

# Zr-Al-Ni-Cu 块体非晶合金的成分设计与微结构表征\*

陈伟荣<sup>1,2)</sup> 王英敏<sup>1)</sup> 姜建兵<sup>1)</sup> 董 闯<sup>1)</sup>

1) 大连理工大学材料工程系, 大连 116024

2) 大连大学机械工程系, 大连 116622

**摘 要** 以等电子浓度和等原子尺寸为判据, 设计了 6 种不同成分的 Zr-Al-Ni-Cu 合金, 用吸铸法制备了上下端直径分别为 3 和 4 mm、长度为 30 mm 的合金棒。DSC 和 DTA 结果表明, 这些合金均主要由非晶构成, 且均具有大的过冷液相区范围  $\Delta T_x$ 、高的玻璃转变温度  $T_g$  和约化玻璃转变温度  $T_{rg}$ 。XRD 和 TEM 的结果表明, 除了含 Cu 量 (原子分数, at%)  $\geq 20$  的 2 个合金中有少量的晶体相析出外, 其余试样中未见晶体相的析出。同时, 样品上下端析出的晶体相的种类不同, 表明冷却不同对晶体相的种类有影响。

**关键词** Zr 基非晶合金, 电子浓度, 原子尺寸

中图分类号 TG139

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)04-0421-06

## COMPOSITION DESIGN AND MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION OF Zr-Al-Ni-Cu BULK AMORPHOUS ALLOYS

CHEN Weirong<sup>1,2)</sup>, WANG Yingmin<sup>1)</sup>, QIANG Jianbing<sup>1)</sup>, DONG Chuang<sup>1)</sup>

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

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

Correspondent: CHEN Weirong, associate professor, Tel: (0411)4708615, E-mail: chen\_wr@263.net

Manuscript received 2001-08-25, in revised form 2001-10-25

**ABSTRACT** Six bulk metallic glass alloys of Zr-Al-Ni-Cu with different compositions were designed according to electron concentration constant and atomic size constant criteria. The cylindrical ingots with top diameter of 3 mm and bottom diameter of 4 mm and length of 30 mm are prepared by suction casting into copper mould. All the samples are mainly in glassy state with large supercooled liquid ranges, high glass transition temperatures and high reduced glass transition temperatures as revealed by DSC and DTA curves. Only two samples with Cu content  $\geq 20$  (atomic fraction, at%) contain a small amount of crystalline phases as proved by XRD and TEM. It is also shown that different phases form at the top and bottom ends of the ingots due to different cooling conditions.

**KEY WORDS** Zr base amorphous alloy, electron concentration, atomic size

近年来,人们在 Zr 基多元合金中通过控制冷却条件及选择合适的成分配比等方法得到了许多具有大的玻璃形成能力的块体非晶合金<sup>[1-3]</sup>,而探索块体非晶合金的形成机制,并进一步寻找具有更大玻璃形成能力的合金系已成为人们不断努力的目标,许多人在这方面做了很多的工作,并提出了各种理论对此加以解释<sup>[4-6]</sup>。但是,在这些工作中,很少有人从电子结构的角度对块体非晶合金的形成机制进行过研究。非晶相是一种 Hume-Rothery 相(电子相),这一点早在 20 世纪 70 年代就由 Nagel 以及

Tauc 的工作得到了证实<sup>[7]</sup>。另外,准晶相的 Hume-Rothery 规律<sup>[8]</sup>早已为人们熟知,而在非晶相的研究工作中也发现了准晶相的存在<sup>[9]</sup>,预示着非晶和准晶在电子结构上的某种联系。在文献 [10] 中,对典型的  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  合金的铸态微结构进行了分析,发现其中出现的晶体相与非晶有相近的电子浓度,据此,本工作从电子结构的角度研究了块体非晶合金的形成机制,将等电子浓度作为设计合金成分的一个判据。进一步的研究发现,等原子尺寸因素可以作为设计合金成分的另一个判据。根据以上两个判据,本工作以  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  合金为基础(该合金成分目前被认为是此系统中具有最大过冷液相区宽度  $\Delta T_x$  值的合金),在 Zr-Al-Ni-Cu 合金系中设计了 6 种合金成分,本文通过对这些合金进行微结

