

Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 块体非晶合金结构自由体积周围化学环境的研究

张克勤

(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)

摘要: 采用 X 射线衍射 (XRD)、正电子湮没技术 (PAT)-多普勒展宽谱, 研究 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 块体非晶合金及其过冷液相区结构自由体积周围的元素分布。结果表明: 原始制备的 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 块体非晶合金其结构自由体积周围主要富集 Zr 原子, 在过冷液相区 ($T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$) 等温退火后, 在该合金结构自由体积周围探测到 Zr、Ti 和 Be 原子。

关键词: Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 块体非晶合金; 结构自由体积; 多普勒展宽谱; 化学环境

中图分类号: TG139^{+.8}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1429-03

具有较强玻璃形成能力的 Zr 基块体非晶合金, 以其优异的性能, 吸引了众多科技工作者^[1,2]。该合金显示出明显的短程有序和类液态无序结构, 人们把这些材料的结构用无序密堆硬球模型来描述: 同样大小的不可压缩的硬球, 在晶态固体物理学中可堆成 ABAB 或 ABCABC……的密堆结构^[3]。但在非晶态固体物理学中只能以无序密堆分布^[4]。“无序”指没有晶态中的长程有序, “密堆”也和晶态中的密堆不一样, 球和球之间的距离要大一些, 球之间的空间可组成一些称为 Bernal 的多面体, 这些空位称为结构自由体积 (structural free volume)。

过冷液相区是衡量非晶合金形成能力和热稳定性的一个重要参数, 合金的过冷液相区越宽, 则非晶态越稳定^[5-7]。通过研究合金在过冷液相区的微结构及稳定性机制, 扩展合金的过冷液相区, 可以提高非晶合金的形成能力, 有望获得性能更加优异的新型块体非晶合金, 拓宽非晶合金作为结构材料的应用领域^[8]。因此, 为了获得更加优异的性能, 控制合金的亚稳结构的形成具有重要的意义。正电子湮没技术是揭示非晶合金中结构自由体积区域性质的理想工具^[9], 通常情况下, 正电子湮没测量技术有 3 种方法, 一种是测定正电子寿命, 另一种是电子-正电子湮没光子的多普勒展宽测量, 再一种方法是角关联测量法^[10]。本实验采用双探头共谐多普勒展宽技术, 通过对电子动量分布的测量, 研究块体非晶合金 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}

结构自由体积周围的化学环境。该技术可将正电子-电子湮没图谱的峰背比提高到 10^5 , 因此, 可以描绘出正电子与芯电子湮没引起的多普勒展宽谱的变化。由于芯电子保持了他们原子的特征, 因此, 通过研究正电子湮没的高动量区的电子分布, 就可以在原子尺度上确定出该周围区域化学元素的分布情况^[11]。

1 实验部分

1.1 样品制备

将高纯度的组元元素(纯度为 99.99%到 99.9999%)按所需要的 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 原子百分比配料, 采用高真空电弧炉熔炼母合金。将母合金粉碎装入石英玻璃管中, 并抽真空($P=10^{-3}\text{ Pa}$), 在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 加热使合金熔化并保温 1 h, 待其成分均匀后水淬, 制成直径为 10 mm 的柱状块体合金。经 X 射线衍射(XRD)验证, 所制合金为非晶态(见图 1)。

1.2 实验方法及仪器

将得到的非晶合金切割成 2 mm 厚的圆片, 将一部分样品在真空环境下($P=10^{-5}\text{ Pa}$)在过冷液相区进行低温退火处理。实验中退火温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ (该合金的玻璃转变温度 T_g 为 375 $^{\circ}\text{C}$, 晶化温度 T_x 为 435 $^{\circ}\text{C}$), 退火时间分别为 30~300 min(每隔 30 min 测一个点)。样品在 400 $^{\circ}\text{C}$ 退火 300 min 后, 经 X 射线衍射(XRD)验证, 仍为非晶态。

采用双探头共谐多普勒展宽技术来测定正电子-

收到初稿日期: 2008-12-14; 收到修改稿日期: 2009-06-05

基金项目: 国家自然科学基金 (10374078); 河北省自然科学基金 (502172)

作者简介: 张克勤, 女, 1962 年生, 硕士, 高级工程师, 燕山大学材料科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8074631, E-mail: zk91006@yahoo.com.cn

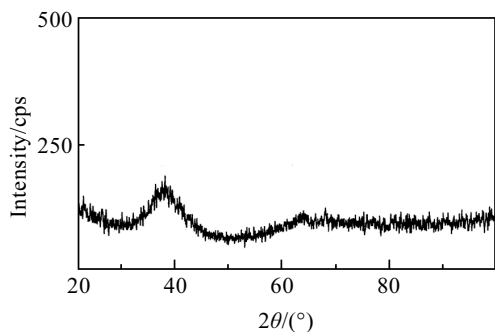


图 1 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金原始态的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of as-prepared bulk amorphous $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloys

