

The Dynamic Behavior of “Strong”-“Superstrong” Transition of Bulk Metallic Glasses Zr-Cu-Ni-Al Alloy

Dan Wang¹, Min-hua Sun², Long-cheng Yin¹, Hai-liang Huang¹, Hong-wei Jiang¹, Hong-yan Peng¹, You-jin Zheng¹, Yu-qiang Chen¹

¹ Key Laboratory of New Carbon-based Functional and Super-hard Materials of Heilongjiang Province, Mudanjiang Normal College, Mudanjiang, China, 157012

² School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin, China, 150025

Email:w_wangdan@yahoo.com.cn

Abstract: $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16,18,20$) (at.%) bulk metallic glasses rod were casted by copper mold casting method. The kinetic properties of the as-cast alloys were measured by x-ray diffraction (XRD), three-point beam bending methods, small angle X-ray scattering (SAXS). $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16,18,20$) bulk metallic glass shows a strong liquid at high temperature, whereas when the glass transition is approached, it shows a 'super-strong' one. On the basis of available evidence, it is manifest that the dynamical behavior of $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16,18,20$) BMG in the supercooled region undergoes a strong-to-super-strong. With the increase of Cu element, a phenomenon increasingly evident. Using small angle X-ray scattering experiments, we found that this transition is assumed to be related to a phase separation process in supercooled liquid.

Keywords: Bulk metallic glass; Supercooled liquid; Viscosity; Fragility; Phase separation

大块非晶合金 Zr-Cu-Ni-Al“强”-“超强”转变的动力学行为

王 丹¹, 孙民华², 尹龙承¹, 黄海亮¹, 姜宏伟¹, 彭鸿雁¹, 郑友进¹, 陈玉强¹

¹牡丹江师范学院超硬材料与新型碳基功能省重点实验室, 牡丹江, 中国, 157012

²哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 哈尔滨, 中国, 150025

Email:w_wangdan@yahoo.com.cn

摘 要:我们采用铜模铸造法制备了 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16,18,20$) (at.%) 大块非晶合金, 用 X 射线衍射仪(XRD)、三点压弯式粘度仪及小角 X 射线散射仪 (SAXS) 对样品的动力学行为进行了研究。利用三点压弯式粘度仪, 测定了大块非晶合金 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16,18,20$) (at.%) 在过冷液相区的粘度, 得到了样品的动力学脆性系数 m , 其高温时分别为 24.5、25.5、25.7, 而在低温时分别为 13.4、10.0 和 8.7。即在过冷液相区的高温部分样品属于“强”液体, 而在玻璃转变点附近则属于“超强”液体。这意味着在过冷液相区样品的动力学行为经历了“强”到“超强”的转变, 并且这种转变随着 Cu 元素的增加越来越明显。我们通过 SAXS 实验初步证实了这种转变和过冷液相区的相分离有关。

关键词: 大块非晶合金; 过冷液相区; 粘度; 脆性; 相分离

1 引言

如果熔体的冷却速度足够快, 结晶现象就可能完全避免。这个时候, 原子重组的速度很慢, 以致在冷却条件所限定的时间范围内不能充分重组, 液态的结构就像冻住了一样, 此时, 发生玻璃转变, 熔体转变为非晶态。玻璃转变是凝聚态物理学的核心问题之一,

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 50301013, 10374087) 资助的课题。

近些年引起了人们的广泛关注^[1,2,3]。接近玻璃转变温度时, 粘度随着温度的降低急剧增加, 当熔体在其液相温度以下过冷, 玻璃形成液体的粘度是反应动力学迟缓行为的关键参数^[4,5,6,7]。

为了区别不同非晶体系在趋近玻璃转变点时的动力学特性, Angell 根据液态逼近玻璃转变温度时粘度的变化规律, 将液体分为强液体(strong)和弱液体(fragile)。采用一个脆性系数 m 来描述液体在玻璃转变

温度 T_g 附近粘度变化的快慢。 m 值的大小范围在16-200之间。虽然大多数液体都可分为“强”或“弱”液体。然而有些液体则例外，它们表现出复杂的动力学特征。典型的例子是水，其在接近熔点时表现出弱液体特征，而在接近于玻璃转变温度时则表现为强液体行为。这种变化可以描述成“弱”-“强”的转变^[8]。还有一些体系，比如Si，动力学特征表现为“强”-“超强”的转变^[9]。