\* 收到初稿日期: 2001-08-25, 收到修改稿日期: 2001-10-25

作者简介: 陈伟荣,女,1963 年生,副教授,博士生

构分析, 研究它们的形成规律, 以期完善本工作的判据, 进而优化合金成分, 寻找非晶相形成的最佳组成。

## 1 实验方法

以  $Zr_{0.5}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  合金 (Inoue 成分) 为基础, 设计了 6 种等电子浓度、等原子尺寸但不同成分的四元 Zr-Al-Ni-Cu 合金。合金成分 (原子分数, %) 如下:

No.1 合金	$Zr_{0.5}Al_{5.6}Ni_{6.5}Cu_{22.4}$
No.2 合金	$Zr_{0.5}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$
No.3 合金	$Zr_{0.5}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$
No.4 合金	$Zr_{0.4}Al_{8.3}Ni_{11.4}Cu_{15.5}$
No.5 合金	$Zr_{0.4}Al_{9.2}Ni_{13.2}Cu_{13.1}$
No.6 合金	$Zr_{0.3}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$

在纯氩气氛保护下用电弧熔炼方法制备高纯的母合金, 原料纯度分别为 Zr 99.9%, Al 99.999%, Ni 99.99% 和 Cu 99.99%。反复熔炼 3 次, 得到成分均匀的母合金, 然后用自制的吸铸设备, 在  $10^{-2}$  Pa 的真空度下, 制得细端直径为 3 mm, 粗端直径为 4 mm, 长度为 30 mm 的合金棒。

合金的结构由岛津 X 射线衍射仪 (XRD)( $CuK\alpha$  辐射) 和 JEOL 100CX 分析型透射电镜 (TEM) 确定。TEM 试样先经机械减薄, 然后在  $HClO_4-C_2H_5O_6$  溶液中 (体积比为 1:10) 进行双喷减薄。非晶合金的热稳定性由 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热计 (DSC) 测定, 加热速度为 0.67 K/s。它们的熔点以及液相线温度的测定由 STA 409C 型综合热分析仪完成, 加热速度为 0.67 K/s。

## 2 实验结果

由于本工作制备的非晶棒的上(细)、下(粗)端面具有不同的直径, 因此, 它们分别对应着不同的冷却速度, 故分别对上、下端面进行分析。

### 2.1 细端组织

图 1 为 6 种合金的细端截面 X 射线衍射图。由图可见, 所有的试样在  $2\theta \approx 36.7^\circ$  处都有一个漫散峰, 没有明显的晶体衍射峰出现, 说明样品主要由非晶组成。为了在细节上分析样品的微结构特征, 利用透射电镜对 6 种合金进行微观组织观察, 在合金 1、2 中观察到存在少量的晶体相。

图 2 为合金 1 在不同放大倍数下的 TEM 非晶形貌明场像及选区电子衍射谱。从图可见, 衍射谱是由单一的晕环组成, 这进一步证明了非晶相的存在, 非晶形貌中出现的黑白相间区域可能与成分偏析有关, 这导致了样品减薄时腐蚀不均, 以至出现了此种形貌特征。图 3 为其晶体相的 TEM 形貌及选区电子衍射图谱。通过双倾技术获得单晶的不同晶体学带轴图谱, 经重构确定其为体心四方  $Zr_2Al$  结构相 ( $I4/mcm$ , 点阵常数  $a=0.685$  nm,  $c=0.550$  nm)。

