

Cu-Zr-Ti 系 Cu 基块体非晶合金的 形成和成分优化^{*}

王 清¹⁾ 羌建兵¹⁾ 王英敏¹⁾²⁾ 夏俊海¹⁾ 林 哲¹⁾ 张新房¹⁾ 董 闯^{1)3)†}

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

3) (中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2005 年 3 月 18 日收到 2005 年 5 月 8 日收到修改稿)

利用与团簇相关的变电子浓度判据研究了过渡金属 Cu-Zr-Ti 系中 Cu 基块体非晶合金的形成区域和成分特征. 据此判据在 Cu-Zr-Ti 系相图中确定出三条特殊的成分线, $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$, $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$. 其中, Cu_9Zr_4 , $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 和 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 为 Cu-Zr 二元相图中特殊的团簇结构成分. 在这三条线上设计合金成分, 并利用铜模吸铸法制备直径为 3 mm 合金棒. X 射线衍射和透射电子显微分析表明, 沿这三条成分线分别在 Ti 含量为 $x = 7.5\% - 15\%$, $x = 7.5\% - 12.5\%$ 和 $x = 5\% - 12\%$ 的成分区间内形成了块体非晶. 热分析实验进一步表明这些块体非晶合金均具有较高的热力学参数 T_g , T_x , T_g/T_l , 和 γ 值, 且每个系列非晶合金的 T_g , T_x , T_g/T_l , 和 γ 值均随合金中 Ti 含量增加而单调下降. 其中, $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列中 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 非晶合金具有最高的热力学参数值, 最高的硬度以及最大的晶化激活能, 其值为 $T_g = 736\text{ K}$, $T_x = 769\text{ K}$, $T_g/T_l = 0.627$, $\gamma = 0.403$, $H_v = 6.74\text{ GPa}$, $\Delta E = 3.88\text{ eV}$, 皆优于已报道的参考成分 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$.

关键词: 块体非晶合金, Cu-Zr-Ti 合金, 原子团簇, 电子浓度

PACC: 6140D, 6470P, 6146

1. 引言

在众多非晶合金形成体系中^[1-4], Zr 基块体非晶合金由于具有大的玻璃形成能力和优良的机械性能, 是目前应用最为广泛的一类非晶材料. 和这些 Zr 基非晶相比, 最近发展起来的 Cu 基块体非晶合金具有更高的强度(拉伸强度可达 2000—2500 MPa)和延展性, 且价格较低, 有用作结构材料的广阔前景^[5-9].

在 Cu 基块体非晶形成体系中, Cu-Zr-Ti 系是 Inoue 小组发现的具有大玻璃形成能力以及高断裂强度的合金系^[5]. 他们以 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 作为基础成分, 添加第三组元 Ti 来逐步替代其中的 Zr, 最终得到 Cu-Zr-Ti 系中目前已知的最佳非晶形成成分 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$, 具有最高的热稳定性和最大的非晶形成能力(GFA).

现有的研究都表明^[5-9]: 合金材料的非晶形成能力及热稳定性与成分密切相关. 因此, 进行块体非晶合金研究时, 成分的选择和控制至关重要. 最近, 我们提出了块体非晶合金的成分判据, 成功地指导了 Zr-Al-Ni, Zr-Al-Co 和 Cu-Zr-Al^[10-14] 三元体系中块体非晶合金的成分设计, 并得到了各体系中最优的非晶成分. 此判据在三元合金相图中体现为特殊的变电子浓度线, 由二元亚体系中具有高玻璃形成能力的特殊成分点(通常是深共晶点或团簇结构成分点)与第三组元之间的连线来定义^[10-14]. 本文将利用此判据来确定 Cu-Zr-Ti 系中块体非晶的形成范围并对其进行成分优化.

2. 成分设计

非晶合金中广泛存在着短程有序结构^[15,16]. 近来的研究结果表明在一些非晶合金乃至单原子金属

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50271012 和 50401020)资助的课题.

[†] E-mail: dong@dlut.edu.cn

液体中,二十面体短程序占据主导地位,这些二十面体原子团簇的存在也利于形成具有高玻璃形成能力和热稳定性的非晶合金^[17-20].譬如,Zr-Cu 基非晶合金退火时,亚稳态的二十面体团簇会先在晶化温度附近析出,这表明液体和块体非晶合金间存在二十面体短程序的结构遗传性^[21].据此,我们将利用与 Cu-Zr 二元团簇相关的‘变电子浓度判据’对 Cu-Zr-Ti 三元系进行成分设计.

