

# 具有优良玻璃形成能力添加 Al 的 CuZr 基大块金属玻璃\*

余 鹏<sup>1,2)†</sup> 白海洋<sup>2)</sup> 汤美波<sup>2)</sup> 王万录<sup>1)</sup> 汪卫华<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 重庆大学数理学院应用物理系, 重庆 400044)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2004 年 7 月 23 日收到, 2005 年 1 月 5 日收到修改稿)

在 CuZr 二元大块金属玻璃的基础上, 利用铜模吸铸方法制备出了添加 Al 组元的 CuZr 基大块金属玻璃. CuZr 基大块金属玻璃在很宽的成分范围内有很强的玻璃形成能力, 在 Al 含量从 4% 到 8% 之间, CuZr 基大块金属玻璃都可以做出直径至少 5 mm 的非晶样品. 通过实验分析, 解释了 CuZr 基大块金属玻璃具有良好玻璃形成能力的物理机理. CuZr 基金属玻璃组分简单、成本低廉, 有潜在的应用价值; 同时, 制备 CuZr 基金属玻璃的方法为开发新的大块金属玻璃体系提供了一条切实有效的途径.

关键词: 大块金属玻璃, 玻璃形成能力, CuZr 基金属玻璃

PACC: 6140D, 6470P, 0570, 6220D

## 1. 引 言

金属玻璃由于其独特的无序结构, 具有很多优异的力学、物理和化学性能, 因而有广阔的应用前景. 而要想投入现实中的应用, 必须找到玻璃形成能力(GFA)非常好的可以方便制备的金属玻璃体系. 因此, 多年来寻找有很强玻璃形成能力的大块非晶合金一直是非晶物理领域内科学家们追求的目标. 纵观大块金属玻璃(BMG)的发展过程, 最先发现的 GFA 比较好的 BMG 体系是 Pd 基、Pt 基、Au 基等贵金属体系; 紧接着开发出来了 Zr 基、Ti 基、Ni 基和 Ln 基等次贵金属体系. 而对于材料在实践中的应用, 我们总是期望其具有最低的成本. 因此, 对于 Fe 基、Cu 基、Al 基等普通金属基 BMG 的研究受到了广泛关注<sup>[1-3]</sup>.

就目前的研究发现, Cu 基 BMG 具有高的抗拉强度和好的可塑性, 是很有前景的结构材料<sup>[4-7]</sup>. 我们采用传统的 Cu 模吸铸方法制备出 Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> 二元 BMG 体系, 可以做到直径为 2mm 的合金棒, 具有很强的 GFA<sup>[8]</sup>. CuZr 二元 BMG 的制备成功打破了传统大块金属玻璃体系元素组元必须大于 3 的经验法

则<sup>[2,3,9]</sup>, 由于其简单的成分结构, 给研究 BMG 的形成机理带来了新的契机. 在 Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> 二元 BMG 的基础上, 我们成功制备了添加少量 Al 组元的系列 CuZr 基大块金属玻璃. Al 的添加使得合金的 GFA 大大提高, 而且我们的实验为开发新的 BMG 体系提供了一个切实有效的方法.

## 2. 实验方法

将纯度为 99.9%(at.%) 的 Cu, Zr 和 Al 按照 (Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>)<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12) 的成分比例在电弧炉里熔炼成均匀的合金锭子, 再用电弧熔炼这些锭子将其浇铸到水冷的铜模里面, 得到长度为 50mm, 直径为 2—8mm 的合金棒. 用 MAC MO3 XHF 的 x 射线衍射仪对样品的横截面进行结构分析, 衍射仪用的是 Cu 靶, K $\alpha$  辐射. 差示扫描热分析(DSC) 在 Perkin Elmer 公司的 DSC-7 型热分析仪上进行, 实验是在 0.14MPa 氩气气氛下进行的, 其加热速率为 20K/min. 用 Perkin Elmer 公司的 DTA-7 热分析仪观测了样品的熔化过程, 加热速率为 10K/min. 为了进行超声测量, 样品被切割成长度为 6mm, 两端充分抛光的圆柱体. 超声测量是在室温下, 采用脉冲回波

\* 国家自然科学基金(批准号: 50225101, 50321101)资助的课题.

