

Cu 基 Cu-Zr-Al 块体非晶合金的成分设计*

王清¹⁾ 王英敏^{1,2)} 羌建兵¹⁾ 张新房¹⁾ 王德和¹⁾ 董闯¹⁾

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 材料工程系, 大连 116024

2) 香港城市大学物理及材料系, 九龙, 香港

摘 要 利用变电子浓度经验判据, 从 Cu-Zr 亚组元体系中的最深共晶点 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 和次深共晶点 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 出发, 连接第三组元 Al, 建立 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 和 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 变电子浓度线. 电子浓度在 1.24—1.30 的 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 合金可通过铜模吸铸法形成直径为 3 mm 的块体非晶; 对于 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列合金, 块体非晶形成的电子浓度区间为 1.28—1.36. 热分析结果表明, 每条变电子浓度线上块体非晶合金的热稳定性和玻璃形成能力随电子浓度增大而增加. 其中, $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 变电子浓度线上的非晶合金 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ ($e/a=1.3$) 具有最高的热稳定性和最大的玻璃形成能力, 其特征参数 $T_g = 760$ K, $T_g/T_i = 0.648$, 皆高于已报道的最优成分 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$ ($T_g = 722$ K, $T_g/T_i = 0.614$).

关键词 块体金属玻璃, Cu-Zr-Al 合金, 电子浓度

中图法分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)11-1183-06

COMPOSITION OPTIMIZATION OF THE Cu-BASED Cu-Zr-Al BULK METALLIC GLASSES

WANG Qing¹⁾, WANG Yingmin^{1,2)}, QIANG Jianbing¹⁾, ZHANG Xinfang¹⁾, WANG Dehe¹⁾, DONG Chuang¹⁾

1) State Key Lab. of Materials Modification & Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

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

Correspondent: WANG Qing, Tel: (0411) 84708615, Fax: (0411) 84708389, E-mail: 95wangqing@sina.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50271012)

Manuscript received 2003-12-11

ABSTRACT The composition optimization of the Cu-based Cu-Zr-Al bulk metallic glasses (BMGs) has been realized by using the e/a -variant criterion. This criterion is incarnated by two composition lines, $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ and $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$, which are defined by linking the deepest eutectic point $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ and sub-deepest eutectic point $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ in Cu-Zr sub-system with the third element Al, respectively. BMGs of 3 mm in diameter have been obtained by means of copper mould suction casting within e/a spans from 1.24 to 1.30 along $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ line and from 1.28 to 1.36 along $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ line. Thermal analysis indicates that the BMGs on every composition line manifest increased thermal stability and glass forming ability (GFA) versus increasing e/a ratios. The maximum appears in $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ with the upper e/a limit of 1.3 on the $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ composition line. The characteristic thermal parameters of this BMG are $T_g = 760$ K, $T_g/T_i = 0.648$, which are all superior to those of the reported reference BMG $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$ ($T_g = 722$ K, $T_g/T_i = 0.614$).

KEY WORDS bulk metallic glasses, Cu-Zr-Al alloy, electron concentration

块体非晶合金不但具有很强的玻璃形成能力, 而且具有优异的性能. 其中 Zr 基块体非晶具有高的拉伸强度, 强度范围约为 1500—1800 MPa, 已获得工程应用^[1-3].

近年来人们又开发出价格比上述 Zr 基块体非晶更为低廉但机械性能更为优异的 Cu 基 (Cu 原子分数大于 50%) 块体非晶合金^[4-9], 其拉伸强度范围约为 2000—2500 MPa, 同时具有一定的塑性, 这进一步拓展了块体非晶作为结构材料的应用前景.

