

## Zr 基大块非晶合金成分的等电子浓度和 等原子尺寸判据

陈伟荣<sup>1,2</sup> 王英敏<sup>1</sup> 羌建兵<sup>1</sup> 徐卫平<sup>1</sup> 王德和<sup>1</sup> 董闯<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学 2. 大连大学)

**摘 要** 制备了6种合金  $Zr_{65.5}Al_{5.6}Ni_{6.5}Cu_{22.4}$ ,  $Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$ ,  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ,  $Zr_{64.8}Al_{8.3}Ni_{11.4}Cu_{15.5}$ ,  $Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$  和  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$ , 共晶成分位于合金  $Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$  和合金  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$  的成分之间. 这6种合金均显示了非晶相的形成和较宽的过冷液相区范围  $\Delta T_x$  值, 以及较大的约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  值. 除合金  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$  的  $\Delta T_x$  值为 87 K 外, 其余5种成分合金的  $\Delta T_x$  值均在 97 K 以上, 最宽的达 105 K, 表明这6种合金是一个具有大玻璃形成能力和高热稳定性的非晶合金系列. 合金  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$  是6种合金中玻璃形成能力和热稳定性最高的, 其  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_{rg}$  值最高. Inoue 非晶合金  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  并不是最佳非晶成分. 提出以等电子浓度和等原子尺寸规律作为设计大块非晶合金成分的判据.

**关键词** 大块非晶 Zr 基合金 电子浓度 原子尺寸

**分类号** TB383

**文章编号** 1005-3093(2002)02-0219-06

## THE ELECTRON CONCENTRATION-CONSTANT AND ATOMIC SIZE-CONSTANT CRITERION IN Zr-BASED BULK METALLIC GLASSES

CHEN Weirong<sup>1,2\*</sup> WANG Yingmin<sup>1</sup> QIANG Jianbing<sup>1</sup> XU Weiping<sup>1</sup>  
WANG Dehe<sup>1</sup> DONG Chuang<sup>1</sup>

(1. Materials Engineering Department, Dalian University of Technology, Dalian 116024  
2. Mechanical Engineering Department, Dalian University, Dalian 116622)

Manuscript received Aug 14 2001; in revised form Nov 8, 2001

\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0411)4708615,  
E-mail:Chen\_wr@263.net

**ABSTRACT** A series of amorphous alloys,  $Zr_{65.5}Al_{5.6}Ni_{6.5}Cu_{22.4}$ ,  $Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$ ,  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ,  $Zr_{64.8}Al_{8.3}Ni_{11.4}Cu_{15.5}$ ,  $Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$  and  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$  were designed based on  $e/a$ -constant and atomic-size constant criteria. These alloy samples exhibit wide supercooled liquid regions  $\Delta T_x$  (87~105 K) and large reduced glass transition temperature  $T_{rg}$  (0.58~0.61). Among the six samples, sample  $Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$  has the largest  $\Delta T_x$  value, sample  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$  has the highest  $T_g$ ,  $T_x$ , and  $T_{rg}$  values and hence highest glass forming ability and thermal stability. It is also suggested that the eutectic point is between samples  $Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$  and  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$ . The well-known  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  Inoue alloy is not the best BMG composition. The results confirm the correctness of our glass forming criteria.