† E-mail: pengyu@aphy.iphy.ac.cn

重叠的方式在 MATEC 6600 超声系统上进行的,测量频率是 10 MHz<sup>[10]</sup>. 样品密度  $\rho$  的测量采用的是阿基米德原理. 通过超声和密度的数据我们计算出了样品的弹性模量(杨氏模量  $E$ 、体变模量  $K$  和剪切模量  $G$ ).

### 3. 实验结果与讨论

图 1 给出了  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ) 系列样品的 x 射线衍射 (XRD) 图像. 对于  $x=0$  的  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  直径为 2mm 的样品, 图中只包含一个很宽的漫散射峰和一个很弱的次强漫散射峰, 这表征了样品的非晶结构特征, 证明了  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  二元样品具有很强的 GFA. 当  $x=2$  时, 直径 3mm 的合金样品有明显的晶相析出. 进一步分析确定析出的为  $\text{Al}_2\text{Zr}$  和许多未知的晶化相, 而  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  直径为 3mm 的样品析出的为  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  的亚稳相<sup>[8]</sup>. 从这个结果可知, 随着 Al 的添加, 在合金的凝固过程中和非晶相竞争的晶相发生了改变, 这说明 Al 的添加明显改变了样品固化过程中的相演化. 当  $x=4$  时, 合金的 GFA 突然提高, 从 XRD 图中可以看到, 直径 5mm 的样品为完全的非晶结构.

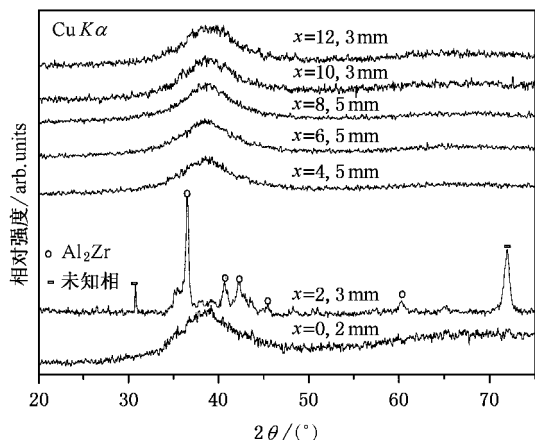


图 1  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ) 系列样品的 XRD 图像

对于急速冷却制备的合金样品, 其临界冷却速率  $R_c$  可以用  $R_c$  (K/s) =  $10/r^2$  来估算,  $r$  是 BMG 样品的临界尺寸以 cm 为单位<sup>[11]</sup>. 对于  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  的 BMG, 它的  $R_c$  为 250K/s, 而对于加了 4% Al 的样品, 其  $R_c$  迅速降到 40 K/s. 这说明在过冷液相区结晶相的形核和长大被有效的抑制了, Al 的添加有效增强

了 CuZr 合金的 GFA. 当  $x=6, 8$  时, 合金同样可以制备成直径为 5mm 的非晶棒; 当  $x=10$  时, 直径 3mm 的样品也是完全的非晶结构; 而当  $x=12$  时, 直径 3mm 的样品通过 XRD 可以看到一些微小的晶化峰, 说明样品已不是完全的非晶结构. 以上的结果表明, Al 在很宽的成分范围添加合金都有很强的 GFA, 所以要制备出比  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  非晶形成能力最好的 CuZr 基 BMG, 添加 Al 的合适范围是  $2 < x < 12$  at%.

为了进一步理解 CuZrAl 合金超强 GFA 的内在机理, 我们做了 DSC 和 DTA 实验来观测样品的玻璃转变以及晶化和熔化行为. 图 2 给出了  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ ) 系列样品的 DSC 曲线. DSC 曲线显示每个样品在晶化前都有明显的吸热峰, 这证明样品在  $T_g$  点有明显的玻璃转变发生. 紧接着玻璃转变的吸热峰, 出现了一个很尖锐的放热晶化峰, 这标志着样品从过冷液相区过渡到了稳定的晶化相. 明显的玻璃转变和晶化反应进一步证明了这些合金样品的非晶结构<sup>[1-3, 12]</sup>. 同时我们也发现,  $x=2$  直径 3mm 的样品和  $x=10$  直径 5mm 的样品它们的晶化峰比较弱, 这个结果和 XRD 的结果符合, 说明这两个样品虽然有非晶成分, 但是已经出现了明显的晶化相.

