

Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 大块非晶合金晶化动力学效应*

赵德乾 C. H. Shek

汪卫华

(香港城市大学物理及材料科学系, 香港) (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 利用非等温差示扫描量热 (DSC) 分析方法研究了大块 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 非晶合金中的晶化行为, 用 Kissinger 方程计算其晶化表现活化能. 实验表明, 在 Zr 基大块非晶合金中掺入 Fe 后, 其玻璃转变与晶化行为都与加热速率有关, 均具有动力学效应. 同时, 从晶化反应速率常数的角度讨论了非晶形成能力

关键词 大块非晶合金, 晶化, 动力学效应

中图分类号 TG139

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)07-0754-05

CRYSTALLIZATION AND KINETICS OF Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe BULK METALLIC GLASS

ZHAO Deqian, C. H. Shek

Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong

WANG Weihua

Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080

Correspondent: ZHAO Deqian, senior engineer, Tel: (010)82649198, Fax: (010)82649531,

E-mail: zhaodq@aphy.iphy.ac.cn

Manuscript received 2000-12-19, in revised form 2001-03-12

ABSTRACT Differential scanning calorimeter (DSC) was used to investigate apparent activation energy of crystallization of Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe bulk metallic glass (BMG) by Kissinger equation under non-isothermal condition. The glass transition temperature, T_g , the onset crystallization temperature, T_x , and the crystallization peak temperature, T_{p2} , of the BMG are found to depend on the heating rate during the continuous heating, suggesting that both glass transition and crystallization have a significant kinetic effect.

KEY WORDS bulk amorphous alloy, crystallization, kinetic effect

大块非晶合金的晶化研究对于理解非平衡相变机制和评价金属的玻璃形成能力具有重要的意义^[1-4]. 最近的研究结果表明, 许多大块非晶合金的晶化行为与普通非晶金属合金明显不同, 表现为多级晶化, 具有较高的形核速率和较低的生长速率, 对它们的研究不仅有利于理解与时间有关的形核和长大问题, 而且还可控制其晶化条件得到大块纳米晶或非晶/纳米晶复合材料^[5]. 大块非晶合金的高热稳定性使得人们能够在固态和过冷液态研究其热力学和原子输运特性^[6]. 通常在低温退火会造成结构弛豫和相分离. 它不但会改变合金的大多数物理性质, 还会对随后的晶化有明显作用^[7,8]. 在人们还未充分理解大块非晶合金晶化行为和局域原子结构变化对玻璃转变和

晶化的作用时, 对其结构弛豫、玻璃转变及其晶化的研究可以加深对大块非晶合金的晶化和玻璃形成能力本质的理解, 提供控制晶化的一些必要参数及反映其内部结构特征等.

含 Fe 的大块非晶合金是理想的软磁材料, 但 Fe 基块体非晶合金的非晶形成能力相对于 Zr 基块体非晶合金而言要差, 这类合金的最大尺寸仅约为 2 mm. 所以, 对于含 Fe 的大块非晶合金的研究也是探索类似元素对块体非晶合金性能、非晶形成能力及其晶化行为等的一种有效方法. 如在 Zr 基大块非晶合金中掺入适量的 Fe 可以提高 Zr 基大块非晶合金的硬度和热稳定性, 通过控制其冷却速率和 Fe 含量可以得到非晶/纳米晶复合材料, 并且在玻璃转变温度附近 (过冷液相区中) 观察到磁化率的反常变化^[5], 这些变化均与 Fe 含量以及合金从非晶态向晶态的变化有关, 即与玻璃转变和晶化有关.

本文探讨了具有很强玻璃形成能力的大块非晶合金

* 香港研究资助局资助项目 City U 1008/99E

收到初稿日期: 2000-12-19, 收到修改稿日期: 2001-03-12

作者简介: 赵德乾, 男, 1957 年生, 高级工程师

Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₂Be_{22.5}Fe₈ 的晶化激活能的变化, 及其在玻璃转变温度附近 (过冷液相区中) 退火后的晶化行为, 并比较了几种大块非晶合金的差异.