对于金属玻璃(非晶合金)而言，原子间是以无方向的金属键相互作用的。金属玻璃的微观结构要比典型的强液体(如网状结构的Si)简单一些。由于大块金属玻璃结构简单，没有复杂的动力学行为，其脆性系数 m 的值一般介于32和66之间。大多数大块金属玻璃，如Mg基和Zr基非晶合金的动力学脆性大约在20左右，属于强液体^[10]。所以，一般情况下金属玻璃形成液体属于“强”或“中强”液体。

本文我们的测量表明 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}(x=16,18,20)$ 大块非晶合金在过冷液相区表现为“强”到“超强”的动力学特征变化，并且这种转变随着Cu元素的增加越来越明显。我们通过SAXS实验初步证实了这种转变和过冷液相区的相分离有关。

2 实验材料和方法

采用铜模吹铸法制得尺寸为 $2mm \times 2mm \times 55mm$ 的立方体合金 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}(x=16,18,20)$ (at.%)，其中元素的纯度为99.99%。合金样品的结构由X射线衍射确定为完全非晶态。玻璃转变温度由差热分析仪(DSC)测得分别为641K、648K、650K。

用三点压弯式粘度仪测定样品 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}(x=16,18,20)$ 的粘度，将样品放入仪器中由铂金铺垫的两个支架上，在样品的中央施加一个载荷力，随着温度的升高样品在载荷力的作用下发生形变，从样品的形变速率可以计算出样品的粘度^[11]：

$$\eta = \frac{gL^3}{2.4I_c v} \left[M + \frac{\rho AL}{1.6} \right] \quad (1)$$

式中 g 是重力加速度， I_c 是横截面的瞬时惯量， v 是样品中间点的形变速率， M 是施加力的载荷的质量， ρ 是样品密度， A 是样品的横截面积， L 是两个支点间的距离。

小角X射线散射(SAXS)是发生于原光束附近很小的角度(小于 5°)内电子对X射线的相干散射现象，是一种用来探测从若干纳米到几百纳米尺度范

围内物质结构的主要实验手段之一^[12]。本文的SAXS实验是在北京同步辐射实验装置4B9A光束线上的小角散射实验站进行的。样品处的光源能量范围为3-12keV，能量分辨率为 $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$ ，光子通量为 $1.0 \times 10^{10}/s$ ，光斑尺寸为 $3.2mm \times 1.5mm$ ，入射X射线的波长为 $0.154nm$ 。实验使用Mar3450型成像板探测器探测散射信号，成像板的分辨率为 $150\mu m$ 。样品的散射强度通过减去本底的散射后得到，实验数据经过归一化处理。

3 实验结果与讨论

图1是样品 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}(x=16,18,20)$ 的X射线衍射图谱。从图1可以看出，在衍射图上 36° 左右有宽广的衍射包出现，而没有明显与结晶相对应的衍射峰存在，即该样品为完全非晶态。非晶态合金由于原子混乱排列而无规律性，无周期性，也没有特定间距的晶面存在，所以在XRD上没有尖锐的衍射峰出现。

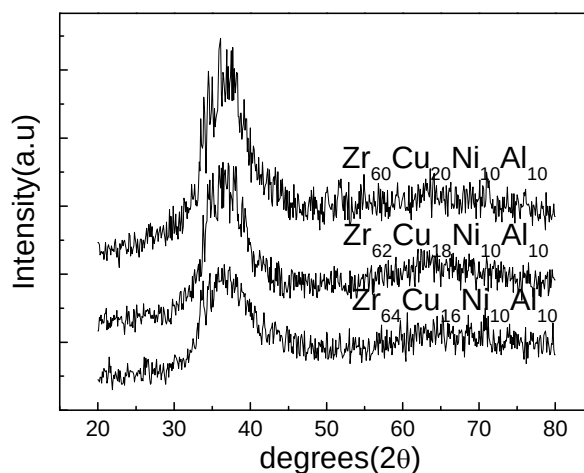


Figure 1. XRD patterns of $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}(x=16,18,20)$

图 1. 样品 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}(x=16,18,20)$ 的 XRD 图

