

氢对锆基块状非晶玻璃转变及晶化动力学的影响*

彭德林 沈军 孙剑飞 陈玉勇

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 利用非等温差热扫描量热分析方法及 Kissinger 方程, 研究了 H 原子对 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 块状非晶合金玻璃转变和晶化的激活能影响. 结果表明, H 能够提高玻璃转变温度和晶化温度, 增加玻璃转变和晶化激活能; 引起晶化不同阶段热焓减少; 并且充入 H 能降低玻璃转变温度和晶化温度对加热速度的依赖程度.

关键词 锆基块体非晶, 氢化, 玻璃转变, 晶化

中图分类号 TG139.8, O769 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)10-1081-04

EFFECTS OF HYDROGEN ON KINETICS OF GLASS TRANSITION AND CRYSTALLIZATION OF BULK Zr-BASED AMORPHOUS ALLOY

PENG Delin, SHEN Jun, SUN Jianfei, CHEN Yuyong

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: PENG Delin, senior engineer, Tel: (0451)6415776, Fax: (0451)6412817,

E-mail: peng_delin@yahoo.com.cn

Manuscript received 2002-03-18, in revised form 2003-06-04

ABSTRACT The effects of hydrogen on the activation energy and the kinetics of glass transition and crystallization of Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk amorphous alloy were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and the Kissinger equation. It is shown that hydrogen increases the glass transition temperature and the crystallization temperature and makes the enthalpy decrease in the different stages of crystallization. In addition, hydrogen increases the activation energies of the glass transition and the crystallization, and changes the kinetics effect. The dependant extent between the glass transition and the crystallization and heating rate is decreased after hydrogen charging.

KEY WORDS Zr based bulk amorphous alloy, hydrogenation, glass transition, crystallization

最近在 Zr 基块状非晶合金中充入 H 原子的研究表明, H 能够改变非晶态原子移动过程及短程结构, 对晶化行为及玻璃转变温度有明显的影响^[1-3]. 通过 H 能以间隙原子的形式存在块状非晶材料中的特点, 以此作为辅助手段探测 H 引起非晶态结构物理性能的某些改变, 间接研究非晶材料的物理特性及晶化行为等热力学规律是十分有效的方法. 通过对 H 在块状非晶材料中行为的研究, 不但有利于充分认识 H 对块状非晶材料的物理特性及晶化行为等热力学规律的作用本质, 而且对理解块状非晶原子结构及其缺陷特征和开发功能材料都是非常有意义的.

本文利用电化学的方法对 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 块状非晶合金充入 H 原子, 研究了 H 对其玻璃转变及晶化动力学特性的影响.

1 实验方法

使用非自耗电弧炉, 在高纯 Ar 保护下, 把高纯度 Zr 等金属反复熔炼 5 次以上, 确保组成元素充分混合. 快速注入高蓄热量的水冷铜模中, 制备出名义成分(原子分数, %)为 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的直径 10 mm, 长度 100 mm 非晶态圆棒. 在 WK-150 型水冷金刚石切割机把非晶棒切割成直径 10 mm×1.5mm 片状, 经过研磨抛光处理.

利用电解 2 : 1(体积比)的丙三醇 - 磷酸溶液的方法, 在室温环境中, 通过阴极向非晶材料中充入 H, 把经过研磨的片状非晶材料固定在电解装置阴极上, 使用铂丝网作阳极, 电流密度为 2 mA/cm².

分别使用 Pyris 1 型差式扫描量热仪 (DSC) 在高纯 Ar 保护下进行量热分析, 其加热速度分别为 5, 10, 20, 80 K/min. 通过在 DSC 曲线上拐点处引切线, 把两个切线的交点标定为该拐点处的热力学参数, 即玻璃转变温度

* 收到初稿日期: 2002-03-18, 收到修改稿日期: 2003-06-04

作者简介: 彭德林, 男, 1953 年生, 高级工程师, 硕士

(T_g), 晶化开始温度 (T_x) 及晶化峰温度 (T_{p1} , T_{p2} 及 T_{p3}), 利用 Kissinger 方程^[4] 测定玻璃转变和主要晶化反应的激活能 (E), 即

$$\ln(S/T^2) = -E/RT + A \quad (1)$$

这里 S 是 DSC 的加热速度, R 是 Boltzmann 常数, T 是玻璃转变温度 (T_g)、晶化开始温度 (T_x) 或晶化峰温度 (T_{p1} , T_{p2} 及 T_{p3}), A 是常数. 可由 $\ln(S/T^2)$ 对 $1/T$ 的斜率计算激活能.