1 实验方法

将纯度为 99.9% 到 99.999% 的 Zr, Ti, Cu, Ni, Be 及 Fe 按所需原子配比在 Ti 吸附的氩气气氛中进行电弧熔炼, 使之均匀混合, 冷却后得到铸锭. 这些铸锭被粉碎装入石英玻璃管中, 抽高真空 (10⁻³ Pa) 后封装. 在炉中使铸锭重熔, 然后水淬 (水淬时用冰水加 NaCl 溶液作为淬火液), 获得成分均匀的 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₂Be_{22.5}Fe₈ 柱状大块合金 (直径为 16 mm). X 射线衍射分析及透射电镜观察证实其为完全非晶. 把非晶合金棒切成厚度为 0.5 mm 的薄片, 其端面经磨削及抛光后进行退火处理或量热分析. 在真空度为 5×10⁻³ Pa 的退火炉中进行退火.

X 射线衍射分析在 Siemens D5000 X 射线衍射仪上 (Cu 靶, K_α 辐射) 进行. 用 Perkin Elmer 7 系列的差示扫描量热仪 (DSC) 在高纯氮气保护下进行量热分析. 其加热速率 φ 分别为 5, 10, 20, 40, 80 K/min, 在每一加热速率下, 用纯 In 和 Zn 标样对仪器进行校正. 由 DSC 测得实验合金的玻璃转变温度 (T_g)、起始晶化温度 (T_x) 和各个晶化峰的峰值温度 (T_{pi}).

2 实验结果与讨论

2.1 Fe 对玻璃转变、晶化行为及非晶形成能力的影响

非晶合金的玻璃转变和晶化行为与合金成分密切相关, 其玻璃转变和主要晶化反应的表现激活能 ΔE 和频率因子 ν_0 可通过 Kissinger 方法^[9] 确定, 即

$$\ln \frac{T^2}{\varphi} = \frac{\Delta E}{RT} + \ln \frac{\Delta E}{R\nu_0} \quad (1)$$

式中, T 为 T_g 或 T_{pi} , φ 为 DSC 的加热速率, R 为气体常数. 可以由 $\ln(T^2/\varphi)$ 对 $1/T$ 的斜率计算得到表现激活能 ΔE , 由斜率和截距可得到频率因子.

表 1 列出了加热速率 $\varphi=20$ K/min 时, 淬火态和退

火态的 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x 大块非晶合金的 T_g , T_x , T_{p1} , T_{p2} 和过冷液相区宽度 $\Delta T = (T_x - T_g)$ 的值.

图 1 是淬火态 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₂Be_{22.5}Fe₈ 大块非晶合金在加热速率 $\varphi=5, 10, 20, 40, 80$ K/min 时的 DSC 曲线. 如图所示, 随着加热速率 φ 的增加, T_g , T_x 和 T_{pi} 均向高温区移动, 其过冷液相区的宽度也逐渐增加. 实验合金的晶化行为及玻璃转变行为均与加热速率有关. 这种现象说明玻璃转变和晶化都具有显著的动力学效应. 这与不含 Fe 的 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 大块非晶合金^[10] 具有相同的特征. 这表明 Fe 的加入虽然会影响其晶化行为 (如 T_g , T_x , T_{pi} 和 ΔT) 等, 但并未改变其晶化和玻璃转变的动力学效应. 在图 1 中还可以明显地看到, 随着加热速率 φ 的增加, 第一晶化峰变窄并逐渐消失. Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 大块非晶合金在加热速率 $\varphi=200$ K/s 时即足以抑制晶化^[11], 而在 Zr 基大块非晶合金中用原子分数为 8% 的 Fe 替换 Ni 之后, 当 $\varphi=80$ K/min 时就已经抑制了第一晶化峰的出现, 说明 Fe 加入后对该合金在过冷液相区中的原子扩散率影响很大, 而扩散率又影响了形核速率和生长速率. 这可能是由于 Fe 部分地替代了 Ni, 加强了合金内部的相互作用, 造成原子迁移势垒升高, 导致原子的输运受到抑制.