在 Cu 基块体非晶形成合金系中, Cu-Zr-Al 三元系是 Inoue 研究组首先发现的一个具有大玻璃形成能力的体系^[7]. 他们以 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 作为基础成分, 添加 5%(原子

* 国家自然科学基金资助项目 50271012

收稿日期: 2003-12-11

作者简介: 王清, 女, 1977 年生, 博士生

分数)的Al得到了 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$,并指出在该成分处形成的非晶合金同时具有最大的过冷液相区间 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$)以及最高的玻璃形成能力(GFA),是最佳非晶形成成分.然而很多研究表明最大的 ΔT_x 和GFA通常不能同时出现在某个特定的成分处^[10-16].因此,Cu-Zr-Al三元系中可能存在更好的玻璃形成成分.在本工作中,我们采用基于相图的变电子浓度经验规则^[14,17],在Cu-Zr-Al系中寻求更好的Cu基非晶形成成分.

1 成分设计

在三元非晶形成体系中,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)与第三组元的连线.例如,在Zr-Al-Ni和Zr-Al-Co体系中^[15,16],变电子浓度线为 $\text{Zr}_9\text{Ni}(\text{Co})_4$ 与第三组元Al的连线,其中 $\text{Zr}_9\text{Ni}(\text{Co})_4$ 为二十面体原子团簇的成分^[18].非晶变电子浓度经验规则表明GFA最大的合金 $\text{Zr}_{53}\text{Al}_{23.5}\text{Ni}(\text{Co})_{23.5}$ 落在这条线上.在Cu-Zr-Al体系中,Zr-Cu是典型的二元共晶体系,在富Cu及贫Cu的很宽的成分区域内都能够得到金属玻璃.平衡相图上富Cu区域最深共晶成分为 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ (1158 K),次深共晶为 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ (1163 K),分别连接这两个共晶点与第三组元Al得到两条变电子浓度线:一条为 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$,另一条为 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$,如图1所示.Cu,Zr,Al的价电子贡献分别取+1,+1.5和+3^[19],这两条线上合金的电子浓度区间分别为1.19—3和1.22—3.在这两条变电子浓度线上设计成分,同时将

已报道的最佳非晶成分 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$ 作为参考成分,用作对比研究.

2 实验方法

在纯氩气体保护下用电弧熔炼方法制备高纯的母合金,成分为 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 和 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$,原料的纯度分别为Cu99.99%,Zr99.9%,Al99.999%.在铜坩锅中多次熔炼母合金,使其成分均匀化.然后用铜模吸铸法在高真空下制备出直径为3 mm的合金棒.整个制备过程中,合金的质量损失不超过0.1%.在相同工艺条件下制备了参考成分 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$ 块体非晶合金.

合金棒的结构由X射线衍射仪(XRD)($\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406$ nm)进行鉴定.块体非晶合金的热力学性质由差示扫描热分析(DSC)仪(Mettler DSC 822^e)和差热分析(DTA)仪(Mettler TGA/SDTA 851^e)测定,DSC和DTA实验的加热速度为0.33 K/s.用显微硬度计(HX-1)测量块体非晶合金的硬度,加载载荷为0.98 N,加载时间为15 s.

3 实验结果

$(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 和 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 变电子浓度线上吸铸合金的XRD结果表明(图2), $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列块体非晶形成的电子浓度区间为1.24—1.30, $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列块体非晶形成的电子浓度区间为1.28—1.36.所有的非晶试样在 $2\theta \approx 40^\circ$ 处存在一个漫散峰.超过这两个电子浓度区间的合金的XRD图谱在漫散峰上出现了晶体衍射峰,电子浓度偏离这个区间很远时就只有晶体衍射峰存在,样品由晶体相组成.

图3和图4分别为 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 和 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金以及参考成分非晶合金的DSC和DTA曲线.从DSC曲线上可以看出,在晶化放热峰之前发生了明显的玻璃转变;随温度进一步增加,只产生单一的吸热峰,如DTA曲线所示.表1中列出了这两个系列非晶合金的特征温度值,玻璃转变温度 T_g ,晶化开始温度 T_x ,熔化开始温度 T_m 以及熔化终了温度 T_l .

