文章编号: 1000-5773(2007)03-0283-06

高温高压下冲击波淬火的锆基大块 金属玻璃的相演化过程研究*

杨超1,2,陈维平1,战再吉2,蒋建中3

(1. 华南理工大学金属新材料制备与成型广东省重点实验室,广东广州 510640; 2. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,河北秦皇岛 066004; 3. 浙江大学新结构材料实验室,浙江杭州 310027)

摘要:采用同步辐射能散 X 射线衍射技术,研究了高温高压下利用冲击波淬火技术制备的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块金属玻璃的相演化过程。研究结果发现:在实验压力范围内,在不同压力下试样具有相同的初始析出相 Zr_2Be_{17} ,但是随后的相演化过程是不同的,根据应用压力的不同,试样的相演化过程可以分为 3 个不同的区域;另外,试样的晶化温度随着压力的增大而升高,但是在 6.0 GPa 存在一个突然的下降,在此压力点试样具有不同于其它压力点的相演化过程。相演化过程的不同和晶化温度的突然下降,可能归因于在不同压力下试样具有不同的原子构型。

关键词:大块金属玻璃;高温高压;相演化;同步辐射;X 射线衍射中图分类号: O521.2;O751 **文献标识码:**A

1 引 言

金属玻璃的晶化是一个从非平衡态到平衡态的动力学转变过程。通常来说,在加热条件下,经历一定的亚稳转变阶段,金属玻璃将转变为平衡晶相[1]。然而,由于压力能改变金属玻璃中的原子构型和原子迁移过程,因此,在压力作用下,金属玻璃的晶化路径将与常压下大相径庭。许多研究结果表明,由于压力能延迟晶化所必需的长程原子输运,因此,压力能抑制晶化的进行,从而导致晶化温度的升高[2]。也有报道说,压力不仅影响晶化温度,而且能改变晶化顺序[3]。长期以来,人们的目光集中于拥有相对简单晶化过程的二元金属玻璃(薄膜和条带)在压力下的晶化过程研究。对近来发展出的具有极大工程应用前景的大块金属玻璃(Bulk Metallic Glass,BMG)来说,其晶化过程更加复杂[2,4-5]。近来,利用原位同步辐射 X 射线衍射技术发现,高压下水淬 Zr_{44} Ti_{14} $Cu_{12.5}$ Ni_{10} $Be_{22.5}$ 大块金属玻璃具有相同的初始析出相 Zr_2 Be_{17} ,但是随后的相演化过程是不同的,而且在 5.6 GPa 压力下,试样具有不同于其它压力的相演化顺序;与此相对应的是,在实验压力范围内,试样的晶化温度随着压力的增大而升高,但是在 5.6 GPa 下存在一个突然的下降[5]。

长期以来,金属玻璃的制备方法主要为熔体淬火法,例如水淬法、旋甩法和铜模吸铸法等。这些制备方法主要与温度相关,可以获得大的熔体冷却速率。除了温度,压力也极大地影响着金属玻璃的形成,考虑到高压抑制晶体形核和长大、过热使合金熔体结构发生不可逆转变等对大块金属玻璃形成的作用,冲击波淬火技术被成功地用于制备 Zr_{41} Ti_{14} $Cu_{12.5}$ Ni_{10} $Be_{22.5}$ 大块金属玻璃^[6]。与水淬法相比,冲击波淬火具有高达几千度的淬火温度和几百吉帕的淬火压力、极短的持续时间等特点,合金熔体在这三种

^{*} 收稿日期: 2006-09-07: 修回日期: 2006-12-11

基金项目:中国博士后科学基金(20060390198);华南理工大学博士后创新基金(05243)

作者简介: 杨 超(1977—),男,博士,主要研究方向为大块金属玻璃及其复合材料的成形和高压效应. E-mail:cyang@scut.edu.cn

效应的耦合作用下被淬火到玻璃态。因此,冲击波淬火的大块金属玻璃具有不同于水淬大块金属玻璃的短程结构^[7]。然而,在高温高压作用下,冲击波淬火和水淬法制备的大块金属玻璃是否具有相同的相演化过程,特别是冲击波淬火的大块金属玻璃是否也存在晶化温度的突然下降,都是十分令人感兴趣的问题。