图 2 是 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₂Be_{22.5}Fe₈ 大块非晶合金的玻璃转变温度 T_g , 起始晶化温度 T_{x1} 和晶化峰值温度 T_{pi} 的 Kissinger 曲线. 从图可见, $\ln(T^2/\varphi)$ 与 $1/T$ 存在很好的线性关系. 由其斜率计算得到的晶化表现激活能亦列于表 1 中.

实验表明, 无论是淬火态还是退火态的 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₂Be_{22.5}Fe₈ 大块非晶合金样品, 其 T_g , T_x , T_{pi} 和 ΔT 均随 DSC 加热速率 φ 的增加而增加. 图 3 表明淬火态 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₂Be_{22.5}Fe₈ 大块非晶合金的 T_g , T_x 和 T_{pi} 与 $\ln \varphi$ 成线性关系, 可表示为

$$T = A_T + B_T \ln \varphi \quad (2)$$

表 1 淬火态和退火态 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x 大块非晶合金的热力学性能和表现激活能 ΔE

Table 1 Values of T_g , T_x , T_{pi} , $\Delta T (= T_x - T_g)$ and ΔE for as-prepared Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x and Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₂Be_{22.5}Fe₈ at different states

x	State	T_g , K	T_{x1} , K	T_{p1} , K	T_{p2} , K	ΔT , K	ΔE_{p1} (kJ/mol)/ r	ΔE_{p2} (kJ/mol)/ r
0	As-prepared	629	710	722	741	81	192.56/0.989	267.33/0.995
2	As-prepared	627	687	701	733	60	226.66/0.999	319.85/0.998
5	As-prepared	634	687	701	736	53	266.21/0.998	332.64/0.999
8	As-prepared	615	704	713	720	89	214.65/0.998	221.63/0.994
8	Annealed at 638 K for 20 min	623	666	686	708	43	270.82/0.989	277.27/1.000
8	Annealed at 638 K for 120 min	611	703	709	769	91	319.67/0.994	253.91/0.997

Note: values of T_g , T_x , T_{pi} and ΔT are measured at the heating rate of 20 K/min; r is the correlation coefficient

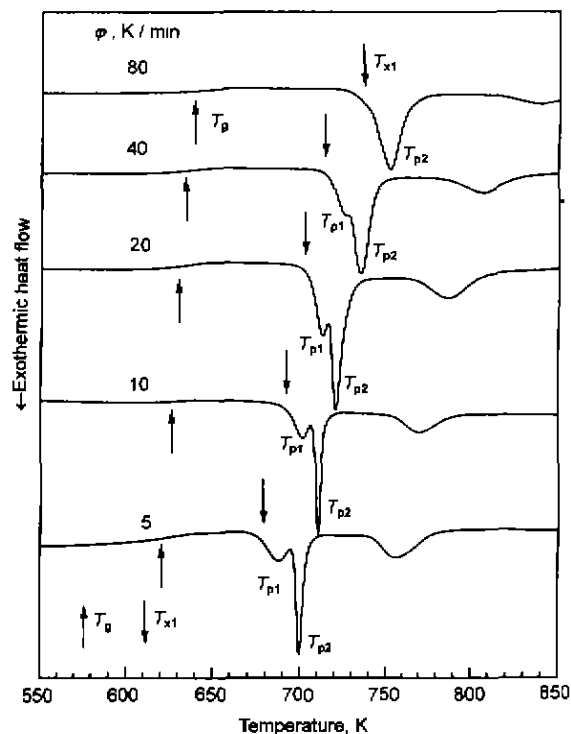


图1 淬火态 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_3$ 大块非晶合金在不同加热速率下的 DSC 曲线

Fig.1 DSC traces for the as-prepared $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_3$ bulk amorphous alloy at different heating rates