用显微硬度计测量了 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 和 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金以及参考成分的硬度HV,其值列于表1中.可以看出, $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 变电子浓度线上的非晶成分 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 具有最高的硬度HV 615;高于参考成分 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$ 的硬度(为574).

4 讨论

4.1 非晶合金热稳定性和玻璃形成能力分析

从DSC和DTA曲线以及表1中可以看出,这两

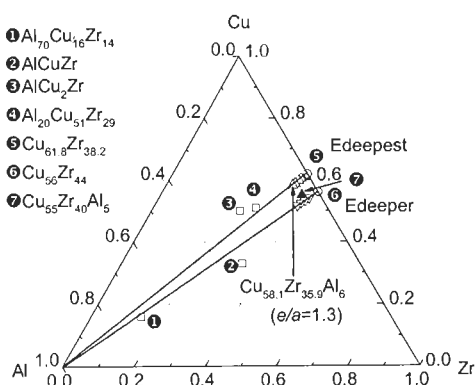


图1 显示部分相组成的Cu-Zr-Al系成分图

Fig.1 Composition chart of Cu-Zr-Al system. It shows the $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ line and $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ line. The open triangles represent the BMG-forming compositions in the rods with 3 mm in diameter; the optimal BMG composition is labeled. The filled triangle represents the reported composition as the reference, the open circles the Cu-Zr eutectic points, and the open rectangles the ternary phase compositions

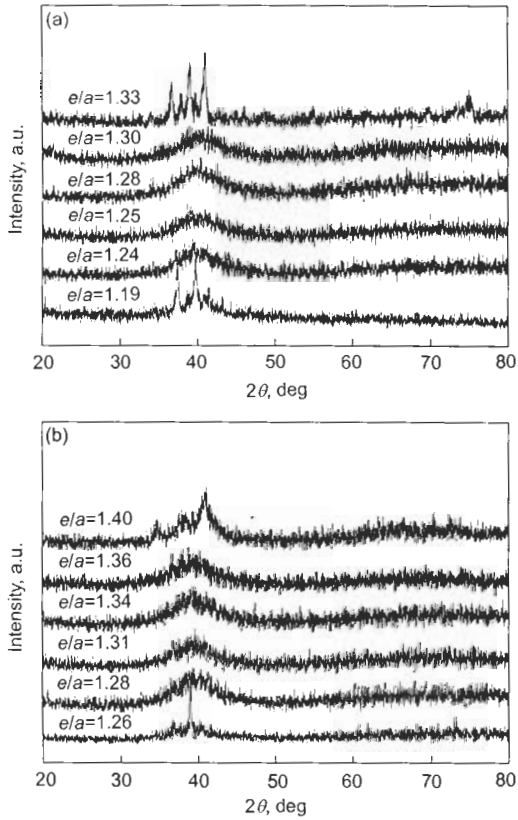


图 2 (Cu_{61.8}Zr_{38.2})_{1-x}Al_x 系列和 (Cu₅₆Zr₄₄)_{1-x}Al_x 系列吸铸合金的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the suction-cast (Cu_{61.8}-Zr_{38.2})_{1-x}Al_x (a) and (Cu₅₆Zr₄₄)_{1-x}Al_x (b) serial alloys

