

# Zr-二十面体准晶-十次准晶伪三元系中非晶的形成\*

雷 奕<sup>1,3,4)</sup> 黑祖昆<sup>2)</sup> Monique Calvo-Dahlborg<sup>3)</sup>  
Jean-Marie Dubois<sup>3)</sup> 董 闯<sup>1,4)</sup>

- 1) 大连理工大学材料科学与工程系, 大连 116024
- 2) 大连海事大学材料与工艺研究所, 大连 116026
- 3) LSG2M, Ecole des Mines de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, F-54042, France
- 4) 大连理工大学三束材料表面改性国家重点实验室, 大连 116024

**摘 要** 分析了块状非晶与稳定准晶结构上的异同点, 选择两种稳定准晶(二十面体准晶和十次准晶)相互混合, 在保持准晶二十面体基本结构单元的基础上, 增加元素组成的混乱度, 再添加有利于形成高配位多面体的元素 Zr, 用急冷方法制备出非晶合金. 对此非晶合金的热力学测试表明, 该非晶形成能力和稳定性与 Inoue 的  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$  非晶相近.

**关键词** 锆基非晶合金, 准晶, 混乱原则, 非晶形成能力

**中图分类号** TG139.8

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2003)06-0573-06

## FORMATION OF AMORPHOUS PHASE IN Zr-IQC-DQC PSEUDO-TERNARY ALLOY SYSTEM

LEI Yi<sup>1,3,4)</sup>, HEI Zukun<sup>2)</sup>, Monique Calvo-Dahlborg<sup>3)</sup>, Jean-Marie Dubois<sup>3)</sup>,  
DONG Chuang<sup>1,4)</sup>

- 1) Department of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024
- 2) Institute of Material & Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116024
- 3) LSG2M, Ecole des Mines de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, F-54042, France
- 4) State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024

*Correspondent: LEI Yi, Tel: (0411)4708615, E-mail: lei\_yi@yahoo.com*

*Supported by French-Chinese Advanced Research Program on Materials (PRA MX 99/04) and National Natural Science Foundation of China (No.59971014 and 50071013)*

Manuscript received 2002-08-22, in revised form 2002-11-29

**ABSTRACT** In consideration of the structure and energy similarities between bulk metallic glass and stable quasicrystals, a Zr-(Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal)-(Al-Co-Ni decagonal quasicrystal) pseudo-ternary alloy system was constructed to study the probable relationship between them. An amorphous composition was found in this alloy system and amorphous alloy were produced. Large glass forming ability which is comparable to that of the Inoue  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$  alloy has been found through study the thermal behavior of this amorphous alloy.

**KEY WORDS** Zr base amorphous alloy, quasicrystal, confusion principle, glass formation ability

Köster 等人<sup>[1]</sup> 在  $Zr_{63}Cu_{25}Al_{12}$ ,  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}-Al_{7.5}$ ,  $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$  等锆基非晶晶化过程中发现了准晶, Murty 等人<sup>[2]</sup> 在含 Pd 的锆基非晶合金晶化

的初期也发现了亚稳的二十面体准晶. 随后又有人陆续在  $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$ ,  $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$  和  $Ti_{40}Ni_{40}Cu_{10}Si_{10}$ <sup>[3]</sup> 等许多合金体系里发现了非晶在晶化过程初期转化为准晶的现象. 这些非晶合金正是目前引起普遍关注的可形成块体非晶的合金. 这说明块状非晶与准晶之间在结构上和能量上很相近.

有关  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$  块状非晶合金研究的报道也指出<sup>[4]</sup>, 该合金晶化过程的初期, 除了出现准晶相外, 还发现了亚稳的  $NiZr_2$  型相 ( $Fd3m$ ,  $a=1.23$  nm). 此相

\* 国家自然科学基金项目 59971014, 50071013 和法中材料先进研究计划项目 PRA MX 99/04 资助

收到初稿日期: 2002-08-22, 收到修改稿日期: 2002-11-29

作者简介: 雷 奕, 男, 1974 年生, 博士生

是一个复杂立方相,其基本结构单元也是二十面体.这说明,非晶晶化生成的晶态亚稳相与准晶之间在结构上也有着密切关系.