2 实验结果

图 1 是 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金在不同的加热速度下 DSC 曲线. 结果表明, 随着加热速度的增加, T_g , T_x , T_{p1} , T_{p2} 及 T_{p3} 均向高温移动; 其过冷液相区 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 逐渐变宽并且也向高温区移动; 从玻璃转变行为和晶化行为都与加热速度有关的特性, 表现出了玻璃转变行为和晶化行为均具有显著的动力学效应, 此现象与文献 [5—9] 有关研究结果是一致的.

图 2 是 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金充入不同容量的 H, 加热速度为 20 K/min 时的 DSC 曲线. 结果表明, Zr 基块状非晶态合金中充入 H 原子后, 对玻璃转变温度 (T_g) 和晶化开始温度 (T_x) 以及不同阶段的晶化峰都有较明显的影响. 随着 H 含量的增加, T_g 和 T_x 及不同阶段晶化放热峰温度都略有不同程度的提高. 没充 H 时, $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金 DSC 曲线上有三个明显的晶化放热峰, 其峰值温度分别用 T_{p1} 、 T_{p2} 及 T_{p3} 表示. 充 H 后, 随着 H 容量的增加, 晶化放热峰显著减小. 并且除了 $mol_H/mol_M = 0.21$ 时存在明显的第三晶化放热峰外, 其余第一和第三晶化放热峰都变得不明显. 因此, 本文讨论 H 对晶化放热峰的影响仅限于第二晶化放热峰 T_{p2} .

在 20 K/min 的连续加热对不同 H 容量的块状非晶 DSC 分析, 获得的玻璃转变温度 (T_g)、晶化开始温度 (T_x)、第二晶化峰温度 (T_{p2})、过冷液相区 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 及热焓 (ΔH_x) 如表 1 所示. 从这些热力学性能可以发现, 玻璃转变温度 (T_g)、晶化开始温度 (T_x)、第二晶化峰温度 (T_{p2}) 及过冷液相区 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 都随着 H 容量的增加而呈增加的趋势; 而热焓则明显减少.

图 3 是玻璃转变温度下的 Kissinger 直线, 可见, $\ln(S/T_g^2)$ 与 $1/T_g$ 表现出良好的线性关系, 从图 3 可以发现, 未充 H 时玻璃转变温度下, Kissinger 直线的斜率为 -34, 当 H 容量 $mol_H/mol_M = 0.15$ 时, Kissinger 直线的斜率为 -35, 基本没有发生变化; 而当 H 容量 $mol_H/mol_M = 0.21$ 和 $mol_H/mol_M = 0.45$ 时, Kissinger 直线的斜率分别为 -49 和 -47, 发生了明显的变化.

图 4 是晶化开始温度下的 Kissinger 直线, $\ln(S/T_x^2)$ 与 $1/T_x$ 表现出良好的线性关系. 结果表明, 未充 H 时晶化

开始温度下 Kissinger 直线的斜率为 -22, 当 $mol_H/mol_M = 0.15$ 时, Kissinger 直线的斜率为 -23, 基本没有发生变化; 而当 $mol_H/mol_M = 0.21$ 和 $mol_H/mol_M = 0.45$ 时, Kissinger 直线的斜率都是 -25.

图 5 为 DSC 曲线上第二晶化峰温度下的 Kissinger 直线, $\ln(S/T_{p2}^2)$ 与 $1/T_{p2}$ 同样也表现出良好的线性关

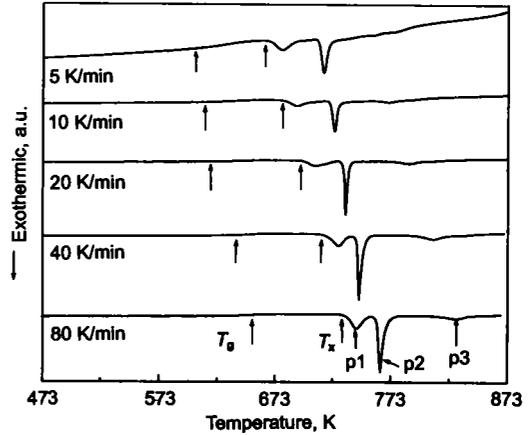


图 1 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金在不同加热速度下的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk glass alloy (Zr-based BGA)

