

Zr 基块状非晶合金热膨胀测量及有效原子作用势*

余 斌¹, 陈文军¹, 郑国桢², 林光明¹

(1. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275;

2. 广东工业大学材料科学系, 广东 广州 510090)

摘 要: 测定 $\text{Er}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 块状非晶合金的热膨胀曲线. 由合金的结构弛豫过程解释曲线的特点. 采用 14-7 型 Lennard-Jone 作用势计算该合金系统平均最近邻距离及有效作用势深度, 并结合文献中径向分布函数结果进行分析讨论.

关键词: Er 基块状非晶合金; 热膨胀; 结构弛豫; Lennard-Jone 作用势

中图分类号: TB303 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 04-0120-02

根据经典固体理论, 固体材料原子或分子间的势能可以由 Lennard-Jone (LJ) 型势表示^[1]

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

式中, A 、 B 、 n 和 m 为常数, 而 r 为原子或分子间的间距. 式中右边第一项表示吸引作用能, 而第二项则是排斥作用能, 通常 $n > m$. 由 LJ 型势能可以获得表示固体结合强度与稳定性的 2 个重要参数, 即原子或分子间平衡距离 r_0 及势能深度 u_0 . 相应地, 反映固体材料结合强度与稳定性的宏观物理性质可以是杨氏模量和热膨胀. 杨氏模量与相邻原子力常数即势能深度 u_0 有关, 而热膨胀性质是势能曲线不对称性的直接结果. Porscha^[2] 通过同时测量不同温度下传统金属玻璃 $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{35}$ (厚 55 μm) 条带的模量变化与长度变化, 采用 LJ 型势能计算材料的平均有效原子作用势, 指出排斥势项指数为 14 而吸引势项指数为 7. 本文通过测定新型 Zr 基块状非晶合金的热分析 (DSC) 及热膨胀曲线, 结合 Zr 基块状非晶合金升温过程结构弛豫特点对结果进行分析, 同时采用 LJ 型作用势计算合金的平均原子平衡间距 r_0 及平均有效原子作用势深度 u_0 , 并与径向分布函数分析结果比较.

1 实验方法

实验用材料为新型 $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ (下标为原子百分浓度/%) 块状非晶合金, 由水淬法制成, 中国科学院物理研究所提供. 原材料为 $\Phi 12$ mm 的棒材. XRD 分析证实为完全非晶状态. 采用传统的压力式膨胀仪测定试样的膨胀曲线. 试样为原始长度 $L_0 = 30$ mm 的小棒, 由线切

割从原材料中切出. 实验时预加压力约为 50 N, 试样长度变化 ΔL 由千分表读出, 试样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 $\Delta L/L_0 \approx 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 试样是在非保护气氛下进行, 实验前测量系统由电工纯铁标定. 热分析 DSC 是在 Perkin-Elmer 热分析仪上进行.

2 实验结果与讨论

图 1 是原始非晶合金的 DSC 曲线 (升温速率 10 K/min). 由图可见合金的玻璃化转变温度约为 $T_g = 641$ K, 随后出现几个放热峰, 显示发生晶化转变, 开始晶化温度约为 $T_x = 694$ K, $\Delta T_x = (T_x - T_g) \approx 53$ K. 在 T_g 至 T_x 的温度范围内, 合金处于过冷液体状态, 在该状态下, 合金出现明显相分离^[3], 同时其物理性能也会有显著的改变. 图 2 是试样在室温至 673 K 温度范围的热膨胀曲线 (升温速率 10 K/min). 热膨胀曲线的行为可分 3 段: ①在 573 K 以下, 除了室温附近之外, 基本上为线性, 表示正常的热膨胀. 计算得该温区的平均热膨胀系数 $= 8.51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 略高于多晶纯 Zr 的热膨胀系数 ($\approx 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$); ②在 573 ~ 633 K, 热膨胀由明显减少直至停止. 对比 DSC 的结果可见合金基本上仍处于非晶状态, 显然热膨胀行为的显著改变主要是由于在 T_g 之前的结构弛豫过程; 非晶合金的结构弛豫过程可以分化学短程有序 (CSRO) 和拓扑短程有序 (TSRO) 两类. Porscha^[2] 指出在结构弛豫过程中热膨胀的变化直接与非晶结构多余自由体积的湮灭、长程拓扑弛豫以及不同类型原子扩散过程有关. 因而由膨胀曲线开始偏离线性的温度, 可以视为结构弛豫温度 T_r . 由图 2

* 收稿日期: 2000-10-18; 作者简介: 余 斌 (1976-), 男; 通讯联系人: 林光明.

