

Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₅ 非晶合金中纳米尺度成分分离区及其作用

孙民华, 王淑英, 马丛笑, 牟洪臣, 李佳云, 张 迪, 宁潜艳, 程伟东

(哈尔滨师范大学 物理系, 哈尔滨 150025)

摘 要: 为了研究大块非晶合金中成分分离区的存在状态及其在晶化过程中的作用, 应用小角 X 射线散射技术 (SAXS) 和差示扫描量热仪 (DSC) 研究 Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₅ 非晶合金从 310 K 到 783 K 之间微结构的演化情况。实验发现在淬火状态下 Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₅ 非晶合金中存在直径为 55 nm 左右的成分分离区。非晶的结构弛豫包括 659 K 之前的低温结构弛豫和 659 K 到玻璃转变温度的高温结构弛豫。在玻璃转变温度到 783 K 之间, 观察到非晶基体中产生过渡相并转化为最终晶相的过程。表明成分分离区在晶化过程中有着重要作用, 其弛豫所产生的有序原子团簇是随后晶化过程中晶核产生的基础。

关键词: Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₅ 非晶合金; 小角 X 射线散射; 成分分离区; 结构弛豫

中图分类号: O 434; O 751

文献标识码: A

Nano-scale composition segregation region in Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₅ amorphous alloy and its effect

SUN Min-hua, WANG Shu-ying, MA Cong-xiao, MU Hong-chen, LI Jia-yun,
ZHANG Di, NING Qian-yan, CHENG Wei-dong

(Department of Physics, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: In order to study the composition segregation regions in bulk metallic glass, small angle X-ray scattering (SAXS) technique and differential scanning calorimetry (DSC) were used to investigate the evolution of microstructure in Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₅ amorphous alloy heated from 310 K to 783 K. It is confirmed that the composition segregation regions in the diameter of about 55 nm exist in the as-quenched state. The structural relaxation can be divided into the low temperature structure relaxation in the temperature range from 310 K to 659 K and the high temperature structure relaxation in the temperature range from 659 K to the temperature of glass transition. A transition phase was observed from the supercooled liquid region to 783 K. The results show that the domains with ordered clusters are the base of crystallization.

Key words: Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₅ amorphous alloy; small angle X-ray scattering; composition segregation region; structure relaxation

Cu 基非晶合金是近年发展起来的一类新材料。相对于 Pd 基和 Zr 基非晶合金而言, Cu 基块体非晶合金具有较强的价格优势和优异的力学性能, 如高屈服强度、硬度、弹性, 高的断裂韧性和抗腐蚀性能等^[1-5]。最近, Inoue 等^[6]发展了新的 Cu-Zr-Ti 和 Cu-Hf-Ti 系

大块非晶合金。Kasai 等^[7]和 Saida 等^[8]证明 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 非晶合金在最初晶化过程中生成纳米体心立方 (bcc)CuZr 相。Concustell 等^[9]研究了弛豫和晶化对 Cu₆₀Zr₂₂Ti₁₈ 非晶合金力学性能的影响。Cu 基非晶合金在淬火状态下可能存在纳米尺度的不均匀区或者相分

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50301013); 黑龙江省教育厅科学技术研究资助项目(11511125)

收稿日期: 2007-01-09; **修订日期:** 2007-06-22

通讯作者: 王淑英, 副教授, 博士; 电话: 0451-88060526; E-mail: smhuua@gmail.com

离区, 这些区域影响着材料的力学性能和热稳定性^[10-11]。在加热过程中, 非晶合金会发生结构弛豫^[12-13]和晶化^[14-15], 使其物理和力学性能发生相应的改变。Cu 基非晶合金内的成分分离区在持续升温过程中也会发生微结构变化, 对非晶的晶化过程有着重要的影响。人们对于成分分离区在非晶中的存在状态及其在晶化过程中所起的作用研究不多。本文作者应用小角 X 射线散射(SAXS)技术研究了 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金在过冷液态区附近结构弛豫和晶化的演变过程, 重点讨论了成分分离区随温度的变化规律。研究结果将有助于揭示纳米尺度成分分离区在非晶晶化中所起到的重要作用。

