

文章编号: 1004 - 0609(2003)03 - 0704 - 04

Zr 基块状非晶合金弛豫状态下的模量测定 与有效原子作用势^①

孙少瑞¹, 林光明¹, 石磊²

(1. 中山大学 物理系, 广州 510275; 2. 香港城市大学 物理与材料科学系, 香港)

摘 要: 研究了 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金的低温弛豫过程, 测定了块状非晶合金的弹性模量 E 和热膨胀率 α 随温度的变化情况, 利用 14-7 型 Lennard-Jones 势计算出该合金系统的原子平均最近距离 r_0 及平均有效原子作用势深度 u_0 在弛豫过程中的变化趋势。发现 Zr 基块状非晶合金的低温弛豫过程可分为两个阶段: 在低于 450 K 时, 以化学短程有序化(CSRO)为主; 在高于 450 K 时, 以拓扑短程有序化(TSRO)为主。在前一个阶段中, u_0 变化不大, r_0 有所减小; 在后一个阶段中, u_0 和 r_0 均增大。

关键词: Zr 基块状非晶合金; 结构弛豫; 热膨胀系数

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

非晶态合金是由液态直接转变而成的, 其结构是一种亚稳态结构。升温时, 体系会向更稳定的状态转化。在弛豫过程中, 非晶合金的体系结构和多种物理性能会发生变化, 因而对于弛豫的研究是有关非晶合金研究的重要内容。以往的研究表明, 弹性模量 E 和热膨胀率 α 是两个可以有效反映弛豫过程的宏观物理量, 其中 E 同化学短程结构和原子距离有关^[1-4], 而长度的变化则同拓扑短程结构的调整有关^[1, 3, 5]。对于均匀的固体材料, 双原子作用势(LJ 势)是经典的表征方法, 即

$$u(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad (1)$$

式中 A 、 B 、 m 和 n 为大于零的常数, 式中右边第一项表示排斥能, 第二项表示吸引能。Porsha^[1] 通过测定不同温度下传统金属玻璃 $Cu_{64}Ti_{36}$ 条带的模量变化和长度变化, 采用 14-7 型 LJ 势($m=14$, $n=7$)模型来计算材料的平均有效原子作用势深度 u_0 及平均原子间距 r_0 , 其结果说明在传统条带非晶材料中用 14-7 型 LJ 势来进行结构表征是有效的:

$$r_0 = \left[\frac{(m+n+3)k}{12E\alpha} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$u_0 = \frac{Er_0^3}{mn} \quad (3)$$

式中 E 为弹性模量, α 为热膨胀率, k 为 Boltzman

常数, m 和 n 的意义与式(1)相同。

Zr 基块状非晶合金是近年来开发的重要的大尺寸非晶材料, 它的形成临界速率约为 10 K/s, 这使其成为研究新型块状非晶合金的理想材料之一。余斌等用 Porsha 的方法, 测定了 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的热膨胀性能, 采用 14-7 型 LJ 势计算出该非晶合金的原子平均间距 $r_0 \approx 0.32$ nm, 接近于汪卫华采用电子衍射方法测得的结果^[6-8]。

本文作者进一步测定了不同弛豫温度下 Zr 基块状非晶合金的弹性模量 E 和热膨胀率 α , 研究它们随温度变化的情况, 并利用 14-7 型 LJ 势模型计算出了不同温度下的 u_0 和 r_0 , 以便对弛豫过程进行分析和讨论。

1 实验

实验用材料为中国科学院物理研究所提供的新型 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金, 该块状非晶合金由水淬法制成, 原材料为 $d=12$ mm 的棒材。

对原始材料做了 XRD 分析, 证实其为非晶状态。由 DSC 曲线^[6]可知合金的玻璃化温度约为 $T_g=630$ K, 开始晶化的温度约为 $T_x=690$ K。

采用传统的压力式膨胀仪测定试样的热膨胀曲

① 基金项目: The Research Grants Council of Hong Kong, China (Project number: CityU 1039/00E)

收稿日期: 2002-06-24; 修订日期: 2002-12-02

作者简介: 孙少瑞(1978-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 林光明, 教授; 电话: 020-84034104; E-mail: stslgm@zsu.edu.cn

线。试样为原始长度 $L_0 = 30 \text{ mm}$ 的小棒, 由线切割机从原材料中切出, 实验时预加压力约为 50 N , 升温速率为 10 K/min , 试样的长度变化 ΔL 由千分表读出, 试样的温度由附于试样表面的精细热电偶测定, 长度变化的测量精度 $\Delta L/L_0 = 0.5 \times 10^{-6}$, 试样处在非保护气氛下, 试验前测量系统由电工纯铁标定。通过热膨胀曲线在不同温度的切线斜率, 可以计算不同弛豫温度的热膨胀率 α 。