Cu-Zr 二元体系是典型的玻璃形成共晶体系,在从 $\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$ 至 $\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{75}$ 很宽的成分区域内都能够通过电带法得到非晶合金. Altounian 等人^[22]指出在从 $\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$ 到 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ 的富 Cu 的非晶合金晶化过程中, oP-Cu₈Zr₃ 相(Cu₈Hf₃ 型)和 oC-Cu₁₀Zr₇ 相(Ni₁₀Zr₇ 型)为先析出的晶化相.我们对富 Cu 处的 Cu-Zr 晶体相进行了结构分析,发现 Cu₈Zr₃ 相中存在大量的 Cu₈Zr₅ 二十面体团簇;而 Cu₁₀Zr₇ 相则包含了许多 Cu₆Zr₅ 团簇,该团簇为阿基米德反棱柱附两个半八面体结构,它是描述非晶态结构的 Bernal 多面体的一种^[5].有趣的是,Cu-Zr 二元相图上富 Cu 处的两个深共晶点, Cu_{61.8}Zr_{38.2} 和 Cu₅₆Zr₄₄,分别对应于 Cu₈Zr₅ (Cu_{61.5}Zr_{38.5}) 和 Cu₆Zr₅ (Cu_{54.5}Zr_{45.5}) 团簇成分.这与 Hume-Rothery 和 Anderson^[23]的观点相符合,即共晶点处通常含有特殊的团簇结构.另外,在 hP-Cu₅₁Zr₁₄ 相(Ag₅₁Gd₁₄ 型)中还存在另一种二十面体团簇 Cu₉Zr₄. Cu₉Zr₄, Cu₈Zr₅ 和 Cu₆Zr₅ 团簇都是以小原子 Cu 为中心,如图 1 所示.分别连接这三个团簇成分

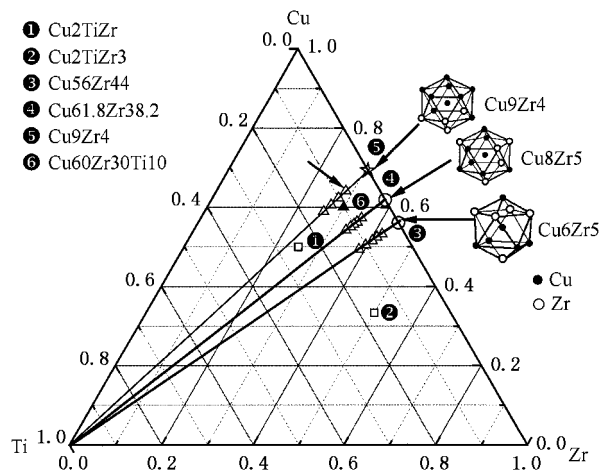


图 1 Cu-Zr-Ti 体系成分图. 图上标注了三条变电子浓度线,以及与此对应的三个原子团簇结构(空心三角形为在变电子浓度线上得到的 ϕ_3 的块体非晶合金成分,并标注了最佳成分,实心三角形为参考成分,空心圆形为 Cu-Zr 共晶点成分,空心方形为三元相成分,星形为团簇成分点)

点与第三组元 Ti 得到三条成分线,即 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$, $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ (图 1),其中,Cu,Zr,Ti 的价电子贡献分别取 +1,+1.5 和 +1.5^[24].沿这三条变电子浓度线配制合金成分,同时将 Inoue 研究组报道的最佳非晶成分 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 作为参考成分,用作对比研究.

3. 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 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$, $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$,原料的纯度分别为 Cu 99.99%,Zr 99.9%,Ti 99.99%.在铜坩埚中多次熔炼母合金,使其成分均匀化.然后用铜模吸铸法在高真空中制备出直径为 3mm 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 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 块体非晶合金.

合金棒的结构由 X 射线衍射仪(XRD) (Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406\text{nm}$),光学显微镜(OM),以及 Tecnai G²-20 型透射电镜(TEM)鉴定. TEM 试样先经机械减薄,然后在 $\text{HNO}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{-CH}_3\text{O}$ 溶液中(体积比为 5:2:13)进行双喷减薄.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°)和差热分析(DTA)仪(Mettler TGA/SDTA 851°)测定,DSC 实验在 0.083K/s—1.333K/s 的不同加热速度下进行,DTA 实验的加热速度为 0.33K/s.用 HX-1 型维氏显微硬度计测量块体非晶合金的硬度,加载载荷为 0.98N,加载时间为 15s.

4. 实验结果

图 2 为 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$, $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ 变电子浓度线上铸态合金棒的 X 射线衍射谱,结果表明: $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列块体非晶形成区域为 $x = 7.5\% - 15\%$,电子浓度区间为 1.180—1.206; $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列块体非晶形成区域为 $x = 7.5\% - 12.5\%$,电子浓度区间为 1.214—1.23; $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶形成的区域为 $x = 5\% - 12\%$,电子浓度区间为 1.234—1.254.由此可见,形成非晶的这三个系列的电子浓度变化较小,相对恒定.所有的非晶试样在 $2\theta \approx 40^\circ$ 处存在一个漫散的衍射峰,在非晶形成区以

外的合金,其 XRD 图谱中都出现了明锐的衍射峰, 表明合金中已有大量晶体相存在.