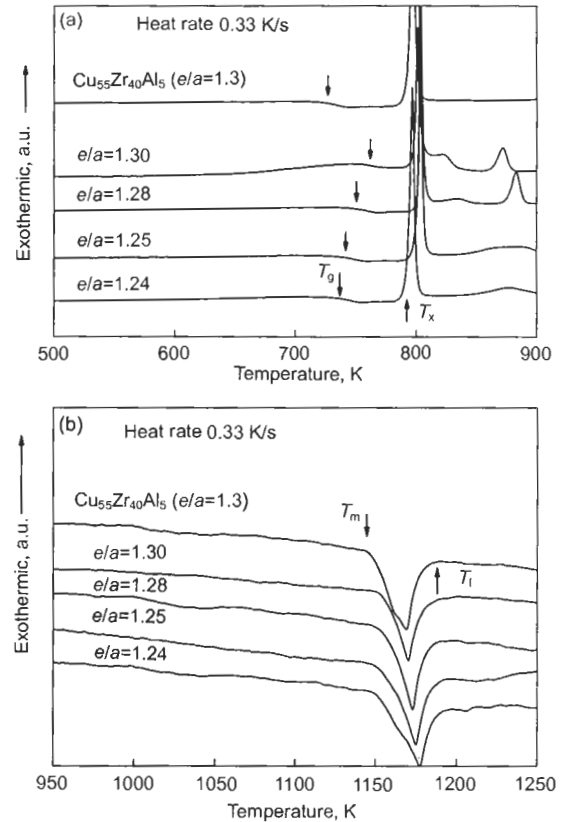


图 3 (Cu_{61.8}Zr_{38.2})_{1-x}Al_x 系列非晶合金及参考成分的 DSC 和 DTA 曲线

Fig.3 DSC (a) and DTA (b) traces of the (Cu_{61.8}-Zr_{38.2})_{1-x}Al_x BMGs and the reference glass alloy

个系列的非晶合金的特征热力学温度随电子浓度 e/a 呈现不同的变化趋势. 对于 (Cu_{61.8}Zr_{38.2})_{1-x}Al_x 变电子浓度线而言, 这个系列的非晶合金以及参考成分的 T_x 值变化不大, 几乎保持恒定; 而 T_g 则对成分变化敏感, 且随 e/a 的增加呈现单调增加的趋势; 因此过冷液相区 $\Delta T_x (\Delta T_x = T_x - T_g)$ 表现为随 e/a 单调下降, 如图 5a 所示. 对于 (Cu₅₆Zr₄₄)_{1-x}Al_x 变电子浓度线上的非晶合金, T_g 和 T_x 对成分变化都比较敏感, 随 e/a 增加而增加; 致使 ΔT_x 也增加, 如图 5b 所示. 总体上讲, (Cu_{61.8}Zr_{38.2})_{1-x}Al_x 系列的 T_g 和 T_x 比 (Cu₅₆Zr₄₄)_{1-x}Al_x 系列略高一些. 这两个系列的 T_m 和 T_l 对成分不敏感, 其值变化不大. (Cu_{61.8}Zr_{38.2})_{1-x}Al_x 线上的非晶合金 Cu_{58.1}Zr_{35.9}Al₆ ($e/a=1.3$) 的熔化区间 ($T_l - T_m$) 最小, 为 19 K. 参考成分 Cu₅₅Zr₄₀Al₅ 的特征温度值也都列在了表 1 中, 这些温度值与在文献 [7] 中报道的相吻合, 存在的微小差异可能是由于热分析实验采用的加热速度不同造成的, 本实验的加热速度为 0.33 K/s, 文献中报道的为 0.67 K/s.

金属玻璃的热稳定性通常用热力学温度 T_g 表征,

T_g 越大, 金属玻璃的热稳定性越好. 这两个系列的非晶合金的热稳定性参数 T_g 随 e/a 的增加而单调增加, 在非晶形成区域中, 电子浓度最大处的非晶合金具有最高的玻璃热稳定性. 具体地, (Cu_{61.8}Zr_{38.2})_{1-x}Al_x 系列中的 Cu_{58.1}Zr_{35.9}Al₆ ($e/a = 1.3$) 具有最大的热稳定性; 在 (Cu₅₆Zr₄₄)_{1-x}Al_x 系列中 Cu_{51.5}Zr_{40.5}Al₈ ($e/a = 1.36$) 的热稳定性最好. 另外, (Cu_{61.8}Zr_{38.2})_{1-x}Al_x 系列非晶合金的 T_g 值普遍比 (Cu₅₆Zr₄₄)_{1-x}Al_x 系列大, 说明前者的热稳定性比后者高.

