

## 新型 Zr-Al-Ni-Cu 块状非晶合金 \*

刘海军<sup>1,2)</sup> 陈伟荣<sup>1,2,3)</sup> 王英敏<sup>1,2)</sup> 王德和<sup>1,2)</sup> 李德俊<sup>1,2)</sup> 董闯<sup>1,2)</sup>

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点联合实验室, 大连 116024

2) 大连理工大学材料工程系, 116024

3) 大连大学机械工程系, 大连 116622

**摘要** 依据非晶态合金与其相关相具有相近的电子浓度的规律, 对 Zr-Al-Ni-Cu 系进行了电子浓度  $e/a=1.38$  的块状非晶成分的设计和制备. 获得的块状非晶具有 107 K 的大过冷度, 表征非晶形成能力 (GFA) 的  $T_{rg}$  值在 0.58—0.64 之间, 最佳成分为  $Zr_{60.6}Al_{11.4}Ni_{15.5}Cu_{12.5}$ , 其 GFA 和热稳定性优于 Inoue 非晶合金. 在相同电子浓度下, 平均原子尺寸  $R_a=0.1486$  nm, 其 GFA 优于  $R_a$  为 0.1496 和 0.1506 nm 的合金, 表明原子尺寸因素对非晶形成能力有重要影响.

**关键词** 块状非晶合金, 电子浓度, 锆基合金

**中图分类号** TG136, TG146.4 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)09-0938-05

## A NEW BULK Zr-Al-Ni-Cu AMORPHOUS ALLOY

LIU Haijun<sup>1,2)</sup>, CHEN Weirong<sup>1,2,3)</sup>, WANG Yingmin<sup>1,2)</sup>, WANG Dehe<sup>1,2)</sup>, LIDejun<sup>1,2)</sup>,  
DONG Chuang<sup>1,2)</sup>

1) State Key Lab. of Material Modification, Dalian University of Technology, Dalian 116024

2) Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

3) Department of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622

Correspondent: LIU Haijun, Tel: (0411) 4708615, E-mail: wh\_lhj@yahoo.com.cn

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

Manuscript received 2002-12-11, in revised form 2003-04-07

**ABSTRACT** A new bulk Zr-Al-Ni-Cu amorphous alloy has been designed and prepared according to the rule of constant valence electron concentrations ( $e/a$ ), which satisfies  $e/a=1.38$ . The  $\Delta T_x$  and  $T_{rg}$ , characterizing the glass formation ability, reach 107 K and 0.58—0.64, respectively. The best composition of the amorphous alloy is found at  $Zr_{60.6}Al_{11.4}Ni_{15.5}Cu_{12.5}$ , which possesses a glass forming ability and a thermal stability superior to those of the Inoue alloy. It is also pointed out that at  $e/a=1.38$ , the alloy with average atomic size  $R_a=0.1486$  nm has a better glass formation ability than those with  $R_a=0.1496$  nm and 0.1506 nm.

**KEY WORDS** bulk amorphous alloy, electron concentration, Zr-based alloy

在 Zr-Al-TM (过渡金属), La-Al-TM 和 Zr-Be-TM 等复杂多元合金体系中已制备出块状非晶合金<sup>[1-3]</sup>. 对于这些合金系, 其较大的玻璃形成能力 (GFA) 与多组元 (不少于 3)、大的原子尺寸比以及组元间负的混和热有关<sup>[4,5]</sup>. 但是这些经验规律远未澄清块状非晶形成的本质规律, 也不能精确指明复杂合金体系理想的非晶形成成分. 理论上, 非晶合金是一类 Hume-Rothery 相. 用 Fermi 面和 Brillouin 区相互作用和电子态杂化的机制可以解释它的形成和稳定<sup>[6-9]</sup>. 具体地, 其费能隙在 Fermi 能级处形成, 电子的动能降低, 从而降低了系统总能. 对

于锆基多元非晶合金, 非晶相和相关合金相具有相近的体电子浓度<sup>[10,11]</sup>. 这些合金相由于在电子浓度上的关联性, 可从合金相的电子浓度因素出发, 在复杂多元体系中寻找具有更大玻璃形成能力非晶成分. 本文选取 Zr-Al-Ni-Cu 四元系, 从恒定电子浓度因素出发, 选取不同的原子尺寸进行合金成分设计, 探讨原子尺寸对非晶形成的影响, 优化 Zr-Al-Ni-Cu 中的非晶成分.

