

## Cu-Zr-Nb 系铜基块体非晶合金的形成\*

夏俊海<sup>1)</sup> 羌建兵<sup>1)</sup> 王英敏<sup>1,2)</sup> 王清<sup>1)</sup> 黄火根<sup>1)</sup> 董闯<sup>1,3)</sup>

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室及大连理工大学原材料特种制备技术实验室, 大连 116024

2) 香港城市大学物理及材料系, 九龙, 香港

3) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016

**摘要**  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  和  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相中存在  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  和  $\text{Cu}_6\text{Zr}_5$  团簇结构, 它们与 Cu-Zr 系的两个深共晶点  $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$  和  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  对应.  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  是 Cu-Zr 二元系具有最大玻璃形成能力的成分点. 依据形成块体非晶的“变电子浓度线判据”, 以  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ ,  $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$  和  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  3 个二元成分为出发点, 以 Nb 元素为第三组元, 建立变电子浓度线  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$ ,  $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{100-x}\text{Nb}_x$  和  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$ . 采用分步熔炼法, 由铜模吸铸法制备直径为 3 mm 的合金棒. 块体非晶的玻璃形成区及玻璃形成能力由 XRD 和热分析确定. 结果表明, 添加少量 Nb (原子分数,  $x \leq 3$ ) 可以显著提高 Cu-Zr 二元系的玻璃形成能力. 具有最大  $T_g/T_1$  值 (0.626) 的成分  $\text{Cu}_{60.3}\text{Zr}_{37.2}\text{Nb}_{2.5}$  位于具有  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  团簇和最深共晶点的  $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$  向第三组元 Nb 的连线上. 结合 Cu-Zr 二元体系的团簇结构讨论了 Cu-Zr-Nb 系块体非晶的形成.

**关键词** 块体非晶合金, Cu-Zr-Nb 合金, 原子团簇

**中图分类号** TG139

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2005)09-0999-05

## FORMATION OF Cu-BASED BULK AMORPHOUS ALLOY IN THE Cu-Zr-Nb SYSTEM

XIA Junhai<sup>1)</sup>, QIANG Jianbing<sup>1)</sup>, WANG Yingmin<sup>1,2)</sup>, WANG Qing<sup>1)</sup>, HUANG Huogen<sup>1)</sup>,  
DONG Chuang<sup>1,3)</sup>

1) State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams & Laboratory of Special Processing of Raw Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024

2) Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong, Kowloon, Hong Kong

3) International Centre for Materials Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: DONG Chuang, professor, Tel: (0411)84708615, Fax: (0411)84708389,

E-mail: dong@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50271012 and 50401020)

Manuscript received 2005-01-20, in revised form 2005-04-14

**ABSTRACT** Two atomic clusters,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  and  $\text{Cu}_6\text{Zr}_5$  derived from the  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  and  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  phase structures, correspond to two deep eutectic compositions of  $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$  and  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ .  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  is the best glass-forming composition in the Cu-Zr binary system. Three e/a-variant composition lines  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$ ,  $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{100-x}\text{Nb}_x$  and  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$  were constructed in the Cu-Zr-Nb system by linking these three specific compositions with the third constitute Nb. The pure Zr and Nb elements were first melted into interalloys, then the interalloys were melted with Cu, and finally alloy bars with diameter of 3 mm were prepared by copper mould suction casting. Minor Nb additions (atomic fraction,  $x \leq 3$ ) can improve remarkably the glass forming abilities of the Cu-Zr alloys. The optimum composition  $\text{Cu}_{60.3}\text{Zr}_{37.2}\text{Nb}_{2.5}$  with the highest  $T_g/T_1 = 0.626$  is located on the e/a -variant line linking the third element Nb and  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  icosahedral cluster and  $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$  which possess the deepest eutectic point. The glass formation relative to clusters in Cu-Zr system is also discussed.