1 实验

采用真空熔炼方法熔炼 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 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。非晶合金薄带经过各种技术加工后取样, 样品为 20 μm 厚的薄片, 经 X 射线衍射证实样品为非晶态。样品用 Perkin Elmer7 系列的差示扫描量热(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内($<5^\circ$)电子对 X 射线的相干散射现象, 是一种用来探测若干纳米到几百纳米尺度范围内物质结构的实验手段^[16-17]。SAXS 实验是在北京同步辐射实验室装置的 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在 3~12 keV, 能量分辨率为 $\Delta E/E=2\times 10^{-4}$, 光子通量为 $1.0\times 10^{10}/\text{s}$, 光斑尺寸为 3.2 mm \times 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 。通过减去背底的散射后得到样品的散射强度, 实验数据经过归一化处理。

2 结果与讨论

图 1 所示为 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金的 DSC 曲线。DSC 曲线显示出在玻璃转变温度(T_g)后的晶化过程中出现了 4 个放热峰。 T_g 和晶化温度(T_x)分别为 703 K 和 723 K。过冷液态区的宽度($\Delta T=T_x-T_g$)为 20 K, 较窄的过冷液态区意味着较低的热稳定性。

将 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金在不同温度下进行 SAXS

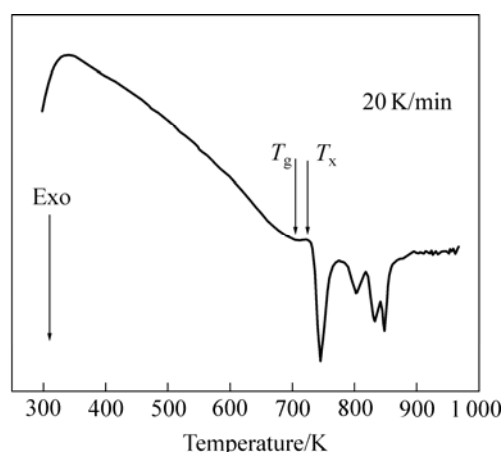


图 1 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ amorphous alloy at heating rate of 20 K/min

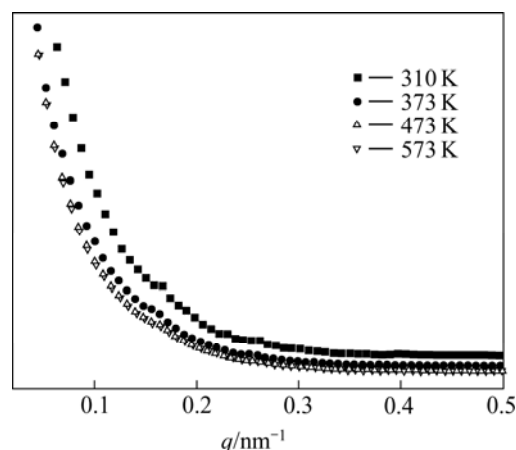


图 2 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶态合金在 310 K 到 573 K 的散射强度曲线

Fig.2 SAXS scattering intensities of $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ amorphous alloy from 310 K to 573 K

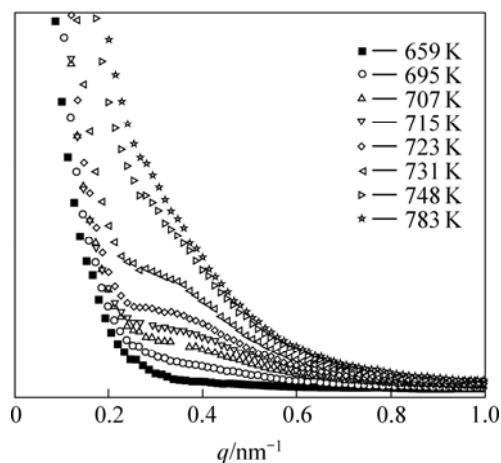


图 3 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶态合金在 659 K 到 783 K 之间的散射强度曲线

Fig.3 SAXS scattering intensities of $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ amorphous alloy from 659 K to 783 K