另外,近期工作<sup>[5]</sup>也表明铸态  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  合金中的晶体相与非晶基体有相近的电子浓度,这一规律与准晶体系中类似相与相应准晶的关系很相似.多元合金系非晶与准晶的众多相似之处令人思考:它们之间应该存在某些联系,由此,可进一步地探究由准晶合成非晶的可能性.

准晶的基本结构单元是配位数 (CN) 为 12 的二十面体.二十面体是由 20 个四面体所组成,但这些四面体并不是正四面体,由中心到顶点的距离  $r$  与棱长  $l$  的比例是  $l/r \approx 1.05416$ .从结构上来说,二十面体顶角上的原子要比中心原子大 10%,即在二十面体中心只能放置一个略小的原子.过渡族金属 TM (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 的原子半径比 Al 的原子半径小约 10%,正好满足上述结构条件,因此 Al-TM 合金容易形成稳定准晶有其必然.

非晶的主要结构单元也是二十面体,Steinhardt<sup>[6]</sup>于 1984 年根据 Landau 理论的计算指出,二十面体配位是液体与非晶态金属中的一种稳定组态.非晶中的二十面体单元是长程无序排列的,它不能填满整个空间,需要有一些其它类型的多面体填充其间.块状非晶的径向分布函数曲线与液态金属的相似,第二峰没有明显的劈裂,说明它应包含比二十面体配位更致密的原子堆垛.这时由四面体所组成的配位多面体就不再只是二十面体,还有更多的配位数为 14, 15 或 16 的多面体.随着配位数增加,多面体中心原子的半径逐渐增大,在配位数为 16 的多面体中,中心原子应比顶点的原子大 23%.Zr 和 Mg 等大原子的加入有利于形成这些高配位数多面体.例如,Zr 原子就比过渡金属元素大 25%,容易形成以 Zr 为中心、过渡族元素为顶角的配位数比 12 更大的配位多面体.这些多面体的形成使合金有较大的密度及大的粘滞系数,有利于块状非晶的形成<sup>[7]</sup>.

在非晶研究领域混乱原则 (confusion principle) 已被广泛接受<sup>[8]</sup>,即加入的元素越多,合金选择可能的晶体结构的机会相对越小,形成非晶态的可能性越大.这种混乱原则不是漫无规律的,而是在保持其内在优势的情况下增加其复杂性,如从某一共晶成分的合金出发,加入某些元素增加其扩散的难度,提高稳定性;添加大原子元素(如 Zr) 或小原子元素(如 Be) 增加其结构的致密性等等.这些设想均获得了成功.

在前期的工作中<sup>[9]</sup>,为了在准晶体系中引入混乱,打破二十面体的准周期排列,已经尝试把二十面体准晶和十边形准晶合金以不同比例重新混合,进行高温熔炼.所得到的合金中除仍含有这两种准晶外,主要是与此两种准晶有关的类似相,他们在电子浓度和基本结构单元上仍与准晶有紧密联系.由于合金中过渡族元素与 Al 原子半径之

比变化不大,合金平均电子浓度也变化不大,因此二十面体仍然是合金中的主要结构单元.

本实验目的就是在前期工作的基础上选一两种相组成比较复杂的伪二元合金,在保持合金中二十面体结构单元的同时,进一步添加有利于形成高配位多面体的大尺寸原子(如 Zr),增加合金中高配位数多面体的比例,使合金中的二十面体与其它高配位数多面体的比例达到较适当的配比.按照这个思路尝试寻找好的非晶成分,探讨一条发展块状非晶的新途径.

## 1 实验方法

在前期工作中,首先分别采用高纯 Al, Cu, Fe 和 Al, Co, Ni 金属元素在 Ar 气保护下经高频感应炉熔炼,制备出  $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$  合金和  $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$  合金(原子分数, %, 下同).由于此二合金的名义成分分别对应稳定二十面体准晶和十次准晶成分,铸态合金中准晶的比例都很高.在  $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$  二十面体准晶 (IQC) 铸态合金中有少量  $\beta$  相,经过  $750\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$  的后续退火处理,残余  $\beta$  相的含量显著减少.在  $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$  十边形准晶 (DQC) 铸态合金中十次准晶的纯度很高.