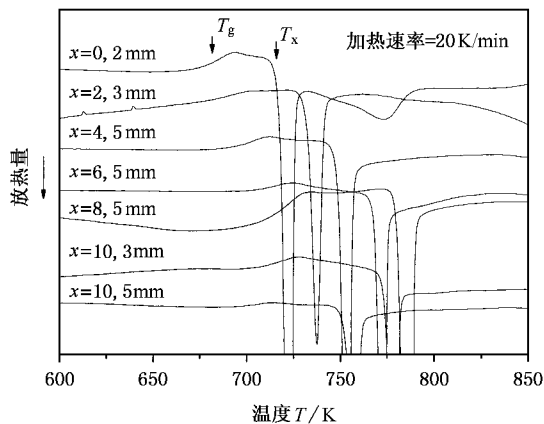


图 2  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8, 10$ ) 样品的 DSC 图像

图 3 给出的 DTA 曲线展示了  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 4, 6, 8, 10$ ) 系列样品的熔化过程. 值得注意的是, 在熔化过程中  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  样品的 DTA 曲线在很宽的范围内有多重吸热峰, 说明样品的熔化过程比较复杂. 对照 CuZr 的平衡相图分析, 在加热过程中  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  样品可能首先发生共析反应(对应于第一个吸热峰)然后再发生熔化, 而 DTA 的加热是个动态过程, 因此其观测到的吸热反应很难和平衡相图

符合 DTA 曲线的后面两个峰有可能是分步熔化过程. 熔化是一个吸热过程, 那么一系列吸热事件所对应的最后一个吸热峰结束的温度取为样品的液相线温度, 由此确定  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  的液相线温度为 1219K. 这和其他的 BMG 体系是不同的, 一般 GFA 强的二元体系其成分构成都在共晶点附近, 拥有单一的熔化放热峰. 从 DTA 结果得到 Al 组元的添加大大降低了合金的液相线温度  $T_1$ , 但对于所有添加 Al 的合

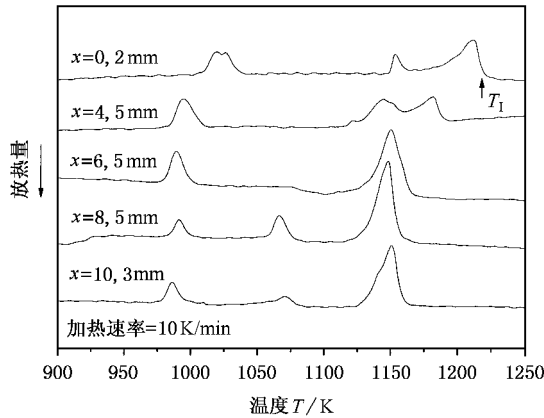


图 3  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 4, 6, 8, 10$ ) 样品的 DTA 图像

表 1  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  系列 BMG 的温度参数和弹性模量

组分/at. %	$T_g/\text{K}$	$T_x/\text{K}$	$\Delta T_x/\text{K}$	$T_1/\text{K}$	$T_{fg}$	$E/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$K/\text{GPa}$
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	670	717	47	1219	0.55	-	-	-
$(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{96}\text{Al}_4$	689	751	62	1188	0.58	88.7	32.4	113.7
$(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{94}\text{Al}_6$	701	770	69	1165	0.60	92.4	33.8	113.8
$(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{92}\text{Al}_8$	701	783	82	1155	0.61	93.7	34.3	116.4
$(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{90}\text{Al}_{10}$	706	776	70	1159	0.61	-	-	-