2 实验方法

冲击波淬火(淬火压力为 100 GPa)和水淬法制备 Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属玻璃的详细过程见参考文献[6]。原位高温高压能散 X 射线衍射实验是在德国汉堡同步辐射中心 HASYLAB 的MAX80 同步辐射站进行的。实验中使用的短波波长为 0. 032 281 nm。实验设备为多砧高压 X 射线装置。试样容器为边长 8 mm 的立方体,具体的试样组装图见参考文献[5]。其中,圆柱氮化硼容器的内径为 1 mm。容器的中心部分充满了 Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属玻璃粉末,其下部为用于压力标定的 NaCl 粉末。在高温高压实验中,电流通过两个合适的压砧流经石墨加热炉对试样进行加热,利用紧靠试样的热电偶测量试样温度,其误差为±1 K,利用 Decker 状态方程从 NaCl 晶体常压和高压下最强的(200)峰的晶格常数偏移来计算实验压力^[8]。每次实验都先在室温下压缩试样到所需的高压,然后以 2 K/s 的加热速率等压加热到 889 K,每隔 8 K 记录一个能散 X 射线衍射谱。纯 Zr、Fe 和Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属玻璃粉末被用来检验加热过程中试样可能的氧化情况,结果发现,直到在 889 K 温度下热处理后,仅仅探测到了纯的合金相。

3 实验结果与讨论

实验结果表明,压力强烈地影响着冲击波淬火的 Zr_{41} Ti_{14} $Cu_{12.5}$ Ni_{10} $Be_{22.5}$ 大块金属玻璃的相演化过程和晶化温度。在从 $0.3\sim6.5$ GPa 的压力范围内,随着温度的升高,冲击波淬火的大块金属玻璃试样的初始析出相均为 Zr_2 Be_{17} ,但是随后的相演化顺序是不同的。根据压力范围的不同,其相演化过程大致可以分为 3 个不同的压力区:小于 1.5 GPa $\sqrt{2}$. $1\sim5.4$ GPa 和 6.0 GPa 左右。

图 1 为在 0.3 GPa 压力(Ed = 10.803 keV • nm)和不同温度下冲击波淬 火的 Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12 5} Ni₁₀ Be_{22 5} 大块金属玻 璃的原位能散 X 射线衍射谱。在每一温 度都可观察到大约位于 E=45 keV处的非 晶弥散峰,来自氮化硼的布拉格峰以及小 于34 keV能量范围内的荧光峰。在707 K, 非晶弥散峰上出现了一个新的来自 Zr_2Be_{17} 相的衍射峰(E=41.0 keV)。随着 温度的升高,在 739 K,开始观察到来自 Zr_2Be_{17} 相的另一条衍射峰(E=47.9 keV)。 当温度升高到755 K时,探测到了来自 Zr₂Cu 相的一个新的衍射峰。随着温度的 继续升高,冲击波淬火的试样展现出与水 淬试样不同的相演化顺序[5],与水淬试样 在 0.5 GPa 下的相演化顺序不同的是, Zr₂Cu 相析出后,紧接着在 779 K 的析出 相为 Zr₂Ni 相(E=43.1,45.4,53.3 keV) 和 Zr₂Ni₇相(E=35.8,57.7 keV)。随着 温度的逐渐升高,析出相的衍射峰强度连 续增大,在803 K,才观察到来自 ZrBe₂ 相

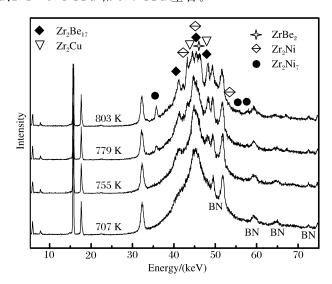


图 1 0.3 $GPa(Ed=10.803 \text{ keV} \cdot \text{nm})$ 和不同温度下,冲击波淬火的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块金属玻璃试样的原位能散 X 射线衍射谱(小于 34 keV 的峰为荧光峰)

Fig. 1 $In\ situ$ energy-dispersive X-ray powder diffraction patterns recorded at various temperatures and at 0. 3 GPa