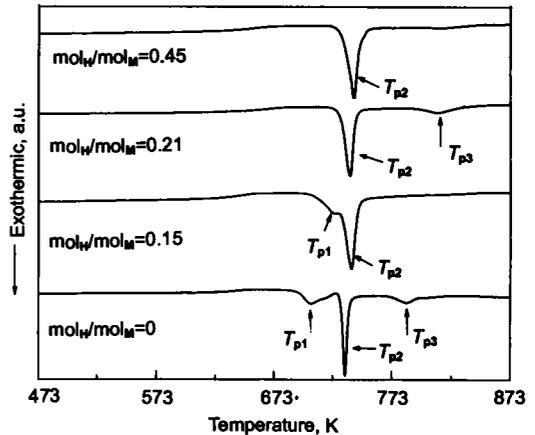


图 2 充氢 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of Zr-based BGA after hydrogen charging at a heating rate of 20 K/min

表 1 加热速度为 20 K/min 的 T_g , T_x , T_{p2} , T_x 和 ΔH_x
Table 1 T_g , T_x , T_{p2} , ΔT_x and ΔH_x of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloy at 20 K/min heating rate

Hydrogen content mol_H/mol_M	T_g K	T_x K	T_{p2} K	ΔT_x K	ΔH_x J/g
0	612	696	708	84	80
0.15	619	708	736	89	78
0.21	629	728	737	99	77
0.45	632	734	744	102	74

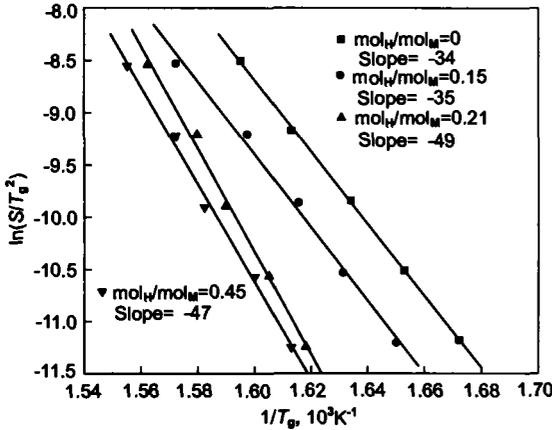


图 3 充氢 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金玻璃转变的 Kissinger 直线

Fig.3 Kissinger plots of glass transition of the Zr-based BGA before and after hydrogen charging

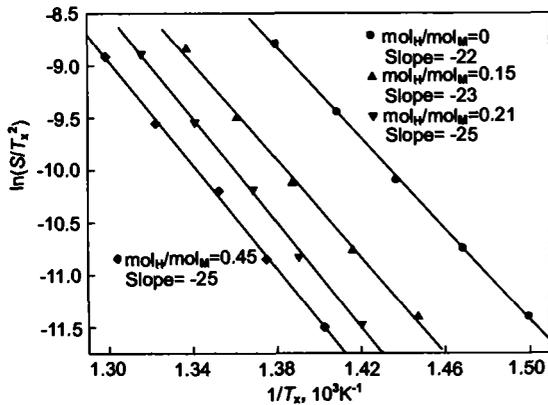


图 4 充氢 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金开始晶化的 Kissinger 直线

Fig.4 Kissinger plots of the Zr-based BGA beginning-crystallized before and after hydrogen charging

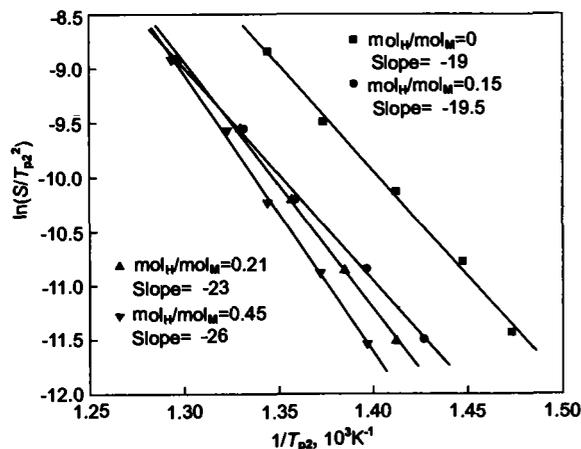


图 5 充氢 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金第二晶化峰的 Kissinger 直线

Fig.5 Kissinger plots of the Zr-based BGA at the second crystallized peak before and after hydrogen charging

系, 但是, 充 H 后 Kissinger 直线的斜率变化趋势明显不同. 未充 H 时第二晶化峰温度下的 Kissinger 直线的斜率为 -19, 当 H 容量 $mol_H/mol_M=0.15$ 时, Kissinger 直线的斜率为 -19.5, 与未充 H 基本相同; 而当容量 $mol_H/mol_M=0.21$ 和 $mol_H/mol_M=0.45$ 时, Kissinger 直线的斜率分别为 -23 和 -26, 已经发生了明显的变化. 并且, 充 H 后对 Kissinger 直线斜率的影响, 主要在相对低的加热速度下作用明显.