2001年8月14日收到初稿; 2001年11月8日收到修改稿.  
本文联系人: 陈伟荣. 大连市 116024, 大连理工大学材料工程系

**KEY WORDS** bulk metallic glass, Zr-based alloys, electron concentration, atomic size,

Inoue 等已成功地制备出 Ln-Al-TM、Zr-Al-TM、Ti-Zr-TM<sup>[1]</sup> 等合金系大块非晶。目前某些合金系的非晶合金尺寸已达厘米量级, 但为了满足应用的需要, 人们期待制备出尺寸更大的非晶、发现具有更大玻璃形成能力的非晶合金系。目前对大块非晶合金成分的选择主要依据经验规律<sup>[2]</sup>, 因此需要探索非晶形成的判据。自从用传统铸造方法制备出多元大块非晶合金以来, 人们不断探索其形成的机理, 但很少从电子结构的角度考虑问题。Nagel 和 Tauc 研究了非晶合金的电子结构, 证明非晶是一种 Hume-Rothery 相 (电子相)<sup>[3]</sup>。他们分析了二元合金  $M_{1-x}X_x$  (M 为过渡族或贵金属, X 为第四或第五族元素), 认为在费米能级位于最低态密度时对应的非晶相最稳定。Nagel 和 Tauc 的结果不仅表明非晶是一种 Hume-Rothery 相 (电子相), 而且证明了稳定的非晶成分对应着一个固定的电子浓度 ( $e/a$ )。在二元非晶合金的研究中, 人们已认识到组成合金的元素原子尺寸的重要性, 并试图建立模型定性或定量地加以研究, 以期寻找具有大的玻璃形成能力的非晶体系和形成非晶的最佳成分。Egami 和 Waseda<sup>[4]</sup>、Liou 和 Chien<sup>[5]</sup> 等都研究过合金组成元素的原子尺寸差对非晶形成的影响。但是, 他们只考虑了单个元素之间的尺寸差, 并未考虑组成合金的平均原子尺寸因素。本文制备 1 个非晶合金系列, 研究其形成能力和热稳定性, 提出了等电子浓度和等原子尺寸作为设计非晶合金成分的新判据。

## 1 实 验 方 法

用电弧熔炼及在纯氩气氛保护下, 制备高纯的制备非晶合金用的母合金。原料为 Zr (99.9%)、Al (99.999%)、Ni (99.99%) 和 Cu (99.99%)。为了得到成分均匀的母合金, 反复熔炼 3 次。用自制的吸铸设备, 将熔融的母合金吸入水冷铜模中, 制得直径为 3 mm、长度为 30 mm 的非晶合金棒。其成分 (原子分数, %) 分别为: (a)  $Zr_{65.5}Al_{5.6}Ni_{6.5}Cu_{22.4}$ , (b)  $Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$ , (c)  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ , (d)  $Zr_{64.8}Al_{8.3}Ni_{11.4}Cu_{15.5}$ , (e)  $Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$  和 (f)  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$ 。非晶合金棒的结构由岛津 X 射线衍射仪 (XRD) (Cu 靶、 $K_{\alpha}$  辐射) 确定; 非晶合金的热稳定性由 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热计 (DSC) 完成, 加热速度为 0.67 K/s; 它们的熔点和液相线温度的测定由 STA409C 型综合热分析仪完成, 加热速度为 0.67 K/s。

## 2 结 果 与 讨 论

在图 1 中, 所有合金试样都只在  $2\theta$  约为  $36.7^\circ$  ( $d = 0.245$  nm) 的位置有一个宽峰, 没有晶体的衍射峰出现, 说明 6 种合金都是非晶合金。图 2 表明, 除合金  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  的 DSC 曲线有双峰 (可能与氧有关) 外, 其余 5 种合金的 DSC 曲线表现出相同的特征, 即先发生由玻璃转变所导致的吸热反应, 接着是一个宽的过冷液相区, 然后发生由晶化所导致的放热反应。除合金  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$  的  $\Delta T_x$  为 87 K 外, 其余 5 种合金的  $\Delta T_x$  值均大于 97 K, 最大的为 105 K (表 1)。这表明这 6 种合金是一个具有宽的过冷液相区范围的大块非晶合金系列, 从合金 1 到合金 6,  $T_g$ 、 $T_x$  均逐渐增大, 说明非晶的热稳定性逐渐提高。

图 3 表明, 合金 1 和合金 2 有多个熔化峰, 而从合金 3 至合金 6 有两个熔化峰, 表明这 6 种合金具有非共晶成分。表 2 表明 6 种合金的  $T_m$  值比较接近 (其中 6 号的值约高出其它样品 10 K), 从合金 1 至合金 5, 液相线温度  $T_l$  和熔化温度  $T_m$  的差值越来越小, 表明越来越接近共晶点, 合金 5 的差值已小到 47.6 °C, 说明合金 5 的成分已非常接近共晶成分。与合金 5 相比合金 6 的  $T_l$  又有所上升, 说明共晶成分位于合金 5 和合金 6 的成分之间。在 6 种合金中合金 6 具有最大的  $T_{rg}$  值,  $T_g$ 、 $T_x$  的数值表明其非晶稳定性也是最高的。