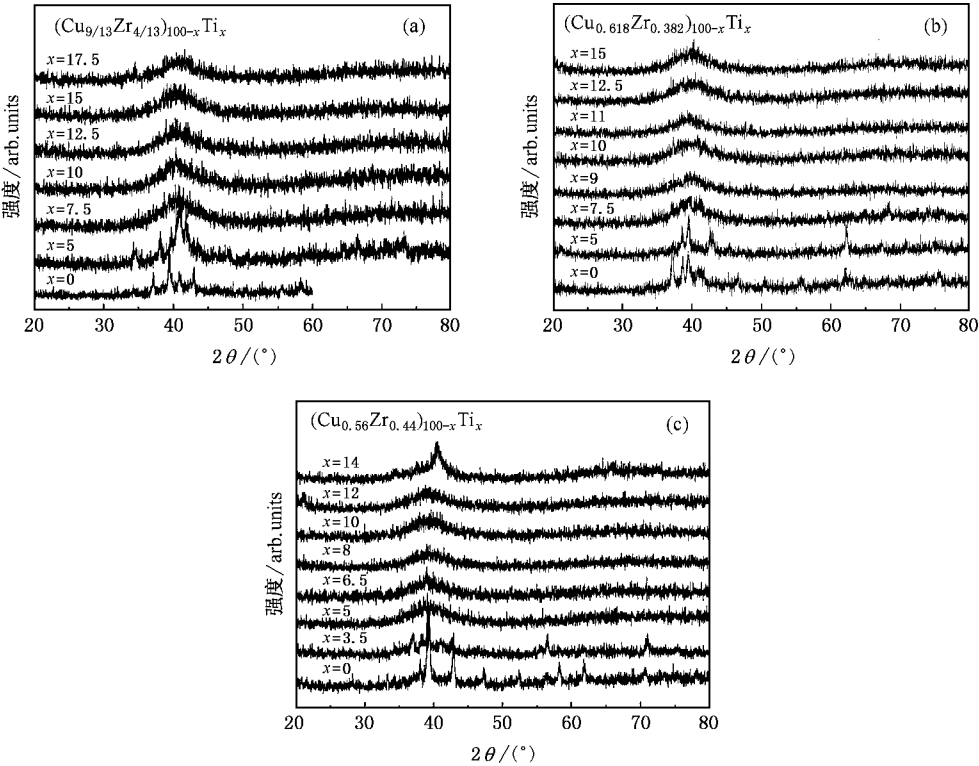


图 2 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ (a), $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ (b) 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ (c) 系列吸铸合金的 XRD 图

块体非晶试样的光镜观察结果表明,合金棒横截面的宏观形貌衬度均匀,无明显的晶体相出现.透射电镜观察结果进一步证实块体非晶试样中仅含有

非晶相,图 3 为 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 块体非晶合金的 TEM 形貌明场像,高分辨透射电子像以及选区电子衍射谱,具有鲜明的非晶态的微观结构特征.



图 3 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 块体非晶合金的 TEM 明场像(a),高分辨透射电子像(b)和选区电子衍射谱(c)

图 4 至图 6 分别为 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$, $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ 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.除了 $\text{Cu}_{53.2}\text{Zr}_{41.8}\text{Ti}_5$ 块体非晶为单峰晶化

之外,其余的非晶合金都为多峰晶化.随温度进一步增加,这些非晶合金在熔化过程中都显示为多峰熔化,如 DTA 曲线上所示.表 1 中列出了这三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 .

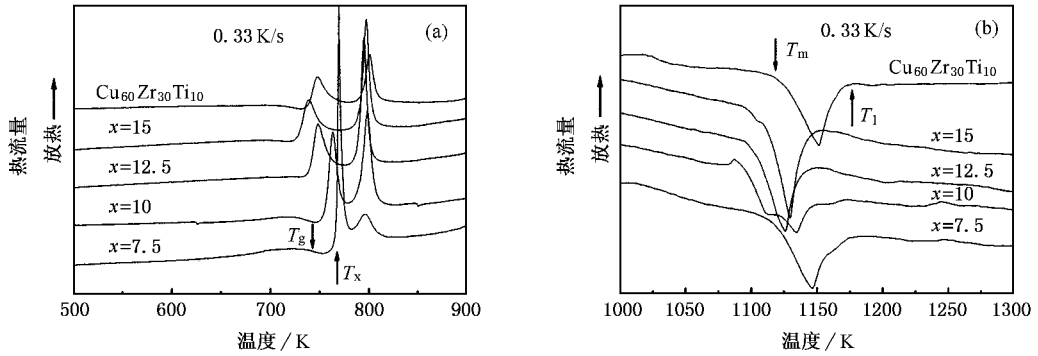


图 4 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金以及参考成分非晶合金 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的 DSC(a) 和 DTA(b) 曲线