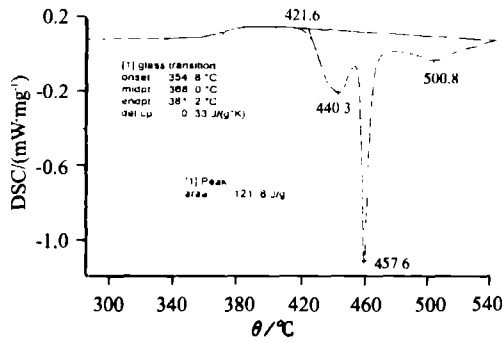


图1 $\text{Er}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$
块状非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 1 The DSC trace of the $\text{Er}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$
bulk amorphous alloy

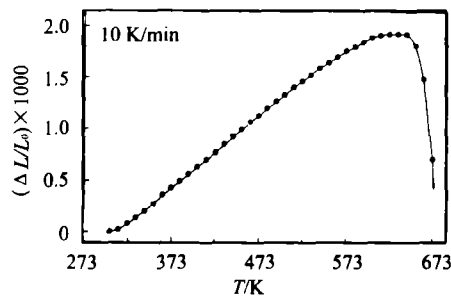


图2 $\text{Er}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$
块状非晶合金热膨胀曲线

Fig. 2 The dilatation curve of the $\text{Er}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$
bulk amorphous alloy sample

可得 $T_g = 556 \text{ K}$, 比 T_g 提前 85 K 。③在 633 K 以上, 试样强烈收缩远超过测量范围. 显然这种收缩与晶化过程无关, 而应该是合金在过冷液体状态测量压力作用下局部粘滞性流变的结果. 这是具有明显玻璃化转变及 ΔT_g 较大的新型块状非晶合金独特的性质. 实验中曾将试样在 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.

由经典固体理论, r_0 和 u_0 可表示为^[2]

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

$$u_0 = Er_0^3/(mn) \quad (3)$$

式中, E 为杨氏模量、 α 为热膨胀系数、 k 为 Boltzmann 常数. 由图 2 可得室温至 373 K 的平均热膨胀系数 $\alpha = 7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而室温下 $\text{Zr}_{64}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 非晶合金的 E 为 $99 \pm 1 \text{ GPa}$ ^[4].

对于非晶合金, 假设 $n = 14$, $m = 7$ ^[2], 即假设 14-7JL 型势, 则计算得的 r_0 和 u_0 值分别为 0.32 nm 和 0.23 eV , 数值与 Porscha 对的 $\text{Cu}_{64}\text{Ti}_{36}$ 计算结果有同一量级. Wang 等^[3]曾对块状非晶

合金的径向分布函数 (RDF) 进行详细分析. RDF 曲线中第一峰位于 0.28 nm 处, 由 0.23 nm 处开始并在 0.36 nm 处结束. 可见由本实验计算得的 r_0 值大致与 RDF 结果相符. 由宏观性能计算的平均原子近邻平衡距离和平均有效原子作用势深度是对所有元素和对整体体积的平均结果.

由于采用模型与性能参数有鲜明的物理意义, 因而可以用于评价或比较合金的结合强度和稳定性, 同时亦可用来表示非晶态材料在结构弛豫及相分离过程中局部结构的变化.

参考文献:

- [1] 吴代鸣. 固体物理学[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1986.
- [2] PORSCHA B, NEUHAUS Zr 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.
- [3] WANG W H, WEI Q, FRIEDRICH S. 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(14): 8211 - 8217.
- [4] 富莉. 缓冷大块非晶合金的发展现状[J]. 金属功能材料, 1998, 5(增刊): 39 - 53.

Mearurement of Dilatation and Calculation of Effective Pair Potential for the Zr-Based Bulk Amorphous Alloy

YU Bin¹, CHEN Wen-jun¹, ZHENG Guo-zhen², LIN Guang-ming¹

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

2. Department of Materials Science, The Industry University of Guangdong, Guangzhou 510090, China)

Abstract: Both differential scanning calorimetry (DSC) and dilatation curves were measured for the bulk amorphous alloy $\text{Er}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$. The behavior of dilatation can be divided into three regions: normal linear dilatation, non-linear dilatation related to a long-range topological relaxation and viscous plastic of undercooling liquid. The average next-neighbour distance and the depth of effective pair potential can be calculated assuming a 14-7 Lennard-Jones type potential.

Keywords: Er-based bulk amorphous alloy; dilatation; structural relaxation; Lennard-Jone pair potential