

锆基非晶合金的研究进展与应用^①

黄劲松, 刘咏, 陈仕奇, 刘祖铭, 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 概括了锆基非晶系的各种体系, 介绍了制备锆基非晶的各种方法, 综述了锆基非晶的力学性能、物理性能及抗腐蚀性能。分析了锆基非晶在晶化过程中的热稳定性和动力学, 以及晶化过程中的纳米晶、准晶与组织、结构的变化, 并对锆基非晶合金的应用进行了评述。

关键词: 锆; 非晶; 制备; 组织; 性能; 晶化

中图分类号:

文献标识码: A

非晶合金是指固态时原子的三维空间呈拓扑无序排列、并在一定温度范围内这种状态保持相对稳定的合金。非晶合金由于其独特的长程无序、短程有序的结构, 因而具有独特而优异的物理、化学及力学性能。尽管发现非晶的时间很早, 但直到1960年美国的Duwez用快速凝固技术制备出Au-Si非晶合金后, 才引起人们对非晶合金的广泛兴趣。对非晶合金的研究, 如非晶合金体系的开发、非晶合金的玻璃形成能力、非晶合金的性能及其应用以及非晶的弛豫、晶化等物理过程, 已成为当前材料学领域的热点与前沿。

由于锆基合金系具有强大的玻璃形成能力(GFA)和宽大的过冷液相区, 能够利用不太复杂的设备较为容易地制备出质量很好的块体非晶合金。同时, 锆基块体非晶合金具有一系列优异的力学性能, 对锆基非晶合金的研究最为广泛, 包括适当添加合金元素对锆基非晶合金的GFA的影响、锆基玻璃合金的断裂机制、疲劳断裂特性和裂纹尖端扩展特性、锆基玻璃合金复合材料等方面。锆基块体非晶合金已成功地用于制备高尔夫球杆头和航天用太阳风收集器及其它一些成型产品。

1 锆基非晶的合金系

锆基非晶合金的基本元素为锆、铜、铝、镍、钛, 主要有Zr-Cu-Al-Ni和Zr-Cu-Al-Ni-Ti两个基本合金系。为了调整锆基非晶的性能, 通常在合金中加入少量过渡族元素, 如Co^[1], Pt^[2], Fe^[3, 4],

Mo^[5], Ag^[6], Nb^[7, 8], Pd^[9], Hf^[10]等, 以及其它一些合金元素如Be^[11], Si^[12], B^[17], C^[13]等。此外, 还有其它锆基合金, 如: Zr-Cu^[14-16], Zr-Fe-Cr^[17], Zr-Cu-Ti^[18], Zr-Al-Ni-Pt^[19], Zr-Cu-Ni^[20, 21], Zr-Al-Cu^[22]等。锆基非晶合金的玻璃化温度 T_g 约为650 K, 晶化温度 T_x 约为730 K, 过冷区 ΔT_x 约为80 K, 其约化玻璃温度 T_{rg} 约为0.59。当锆基非晶合金的成分发生变化时, 其 T_x , T_g , ΔT_x 及 T_{rg} 都会发生变化, 有时差异还相当大。

2 锆基非晶合金的制备

锆基非晶合金的非晶形成能力较大, 较易得到块体非晶, 采用何种方法制备非晶, 主要考虑其后续研究的需要。锆基非晶合金制备方法有多种, 主要有: 1) 水淬法^[23], 将合金铸锭装入抽真空并密封的石英玻璃管中熔融后淬入加NaCl的冰水中; 2) 铜模浇铸法^[24-26], 将熔融的锆基合金铸入铜模(有的通有冷却水以加强冷却)型腔中可得到棒状非晶; 3) 射流成型法^[27], 将液态母合金在压力的作用下直接喷射进入强水冷铜模型腔中; 4) 自蔓延合成法^[28], 将多元粉末压坯采用连续CO₂激光器在一端进行点火, 引发自蔓延反应; 5) 吸铸法^[5, 29], 将液态合金在真空吸力的作用下吸入到水冷铜模型腔中, 依靠水冷铜模的强冷却作用制备块体锆基非晶; 6) 渗流铸造法^[30], 将锆基合金与细钨丝一起置于抽真空(1×10^{-3} Pa)的石英管中, 在熔点+240 K的温度下加热熔化母合金, 使金属液

① 收稿日期: 2003-04-11; 修订日期: 2003-08-27

作者简介: 黄劲松(1968-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 黄劲松, 博士研究生; 电话: 0731-8830417; E-mail: f-yxb@mail.csu.edu.cn

充分渗入到钨丝中后, 再在饱和盐水中快速淬火, 可制得钨丝增强的非晶复合材料; 7) 铜板冷却法^[1], 将液态合金直接滴到冷却铜板上制得锆基非晶, 该法的冷却速度约为 10 K/s; 8) 机械合金化法^[6, 31], 将元素粉末按比例混合, 在高纯氩气的保护下在球磨机中进行机械合金化制备非晶态合金; 9) 熔体单辊急冷法^[22, 32, 33], 将液态合金从坩埚的喷嘴中喷到旋转冷却辊上, 熔体在接触辊表面凝固成非晶态薄带, 该法的冷却速度相当高, 达 10^8 K/s; 10) 高能中子束辐照法^[17], 将锆基合金直接用高能中子束进行辐照而得到非晶态合金; 11) 激光熔覆法^[34-36], 将元素粉末覆盖于铝或钛等基体表面, 用激光将基体表面的元素粉末熔化, 随基体快速导热冷却得到非晶层; 12) 定向凝固法^[37], 是一种可以获得连续凝固大体积非晶的方法, 当样品直径在 20 mm 以下时, 定向凝固速率保持适中, 锆基合金的冷却速率约为 100 K/s, 可得到锆基非晶。采用不同的制备方法, 锆基合金的冷却速度各异, 一般说来, 所制备的样品体积越大, 其凝固的冷却速度越小, 样品的体积与其凝固的冷却速率两者很难兼得。

3 锆基非晶合金的组织与性能

3.1 锆基非晶合金的组织

$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 铸态非晶合金的金相组织和 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{30}Cu_5$ 非晶合金的高分辨透射电镜像分别如图 1, 2 所示^[38, 39]。图 1 所示非晶合金微观组织无明显的衬度对比, 也无明显的界面, 显示其组织完全为单一的非晶相。图 2 所示非晶合金具有典型的长程无序、短程有序的结构特征。

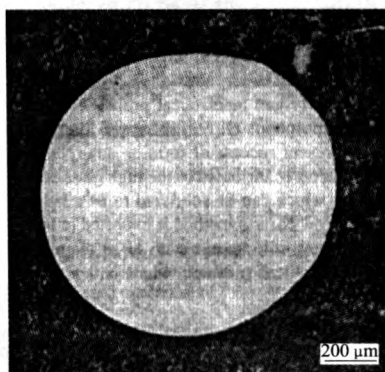


图 1 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 铸态非晶合金的典型金相组织

Fig. 1 Microstructure of as-cast $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ amorphous alloy

