。为改变这一现状, 本课题组前期基于 JOHNSON 等^[5]发明的非晶快速热塑性成型法创新并发展出高流变成型法(High rheological rate forming, HRRF)^[6], 即利用脉冲电流快速($1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ K/s)将块体非晶合金升温至过冷液相区, 在预设压力下, 过冷液体经充型窄通道获得超高流变速率而实现液相超常非均匀变形, 且迅即填充模腔并快冷获得轮廓清晰的零件, 整个过程仅需 10~25 ms。前期研究表明^[6], HRRF 法可显著强化块体非晶合金微观结构不均匀性, 在成型同时可显著提高非晶塑性, $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 块体非晶合金室温压缩塑性经二次成型由铸态的约 0.1%提高到 2.0%(20 倍)。

非晶合金 β 弛豫是一个只有部分原子参与的局域弛豫过程^[7], 对应于非晶内部“类液区”原子的平移与旋转运动^[8-9], 主要存在于玻璃转变温度以下。JOHARI^[10]研究发现在玻璃转变温度以下退火会导致 β 弛豫强度下降。赵作峰^[11]则利用 DSC 直接观察和研究大块非晶合金中的 β 弛豫热效应, 结果发现高冷速下 β 弛豫更加明显。ZHU 等^[12]借助 DSC 与原子力显微镜法研究证实非晶合金 β 弛豫结构上起源于其微观

结构不均匀, 对应不同能量状态下的演化过程, 升温时其 β 弛豫和微观结构不均匀的演化共享同一物理过程, 这一结论也被 LIU 等^[13]所证实。非晶合金的热稳定性则直接关系到其作为结构材料的实用性及发展前景。研究发现, 非晶合金内部微观结构不均匀性越大, 则其结晶相形核与长大越困难, 非晶热稳定性越高^[14-15]。由此可知, 非晶合金 β 弛豫及热稳定性均与其微观结构密切相关。

基于前期已探明 HRRF 法显著强化 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 块体非晶合金塑性及微观结构不均匀性, 本文作者以 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 块体非晶合金为研究对象, 结合 DSC(Differential scanning calorimetry, DSC)和 X 射线衍射法(X-ray diffraction, XRD), 以电阻法探索 HRRF 法对该块体非晶合金 β 弛豫及热稳定性的作用规律, 以期完善 HRRF 方法与原理, 并为其发展和工程应用奠定技术与科学依据。本文作者采用电阻法, 主要考虑到电阻是物质结构敏感物理量, 可从电子层次灵敏地反映块体非晶合金加热过程中的微观结构变化^[16-18], 进而得到与之密切相关的 β 弛豫及热稳定性信息。同时, 根据 Mott-CFO 理论, 尝试从电子层次分析了电阻法表征非晶 β 弛豫的开始点及弛豫强度的依据。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50971053, 11304073)

收稿日期: 2017-02-15; **修订日期:** 2017-09-26

通信作者: 祖方道, 教授, 博士; 电话: 0551-62905057; E-mail: fangqizu@hotmail.com

图 2(b)所示为 10 K/min 升温速率下 HRRF 前后样品的约化电阻率(ρ/ρ_0)曲线, 所标定的特征参数也列于表 1。其中, ρ_0 为样品室温电阻率; ρ 为当前温度对应电阻率; T_β 为偏离 ρ/ρ_0 曲线低温线性下降阶段的开始温度点。一次晶化阶段, 在曲线突降前后做切线, 交点对应的温度为一次晶化开始温度 $T_{x-onset}$ [22]。验证表明, 电阻法所标定样品的 T_β 、 $T_{x-onset}$ 及其区间等特征参数均与 DSC 结果相吻合。这证明, 电阻法探索 β 弛豫及热稳定性的有效性。

表 1 10 K/min 升温速率下 DSC 和电阻法标定的 $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ 非晶 HRRF 前后样品特征参数

Table 1 Characteristic parameters of as-cast and formed $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ BMG marked by DSC and resistivity methods at heating rate of 10 K/min

Sample property	T_β /K	$T_{x-onset}$ /K	T_{x-end} /K	ΔT_x /K	$\Delta H_{rel}/(J \cdot g^{-1})$
As-cast(DSC)	447	774	783	9	14.4
Formed(DSC)	414	778	790	12	22.0
As-cast(ρ/ρ_0)	446	775	784	9	—
Formed(ρ/ρ_0)	415	778	789	11	—