**KEY WORDS** bulk amorphous alloy, Cu-Zr-Nb alloy, atomic cluster

近年来, 在许多合金系中发现了具有极高玻璃形成能

力 (glass forming ability, GFA) 的块体非晶合金<sup>[1-4]</sup>. 这些块体非晶合金常具有许多优良性能, 如高的屈服强度、硬度和弹性应变极限, 以及高的断裂韧性、抗疲劳和抗腐蚀性等<sup>[5-7]</sup>. 其中, 铜基块体非晶合金的屈服强度可达 2000 MPa<sup>[7]</sup>, 且价格低廉, 它受到研究者的广泛关

\* 国家自然科学基金资助项目 50271012 和 50401020

收到初稿日期: 2005-01-20, 收到修改稿日期: 2005-04-14

作者简介: 夏俊海, 男, 1981 年生, 硕士生

注. 目前已知的铜基块体非晶体系都是在 Cu-Zr 二元系基础上发展起来的, 如 Cu-Zr-Ti<sup>[8]</sup> 体系和 Cu-Zr-Al<sup>[9]</sup> 体系, 它们是以 Cu<sub>60</sub>Zr<sub>40</sub> 作为基础成分, 分别添加 Ti 和 Al 得到的. 有研究表明: Nb 元素的添加常可有效提高非晶合金的热稳定性、GFA 及抗腐蚀性能<sup>[10,11]</sup>. 但 Cu 和 Nb 元素在低温下完全不互溶, 故 Nb 元素难以完全合金化到铜基合金中. 有关 Cu-Zr-Nb 系块体非晶的研究尚未见报道.

本工作采用“分步熔炼法”, 即先熔炼 Zr 和 Nb 中间合金, 再与 Cu 元素混合熔炼母合金的方法, 解决了元素 Nb 在铜基合金中的合金化问题. 在此基础上, 根据块体非晶合金的“变电子浓度线判据”<sup>[12]</sup>, 设计、优化制备出具有高 GFA 的 Cu-Zr-Nb 系块体非晶合金.

## 1 成分设计

在三元非晶合金形成体系中, 变电子浓度线定义为二元亚体系中特殊成分点 (通常是深共晶点或原子团簇结构成分, 常对应具有最大 GFA 的二元成分) 与第三组元的连线. 该判据已被成功应用于 Zr-Al-Ni, Zr-Al-Co 和 Zr-Al-Cu 体系<sup>[12-15]</sup>.

Cu-Zr 二元系是典型的非晶形成体系, 它具有较宽的非晶形成区. 本课题组已发现许多团簇结构存在于一些 Cu-Zr 合金相中. 考虑到团簇的有效密堆积因素, 且使团簇具有较多的异类原子对, 并尽量使团簇所在成分偏离相应的相成分或接近共晶点成分, 据此对成分位于非晶形成区内的所有团簇结构进行了细致的分析和筛选, 确定了与非晶结构相关的团簇结构<sup>[15]</sup>. 其中 Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub> 相 (Cu<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub> 型) 和 Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> 相 (Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> 型) 分别存在 Cu<sub>8</sub>Zr<sub>5</sub> 二十面体和 Cu<sub>6</sub>Zr<sub>5</sub> Archimedes 反棱柱. 它们分别对应 Cu-Zr 系的 2 个深共晶点 Cu<sub>61.8</sub>Zr<sub>38.2</sub> 和 Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>. 依据变电子浓度线定义, 以这 2 个二元成分为出发点, 连接第三组元 Nb, 得到 2 条变电子浓度线, 分别为 (Cu<sub>61.8</sub>Zr<sub>38.2</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> (x=0, 1.5, 2.5, 3) 和 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> (x=0, 1.5, 2, 3, 3.5), 例如如图 1 中直线 1 与直线 2. Inoue 研究组最先报道了 Cu-Zr 二元系块体非晶合金的形成<sup>[16]</sup>; 后来, Li 和 Johnson 研究组分别报道了到目前为止具有最大 GFA 的 Cu<sub>64.5</sub>Zr<sub>35.5</sub><sup>[17]</sup> 和 Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub><sup>[18]</sup> 成分, 它们的非晶样品形成厚度都可达到 2 mm. 本工作选择 Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> 作为起始成分, 连接第三组元 Nb, 得到第 3 条变电子浓度线 (Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 2.5), 如图 1 中直线 3. 沿着这 3 条线进行合金成分设计并制备合金.