(Ed=10.803 keV • nm) for Zr₄₁ Ti₁₄Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} BMG prepared by shock-wave quenching

(The fluorescence peaks locate in the energy range below 34 keV)

的衍射峰(E=46.3 keV)。然后,随着温度的逐渐升高,所有析出相的衍射峰强度逐渐升高。

冲击波淬火试样在 $2.1 \sim 5.4$ GPa下具有同样的相演化顺序。图 2 为在 2.1 GPa(Ed=10.782 keV·nm)和不同温度下冲击波淬火试样的原位能散 X 射线衍射谱。试样的初始析出相仍然为 $2r_2Be_{17}$ 相,其衍射峰(E=41.8 keV)出现在 745 K。当温度升高到 769 K,探测到了来自 $2r_2$ Cu 相的衍射峰(E=44.8,48.4 keV)和其它来自 $2r_2Be_{17}$ 的衍射峰(E=48.4 keV)。在 817 K,观察到了来自 $2r_2Be_2$ 相的衍射峰(E=47.2 keV)。然后,随着温度的逐渐升高,析出相的衍射峰强度连续增大,直到 865 K,都没有出现其它析出相。

令人感兴趣的结果是,与水淬 Zr₄₁ Ti₁₄Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属玻璃在 5.6 GPa 下晶化温度的突然下降相同,冲 击波淬火试样在 6.0 GPa 处晶化温度也存 在一个突然的下降,但是两种试样在晶化 温度下降处压力点的相演化顺序是不同的 (见图 3 和参考文献[5])。图 3 为在

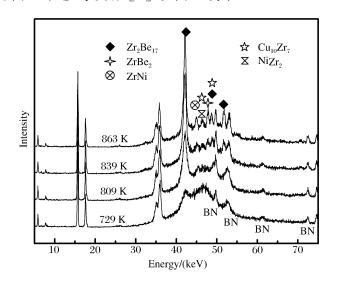


图 3 在 6.0 GPa(*Ed*=10.772 keV•nm)和不同温度下, 冲击波淬火的 Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属玻璃试样的 原位能散 X 射线衍射谱(小于 37 keV 内的峰为荧光峰)

Fig. 3 In situ energy-dispersive X-ray powder diffraction patterns recorded at various temperatures and at 6.0 GPa

(Ed=10.772 keV • nm) for Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} BMG prepared by shock-wave quenching

(The fluorescence peaks locate in the energy range below 37 keV)

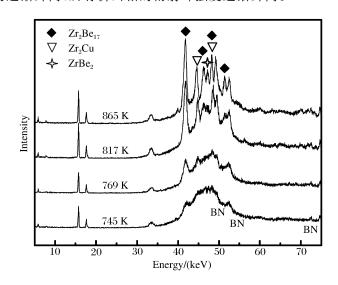


图 2 2.1 GPa(Ed=10.782 keV·nm)和不同温度下, 冲击波淬火的 Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属玻璃试样的 原位能散 X 射线衍射谱(小于 35 keV 内的峰为荧光峰) Fig. 2 In situ energy-dispersive X-ray powder diffraction patterns recorded at various temperatures and at 2.1 GPa (Ed=10.782 keV·nm) for Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} BMG

% prepared by shock-wave quenching (The fluorescence peaks locate in the energy range below 35 keV) $\,$

6.0 GPa(Ed=10.772 keV · nm)和不同 温度下冲击波淬火试样的原位能散 X 射 线衍射谱。试样的初始析出相仍然是 Zr_2Be_{17} 相,但是其衍射峰(E=42.2 keV) 出现在 729 K。这表明在 6.0 GPa 时,冲击 波淬火试样的晶化温度为 729 K,低于 5.4 GPa的晶化温度(769 K)。在 809 K,探 测到了来自 ZrNi 相的衍射峰(E=45.0 keV)。直到839 K,才探测到新的来 自亚稳 $fcc-NiZr_2$ 相 (E=46.4 keV)[9]、 $Cu_{10}Zr_7$ 相(E = 46.4, 48.7 keV)和 $ZrBe_2$ 相(E=47.8 keV)的衍射峰。在常压和连续 加热条件下,在用原位 X 射线研究 120 GPa 下冲击波淬火的 Zr41 Ti14 Cu12.5 Ni10 Be22.5 大块 金属玻璃的相演化过程中,分别在725 K和 873 K 观察到了 ZrNi 相和 Cu₁₀ Zr₇ 相的析 出[10],因此当前的实验结果是合理的。虽 然本实验中使用的试样是在 100 GPa 的冲 击波压力下制备的,但是由于压力对大块 金属玻璃原子构型和原子迁移性的影响, 因此,在 839 K 获得了Cu₁₀Zr₇相。另外,