2.2 HRRF 法对 $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ 块体非晶合金 β 弛豫作用规律

受本研究所用常规 DSC 测试温度范围及升温速率的限制, 上述 DSC 与电阻率验证实验中采用升温速率 10 K/min, 且温度范围未达到二次晶化结束点。然而, 在高的升温速率下, 非晶合金弛豫动力学效应较强, 其内部不均匀排布的原子来不及重排就升至更高的温度, 因而造成电阻法所标定的 T_β 、 $T_{x-onset}$ 等特征参数均明显向偏离其真实值的高温移动, 其 β 弛豫强度亦较弱 [23]。为减轻该动力学效应对弛豫及晶化的影响, 以电阻法缓慢升温(1 K/min)探索 HRRF 法对 $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ 块体非晶合金的作用规律, 以利于更准确、明晰地对 HRRF 前后样品 β 弛豫及热稳定性的现象和特征参数进行分析, 且可达到更高温度探索整个晶化过程。其 ρ/ρ_0 曲线如图 3 所示, 所标定的特征参数列于表 2。

图 3 内插图为该 ρ/ρ_0 曲线一次晶化转变前温度区间放大图。可见, 在 T_β 前, HRRF 前后样品的 ρ/ρ_0 曲线均随温度的升高而线性下降, 且 HRRF 后曲线的下降速率明显减缓。针对无序物质的电子传导问题, ANDERSON [24] 提出电子定域化概念, 将无序物质中的电子分为定域态与扩展态电子, 其电导率主要来自于扩展态电子的贡献。 ρ/ρ_0 曲线 T_β 前的线性下降, 是因

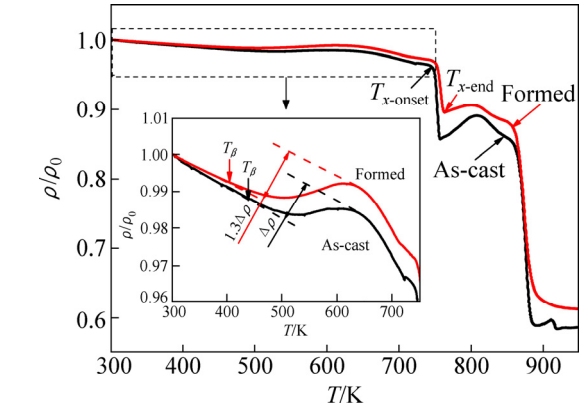


图 3 1 K/min 升温速率下 $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ 块体非晶合金 HRRF 前后样品约化电阻率曲线

Fig. 3 Normalized resistivity curves of as-cast and formed $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ BMG at heating rate of 10 K/min

表 2 1 K/min 升温速率下电阻法标定的 $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ 块体非晶合金 HRRF 前后样品特征参数

Table 2 Characteristic parameters of as-cast and formed $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ BMG marked by resistivity method at heating rate of 1 K/min

Sample property	T_β /K	$\Delta\rho_{rel}$	$T_{x-onset}$ /K	T_{x-end} /K	ΔT_x /K
As-cast	439	$\Delta\rho$	749	757	8
Formed	406	$1.3\Delta\rho$	753	763	10

为该阶段, 非晶合金内部定域态电子受热激发跃迁到扩展态参与导电而对电阻率的减小作用远大于扩展态电子被散射对电阻率的贡献, 因而随着温度的升高电阻率不断减小。HRRF 后曲线的下降速率明显减缓, 则表明非晶合金内部定域态电子跃迁变得困难。根据 Mott-CFO 理论 [25-26], 非晶合金的系统无序程度决定着迁移率边的位置, 无序度的增大导致迁移率边移动, 进而使得定域态电子跃迁到扩展态的难度随之增大 [27]。由此可知, HRRF 后样品的系统无序度增加, 这进而从电子层次再次证实 HRRF 法对该块体非晶合金微观结构不均匀性的作用规律。

随着温度的进一步升高, HRRF 前后样品的 ρ/ρ_0 曲线均偏离原来的负线性关系而呈上升趋势。这是因为, 弛豫过程自由体积甄灭及所伴随的原子运动会增强对电子的散射作用, 该阶段非晶合金内部扩展态电子被散射而对电阻率的增大作用渐强, 且逐步大于定域态电子受热激发跃迁到扩展态参与导电对电阻率的贡献(ρ/ρ_0 曲线上扬), 因而使得电阻率下降变缓甚至反而增加, 其开始偏离线性温度点即对应着 β 弛豫开始