## 2 实验方法

分别采用纯度为 99.99% 的 Cu 和 Zr 以及纯度为 99.9% 的 Nb 作为原料, 在非自耗电弧熔炼炉中制备 Cu-Zr-Nb 合金. 熔炼时采用“分步熔炼法”, 即首先熔炼 Zr

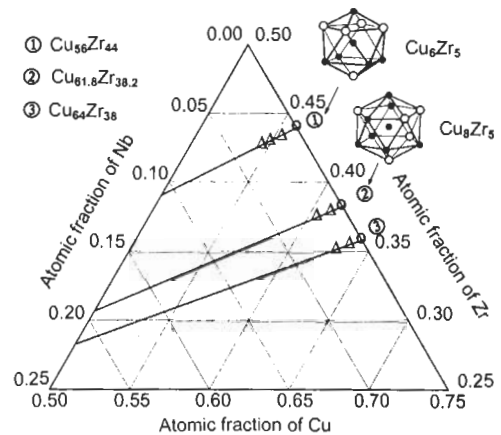


图 1 Cu-Zr-Nb 系成分设计图

Fig.1 Composition chart of the Cu-Zr-Nb system. Three e/a-variant lines and the Cu-Zr binary clusters are labeled. The open triangles represent the bulk metallic glasses (BMGs) forming compositions

和 Nb 金属混合料 3 次以上, 以获得成分均一的中间合金; 然后将该中间合金与 Cu 混合后再充分熔炼 3 次, 得到成分均匀的 Cu-Zr-Nb 合金; 最后, 用铜模吸铸设备制备出直径为 3 mm 的合金棒. 在整个制备过程中, 有氩气保护, 合金的质量损失小于 0.1%. 合金棒的结构由 X 射线衍射仪 (XRD)(CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm) 测定, 并用差示扫描热分析仪 (Mettler DSC 822 $^{\circ}$ ) 和热重分析仪 (Mettler TGA/SDTA 851 $^{\circ}$ ) 测量块体非晶合金的热力学参数. DSC 和 DTA 实验时的加热速率均为 0.33 K/s.

## 3 实验结果

X 射线衍射结果表明: 在 (Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub>, (Cu<sub>61.8</sub>Zr<sub>38.2</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> 以及 (Cu<sub>56</sub>Zr<sub>44</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> 系列合金中, Nb 含量分别处于 0—2%, 1.5%—2.5% 以及 1.5%—3% 范围内时, 能形成块体非晶, 这些合金的衍射谱上仅存在非晶态结构的特征峰, 即在  $2\theta \approx 40^{\circ}$  处存在一个漫散峰; 当 Nb 的含量偏离上述范围时, 各系列合金的 XRD 图谱上将出现明锐的衍射峰, 表明合金中有晶体相的生成. 本文仅给出 (Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> 系列合金的 XRD 图 (图 2),  $x=2.5$  时的晶体相为 Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> 相.

图 3 给出了 (Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> (x=0, 1, 2) 系列块体非晶合金的 DSC 和 DTA 曲线. 从 DSC 曲线可以看出, 各系列块体非晶具有明显的玻璃化转变, 随即发生晶化; 随温度进一步增加, 合金发生熔化, 出现多个吸热峰, 如 DTA 曲线所示. 表 1 列出各非晶合金的玻璃转变温度  $T_g$ , 晶化开始温度  $T_x$ , 熔化开始温度  $T_m$  以及熔化终止温度  $T_l$ .

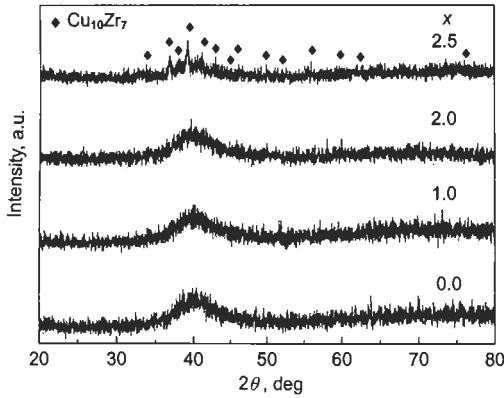


图 2 直径为 3 mm 的  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$  吸铸合金圆棒的 XRD 图  
 Fig.2 XRD patterns of the suction-cast rods with 3 mm in diameter for  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$

4 讨论

4.1 非晶合金的热稳定性和 GFA 分析

通常,  $T_g$  可表征非晶合金的热稳定性,  $T_g$  越大则非晶合金的热稳定性越好. 在表 1 所列的块体非晶合金中, 各系列合金的  $T_g$  值都随 Nb 含量的增加而增大. 其中,  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{98}\text{Nb}_2$  合金的  $T_g$  值最高, 表明该非晶合金的热稳定性最好.