电子湮没光子的多普勒展宽谱。采用两个高纯 Ge 探头，测量共谱计数 $>10^7$ ，峰背比 $>5 \times 10^5$ 。正电子源为 $^{22}NaCl$ 。采用上述实验技术可以获得芯电子动量分布 ($P_L \geq 20 \times 10^{-3} m_0c$)。

2 结果及讨论

研究工作表明^[12]，正电子-电子湮没光子的多普勒展宽的比率曲线在高动量区的形状可以揭示原子种类特征。一般而言，在正电子湮没谱学获得的电子动量分布中，高动量区域来自于正电子与芯电子湮没的贡献。固体中原子的芯电子保留了原子本身的性质和特征，所以，芯电子的高动量区分布可以用来在原子尺度上鉴别缺陷位置的化学环境。最近这一技术被成功地用来确定低温电子辐照在 $SiC^{[13]}$ 和 $MoSi_2^{[14]}$ 有序化合物中引入的点阵缺陷在其亚点阵上的位置。

图 2 为用 Zr 作参考曲线的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块体非晶合金原始态和经 400 °C 退火 2, 4 h 样品以及无缺陷的纯 Zr、Ti、Cu、Ni、Be 的多普勒展宽谱线。所有的曲线都经过归一化处理，并将横轴用动量 $P_L = 2 \Delta E/c = 3.913 \times \Delta E(10^{-3} m_0c)$ 表示。

从图中可以看出， $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金的多普勒展宽谱的比率曲线在高动量区 ($P_L \geq 28 \times 10^{-3} m_0c$) 的线形与 Ni、Cu 完全不同。这表明其结构自由体积周围没有 Ni、Cu 原子。为了进一步分析结构自由体积周围其他原子的分布情况，将图 2 中的高动量区 ($P_L \geq 28 \times 10^{-3} m_0c$) 放大成图 3。

可以看出，在芯电子贡献区域，非晶合金 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的原始态的线形变化与 Zr 原子的线形变化一致，由此可以推断出，原始态的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块体非晶合金其结构自由体积周围主要富集 Zr 原子。对于 400 °C 退火 2 h 的样品，它的线形变化

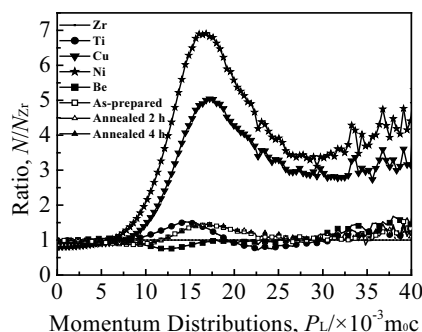


图 2 用 Zr 作参考曲线的各元素及该合金的多普勒展宽谱比率曲线

Fig.2 Ratio curves of Doppler broadening spectra of Zr, Ti, Cu etc and the alloys with defect-free pure Zr as reference curve

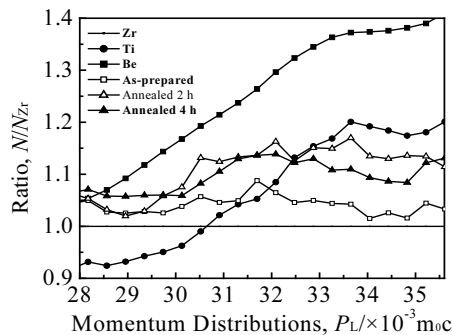


图 3 图 2 中 $P_L=(28\sim36) \times 10^{-3} m_0c$ 区的放大图

Fig.3 Local magnification of the $P_L=(28\sim36) \times 10^{-3} m_0c$ range in Fig.2

介于 Zr 原子与 Be 和 Ti 原子之间，即此时在高动量区的电子分布既有 Zr 原子的贡献，又增加了 Ti 和 Be 的贡献，可见此时合金的结构自由体积周围除 Zr 以外，还富集了部分的 Ti 和 Be。对于退火 4 h 的样品，它的线形变化基本与退火 2 h 的样品的线形变化一致。在结构自由体积周围同样探测到 Zr、Ti、Be 原子。

对于块体非晶合金 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的原始态，由于 Zr 原子含量高达合金的 41%，所以结构自由体积周围富集 Zr，Zr 原子对电子动量分布的贡献大是不言而喻的。同时，块体非晶合金 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 中，Zr 原子的原子半径较大，Zr 原子周围更容易形成“空位”-结构自由体积。