图2是用三点压弯式粘度仪测得的样品 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}(x=16,18,20)$ 在过冷液相区的粘度图。其加热速率为 $0.083K/s$ ，小的加热速率是为了获得大的弛豫时间，以便更好的测得样品在过冷液相区的粘度。从图中可以看出粘度随着温度的升高而降低。从玻璃转变温度开始，粘度随着温度的增加首先是缓慢的降低，然后随着温度的进一步增加粘度开始急剧下降，并且随着Cu元素的增加这种急剧下降的现象越来越明显。

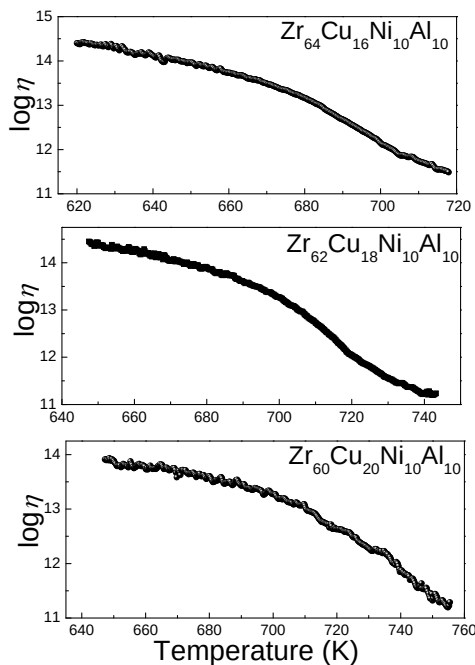


Figure 2. Viscosity in the supercooled liquid region of $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16, 18, 20$)

图2. 过冷液相区样品 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16, 18, 20$) 的粘度-温度变化曲线

Angell在粘度的基础上对脆性参数进行了定义

[13]:

$$m = \left. \frac{d \log \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (2)$$

式中 η 是粘度, T_g 是玻璃转变温度。图3是大块非晶合金 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16, 18, 20$) 的Angell图。经计算得出其脆性参数 m 在高温时分别为 24.5、25.5、25.7, 而在低温时分别为 13.4、10.0 和 8.7。即在过冷液相区的高温部分样品 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16, 18, 20$) 属于“强”液体, 而在玻璃转变点附近则属于“超强”液体。这意味着在过冷液相区样品的动力学行为经历了“强”到“超强”的转变, 并且这种转变随着Cu元素的增加越来越明显。

“强”到“超强”转变的原因现在还不是很清楚。但我们认为这种转变可能和过冷液相区的相分离有关系。大块金属玻璃通常包含三种或更多种元素。这些复杂的成分是阻止熔体在冷却时结晶所必要的, 但同时也可以导致非晶合金发生相分离。

对于Zr基金属玻璃而言, 发生相分离是一种很平

常的现象^[14,15,16,17,18]。通常, 成分间负的混合热是获得高玻璃形成能力所必须的。然而, 如果在两成分间有正的混合热存在, 则发生相分离便成为可能^[14]。在Zr-Cu-Ni-Al非晶合金体系中, 元素Ni和Cu之间存在正的混合热^[19], 这意味着非晶合金Zr-Cu-Ni-Al有很高的发生相分离的趋势, 而小角X射线散射是一种很有效的探测相分离的方法。

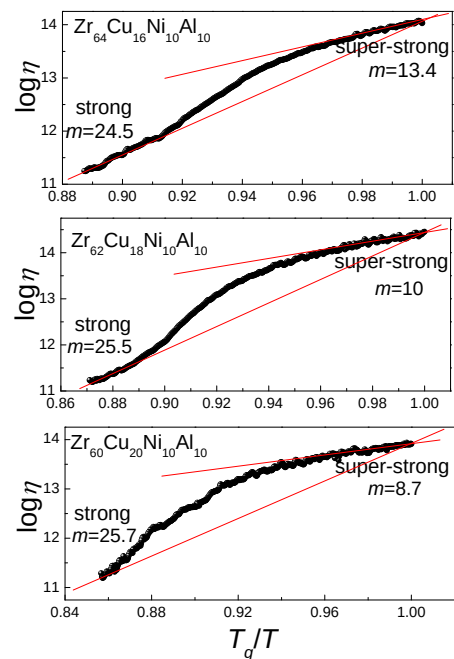


Figure 3. Angell plot of the viscosity of $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16, 18, 20$)