随后,把两种准晶合金以不同质量分数相混合,经磁悬浮炉熔炼,制备出一系列 IQC-DQC 伪二元合金(质量分数, %):  $IQC_{90}DQC_{10}$ ,  $IQC_{80}DQC_{20}$ ,  $IQC_{70}DQC_{30}$ ,  $IQC_{50}DQC_{50}$ ,  $IQC_{40}DQC_{60}$ ,  $IQC_{30}DQC_{70}$ , 以及  $IQC_{20}DQC_{80}$ .这些合金的成分点已在图 1 中标出.经分析表明,混合后合金的相组成也是由与这两种准晶紧密相关的合金类似相构成,此结果将在文献 [9] 中进行详细阐述.

利用“混乱原则”,选择其中相组成最为复杂的合金

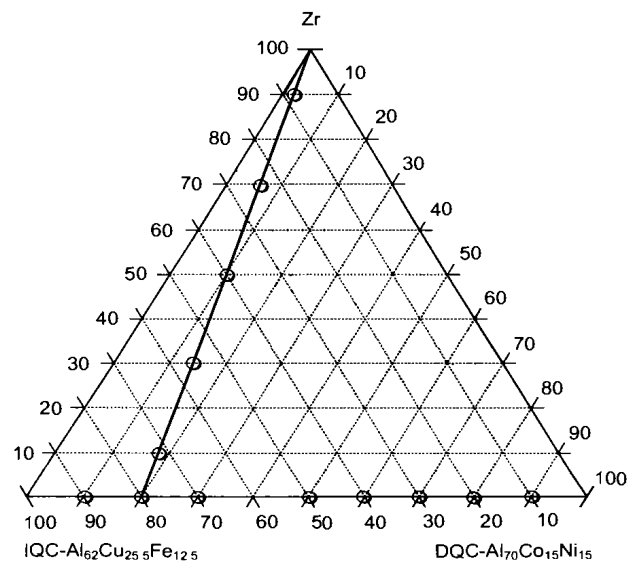


图 1 Zr-IQC-DQC 伪三元合金系实验用合金成分示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental composition points (-○-) in Zr-IQC-DQC alloy system (mass fraction, %)

$\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20}$ , 向合金中加入不同质量分数的 Zr, 形成  $\text{Zr}_x(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{100-x}$  合金, 其中  $x=10, 30, 50, 70$  和 90 (质量分数, %). 所得合金的相组成用 Siemens d500 X 射线衍射仪 ( $\text{Co } K_{\alpha}$ ) 进行了确定. 合金的熔点在 SETARAM Setsys DTA-16 热分析仪上进行了测定.

从以上伪三元系列合金中选出相组成最复杂的、熔点最低的  $\text{Zr}_{70}(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{30}$  合金, 用单辊法在急冷的条件下 (30 m/s) 制备出非晶条带样品. 其急冷态的相组成用 X 射线衍射进行了分析. 其玻璃化温度和晶化温度在 Mettler Toledo DSC822 型热分析仪上, 用差示扫描量热法 (DSC) 进行了测量. 按照定义, 非晶的玻璃化温度对应 DSC 曲线相应温度区间的微分极小值; 晶化温度对应 DSC 曲线晶化峰的前沿延长线与背景曲线延长线的交点. 最后, 把所得合金热力学参数与 Inoue 合金的相关参数进行了比较, 对其热力学稳定性进行了综合评价.

## 2 实验结果

$\text{Zr}_x(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{100-x}$  系列铸态合金样品的 X 射线衍射谱如图 2 所示. 各合金的主要相组成已在图中标出, 相应各相的结构、空间群及晶格常数在表 1 中列出, (表中给出的相名称是从文献 [10] 中查得的, 它们与对应合金相有着相同的结构, 但其成分并非实测值).