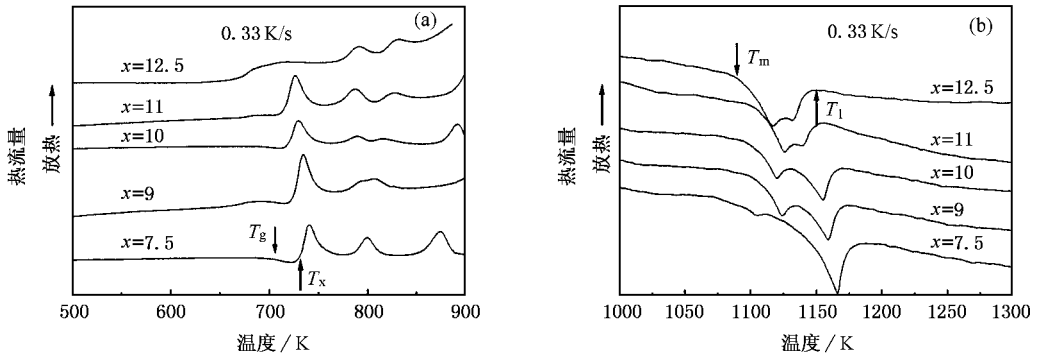


图 5 $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金的 DSC(a) 和 DTA(b) 曲线

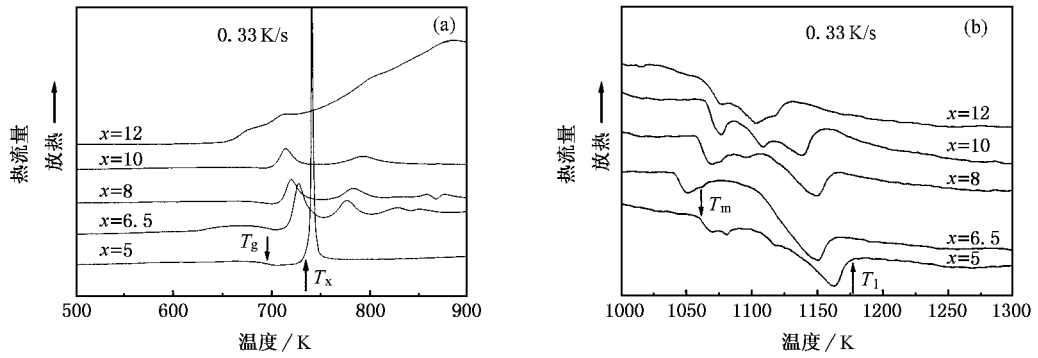


图 6 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金的 DSC(a) 和 DTA(b) 曲线



在 0.98N 载荷下测量了这三个系列非晶合金的硬度 H_v , 其值列于表 1 中, 每条成分线上非晶合金的硬度都随 Ti 含量增加而逐渐减低. 其中, $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 线上非晶合金 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 的硬度最高, 为 6.74GPa.

5. 讨 论

5.1. 非晶合金热稳定性和玻璃形成能力

非晶合金的 DSC 和 DTA 测试结果(见表 1)表

明, 每条成分线上块体非晶合金的 T_g 和 T_x 值随 Ti 含量增加都呈现单调降低的趋势. 由此, 过冷液相区 $\Delta T_x (\Delta T_x = T_x - T_g)$ 也基本上保持降低趋势. T_l 与 T_g 和 T_x 的变化趋势相同, 而 T_m 则变化不大, 从而使得熔化区间 $T_l - T_m$ 逐渐减小, 但熔化都还属于多峰熔化. 参考成分 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的特征温度值也都列在了表 1 中, 这些温度值与文献[5]中报道的结果基本相同, 其间的微小差异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 0.33K/s, 文献中报道的为 0.67K/s.

表 1 Cu-Zr-Ti 体系块体非晶合金实验数据表. 非晶合金成分, 电子浓度 (e/a), 平均原子尺寸 (R_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), 熔化终了温度 (T_l), 表征玻璃形成能力的参数 T_g/T_m , T_g/T_l 和 γ ($\gamma = T_x/(T_g + T_l)$), 非晶合金的硬度 (H_v), 以及晶化激活能 (ΔE)

	成分/at. %	e/a	R_a/nm	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/\text{K}$	T_m/K	T_l/K	T_g/T_m	T_g/T_l	γ	H_v/GPa	$\Delta E/\text{eV}$
$(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$	$\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$	1.180	0.1385	736	769	33	1120	1173	0.657	0.627	0.403	6.74	3.88
	$\text{Cu}_{62.3}\text{Zr}_{27.7}\text{Ti}_{10}$	1.188	0.1387	729	756	27	1097	1169	0.665	0.624	0.398	6.23	3.78
	$\text{Cu}_{60.6}\text{Zr}_{26.9}\text{Ti}_{12.5}$	1.197	0.1389	714	740	26	1105	1140	0.646	0.626	0.399	5.72	3.71
	$\text{Cu}_{58.8}\text{Zr}_{26.2}\text{Ti}_{15}$	1.206	0.1391	705	729	24	1097	1143	0.643	0.617	0.394	5.66	3.54
$(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$	$\text{Cu}_{57.2}\text{Zr}_{35.3}\text{Ti}_{7.5}$	1.214	0.1406	708	732	24	1088	1173	0.651	0.604	0.389	5.93	—
	$\text{Cu}_{56.2}\text{Zr}_{34.8}\text{Ti}_9$	1.218	0.1407	703	725	22	1096	1168	0.641	0.602	0.387	5.79	—
	$\text{Cu}_{55.6}\text{Zr}_{34.4}\text{Ti}_{10}$	1.222	0.1408	691	718	27	1106	1163	0.625	0.594	0.387	5.73	—
	$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{34}\text{Ti}_{11}$	1.225	0.1409	684	716	32	1106	1149	0.618	0.595	0.391	5.64	—
	$\text{Cu}_{54.1}\text{Zr}_{33.4}\text{Ti}_{12.5}$	1.230	0.1409	—	678	—	1102	1146	—	—	—	5.55	—
$(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$	$\text{Cu}_{53.2}\text{Zr}_{41.8}\text{Ti}_5$	1.234	0.1423	695	741	46	1060	1172	0.656	0.593	0.397	5.80	—
	$\text{Cu}_{52.4}\text{Zr}_{41.1}\text{Ti}_{6.5}$	1.238	0.1423	685	719	34	1051	1169	0.652	0.586	0.388	5.72	—
	$\text{Cu}_{51.5}\text{Zr}_{40.5}\text{Ti}_8$	1.242	0.1424	681	710	29	1059	1165	0.643	0.585	0.385	5.61	—
	$\text{Cu}_{50.4}\text{Zr}_{39.6}\text{Ti}_{10}$	1.248	0.1425	678	702	24	1066	1158	0.636	0.585	0.382	5.56	—
	$\text{Cu}_{49.3}\text{Zr}_{38.7}\text{Ti}_{12}$	1.254	0.1426	—	660	—	1074	1136	—	—	—	5.51	—
文献[5]	$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	1.2	0.1394	710	739	29	1123	1163	0.632	0.610	0.394	6.51	—