测定弹性模量 E 的试样为长矩形, 尺寸为 $2.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$, 试样由线切割机从原材料中割出, 并打磨光洁, 制备足够数目的试样, 从室温至 650 K 范围内取点, 测不同温度下的负载—位移曲线。测量时将试样置于盛有硅油的加热容器中, 以 10 K/m 的升温速率加热到不同温度, 然后保温 15 min , 接着进行三点弯曲试验测定, 此时施加的中心负载 p 及产生相应位移 Δ 的信号经放大后, 由高灵敏度 X-Y 记录仪记录 $P-\Delta$ 曲线, 试样的 E 值由下式计算^[9]:

$$E = \left[\frac{p}{\Delta} \right] \frac{l^3}{4bh^3} \quad (4)$$

式中 p/Δ 为加载曲线的起始斜率, l 为跨距, b 和 h 分别为试样的宽度和高度, 试验时压头下压速率约为 0.5 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 弹性模量和热膨胀率

对以 10 K/min 的速率加热至 650 K 并保温 15 min 的样品作 XRD 分析, 结果如图 1 所示, 可知其仍处于非晶态, 这就保证整个实验过程是在均匀的非晶态下进行的。

图 2 所示是室温到 650 K 的热膨胀曲线, 注意到当温度超过 600 K 时, 试样的热膨胀停止, 甚至强烈收缩, 显然这个收缩与晶化过程无关, 而很可能是合金处在过冷液体状态下因测量压力作用而局部粘滞性流变的结果。将试样在 750 K 退火 15 min 后, 再进行膨胀实验, 这时由于试样已经过结构弛豫与部分晶化, 上述现象不再出现^[6]。所以在计算热膨胀率时只考虑室温到 570 K 的范围。

图 3 所示是室温到 570 K 的弹性模量的变化曲线, 在所测量的温度范围里, E 随 T 增加而有所上升。对于正常的固体材料而言, 通常温度升高会导致弹性模量下降^[10], 图 3 所示的情况是该种非晶固体结构弛豫的结果。由图 3 中 $E-T$ 的关系, 可以将

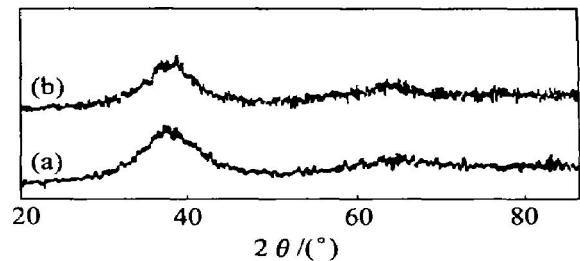


图 1 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 块状非晶合金在两种状态下的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloy

(a) —As quenched;

(b) —Annealed at 650 K for 15 min

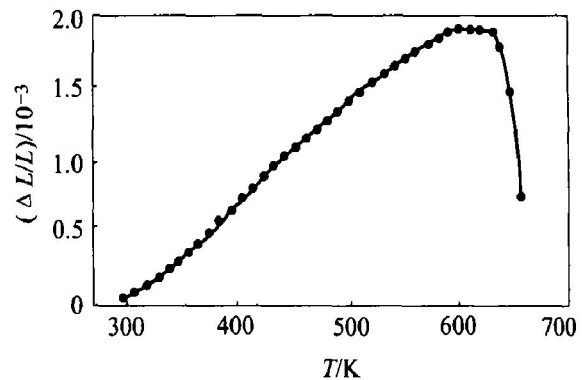


图 2 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 块状非晶合金的热膨胀曲线

Fig. 2 Dilatation curve of $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloy

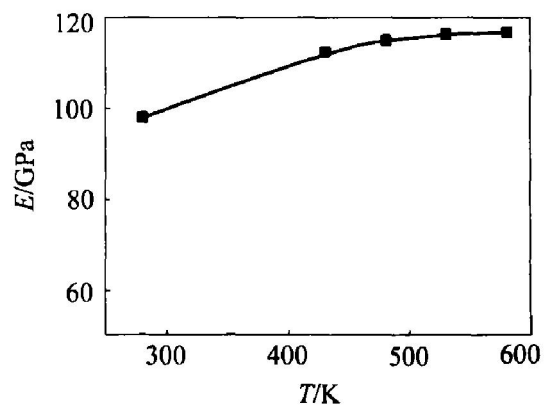


图 3 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 块状非晶合金的弹性模量与温度的关系

Fig. 3 Relationship between elastic modulus and temperature for $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ alloy 曲线分为两段: 在 $300 \sim 450 \text{ K}$ 的范围里, E 随着温度的升高而有明显增加; 在 $450 \sim 570 \text{ K}$ 的范围里, E 随温度的升高基本保持不变。