目前, 人们常根据非晶合金的约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  ( $T_{rg}$  为  $T_g/T_m$ <sup>[19]</sup> 或  $T_g/T_1$ <sup>[20]</sup>) 来评价其 GFA 大小. 表 1 亦列出各块体非晶合金的  $T_g/T_1$  和  $T_g/T_m$  值. 从表可见这些块体非晶合金的  $T_{rg}$  都很高, 其中  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{98}\text{Nb}_2$  和  $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{97.5}\text{Nb}_{2.5}$  分别具有最高的  $T_g/T_m$  值 (0.654) 和  $T_g/T_1$  值 (0.626). 根据 Lu 等<sup>[20]</sup> 的观点,  $T_g/T_1$  较  $T_g/T_m$  更能体现非晶合金的 GFA, 由此可以认为,  $\text{Cu}_{60.3}\text{Zr}_{37.2}\text{Nb}_{2.5}$  具有最大的

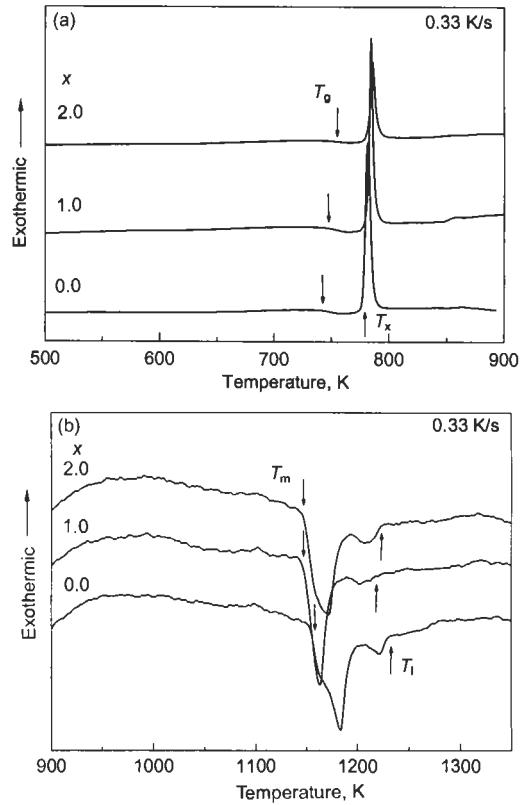


图 3  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x=0, 1, 2$ ) 块体非晶合金的 DSC 和 DTA 曲线  
 Fig.3 DSC (a) and DTA (b) traces of  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x=0, 1, 2$ ) BMGs at heating rate of 0.33 K/s

GFA. 同时, 表 1 中的数据 displays: 随着合金中 Nb 含量的增加, 各块体非晶合金系列的  $T_g/T_1$  和  $T_g/T_m$  值都呈现单调递增的趋势 (图 4). 这表明随着 Nb 含量的增加, 各系列块体非晶合金的 GFA 将逐步提高; 但达到一定程度以后合金的 GFA 急剧下降, 因此各系列块体非晶合金的

表 1  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x=0, 1, 2$ ),  $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x=1.5, 2.5$ ) 和  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x=1, 2, 3$ ) 系列块体非晶合金的实验数据

Table 1 Experimental data of the  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x=0, 1, 2$ ),  $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x=1.5, 2.5$ ) and  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$  ( $x=1, 2, 3$ ) BMGs. Compositions, glass transition temperature ( $T_g$ ), onset temperature of crystallization ( $T_x$ ), undercooled liquid region  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), onset temperature of melting  $T_m$ , offset temperature of melting  $T_l$ , melting temperature span ( $T_l - T_m$ ),  $T_g/T_m$  and  $T_g/T_1$  represent GFA

Alloy	Nb content $x$	$T_g$ K	$T_x$ K	$\Delta T_x$ K	$T_m$ K	$T_l$ K	$T_l - T_m$ K	$T_{rg}$	
								$T_g/T_m$	$T_g/T_1$
$(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$	0.0	744	778	34	1153	1229	76	0.645	0.605
	1.0	748	783	35	1148	1221	73	0.652	0.613
	2.0	752	783	31	1148	1223	76	0.654	0.615
$(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{100-x}\text{Nb}_x$	1.5	736	771	35	1150	1179	29	0.640	0.624
	2.5	739	771	32	1148	1180	32	0.644	0.626
$(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$	1.5	710	742	32	1149	1197	48	0.618	0.593
	2.0	711	743	32	1151	1198	47	0.618	0.593
	3.0	717	747	30	1151	1196	45	0.623	0.599