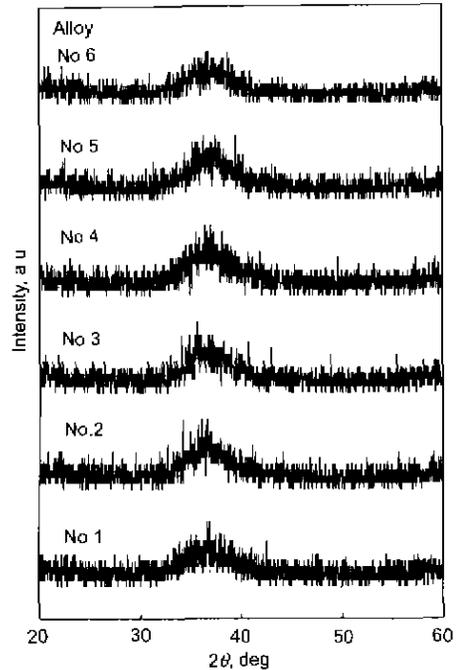


图 1 6 种合金细端的 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of the top ends of the six alloys prepared by suction casting technique

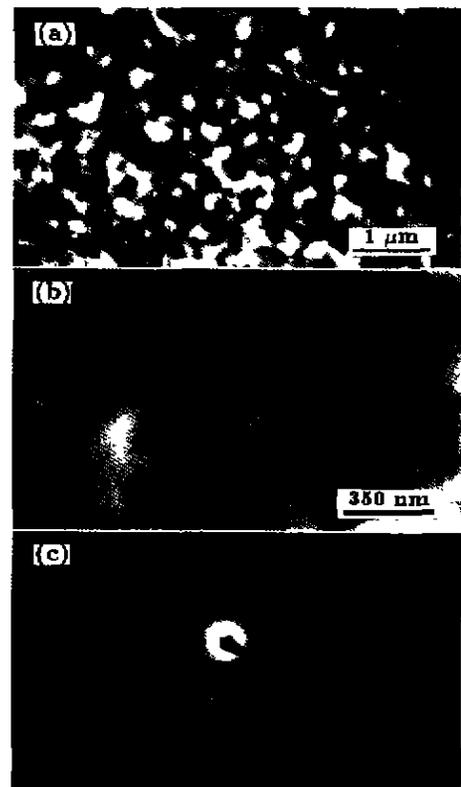


图 2 合金 1 细端非晶相的形貌及其电子衍射谱  
Fig.2 Amorphous phase at the top end of alloy No. 1  
(a), (b) TEM bright-field images under different magnifications  
(c) EDP