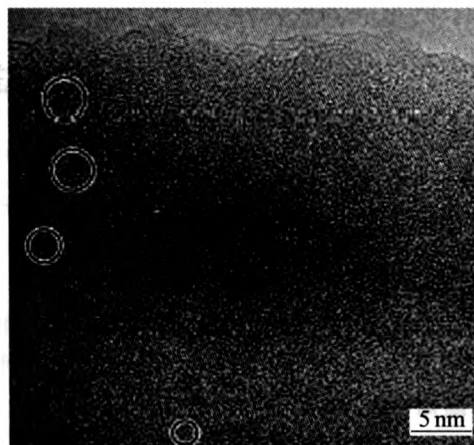


图 2 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{30}Cu_5$ 非晶合金的 HRTEM 像

Fig. 2 HRTEM image of $Zr_{55}Al_{10}Ni_{30}Cu_5$ amorphous alloy

3.2 锆基非晶合金的力学性能

$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体非晶合金中淬留有晶体时, 在压缩实验中表现出典型的韧性变形和断裂行为, 其扭曲剪切带的断口为典型的纹理型^[40]。块体非晶中淬留的晶体的秉性、大小、分布对非晶/晶体混杂材料的流变和断裂行为有较大影响。较大或较多的晶体颗粒都使锆基非晶合金材料的性能下降。适量的纳米晶可提高锆基复合材料的粘流性而不形成微裂纹, 同时还可提高复合材料的强度。直径为 3 mm 的 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 棒状非晶合金的显微硬度约为 HV558, 压缩断裂强度为 1.73 GPa, 弹性约为 1.7%, 塑性约为 0.5%, 弹性模量为 82 GPa^[27]。

对 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金进行高温压缩实验^[41], 结果发现: 在高温下 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金的宏观断面变得粗糙不平并出现台阶, 随着实验温度的不断上升, 断面粘性流动特性变得更加明显, 断面出现了大面积的类似流动熔体凝固后的特征结构。塑性形变产生的最大剪切面的绝热温升或熔化是块状非晶合金局部粘性流动的原因。 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金的夏氏冲击韧性值为 178 kJ/m^2 ^[42], 当该非晶合金经过 20% 的轧制变形后, 与轧制方向平行的方向的夏氏冲击韧性值基本保持不变, 而与轧制方向垂直的方向的夏氏冲击韧性值与未经轧制的夏氏冲击韧性值相比增长了 36%。 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金的抗拉强度为 3.65 GPa, 抗弯强度为 4.40 GPa^[8]。

$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金在 700 K (过冷液相区) 进行拉伸, 应变速率为 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} / \text{s}$

时,其延伸率可达800%^[39]。对 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金的粘流变行为研究发现,其晶化激活能为 192.4 kJ/mol^{-1} ,过冷液相区为 81 K ^[43]。在稳态粘流温度之上时,随着温度的上升,有效粘度稳步增长,最后接近一个常数值。

铸态 $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ 非晶合金的屈服强度为 1.56 GPa ,断裂强度为 1.65 GPa ^[27]。在 573 K 退火 40 min 后,其屈服强度与断裂强度分别上升至 1.70 GPa 和 1.76 GPa 。当该非晶合金发生晶化,晶化相的体积分数达到40%时,屈服强度与断裂强度分别为 1.70 GPa 和 1.85 GPa 。

$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金可以在 $401\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $431\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $2\times 10^{-4}\sim 2\times 10^{-2}/\text{s}$ 的应变速率进行大变形,在 $401\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $2\times 10^{-2}/\text{s}$ 进行拉伸时,能获得500%的延伸率。该非晶合金具有超塑性,在高尔夫球杆头上得到了商业应用^[3,44]。为了进一步研究这种锆基非晶合金的疲劳行为,对其在空气中和 NaCl 溶液里的疲劳裂纹扩展行为进行了比较。在空气中时,即使应力强度变化很大,裂纹的尖端也会出现显著的塑性流变,并能观察到层状组织。这意味着钝化和尖锐化过程在裂纹的尖端交替出现,裂纹长大速率符合裂纹尖端张开位移模型。当应力强度接近于其在空气中的门槛应力强度时,断口特征近乎脆性。在 NaCl 溶液中的锆基非晶合金的断口为脆性断口, Cl^{-} 导致脆性断裂,使疲劳裂纹高速扩展,比在空气中快了3个数量级。

王汝菊等^[45]采用高精度超声技术研究了 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金的玻璃转化过程,测定并计算了锆基非晶合金的力学性能,其显微硬度为 5.94 GPa ,弹性模量为 101.2 GPa ,剪切模量为 37.4 GPa ,体弹模量为 114.1 GPa 。

李刚等^[35]用激光熔覆法在钛基材表面制备了 $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶/纳米晶复合材料,其硬度为 $\text{HK}1085\sim 1252$,其磨损机制为磨粒磨损、剥层磨损和粘着磨损,摩擦因数为 $0.14\sim 0.17$ 。

在 Zr-Ni-Cu-Ti 合金中加入 Be 和 C 可以提高

非晶材料的非晶化率、强度、硬度和动态压缩性能,使非晶材料具有正应变效应,可以提高非晶材料弹丸侵彻装甲钢板和铝合金的性能,适宜制作穿甲弹弹芯^[46]。在动态冲击作用下锆基非晶在沿作用力 45° 角方向发生剪切断裂,使弹头表现出良好的自锐性。当冲击载荷增加时锆基非晶合金具有塑性变形特征,断口上出现剪切变形的大韧窝。一些锆基非晶合金的典型力学性能如表1所列。

3.3 锆基非晶合金的焊接

使用功率为 9 kW 的电子束焊机对尺寸为 $3.5\text{ mm}\times 20.0\text{ mm}\times 40.0\text{ mm}$ 的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{24}$ 非晶合金在真空($1.33\times 10^{-2}\text{ Pa}$)中进行电子束焊^[47]。对焊接区进行了考察,未发现热影响区和焊缝的晶化,焊接强度与基体的强度几乎相同,抗拉强度为 1.84 GPa 。Kavamura等^[48]采用加压电火花焊接法对尺寸为 $2.0\text{ mm}\times 4.0\text{ mm}\times 13.5\text{ mm}$ 的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金进行了焊接。焊接热影响区无晶化现象出现,未发现界面,焊接接头接合良好,抗拉强度与基体抗拉强度相当,为 1.54 GPa 。

ZHOU等^[49]用大电流密度电子脉冲法对块体 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金在室温进行了连接,同时加压 200 MPa ,脉冲周期约为 $130\text{ }\mu\text{s}$,脉冲时间约为 $800\text{ }\mu\text{s}$,最大脉冲电流密度为 2.5 kA/mm^2 。结果发现,基体没有发生晶化,焊接区也仅有少量的晶相出现。Wong等^[50]用摩擦焊接法成功地将直径 12 mm 的非晶棒对接,其焊接接头的扫描电镜组织如图3所示,显示基体及焊接区均无晶相析出。

3.4 锆基非晶合金的抗腐蚀性能

用电化学方法对 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 块体非晶合金在盐酸、硫酸、氢氧化钠、氯化钠介质中的腐蚀行为进行了研究^[51]。结果发现:不论在何种介质中,只要非晶态和晶态组织在同一种腐蚀溶液里,则非晶态组织的自腐蚀电位都向相应的晶态的自腐蚀电位正移。非晶态合金的阳极极化反应活性较

表1 锆基非晶合金的典型力学性能

Table 1 Mechanical properties of Zr-based amorphous alloys

Alloy	Hardness	σ_b/MPa	$a_k/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$	δ	E/GPa
$Zr_{57}Al_{10}Ni_8Cu_{20}Ti_5$		$1\ 850(\sigma_b)$			
$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$		$3\ 650(\sigma_b)$	178	$800\%(700\text{ K})$	
$Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{14.6}Cu_{17.9}Ti_5$	HV558	$1\ 730(\sigma_c)$		0.5%	80
$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	$5\ 340\text{ GPa}$	$1\ 900(\sigma_b)$		$500\%(674\text{ K})$	96
$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	$5\ 940\text{ GPa}$				101.2