### 1 实验方法

本实验选取的金属原料为 Zr(99.9%), Al(99.999%), Ni(99.99%), Cu(99.99%). 采用真空电弧熔炼的方法, 在氩气氛下制备预合金. 在铜模坩埚中反复熔炼预合金 4 次使其均匀化. 用铜模吸铸法获得直径为 3 mm, 长 3—4 cm 的非晶合金棒. 制备实验中真空度为  $5 \times 10^{-2}$  Pa. 在整个制备过程中, 质量损失不超过 0.1%. X 射线衍

\* 国家自然科学基金资助 50271012

收到初稿日期: 2002-12-11, 收到修改稿日期: 2003-04-07

作者简介: 刘海军, 男, 1978 年生, 硕士生

射用于铸态非晶相的结构分析. 实验设备为 PHILIPS-X-Pert 衍射仪. 非晶的热分析实验在差热分析 (DSC) 仪 (Perkin-Elmer DSC7) 和综合热分析 (DTA) 仪 (STA409C DTA) 上完成. DSC 实验扫描速度为 40 K/min, DTA 实验的加热温度上限为 1627 K.

## 2 等电子浓度规律的提出

前期工作对铸态  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  块状非晶相关的合金相进行了讨论 [11]. 这些合金相可分为几类: tI-Zr<sub>2</sub>Cu, hP-Zr<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>Ni, cF-NiTi<sub>2</sub> 型 Zr<sub>2</sub>Ni、准晶和非晶相. 其具体晶体学和电子结构参数见表 1.

为了进一步指出他们在电子结构上的关联性, 表 1 给出了这些合金相的电子浓度 ( $e/a$ ) 和 Fermi 半径 ( $K_f$ ), 主 Brillium 宽度 ( $K_p$ ) 及相应的倒易矢量模. 合金相  $e/a$  按如下公式计算:  $e/a = \sum E_i \times C_i$ , 其中  $E_i$  为第  $i$  个元素的价电子浓度,  $C_i$  为各元素的原子分数. 根据文献 [11] 报道, 取 Zr, Al, Ni, Cu 价电子浓度分别为 +1.5, +3, 0, +1. 可以得出: 非晶相关相、准晶类似相和  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  (Inoue 合金) 之间具有相近的  $e/a$ , 都接近 1.38.

Fermi 半径由  $K_f = (3\pi^2 N)^{1/3}$  计算, 其中  $N$  为体电子浓度:  $N = (e/a) \times (n/V)$ , 其中  $n$  为单胞内的价电子数,  $V$  为单胞体积.

$K_p$  由衍射实验中确定的主 Brillium 区给出,  $K_p = 4\pi \sin \theta_p / \lambda$ , 其中  $\theta_p$  为主衍射峰对应的衍射角,  $\lambda$  为 XRD 入射波长. 主 Brillium 区对应电子衍射的异常强衍射斑点.

由表 1 可以看出, 所有合金相都近似满足  $2K_f \approx K_p$  规律. 这个现象唯象地揭示了非晶及其相关相在形成和稳定机制上的内禀关联性. 这可以为多元非晶合金成分设计提供直接指导. 非晶晶化相, 特别是准晶相, 是非晶初级晶化产物 [10], 实验测得的成分和非晶母相接近, 这表明准晶的形成只经历很小的成分调整. 结合上面指出的它们在电子结构上的关联性, 可以推测, Zr-Al-Ni-Cu 理想非晶形成成分应该具有与该准晶相近的电子浓度. 在四元合金体系, 电子浓度相等的成分位于一个平面上, 称等电子浓度面. 在本工作中保持  $e/a=1.38$  恒定, 探讨原子尺寸对非晶合金形成的影响, 进一步优化成分.

## 3 成分设计

在四元 Zr-Al-Ni-Cu 体系成分相图中, 等电子浓度对应于一个面. 如前所述, 当电子浓度为 1.38 时, 可以得到大的 GFA 和高的热稳定性的块状非晶成分 [12]. 因此取  $e/a=1.38$  等电子浓度面, 如图 1 所示. 为了考虑原子尺寸的影响, 引入平均原子尺寸  $R_a (R_a = \sum R_i C_i)$ , 在这两个平面的交线上设计合金成分 (原子分数, %): 系列 A 位于  $R_a=0.1486$  nm 等原子尺寸线上, 9 个成分; 系列 B 位于  $R_a=0.1506$  nm 等原子尺寸线上, 8 个成分. 成分点如图 1 所示, 成分列于表 2. 在表 2 中,  $T_x, T_g, T_m, \Delta T_x$  和  $T_{rg}$  分别为晶化温度、玻璃转变温度、熔点、过冷液相区宽度和约化玻璃温度. 为比较其实验结果, 将以前的  $R=0.1496$  nm 等原子尺寸线的合金成分系列定为系列 C [13].