从以上结果中可以观察到, 随着 Zr 含量的增加, 各合金中主要合金相的结构经历了一个从简单到复杂的过程; 而且随 Zr 含量增加, 主要相的最强峰也从高角度向低角度偏移. 这都表明了合金中以 Zr 为中心的高配位数多面体的逐渐形成和数量增加的过程.

在各合金中,  $\text{Zr}_{70}(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{30}$  铸态合金的相组成最为复杂, 主要由  $\text{Al}_3\text{Zr}_4$  (六角相)、 $\text{Al}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Zr}$

(面心立方相) 和  $\text{Al}_2\text{Zr}_3$  (四方相) 等 3 个相组成. 其中  $\text{Al}_3\text{Zr}_4$  和  $\text{Al}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Zr}$  都属于拓扑密堆相, 在这些密堆相中含有大量的二十面体及二十四、二十六和二十八面体等具有高配位数的配位多面体. 该合金的衍射峰在  $45^\circ$  和  $75^\circ$  范围内分布较为集中, 这种分布与非晶的两个漫散的衍射峰包非常相近, 也预示着该合金具有形成非晶的潜力.

图 3 是对于不同 Zr 含量的合金样品的差热分析 (DTA) 曲线 (升温速率为  $10 \text{ K/min}$ ). 在各合金中,  $\text{Zr}_{70}(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{30}$  合金的曲线中只有一个很强的吸

表 1  $\text{Zr}_x(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{100-x}$  合金中相的组成  
Table 1 Phase constitution for  $\text{Zr}_x(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{100-x}$  alloys

$x$ mass fraction %	Phase constitution atomic fraction %	Space group	Lattice constant nm
90	Zr (Hex.)	$P6_3/mmc$	$a=0.3232,$ $b=0.5147$
70	$\text{Al}_3\text{Zr}_4$ (Hex.)	$P\bar{6}$	$a=0.5432,$ $c=0.5389$
	$\text{Al}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Zr}$ (fcc)	$Fd\bar{3}m$	$a=0.738$
	$\text{Al}_2\text{Zr}_3$ (Tetr.)	$P4_2/mnm$	$a=0.7618,$ $c=0.6985$
50	$\text{Al}_{1.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Zr}$ (fcc)	$Fd\bar{3}m$	$a=0.743$
30	$\text{Al}_{16}\text{Co}_7\text{Zr}_6$ (fcc)	$Fm\bar{3}m$	$a=1.217$
	$\text{Al}_{1.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Zr}$ (fcc)	$Fd\bar{3}m$	$a=0.743$
10	AlFe (Cubic)	$Pm\bar{3}m$	$a=0.29084$
	$\text{Al}_2\text{Cu}$ (Tetr.)	$I4/mcm$	$a=0.6053,$ $c=0.4087$

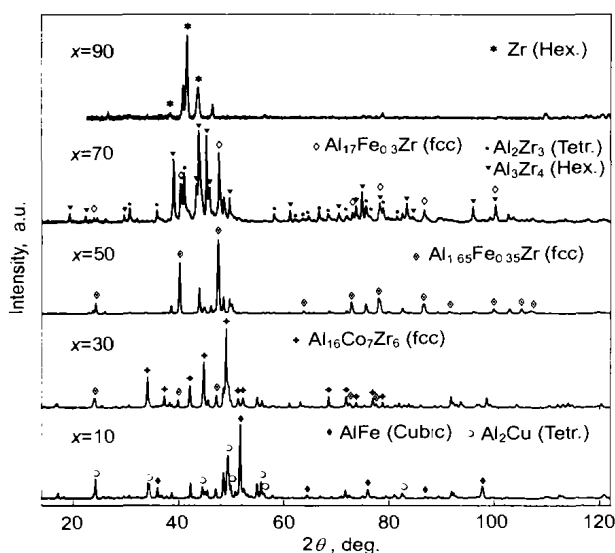


图 2 铸态  $\text{Zr}_x(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{100-x}$  合金的 X 射线衍射图  
Fig.2 X-ray diffraction patterns for as-cast  $\text{Zr}_x(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{100-x}$  alloys ( $\text{Co } K_{\alpha}$ )