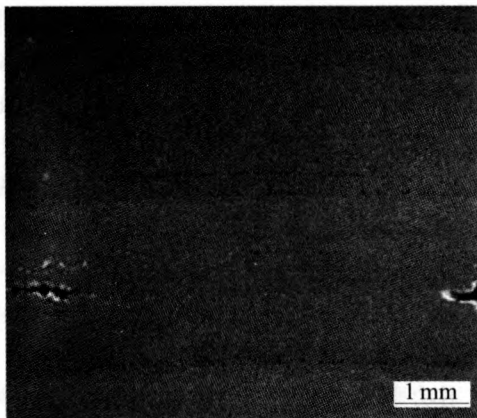


图3 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金焊接接头的 SEM 组织
Fig. 3 SEM micrograph of welded joint of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ amorphous alloy

低, 相对于晶态具有更好的自腐蚀电位、更小的自腐蚀电流。王成等^[52]利用电化学极化曲线方法和电化学阻抗 (EIS) 技术研究了非晶合金 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为。极化曲线测试表明: $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中具有很好的耐蚀性能, 阳极表现出钝化的特征, 浸泡 12 h 后, 腐蚀电流密度增大, 腐蚀电位略有提高, 点蚀电位明显降低, 钝化区间减小, 耐腐蚀性能下降。EIS 测试表明: 在阴极极化、开路电位和钝化电位下, 非晶合金的 EIS 由单一的容抗弧构成, 非晶合金具有很好的稳定性; 在点蚀电位附近, EIS 的低频出现了感抗, 具有 2 个时间常数; 在点蚀电位区间, EIS 有 3 个时间常数, 此时电荷转移电阻变得非常小。

将 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶合金与 304L 不锈钢一起置于几种水溶液中, 比较它们的腐蚀情况(见表 2)^[53]。结果表明: $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶合金在 3.5% NaCl 溶液中表现出优异的抗蚀性能, 在 HNO_3 和 H_2SO_4 中的抗蚀性能也好于 304L 不锈钢, 只是在 HCl 溶液中的抗蚀性能不太令人满意。

在 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 非晶合金中添加少量的铌或钛能显著提高非晶合金在 NaCl 溶液中的抗腐蚀性能^[26]。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 铸态非晶合金在 250 °C 的热水中比在常温的水中退化速度明显加快, 这主要是由于在 25 °C (室温) 时, 非晶合金表面有一层致密的保持膜, 而随着水温的升高, 非晶合金表面形成的膜越来越厚而且多孔, 易于渗透, 不耐腐蚀。

由于锆基合金具有较高的表面活性, 将 $Zr_{59}Al_{10}Cu_{20}Ni_8Ti_3$ 非晶合金在 1% HF 溶液中进行

表 2 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶合金与 304L 不锈钢在水溶液中的腐蚀结果

Table 2 Corrosion rates of alloys in various aqueous solutions(m/a)

Alloy	3.5% NaCl	1 mol/L HNO_3	0.5 mol/L H_2SO_4	1 mol/L HCl
Zr amorphous alloy	0.058 ^a 0.07 ^b	0.81 ^a 2.4 ^b	0.48 ^a 3.2 ^b	810 ^a 50 ^b
AISI 304L stainless steel	0.046 ^a 0.72 ^b	89.0 ^a 11.4 ^b	110 ^a 56.3 ^b	64.0 ^a 28.2 ^b

a—Corrosion rate calculated from Faraday's law;

b—Corrosion rate calculated from mass loss data

浸泡 5 min 的表面预处理, 能使非晶合金中的锆、钛有选择性地溶解, 出现富铜、富镍区, 使表面粗糙度提高, 导致非晶合金的表面电催化活性显著增长^[54]。

Sharma 等^[55]对 $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 非晶合金和 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 非晶合金表面的初始氧化和自然氧化进行了对比^[55]。结果发现: $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Be_{27.5}$ 非晶合金表面氧化物主要为 ZrO_2 及少量的 BeO , $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 非晶合金表面氧化物为低价钛氧化物及 Al_2O_3 (自然氧化表面), 两者的表面均无铜、镍氧化物。

3.5 锆基非晶合金的物理性能

陈伟荣等^[29]探讨了锆基大块非晶合金成分的等电子浓度和等原子尺寸判据, 制备了 6 种锆基非晶合金。研究发现: $Zr_{63.8}Al_{11.4}Ni_{17.2}Cu_{7.6}$ 是 6 种合金中玻璃形成能力和热稳定性最高的, 其 T_g , T_x 和 $T_{x/g}$ 值最高, 分别为 671 K, 75 K 和 0.61。能够形成大块非晶合金的成分点及非晶相关相的成分点, 均位于等电子浓度面和等原子尺寸面的交线附近, 符合等电子浓度与等原子尺寸判据的合金均有较大的玻璃形成能力和热稳定性。

用扰动角度关联技术测量 $Zr_{53}Cu_{30}Al_{10}Ni_5Hf_2$ 非晶合金的短程有序度发现^[10], 短程有序度与制备非晶的方法无关, 且可用离子密集随机堆垛模型描述。与铅基非晶合金相反, 二元或多元锆基非晶合金的行为随少含量元素 (铜、镍、铝) 的变化较小。在 $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ 非晶合金中外加铁 (铁的摩尔分数为 0.22%), 研究了其短程有序度、磁性能及晶化行为^[56]。发现它们与非晶合金的成分密切相关, 短程有序结构与 Zr-M 二元合金系中的相似, 随锆含量连续变化而变化。当铁的摩尔分数为 20% 时, 可找到小磁簇。

Xiao 等^[57]对比了 $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ 块体

非晶合金与 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 块体非晶合金的过冷液相区的热稳定性和抗拉强度。发现以 12.5% (摩尔分数) 的钼取代部分锆后, 过冷液相区 ΔT_x 从 105 K 增加到 142 K, 约化玻璃温度 $T_{x/g}$ 从 0.58 增加到 0.68, 而抗拉强度则从 1.33 GPa 增加到 1.75 GPa。

张杰等^[11]测量了 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块体非晶合金及不同退火条件的样品在 4.5~30 K 的比热容数据, 并用电子比热容项和声子比热容项对 20 K 以下的比热容数据进行了拟合。拟合结果显示非晶的 γ 值比其他样品的大, β 值从非晶到平衡相依次减小。用电子态密度和德拜理论分析并解释了块体样品及不同退火条件的样品在低温下的比热容差异。

Jing 等^[58]研究了 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金的热膨胀行为, 结果如图 4 所示。淬态的 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金的热膨胀系数在 200 °C 以上是降低的。低于 300 °C 时, 试样无晶化现象。膨胀系数的变化源于结构弛豫。

Wang 等^[59]研究了 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ 块体非晶合金的第 3 级弹性常数和声子非谐振性能, 并将其与非晶形石墨进行了对比。结果发现, 与非晶形石墨相比, 块体非晶合金在高压下表现出与剪切振动有关的不同的行为。

在测量 $Zr_{48}Nb_8Cu_{12}FeB_{24}$ 块体非晶合金在 4.5~294 K 之间的电阻时, 发现在整个温度区间电阻温度系数始终为负, 相对于晶态合金而言电阻变化较小, 仅为 3.82%^[73]。一些适用于简单非晶系统的模型理论可以用于解释 $Zr_{48}Nb_8Cu_{12}FeB_{24}$ 块体非晶合金中的电子散射, 包括局域自旋涨落散射理论、电声子散射、双能级散射。 $Zr_{48}Nb_8Cu_{12}FeB_{24}$ 块体非晶合金在低温下主要的散射机理为局域自旋涨落散射和电声子散射。局域自旋涨落- T^2 到- T 贡献的临界转变温度为 75 K。电声子散射的 T^2 贡献表面存在声子软化。