当块体非晶合金在过冷液区退火 2 h 后，由于发生了结构弛豫，合金的微结构发生了改变。一些小原子(质量小、原子半径小)如 Be 和 Ti，容易发生短程扩散^[15]，由于结构自由体积处电子密度尤其是核密度较低，根据扩散原理，这些原子就会向结构自由体积周围富集，进而影响了结构自由体积周围的电子动量分

布,使得退火 2 h 样品的线形即有 Zr 原子的贡献,又增加了 Be 和 Ti 原子的贡献。从图中可以看到,退火 2 h 和退火 4 h 样品的线形基本一致,这说明在非晶合金过冷液相区退火,退火时间几乎不影响结构自由体积周围化学元素的分布情况。当退火时间达到 2 h 时,虽然结构弛豫还未结束,但退火引起的局域原子结构的变化(原子重排)却已经稳定,因此,退火 2 h 和退火 4 h 样品的结构自由体积周围化学元素的分布情况几乎是一样的。

值得注意的是,以往人们普遍认为块体非晶合金的成分是均匀的。本实验结果表明,块体非晶合金 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 存在着原子成分的非均匀区。原始制备的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块体非晶合金其结构自由体积周围主要富集 Zr,在 400 °C 退火 2 h 后,在其结构自由体积周围可以探测到 Ti 和 Be 的偏聚。

3 结 论

原始制备的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块体非晶合金的结构自由体积周围主要富集 Zr 原子,在 400 °C 退火 2 h 后,在非晶合金的结构自由体积周围可以探测到 Zr、Ti、Be 原子。这一结果表明了该非晶合金中局域环境范围内成分的非均匀性。

致 谢:感谢德国 Stuttgart 大学理论与应用物理研究所 H. E. Schaefer 教授提供了开展正电子湮没实验的机会。

参考文献 References

- [1] Zhuang Yanxin and Wang Weihua. *Journal of Applied Physics* [J], 2000, 6: 8209
 [2] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*[J], 1993, 68(6): 2342

- [3] Xie Xide(谢希德), Fang Junxin(方俊鑫). *Solid Physics*(固体物理学上册)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1961: 44
 [4] Guo Yicheng(郭贻诚), Wang Zhenxi(王震西). *Amorphous Alloy Physics*(非晶态物理学)[M]. Beijing: Science Press, 1983: 315
 [5] Nishiyama N, Inoue A. *Materials Transactions JIM*[J], 1996, 37(10): 1531
 [6] Zhang Keqin, Lu Qizhu. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2005, 15(3): 612
 [7] Wang Wenhua, Wang Wenkui, Bai Haiyang. *Science in China Ser (A)*[J], 1998, 28(5): 443
 [8] Greer A L. *Nature*[J], 1999, 402(11): 132
 [9] Ma Ruzhang(马如璋), Xu Zuxiong(徐祖雄). *The Modern Means of Study of Material Physics*(材料物理现代研究方法)[M]. Beijing: The Metallurgy Industry Press, 1997: 52
 [10] Haotuo P J, Translated by He Yuanjin(何元金), Yu Weizhong(郁伟中). *Positron Annihilation Techniques*(正电子湮没技术)[M]. Beijing: Science Press, 1983: 160
 [11] Asoka-Kumar P, Alatalo M, Ghosh V J *et al. Physical Review Letters*[J], 1996, 77(15): 2097
 [12] Szpala S, Asoka-Kumar P, Lynn K. *Physical Review B*[J], 1996, 54(7): 4722
 [13] Rempel A A, Sprengel W, Schaefer H E *et al. Physical Review Letters*[J], 2002, 89(18): 185 501
 [14] Zhang X Y, Sprengel W, Blaurock K. *Physical Review B*[J], 2002, 66(17): 144 105
 [15] Schaefer H E. *Phys Status Solidi A*[J], 1987, 102(1): 47

Study of Chemical Ordering around the Structural Free Volume in Bulk Amorphous $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Alloys

Zhang Keqin

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Element distribution of the bulk amorphous $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy and of the zone around the structural free volume in the undercooled liquid region was investigated by X-ray diffraction (XRD) and positron annihilation techniques(PAT)-Doppler broadening spectrum. Results show that the structural free volumes in the initially prepared $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy were mainly surrounded by Zr atoms. After the alloy was annealed at 400 °C in the undercooled liquid region, both atoms Ti and Be together with Zr were detected to surround the structural free volumes.

Key words: $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloy; structural free volume; Doppler broadening spectrum; chemical ordering

Biography: Zhang Keqin, Master, Senior Engineer, College of Material Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8074631, E-mail: zkq1006@yahoo.com.cn