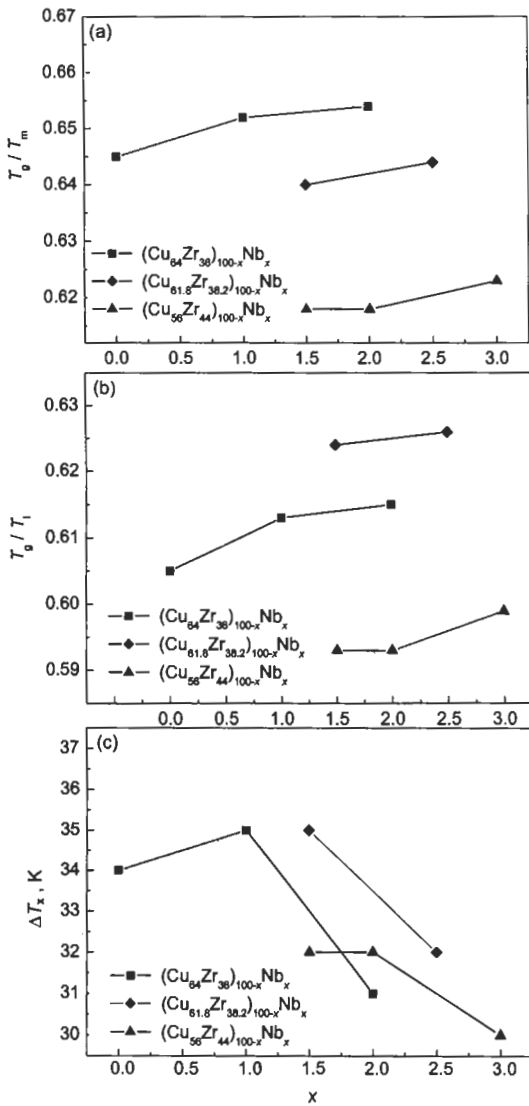


图4 各系列块体非晶合金的  $T_g/T_m$ ,  $T_g/T_l$  和  $\Delta T_x$  随 Nb 的添加量的变化规律

Fig.4 Variations of  $T_g/T_m$  (a),  $T_g/T_l$  (b) and  $\Delta T_x$  (c) vs Nb content ( $x$ ) for three BMGs series tested

最佳成分 (指具有最大  $T_{rg}$  值的合金) 都位于块体非晶形成区的 Nb 含量相对大的一侧的边缘. 考虑到 Nb 的价电子贡献 (此处 Nb 的价电子贡献约为 1.5, 与 Ti 和 Zr 元素相似) [21], 其加入导致合金电子浓度 ( $e/a$ ) 值的增加, 这样, 各系列块体非晶合金的最佳成分对应最大的  $e/a$ , 这一情形与 Cu-Zr-Al 的结果 [22] 一致.

非晶合金的过冷液相区宽  $\Delta T_x$  是表征过冷液体稳定性的参数.  $\Delta T_x$  值越大, 说明过冷液体能够在更宽的温度区间内稳定存在而不发生晶体相的形核及长大. 从一定意义上说,  $\Delta T_x$  较大的非晶合金会有较高的 GFA, Inoue 等 [23] 也因此将  $\Delta T_x$  作为非晶合金 GFA 的表征参数. 然而, 非晶合金的 GFA 与其  $\Delta T_x$  值之间并不存在必然联系 [24-27]. 本工作中块体非晶合金的  $\Delta T_x$  值都较低 ( $\leq 35$  K), 且随 Nb 含量的增加有减小的趋势 (见

图 4). 实际上, 各系列块体非晶合金的 GFA 都随 Nb 含量的增加而增大, 这再次表明用  $\Delta T_x$  来表征非晶合金的 GFA 不合适.

#### 4.2 团簇结构和非晶的形成

通常, 合金的过冷液体中存在化学短程有序 (CSRO) 时将有利于非晶的形成 [28,29]. 这是因为: 若合金熔体中存在着大量的 CSRO, 则在冷却过程中熔体中原子的协同式移动就会受到阻碍, 原子重排变得迟缓, 从而在相当慢的冷却速度下就有可能避免晶化. CSRO 常可由密排堆垛的团簇结构来描述 [30,31], 本文作者称之为非晶相关团簇 (如二十面体和 Archimedes 反棱柱等), 这些团簇的存在将有利于具有高的 GFA 和热稳定性的非晶合金的形成 [32,33].