图 4 给出了添加 Sn, Ta, Ti 和 Al 的样品 XRD 图像, 图中所有的样品成分结构相似. 通过比较可以发现, 添加 Al 的样品为完美的非晶结构, 而添加 Sn, Ta, Ti 的样品为晶态结构, 这也进一步说明了添加 Al 对改善 CuZr 基 BMG 非晶形成能力的特殊性. 为了进一步检验 CuZrAl 系列 BMG 的 GFA, 我们也选择了  $x = 8$  非晶形成能力比较好的成分做了直径为 8mm 的样品. 图 5 给出了  $x = 8$  直径为 5 和 8mm 样品的 XRD 图像, 可以看出当直径增加到 8mm 时, 样品析出了  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  的晶相, 说明要进一步增加体系的 GFA 做出更大的 BMG, 成分还需要进一步调整. 图 6 给出了  $x = 10$  直径为 3 和 5mm 样品的 XRD 图像, 图中可以看出, 5mm 的样品其基体还是非晶结构, 但是出现了 3 个非常明显的晶化峰, 进一步确定晶化相为  $\text{CuZr}$ , 因此样品应该为非晶态和晶态的复合结

金样品其熔化行为并没有明显改变. 从 DTA 的曲线看, 在合金的熔化过程中出现了多个形状不规则的吸热峰, 这说明在熔化过程中可能出现了多种不同熔点的物相.

表 1 总结了随着 Al 成分的变化合金的玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化温度  $T_x$ 、过冷液相区  $\Delta T_x$  ( $= T_x - T_g$ )、液相线温度  $T_1$  和约化玻璃转变温度  $T_{fg}$  ( $= T_g / T_1$ ) 的数据. 随着 Al 含量的变化各合金的  $\Delta T_x$  和  $T_{fg}$  有相似的变化趋势. 而  $\Delta T_x$  和  $T_{fg}$  是判断合金玻璃形成能力 GFA 的主要参数, 当 Al 含量从 0 增加到 8% 时,  $\Delta T_x$  和  $T_{fg}$  分别从 47、0.55 增加到 82 和 0.61, 进一步确定了 Al 在提高合金 GFA 中的关键作用. 二者在 Al 含量达到 8% 时达到最大值, 说明  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{92}\text{Al}_8$  合金是这一合金系列中玻璃形成能力最好的. 通过超声数据和密度计算得到的弹性模量<sup>[10]</sup> ( $E, G$  和  $K$ ) 也分别列于表 1 中, 计算过程采用了我们自己设计的程序, 简单准确. 弹性模量随着 Al 成分的增加而明显增加, 说明合金的机械性能也随着 Al 的添加得到改进<sup>[1]</sup>.

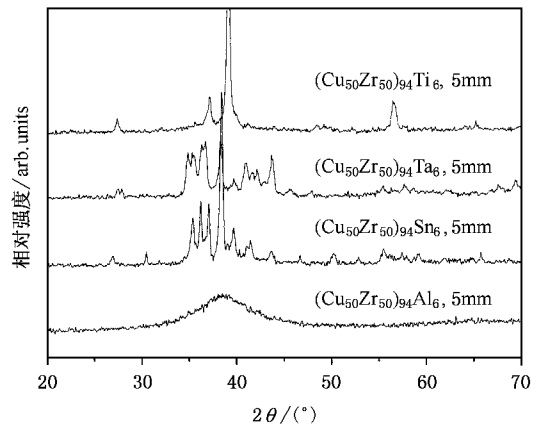


图 4  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{94}\text{M}_6$  ( $M = \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ta}, \text{Ti}$ ) 样品的 XRD 图像

构, 有希望出现良好的力学和物理性能, 进一步工作

将继续展开。

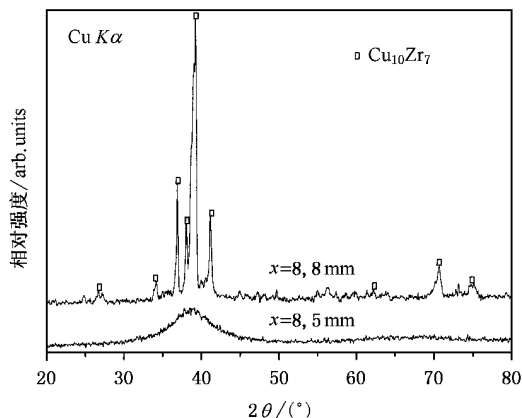


图 5  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=8$ ) 直径为 5 和 8mm 样品的 XRD 图像