实验, SAXS 曲线如图 2 和 3 所示。图中的 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 是散射矢量, 2θ 是散射角, λ 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, 散射强度随温度的升高而降低, 说明材料内成分分离区(或散射体)的体积在减小, 发生了成分分解。图 3 中的散射强度从 659 K 到 783 K 不断增大, 表明成分分离区在长大或增多。从 T_g 到 783 K, 材料内的晶化过程一直没有完成, 可能和材料内发生多阶段的晶化过程有关。值得注意的是, 从 707 K 开始, 散射强度在 $q=0.35\text{ nm}^{-1}$ 附近的小角度区出现平台, 随温度的升高平台峰值增大, 并向更小的 q 值方向移动, 到 783 K ($q=0.28\text{ nm}^{-1}$) 平台峰值很不明显。这表明在小角度区域出现干涉现象, 可能是由于新相的生成引起的。平台由小到大, 再由大到小的过程, 表明散射体之间的干涉先由弱变强, 再由强变弱, 据此我们认为生成的新相是一种过渡相。在过冷液态区附近, 这种过渡相不断长大并发生晶化, 导致干涉逐渐变强; T_x 后, 过渡相完全晶化, 致使干涉又逐渐减弱。这种过渡相的成分组成和物理结构以及它的演化细节都需要进一步的探讨。

根据 Guinier 定律计算散射体的尺度。对于单散系粒子系统, 在 q 值很小的区域, 散射强度满足 Guinier 定律:

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

式中 $I(0)$ 是 $q=0$ 时的散射强度。作出 $\ln I(q)-q^2$ 曲线, 令低角部分直线的斜率为 α , 则回转半径为 $R_g = \sqrt{-3\alpha}$ 。图 4 所示为 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金中散射体的 R_g 随温度的变化情况。根据 R_g 和实际粒子半径的关系, 计算出淬火状态下 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金中成分分离区的直径在 55 nm 左右。淬火状态下的成分分离区在热力学上属于亚稳定状态。从低温到 659 K, 亚稳的成分分离区随温度的升高而略有减小, 成分分离区发生了部分分解, 这是为新相的生成做准备。从 659 K 到 T_g , 成分分离区随温度升高而长大。根据文献[12, 17-18]对大块非晶合金弛豫过程的分析, 我们认为在 T_g 前, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金的结构弛豫应该由两部分组成: 淬火状态到 659 K 之间的低温结构弛豫和 659 K 到 T_g 之间的高温结构弛豫。低温结构弛豫过程中所发生的结构变化是局域的和短程的, 原子的迁移和扩散在小范围内进行, 是原子的局域重排。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, 这些有序的原子团簇是随后晶化的基础。在过冷液态区, 成分分离区以高于高温结构弛豫中成分分离区长大的速率而急剧长大, 这可能是由于两个温区中原子的扩散能力不同造成的。 T_x 后的晶化过程导致散射体的体积急剧减小, 其具体原因还有待进一步研究。

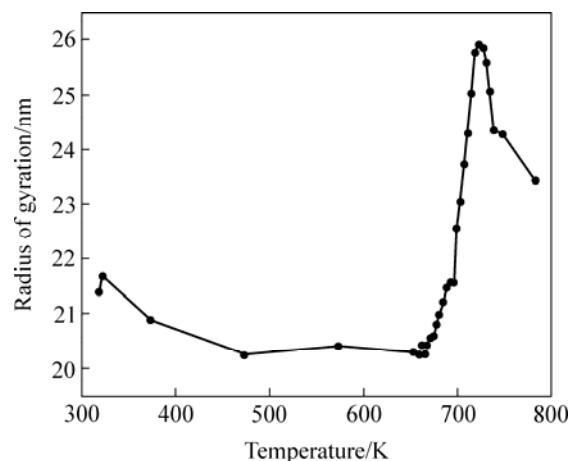


图 4 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金的回转半径随温度的变化

Fig.4 Radius of gyration of $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ amorphous alloy as function of temperature