Mizubayashi 等^[60]研究了锆基非晶合金的阻尼性能和抗拉强度, 发现: 增压 1% (摩尔分数) 氢的 $Zr_{60}Cu_{40-x}Al_x$ ($x=0, 5, 10$) 块体非晶合金的温度峰值为 350 K, 而增压 15% 氢的 $Zr_{50}Cu_{50}$ 的则为 20 K; 增压 15% 氢的 $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ 块体非晶合金的抗拉强度由不增压的 1.5 GPa 增加至 2.0 GPa。 $Zr_{40}Cu_{40-x}Al_x$ ($x=0, 5, 10$) 块体非晶合金的内摩擦因子 Q^{-1} 在热稳定状态下至少可达 2×10^{-2} , 是一种很有潜力的阻尼材料。锆基非晶合金在 300 Hz 时氢内摩擦峰如图 5 所示^[61], 合金在大于 100 K 时显示出较高的阻尼性能。

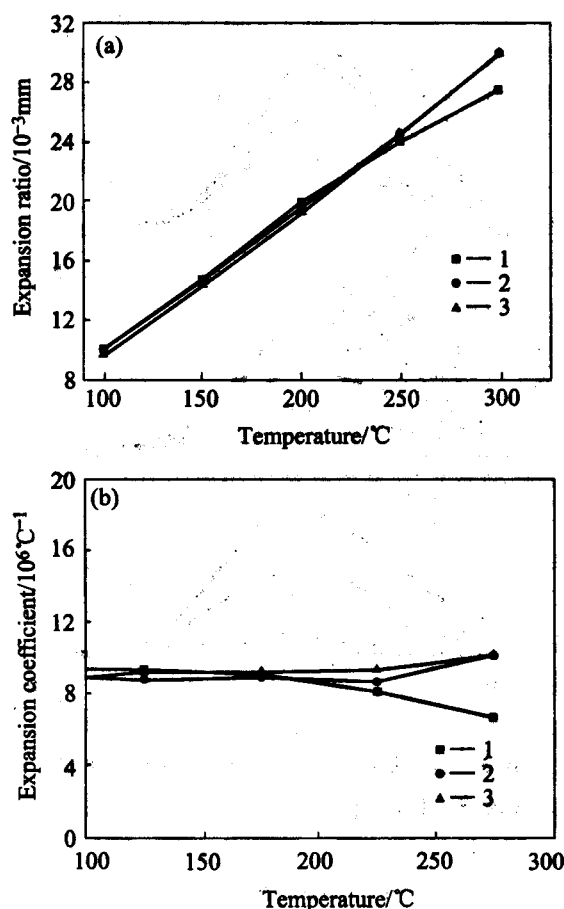


图4 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$

非晶合金的热膨胀实验结果

Fig. 4 Expansion results of

$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ amorphous alloy

(a)—Expansion curves; (b)—Expansion coefficient

1—First round of heating of as-quenched amorphous sample; 2—Repeated heating of same sample after first round of heating; 3—Heating of sample after crystallization

4 锆基非晶合金的晶化过程

锆基块体非晶合金无论采用何种方法制备, 从结构上讲都是一种短程有序而长程无序的固态物质, 处于一种不稳定的“亚稳”状态。这种不稳定性不仅是相对于平衡态晶体而言的, 同时也是相对于“稳定的”非晶态而言的。不稳定的非晶态合金在加热过程中必将发生向稳定的状态转变, 包括向更稳定的非晶态转变和向晶态转变。无论是作为功能材料还是结构材料使用, 其热稳定性问题都是材料工作者必须首先解决的问题。研究锆基块体非晶合金在晶化过程中的结构和组织, 对于了解其秉性具有

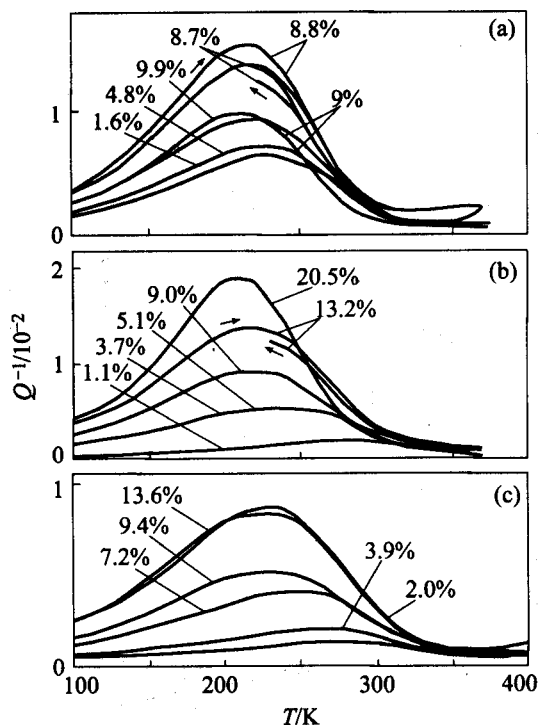


图5 锆基非晶合金在 300 Hz 时氢内摩擦峰

Fig. 5 Examples of HIFP observed at 300 Hz in $Zr_{60}Cu_{40}$ (a), $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ (b) and $Zr_{59}Cu_{30}Al_{10}Si_1$ (c)

(Thin arrows denote heating run and successive cooling run)

重要的理论意义。组织和结构的改变往往导致性能的改变。研究人员起先发现铝基非晶合金中的适量的纳米晶能显著提高非晶合金的强度,使铝基非晶/晶体复合材料具有比晶态和非晶态铝合金更高的强度。后来研究人员发现锆基非晶/晶体复合材料也有同样的现象。研究锆基块体非晶的晶化过程,控制并优化其组织与结构以提高其性能,对开拓锆基块体非晶合金的应用领域具有非常重要的实际意义。

4.1 锆基非晶合金晶化过程中的组织与结构

对 $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ 非晶合金的初始晶化研究发现^[62],晶化产物为 Zr_2Cu 和纳米级的 FCC- Zr_2Ni 。在等温退火条件下,先析出的是 FCC- Zr_2Ni ,然后是 Zr_2Cu 。TEM 观察表明, $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ 非晶合金发生了相分解,即先形成 FCC- Zr_2Ni ,而它是随后的晶化形核核心。 $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ 非晶合金的整个晶化过程分为 2 个阶段,早期是界面控制的瞬时形核长大至临界尺寸,后期是扩散控制的晶粒长大。

雷奕等^[63]用透射电镜对 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 块

体非晶合金的晶化过程进行了研究。发现晶化过程的不同阶段相的组成不同。710 K 时,主要是 tI- $CuZr_2$ 相和 tP- Al_2Zr_3 相,两者有固定的取向关系: $[010]_t // [010]_p$, $[103]_t // [202]_p$ 。在 760 K 时,除了前面的两个相外,又出现了 $hP^2-Al_2NiZr_6$ 相和 $hP^3-\alpha-Zr$ 相,两者也有固定的取向关系: $[113]_{hP^2} // [001]_{hP^3}$, $(141)_{hP^2} // (210)_{hP^3}$ 。根据它们的晶格常数的相似性,可以把晶化相归纳为两类: tI, oC, 和 hP^3 , tP, hP^1 , hP^2 。这些相都是锆基的,但前者富铜和镍,后者富铝。他们在用离子减薄法制备 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶透射电镜实验用样时,发现该非晶出现了晶化^[64],证明离子减薄会导致该非晶合金的晶化、亚稳转变,即使样品中的晶粒细化、析出相相互混合,且在所研究的合金中有形成面心立方相的趋势。 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 非晶合金的晶化过程为非晶 $\rightarrow Zr_5Ni_4Al + Zr_6NiAl_2$ ^[32]。固溶元素铝在初晶中的分布是不均匀的,铝在 Zr_6NiAl_2 中的浓度是其在 Zr_5Ni_4Al 中的 2 倍。铝大大提高了 Zr-Ni 合金系的非晶形成能力。