表 1 铸态  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  合金 (原子分数, %) 中的合金相  
Table 1 Phases in an as-cast  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  alloy (atomic fraction, %)

Zr-based phase	Structure type, parameter, nm	Composition	Density $\rho$ , g·cm <sup>-3</sup>	$e/a$	Fermi diameter $2K_f$ , nm <sup>-1</sup>	Width of B Z $K_p$ , nm <sup>-1</sup>
Amorphous-related phases	tI-Zr <sub>2</sub> Cu	Zr <sub>66.7</sub> Al <sub>1.7</sub> Ni <sub>8.4</sub> Cu <sub>22.9</sub>	6.750	1.28	24.81	25.89
	$a=0.3216$ $c=1.1124$					
	hP <sub>1</sub> (hP <sub>2</sub> )-Zr <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Ni	Zr <sub>65.4</sub> Al <sub>11.7</sub> Ni <sub>11.6</sub> Cu <sub>11.3</sub>	6.750	1.45	26.26	26.65
	$a_1(=a_2)=0.8175$ $c_1=0.3337$ ( $c_2=0.6674$ )					
Quasicrystal-related phases	oP	Zr <sub>65.4</sub> Al <sub>11.7</sub> Ni <sub>11.6</sub> Cu <sub>11.3</sub>	6.750	1.45	26.26	26.65
	$a=0.8210$ $b=1.3187$ $c=0.3315$					
	cF-Zr <sub>2</sub> Ni	Zr <sub>67.9</sub> Al <sub>5.1</sub> Ni <sub>15.2</sub> Cu <sub>11.8</sub>	6.750	1.29	24.97	26.54(26.54)
	$a=1.23$					
Zr	Icosahedral	Zr <sub>69.5</sub> Al <sub>7.5</sub> Ni <sub>11</sub> Cu <sub>12</sub>	6.750	1.39	25.61	24.83(26.11)
	$a_R = 0.5359$					
Zr-based amorphous	oP-Zr	Zr <sub>99</sub> Al <sub>1</sub>	6.51	1.43	24.52	24.52
	$a=0.512$ $b=0.573$ $c=0.323$					
	BMG	Zr <sub>65</sub> Al <sub>7.5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>17.5</sub>	6.750	1.38	25.67	25.30

表 2 样品成分 (原子分数, %) 和特征温度  
Table 2 Sample compositions (atomic fraction) and characteristic temperatures

Sample No.	Composition (atomic fraction, %)				$T_x$ K	$T_g$ K	$T_m$ K	$\Delta T_x$ K	$T_{rg}$
	Zr	Al	Ni	Cu					
A-1	62.1	6.3	6.1	25.5	732	649	-	83	-
A-2	61.8	7.3	8.1	22.8	745	658	-	87	-
A-3	61.5	8.2	9.7	20.6	748	658	-	90	-
A-4	61.3	9	11.1	18.6	752	661	-	91	-
A-5	61	9.9	12.9	16.2	765	670	-	95	-
A-6	60.8	10.6	14.2	14.4	772	672	-	100	-
A-7	60.6	11.4	15.5	12.5	784	677	1074.9	107	0.630
A-8	60.4	12.1	16.8	10.7	782	677	1060.8	105	0.638
A-9	60.2	12.8	18.2	8.8	787	683	1064.7	104	0.641
B-1	69	4.9	6.8	19.3	713	621	-	92	-
B-2	68.7	5.9	8.7	16.7	723	626	-	97	-
B-3	68.5	6.8	10.3	14.4	729	629	-	100	-
B-4	68.2	7.6	11.8	12.4	732	633	-	99	-
B-5	68	8.5	13.5	10	732	637	1097.6	95	0.580
B-6	67.8	9.2	14.8	8.2	728	642	-	86	-
B-7	67.6	9.9	16.2	6.3	724	642	1089.3	82	0.589
B-8	67.3	10.7	17.5	4.5	726	649	-	77	-
C-1	65.5	5.6	6.5	22.4	733	636	1089.4	97	0.525
C-2	65.3	6.5	8.2	20	745	640	1089.1	105	0.539
C-3	65	7.5	10	17.5	750	650	1093.7	100	0.564
C-4	64.8	8.3	11.4	15.5	752	653	1085.5	99	0.572
C-5	64.5	9.2	13.2	13.1	757	658	1090.0	99	0.578
C-6	63.8	11.4	17.2	7.6	758	671	1100.1	87	0.582