图 4 所示是热膨胀率 α 随温度 T 的变化曲线, 从图中可知 α 随温度升高而有所下降, 但通常的金

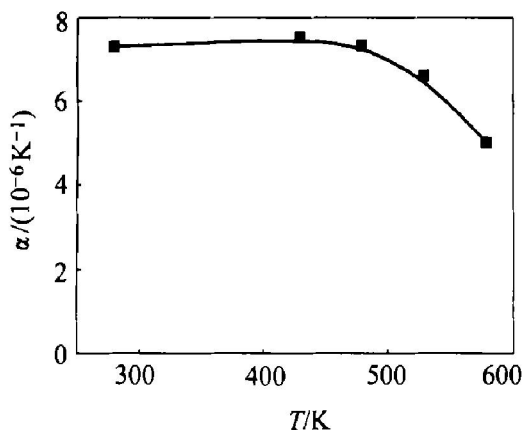


图4 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}块状非晶合金的热膨胀率与温度的关系

Fig. 4 Relationship between thermal expansion α and temperature for Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} alloy

属材料在未发生相变时,热膨胀率会随温度升高而连续增大^[10]。此处的情形同样是非晶固体结构弛豫的结果。由图4中 $\alpha-T$ 的关系也可以将曲线分为两段:在300~450 K的范围中, α 随 T 的升高变化不大;而在450~570 K的范围中, α 随 T 的升高明显下降。

由于 E 的变化同近邻原子的短程化学调整有密切关系, α 的变化同短程拓扑弛豫行为相关^[1-5]。由 $E-T$ 和 $\alpha-T$ 的分析结果可以说明大部分的短程化学调整是在温度低于450 K时完成的,而在450~570 K的范围里,则主要进行短程拓扑弛豫。由此可以看到,能够将弛豫过程以450 K为分界点分为两部分:低于450 K时以短程化学有序化弛豫为主,高于450 K时以短程拓扑弛豫为主。这同以传统条带非晶材料为对象的研究结果^[1, 2, 11]是一致的。

2.2 有效原子作用势和原子间平均距离

在 $E-T$ 和 $\alpha-T$ 的测量结果上,利用14-7型LJ势模型,由式(2)和(3)计算出不同温度弛豫状态下的Zr基块状非晶合金的平均有效原子作用势深度 u_0 及最近邻原子的平均距离 r_0 。由于采用宏观物理量,所得的结果是对不同类别原子的平均结果。

图5(a)所示是Zr基块状非晶合金的平均有效原子作用势深度 u_0 同温度 T 之间的关系曲线。由图5(a)可以看到:从室温到450 K, u_0 值有微弱的减小;当温度高于450 K后, u_0 值明显增大。 u_0 的值变大表明非晶态的弛豫行为使其结构变得更加稳定,即存在比初始态更稳定的非晶状态,这同Friedrichs的

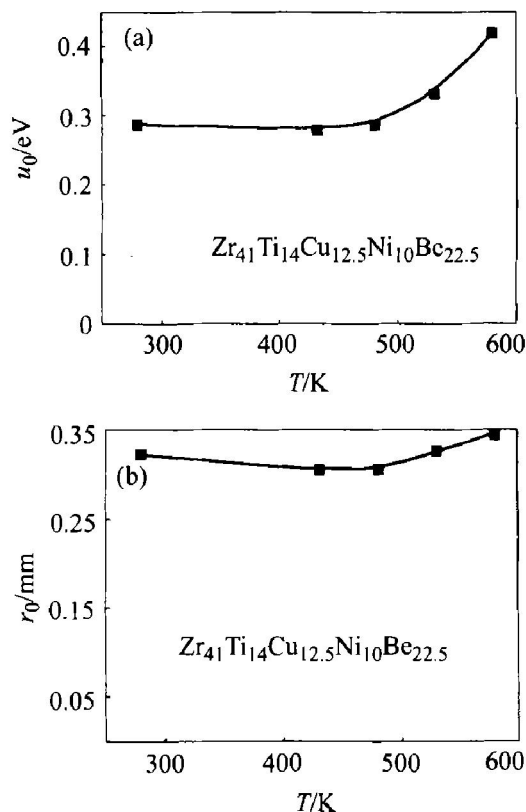


图5 块状非晶合金的平均原子作用势深度和温度的关系(a)及平均原子间距与温度的关系(b)

Fig. 5 Relationship between average depth of pair potential and temperature(a), and relationship between average distance atoms(b) and temperature