非晶合金的热稳定性通常用热力学温度 T_g 或 T_x 表征, T_g 和 T_x 越大, 非晶合金抵抗晶化的能力越强, 其热稳定性越好. 这三个系列非晶合金的 T_g 和 T_x 变化趋势相同, 即都随 Ti 含量增加而单调降低. 相比较而言, $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金的 T_g 和 T_x 值明显高于 $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金的 T_g 和 T_x 值, 表明 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金的热稳定性高于后两个系列. 其中, $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列中的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 非晶合金具有最大的热稳定性, 其 $T_g = 736\text{K}$, $T_x = 769\text{K}$.

形成非晶的临界冷却速度 R_c 是评定非晶合金玻璃形成能力 (GFA) 的理想参数. R_c 越小, 其玻璃形成能力越大. 但 R_c 只能通过大量实验得到, 且由于受具体实验条件的影响, 对于同一合金成分, 不同研究组测得的数值也各不相同. 因此, 本文采用热力学参数 T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_m$ ^[25] 或 $T_{rg} = T_g/T_l$ ^[26]) 和 γ ($\gamma = T_x/(T_g + T_l)$)^[27] 来表征非晶合金的玻璃形成能力. 这些参数可由热分析实验确定, 重复性好, 已为多数研究者所采用. 表 1 中列出了这些非晶合金的相关 T_g/T_m , T_g/T_l 和 γ 值, 可以看出每个系列非晶合金的这三个 GFA 参数值都随 Ti 含量增加呈现降低趋势, 并且 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列的 GFA 参数值高于 $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列. 其中, $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列中的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}$

$\text{Ti}_{7.5}$ 非晶合金具有最大的表征玻璃形成能力的热力学参数值, 其 $T_g/T_m = 0.657$, $T_g/T_l = 0.627$, $\gamma = 0.403$. 因此, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 非晶合金具有最高的热稳定性和最大的表征玻璃形成能力的热力学参数值, 是我们在 Cu-Zr-Ti 三元系中优化得到的最佳成分. 此成分的特征参数值明显高于参考成分 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 非晶合金, 其值分别为 $T_g = 710\text{K}$, $T_x = 739\text{K}$, $T_g/T_m = 0.632$, $T_g/T_l = 0.610$, $\gamma = 0.394$.

5.2. 团簇短程序与非晶形成

许多研究表明非晶合金中存在着化学短程序, 这些短程序通常用特殊的团簇结构来表征^[28,29]. Buschow^[30] 对 $\text{Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ 二元非晶合金进行晶化动力学研究后发现, 晶化激活能 (ΔE) 在 $x = 0.56, 0.62$ 和 0.67 的富 Cu 的成分处出现三个极值, 前二个成分分别对应 Cu-Zr 二元体系中的两个深共晶点 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 和 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$, 后一个成分 ($x = 0.67$) 虽不对应 Cu-Zr 共晶点, 但 ΔE 却在此成分处产生了极大值. 他们的研究证实了 ΔE 产生极值的合金熔体 (或非晶) 中具有更强的化学短程有序 (CSRO). 有趣的是, 我们也在这三个 ΔE 出现极值的特殊成分点处得到了三种与非晶结构相关的特殊团簇结构, 即附八面体的阿基米德反棱柱 Cu_6Zr_5 , 二十面体 Cu_8Zr_5 和 Cu_9Zr_4 , 从侧面验证了化学短程序可能与特殊的团簇结构有关. 这也说明我们用于块体非晶成分优化的变电子浓度判据与特殊的团簇结构相关. 因此, 从

这个意义上说,变电子浓度判据是适量的第三组元向二元团簇进行合金化的过程,从而使得团簇更加稳定,也更有利于提高非晶合金的形成能力.我们的实验结果也证实了这一点,向这些二元团簇成分中添加适量的第三组元 Ti,提高了非晶合金的形成能力.尤其,由 ΔE 产生极大值的成分所对应的二十面体团簇 Cu_9Zr_4 引出的 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金在这三个系列中具有最高的热稳定性以及最大的表征玻璃形成能力的热力学参数值,并且此系列中的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 块体非晶成分是在 Cu-Zr-Ti 三元系中优化得到的最佳成分.