Note: No.C data are from Ref.[13]

### 4 XRD 及其组织分析

用吸铸法制备所设计的 17 个合金全部为非晶, 其对应的母合金铸锭微结构形貌呈层片状, 类似共晶组织, 没有出现先析出相 (图 2), 图 3 是吸铸样品典型 XRD 图, 其余 16 个合金具有与图 3 相似的 XRD 谱.

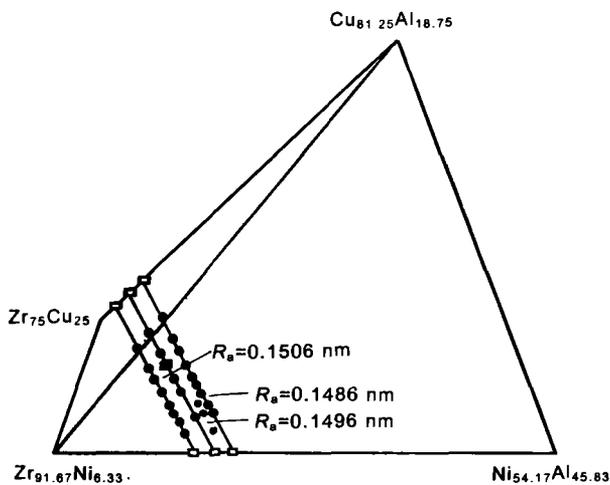


图 1 Zr-Al-Ni-Cu 四元成分图上的 1.38 等电子浓度面  
Fig.1  $e/a=1.38$  plane in the Zr-Al-Ni-Cu composition chart

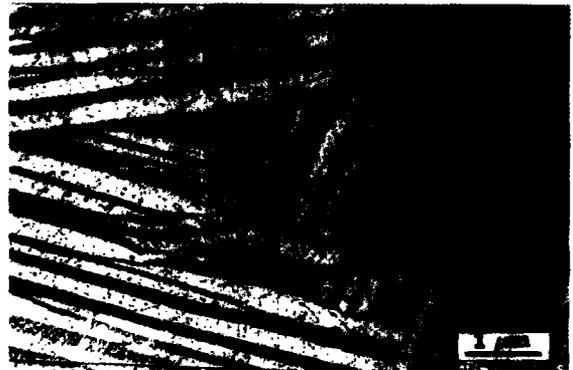


图 2 样品 A-2 母合金金相照片  
Fig.2 Metallograph of sample No.A-2

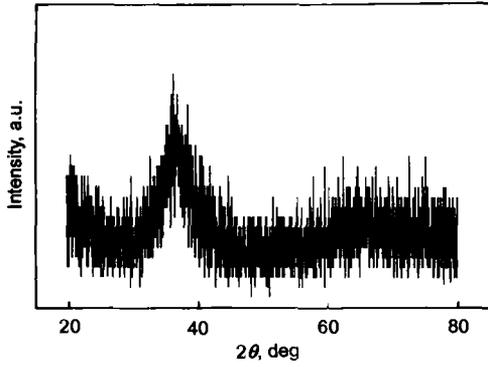


图 3 吸铸样品 A-2 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of suction cast sample No.A-2 (other 16 samples having similar pattern)