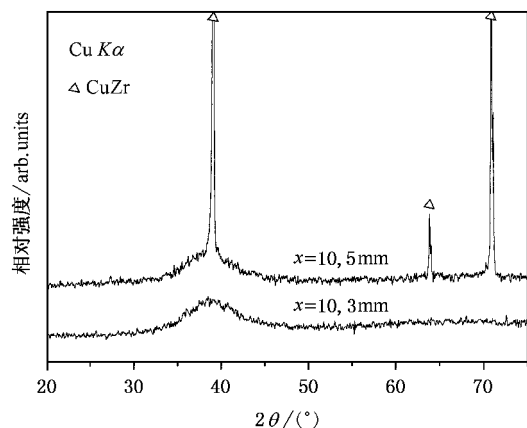


图 6  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x=10$ ) 直径为 3 和 5mm 样品的 XRD 图像

## 4. 结 论

基于以上的实验结果和分析, CuZr 基金属玻璃有如下特点:

1. 在很宽的成分范围内可以形成非晶结构. 当  $4 \leq x \leq 8$  时  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  合金都可以做出直径至少 5mm 的 BMG 样品; 当  $2 \leq x \leq 12$  时,  $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{100-x}\text{Al}_x$  合金都可以制备成至少 3mm 的 BMG 样品. 因此, 当 Al 含量在 2% 到 12% 之间时, 体系都有良好的玻璃形成能力.

2. 具有优良的 GFA. 原因有两点: 首先, 少量 Al 组元的添加阻止了冷却过程中亚稳相  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  的析

出, 并且大大降低了合金的液相线温度  $T_l$ . 从热力学角度分析, 一方面各组元之间巨大的原子尺寸差 (其原子半径分别是 Zr - 0.16 nm; Al - 0.143 nm; Cu - 0.128 nm) 以及 Al 元素和另外两个组元之间巨大的负混合热使过冷液区更加稳定<sup>[2,3]</sup>; 另一方面 Al 和 Zr 之间 -44 kJ/mol (1:1 反应) 的混合热大大高于 Cu-Zr 之间 -23 kJ/mol (1:1 反应) 的混合热<sup>[19]</sup>, 这样热力学方面有利于 Zr-Al 之间发生反应从而减少了 Cu 原子和 Zr 原子键联的数量, 导致和非晶相竞争的  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  相无法生成. 这也是为什么 Al 的添加使弹性模量增加的原因, Zr-Al 之间强的相互作用力有利于原子间的相互约束从而增加了样品的弹性. 从动力学角度分析, 因为 Cu, Zr 和 Al 之间有限的互溶度, 要发生结晶反应原子间必须重新排布和长程扩散, 从而有利于玻璃的形成. 其次, 我们选择以 CuZr 为基体, 而  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  本身就具有良好的 GFA, CuZrAl 合金可以认为是 CuZr 二元为基体的派生体系, Al 的添加符合“混乱法则”, 有利于形成更好的 BMG.

3. 简单的成分组成. 具有良好 GFA 的大块金属玻璃, 其组元往往多于 5, 微观结构复杂. 而 CuZrAl 合金具有良好的 GFA, 组分简单, 非常容易制备; 同时 Cu 和 Al 是非常廉价和普遍的金属, 这也给合金的制备和潜在的应用提供了有利条件. 从基础研究的角度考虑, 成分少、结构相对简单和玻璃形成能力好的 BMG 是研究金属玻璃领域一些基本问题的良好模型, 有利于模型化材料进行计算机模拟计算.