高压下 Cu_{10} Zr_7 相在高温的析出也许还与 Be_*Zr_*Ni 等组元在低温的析出有关。然后,随着温度的逐渐升高,析出相的衍射峰强度连续增大,直到 863 K,没有探测到其它新相的析出。

压力不但强烈地影响大块金属玻璃试样的相演化过程,而且也强烈地影响试样的晶化温度。图 4 为冲击波淬火试样的晶化温度随压力的变化关系。由图 4 可见,随着压力的升高和相演化过程的不同,冲击波淬火的试样晶化温度逐渐升高,但是在 6.0 GPa 存在一个突然的下降。虽然试样在 6.0 GPa 的相演化过程不同于水淬试样在 5.6 GPa 的相演化过程,但是其晶化温度的下降和水淬试样在 5.6 GPa 晶化温度的下降具有同样的特征。这说明压力和冷却速率等制备条件对大块金属玻璃晶化温度的下降没有影响。考虑到压力标定和设备等因素导致的误差,可以得出一个结论:在某一相同的压力区,冲击波淬火和水淬条件下制备的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块金属玻璃的晶化温度都存在突然的下降。大块金属玻璃晶化温度的突然下降也许是由不同压力下金属玻璃存在不同的原子构型造成的。为了阐明压力对大块金属玻璃试样原子构型的影响,有必要研究由原位 X 射线数据导出的全双体分布函数 g(r) 与压力的关系。

图 5 为在 6.0 GPa 和室温下,冲击波淬火的大块金属玻璃的原位同步辐射 X 射线衍射谱。位于 33.5~37.5 keV 范围内的明锐衍射峰是荧光峰,峰值分别位于 E=49.8、53.0 和 62.5 keV 的峰为 BN 的衍射峰,大块金属玻璃试样的衍射峰中心位于能量 E=46.0 keV。在实验压力范围内,试样在高压下没有晶化峰出现,说明其在实验压力范围内比较稳定。将试样在室温和高压下的原位同步辐射 X 射线衍射谱通过数学处理,进行谱峰分离,除去荧光峰、BN 的衍射峰以及玻璃试样衍射峰背底的影响,获得完全的大块金属玻璃的衍射峰。图 5 为对冲击波淬火试样在 6.0 GPa 和室温下的同步辐射 X 射线衍射谱进行谱峰分离的示意图。谱峰分离后,试样的衍射峰中心峰值位于 E=46.44 keV。按照上面的方法,对各压力条件下大块金属玻璃的能量衍射谱进行谱峰分离,然后获得全双体分布函数g(r)曲线[11]。

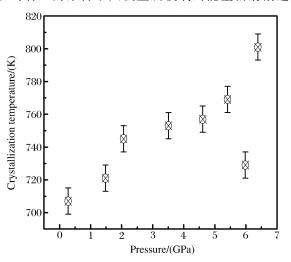


图 4 冲击波淬火的 Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属的晶化温度和 压力的依存关系

Fig. 4 Pressure dependence of crystallization temperature for $Zr_{41} Ti_{14} Cu_{12.5} Ni_{10} Be_{22.5} BMG$ prepared by shock-wave quenching

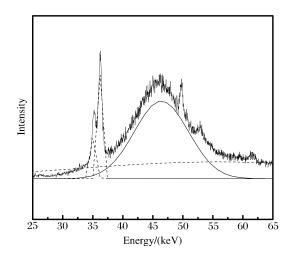


图 5 冲击波淬火的 Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属 玻璃的原位同步辐射 X 射线衍射谱的谱峰分离示意图 (图中谱线为试样在 6.0 GPa 和室温下的衍射谱) Fig. 5 Separation of pattern and peak of *in situ* synchrotron radiation X-ray diffraction pattern at 6.0 GPa of Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} BMG prepared by shock-wave quenching