5 热分析

DSC 曲线如图 4, 所得  $T_g$  与  $T_x$  结果列于表 2. 可以看出,  $T_g$  与  $T_x$  随样品号码增加呈递增关系. 对系列 A, 随 Zr 含量增加,  $T_g, T_x$  增加, 在 A-7 样品时出现最大值. 而在系列 B 中,  $T_x$  随 Zr 含量增加先增加后减小然后再增加, 在 B-5 ( $Zr_{68}Al_{8.5}Ni_{13.5}Cu_{10}$ ), B-7 ( $Zr_{67.6}Al_{9.9}Ni_{16.2}Cu_{6.3}$ ) 成分位置出现极值;  $T_g$  随 Zr 含量增加递增, 在 B-8( $Zr_{67.3}Al_{10.7}Ni_{17.5}Cu_{4.5}$ ) 样品位置出现最大值. 同时还可以看到: 同一序号的两个系列中系列 A 的  $T_x$  温度要比系列 B 的高 20 K 以上, 最大时 A-7 比 B-7 高 60 K 左右. 两个系列的  $T_g$  存在类似现象, 同一序号系列 A 的  $T_g$  比系列 B 大约均高 30 K 左右. 与系列 C<sup>[13]</sup> 进行比较, 系列 A 和系列 C 的  $T_x$  都比系列 B 的高. 系列 A 随成分变化  $T_x$  增幅较大, 在 No.6 号样品之后便超过了系列 C. 其最大  $T_x$  等于 784 K. A-6 的  $T_x$  值 772 K 比系列 C 的最大值 (C-6 的 758 K) 高 14 K. 而系列 A 和系列 C 的  $T_g$  相差不大, 但是均高于系列 B, 表现出较好的热稳定性.

为比较各体系的热稳定性, 表 2 还列出了过冷液相区宽度  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), 对于系列 A 和 B,  $\Delta T_x$  表现出明显的规律性,  $\Delta T_x$  先增加, 然后减少, 出现了极值点. 对于系列 A, 其  $\Delta T_x$  值为 83 K 至 107 K, A-7 样品出现了最大值, 为 107 K; 而在系列 B 中, 其  $\Delta T_x$  值为 77 K 至 100 K, B-3 样品的  $\Delta T_x$  最大, 达到 100 K. 对于系列 A 中, 7 号, 8 号和 9 号样品的  $\Delta T_x$  均较大, 因此, 最好的 GFA 成分应该位于这几个样品和 C-6 成分附近. 同时, 对具有高热稳定性的 5 个样品进行了 DTA 实验, 对其熔点  $T_m$  进行了测定, 见图 5, 结果见表 2. 在被测量的 5 个样品里面, 其熔点  $T_m$  均超过 1000 K, 其中系列 A 的 7, 8, 9 号三个样品的约化玻璃温度 ( $T_{rg} = T_g/T_m$ ) 都超过了 0.6, 并且逐渐变大, A-9 达到 0.641. 而系列 B 的两个样品的  $T_{rg}$  却低于 0.68, 分别为

0.580 和 0.589. 可以看出, A-7, A-8, A-9 号合金具有较高的  $T_{rg}$  值, 故具有较大的 GFA.

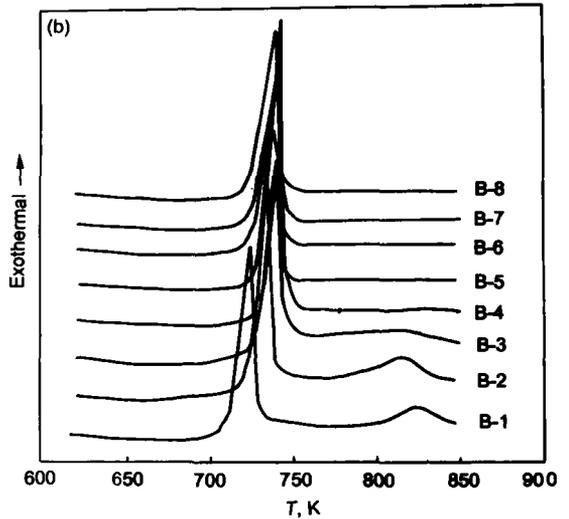
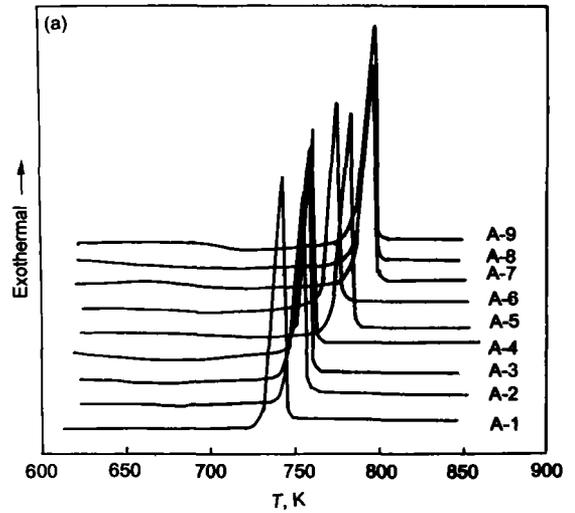