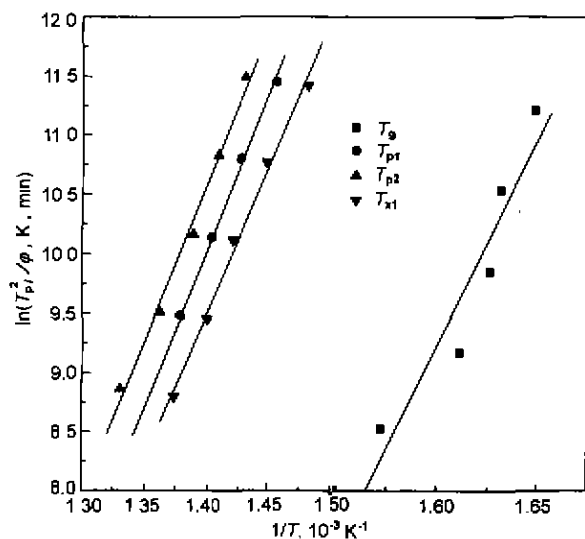


图2 淬火态 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_3$ 大块非晶合金的玻璃转变温度 T_g , 起始晶化温度 T_{x1} 和各晶化峰的峰值温度 T_{pi} 的 Kissinger 直线

Fig.2 Kissinger plots of glass transition temperature (T_g), crystallization onset temperature (T_{x1}) and crystallization peak temperatures (T_{pi}) for the as-prepared $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_3$ bulk amorphous alloy

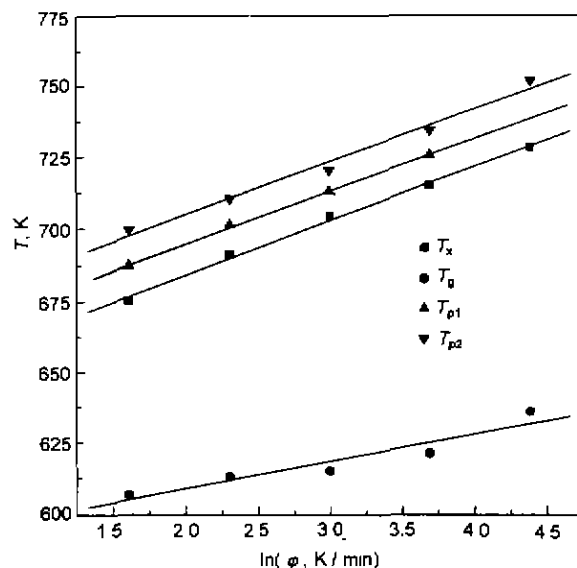


图3 淬火态 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_3$ 大块非晶合金的 T_x, T_g, T_{p1} 和 T_{p2} 与 $\ln \phi$ 的关系

Fig.3 Plots of T_g, T_x, T_{p1}, T_{p2} vs $\ln \phi$ for the as-prepared $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_3$ bulk amorphous alloy

式中, A_T 和 B_T 分别为常数. 表 2 列出了淬火态和退火态样品的 A_T 和 B_T 值. 从图 3 和表 2 中可以看出, 无论是淬火态还是退火态样品的晶化对加热速率的依赖均大于玻璃转变对加热速率的依赖, 即晶化的动力学效应比玻璃转变的动力学效应明显. 合金退火后其 B_T 值也有一定的变化, 即玻璃转变和晶化反应的动力学效应均有所减弱, 这与不加 Fe 时的 Zr 基大块非晶合金^[10] 有所不同.