合金熔体转变为金属玻璃所需要的临界冷却速度 R_c 是直接反映非晶合金玻璃形成能力的参数, R_c 越小, 其玻璃形成能力越大. 但是, R_c 很难通过实验得到, 故人们常采用约化玻璃转变温度 T_{rg} 来评定非晶合金的玻璃形成能力. 通常, 用 T_g/T_m ^[20] 或 T_g/T_l ^[21] 来定义 T_{rg} , Lu 等人^[21] 认为 T_g/T_l 比 T_g/T_m 更能体现非晶合金的玻璃形成能力. 对于 (Cu_{61.8}Zr_{38.2})_{1-x}Al_x 和 (Cu₅₆Zr₄₄)_{1-x}Al_x 系列非晶合金, 其 T_g/T_m 和 T_g/T_l 都随 e/a 单调增加, 并与非晶热稳定性 (T_g) 的变化趋势相同, 如图 6a 和 b 所示. 由于 T_m 和 T_l 对成分变化不

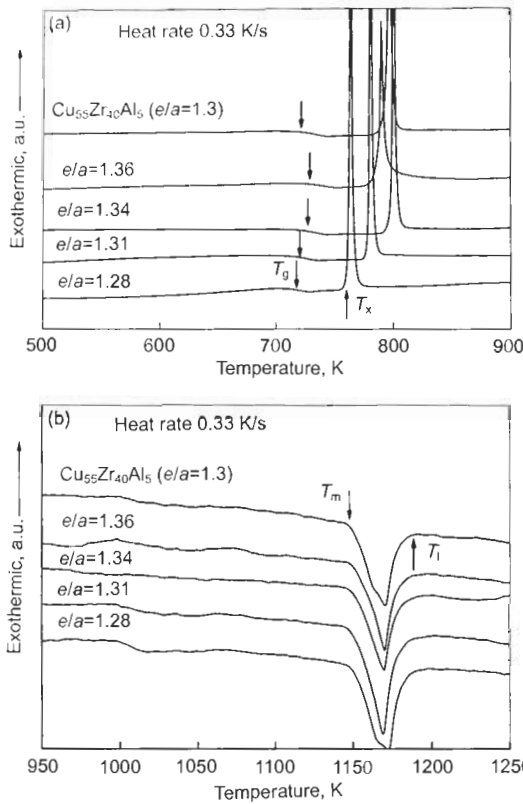


图 4 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金及参考成分的 DSC 和 DTA 曲线
 Fig.4 DSC (a) and DTA (b) traces of the BMGs $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ and the reference glass alloy

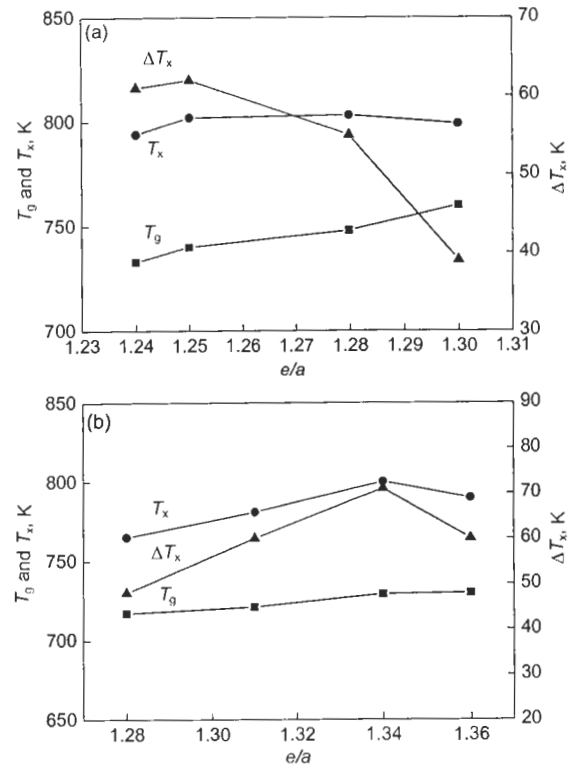


图 5 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 与 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金 T_g, T_x 和 ΔT_x 随 e/a 的变化规律
 Fig.5 Variations of T_g, T_x and ΔT_x versus e/a of the $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ BMGs (a) and the $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ BMGs (b)