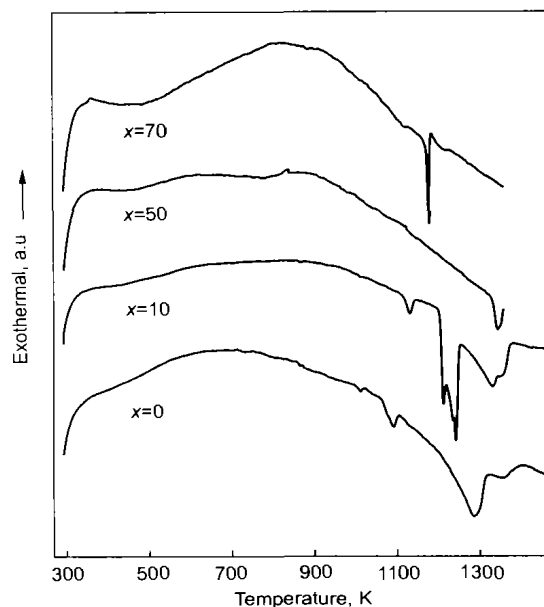


图 3 铸态  $\text{Zr}_x(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{100-x}$  合金 DTA 曲线  
Fig.3 DTA plots for  $\text{Zr}_x(\text{IQC}_{80}\text{DQC}_{20})_{100-x}$  alloys at a heating rate of  $10 \text{ K/min}$

热峰(熔点  $T_m=1180$  K)紧接着合金的完全熔化(液化点  $T_l=1208$  K). 这表明此合金的成分很接近合金体系的共晶点. 而相比之下其它成分的合金都有多个反应峰, 说明这些合金的成分并不是该合金系的共晶成分. 通常在非晶系统中, 处于共晶成分的合金具有较低的熔点  $T_m$ , 熔点的降低可以显著提高约化玻璃转变温度  $T_{rg}$ , 而一个高的  $T_{rg}$  值又预示着较高的非晶形成能力. 因此在本合金体系中  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  合金比其它合金更适于非晶的制备.

选择  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  合金, 其成分(原子分数, %)为  $Zr_{50}Al_{32}Cu_{10}Fe_5Co_{1.5}Ni_{1.5}$ , 采用单辊法制备非晶, 得到连续而宽大的非晶条带. 经扫描电镜分析, 该非晶成分均匀, 实际成分与设计成分相差很小, 见表 2. 非晶的 X 射线衍射峰如图 4 所示, 正如所预测的, 非晶的两个漫散的衍射峰分别对应着其母合金的两个峰簇, 这表明母合金的原子分布已接近非晶的原子分布. 实验证实, 合金系中与此成分接近的合金, 如  $Zr_{70}(IQC_{70}DQC_{30})_{30}$  也可以制备出很好的非晶条带, 这表明此合金系中存在一个具有好的非晶成分的区域.

表 2 非晶合金设计成分与实测成分

Table 2 Measured and nominal compositions of amorphous alloy

Composition	(atomic fraction, %)					
	Al	Cu	Fe	Co	Ni	Zr
Nominal	31.82	10	4.9	1.61	1.61	50.06
Measured	32.58	10.63	5.12	2.14	2.15	47.38

为了研究非晶合金的热力学稳定性, 在热分析仪中非晶合金被分别以 10 和 20 K/min 两种加热速度加热到 873 K, 得到两条 DSC 曲线如图 5 所示. 经测量, 此非晶合金在 10 K/min 升温速度下, 玻璃化温度为  $T_g=706$  K, 晶化温度为  $T_x=825$  K, 过冷液相区宽度  $\Delta T_x=119$  K, 约化玻璃转变温度  $T_{rg}=T_g/T_m=0.58$ ; 在 20 K/min 升温速

度下,  $T_g=710$  K,  $T_x=835$  K,  $\Delta T_x=125$  K,  $T_{rg}=0.59$ . 该非晶合金的宽的过冷液相区和较高的约化玻璃转变温度表明此合金具有较大的非晶形成能力.