根据图 3, 4 及 5 中这些曲线的斜率分别计算出玻璃转变、晶化开始及第二晶化峰温度下的激活能, 其结果见表 2. 充入 H 后, 当 H 容量 $mol_H/mol_M=0.15$ 时, Zr 基块状非晶的玻璃转变激活能和晶化激活能都稍有增加的趋势, 但是作用不明显; 随着 H 容量的增加, 显著增加了玻璃转变激活能和第二晶化峰激活能, 如当 H 的容量 $mol_H/mol_M=0.21$ 和 $mol_H/mol_M=0.45$ 时, 玻璃转变激活能分别增加了 43.4% 和 36.4%; 而第二晶化峰激活能分别增加了 17.4% 和 32.3%. 虽然充 H 也同样增加了晶化开始激活能 (E_x), 但是作用不如玻璃转变激活能和第二晶化峰激活能显著, 而且当 H 容量 $mol_H/mol_M=0.21$ 和 $mol_H/mol_M=0.45$ 时, 晶化开始激活能是相等的, 与未充 H 相比只增加了 13.6%.

图 6 是玻璃转变温度 (T_g) 与加热速度自然对数 ($\ln S$) 的关系, 当 H 容量 $mol_H/mol_M=0.15$ 时, 玻璃转变温度 (T_g) 与加热速度的自然对数 ($\ln S$) 关系直线斜率相同 (都为 11), 表明此时 H 不改变玻璃转变对加热速度依赖程度. 而随着 H 含量的增加, 降低了玻璃转变对加热速度依赖程度, 如当容量 $mol_H/mol_M=0.21$ 和 $mol_H/mol_M=0.45$ 时, 玻璃转变温度 (T_g) 与加热速度的自然对数 ($\ln S$) 关系直线斜率分别为 7.8 和 8.8.

图 7 是第二晶化峰温度 (T_{p2}) 与加热速度自然对数 ($\ln S$) 的关系. 未充 H 时第二晶化峰温度 (T_{p2}) 与加热速度自然对数 ($\ln S$) 的关系直线斜率为 24, 当 H 容量 $mol_H/mol_M=0.15$ 时, 第二晶化峰温度 (T_{p2}) 与加热速度的自然对数 ($\ln S$) 关系的直线斜率增加为 26, 表明此时 H 加强了对第二晶化峰对加热速度依赖程度. 而随着 H 含量的增加, 降低了晶化过程对加热速度依赖程度, 如当容量 $mol_H/mol_M=0.21$ 和 $mol_H/mol_M=0.45$ 时, 第

表 2 玻璃转变和晶化激活能

Table 2 Glass transition and crystallization activation energies according to Kissinger equation

Hydrogen content mol_H/mol_M	E_g kJ/mol	E_x kJ/mol	E_{p2} kJ/mol
0	286	183	161
0.15	291	191	163
0.21	410	208	189
0.45	390	208	213

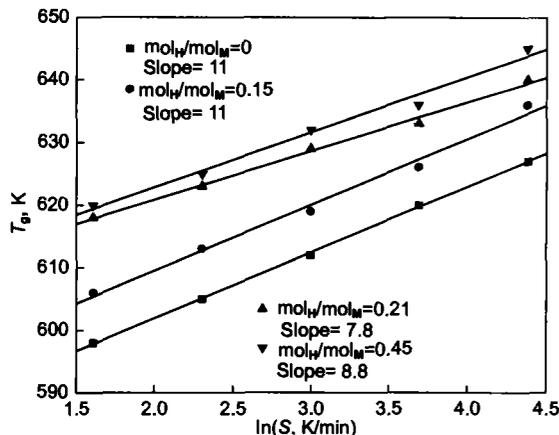


图6 充氢 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金 T_g 与 $\ln S$ 的关系

Fig.6 Relationship between T_g and $\ln(S)$ of the Zr-based BGA before and after hydrogen charging (S —heating rate)