晶化反应速率常数在某种程度上反映了玻璃形成能力的大小. 在 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ ($x=0, 2, 5, 8$) 大块非晶合金的制备过程中, $x=0-8$ 样品的淬火条件相同 (水淬), 即冷却速率相同, 根据 Arrhenius 定律, $v_T = v_0 \exp(-E/k_B T)$, 其中 v_T 是温度 T 时的晶化反应速率常数. 在晶化过程中, 为形成激活原子团簇, 参加反应的原子要通过碰撞获得额外的能量. 激活能可解释为一个原子要成为某种激活原子团簇的一部分而必须获得的能量. 根据 Kissinger 方程式 (1), 可以由 Kissinger 直线的斜率 C 和截距 D 得到频率因子 ν_0 , 即 $\nu_0 = C \exp(-D)$. 由各晶化峰的 ν_0 和 E 值可计算得到相应于峰值温度的晶化反应速率常数 v_{pi} . 从图 4 可见, 当合金的 Fe 含量 (原子分数) 从 0 到 5% 时, 其第一晶化峰峰值温度的晶化反应速率常数 v_{p1} 分别为 7.17×10^{-3} , 9.17×10^{-3} 和 10.10×10^{-3} ; 其第二晶化峰峰值温度的晶化反应速率常数 v_{p2} 分别为 10.70×10^{-3} , 11.30×10^{-3} 和 12.30×10^{-3} . 即随着 Fe 含量的增加, v_{pi} 逐渐增加, 而 ΔT 逐渐减小, 其玻璃形成能力也逐渐减小, 但当 Fe 含量增至 8%

表 2 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ 大块非晶合金的方程式 (2) 的常数值
Table 2 Values of A_T and B_T equation for $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ bulk amorphous alloys

x	State	$T_g (= A_g + B_g \ln \varphi)$		$T_x (= A_x + B_x \ln \varphi)$		$T_{p1} (= A_{p1} + B_{p1} \ln \varphi)$		$T_{p2} (= A_{p2} + B_{p2} \ln \varphi)$	
		A_g	B_g	A_x	B_x	A_{p1}	B_{p1}	A_{p2}	B_{p2}
0	As-prepared	612.49	5.68	645.31	21.86	664.93	20.68	698.10	15.66
2	As-prepared	606.28	6.63	636.32	17.31	649.92	17.15	693.15	13.44
5	As-prepared	617.27	5.39	646.83	13.81	659.00	14.76	697.74	13.08
8	As-prepared	589.80	9.53	646.69	18.75	658.56	18.20	667.65	18.61
8	Annealed at 638 K for 20 min	611.05	2.45	626.50	13.82	647.02	13.79	668.33	13.94
8	Annealed at 638 K for 120 min	588.63	8.29	669.66	10.49	671.83	12.59	715.34	18.36

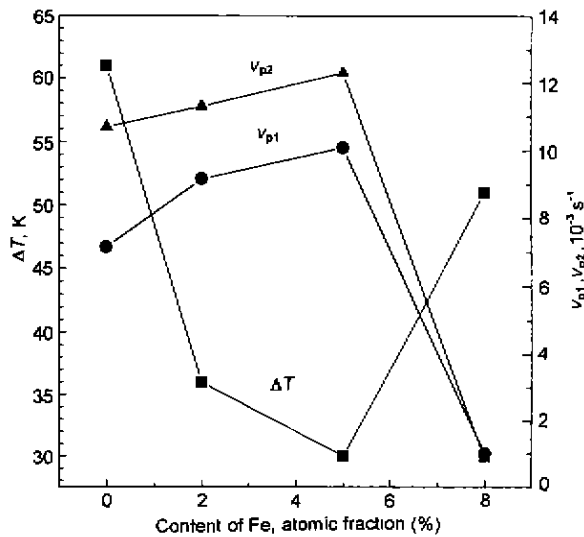


图 4 反应速率常数与玻璃形成能力的关系

Fig.4 Correlation of rate constant (v_{p1}) with the glass forming ability (represented by ΔT)

时, v_{p1} 急剧减小, 而 ΔT 增加, 这说明其玻璃形成能力又显著地提高了. v_{p2} 较小的大块非晶合金具有较强的玻璃形成能力.

2.2 退火处理导致的结构弛豫与玻璃转变及晶化

为了研究退火对大块非晶合金的玻璃转变和晶化行为的影响, 将淬火态样品在玻璃转变温度 T_g 附近 (过冷液相区内) 进行了不同时间的退火. 图 5 是其在 638 K 分别退火 20, 60, 120 min 的 X 射线衍射图. 从图 5 可以看到, 尽管图中第 2 个非晶包的强度随退火时间的延长而增加了, 但是 3 个退火样品在 X 射线衍射的有效分辨率内未观察到任何晶化峰出现, 说明它们仍然是非晶相. 这种变化的原因有待进一步研究.