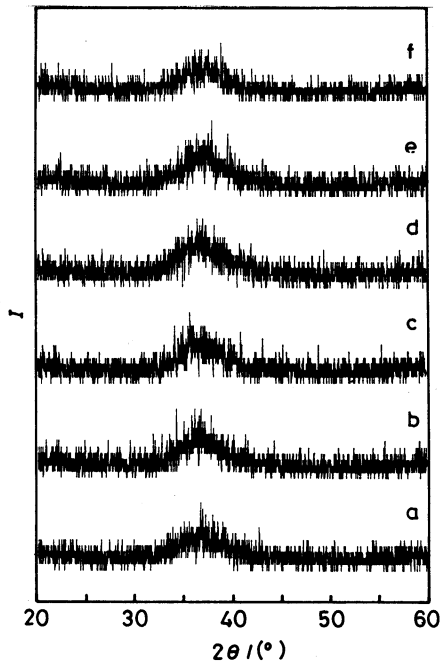


图 1 6 种合金的 XRD 结果

Fig.1 XRD patterns of the six alloys

- (a)  $Zr_{65.5}Al_{5.6}Ni_{6.5}Cu_{22.4}$ ;  
 (b)  $Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$ ;  
 (c)  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ;  
 (d)  $Zr_{64.8}Al_{8.3}Ni_{11.4}Cu_{15.5}$ ;  
 (e)  $Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$ ;  
 (f)  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$

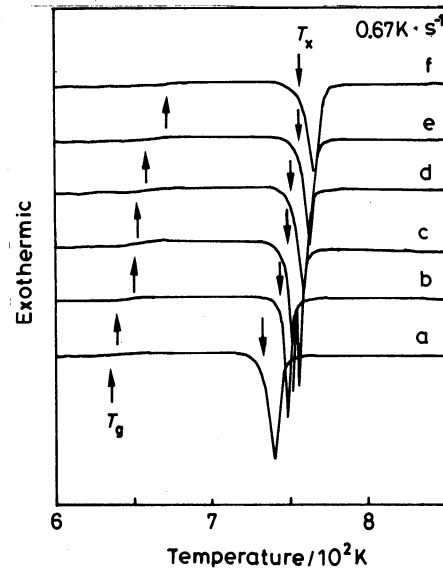


图 2 6 种合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of the six alloys

- (a)  $Zr_{65.5}Al_{5.6}Ni_{6.5}Cu_{22.4}$ ;  
 (b)  $Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$ ;  
 (c)  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ;  
 (d)  $Zr_{64.8}Al_{8.3}Ni_{11.4}Cu_{15.5}$ ;  
 (e)  $Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$ ;  
 (f)  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$

表 1 六种合金的  $T_g$ 、 $T_x$  和  $\Delta T_x$  值Table 1  $T_g$ ,  $T_x$ , and  $\Delta T_x$  values of the six alloys

Number	Alloy	$T_g/K$	$T_x/K$	$\Delta T_x/K$
a	$Zr_{65.5}Al_{5.6}Ni_{6.5}Cu_{22.4}$	636	733	97
b	$Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$	640	745	105
c	$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$	650	750	100
d	$Zr_{64.8}Al_{8.3}Ni_{11.4}Cu_{15.5}$	653	752	99
e	$Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$	658	757	99
f	$Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$	671	758	87

作者曾对 Inoue 合金  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  的铸态组织进行了微结构分析, 结果表明<sup>[6]</sup>, 除非晶相外, 还存在 5 种晶体学相, 这五种晶体学相与非晶相是有相近电子浓度的 Hume-Rothery 相, 说明它们的电子结构有密切的关系, 与准晶中的等电子浓度线现象十分类似<sup>[7]</sup>. 在某些非晶合金系中 (如 Zr-Al-Ni-Cu 等) 发现了准晶的存在<sup>[8]</sup>, 表明准晶和非晶之间有密切的联系. 在 Zr-Al-Ni-Cu 及它的三元亚体系 Zr-Al-Ni、Zr-Al-Cu 中, 已有大块非晶形成. 三元 Zr-Al-Ni<sup>[9]</sup> 和 Zr-Al-Cu<sup>[10,11]</sup> 合金系中的

表 2 6 种合金的  $T_m$ 、 $T_i$ 、 $T_g/T_m$  和  $T_g/T_i$  值  
Table 2  $T_m$ ,  $T_i$ ,  $T_g/T_m$ , and  $T_g/T_i$  values of the six alloys.