Baricco 等^[65]在低冷速下出现部分晶体的 $Zr_{52.5}Cu_{7.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶薄带中发现了 NiTi 型金属间化合物(“大立方体”相),该化合物可通过加入 2% 的钇去除氧而避免形核。在 DSC 实验中对锆基非晶薄带于 783 K 进行退火后,会从非晶合金基体中析出 8 nm 左右的“大立方体”相。

4.2 锆基非晶合金晶化过程的热稳定性和动力学

对 $Zr_{60}Al_8Ni_{12.5}Cu_{17}Si_{2.5}$ 和 $Zr_{60}Al_8Ni_{10}Cu_{17}Si_5$ 非晶合金晶化过程的研究表明,预先弛豫处理加快了非晶的晶化过程^[66]。而硅含量的增加提高了 Zr-Al-Ni-Cu 非晶合金的稳定性,根据等温转变过程晶体相形核孕育期采用 Arrhenius 公式所确定的晶化激活能更能反映非晶晶化过程及非晶的稳定性。

LIU 等^[24]对 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 块体非晶合金的非等热晶化的动力学行为进行了研究。结果发现:玻璃化过程和晶化过程均表现出明显的动力学特征,其晶化过程的激活能 E 和频率因子 k_0 可用 Kissinger 法算得: $E = 230$ kJ/mol, $k_0 = 4.2 \times 10^{12}$ /s。 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 非晶的晶化动力学函数 $f(x)$ 可用 Johnson-Mehl-Avrami 方程,即: $f(x) = (1-x) \cdot (-\ln(1-x))^{(n-1)/n}$, $n = 1.75$ 描述。 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 非晶的非热晶化过程是一个扩散控制的一维长大过程。在 $Zr_{55}Cu_{22}Al_{10}Ni_{10}Pd_5$ 块体非晶合金晶化过程中,首先析出了一个亚稳相,该亚稳相与在其它锆基非晶合金中一样,在熔

化以前会转变成正方晶的 Zr_2Cu 平衡相。钯添加至含锆 55% (摩尔分数) 的四元非晶合金中能使亚稳相保持至接近熔点温度, 且不会在高温下形成体心立方或六方固溶相。 $Zr_{50}Cu_{50}$ 非晶合金的晶化过程是扩散控制的过程^[67], 其在 539, 545 和 549 K 温度下的晶体生长分形维数分别为 2.6, 2.4 和 2.2, 其晶化激活能为 132 kJ/mol。

锆基块体非晶合金中掺入铁后, 无论是淬火态还是退火态样品, 其 T_g , T_x , T_{pi} 和 ΔT_x 都随加热速率的增加而增加, 晶化的动力学效应比玻璃转变的动力学效应明显^[23]。退火后玻璃转变和晶化反应的动力学效应减弱, 这与不含铁的锆基大块非晶合金明显不同。锆基大块非晶合金掺入铁后的玻璃形成能力与峰值温度下的最大反应速率常数 v_{pi} 有关, 反应速率常数越小, 其熔体的玻璃形成能力越强。 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}Fe_8$ 大块非晶合金退火态样品的玻璃转变及晶化行为与相应的淬火态样品相同。与淬火态样品相比较, 退火态样品的晶化表现激活能增加。

在 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_2Be_{22.5}C_1$ 块体非晶合金上施加一个小于 6 GPa 的压力, 发现起始晶化温度随着压力的增加而降低, 与大气压下的晶化过程相比, 高压下的晶化过程有所不同^[13]。高压下的晶化过程是可逆的, 卸压后又会恢复到非晶态。高压下的该种晶化相是在非晶基体相中形成的间隙固溶相, 无需长程原子重排。

$Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ 非晶合金在等温退火 DSC 曲线中的退火温度与峰位、孕育时间、结束时间的关系服从一次幂函数^[68]。 $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ 非晶合金在不同晶化体积分数的 TTT 曲线与二次幂函数拟合得很好。在 HRTEM 下观察可见, 在晶化初始阶段, 一些有序原子簇首先析出, 起到了形核点的作用, 并有力推动随后的晶化过程。晶体主要通过原子沉淀在起先形成晶格的位置上长大。对熔体急冷法制备的非晶合金进行热处理发现^[69], 晶化过程有 4 个阶段: 非晶(I) → 非晶(II) + 正二十面体 → 非晶(II) + 正二十面体 + 未知晶体 I + Zr(Ag, Ni) → 正二十面体 + 未知晶体 I + Zr(Ag, Ni) + 未知晶体 II → (Al, Ni, Ag, Cu) Zr_2 和 AlZr 晶体。在 4 个放热峰的相变激活能分别为 2.50, 3.40, 3.10, 3.89 eV。随着正二十面体的增多, 硬度值持续提高, 比非晶态可提高 200%。

4.3 锆基非晶合金晶化过程中的纳米晶与准晶

机械合金化制备多元锆基非晶合金是一种元素

粉末之间相互扩散的过程, 扩散的不充分导致非晶粉末中的成分不均匀区^[6]。这些不均匀区促进晶相的析出, 抑制准晶相的产生, 使合金在深过冷液相区的退火组织不同于快淬合金。在 673 K 等温退火后, 机械合金化 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$ 非晶合金的晶化相为 I 准晶相和一些无法标定相; 在 713 K 和 758 K 退火时, 晶化相为 Zr_2Cu 相; 在 853 K 退火时, 晶化相为 Zr_2Cu 、 Zr_2Ni 及 Zr_2Al_3 。机械合金化 $Zr_{70}Pd_{30}$ 和 $Zr_{70}Pd_{20}Cu_{10}$ 粉末的晶化是单步、一次转变为稳定的 Zr_2Pd 正方结构。这与用熔体急冷法制备的同样的非晶的晶化明显不同, 后者是形成亚稳的准晶相^[9]。由于机械合金化并不直接从液相形成非晶结构, 其在固态的短程有序度也与熔体急冷法的有所不同。

Nagase 等^[70]发现, 在加速电压为 2MV 的电子辐照下, $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 非晶合金和 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{22.5}$ 非晶合金均失稳, 室温下两种非晶合金在电子辐射下的晶化过程加快进行, 两者的晶化速率无明显不同。电子辐射导致了两种非晶合金均有 bct- Zr_2Cu 晶相析出, 所析出的晶相大小约为 10 nm, 在电子辐照的过程中生长速度很慢, 电子辐照还导致了 FCC 的 Zr_2Cu 相的析出^[71]。电子辐照是一种获得纳米晶的有效方法。

$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶合金在进行晶化处理时析出面心立方的 Zr_2Ni 相^[72]。将 1% (摩尔分数) 的铜用银、钯、金或铂代替后, 晶化会扩大, 初晶相变为面心立方的 Zr_2Ni 相和 I 相。由于面心立方的 Zr_2Ni 相和 I 相的单胞的局部结构是正二十面体, 可以认为在 Zr-Al-Ni-Cu 非晶合金中有正二十面体。局部正二十面体有利于过冷液相的稳定, 它是由于 Zr-Cu 或 Zr-Ni-Al 的原子重排形成的。

控制二元合金的淬火冷速, 能在淬态非晶合金中获得纳米正二十面体相, 且在纳米正二十面体相与非晶相之间并无成分的变化^[73]。在非晶合金中只要有约 3% (摩尔分数) 的轻微原子重排, 就能获得尺寸约 3 nm 具有中程有序的准晶相。两种非晶合金中的纳米正二十面体相的形成是由于非晶合金或液态下的正二十面体具有中程有序度的原因。 $Zr_{70}Pd_{30}$ 非晶合金中的正二十面体准晶相(I 相)经三维原子探针分析证明: 与非晶基体相比富钨, 其组成接近 $Zr_{75}Pd_{25}$ ^[74]。