目前, 已经有一系列的二元 BMG 可以通过传统的浇铸方法来制备, 像 NiNb<sup>[13]</sup>, CaAl<sup>[14]</sup>, PdSi<sup>[15]</sup>, AlGe<sup>[16]</sup>, CuZr<sup>[8,17,18]</sup> 和 CuHf<sup>[17]</sup> 合金体系都可以做到直径 2mm 的样品. 基于二元 BMG 的发展, 我们可以先找到具有好 GFA 的二元合金体系, 因为相对来说, 开发一个二元体系要比设计一个多组元的体系要容易得多, 然后可以在二元的基础上加入新的组元以制备 GFA 更强的三元和四元以上的合金. 从工程角度考虑, 这样的方法直接避免了设计多组元 BMG 选择成分比比的复杂性, 给我们提出了一个探索具有良好玻璃形成能力的 BMG 材料的重要方针, 有效地改善了当前非晶合金的发展效率.

实验过程中得到了王汝菊老师、赵德乾老师和潘明祥老师的帮助和建议, 在此表示感谢.



- [ 1 ] Wang W H *et al* 2004 *Mater. Sci. Eng.* R **44** 45
- [ 2 ] Johnson W L 1999 *MRS Bull* **24** 42
- [ 3 ] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [ 4 ] Inoue A *et al* 2001 *Acta Mater.* **49** 2645
- [ 5 ] Inoue A *et al* 2002 *J Non-Cry. Solids* **304** 200
- [ 6 ] Wang H R *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2192 ( in Chinese ] 王焕荣等 2001 物理学报 **50** 2192 ]
- [ 7 ] Jing Q *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1440 ( in Chinese ] 景 勤等 2004 物理学报 **53** 1440 ]
- [ 8 ] Tang M B *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 901
- [ 9 ] Greer A L 1993 *Nature* **366** 303
- [ 10 ] Wang W H Wang R J and Pan M X 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1803
- Schreiber D 1973 *Elastic constants and their measurement* ( New York : McGraw-Hill )
- [ 11 ] Xin X H *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6514
- [ 12 ] Chen H S and Turnbull D 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 2560
- [ 13 ] Leonhardt M Loser W and Lindenkreuz H G 1999 *Acta Mater.* **47** 2961
- [ 14 ] Guo F Q Poon S J and Shiflet G J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 37
- [ 15 ] Pu J *et al* 2003 *Nonferr Metal Soc.* **13** 1056
- [ 16 ] Kolesnikov A I 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12681
- [ 17 ] Inoue A *et al* 2004 *Mater. Trans.* **45** 584
- [ 18 ] Xu D *et al* 2004 *Acta Mater.* **52** 2621
- [ 19 ] Boer F R , Boom R , Matterns W C M , Miedema A R and Niessen A K 1988 *Cohesion in Metals* ( North-Holland Amsterdam )

# CuZr-based bulk metallic glasses with good glass-forming ability prepared by Al addition \*

Yu Peng<sup>1,2)</sup> Bai Hai-Yang<sup>2)</sup> Tang Mei-Bo<sup>2)</sup> Wang Wan-Lu<sup>1)</sup> Wang Wei-Hua<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Applied Physics, College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China*

<sup>2)</sup> *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

( Received 23 July 2004 ; revised manuscript received 5 January 2005 )

## Abstract

Based on the fabrication of CuZr binary bulk metallic glass (BMG), we have produced a series of CuZr-based BMGs prepared by Al addition using a copper mold casting method. CuZr-based BMGs with good glass-forming ability (GFA) have a broad glass-forming composition range. When Al content changes from 4% to 8%, CuZr-based BMGs can be produced in cylindrical rods with a diameter of at least 5mm. The physical reason of the good GFA in the alloys is analyzed. CuZr-based BMGs have a simple structure and are lower cost, so it is very possible to have potential application. At the same time, the way that we explored the CuZr-based BMGs is an effective route for designing and obtaining new multicomponent BMGs.

**Keywords :** bulk metallic glass (BMG), glass-forming ability (GFA), CuZr-based BMGs

**PACC :** 6140D, 6470P, 0570, 6220D

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50225101 and 50321101 ).