表 1 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 和 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列块体非晶合金实验数据表. 包括非晶合金成分, 电子浓度 (e/a), 玻璃转变温度 (T_g), 晶化开始温度 (T_x), 过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), 熔化开始温度 (T_m), 熔化终止温度 (T_l), 熔化区间 ($T_l - T_m$), 表征玻璃形成能力的参数 T_g/T_m 和 T_g/T_l , 化学短程序参数 T_x/T_m , 以及非晶合金的硬度 (HV)

Table 1 Experimental data of the $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ and $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ BMGs. Compositions, electron concentration (e/a), glass transition temperature (T_g), onset temperature of crystallization (T_x), undercooled liquid region ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), onset temperature of melting T_m , offset temperature of melting T_l , melting temperature span ($T_l - T_m$), GFA indicators T_g/T_m and T_g/T_l , chemical-short-range-order indicator T_x/T_m , and the Vickers hardness (HV)

Alloy system	Compositions atomic fraction, %	e/a	T_g K	T_x K	ΔT_x K	T_m K	T_l K	$T_l - T_m$ K	T_g/T_m	T_g/T_l	T_x/T_m	HV
$(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$	$\text{Cu}_{60.3}\text{Zr}_{37.2}\text{Al}_{2.5}$	1.24	733	794	61	1151	1185	34	0.637	0.619	0.690	536
	$\text{Cu}_{59.6}\text{Zr}_{36.9}\text{Al}_{3.5}$	1.25	740	802	62	1157	1181	24	0.640	0.627	0.693	594
	$\text{Cu}_{58.7}\text{Zr}_{36.3}\text{Al}_5$	1.28	748	803	55	1159	1179	20	0.645	0.634	0.693	594
	$\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$	1.30	760	799	39	1154	1173	19	0.659	0.648	0.692	615
$(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$	$\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{42.5}\text{Al}_{3.5}$	1.28	717	765	48	1152	1179	27	0.622	0.608	0.664	518
	$\text{Cu}_{53.2}\text{Zr}_{41.8}\text{Al}_5$	1.31	721	781	60	1153	1176	23	0.625	0.613	0.677	533
	$\text{Cu}_{52.4}\text{Zr}_{41.1}\text{Al}_{6.5}$	1.34	729	800	71	1152	1177	25	0.633	0.619	0.694	567
	$\text{Cu}_{51.5}\text{Zr}_{40.5}\text{Al}_8$	1.36	730	790	60	1155	1176	21	0.632	0.621	0.684	588
Reference	$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5^{[7]}$	1.30	722	796	74	1150	1176	26	0.628	0.614	0.692	574

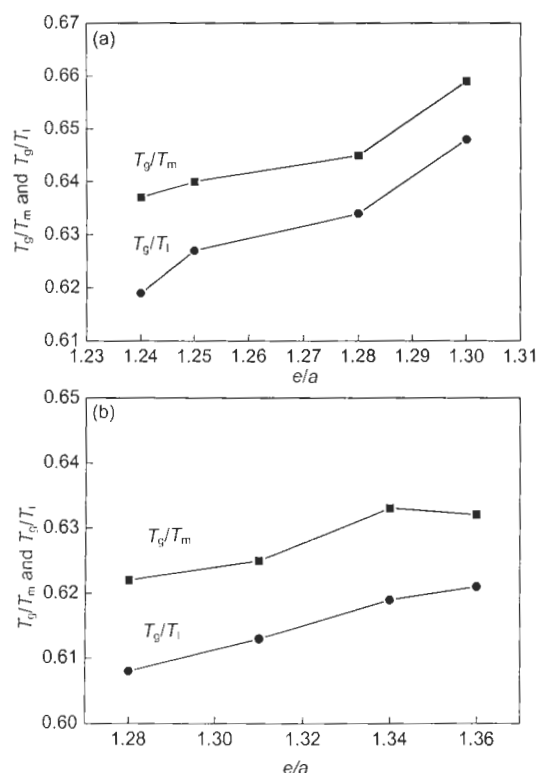


图 6 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 与 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金的 T_g/T_m 和 T_g/T_l 随 e/a 的变化