图3. 大块非晶合金 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16, 18, 20$) 的Angell图

为了探究样品从“强”到“超强”转变的微观结构, 我们对样品 $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ 进行了小角X射线散射实验。用于散射实验的样品厚度是20 μm 。

对于单散系粒子系统, 在 q 值很小的区域, 散射强度 I 满足Guinier定律:

$$I(q) = I(0) \exp(-R_g^2 q^2 / 3) \quad (3)$$

式中 q 是散射矢量, $I(0)$ 是 $q=0$ 时的散射强度。我们根据Guinier定律得出了样品 $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ 在过冷液相区随着温度的增加其散射体尺度的变化。作出小角区域的 $\ln I(q) - q^2$ 曲线, 可以求出低角部分直线的斜率为 α , 则回转半径 $R_g = \sqrt{-3\alpha}$ 。图4为非晶合金 $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ 中散射体的回转半径随温度的变化情况。从图4可以看出, 在过冷液相区存在尺寸为21.1 nm的纳米尺度成分不均匀性。当样品加热到680K时,

回转半径 R_g 从 21.1nm 迅速增加到 21.5nm。我们认为在 680K 时回转半径的增加可能是由于液体的相分离引起的,然而这种猜想是否合理还需要进一步的证明。另外,样品 $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ 和在过冷液相区表现出两混合液相相平衡的非晶合金 $Zr_{63.8}Ni_{16.2}Cu_{15}Al_5$ 的成分组成极为相似^[20]。

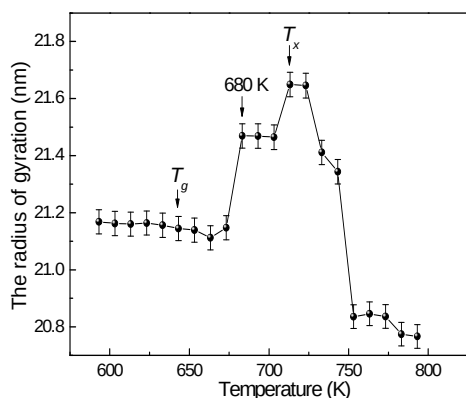


Figure 4. Radius of gyration as a function of temperature of $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ bulk metallic glass

图4. 样品 $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ 中散射体的回转半径随温度变化图

应用Porod曲线的偏离情况对猜想的合理性进行进一步的证实。对于任意散射粒子系,当 q 为大值时满足Porod定律,即

$$\lim I(q) \rightarrow Aq^{-3} \quad (4)$$

式中 A 为Porod常数。这个常数正比于粒子总表面积。散射体和基体间存在明锐的边界时, Porod曲线将在 q 为大值时趋近于一个常数;当材料内存在热密度起伏或散射体内部存在电子密度起伏时, Porod曲线将产生正偏离;散射体与基体间存在模糊的相边界时, Porod曲线将产生负偏离。

图5是样品从600K到680K的Porod曲线。600K时曲线表现为负偏离,这种偏离随着温度的增加而变小,至于产生负偏离的原因还不清楚。当温度升高到680K时 $I(q)$ 和 q^3 的乘积趋于一个常数。这就意味着样品在680K时有一个明锐的界面产生,即液体从一个液相分离成两个液相。如果两个液相共存,则系统的动力学弛豫行为和两个液相的弛豫过程的叠加有关系。因此,样品 $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ 从“强”到“超强”转变的复杂动力学行为是可以预见的。然而,要想建立相分离和“强”到“超强”转变之间的直接相关性还需要进一步的证

明。同样,样品 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=18,20$)在过冷液相区脆性参数经历了“强”到“超强”的转变也应该是由于液体发生相分离所引起的。而Cu元素的增加使液体更易发生相分离,并且相分离更加明显,所以随着Cu元素的增加样品的脆性参数由“强”到“超强”的转变也越来越明显。