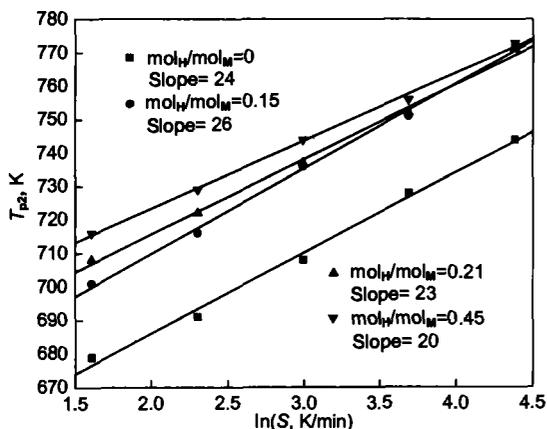


图7 充氢 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块状非晶合金 T_{P2} 与 $\ln(S)$ 的关系

Fig.7 Relationship between T_{P2} and $\ln(S)$ of the Zr-based BGA before and after hydrogen charging

二晶化峰温度 (T_{P2}) 与加热速度的自然对数 ($\ln S$) 关系直线斜率分别为 23 和 20。

3 讨论

DSC 结果表明, 在块状非晶合金中充入 H 明显地改变其热力学特性, 随着 H 容量的增加, T_g , T_x , T_{P2} 和 T_x 也随之增加, 这种现象与文献 [1—3] 报道是一致的。由于, H 以间隙原子的形式存在块状非晶态无序结构中, 在非晶结构中短程有序与温度有极其敏感的关系, H 在不同温度下通过配位的形式推迟金属原子获得激活状态 [10]。H 对块状非晶态合金晶化过程热力学特性的影

响, 主要是由两方面的因素引起。首先, H 容量低时, 充入的 H 原子在电解驱动力的作用下, 通过扩散优先进入非晶结构中能态较低的自由体积空间, 在这种自由体积中容纳绝大多数充入的 H 原子, 填充了自由体积。其次, H 容量高时, 除了填充自由体积的 H 原子之外, 另一部分 H 原子扩散进入短程有序结构中, 以间隙原子的形式存在原子结合能相对低的位置。因此, 在加热过程中, 这些存在于非晶结构中的大量 H 原子阻碍金属原子的迁移, 导致晶化规律发生了变化; 使非晶态玻璃转变激活能 (E_g) 增加而导致玻璃转变温度 (T_g) 随着 H 容量的增加而提高; 同样由于 H 对晶化开始激活能 (E_x) 的影响而提高了晶化开始温度 (T_x) 及不同阶段晶化放热峰温度。另外, 由于 H 原子的存在, 降低了合金元素的扩散作用, 抑制了晶化开始前的相分离及合金成分的浓度起伏, 因而导致了图 2 中 DSC 曲线上玻璃转变温度 (T_g)、晶化温度及不同阶段的晶化温度向高温方向移动, 并且, T_{P1} 和 T_{P3} 两个晶化放热峰随着 H 容量的增加变得不明显。充入 H 不但影响玻璃转变及晶化等热力学行为, 而且明显改变了玻璃转变和晶化的动力学特征。H 能够提高玻璃转变温度及晶化开始温度, 并且降低对加热速度的依赖程度, 有利于提高块体非晶的热稳定性。

4 结论

(1) 利用电化学方法充入 H 能够提高玻璃转变温度和晶化温度, 引起结晶的不同阶段热焓减少; 充入 H 可降低玻璃转变温度和晶化温度对加热速度的依赖程度, 有利于提高块状非晶的热稳定性。

(2) H 能够提高玻璃转变激活能和晶化激活能, 而且明显改变其动力学特征。

参考文献

- [1] Köster U, Zander D, Triwikantoro. *Mater Sci Forum*, 2000; 343-346: 203
- [2] Suh D, Dauskardt R H. *Scr Mater*, 2000; 42: 233
- [3] Zander D, Leptien H, Köster U, Eliaz N, Eliezer D. *J Non-Cryst Solids*, 1999; 250-252: 893
- [4] Kissinger H F. *Anal Chem*, 1957; 29: 1702
- [5] Kelton K F. *Mater Sci Eng*, 1997; 226-228A: 142
- [6] Liu L, Wu Z F, Zhang J. *J Alloys Compd*, 2002; 339: 90
- [7] Qi M, Fecht H J. *Mater Charact*, 2001; 47: 215
- [8] Busch R, Kim Y J, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1995; 77: 4039
- [9] Zhuang Y X, Zhao D Q, Zhang Y, Wang W H, Pan M X. *Sci China*, 2000; 30A: 445
(庄艳歆, 赵德乾, 张勇, 汪卫华, 潘明祥. 中国科学, 2000; 30A: 445)
- [10] Eliaz N, Fuks D, Eliezer D. *Acta Mater*, 1999; 47: 2981