图 6 是 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 大块非晶合金的淬火态样品及在 T_g 附近分别退火 20, 60 和 120 min 后样品的比热曲线的比较. 从图可以看出, 大块非晶合金在 T_g 附近退火后的曲线, 与淬火态样品的 DSC 曲线有显著的差别, 它的第一个晶化峰随退火时间的增加而逐渐

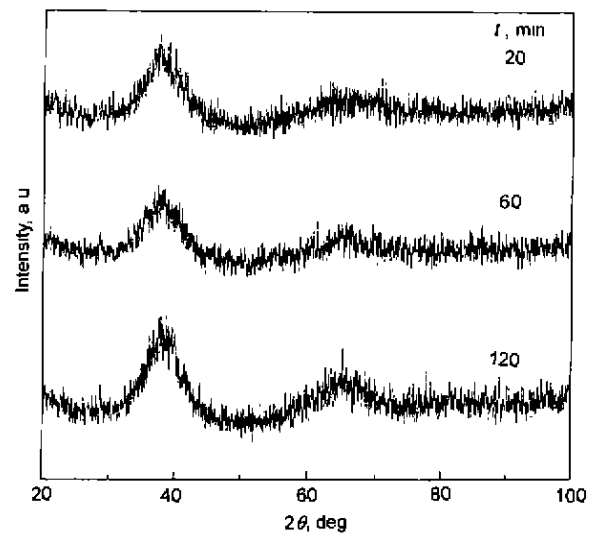


图 5 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 在 638 K 不同退火时间的 X 射线衍射图

Fig.5 XRD patterns for $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ alloy annealed at 638 K for different times

消失. 其 T_g 变化不大, 这说明退火诱发的结构变化对 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 大块非晶合金的玻璃转变影响不大. 但第一晶化峰的起始温度在退火 20 min 后降低为 666 K, 这使得过冷液相区变小. 之后, 随着退火时间的增加, 原 T_{x1} 和 T_{p1} 消失, T_{x2} 和 T_{p2} 变为 T_{x1} 和 T_{p1} , 与淬火态数值相同, 过冷液相区显著增加. 这些结果表明退火可以明显地引起结构弛豫, 并且显著地影响随后的玻璃转变和晶化行为. 在加热速率 $\varphi=20$ K/min 下的热力学性能和通过 Kissinger 方程计算得到的晶化的表观激活能亦见表 1. 退火后的大块非晶合金仍然具有同淬火态的样品相同的动力学特征, 即 T_g , T_x 和 T_{p1} 等同样随着加热速率的增加而增加. Fe 加入后, 可使 Zr 基大块非晶合金的晶化表观激活能增加. 但是, 随着 Fe 含量的增加, 晶化表观激活能下降. 这说明适量 Fe 的加入可以提高 Zr 基大块非晶合金的表观激活能. 其机理目前尚不清楚. 而在过冷液相区内退火可使含 Fe 的 Zr 基大

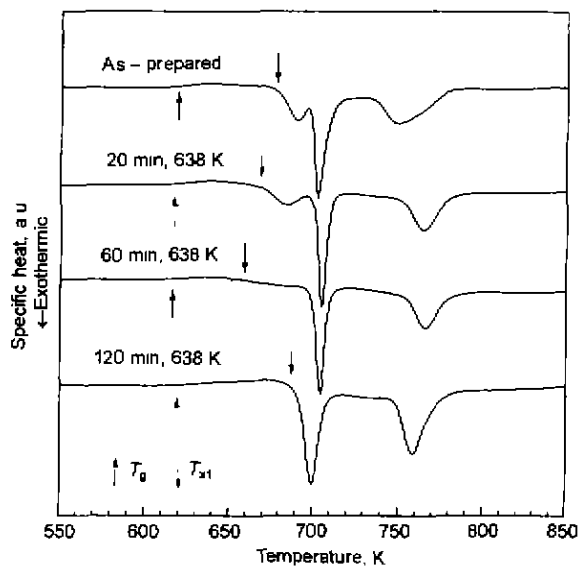


图6 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 的淬火态和退火态样品的比热曲线

Fig.6 Specific heat traces for $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ alloy as-prepared and annealed at 638 K for different times ($\varphi=10$ K/min)