已知非晶在两个加热速度下的  $T_g$  和  $T_x$ , 利用 Kissinger 方程可计算非晶晶化的激活能  $E_c$ <sup>[11]</sup>.

$$\ln\left(\frac{S}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R \cdot T_p} + A$$

式中,  $S$  是加热速度 (K/s);  $T_p$  是相变温度, 它可以代表  $T_g$  或  $T_x$ ; 相应的  $E_a$  可以代表玻璃转变激活能  $E_g$  或晶化激活能  $E_c$ ;  $R$  是气体常数,  $8.31441$  J/(mol·K);  $A$  是常数. 不同加热速度对应着不同的  $T_p$ , 可以画出一条  $\ln(S/T_p^2)-1/(R \cdot T)$  曲线, 根据这条曲线的斜率估计出相变激活能.

由此计算该非晶合金晶化激活能  $E_c$  为  $407$  kJ/mol 或  $4.23$  eV ( $1$  eV= $96.485$  kJ/mol). 该非晶合金的晶化激活能与 Inoue 等制备的  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$  块体非晶的数值处于同一量级.

### 3 讨论

#### 3.1 非晶合金成分的确定

在用熔体急冷法制备非晶合金时, 选择了  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  合金, 原因如下:

(1) 与其他合金相比,  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  合金中相的种类最多, 结构最复杂, 有  $Al_3Zr_4$  (六角相)、 $Al_{1.7}Ni_{0.3}Zr$  (面心立方相) 和  $Al_2Zr_3$  (四方相). 铸态合金中复杂的相结构和多种合金相的混合有助于稳定非晶的形成.

(2) 与其他合金的合金相比较, 该合金中相的结构含有更多的高配位数的配位多面体: 如  $Al_3Zr_4$  相, 它属于拓扑密堆相, 在它的结构中除含有 42% 的二十面体 (CN=12) 外, 还有 28.6% 的二十四面体 (CN=14). 其中二十面体都是以 Al 为中心的; 二十四面体是以 Zr 为中心的. 同样,  $Al_{1.7}Ni_{0.3}Zr$  也属于拓扑密堆相, 在它的

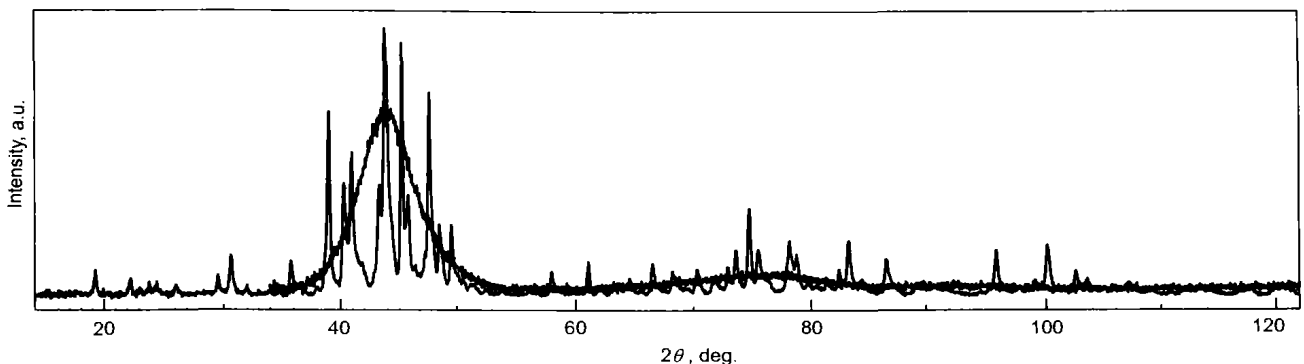


图 4 铸态与非晶态  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  合金 X 射线衍射图的比较

Fig. 4 Comparison of X-ray diffraction patterns for  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  alloy in as-cast and amorphous states (Co  $K_{\alpha}$ )