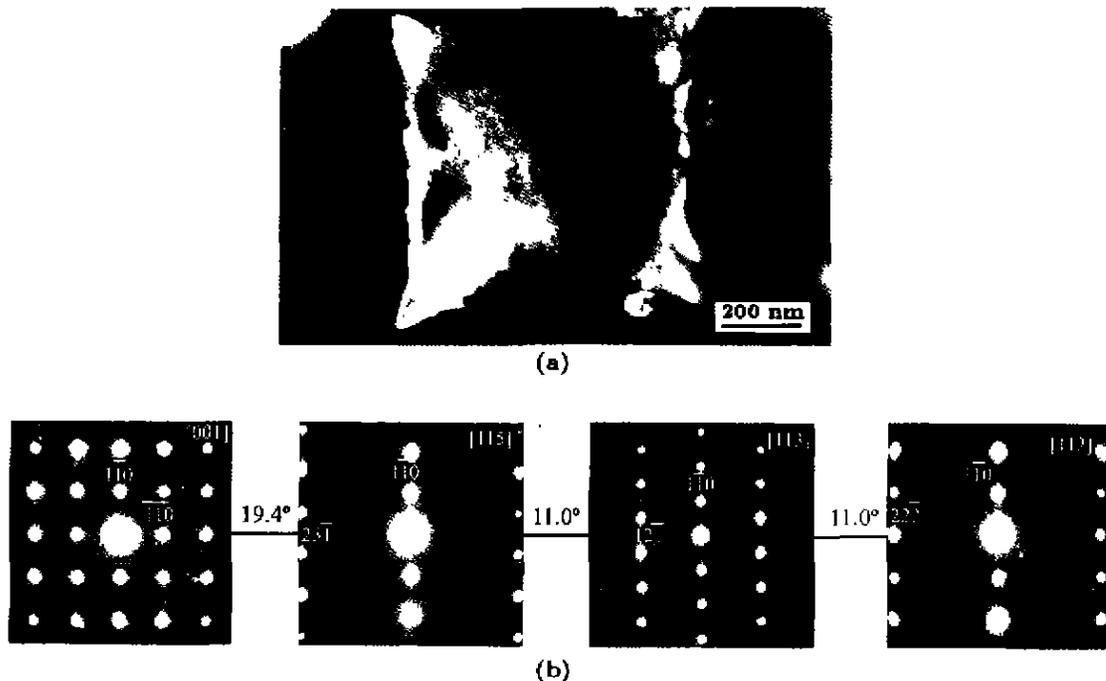


图 3 Zr<sub>2</sub>Al 相的明场像及其电子衍射谱  
Fig.3 TEM bright field image (a) and EDPs (b) of Zr<sub>2</sub>Al-type phase in alloy No.1

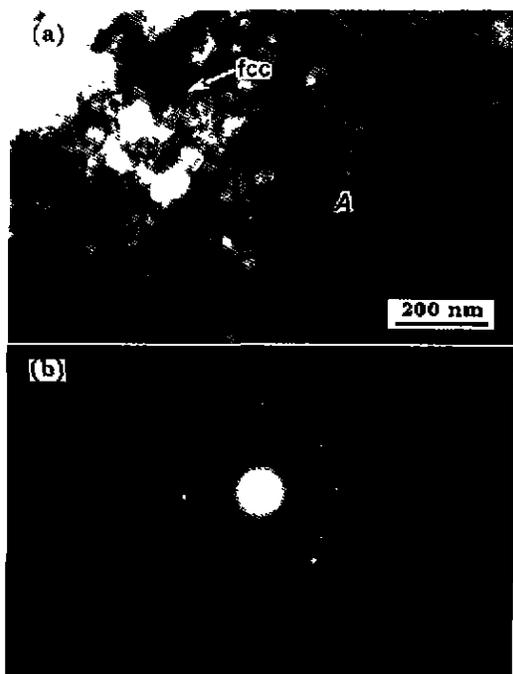


图 4 Cu 相的明场像及其电子衍射谱  
Fig.4 TEM bright field image (a) and EDP (b) of minimal amount of Cu-type phase with  $a=0.364$  nm in amorphous matrix (A) of alloy No.2

图 4 为合金 2 中晶体相的 TEM 形貌图及其选区电子衍射图谱, 可按面心立方结构指标化 ( $a=0.364$  nm, 实

验值), 点阵常数与 Cu ( $a=0.3615$  nm) 接近, 表明该晶体为 Cu 固溶体, 该合金除极少量的 Cu 相外, 其余均为均匀的非晶相. 在合金 3—6 中, TEM 观察表明样品整体区域均显示为非晶结构. 所选择的 6 种合金至少在细端主要以非晶相形式存在.

2.2 粗端组织

图 5 为 6 种合金的粗端截面的 X 射线衍射图. 由图可见, 合金 3—6 的粗端具有与细端相同的特征. TEM 观察亦未发现晶体相的存在, 这些结果表明这 4 种合金棒主要由非晶相组成. 合金 1、2 的 XRD 图中出现了明显的晶体相衍射峰.