Fig.6 Variations of T_g/T_m and T_g/T_l versus e/a of the $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ BMGs (a) and the $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ BMGs (b)

明显, 而 T_g 则对成分比较敏感, 故 T_g 是导致 T_g/T_m 和 T_g/T_l 产生明显差异的主要因素。 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金的 T_g/T_m 和 T_g/T_l 的平均值分别为 0.645, 0.632, $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列的平均值分别为 0.628, 0.615, 说明 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金的玻璃形成能力比 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列大。其中, 非晶合金 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 具有最高的热稳定性和最大的玻璃形成能力, 是我们在 Cu-Zr-Al 体系中得到 Cu 基非晶最佳成分。这个成分位于 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 变电子浓度线上非晶形成区域中的电子浓度最大处, 其 $e/a = 1.3$ 。此成分的 $T_g = 760$ K, $T_g/T_m = 0.659$, $T_g/T_l = 0.648$ 。 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 变电子浓度线上的最好成分是 $\text{Cu}_{51.5}\text{Zr}_{40.5}\text{Al}_8$, 其热力学参数分别为 $T_g = 730$ K, $T_g/T_m = 0.632$, $T_g/T_l = 0.621$; 这些参数值比本文发现的最佳成分 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 稍低, 但都高于参考成分 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$ ($T_g = 722$ K, $T_g/T_m = 0.628$, $T_g/T_l = 0.614$), 表明这两个成分处的非晶合金的热稳定性和玻璃形成能力高于参考成分非晶合金。

块体非晶合金具有大的过冷液相区间 ΔT_x , ΔT_x 越

大, 说明过冷液体能够在一个更宽的温度区间内稳定存在而不发生晶体相的形核和长大。从这个意义上来说, ΔT_x 较大的非晶合金就会具有较高的玻璃形成能力。但这并不意味着 ΔT_x 可表征合金的玻璃形成能力。玻璃形成能力最高的非晶合金, 并不具备最大的 ΔT_x 值^[10-16]。在本实验中, 最佳成分点 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 处的非晶合金的 ΔT_x 值为 39 K, 比 ΔT_x 的峰值小约 23 K。这表明, 在考虑玻璃形成能力时仅仅讨论过冷液体的稳定性是不够的, 结合与玻璃形成相互竞争的晶体学相的稳定性或许能给出更合理的解释。

4.2 化学短程有序与非晶形成

Buschow^[22] 对 $\text{Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ 二元金属玻璃进行晶化动力学研究后发现: 在 $x = 0.46, 0.56$ 和 0.62 的共晶成分附近, 晶化起始温度和晶化激活能都会出现峰值。他认为这是相应成分的合金熔体中存在化学短程有序 (CSRO) 的结果。Sakata 等人^[23] 提出约化晶化温度 T_x/T_m 来表征熔体中 CSRO 的程度: T_x/T_m 越大, CSRO 程度越高。一般地, 合金熔体中化学短程有序的存在将利于非晶形成。因为, 如果合金熔体中存在大量 CSRO, 那么在冷却过程中, 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, 故而在足够慢的冷却速度下, 就有可能避免晶化。在 Cu-Zr 二元相图中, 最深共晶点 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 和次深共晶点 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 在平衡状态下的熔点分别为 1158 K 和 1163 K, 文献 [22] 报道它们的晶化温度 T_x 分别为 792 K 和 790 K, 则最深共晶点的 $T_x/T_m = 0.684$, 次深共晶点的 $T_x/T_m = 0.679$, 说明 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 成分处熔体的 CSRO 程度比 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 的高, 故在最深共晶点处更利于非晶形成。相应地, $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 变电子浓度线上非晶合金的玻璃形成能力也高于 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列。