Number	Alloy	$T_m/K$	$T_i/K$	$T_g/T_m$	$T_g/T_i$	$T_i-T_m$
a	Zr <sub>65.5</sub> Al <sub>5.6</sub> Ni <sub>6.5</sub> Cu <sub>22.4</sub>	1089.4	1210.9	0.584	0.525	121.5
b	Zr <sub>65.3</sub> Al <sub>6.5</sub> Ni <sub>8.2</sub> Cu <sub>20</sub>	1089.1	1188.3	0.588	0.539	99.2
c	Zr <sub>65</sub> Al <sub>7.5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>17.5</sub>	1093.7	1153.3	0.594	0.564	59.6
d	Zr <sub>64.8</sub> Al <sub>8.3</sub> Ni <sub>11.4</sub> Cu <sub>15.5</sub>	1085.5	1142.7	0.602	0.572	57.2
e	Zr <sub>64.5</sub> Al <sub>9.2</sub> Ni <sub>13.2</sub> Cu <sub>13.1</sub>	1090.0	1137.6	0.604	0.578	47.6
f	Zr <sub>63.8</sub> Al <sub>11.4</sub> Ni <sub>17.2</sub> Cu <sub>7.6</sub>	1100.1	1153.3	0.610	0.582	53.2

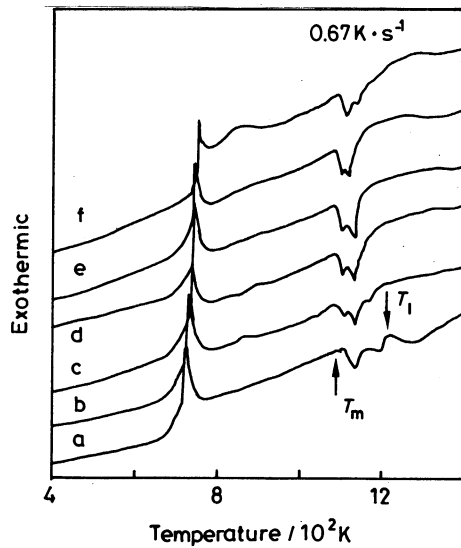


图 3 6 种合金的 DTA 曲线

Fig.3 DTA curves of the six alloys

- (a) Zr<sub>65.5</sub>Al<sub>5.6</sub>Ni<sub>6.5</sub>Cu<sub>22.4</sub>;  
 (b) Zr<sub>65.3</sub>Al<sub>6.5</sub>Ni<sub>8.2</sub>Cu<sub>20</sub>;  
 (c) Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>17.5</sub>;  
 (d) Zr<sub>64.8</sub>Al<sub>8.3</sub>Ni<sub>11.4</sub>Cu<sub>15.5</sub>;  
 (e) Zr<sub>64.5</sub>Al<sub>9.2</sub>Ni<sub>13.2</sub>Cu<sub>13.1</sub>;  
 (f) Zr<sub>63.8</sub>Al<sub>11.4</sub>Ni<sub>17.2</sub>Cu<sub>7.6</sub>

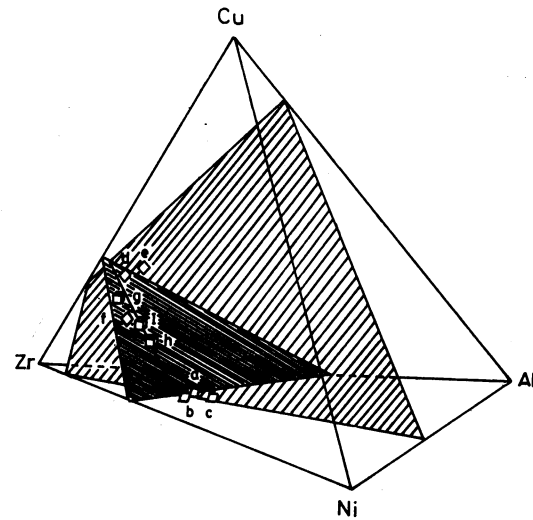


图 4 Zr-Al-Ni-Cu 四元合金相图

Fig.4 Zr-Al-Ni-Cu quaternary phase diagram  
 I: Inoue alloy position; light plane:  $e/a$ -constant plane; dark plane: atomic size constant plane  
 a-c: Zr-Al-Ni system; d-f: Zr-Al-Cu system; g-h: Crystallizing phases