结合 TEM 观察 (图 6) 可知, 在合金 1 中, 晶体相是体心四方的 Zr<sub>2</sub>Cu 结构相 ( $I4/mmm$ ,  $a=0.324$  nm,  $c=1.115$  nm); 合金 2 中除 Zr<sub>2</sub>Cu 外, 还有一个面心立方结构相 ( $a=0.56$  nm). 对于合金 1、2, 尽管粗端面的 XRD 显示了明显的晶体相的衍射峰, 但距粗端面 2 mm 处的横截面的 XRD 图表明, 合金 1 晶体相的衍射峰强度明显降低, 且非晶特征突出, 而合金 2 已基本上由非晶组成, 表明这两种成分的合金棒绝大部分由非晶相组成.

表 1 总结了 6 种合金的结构特征.

2.3 6 种合金的热分析结果

表 2 为 6 种合金细端截面的 DSC 和 DTA 的实验结果. 作为例子, 图 7 示出合金 6 的 DSC 和 DTA 曲线. 由表可见, 这 6 种成分的合金均具有较大的  $\Delta T_x$  值, 这表明一个具有宽的过冷液相区范围的块体非晶合金系列形

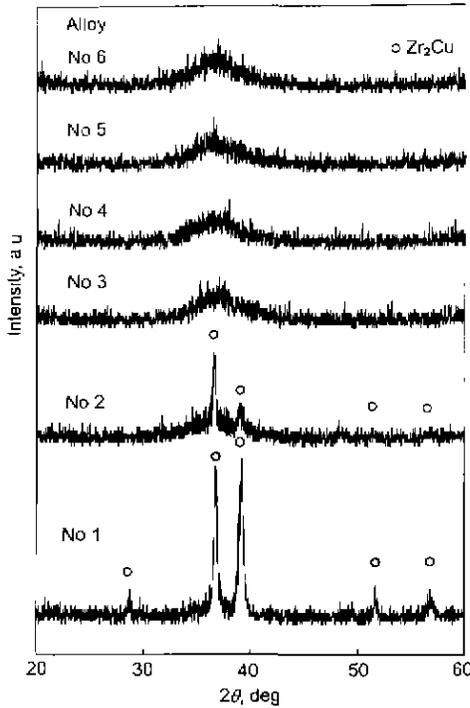


图5 6种合金栏端的XRD图

Fig.5 XRD patterns of the bottom ends of the six alloys

成,同时还注意到一个特征:从合金1至合金6,  $T_g$  和  $T_x$  均增大,说明非品的热稳定性在增加。因此,如果从  $T_g$  和  $T_x$  的角度考虑非品的热稳定性,从合金1到合金6,非品的热稳定性在逐步提高。同时,合金6还具有最大的约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  值。因此,在这6种合金中,最佳成分应该是合金6,而不是 Inoue 提出的非品成分(合金3)。

### 3 讨论

根据文献 [11] 及本工作的计算 [12], 4种元素的价电子数分别取: Zr 为 +1.5, Al 为 -3, Ni 为 0, Cu 为 +1; 它们的原子半径分别取 Zr 为 0.160 nm, Al 为 0.143 nm, Ni 为 0.125 nm, Cu 为 0.128 nm。引入平均原子尺寸 ( $R_a$ ) 和等原子尺寸的概念,即将平均原子尺寸定义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成分不同的若干种合金具有相同的平均原子尺寸,电子浓度是指每原子的价电子数,等电子浓度是指合金系中成分不同的若干种合金具有相同的电子浓度。表2所示的6种合金,均具有相同的电子浓度(1.38)和相同的平均原子尺寸 ( $R_a=0.1496$  nm)。在四元合金相图中,可以画出其等电子浓度面和等原子尺寸面,两个面的交线上的所有成分均满足等电子浓度和等原子尺寸的条件,如图8所示(图中的等电子浓度面以及等原子尺寸面是以  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ (合金3)为基础画出的)。