5 结论

(1) 变电子浓度经验判据可用于指导 Cu 基 Cu-Zr-Al 体系块体非晶合金的成分优化设计。

(2) 在 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 和 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 变电子浓度线上得到的块体非晶合金的电子浓度区间分别为 1.24—1.30, 1.28—1.36。

(3) 上述两条变电子浓度线上的非晶合金的热稳定性和玻璃形成能力随电子浓度增加而增加; 且 $(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金的热稳定性和玻璃形成能力高于 $(\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列非晶合金。其中, $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ ($e/a = 1.3$) 具有最高的热稳定性和最大的玻璃形成能力, 其特征参数值分别为 $T_g = 760$ K, $T_g/T_m = 0.659$, $T_g/T_l = 0.648$, 均高于已报道的参考成分 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$ ($T_g = 722$ K, $T_g/T_m = 0.628$, $T_g/T_l = 0.614$)。

参考文献

- [1] Johnson W L, Inoue A, Liu C T. *Bulk Metallic Glasses*. Materials Research Society Symposium Proceedings, Warrendale, PA: Materials Research Society, 1999; 554: 1
- [2] Inoue A. *Acta Mater*, 2000; 48: 279
- [3] Pan M X, Wang W H. *Physices*, 2002; 31: 453
(潘明祥, 汪卫华. 物理, 2002; 31: 453)
- [4] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. *Acta Mater*, 2001; 49: 2645
- [5] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. *Mater Trans JIM*, 2001; 42: 1149
- [6] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. *J Non-Cryst Solids*, 2002; 304: 200
- [7] Inoue A, Zhang W. *Mater Trans JIM*, 2002; 43: 2921
- [8] Zhang T, Yamamoto T, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 2002; 43: 3222
- [9] Zhang Q S, Zhang H F, Deng Y F, Ding B Z, Hu Z Q. *Scr Mater*, 2003; 49: 273
- [10] Waniuk T A, Schroers J, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 2001; 78: 1213
- [11] Inoue A, Zhang T, Kim Y H. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 749
- [12] Zhang T, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1998; 39: 1230
- [13] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. *J Non-Cryst Solids*, 2003; 315: 206
- [14] Wang Y M, Shek C H, Qiang J B, Wong C H, Chen W R, Dong C. *Scr Mater*, 2003; 48: 1525
- [15] Wang Y M, Shek C H, Qiang J B, Wong C H, Wang Q, Zhang X F, Dong C. *Mater Trans JIM*, 2004; 45: 1180
- [16] Wang Y M, Zhang X F, Qiang J B, Wang Q, Wang D H, Shek C H, Li D J, Dong C. *Scr Mater*, 2004; 50: 829
- [17] Qiang J B, Wang D H, Bao C M, Wang Y M, Xu W P, Song M L, Dong C. *J Mater Res*, 2001; 16: 2653
- [18] Wang X D, Qi M, Dong C. *J Non-Cryst Solids*, 2003; 318: 142
- [19] Wang Y M, Qiang J B, Wong C H, Shek C H, Dong C. *J Mater Res*, 2003; 18: 642
- [20] Davies H A. In: Cantor B ed., *Rapidly Quenched Metals*, Part III, London: Metals Society, 1978; 1: 1
- [21] Lu Z P, Tan H, Li Y, Ng S C. *Scr Mater*, 2000; 42: 667
- [22] Buschow K H L. *J Phys F: Met Phys*, 1984; 14: 593
- [23] Sakata M, Cowlam N, Davies H A. In: Masumoto M, Suzuki K eds., *Rapidly Quenched Metals*, Japan Inst Met, Sendai, 1982; 1: 327