非晶成分和四元 Zr-Al-Ni-Cu<sup>[12]</sup> 合金系中的非晶成分以及前述非晶相关相有相近的电子浓度, 表明这些具有不同成分的大块非晶合金电子结构的某种联系. 非晶合金及它的相关晶体学相的成分点, 应位于三元合金相图的等电子浓度线附近, 位于四元合金相图的等电子浓度面附近. 对于非晶合金的形成, 原子尺寸具有重要的意义, 但是以往的工作只考虑了单个元素之间的尺寸差, 未考虑合金元素尺寸的综合作用. 定义平均原子尺寸 ( $R_a$ ) 为合金组成元素的原子尺寸与其成分之积的和, 等原子尺寸是指合金系中具有不同成分的若干种合金具有相同的平均原子尺寸. 这样, 在四元相图中, 可以画出等原子尺寸面. 根据文献 [13] 和 [14], Zr 的价电子数为 +1.5, Ni 的价电子数为 0, Al 和 Cu 的价电子数分别为

+3 和 +1. 假设合金  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  具有理想非晶成分, 其  $e/a=1.375$ ,  $R_a = 0.1496$  nm. 在四元相图中可画出它的等电子浓度面和等原子尺寸面<sup>[15]</sup>. 图 4 中各点所代表的合金成分为部分已知的能形成大块非晶的成分及非晶相关相的成分. 这些成分点均位于等电子浓度面和等原子尺寸面的交线附近. 本文的 6 种合金 (a) $Zr_{65.5}Al_{5.6}Ni_{6.5}Cu_{22.4}$ , (b) $Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$ , (c) $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ , (d) $Zr_{64.8}Al_{8.3}Ni_{11.4}Cu_{15.5}$ , (e) $Zr_{64.5}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$  和 (f) $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$ , 其成分 (原子分数) 均位于等电子浓度面和等原子尺寸面的交线上. 6 种合金成分的位置是: 合金 1 位于交线的上方位置, 即靠近 Zr-Al-Cu 三元系的一侧, 合金 6 位于交线的下方位置, 即靠近 Zr-Al-Ni 三元系的一侧, 总的规律是从合金 1 至合金 6, Zr 的含量变化很小, Al、Ni 含量增大, Cu 含量减小. 可以看出, 这 6 种非晶合金成分均具有大的  $T_{rg}$  值和  $\Delta T_x$  值, 表明位于等电子浓度面和等原子尺寸面的交线上的系列非晶合金成分所具备的大的玻璃形成能力和高的热稳定性, 证明等电子浓度面和等原子尺寸面可以作为设计非晶合金成分的依据. 在 6 种合金中, 共晶成分应在合金 5 和合金 6 之间且靠近合金 6 一侧的位置. 合金 6 具有最大的  $T_{rg}$  值, 也具有最高的  $T_g$  值和最高的  $T_x$  值. 高的  $T_g$  和  $T_x$  值表明合金在弛豫期间难以进行原子移动和其后难以进行结构的重排, 如果以  $T_g$ 、 $T_x$  作为非晶的热稳定性的依据, 合金 6 有最好的热稳定性. 高的  $T_{rg}$  值与大的玻璃形成能力有密切的关系, 由此可以判断, 最佳的成分应该是合金 6, 即  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$ , 而不是具有 Inoue 成分的  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ . 本文存在  $\Delta T_x$  与  $T_{rg}$  值的不一致, 在其它合金系中也出现过<sup>[16,17]</sup>, 即具有相对小的  $\Delta T_x$  值的合金成分却有着相对大的玻璃形成能力, 这意味着金属玻璃的形成能力与其  $\Delta T_x$  值之间并不具有必然的联系. 本文根据上述研究结果和前人的工作, 提出关于具有大的玻璃形成能力和热稳定性的非晶合金成分点的新判据: 具有相对大的玻璃形成能力和热稳定性的合金成分点应位于等电子浓度面和等原子尺寸面的交线上, 因此可以将等电子浓度面和等原子尺寸面作为设计并优化非晶合金成分的新判据.

### 3 结 论

能够形成大块非晶合金的成分点及非晶相关相的成分点, 均位于等电子浓度面和等原子尺寸面的交线附近. 符合等电子浓度与等原子尺寸判据的合金均有较大的玻璃形成能力和热稳定性, 以  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_{rg}$  分别作为判断非晶稳定性及玻璃形成能力的依据. 6 种合金中,  $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$  为最佳的非晶成分, 等电子浓度和等原子尺寸规律可以作为设计并优化非晶合金成分的新判据.