温度 T_β 。HRRF 后样品的 T_β 较 HRRF 前的提前 33K, 表明其 β 弛豫在更低温度下即可发生。低温阶段, 作 ρ/ρ_0 曲线线性下降阶段的切线, 并平移与 T_β 后电阻率上升的驼峰相切, 两平行线间的电阻率差值即为 β 弛豫所致电阻率变化值 $\Delta\rho_{\text{rel}}$ 。根据前面分析, $\Delta\rho_{\text{rel}}$ 的大小从电子层次反映了 β 弛豫的强度。HRRF 后样品的 $\Delta\rho_{\text{rel}}$ 为 HRRF 前的 1.3 倍, 表明 HRRF 法显著增强该块体非晶合金 β 弛豫强度。

2.3 HRRF 法对 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 块体非晶合金热稳定性作用规律

图 4 所示为图 3 中 ρ/ρ_0 曲线的一次晶化区间放大图, 其特征温度见表 2。该区间内, HRRF 前后样品的 ρ/ρ_0 曲线均快速下降而后缓慢上升。快速下降对应着非晶晶化的发生, 原子由无序排列的非晶态向有序排列的亚稳晶体转变; 之后的缓慢上升则由于随着温度的升高, 晶格振动增加导致电子的散射几率增大。HRRF 后样品的 $T_{x-\text{onset}}$ 较 HRRF 前的滞后, 且晶化温度区间 ΔT_x 变宽, 从两方面反映 HRRF 法提高了 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 块体非晶合金的热稳定性。

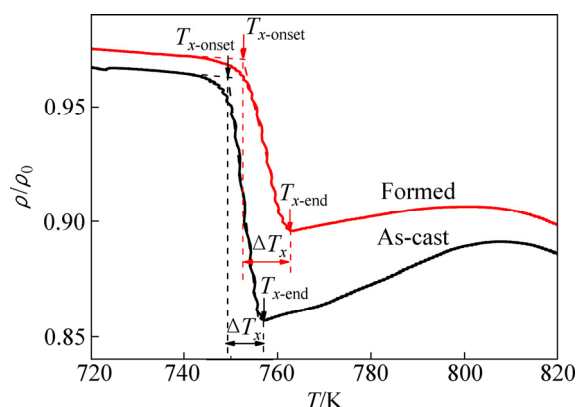


图 4 图 3 中约化电阻率曲线的一次晶化区间放大图

Fig. 4 Magnification of first crystallization region shown in Fig. 3

图 5(a)和(b)所示分别为 HRRF 前后样品在不同温度下(T_1 : 758 K、 T_2 : 765 K、 T_3 : 920 K)水淬的 XRD 谱。由图 5(a)可见, HRRF 前样品的一次晶化产物在由 T_1 升至 T_2 时保持不变, 结合图 4 可知, 其在 T_1 前已完成一次晶化; 而图 5(b)显示, HRRF 后样品在 T_2 下的一次晶化产物包含且明显多于其 T_1 下的, 可知其一次晶化在 T_1 与 T_2 间某一温度才结束。这再次证实 HRRF 法提高了该块体非晶合金的热稳定性。此外, HRRF 前后样品的二次晶化产物在 T_3 时完全相同, 则表明其最终达到同一稳定状态。

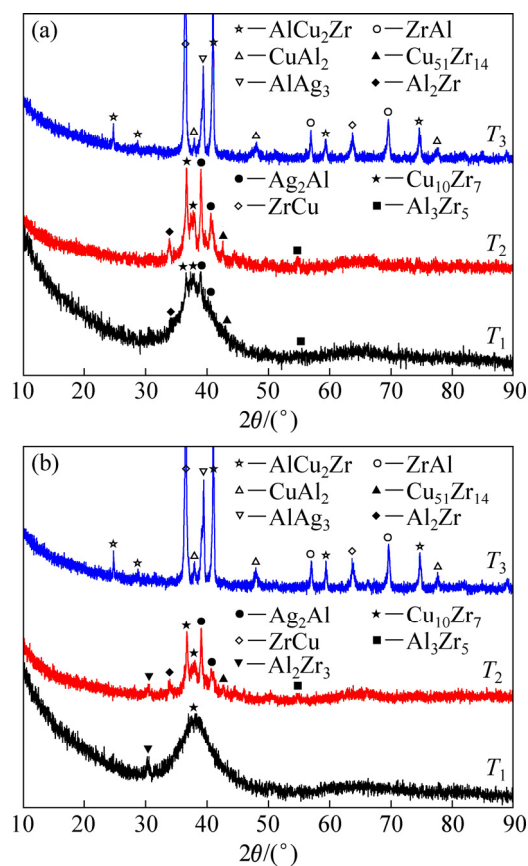


图 5 1 K/min 升温速率下 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 块体非晶合金 HRRF 前后样品在不同温度下水淬的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ BMG samples before (a) and after (b) HRRF, water-quenched at different temperatures and heating rate of 1 K/min