这6种合金成分中,以合金3( $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ )为中心,合金2和4离它较近,合金1和5次之,合金6最远。从其成分特点看,从合金1至合金6,Al和Ni的含量不断增加,Cu的含量不断降低,Zr虽略有降低,但较之其它3种元素,它的变化很小。从DSC和DTA结果看,6种合金均具有较大  $\Delta T_x$  值(最大值为105 K,合金2)和  $T_{rg}$  值(最大值为0.582,合金6)。所以,从广义上说,在等电子浓度面和等原子尺寸面的交线上存在一个具有大的玻璃形成能力和热稳定性的成分范围,在这一范围内,  $\Delta T_x$  值和  $T_{rg}$  值仍存在着差别。显然,合金具有的不同成分对比其有很大的影响,有观点认为 [13],

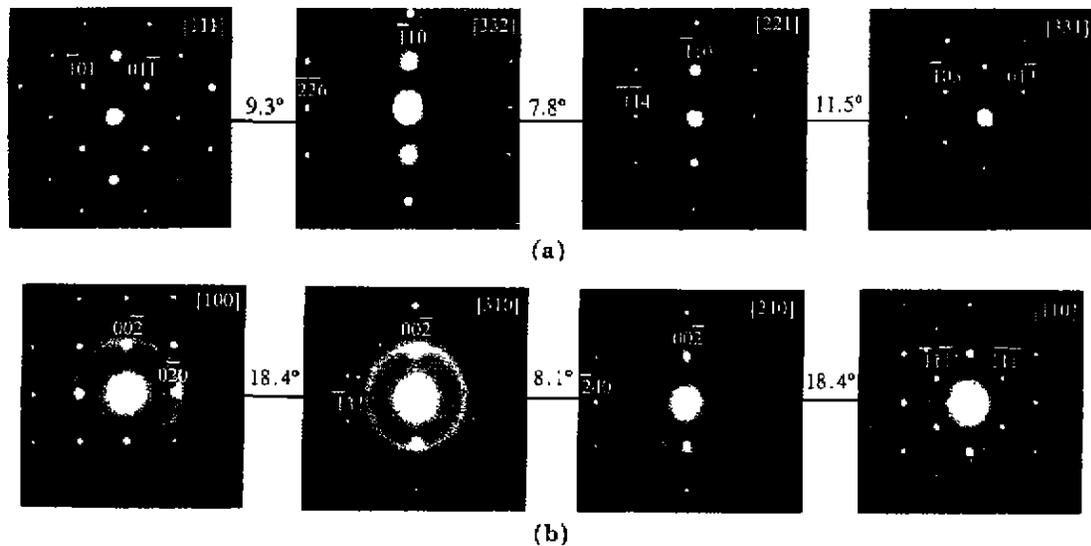


图6  $Zr_2Cu$  和 fcc 结构相的电子衍射谱

Fig.6 EDFs of  $Zr_2Cu$ -type phase in alloys No.1 and 2 (a) and fcc-type phase with  $a=0.36$  nm in alloy No.2 (b)

表 1 合金的结构特征

Table 1 Structure characteristics of the six alloys tested

Alloy No	Top end	Bottom end
1	Amorphous and a small amount of crystalline phase (Zr <sub>2</sub> Al type phase)	Amorphous and a small amount of crystalline phase (Zr <sub>2</sub> Cu type phase)
2	Amorphous and a small amount of crystalline phase (Cu type phase)	Amorphous and a small amount of crystalline phases (Zr <sub>2</sub> Cu and fcc type phase)
3	Amorphous	Amorphous
4	Amorphous	Amorphous
5	Amorphous	Amorphous
6	Amorphous	Amorphous