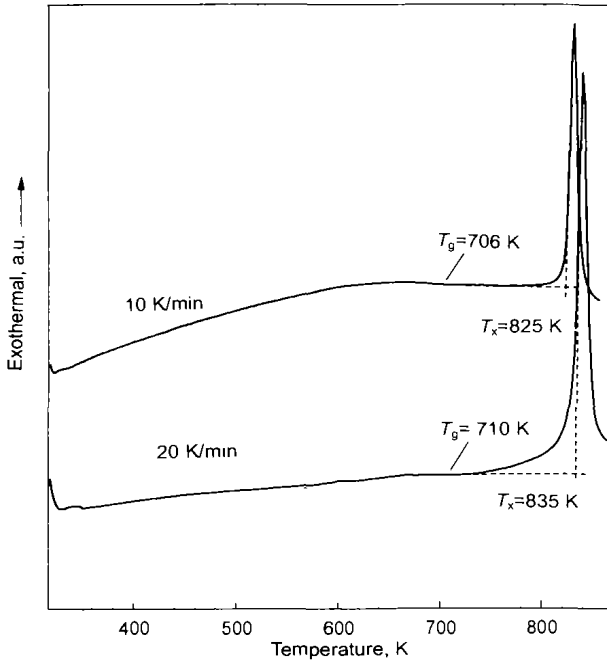


图 5  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  非晶合金 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves for  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  amorphous alloy

结构中也含有 66.7% 以 Al 为中心的二十面体 (CN=12) 和 33.3% 以 Zr 为中心的二十面体 (CN=16). 合金中高配位数多面体的增加提高了合金的致密度, 可以直接提高合金的非晶形成能力.

(3) 其母合金的 X 射线衍射图已经显示出非晶衍射的趋势, 衍射图的包络线与非晶衍射图非常相近, 说明母合金的原子分布已接近非晶的原子分布.

(4) DTA 分析显示此合金具有比其他合金更低的熔点 ( $T_m=1180$  K), 且其成分接近合金体系共晶点.

### 3.2 合金相的演变规律

在分析对比各铸态合金主要相组成时, 观察到随着 Zr

含量增加, 各合金中主要合金相的结构经历了一个从简单到复杂的过渡: 从  $x=10$  合金中的简单立方  $AlFe$ ,  $x=30$  合金中的大单胞面心立方相  $Al_{16}Co_7Zr_6$ ,  $x=50$  合金中的复杂面心立方相  $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$ , 直到  $x=70$  合金中的六角相  $Al_3Zr_4$ .

而  $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$  和  $Al_3Zr_4$  相都是拓扑密堆相, 在它们的结构中不但含有大量的二十面体还有其它有更高配位数的配位多面体. 同时, 随着合金中 Zr 含量的增加, 合金相最强衍射峰的位置逐渐从高角度向低角度偏移: 从  $AlFe$  的  $51.7^\circ$  到  $Al_{16}Co_7Zr_6$  的  $49^\circ$ , 到  $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$  的  $47^\circ$ , 到  $Al_3Zr_4$  的  $44^\circ$ , 到 Zr 的  $42^\circ$ . 其中  $Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  中  $Al_3Zr_4$  相的最强衍射峰位与普通 Zr 基块体非晶的衍射峰位一致. 而且随后制得的非晶最强衍射峰也与之一致.

这两种现象所反应的物理本质是一致的. 无论合金结构中拓扑密堆相的逐步出现, 还是合金相峰位从高角度向低角度偏移, 都显示了合金相中以 Zr 为中心的高配位数多面体的逐渐形成和数量增加的过程. 合金中二十面体原子团和高配位数合金原子团的合理配合导致了合金原子的有效填充, 使合金致密度增加, 形成更稳定的合金体系, 有利于非晶的形成.

### 3.3 与 Inoue 大块非晶<sup>[12]</sup> 对比

$Zr_{70}(IQC_{80}DQC_{20})_{30}$  合金的实测成分 (原子分数, %) 是  $Zr_{50}Al_{32}Cu_{10}Fe_5Co_{1.5}Ni_{1.5}$ , 对比 Inoue 发展的  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{1.0}$ <sup>[12]</sup>, 合金中 Zr 含量及过渡族元素总量均降低了, Al 含量大大增加. 在表 3 中对这两种合金主要特征数据进行了比较 (元素 Zr, Al, Cu, Ni, Fe, Co 的价电子贡献分别以 1, 3, 1, 0 (-1), -2, -1.4 进行计算<sup>[13]</sup>).