3 结论

1) 10 K/min 升温速率下 DSC 与电阻法所标定样品的 T_β 、 $T_{x-\text{onset}}$ 及其区间等特征参数均高度吻合, 证实电阻法探索该成分块体非晶合金 β 弛豫及热稳定性的有效性;

2) 1 K/min 升温速率下的 ρ/ρ_0 曲线揭示, HRRF 后样品的 T_β 较 HRRF 前的降低 33 K, 表明其 β 弛豫在更低的温度下即可发生; HRRF 后的 $\Delta\rho_{\text{rel}}$ 为 HRRF 前的 1.3 倍, 表明 HRRF 法显著增强该块体非晶合金 β 弛豫强度;

3) 1 K/min 升温速率下的 ρ/ρ_0 曲线揭示, HRRF 后样品的 $T_{x-\text{onset}}$ 滞后及 ΔT_x 增加, 结合同升温速率下不同温度水淬样品 XRD 谱结果, 可知 HRRF 法提高了该块体非晶合金的热稳定性。

REFERENCES

- [1] 黄劲松, 刘咏, 陈仕奇, 刘祖铭, 黄伯平. 锆基非晶合金的研究进展与应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1321–1332.
HUANG Jing-son, LIU Yon, CHEN Shi-qi, LIU Zu-ming, HUANG Bo-ping. Progress and application of Zr-based amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1321–1332.
- [2] GREER A L. Metallic glasses[J]. Science, 1995, 267(5206): 1947–1953.
- [3] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 279–306.
- [4] BAKKAL M, LIU C T, WATKINS T R, SCATTERGOOD R O, SHIH A J. Oxidation and crystallization of Zr-based bulk metallic glass due to machining[J]. Intermetallics, 2004, 12(2): 195–204.
- [5] JOHNSON W L, KALTENBOECK G, DEMETRIOU M D, SCHRAMM J P, LIU Xiao, SAMWER K, KIM C P, HOFMANN D C. Beating crystallization in glass-forming metals by millisecond heating and processing[J]. Science, 2011, 332(6031): 828–833.
- [6] ZHANG Qi-dong, WANG Li-fang, ZHAO Yong, JIANG Yan, ZU Fang-qiu. Remarkable improving plasticity of a brittle Zr-based bulk metallic glass by a high rheological rate forming method in centesimal seconds[J]. Materials Letters, 2016, 164: 348–352.
- [7] YU Hai-bin, SAMWER K, WU Y, WANG Wei-hua. Correlation between β relaxation and self-diffusion of the smallest constituting atoms in metallic glasses[J]. Physical Review Letters, 2012, 109(9): 095508.
- [8] JOHARI G P. Localized molecular motions of β -relaxation and its energy landscape[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 307/310(2): 317–325.
- [9] TANAKA H. Two-order-parameter model of the liquid-glass transition. III. Universal patterns of relaxations in glass-forming liquids[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(43/45): 3396–3413.
- [10] JOHARI G P. Effect of annealing on the secondary relaxations in glasses[J]. Journal of Chemical Physics, 1982, 77(9): 4619–4626.
- [11] 赵作峰. 大块非晶合金及其过冷液体中的弛豫行为研究[D]. 北京: 中国科学院物理研究所, 2007: 55–63.
ZHAO Zuo-feng. Relaxations in bulk metallic glasses and their supercooled liquids[D]. Beijing: Institute of Physics, CAS, 2007: 55–63.
- [12] ZHU F, NGUYEN H K, SONG S X, AJI D P B, HIRATA A, WANG H, NAKAJIMA K, CHEN M W. Intrinsic correlation between β -relaxation and spatial heterogeneity in a metallic glass[J]. Nature Communications, 2016, 7: 11516.
- [13] LIU Y H, FUJITA T, AJI D P B, MATSUURA M, CHEN M W. Structural origins of Johari-Goldstein relaxation in a metallic glass[J]. Nature Communications, 2014, 5(2): 163–180.
- [14] ZHANG Tao, INOUE A. Density, thermal stability and mechanical properties of Zr-Ti-Al-Cu-Ni bulk amorphous alloys with high Al plus Ti concentrations[J]. Materials Transactions, JIM, 2010, 51(8): 857–862.
- [15] 王丽芳, 崔晓, 黄中月, 王知鸢, 祖方遒. 电阻法探索 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 非晶晶化行为及熔体过热对其 GFA 与热稳定性的影响[J]. 科学通报, 2013, 58(8): 2920–2926.
WANG Li-fang, CUI Xiao, HUANG Zhong-yue, WANG Zhi-zhi, ZU Fang-qiu. Exploration of crystallization behavior of $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ amorphous alloy and melt overheating on its GFA and thermal stability by electrical resistivity measurement[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(8): 2920–2926.
- [16] JI Y S, CHUNG S J, OK M R, HONG K T, SUH J Y, BYEON J W, YOON J K, LEE K H, LEE K S. Analysis on the phase transition behavior of Cu base bulk metallic glass by electrical resistivity measurement[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449/451(13): 521–525.
- [17] CHUNG S J, HONG K T, OK M R, YOON J K, KIM G H, JI Y S, SEONG B S, LEE K S. Analysis of the crystallization of $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass using electrical resistivity measurement[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(2): 223–228.
- [18] WANG Li-fang, CUI Xiao, ZHANG Qi-dong, ZU Fang-qiu. Thermal stability and crystallization kinetics of Cu-Zr-Al-Ag BMGs investigated with isothermal electrical resistance measurement[J]. Metals and Materials International, 2014, 20(6): 669–676.
- [19] GUO Jing, ZU Fang-qiu, CHEN Zhi-hao, ZHENG Shu-bin, YUAN Yuan. Exploration of a new method in determining the glass transition temperature of BMGs by electrical resistivity[J]. Solid State Communications, 2005, 135(1): 103–107.
- [20] SLIPENYUK A, ECKERT J. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ metallic glass[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(1): 39–44.
- [21] HU Li-na, YUE Yuan-zheng. Secondary relaxation in metallic glass formers: Its correlation with the genuine johari-goldstein relaxation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(33): 15001–15006.
- [22] 王丽芳. 电阻和内耗法探索 Cu-Zr-Al-Ag 系非晶合金热稳定性和晶化/弛豫行为与玻璃形成能力[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016: 29.
WANG Li-fang. Studying the thermal stability, crystallization/relaxation behaviors and glass forming ability of Cu-Zr-Al-Ag amorphous alloys by electrical resistance and