为了进一步证实优化的最佳非晶合金成分 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 是否具有最大的晶化激活能 ΔE ,我们对 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金进行了晶化动力学研究.对非晶样品在 0.083 K/s, 0.167K/s, 0.33K/s, 0.667K/s, 1K/s, 1.333K/s 六个不同的加热速度下进行 DSC 测试,并用 Kissinger 方程来确定 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系

$$\ln(\phi/T_p^2) = -\Delta E/RT_p + A, \quad (1)$$

其中, T_p 为晶化峰值温度, ϕ 为加热速度, R 为气体常数, $8.314 \text{ J/mol} \times \text{K}$, A 为常数.图 7 给出了 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金晶化峰值温度与加热速度的 Kissinger 关系,我们可以由图中拟合直线的斜率推导出非晶合金的 ΔE 值. $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金的 ΔE 值列于表 1 中,可以看出 ΔE 值与 T_g 的变化规律相似,都随 Ti 含量增加呈现降低趋势,这表明随 Ti 含量增加,CSRO 也逐渐变弱.正如我们所期望的,最佳非晶合金成分 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 具有最大的晶化激活能 ΔE ,为 3.88eV.

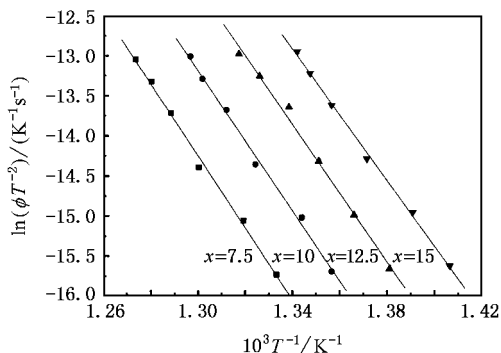


图 7 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列非晶合金 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系的 Kissinger 图

5.3. Cu-基 Cu-Zr-Al 和 Cu-Zr-Ti 非晶形成规律比较

在我们前期对 Cu-Zr-Al 三元系的研究工作中,当 Al 分别添加到 Cu_9Zr_4 , $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 和 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 这三个特殊团簇成分中时^[13],在 Cu_9Zr_4 -Al 成分线上没有非晶形成,在 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ -Al 和 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ -Al 这两条成分线上形成的块体非晶合金的热稳定性和玻璃形成能力随 Al 含量增加呈现单调增加的趋势.而在 Cu-Zr-Ti 三元系中,适量 Ti 添加到这三个二元团簇成分中提高了非晶合金的玻璃形成能力,并且在每条成分线上形成的块体非晶合金的热稳定性和玻璃形成能力随 Ti 含量增加呈现降低趋势.非晶合金的热稳定性和玻璃形成能力在 Cu-Zr-Al 和 Cu-Zr-Ti 体系中呈现相反的变化趋势.我们以 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ -Al 和 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ -Ti 线上的非晶合金为例探讨其原因,二元共晶点 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 对应二十面体 Cu_8Zr_5 团簇, Cu_8Zr_5 为密堆二十面体结构,其第一壳层平均原子半径(r_1)与中心原子半径(r_0)的比值 R 为 1.1042,与理想二十面体($R^* = 1.1086$)的偏差只有 0.4%.其中 Cu, Zr, Al 和 Ti 原子半径分别取 0.128nm, 0.160nm, 0.143nm, 0.146nm; 平均原子尺寸 R_a 为合金各组元原子半径的加权平均值.当 Al 和 Ti 分别添加到 Cu_8Zr_5 中时,形成的 $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Al}_x$ ($x = 2.5\% - 6\%$) 非晶合金的 R_a 从 Cu_8Zr_5 的 0.1403nm 变为 0.1404nm,电子浓度区间为 1.24—1.30,比 Cu_8Zr_5 的电子浓度 1.19 明显提高.而形成的 $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 非晶合金的电子浓度区间为 1.214—1.230, R_a 的区间为 0.1406nm—0.1409nm.我们用下面的公式来计算三元合金成分第一壳层的平均原子尺寸 r_1 :

$$r_1 = (R_a \times 13 - r_0)/12, \quad (2)$$

$$R_a = \sum (r_i \times x_i), \quad (3)$$

其中 r_i 和 x_i 分别为合金组元的原子半径和原子百分比.从原子尺寸的角度而言, $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ -Ti 线上最好成分 $\text{Cu}_{57.2}\text{Zr}_{35.3}\text{Ti}_{7.5}$ 的 r_1 与 r_0 的比值 1.107,与理想二十面体密堆值的偏差仅有 0.1%,更趋近于理想密堆.由此可见,添加 Al 使得三元非晶的电子浓度明显增加,平均原子尺寸几乎不变.而添加 Ti 则使得非晶合金的平均原子尺寸比电子浓度变化更为明显.因此,电子浓度因素对 Cu-Zr-Al 块体非晶形成了决定性作用,原子尺寸的影响甚微,可忽略.而 Cu-Zr-Ti 块体非晶合金的形成是原子尺寸因素和电

子浓度因素共同作用的结果,并且原子尺寸因素对非晶形成的影响更大,是主要影响因素.这与 Chen^[31]的观点相一致,即相似原子或不相似原子之间原子尺寸差异越大,原子之间的错配能也越大,这将会导致非晶合金的 T_g 降低;而不相似原子之间强烈的交互作用将会使得 T_g 增加.