很多锆基非晶合金在进行晶化处理时, 都会出现纳米 I 相, 添加钯或吸入氧都会使其出现准晶化^[75]。由于氧在锆基非晶合金晶化时能稳定正二十面体相, 吸入氧后锆基合金的玻璃形成能力提

高,从而导致准晶化。钽在与锆合金化后,使非晶稳定,正二十面体簇也稳定。在 Zr-Pd 二元非晶合金中发现纳米准晶相。

当 $Zr_{54.5}Ti_{7.5}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$ 块体非晶合金的温度接近玻璃化温度时,非晶合金内发生 1 nm 尺度的非均匀形核。当退火温度接近玻璃化温度时,这个转变过程是一个连续过程,且可认为纳米晶亚稳簇存在于非晶合金中,并在退火过程中长大。在这个过程的后半期,形成了 215 nm 的超细纳米晶。可认为这是一个从类正二十面体向局部晶化的最大亚稳簇的结构转变。

5 锆基非晶合金的应用

5.1 锆基非晶合金的实际应用

锆基非晶合金具有特殊的回弹与振动性能,能够传递 99% 的能量到球上,锆基非晶高尔夫球头已实用化。美国宇航局在 2001 发射的“起源号”宇宙飞船上安装了用 Zr-Cu-Al-Ni 块体非晶合金制成的太阳风搜集器,以研究太阳外层空间中陨星、彗星、月亮等行星气氛的化学进化。

5.2 锆基非晶合金的潜在应用

锆基非晶合金具有高的抗拉强度、高的弹性能、高的冲击断裂性能、高的耐腐蚀性能、好的延展性、优异的固有低频振动阻尼性能^[60]、高的电催化活性^[10],添加铁后具有良好的磁性能^[63]。锆基非晶合金具有良好的动态压缩性能以及正应变率效应,可以提高非晶材料弹丸侵彻装甲钢板的性能^[54]。在动态冲击作用下发生沿 45° 方向的剪切断裂,使穿甲弹头具有自锐性。用锆钨非晶/晶体复合材料做成的穿甲弹头可以达到很高的密度、很高的强度和模量,弹头有自锐效应,还具有贫铀弹头的高绝热剪切敏感性,环境相容性好,是制造穿甲弹的“绿色”材料,有望在穿甲弹弹芯上得到应用^[12, 76-79]。锆基非晶合金有望在体育器材上,如:滑雪、棒球、滑冰、网球拍、自行车和潜水装置等许多项目中得到应用。随着对纳米晶增强锆基非晶合金机理的了解,锆基非晶合金在结构材料上得到了广泛应用^[80]。在电极材料、电子、仪器仪表等工业也有应用前景。

REFERENCES

- [1] Min Q, Fecht H J. On the thermodynamics and kinetics of crystallization of a Zr-Al-Ni-Cu-based bulk amorphous alloy[J]. *Materials Characterization*, 2001, 47: 215 - 218.
- [2] Uriarte J L, Zhang T, Deledda S, et al. Real-time detection of metastable phases in Zr-based bulk glasses during fast heating in a synchrotron beam[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 287: 197 - 200.
- [3] Zhao D Q, Zhang Y, Pan M X, et al. The effects of iron addition on the glass-forming ability and properties of Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe bulk metallic glass[J]. *Material Transactions, JIM*, 2000, 41(11): 1427 - 1431.
- [4] Eckert J, Kübler A, Reger-Leonhard A, et al. Glass transition, viscosity of the supercooled liquid and crystallization behaviour of Zr-Al-Cu-Ni-Fe metallic glasses[J]. *Mater Trans, JIM*, 2000, 41(11): 1415 - 1422.
- [5] 陈伟荣, 王英敏, 羌建兵, 等. 吸铸法制备 Zr-Al-Ni-Cu-Mo 大块非晶合金[J]. *热加工工艺*, 2001, 6: 25 - 26.
CHEN Wei-rong, WANG Ying-min, QIANG Jian-bing, et al. Bulky amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Mo alloy prepared by a suction casting method[J]. *Hot Working Technology*, 2001, 6: 25 - 26.
- [6] 张庆生, 张海峰, 邱克强, 等. 机械合金化 Zr-Al-Ni-Cu-Ag 非晶合金的晶化行为[J]. *材料研究学报*, 2002, 16(1): 9 - 12.
ZHANG Qing-sheng, ZHANG Hai-feng, QIU Ke-qiang, et al. Crystallization of mechanically alloyed amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloy[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, 16(1): 9 - 12.
- [7] 佟存柱, 郑萍, 白海洋, 等. 块体金属玻璃 $Zr_{48}Nb_8Cu_{12}Fe_8Be_{24}$ 低温电阻的研究[J]. *物理学报*, 2002, 51(7): 1559 - 1563.
TONG Cun-zhu, ZHENG Ping, BAI Hai-yang, et al. Study on the electrical resistance of bulk metallic glass $Zr_{48}Nb_8Cu_{12}Fe_8Be_{24}$ at low temperatures[J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, 51(7): 1559 - 1563.
- [8] Inoue A. Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties[J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, A304 - 306: 1 - 10.
- [9] Sordellet D J, Rozhkova E, Besser M F, et al. Formation of quasicrystals in Zr-Pd-(Cu) melt spun ribbons and mechanically milled powders[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1233 - 1240.
- [10] Damote L C, Mendoza-Zélis L A, Eledda S D, et al. Effect of preparation conditions on the short-range order in Zr-based bulk glass-forming alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, A343: 194 - 198.
- [11] 张杰, 雒建林, 白海洋, 等. Zr-Ti-Cu-Ni-Be 大块