表 2 6 种合金的 DSC 和 DTA 结果

Table 2 DSC and DTA data of the six alloys tested

No	Alloy	T <sub>g</sub> , K	T <sub>x</sub> , K	ΔT <sub>x</sub> , K	T <sub>02</sub> , K	T <sub>1</sub> , K	T <sub>1/2</sub> (=T <sub>g</sub> /T <sub>1</sub> )
1	Zr <sub>0.55</sub> Al <sub>0.15</sub> Ni <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.22</sub>	636	733	97	1089.4	1210.9	0.525
2	Zr <sub>0.53</sub> Al <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.20</sub>	640	745	105	1089.4	1188.3	0.539
3	Zr <sub>0.5</sub> Al <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.1</sub> Cu <sub>0.175</sub>	650	750	100	1093.7	1153.3	0.564
4	Zr <sub>0.48</sub> Al <sub>0.3</sub> Ni <sub>0.14</sub> Cu <sub>0.155</sub>	653	752	99	1085.5	1142.7	0.572
5	Zr <sub>0.15</sub> Al <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.13</sub> Cu <sub>0.13</sub>	658	757	99	1090.0	1137.6	0.578
6	Zr <sub>0.38</sub> Al <sub>0.14</sub> Ni <sub>0.17</sub> Cu <sub>0.16</sub>	671	758	87	1100.1	1153.3	0.582

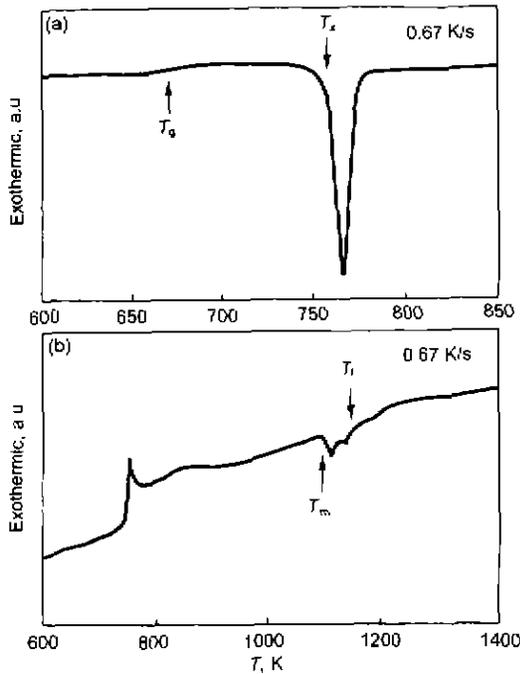


图 7 合金 6 的 DSC 及 DTA 曲线

Fig.7 DSC (a) and DTA (b) curves of alloy No 6

大的玻璃形成能力及宽的过冷液相区的形成是由高的密堆无序堆垛方式所导致的液 / 固界面能的增加所引起的。而要达到高的密堆无序堆垛方式, 组成合金的元素量需达到一个最佳的配比。本文作者认为, 在等电子浓度和等原子尺寸判据的基础上, 还有未知的因素制约着合金的玻璃形成能力。

T<sub>rg</sub> 值与合金的玻璃形成能力之间的关系早已为人们所认可, 即大的 T<sub>rg</sub> 值对应着高的玻璃形成能力<sup>[14]</sup>。从