说法^[12]是一致的。当从室温向450 K升温时,会发现 u_0 有一个减小的过程,表明从初始的亚稳态向能量更低的状态转化的过程中,需要克服一个小小的势垒。

图5(b)所示是Zr基块状非晶合金的最近邻原子的平均距离 r_0 同温度 T 之间的关系曲线。由图5(b)可以看到:从室温到450 K的过程中, r_0 持续减小,这主要与非晶结构的短程化学有序化有关。由公式(3)可见:模量 E 与 u_0 成正比,而与 r_0^3 成反比,在450 K之前, u_0 大致不变,而 r_0 下降,致使 E 明显上升;在450 K之后,尽管 u_0 有明显增大,但 r_0 在变化幅度不大的情况下就使 E 值仅有少许上升,表明 r_0 对 E 有着更重要的影响。

考虑到非晶材料在弛豫过程中,弛豫会使LJ势的形态和常数发生变化,但Porsha^[1]的研究结果表明上述变化主要表现在吸引项的系数 B 上,且变化不超过3%,为方便比较,本工作采用不变的14-7型LJ势,这对分析结果无实质影响。此外,由DSC分析可以得到试样的玻璃化温度 $T_g = 630$ K,

但 Bush^[13] 通过热力学函数分析指出, 实际上, 玻璃化在此之前的 Kauzmaun 温度, 即 $T_k = 560$ K 时就已经开始, 因此当温度接近 560 K 时, 本文中所用 LJ 势就已不适用。

REFERENCES

- [1] Porscha B, Neuh-user H. Combined measurements of length and modulus change and calculation of effective pair potentials for the amorphous alloy $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ [J]. *Phys Stat Sol (B)*, 1994, 186: 119 - 126.
- [2] Arcondo B, Moya J, Audebert F, et al. Structural relaxation of FeNiB amorphous alloy [J]. *Interaction*, 1994, 83: 293 - 297.
- [3] Dietz G, Hüller K, Jung K. Isothermal changes of volume and Young's modulus of amorphous Co-P [J]. *J Non-Crystalline Solids*, 1983, 57: 265 - 273.
- [4] Wang J G. Crystallization and nanoindentation behavior of a bulk Zr-Al-Ti-Cu-Ni amorphous alloy [J]. *J Mater Res*, 2000, 15: 798 - 807.
- [5] Kuröumovic A, Girt E, Babic E, et al. The investigation of the structural relaxation of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ metallic glass by thermal dilatation measurements [J]. *J Non-Crystalline Solids*, 1981, 44: 57 - 64.
- [6] 余 斌, 陈文军, 郑国楨, 等. Zr 基块状非晶合金热膨胀测量与有效原子作用势 [J]. *中山大学学报 (自然科学版)*, 2001, 40: 120 - 121.
YU Bin, CHEN Wenjun, ZHENG Guozhen, et al. Measurement of dilatation and calculation of effective pair potential for the Zr-based bulk amorphous alloy [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2001, 40: 120 - 121.
- [7] WANG Weihua. Microstructure studies of $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk amorphous alloy by electron diffraction intensity analysis [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 1053 - 1055.
- [8] WANG Weihua. Microstructure, decomposition, and crystallization in $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass [J]. *Phys Rev B* 1998, 57: 8211 - 8217.
- [9] 曾汉民, 林光明, 章明秋, 等. 短纤维增强热塑性树脂复合材料断裂机理研究 [J]. *航空学报*, 1993, 14: A374 - A380.
ZHENG Hanmin, LIN Guangming, ZHANG Mingqiu, et al. Fracture mechanism of short fibre reinforced thermoplastic resin composites [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 1993, 14: A374 - A380.
- [10] 陈树川, 陈凌冰. 材料物理性能 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1999. 255, 301.
CHEN Shuchuan, CHEN Lingbing. *Physical Properties of Materials* [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1999. 255, 301.
- [11] Van Den A, Kel B. On the parameters governing mobility in metallic glasses [J]. *Phys Stat Sol (A)*, 1991, 128: 285 - 293.
- [12] Friedrichs H, Neuh-user H. Study of structural relaxation of metallic glasses by stress-free dilatometry [J]. *J Phys Condens Matter* 1, 1989, 8305 - 8318.
- [13] Bush R, Kim Y J, Johnson W L. Thermodynamics and Kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of the $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ alloy [J]. *J Appl Phys*, 1995, 77: 4039 - 4043.

Measurement of modulus and calculation of effective pair potential for Zr-based bulk amorphous alloy in structural relaxation

SUN Shao-rui¹, LIN Guang-ming¹, SHI Can-hong²

(1. Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong)

Abstract: The measurements of the change of thermal expansion coefficient and the change of elastic modulus in the structural relaxation were performed for the metallic glass. The effective pair potential and the average next-neighbor distance were calculated according to the Lennard-Jones type potential. The results suggest that the structural relaxation can be divided into two subprocesses.

Key words: Zr-based bulk amorphous alloy; structural relaxation; thermal expansion coefficient

(编辑 何学锋)