- internal friction measurements[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016: 29.
- [23] RUTA B, CHUSHKIN Y, MONACO G, CIPELLETTI L, PINEDA E, BRUNA P, GIORDANO V, MARTA G S. Atomic-scale relaxation dynamics and aging in a metallic glass probed by X-ray photon correlation spectroscopy[J]. Physical Review Letters, 2012, 109(16): 165701–165705.
- [24] ANDERSON P W. Absence of diffusion in certain random lattices[J]. Physical Review, 1958, 109(5): 1492–1505.
- [25] MOTT N F. Electrons in disordered structures[J]. Adv Phys, 1967, 16(61): 49–114.
- [26] COHEN M H, FRITZSCHE H, OVSHINSKY S R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys[J]. Physical Review Letters, 1969, 22(20): 1065–1068.
- [27] DUWEZ P. Structure and properties of alloys rapidly quenched from the liquid state[J]. ASM Transactions, 1967, 60: 605–633.

Effects of high rheological rate forming method on β relaxation and thermal stability of $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bulk metallic glass

LÜ Long, ZHANG Qi-dong, JIANG Wei, LI Xiao-yun, ZU Fang-qiu

(Liquid/Solid Metal Processing Institute, School of Materials Science and Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: This work, combining with differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) methods, adopts the resistivity method to investigate the effects of HRRF on β relaxation and thermal stability of $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bulk metallic glass (BMG). The verification tests at a heating rate of 10 K/min show that, the characteristic parameters calibrated by the resistivity method, like β relaxation onset temperature T_β , the first crystallization onset temperature $T_{x\text{-onset}}$ and its related interval, are consistent with DSC results perfectly, which manifests the effectiveness of the resistivity method on exploring β relaxation and thermal stability of $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ BMG. For more detailed information, the normalized resistivity curves at a heating rate of 1 K/min are obtained, which uncover a sharp T_β advance and a significant increase in the resistivity change value $\Delta\rho_{\text{rel}}$ contributed by the β relaxation of the formed BMG, indicating an intensified β relaxation of the formed BMG; furthermore, obviously lagging $T_{x\text{-onset}}$ and broadening ΔT_x of the formed BMG evince significantly enhance thermal stability of the formed BMG, which gets further confirmation by XRD results of the water-quenched samples at different temperatures, despite the identical final crystallization phases of both as-cast and formed BMG samples.

Key words: bulk metallic glass; high rheological rate forming method; β relaxation; thermal stability

Foundation item: Projects(50971053, 11304073) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-02-15; **Accepted date:** 2017-09-26

Corresponding author: ZU Fang-qiu; Tel: +86-551-62905057; E-mail: fangqiuzu@hotmail.com

(编辑 王 超)