从表 3 的比较可以看出, 尽管两种合金成分相差很大, 但它们的非晶形成能力和晶化稳定性基本相同. 尽管

表 3 与 Inoue 合金主要特征数据的比较

Table 3 Comparison of main specific data between given alloy and Inoue alloy

Alloy	Glass transition temp. $T_g$ , K	Crystallization temp. $T_x$ , K	Supercooled liquid region $\Delta T_x$ , K	Melting temp. $T_m$ , K
$Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{1.0}$ <sup>[12]</sup>	651	764	113(127)	1103
$Zr_{50}Al_{32}Cu_{10}Fe_5Co_{1.5}Ni_{1.5}$ <sup>1)</sup>	706(710)	825(835)	119(125)	1208
Alloy	Reduced vitrification temp. $T_{rg}$ <sup>2)</sup>	Valence electron concen., $e/a(e/atom)$	Average atom radius $R$ , nm	Crystallization activation energy $E_c$ , eV
$Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{1.0}$ <sup>[12]</sup>	0.59	1.55 (for $e/a_{Ni}=0$ ) 1.45 (for $e/a_{Ni}=-1$ )	0.1496	2.74
$Zr_{50}Al_{32}Cu_{10}Fe_5Co_{1.5}Ni_{1.5}$ <sup>1)</sup>	0.58(0.59)	1.60 (for $e/a_{Ni}=0$ ) 1.45 (for $e/a_{Ni}=-1$ )	0.1489	4.23

Note: 1) specific data of  $Zr_{50}Al_{32}Cu_{10}Fe_5Co_{1.5}Ni_{1.5}$  is given at a heating rate of 10 K/min, and the one in the bracket is given at that of 20 K/min

2)  $T_{rg}=T_g/T_m$

由于成分不同,使得电子浓度不同,但它们的平均原子尺寸基本相同,也就是堆垛的致密程度基本一样.

#### 4 结论

(1) 二十面体准晶和十次准晶混合后,可以破坏原有准晶中二十面体单元的准周期排列;进一步引入 Zr 原子可以在原有二十面体的基础上增加合金中高配位多面体的比例.正是合金中不同配位多面体的合理搭配使合金非晶形成能力大大增加.

(2) 在 Zr-IQC-DQC 合金体系中找到非晶合金的  $T_{rg}$  已接近 0.6,  $\Delta T_x$  约为 122 K,其玻璃形成能力已达到 Inoue 的 Zr-Al-Ni-Cu 块状非晶的水平.

#### 参考文献

- [1] Köster U, Meinhardt J, Roos S, Liebertz H. *Appl Phys Lett*, 1996; 69: 179
- [2] Murty B S, Ping D H, Hono K, Inoue A. *Scr Mater*, 2000; 43: 103
- [3] Inoue A, Zhang T, Saida J, Matsushita M, Chen M W, Sakurai T. *Mater Trans JIM*, 1999; 40: 1181
- [4] Mattern N, Eckert J, Seidel M, Kühn U, Doyle S, Bächer I. *Mater Sci & Eng*, 1997; A226-228: 468
- [5] Shek C H, Wang Y M, Dong C. *Mater Sci & Eng*, 2000; A291: 78
- [6] Steinhardt P J. *Conference Proceeding of Amorphous Metals and Semiconductors*. Coronado, California, USA; Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford, UK, 1986: 70
- [7] Zhou G D, Guo K X. *Diffractions of Crystal and Quasicrystal Phases*. Beijing: Peking University Press, 1999: 202  
(周公度, 郭可信. 晶体和准晶体的衍射. 北京: 北京大学出版社, 1999: 202)
- [8] Johnson W L. *MRS Bull*, 1999; 24: 42
- [9] Lei Y, Calvo-Dahlborg M, Dubois J-M, Hei Z K, Weisbecker P, Dong C. *J Non-Cryst Solids*, 2003; to be accepted
- [10] Villars P, Calvert L D. *Person's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM International, Materials Park, Ohio, 1996: 972
- [11] Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957; 29: 1702
- [12] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1991; 32: 1005
- [13] Pettifor D G. *J Phys F: Met Phys*, 1977; 7: 613