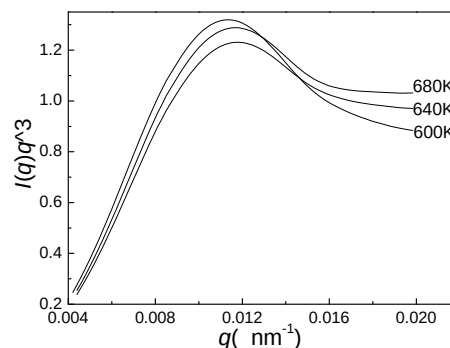


Figure 5. The Porod plot of SAXS intensity at temperatures from 600K to 680K

图5. 样品 $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ 从 600K 到 680K 的 porod 曲线图

4 结论

大块非晶合金 $Zr_{80-x}Cu_xNi_{10}Al_{10}$ ($x=16,18,20$)在过冷液相区动力学行为存在“强”到“超强”的转变,并且这种转变随着Cu元素的增加越来越明显,经过实验证实这种“强”到“超强”的转变和过冷液相区的相分离有关。

References (参考文献)

- [1] P W Anderson. Through the glass lightly [J]. Science, 1995, 267:1615.
- [2] C A Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers [J]. Science, 1995, 267:1924-1935.
- [3] P G Debenedetti, F H Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition [J]. Nature, 2001, 410:259.
- [4] JC Dyre. Glasses: heirs of liquid treasures [J]. Nature Mater, 2004, 3:749-750.
- [5] S Sastry. The relationship between fragility, configurationally entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids [J]. Nature, 2001, 409:164-167.
- [6] V N Novikov, A P Sokolov. Poisson's ratio and the fragility of glass-forming liquids [J]. Nature, 2004, 431:961-963.
- [7] Q G Meng, J K Zhou, H X Zheng, et al. Fragility of superheated melts and glass-forming ability in Pr-based alloys [J]. Scripta Mater. 2006, 54(5):777-781.
- [8] C A Angell. Water is a "strong" liquid [J]. J. Phys. Chem, 1993, 97:6339-6341.

- [9] C A Angell, C T Moynihan, M Hemmati. 'Strong' and 'superstrong' liquids, and an approach to the perfect glass state via phase transition [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 274:319.
- [10] Busch R. The Thermophysical Properties of Bulk Metallic Glass-Forming Liquids [J]. JOM, 2000, 52:39.
- [11] H E Hagy. Experimental evaluation of beam-bending method of determining glass viscosities in the range 10^8 to 10^{15} Poises [J]. Am. Ceram. Soc, 1963, 46:93.
- [12] W Liu, W L Johnson, S Schneider, et al. A Small-Angle X-Ray Scattering Study of Phase Separation and Crystallization in the Bulk Amorphous $Mg_{62}Cu_{25}Y_{10}Li_3$ Alloy [J]. Phys. Rev. B, 1999, 59:755.
- [13] R Bohmer, C A Angell. Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids [J]. Phys. Rev. B, 1992, 45:10091.
- [14] J C Oh, T Ohkubo, Y C Kimet, et al. Phase separation in $Cu_{43}Zr_{43}Al_7Ag_7$ bulk metallic glass [J]. Scripta Materialia, 2005, 53:165-169.
- [15] B Van de Moortèle, T Epicier, J M Pelletier, et al. Phase separation before crystallization in Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glasses: influence of the chemical composition [J]. Journal of Non-Crystalline Solid, 2004, 345-346: 169-172.
- [16] J M Pelletier, B Van de Moortèle, Phase separation and crystallization in the $Zr_{41.2}-Ti_{13.8}-Cu_{12.5}-Ni_{10}-Be_{22.5}$ bulk metallic glass determined by physical measurements and electron microscopy [J]. J. Non-Crystalline Solids, 2003, 325:133-141.
- [17] T A WaniukR, R Busch, A Masuhr, et al. Equilibrium viscosity of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass forming liquid and viscous flow during relaxation, phase separation, and primary crystallization [J]. Acta Materialia, 1998, 46:5229.
- [18] X H Du, J C Huang, H M Chen, et al. Phase separated microstructure and shear banding behavior in ductile Zr based bulk metallic glasses [J]. INTERMETALLICS, 2009, 17(8):607.
- [19] T Zhang, A Inoue, T Mtasumoto. Amorphous Zr-Al-TM (TM= Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100K [J]. Mater. Trans, 1991, 32:1005.
- [20] X H Du, J C Huang, C HsiehK, et al. Two-glassy-phase bulk metallic glass with remarkable plasticity [J]. Appl. Phys. Lett, 2007, 91:131901.