图 4 非晶样品 Nos.A 1-9 和 Nos.B 1-8 的 DSC 曲线  
Fig.4 DSC curves of amorphous samples  
(a) Nos.A 1-9 (b) Nos.B 1-8

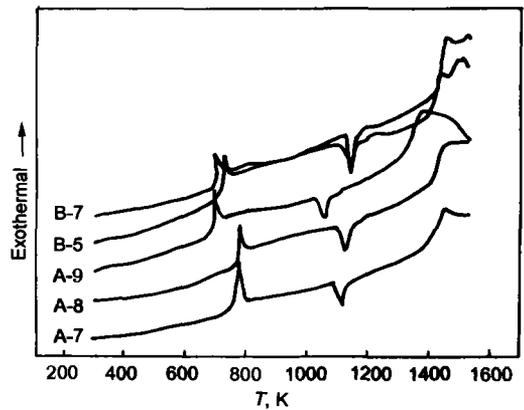


图 5 部分样品的 DTA 曲线  
Fig.5 DTA curves of some samples

由此可以看出,在所设计的合金成分,包括系列 C,都表现出很好的 GFA 和较高的热稳定性.基于相同电子浓度的各合金成分具有不同的热稳定性,系列 A 和系列 C 合金的 GFA 和热稳定性要明显高于系列 B.相同电子浓度、不同原子尺寸的合金具有不同  $T_{rg}$  和 GFA,原子尺寸为 0.1486 和 0.1496 nm 时,合金的 GFA 比较大.好的块状非晶合金成分应位于系列 A 的 7, 8, 9 号和系列 C 的 6 号样品附近,且其原子尺寸应小于 0.1506 nm.系列 A 的 7 号样品成分为  $Zr_{60.6}Al_{11.4}Ni_{15.5}Cu_{12.5}$ ,其 GFA 最大,热稳定性最高,超过了目前的最佳块状非晶合金(该合金为  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ),其  $\Delta T_x=107$  K,  $T_x=784$  K,  $T_g=677$  K,  $T_{rg}=0.630$ .

## 6 结论

(1) 基于等电子浓度现象和原子尺寸因素对 Zr-Al-Ni-Cu 体系进行块状非晶成分设计,用吸铸法制备得到块状非晶合金,具有高的热稳定性和大的 GFA.

(2) 所设计的  $Zr_{60.6}Al_{11.4}Ni_{15.5}Cu_{12.5}$  合金的 GFA 和热稳定性均高于 Inoue 合金.

(3) 相同的电子浓度下,平均原子尺寸  $R_a=0.1486$  nm 的合金系列的非晶形成能力优于  $R_a$  为 0.1496 和 0.1506 nm 的合金系列,表明原子尺寸因素对非晶形成

能力也有重要影响.

## 参考文献

- [1] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1989; 30: 965
- [2] Inoue A, Kita K, Zhang T, Masumoto T. *Non-Cryst Solids*, 1993; 156-158: 473
- [3] Peker A L, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1993; 63, 2342
- [4] Inoue A, Zhang T, Masumoto J. *Non-Cryst Solids*, 1993; 156-158: 473
- [5] Inoue A. *Mater Sci Forum*, 1995; 691: 179-181
- [6] Nagel S R, Tauc J. *Phys Rev Lett*, 1975; 35: 380
- [7] Haussler P. *Phys Rep*, 1992; 222(2): 65
- [8] Hafner J, Krajci M. *Phys Rev*, 1993; B47: 11795
- [9] Mizutani U, Takeuchi T. *Sato Prog Mater Sci*, 2003, in Press
- [10] Shek C H, Wang Y M, Dong C. *Mater Sci Eng*, 2000; A291: 78
- [11] Wang Y M, Qiang J B, Wong H C, Shek C H, Dong C. *J Mater Res*, 2003; 18: 642
- [12] Chen W R, Wang Y M, Qiang J B, Dong C. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 421  
(陈伟荣, 王英敏, 羌建兵, 董 闯. 金属学报, 2002; 38: 421)
- [13] Chen W R. *Ph D Thesis*, Dalian: Dalian University of Technol, 2002  
(陈伟学. 大连理工大学博士论文, 大连, 2002)