非晶合金的晶化激活能  $\Delta E$  可以反映相应成分的合金熔体中存在 CSRO 的程度,  $\Delta E$  越大, 则 CSRO 程度越高. Buschow [28] 的研究表明:  $Zr_{100-x}Cu_x$  二元非晶合金的晶化激活能  $\Delta E$  在  $x$  为 56 和 62 成分处出现极值, 这两个成分分别与相图中的深共晶点  $Cu_{56}Zr_{44}$  和  $Cu_{61.8}Zr_{38.2}$  对应. Wang 等 [34] 在这些共晶点处也发现了  $Cu_8Zr_5$  二十面体和  $Cu_6Zr_5$  十六面体两种非晶相关团簇.  $Cu_{64}Zr_{36}$  是最近报道的具有最大 GFA 的 Cu-Zr 合金成分 [18], 虽然其成分偏离了  $Cu_{61.8}Zr_{38.2}$  共晶点, 但可以认为,  $Cu_{64}Zr_{36}$  合金过冷液体中也存在类似  $Cu_8Zr_5$  的二十面体团簇结构, 由于它们之间靠 Cu 原子相互连接, 使得合金整体成分比团簇成分更加富含 Cu. 事实上,  $Cu_{64}Zr_{36}$  可以近似描述为  $Cu_9Zr_5(Cu_{64.3}Zr_{35.7})$ , 即一个  $Cu_8Zr_5$  团簇由一个 Cu 原子连接起来. 鉴于此, 本工作选取  $Cu_8Zr_5$  和  $Cu_6Zr_5$  团簇及  $Cu_{64}Zr_{36}$  成分作为起始点, 来构建 Cu-Zr-Nb 合金系的非晶变电子浓度线.

以上定义的变电子浓度线, 可以看作是元素 Nb 逐步合金化到 Cu-Zr 二元非晶相关团簇时所经历的路径. 例如, 具有最大  $T_g/T_l$  值的成分  $Cu_{60.3}Zr_{37.2}Nb_{2.5}$  就是元素 Nb 合金化到  $Cu_8Zr_5$  二十面体团簇中的结果. 根据二十面体几何模型, 二十面体团簇的第一壳层平均原子尺寸  $R_a$  可由下式计算得到

$$R_a = \left[ \left( \sum x_i \times R_i \right) \times 13 - R_{cen} \right] / 12 \quad (1)$$

式中,  $x_i$  为团簇第一壳层第  $i$  个组元的原子分数,  $R_i$  为其 Goldschmidt 半径,  $R_{cen}$  为心部原子半径. 此处定义二十面体团簇的堆积密度

$$R^* = R_a / R_{cen} \quad (2)$$

Cu, Zr 和 Nb 的 Goldschmidt 半径分别为 0.128, 0.160 和 0.147 nm. 由上式可算得  $Cu_8Zr_5$  团簇 (Cu 原子为心) 和  $Cu_{60.3}Zr_{37.2}Nb_{2.5}$  团簇的堆积密度分别为 1.1042 和 1.1048. 后者的  $R^*$  值更趋近于理想二十面体团簇的堆积密度 (1.1086), 这表明少量 Nb 的

加入使得  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  二十面体团簇的畸变度变小, 更有利于非晶合金的形成. 本工作基于  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  团簇基础上的合金化得到了 Cu-Zr-Al 体系的具有最大 GFA 的成分  $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ <sup>[34]</sup>, 其堆积密度也是 1.1048. 这表明  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  团簇基础上的 Nb 的合金化机制可能与 Cu-Zr-Al 系的情况<sup>[34]</sup> 类似. 同时, 本工作的优化成分  $\text{Cu}_{60.3}\text{Zr}_{37.2}\text{Nb}_{2.5}$  也落在近深共晶点的二十面体团簇 (即  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$ ) 所定义的变电子浓度线上, 这与 Cu-Zr-Al 系的结果<sup>[34]</sup> 一致.