### 参 考 文 献

- 1 A.Inoue, T.Zhang, Stabilization of Supercooled Liquid and Bulk Glassy Alloys in Ferrous and Non-ferrous Systems. *J.Non-Cryst. Solids*, **250**, 552(1999)
- 2 A.Inoue, T.Shibata, T.Zhang, Effect of Additional Elements on Glass Transition Behavior and Glass Formation Tendency of Zr-Al-Cu-Ni Alloys. *Mater.Trans.JIM*, **36**, 1420(1995)
- 3 S.R.Nagel, J.Tauc, Nearly-Free-Electron Approach to the Theory of Metallic Glass Alloys. *Phys.Rev.Lett.*, **35**, 380(1975)
- 4 T.Egami, Y.Waseda, Atomic Size Effect on the Formability of Metallic Glasses. *J. non-Cryst. Solid*, **64**, 113(1984)
- 5 S.H.Liou, C.L.Chien, Composition Range of Binary Amorphous Alloys. *Phy.Rev.B*, **35**, 2443(1987)
- 6 C.H.Shek, Y.M.Wang, C.Dong, The  $e/a$  - Constant Hume - Rothery Phases in an As - Cast  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  Alloy. *Mater. Sci. and Eng.*, **A291**, 78(2000)
- 7 C.Dong, A.Perrot, J.M.Dubois, E.Belin, Hume-Rothery Phases with Constant  $e/a$  Value and Their Related Electronic Properties in Al-Cu-Fe(-Cr) Quasicrystalline Systems. *Mater. Sci. Forum*, **150**, 403(1994)
- 8 U.Koster, J.Meinhardt, S.Roos, R.Busch, Formation of Quasicrystals in Bulk Glass Forming Zr-Cu-Ni-Al Alloys. *Mater. Sci. and Eng.*, **A226**, 995(1997)

- 9 A.Inoue, T.Zhang, T.Masumoto, Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region. *Mater. Trans., JIM*, **31**, 177(1990)
- 10 A.Inoue, D.Kawase, A.P.Tsai, T.Zhang, T.Masumoto, Stability and Transformation to Crystalline Phases of Amorphous Zr-Al-Cu Alloys with Significant Supercooled Liquid Regime. *Mater. Sci. and Eng.*, **A178**, 255(1994)
- 11 A.Inoue, T.Negishi, H.M.Kimura, T.Zhang, A.R.Yavari, High Packing Density of Zr- and Pd-Based Bulk Amorphous Alloys. *Mater. Trans., JIM*, **39**, 318(1998)
- 12 A.Inoue, T.Zhang, N.Nishiyama, K.Ohba, T.Masumoto, Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>17.5</sub> Alloy. *Mater Trans., JIM*, **34**, 1234(1993)
- 13 D.G.Pettifor, Theory of Energy Bands and Related Properties of 4d Transition Metals: I. Band Parameters and Their Volume Dependence. *J. Phys., F: Metal Phys.*, **7**, 613(1977)
- 14 Y.M.Wang, J.B.Qiang, W.P.Xu, C.Dong, C.H.Wong, C.H.Shek, Contribution of Conduction Electrons of Zr in Zr-Based Hume-Rothery Phase in Relation to Bulk Metallic Glasses and Quasicrystals. Submitted to *J. Mat. Res.*, (2001)
- 15 DONG Chuang(董 闯), WANG Yingmin(王英敏), QIANG Jianbing(羌建兵), CHEN Weirong(陈伟荣), Design Method for Bulk Amorphous Alloy (大块非晶合金成分设计方法), Chinese Patent (中国专利) No. 01128027.1, 2001.8.10
- 16 A.Inoue, T.Zhang, Y.H.Kim, Synthesis of High Strength Bulk Amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag Alloys With a Nanoscale Secondary Phase. *Mater. Trans., JIM*, **38**, 749(1997)
- 17 T.Zhang, A.Inoue, Mechanical Properties of Zr-Ti-Al-Ni-Cu Bulk Amorphous Sheets Prepared by Squeeze Casting. *Mater. Trans., JIM*, **39**, 1230(1998)