由 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, K 正比于散射体的总表面积。散射体和基体间存在明锐边界时, 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。散射体和基体间存在模糊的相边界时, Porod 曲线将产生负偏离。 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金的 Porod 曲线 $q^3 I(q)-q$ 如图 5 和 6 所示。从图 5 可以看出, 在 573 K 前 Porod 曲线随温度升高不断降低, 说明成分分离区的总表面积在减小, 对应着成分分离区发生部分分解。如图 6 所示, 从 659 K 到 T_g , Porod 曲线随温度升高不断升高, 同时 Porod 曲线正偏离, 说明在高温结构弛豫过程中成分分离区的总表面积在增加, 成分分离区和基体间没有明显的边界。从 723 K 到 783 K, Porod 曲线在 q 为大值时都为一条直线, 表明晶化后的晶相和基体间有明锐的边界。值得注意的是, Porod 常数随温度的升高一直增大, 标志着在这个温

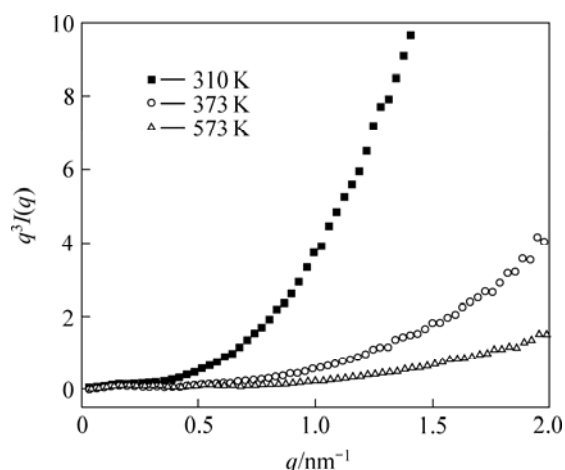


图5 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金 Porod 曲线在 310~573 K 的变化
Fig.5 Porod law plots of $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ amorphous alloy from 310 K to 573 K

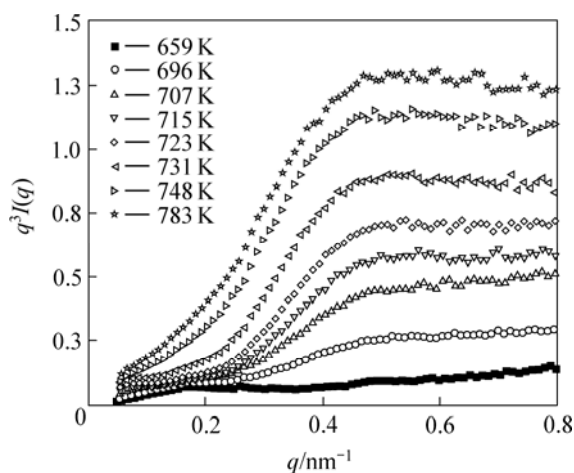


图6 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金 Porod 曲线在过冷液态区附近的变化
Fig.6 Porod law plots of $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ amorphous alloy near supercooled liquid region

区内晶化过程始终没有完成,这可能与多阶段的晶化过程相关。

3 结 论

1) 在淬火状态下 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{15}$ 非晶合金中成分分离区直径在 55 nm 左右。在 659 K 前成分分离区随温度的升高而减小。在过冷液态区附近,成分分离区急剧增大。晶化温度后,成分分离区又急剧减小。