块非晶合金的晶化表现激活能增加。这也说明 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 大块非晶合金在 T_g 附近退火后,其内部的局域原子结构已经发生了变化。

大块 Zr 基非晶合金在 T_g 附近退火后,其内部的局域原子结构会发生变化。对于 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块非晶合金,当其在 T_g 附近退火时,分离为成分不同的两个非晶相^[7],其局域原子结构也会明显变化,从而改变其玻璃转变和晶化行为。同样,对于 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 大块非晶合金,淬火态样品在连续加热过程中,也将经历结构弛豫、形核和长大等过程,大块非晶合金的晶化过程包括形核和长大,因此由 Kissinger 方程得到的表现激活能是形核和长大激活能的综合,而形核和长大与合金中组元的扩散系数密切相关。大块非晶合金在 T_g 附近的退火所引发的弛豫、成分分离和晶核的形成等,改变了其随后在连续加热中的形核过程。淬火态 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 合金的形核主要是由于在非晶中存在着成分波动,而退火态 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 合金由于成分的不均匀性,其形核主要是非均质形核过程。在普通非晶合金中,

其扩散系数与样品的弛豫状态密切相关,其扩散机制也有所不同,发生结构弛豫后其扩散系数较淬火态样品小^[12]。退火后, $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 合金晶化的表现激活能与淬火态相比有所增加,这可能反映了退火态样品有较小的扩散系数。

3 结论

(1) Zr 基大块非晶合金掺入 Fe 后,无论是淬火态还是退火态样品其 T_g , T_x , T_p 和 ΔT 都随加热速率的增加而增加,晶化的动力学效应比玻璃转变的动力学效应明显,退火后玻璃转变和晶化反应的动力学效应减弱,这与不含 Fe 的 Zr 基大块非晶合金明显不同。

(2) Zr 基大块非晶合金掺入 Fe 后的玻璃形成能力与峰值温度下的最大反应速率常数 v_p 有关,反应速率常数越小,其熔体的玻璃形成能力越强。

(3) $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 大块非晶合金退火态样品的玻璃转变及晶化行为与相应的淬火态样品相同。与淬火态样品相比较,退火态样品的晶化表现激活能增加。

参考文献

- [1] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 2342
- [2] Wang W H, Wang W K, Bai H Y. *Sci Chin*, 1998; 41A: 756
- [3] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, Ohba K, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1993; 34: 1234
- [4] Shen T D, Schwarz R B. *Appl Phys Lett*, 1999; 75: 49
- [5] Zhao D Q, Zhuang Y X, Zhang Y, Pan M X, Wu G H, Meng L Q, Wang W H. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 329 (赵德乾, 庄艳秋, 张勇, 潘明祥, 吴光恒, 孟丽琴, 汪卫华. 金属学报, 2000; 36: 329)
- [6] Busch R, Kim Y J, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1995; 77: 4039
- [7] Tsao S S, Spaepen F. *Acta Metall*, 1989; 33: 881
- [8] Wang W H, Wei Q, Friedrich S. *Phys Rev*, 1998; 57B: 8211
- [9] Guo Y C, Wang Z X. *Amorphous Physics*. Beijing: Science Press, 1984: 140 (郭贻斌, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984: 140)
- [10] Zhuang Y X, Zhao D Q, Zhang Y, Wang W H, Pan M X. *Sci Chin*, 2000; 43A: 1195
- [11] Schroers J, Masuhr A, Johnson W L, Busch R. *Phys Rev*, 1999; 60B: 11855
- [12] Frank W, Hörner A, Scharwachter P, Kronmüller H. *Mater Sci Eng*, 1994; 179/180A: 36