此外,Al 添加到 Cu_9Zr_4 团簇中没有非晶形成,而 Ti 添加到这个团簇中得到了本体系中最佳的非晶成分 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$. Cu_9Zr_4 二十面体的 r_1/r_0 为 1.0833,与理想值的偏差为 2.8%,不如 Cu_8Zr_5 更趋于密堆排列,并且二十面体团簇之间更多地被 Cu 原子连接,当添加 Al 时,Al-Zr 比 Cu-Zr 有更大的负混合焓和更强的交互作用,Al 原子有可能替代 Cu 原子来连接二十面体团簇,但它不会改变二十面体的团簇构形,即使团簇结构的平均原子尺寸发生变化,即团簇的密堆程度没有发生改变,因此在 Cu_9Zr_4 -Al 线上非晶形成能力较弱.而在 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ -Al 线上形成了最佳的非晶 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$,并且一个 Al 作为一个 Cu_8Zr_5 团簇之间的“胶黏原子”时形成 $\text{Cu}_8\text{Zr}_5\text{Al}(\text{Cu}_{57.1}\text{Zr}_{35.7}\text{Al}_{7.1})$,这个成分与实验得到的成分非常接近.向 Cu-Zr 团簇中添加 Ti 组元时,由于 Ti 与 Zr 为同一族元素,所以 Ti 不会替代连接原子 Cu,而是有可能替代二十面体第一壳层中的 Cu 原子,以此增加团簇的异类配位数,使得团簇内部具有更强烈的交互作用,从而团簇结构更趋于密排堆垛.当一个 Ti 原子替代了 Cu_9Zr_4 第一壳层中的一个 Cu 原子时,团簇变为 $\text{Cu}_8\text{Zr}_4\text{Ti}(\text{Cu}_{61.5}\text{Zr}_{30.8}\text{Ti}_{7.7})$,与实验得

到的最佳成分 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 以及参考成分 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 都非常接近.

6. 结 论

在 Cu-Zr 二元相图的富 Cu 处存在三个特殊的团簇结构,两个二十面体 Cu_9Zr_4 和 Cu_8Zr_5 ,一个附八面体的阿基米德反棱柱 Cu_6Zr_5 . Cu_9Zr_4 不对应 Cu-Zr 体系的任何共晶点, Cu_8Zr_5 和 Cu_6Zr_5 分别位于深共晶点 $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 和 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 处.故在 Cu-Zr-Ti 三元系中,选取 Cu_9Zr_4 , $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ 和 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 这三个特殊成分来构建变电子浓度线.在 $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$, $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ 和 $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$ 成分线上,用铜模吸铸法得到块体非晶的成分区间分别为 $x = 7.5\% - 15\%$, $x = 7.5\% - 12.5\%$ 和 $x = 5\% - 12\%$.热分析结果表明这些块体非晶合金均具有较高的热力学参数 T_g , T_x , T_g/T_1 , 和 γ 值,且每个系列非晶合金的 T_g , T_x , T_g/T_1 , 和 γ 值均随合金中 Ti 含量增加而下降.其中, $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ 系列中 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ 非晶合金具有最高的热力学参数值,最高的硬度以及最大的晶化激活能,其值为 $T_g = 736\text{K}$, $T_x = 769\text{K}$, $T_g/T_1 = 0.627$, $\gamma = 0.403$, $H_v = 6.74\text{GPa}$, $\Delta E = 3.88\text{eV}$;皆优于已报道的参考成分 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$. Cu-Zr-Ti 系 Cu 基块体非晶的成分特征表明由二十面体团簇引出的变电子浓度线上可能有利于形成具有更高热稳定性和更大玻璃形成能力的块体非晶合金.