2) 玻璃转变温度前的结构弛豫包括低温结构弛

豫和高温结构弛豫。低温结构弛豫中成分分离区发生分解过程,为新相的生成做准备。高温结构弛豫产生的有序原子团簇是随后晶化过程中晶核产生的基础。

3) 在玻璃转变温度到 783 K 之间,观察到了一种过渡相生成并转化为最终晶相的过程。

致谢

作者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。

REFERENCES

- [1] Bae D H, Lim H K, Kim S H, Kim D H, Kim W T. Mechanical behavior of a bulk Cu-Ti-Zr-Ni-Si-Sn metallic glass forming nano-crystal aggregate bands during deformation in the supercooled liquid region[J]. Acta Mater, 2002, 50: 1749-1759.
- [2] Wang Z X, Wang R J, Wang W H. Elastic properties of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$ bulk metallic glass under high pressure[J]. Materials Letters, 2006, 60: 831-833.
- [3] Men H, Pang S J, Zhang T. Glass-forming ability and mechanical properties of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50-x}\text{Ti}_x$ alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2005, A408:326-329.
- [4] Liu B, Liu L. The effect of microalloying on thermal stability and corrosion resistance of Cu-based bulk metallic glasses[J]. Mater Sci Eng A, 2006, A415: 286-290.
- [5] 朱健, 齐民. 添加 Al 对 Cu 基合金非晶形成能力影响的团簇模型[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1145-1148.
ZHU Jian, QI Min. Cluster models for effect of Al addition on glass forming ability of Cu-based amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 1145-1148.
- [6] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems[J]. Acta Mater, 2001, 49: 2645-2652.
- [7] Kasai M, Saida J, Matsushita M, Osuna T, Matsubara E, Inoue A. Structure and crystallization of rapidly quenched Cu-(Zr or Hf)-Ti alloys containing nanocrystalline particles[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 13867-13877.
- [8] Saida J, Osuna T, Ohnuma M, Matsubara E, Inoue A. Nano structure of rapidly quenched Cu-(Zr or Hf)-Ti alloys and their devitrification process[J]. Sci Technol Adv Mater, 2003, 4: 311-318.
- [9] Concustell A, Alcalá G, Mato S, Woodcock T G, Gebert A, Eckert J, Baró M D. Effect of relaxation and primary nanocrystallization on the mechanical properties of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ bulk metallic glass[J]. Intermetallics, 2005, 13: 1214-1219.
- [10] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses[J]. Mater Sci Eng R, 2004, 44: 45-89.

- [11] Park E S, Kim D H. Phase separation and enhancement of plasticity in Cu-Zr-Al-Y bulk metallic glass[J]. *Acta Mater*, 2006, 54: 2597–2604.
- [12] 柳 义, 柳 林, 王 俊, 赵 辉, 荣利霞, 董宝中. 用原位 X 射线小角散射研究块体非晶 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 的结构弛豫[J]. *物理学报*, 2003, 52(9): 2219–2222.
- LIU Yi, LIU Lin, WANG Jun, ZHAO Hui, RONG Li-xia, DONG Bao-zhong. In-situ study on structural relaxation of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk amorphous alloy by SAXS[J]. *Acta Phys Sin*, 2003, 52: 2219–2222.
- [13] Hammond V H, Houtz M D, O'Reilly J M. Structural relaxation in a bulk metallic glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 325: 179–186.
- [14] Pekarskaya E, Löffler J F, Johnson W L. Microstructural studies of crystallization of a Zr-based bulk metallic glass[J]. *Acta Mater*, 2003, 51: 4045–4057.
- [15] 柳 义, 柳 林, 王 俊, 董宝中. 块体非晶 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 玻璃转变温度附近晶化的同步辐射 X 光小角散射研究[J]. *核技术*, 2004, 27(3): 169–172.
- LIU Yi, LIU Lin, WANG Jun, DONG Bao-zhong. Study on crystallization of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk amorphous alloy near glass transition temperature by SAXS[J]. *Nuclear Techniques*, 2004, 27(3): 169–172.
- [16] LIU W, Johnson W L, Schneider S, Geyer U, Thiyagarajan P A. Small-angle X-ray-scattering study of phase separation and crystallization in the bulk amorphous $\text{Mg}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}\text{Li}_3$ alloy[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(18): 11755–11759.
- [17] Li Z H, Gong Y J, Pu M, Wu D, Sun Y H, WANG J, LIU Y, DONG B Z. Determination of interface layer thickness of a pseudo two-phase system by extension of the Debye equation[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2001, 34: 2085–2088.
- [18] Chen H S, Inoue A, Masumoto T. Two-stage enthalpy relaxation behaviour of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{P}_{17}$ and $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{B}_{17}$ amorphous alloys upon annealing[J]. *J Mater Sci*, 1985, 20(7): 2417–2438.
- (编辑 袁赛前)