- 非晶低温比热[J]. 物理学报, 2001, 50(9): 1747 - 1750.
- ZHANG Jie, LUO Jian-lin, BAI Hai-yang, et al. Low temperature specific heat on bulk amorphous Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloy[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(9): 1747 - 1750.
- [12] Qiu K Q, Wang A M, Zhang H F, et al. Mechanical properties of tungsten fiber reinforced ZrAlNiCuSi metallic glass matrix composite[J]. Intermetallics, 2002, 10: 1283 - 1288.
- [13] He D W, Zhao Q, Wang W H, et al. Pressure-induced crystallization in a bulk amorphous Zr-based alloy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 297: 84 - 90.
- [14] Domokos L, Katona T, Molnár Á, et al. Amorphous alloy catalysis: VIII a new activation of an amorphous $\text{Cu}_{41}\text{Zr}_{59}$ alloy in the transformation of methyl alcohol to methyl formate[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 142: 151 - 158.
- [15] Liu Z Y, Hriljac J A, Chang I T H, et al. Crystallization of oxygen-stabilised amorphous phase in a $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ alloy[J]. Intermetallics, 2001, 9: 1029 - 1036.
- [16] Molokanov V V, Petrzhik M I, Mikhailova T N, et al. Supercooled liquid region in Zr-Cu based bulk amorphous alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 205 - 207: 508 - 513.
- [17] Rodriguez C, Barbiric D A, Pepe M E, et al. Metastable phase stability in the ternary Zr-Fe-Cr system[J]. Intermetallics, 2002, 10: 205 - 216.
- [18] Aronin A S, Abrosimova G E, Gurov A F, et al. Nanocrystallization of bulk Zr-Cu-Ti metallic glass[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, A304 - 306: 375 - 379.
- [19] Matsubara E, Sakurai M, Nakamura T, et al. Environmental structural studies in amorphous and quasicrystalline $\text{Zr}_{70}\text{Al}_6\text{Ni}_{10}\text{Pt}_{14}$ alloys[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 2297 - 2301.
- [20] Wang H R, Gao Y L, Min G H, et al. High stability of Zr_2Ni nanocrystals in metallic Zr-Cu-Ni glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 349: 140 - 144.
- [21] Wang H R, Gao Y L, Hui X D, et al. Effect of cooling rate on crystallization of metallic Zr-Cu-Ni glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 350: 178 - 183.
- [22] Rösner P, Weiß M, Schneider S, et al. Dynamic heterogeneities in the glassy and undercooled state of the amorphous system $\text{Zr}_{85}\text{Al}_x\text{Cu}_{35-x}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 307 - 310: 848 - 852.
- [23] 赵德乾, Shek C H, 汪卫华. Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe 大块非晶合金晶化动力学效应[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 754 - 758.
- ZHAO De-qian, Shek C H, WANG Wei-hua. Crystallization and kinetics of Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Fe bulk metallic glass[J]. Acta Metall Sinica, 2001, 37(7): 754 - 758.
- [24] LIU Lin, WU Zhi-fang, CHEN Li. A kinetic study of the non-isothermal crystallization of a Zr-based bulk metallic glass[J]. Chin Phys Lett, 2002, 19(10): 14831486.
- [25] Liu Z Y, Aindow M, Hriljac J A, et al. Oxygen-stabilised partial amorphisation in a $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ alloy[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 745 - 751.
- [26] Raju V R, Kühn U, Wolff U, et al. Corrosion behaviour of Zr-based bulk glass-forming alloys containing Nb or Ti[J]. Materials Letters, 2002, 57: 173 - 177.
- [27] 边赞, 何国, 陈国良. Zr基大块非晶的研究[J]. 北京科技大学学报, 2000, 22(3): 219 - 222.
- BIAN Zan, HE Guo, CHENG Guo-liang. Study of $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{7.9}\text{Ni}_{4.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ bulk amorphous alloy[J]. J University Sci Technol Beijing, 2000, 22(3): 219 - 222.
- [28] 王存山, 夏元良, 李刚, 等. 激光点火功率对激光诱导自蔓延反应合成非晶基复合材料组织性能的影响[J]. 应用激光, 2002, 22(2): 137 - 139, 144.
- WANG Chun-shan, XIA Yuan-liang, LI Gang, et al. Influence of laser ignition power on microstructure and property of amorphous-based composite fabricated by laser-induced self-propagating reaction synthesis[J]. Applied Laser, 2002, 22(2): 137 - 139, 144.
- [29] 陈伟荣, 王英敏, 羌建兵, 等. Zr基大块非晶合金成分的等电子浓度和等原子尺寸判据[J]. 材料研究学报, 2002, 16(2): 219 - 224.
- CHEN Wei-rong, WANG Ying-min, QIANG Jian-bing, et al. The electron concentration-constant and atomic size-constant criterion in Zr-based bulk metallic glasses[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(2): 219 - 224.
- [30] 邱克强, 王爱民, 张海峰, 等. 用渗流铸造法制备 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 非晶复合材料[J]. 材料研究学报, 2002, 16(4): 389 - 394.
- QIU Ke-qiang, WANG Ai-min, ZHANG Hai-feng, et al. Melt infiltration casting of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ bulk metallic-glass matrix composite[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(4): 389 - 394.
- [31] El-Eskandarany M S, Saida J, Inoue A. Structural and calorimetric evolutions of mechanically-induced

- solid-state devitrificated $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ glassy alloy powder[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 1481-1492.
- [32] Li C F, Saida J, Matsushita M, et al. Crystallization processes from supercooled liquid of $Cu_{40}Ti_{30}Ni_{15}Zr_{10}Sn_5$ and $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ amorphous alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, A304(306): 380-384.
- [33] 王焕荣, 石志强, 张均燕, 等. 非晶态 $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 合金氧化和晶化过程研究[J]. *金属功能材料*, 2002, 9(2): 16-20.
- WANG Huan-rong, SHI Zhi-qiang, ZHANG Jun-yan, et al. Investigation on oxidation and crystallization behavior of amorphous $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ alloy[J]. *Metallic Functional Materials*, 2002, 9(2): 16-20.
- [34] Audebert F, Colaco R, Vilar R, et al. Production of glassy metallic layers by laser surface treatment[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48: 281-286.
- [35] 李刚, 夏延秋, 王彦芳, 等. 激光熔覆 Zr-Al-Ni-Cu 复合涂层组织及其摩擦磨损性能[J]. *摩擦学报*, 2002, 22(5): 343-346.
- LI Gang, XIA Yan-qiu, WANG Yan-fang, et al. Microstructure and tribological properties of laser clad Zr-Al-Ni-Cu composite coating[J]. *Tribology*, 2002, 22(5): 343-346.
- [36] 李刚, 王彦芳, 王存山, 等. Zr-Al-Ni-Cu 激光熔覆非晶复合涂层组织结构[J]. *应用激光*, 2002, 22(3): 287-308.
- LI Gang, WANG Yan-fang, WANG Chun-shan, et al. Microstructure and structure study on laser cladding amorphous composition of Zr-Al-Ni-Cu system[J]. *Applied Laser*, 2002, 22(3): 287-308.
- [37] 边赞. 大体积非晶材料的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2001. 39.
- BIAN Zan. Study on Bulky Amorphous[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2001. 39.
- [38] Zhang T, Inoue A. A new method for producing amorphous alloy wires[J]. *Mater Trans, JIM*, 2000, 41(11): 1463-1466.
- [39] Chu J P, Chiang C L, Mahalingam T, et al. Plastic flow and tensile ductility of a bulk amorphous $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy at 700 K[J]. *Scripta Mater*, 2003, 49: 435-440.
- [40] Bian Z, Chen G L, He G, et al. Microstructure and ductile-brittle transition of as-cast Zr-based bulk glass alloys under compressive testing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, A316: 135-144.
- [41] 张庆生, 张海峰, 王爱民, 等. $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块状非晶合金的高温压缩断裂[J]. *金属学报*, 2002, 38(8): 835-838.
- ZHANG Qing-sheng, ZHANG Hai-fang, WANG Ai-min, et al. Compression fracture of bulk $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ amorphous alloy at high temperature[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(8): 835-838.
- [42] Yokoyama Y, Yamano K, Fukaura K, et al. Ductility improvement of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy[J]. *Scripta Mater*, 2001, 44: 1529-1533.
- [43] Myung W N, Ryu S P, Hwang I S, et al. Viscous flow behavior of bulk amorphous $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, A304-306: 691-695.
- [44] Schroeder V, Gilbert C J, Ritchie R O. A comparison of the mechanisms of fatigue-crack propagation behavior in a Zr-based bulk amorphous metal in air and an aqueous chloride solution[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, A317: 145-152.
- [45] 王汝菊, 李立龙, 汪卫华. 金属玻璃弹性性能与显微结构的分析与监测[J]. *声学技术*, 2001, 20(3): 129-130.
- WANG Ru-ju, LI Li-long, WANG Wei-hua. The elastic property and microstructure of the metallic glass[J]. *Acoustic Technology*, 2001, 20(3): 129-130.
- [46] 杨超, 罗虹, 田时雨. 块状非晶锆合金弹丸侵彻装甲性能研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2002, 25(3): 3-8.
- YANG Chao, LUO Hong, TIAN Shi-yu. Study on property of bulk amorphous Zr alloy projectile penetrating armour[J]. *Ordnance Materials Science and Engineering*, 2002, 25(3): 3-8.
- [47] Kawamura Y, Ohno Y. Successful electron-beam welding of bulk metallic glass[J]. *Mater Trans, JIM*, 2001, 42(11): 2476-2478.
- [48] Kawamura Y, Ohno Y. Spark welding of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glasses[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45: 127-132.
- [49] ZHOU Yi-zhou, ZHANG Qing-sheng, HE Guan-hu, et al. Connection of bulk amorphous $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ by high current density electropulsing[J]. *Materials Letters*, 2003, 57: 2208-2211.
- [50] Wong C H, Shek C H. Friction welding of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49: 393-397.
- [51] 邵光杰, 秦秀娟. ZrTiCuNiBe 大块非晶合金腐蚀行为的电化学研究[J]. *物理测试*, 2002, 1: 34-36.
- SHAO Guang-jie, QIN Xiu-juan. Electrochemical corrosion behaviors of ZrTiCuNiBe bulk amorphous