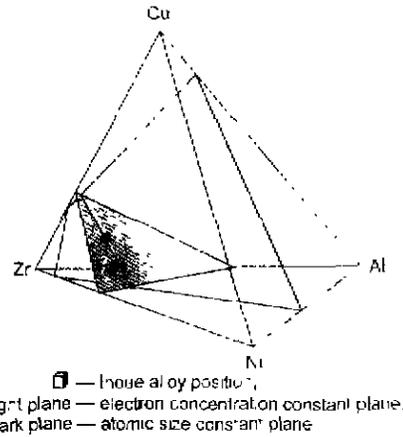


图 8 Zr-Al-Ni-Cu 四元合金相图

Fig.8 Zr-Al-Ni-Cu quaternary phase diagram

XRD 和 TEM 的结果看, 合金 1、2 有少量的晶体相析出。在 6 种合金中, 它们的 T<sub>rg</sub> 值较小, 但这并未影响到它们的 ΔT<sub>x</sub> 值, 尤其是合金 2, 在 6 种合金成分中具有最大的 ΔT<sub>x</sub> 值 (达到 105 K), 显然, 这种微量晶体相的析出并未影响到 ΔT<sub>x</sub> 值。这与 Inoue 等人<sup>[15]</sup> 的结果一致。在本实验结果中, 出现了 ΔT<sub>x</sub> 和 T<sub>rg</sub> 值不一致的情况, 而这种不一致的现象在很多合金系中都出现过<sup>[16,17]</sup>, 即具有相对小的 ΔT<sub>x</sub> 值的合金成分却有着相对大的玻璃形成能力, 这表明金属玻璃的形成能力与其 ΔT<sub>x</sub> 之间并非具有必然的联系。从本实验结果中亦可看出这一点。从 XRD 和 TEM 的结果可见, 在合金 1、2 中, 同一根合金棒粗细两端析出的晶体相是不一样的, 而不同成分合金所析出的晶体相的种类也不尽相同。合金中所析出的晶体相

的种类与冷却速度及合金成分有关.

文献 [13] 中所报道的  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  合金的  $\Delta T_x$  值为 127 K, 本工作的实验结果是 100 K, 其差异可能与制备方法及原料的纯度有关. 但本工作的 6 个样品是在完全相同的条件下制备的, 所以它们之间相互比较的数据是可信的. 从 DSC 和 DTA 的结果看, 在 6 种合金成分中,  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  合金既不具有最大的  $\Delta T_x$  值, 也不具有最大的  $T_{rg}$  值. 说明此合金成分有可能并不是该合金系中的最佳非晶形成成分.

#### 4 结论

(1) 等电子浓度和等原子尺寸规律可以作为非晶合金成分选择的一个新的判据. 满足这两个判据的合金均具有较大的约化玻璃转变温度值和较宽的过冷液相区范围. 其中  $\Delta T_x$  最大值达到 105 K ( $Zr_{65.3}Al_{6.5}Ni_{8.2}Cu_{20}$ ),  $T_{rg}$  最大值为 0.582 ( $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$ ). Inoue 合金 ( $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ) 既不具有最大的  $\Delta T_x$  值, 也不具有最大的  $T_{rg}$  值. 此合金成分有可能并不是该合金系中的最佳非晶形成成分.

(2) 本工作的 XRD 和 TEM 结果表明, 在合金 1、2 中粗细两端均有少量晶体相的析出. 与其它 4 种合金相比, 它们有较小的  $T_{rg}$  值, 有相对低的玻璃形成能力. 粗细两端析出的晶体相种类不完全相同. 这与冷却速度及合金成分的共同影响有关.

(3)  $T_{rg}$  值和  $\Delta T_x$  值不一致, 表明金属玻璃的形成能力与其  $\Delta T_x$  之间并非具有必然的联系.

#### 参考文献

- [1] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 177
- [2] Inoue A, Zhang T. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 185
- [3] Zhang T, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1998; 39: 857
- [4] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *J Non-Cryst Solids*, 1993; 156-158: 473
- [5] Johnson W L. *Mater Sci Forum*, 1996; 225-227: 35
- [6] Desre P J. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 583
- [7] Nagel S R, Tanc J. *Phys Rev Lett*, 1975; 35: 380
- [8] Dong C, Perrot A, Dubois J M, Belin E. *Mater Sci Forum*, 1994; 150-151: 403
- [9] Koster U, Meinhardt J, Roos S, Busch R. *Mater Sci Eng*, 1997; 226-228A: 995
- [10] Shek C H, Wang Y M, Dong C. *Mater Sci Eng*, 2000; 291A: 78
- [11] Pettifor D G. *J Phys F: Metal Phys*, 1977; 7: 613
- [12] Wang Y M, Qiang J B, Xu W P, Dong C, Wong C H, Shek C H. *J Mater Res*, in press
- [13] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1991; 32: 1005
- [14] Chen H S. *Acta Metall*, 1974; 22: 1505
- [15] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, Ohha K, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1993; 34: 1234
- [16] Inoue A, Zhang T, Kim Y H. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 749
- [17] Zhang T, Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1998; 39: 1230