- [1] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [2] Zhao Z F, Zhang Z, Li Z, Wen P, Wang W H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese) [赵作峰、张志、李正、闻平、汪卫华 2004 *物理学报* **53** 850]
- [3] Jing Q, Liu R P, Shao G J, Wang W K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1440 (in Chinese) [景勤、刘日平、邵光杰、王文魁 2004 *物理学报* **53** 1440]
- [4] Rong C B, Zhao Y H, Cheng L Z, Xu M, He K Y, Zhao H H 2002 *Chin. Phys.* **11** 77
- [5] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K 2001 *Mater. Trans. JIM* **42** 1149
- [6] Inoue A, Zhang W 2002 *Mater. Trans. JIM* **43** 2921
- [7] Zhang T, Yamamoto T, Inoue A 2002 *Mater. Trans. JIM* **43** 3222
- [8] Zhang Q S, Zhang H F, Deng Y F, Ding B Z, Hu Z Q 2003 *Scrip. Mater.* **49** 273
- [9] Yu P, Bai H Y, Tang M B, Wang W L, Wang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese) [余鹏、白海洋、汤美波、王万录、汪卫华 2005 *物理学报* **54** 3284]
- [10] Wang Y M, Shek C H, Qiang J B, Wong C H, Chen W R, Dong C 2003 *Scrip. Mater.* **48** 1525
- [11] Wang Y M, Zhang X F, Qiang J B, Wang Q, Wang D H, Li D J, Shek C H, Dong C 2004 *Scrip. Mater.* **50** 829
- [12] Wang Y M, Shek C H, Qiang J B, Wong C H, Wang Q, Zhang X F, Dong C 2004 *Mater. Trans. JIM* **45** 1180
- [13] Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Zhang X F, Wang D H, Dong C 2004 *Acta Metall. Sin.* **40** 1183 (in Chinese) [王清、王英敏、姜建兵、张新房、王德和、董闻 2004 *金属学报* **40** 1183]
- [14] Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Zhang X F, Shek C H, Dong C 2004 *Intermetallics* **12** 1229
- [15] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68

- [16] Wang R 1979 *Nature* **278** 700
- [17] Chen L C, Spaepen 1988 *Nature* **336** 366
- [18] Reichert H, Klein O, Dosch H *et al* 2000 *Nature* **408** 839
- [19] Inoue A, Zhang T, Saida J, Matsushita M, Chen M W, Sakurai T 1999 *Mater Trans. JIM* **40** 1181
- [20] Saida J, Matsushita M, Li C, Inoue A 2000 *Philos. Mag. Lett.* **80** 737
- [21] Wang W H, Wu E, Wang R J, Kennedy S J, Studer 2002 *Phys. Rev. B* **66** 104205
- [22] Altounian Z, Tu G H, Strom-Olsen J O 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 4775
- [23] Hume-Rothery W, Anderson E 1960 *Phil. Mag.* **5** 338
- [24] Wang Y M, Qiang J B, Wong C H, Shek C H, Dong C 2003 *J. Mater. Res.* **18** 642
- [25] Davies HA 1978 *Rapidly Quenched Metals Part III* (London: Metals Society) p1
- [26] Lu Z P, Tan H, Li Y, Ng S C 2000 *Scrip. Mater.* **42** 667
- [27] Lu Z P, Liu C T 2002 *Acta Mater.* **50** 3501
- [28] Sakata M, Cowlam N, Davies HA 1981 *J. Phys. F: Met. Phys.* **11** L157
- [29] Scott M G 1981 *Scrip. Metall.* **15** 1073
- [30] Buschow K H L 1984 *J Phys F: Met. Phys.* **14** 593
- [31] Chen H S 1980 *Rep. Prog. Phys.* **43** 353

Formation and composition optimization of Cu-based bulk metallic glasses in Cu-Zr-Ti ternary system^{*}

Wang Qing¹⁾ Qiang Jian-Bing¹⁾ Wang Ying-Min¹⁾²⁾ Xia Jun-Hai¹⁾
Lin Zhe¹⁾ Zhang Xin-Fang¹⁾ Dong Chuang^{1)3)†}

1) (State Key Lab. of Materials Modification & Lab. of Special Processing of Raw Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

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

3) (International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(Received 18 March 2005; revised manuscript received 5 May 2005)

Abstract

The present paper investigates the formation and composition characteristics of Cu-based bulk metallic glasses (BMGs) in the inter-transition metal system Cu-Zr-Ti by using an “*e/a*-variant criterion” which is relevant to clusters. Three such composition lines, $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$, $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Ti}_x$ and $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Ti}_x$, are defined in the Cu-Zr-Ti system. Among them, Cu_9Zr_4 , $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ and $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ are specific Cu-Zr binary cluster compositions. Alloy compositions are designed along these three composition lines, and alloy rods with diameter of 3mm are prepared by copper mould casting. X-ray and TEM analysis show that BMGs are formed within Ti content range of $x = 7.5\% - 15\%$, $x = 7.5\% - 12.5\%$ and $x = 5\% - 12\%$ respectively along these three lines. Thermal analysis results further indicate that these BMGs have higher thermodynamic T_g , T_x , T_g/T_l and γ values, and these values of BMGs on every composition line decrease with increasing Ti content. The optimum BMG composition in this system is $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{7.5}$ on the $(\text{Cu}_{9/13}\text{Zr}_{4/13})_{100-x}\text{Ti}_x$ series, which also has the highest hardness and activation energy of crystallization. The characteristic parameters of this BMG are $T_g = 736\text{K}$, $T_x = 769\text{K}$, $T_g/T_l = 0.627$, $\gamma = 0.403$, $H_v = 6.74\text{GPa}$ and $\Delta E = 3.88\text{eV}$, which are all superior to those of the reported BMG $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$.

Keywords: bulk metallic glasses, Cu-Zr-Ti alloys, atomic clusters, electron concentration

PACC: 6140D, 6470P, 6146

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50271012 and 50401020).

[†] E-mail: jdong@dlut.edu.cn