图 6 是常温和不同压力下冲击波淬火的 Zr_{41} Ti_{14} $Cu_{12.5}$ Ni_{10} $Be_{22.5}$ 大块金属玻璃的全双体分布函数 g(r) 的曲线。在 0 GPa 下,试样全双体分布函数 g(r) 曲线的第一峰最大值对应的原子间距为 0. 280 8 nm,对应的最近邻原子对主要是 Zr-Ni 原子对 $(r=0.284\ 6\ nm)^{[7]}$ 。随着压力的增大,0. 3 GPa 时,g(r) 曲线的第一峰最大值对应的原子间距为 0. 274 7 nm;1. 5 GPa 时,g(r) 曲线的第一峰最大值对应的原子间距为 0. 268 1 nm,这两个压力下对应的最近邻原子对主要是 Zr-Be 原子对 $(r=0.270\ 1\ nm)$,但也许包含合金

中的Zr-Ni原子对、Be-Ti(r=0.2585 nm)原子对以及其它原子对。当压力增大到 3.1 和5.4 GPa时,g(r)曲线第一峰最大值对应的原子间距分别为 0.2685 和 0.2672 nm,此时对应的最近邻原子对仍然主要为 Zr-Be 原子对(r=0.2701 nm)。当压力升高到 6.0 GPa时,g(r)曲线第一峰最大值对应的原子间距值增大为 0.2713 nm,此时最近邻原子对也许主要是 Zr-Be(r=0.2701 nm)和 Zr-Ni(r=0.2846 nm)原子对。当压力增大到 6.4 GPa时,g(r)曲线第一峰最大值对应的原子(由线第一条)。

因此,在实验压力范围内,随着压力的增大,冲击波淬火的 Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} 大块金属玻璃内的原子构型发生了变化。其主要原子对从常压下的第一近邻 Zr-Ni 原子对,在较低的压力下经过中间的 Zr-Be 原子对的变化,到 6.0 GPa 达到一个新的原子构型,其第一近邻原子对又回到 Zr-Ni 和 Zr-Be原子对。金属玻璃在不同的压力下具有不同的原子构型已经被其他研究者所证实^[12],因此,在本实验中,虽然不能具体确定最近邻原子对的种类

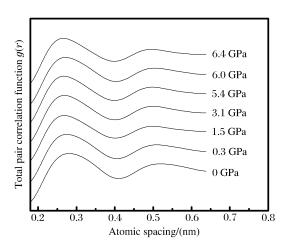


图 6 常温和不同压力下,冲击波淬火的 $Zr_{41} Ti_{14} Cu_{12.5} Ni_{10} Be_{22.5}$ 大块金属玻璃试样的 全双体分布函数 g(r)

Fig. 5 Total pair correlation function of $Zr_{41} Ti_{14} Cu_{12.5} Ni_{10} Be_{22.5} BMG$ prepared by shock-wave quenching under various pressures at room temperature

及其配位数,但是通过以上分析可以认为,大块金属玻璃在压力的作用下其原子构型发生了一系列的变化。原子构型的不同导致了试样在不同压力下具有不同的晶化顺序,以及在某一压力下晶化温度的突然下降。

4 结 论

利用同步辐射 X 射线衍射研究了高温高压下冲击波淬火的 Zr_{41} Ti_{14} $Cu_{12.5}$ Ni_{10} $Be_{22.5}$ 大块金属玻璃的相演化过程。结果表明,试样在不同的压力下具有相同的初始析出相 Zr_2 Be_{17} ,但是随后的相演化顺序是不同的。另外,随着压力的升高,其晶化温度在某一压力点存在突然的下降。冲击波淬火试样相演化过程的不同可能归因于其不同压力下具有不同的原子构型。

References:

- [1] Wang W K. The Transformation of Amorphous Alloys under High Pressure [J]. Progress in Physics, 1984, 4(4): 525-549. (in Chinese)
 - 王文魁. 非晶合金的高压变态 [J]. 物理学进展,1984,4(4):525-549.
- [2] Jiang J Z, Zhou T J, Rasmussen H K, et al. Crystallization in Zr_{41,2} Ti_{13,8} Cu_{12,5} Ni₁₀ Be_{22,5} Bulk Metallic Glass under Pressure [J]. Appl Phys Lett ,2000,77(22):3553-3555.
- [3] Wang W K, Iwasaki H, Fukamichi K. Effect of High Pressure on the Crystallization of an Amorphous Fe₈₃ B₁₇ Alloy [J]. J Mater Sci,1980,15:2701-2708.
- [4] Sun L L, Kikegawa T, Wu Q, et al. Unusual Transition Phenomenon in Zr-Based Bulk Metallic Glass upon Heating at High Pressure [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(17): 3087-3089.
- [5] Yang C, Wang W K, Liu R P, et al. Crystallization of Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} Bulk Metallic Glass under High Pressure Examined by *in situ* Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction [J]. J Appl Phys, 2006, 99:023525.
- [6] Yang C, Liu R P, Zhan Z J, et al. Formation of ZrTiCuNiBe Bulk Metallic Glass by Shock-Wave Quenching [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87:051904.

- [7] Yang L, Chao Y, Saksl K, et al. Short-Range Structure of Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12,5} Ni₁₀ Be_{22,5} Glass Prepared By Shock Wave [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(24):4998-5000.
- [8] Decker D L. High-Pressure Equation of State for NaCl, KCl, and CsCl [J]. J Appl Phys, 1971, 42:3239-3244.
- [9] Altounian Z, Batalla E, Strom-Oisen J O, et al. The Influence of Oxygen and Other Impurities on the Crystallization of NiZr₂ and Related Metallic Glasses [J]. J Appl Phys, 1987, 61:149-155.
- [10] Yang Ch. Effect of Shock Wave on ZrTiCuNiBe Bulk Metallic Glass [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2005. (in Chinese)
 - 杨 超. ZrTiCuNiBe 大块金属玻璃的冲击波效应研究 [D]. 秦皇岛:燕山大学,2005.
- [11] Fan C Z, Sun L L, Wei Z J, et al. Calculation of Reduced Distribution Function of Zr_{41.2} Ti_{13.8} Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} Bulk Amorphous Alloy by Monte Carlo Method [J]. Sci China, Ser G, 2004, 34(4):448-457.
- [12] Sun L L, Wang W K, Wang L M, et al. Structural Evaluation of Fe₅₀ Co₁₀ Zr₈ Mo₅ Nb₂ B₁₅ Metallic Glass under High Pressure [J]. Phys Rev B, 2003, 68(5):052302.

Phase Evolution of Zr-Based Bulk Metallic Glass Prepared by Shock-Wave Quenching under High Temperature and High Pressure

YANG Chao^{1,2}, CHEN Wei-Ping¹, ZHAN Zai-Ji², JIANG Jian-Zhong³

- (1. Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing, School of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
- 2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;
 - 3. Laboratory of New Structured Materials, Zhejiang University,

 Hangzhou 310027, China)

Abstract; Phase evolution (PH) of Zr₄₁ Ti₁₄ Cu_{12.5} Ni₁₀ Be_{22.5} bulk metallic glass (BMG) prepared by shock-wave quenching has been studied under high-temperature and high-pressure using *in situ* synchrotron radiation energy-dispersive X-ray diffraction. The results show that the primarily precipitated phase is Zr₂Be₁₇ at applied pressures, but the subsequent PH processes are different. The crystallization temperature increases with pressure, but with a sudden drop at about 6.0 GPa. Compared with experimental results of the BMG prepared by water quenching, it can be concluded that crystallization temperature of the BMGs prepared by shock-wave quenching and water quenching all drop at the same pressure region, at which their PHs are different from those of other pressures. The different PHs and the drop of crystallization temperature may be attributed to that the BMG possesses different atomic configuration at different pressures.

Key words: bulk metallic glass; high temperature and high pressure; phase evolution; synchrotron radiation; X-ray diffraction