## 5 结论

应用“变电子浓度线判据”设计成分, 采用“分步熔炼法”炼制母合金, 获得了具有高的 GFA 的 Cu-Zr-Nb 系铜基块体非晶合金. Nb 元素的少量的添加显著提高了 Cu-Zr 二元系的 GFA, 并且由铜模吸铸制备了直径为 3 mm 的块体非晶合金.  $(\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36})_{100-x}\text{Nb}_x$ ,  $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{100-x}\text{Nb}_x$  以及  $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$  各系列形成块体非晶合金的 Nb 的含量分别为 0—2%, 1.5%—2.5% 和 1.5%—3%. 具有最大  $T_g/T_i$  值 (0.626) 的成分  $\text{Cu}_{60.3}\text{Zr}_{37.2}\text{Nb}_{2.5}$  位于具有  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  团簇和最深共晶点的  $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$  向第三组元 Nb 的连线上.

## 参考文献

- [1] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1991; 31: 177
- [2] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1991; 32: 1005
- [3] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1993; 63: 2342
- [4] Kim S G, Inoue A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1991; 31: 929
- [5] Bruck H A, Rosakis A J, Johnson W L. *J Mater Res*, 1996; 11: 503
- [6] Gilbert C G, Ritchie R O, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 476
- [7] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. *Acta Mater*, 2001; 49: 6645
- [8] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. *Mater Trans*, 2001; 42: 1149
- [9] Inoue A, Zhang W. *Mater Trans*, 2002; 43: 2921
- [10] Zhang Y, Zhao D Q, Wang R J, Wang W H. *Acta Mater*, 2003; 51: 1971
- [11] Asami K, Qin C L, Zhang T, Inoue A. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 235
- [12] Wang Y M, Shek C H, Qiang J B, Wong C H, Chen W R, Dong C. *Scr Mater*, 2003; 48: 1525
- [13] Wang Y M, Zhang X F, Qiang J B, Wang Q, Wang D H, Li D J, Shek C H, Dong C. *Scr Mater*, 2004; 50: 829
- [14] Wang Y M, Shek C H, Qiang J B, Wong C H, Wang Q, Zhang X F, Dong C. *Mater Trans*, 2004; 45: 1180
- [15] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Zhang X F, Dong C. *Acta Mater*, 2005, in press
- [16] Inoue A, Zhang W. *Mater Trans*, 2004; 45: 584
- [17] Wang D, Li Y, Sun B B, Sui M L, Lu K, Ma E. *Appl Phys Lett*, 2004; 84: 4029
- [18] Xu D H, Lohwongwatana B, Duan G, Johnson W L, Garland C. *Acta Mater*, 2004; 52: 2621
- [19] Davies H A. In: Cantor B, ed., *Rapidly Quenched Metals*, Vol.1, Part III, London: The Metals Society, 1978: 1
- [20] Lu Z P, Tan H, Li Y, Ng S C. *Scr Mater*, 2000; 42: 667
- [21] Wang Y M, Qiang J B, Wong C H, Shek C H, Dong C. *J Mater Res*, 2003; 18: 642
- [22] Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Zhang X F, Wang D H, Dong C. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 1183  
(王 清, 王英敏, 羌建兵, 张新房, 王德和, 董 闯. 金属学报, 2004; 40: 1183)
- [23] Inoue A. *Acta Mater*, 2000; 48: 279
- [24] Waniuk T A, Schroers J, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 2001; 78: 1213
- [25] Inoue A, Zhang T, Kim Y H. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 749
- [26] Zhang T, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1998; 39: 1230
- [27] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. *J Non-Cryst Solids*, 2003; 315: 206
- [28] Buschow K H L. *J Phys F: Met Phys*, 1984; 14: 593
- [29] Sakata M, Cowlam N, Davies H A. In: Masumoto M, Suzuki K, eds., *Rapidly Quenched Metals*, Vol.1, Sendai, Japan Inst Met, 1982: 327
- [30] Sakata M, Cowlam N, Davies H A. *J Phys F: Met Phys*, 1981; 11: L157
- [31] Scott M G. *Scr Metall*, 1981; 15: 1073
- [32] Chen L C, Spaepen F. *Nature*, 1988; 336: 366
- [33] Reichert H, Klein O, Dosch H, Denk M, Honkimaki V, Lippmann T, Reiter G. *Nature*, 2000; 408: 839
- [34] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Zhang X F, Dong C. *Mater Sci Forum*, 2005; 475-479: 3381