- alloy[J]. Physical Measurement, 2002, 1: 34-36.
- [52] 王 成, 张庆生, 江 峰, 等. 非晶合金 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为[J]. 金属学报, 2002, 38(7): 765-769.
- WANG Cheng, ZHANG Qing-sheng, JIANG Feng, et al. Electrochemical behavior of amorphous alloy $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ in 3.5% NaCl solution[J]. Acta Metall Sinica, 2002, 38(7): 765-769.
- [53] Chieh T C, Chu J, Liu C T, et al. Corrosion of $Zr_{52.5}Cu_{17.5}Ni_{14.5}Al_{10}Ti_5$ bulk metallic glasses in aqueous solutions[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3022-3025.
- [54] Wolff U, Gebert A, Eckert J, et al. Effect of surface pretreatment on the electrochemical activity of a glass-forming Zr-Ti-Al-Cu-Ni alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 346: 222-229.
- [55] Sharma S K, Strunskus T, Ladebusch H, et al. Surface oxidation of amorphous $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ and $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, A304-306: 747-752.
- [56] Mattern N, Roth S, Bauer H D, et al. Influence of iron additions on structure and properties of amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, A304-306: 311-314.
- [57] Xiao X S, Fang S S, Xia L, E et al. Thermal and mechanical properties of $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{12}Be_{12.5}$ bulk metallic glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 351: 324-328.
- [58] Jing Q, Liu R P, Li G, et al. Thermal expansion behavior and structure relaxation of ZrTiCuNiBe bulk amorphous alloy[J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 111-115.
- [59] Wang R J, Li F Y, Qin Z C, et al. Third-order elastic constants and anharmonic properties of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ bulk metallic glass[J]. Chin Phys Lett, 2001, 3(18): 414-415.
- [60] Mizubayashi H, Murayama S, Tanimoto H. Feasibility study of high-strength and high-damping materials by means of hydrogen internal friction in amorphous alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330-332: 389-392.
- [61] Mizubayashi H, Ishikawa Y, Tanimoto H. Study of hydrogenated amorphous alloys as high-strength and high-damping materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 355: 31-36.
- [62] WANG Huan-rong, GAO Yu-lai, MIN Guang-hui, et al. Primary crystallization in rapidly solidified $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ alloy from a supercooled liquid region[J]. Physics Letters A, 2003, A314: 81-87.
- [63] 雷 奕, 王英敏, 董 闯. $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 块体非晶晶化过程的电镜研究[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1136-1142.
- LEI Yi, WANG Yin-min, DONG Chuang, et al. TEM study of crystallization of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ bulk amorphous[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1136-1142.
- [64] 雷 奕, 黑祖昆, 董 闯. 离子减薄诱发的 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 块状非晶晶化相的相变[J]. 电子显微学报, 2002, 21(4): 434-437.
- LEI Yi, HEI Zu-kun, DONG Chuang. Transformation of crystalline phase from $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ bulk amorphous induced by ion thinning[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2002, 21(4): 434-437.
- [65] Baricco M, Spriano S, Chang I, et al. "Big cube" phase formation in Zr-based metallic glasses[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, A304-306: 305-310.
- [66] 齐 民, 王晓东. 弛豫对 Zr-Al-Ni-Cu 基非晶合金晶化过程的影响[J]. 功能材料, 2002, 33(2): 220-222.
- QI Min, WANG Xiao-dong. Influence of relaxation on crystallization process of Zr-Al-Ni-Cu based amorphous alloys[J]. Functional Materials, 2002, 33(2): 220-222.
- [67] Lad K, Maaroo M, Raval K G, et al. Fractal growth kinetics during crystallization of amorphous $Cu_{50}Zr_{50}$ [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2002, 45: 15-19.
- [68] WANG W R, DENG Y F, GAO Y L, et al. HR-TEM study of crystallization of Zr-Cu-Ni metallic glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 350: 174-177.
- [69] Kim S J, Han T K, Kim Y H, et al. Crystallization and the formation of nanocrystals in amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloy[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 1281-1285.
- [70] Nagase T, Umakosh Y. Effect of electron irradiation on nano-crystallization in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, A343: 13-21.
- [71] Nagase T, Umakosh Y. Electron irradiation induced crystallization behavior in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, A352: 251-260.
- [72] Saida J, Matsushita M, Inoue A. Nano icosahedral quasicrystals in Zr-based glassy alloys[J]. Intermetallics, 2002, 10: 1089-1098.

- [73] Saida J, Matsushita M, Inoue A. Nano icosahedral phase in Zr-Pd and Zr-Pt binary alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 342: 18 - 23.
- [74] Murty B S, Ping D H, Ohnuma M, et al. Nanoquasi-crystalline phase formation in binary Zr-Pd and Zr-Pt alloys[J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 3453 - 3462.
- [75] Murty B S, Hono K. Nanoquasicrystallization of Zr-based metallic glasses[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, A312: 253 - 261.
- [76] Hui X D, Kou H C, He J P, et al. Preparation, microstructure and mechanical properties of Zr-based bulk amorphous alloys containing tungsten[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1065 - 1069.
- [77] Bian Z, He G, Chen G L. Investigation of shear bands under compressive testing for Zr-base bulk metallic glasses containing nanocrystals[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46: 407 - 412.
- [78] Conner R D, Dandlike R B, Johnson W L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced $Zr_{41.25} Ti_{13.75} Cu_{12.5} Ni_{10} Be_{22.5}$ metallic glass matrix composites[J]. *Acta Mater*, 1998, 46(17): 6089 - 6102.
- [79] Choi-Yim H, Conner R D, Szuvecs F, et al. Quasistatic and dynamic deformation of tungsten reinforced $Zr_{57} Nb_5 Al_{10} Cu_{15.4} Ni_{12.6}$ bulk metallic glass matrix composites[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45: 1039 - 1045.
- [80] Lee K S, Ha T K, Ahn S, et al. High temperature deformation behavior of the $Zr_{41.2} Ti_{13.8} Cu_{12.5} Ni_{10} Be_{22.5}$ bulk metallic glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 317: 193 - 199.

Progress and application of Zr-based amorphous alloys

HUANG Jin-song, LIU Yong, CHEN Shi-qi, LIU Zu-ming, HUANG Bai-yun

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The elements in the Zr-based amorphous alloys and the preparation of the amorphous alloys were introduced. The mechanical properties, physical properties and corrosion-resistant properties of the amorphous alloys were summarized. The thermal stability, dynamics, microstructure of crystallization of Zr-based amorphous alloys and nanocrystal, quasicrystal in amorphous alloys were analyzed. The application of Zr-based amorphous alloys was reviewed.

Key words: Zr; amorphous; preparation; microstructure; properties; crystallization

(编辑 袁赛前)