

多元块体金属玻璃合金成分的本征设计 ——多元 Miedema 模型理论和 等效键参数理论的应用

肖学山, 李 钧, 王友全, 方守狮

(上海大学, 上海 200072)

摘 要:用多元 Miedema 模型理论和等效键参数理论对 Gd(Tb)-Co-Al 多元合金成分的块体非晶形成能力进行了预设计, 针对预设计的合金成分用水冷铜模吸铸法制备出了一系列不同直径 (1, 3, 5 mm) 的 Gd 基合金样品。利用 X 射线衍射仪确定合金的结构, 用热分析法研究了合金的玻璃转变、晶化和熔化行为。实验证明, 采用多元 Miedema 模型理论和等效键参数理论能有效地进行块体非晶合金的成分设计, 理论与实验结果能较好地符合。

关键词:多元 Miedema 模型理论; 等效键参数理论; 玻璃形成能力; Gd 基块体非晶合金

中图分类号: TG139⁺.8; TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0587-07

近年来, 大块非晶由于具有一些功能特性例如强度高、耐腐蚀性好、具有磁性能等越来越受到材料科研工作者的关注。相继开发出了一系列新型多组元大块非晶, 比如 La-Al-Ni^[1], Mg-Cu-Y^[2], Cu-Zr-Ti-Be^[3], Zr-Al-Ni-Cu-Be^[4], Zr-Ti-Cu-Ni-Be^[5], Sm-Ce-Cu-Ni-Al^[6], Pd-Cu-Ni-P^[7]等。但到目前为止, 开发新型多元块体非晶合金主要还是依据经验规则, 如深共晶、原子尺寸差大于 12%和主要元素间混合焓为负等^[8]。本研究试图利用组成多元合金的各个元素的基本参数如原子半径、电负性、体模量、剪切模量、电子浓度、熔点和功焓等所导出的多元合金非晶形成能力的本征参数, 如多元合金非晶形成焓、多元合金等效电负性差和多元合金等效原子尺寸差, 从理论上对 Gd(Tb)-Co-Al 多元合金成分的块体非晶形成能力进行了预测, 然后用水冷铜模吸铸法制备出了一系列不同直径 (1, 3, 5 mm) 的 Gd 基合金样品以验证上述理论。

1 多元合金非晶形成能力的理论预测

1.1 多元非晶合金的 Miedema 模型理论

金属从熔体状态快速冷却, 得到一种冻结的液态结构即非晶态结构。非晶态结构是一种亚稳态, 根据 Miedema 理论^[9~11], 其形成焓由纯化学焓变部分和拓扑焓两部分组成, 可以表述如下:

$$\Delta H_{\text{amor}}^{\text{form}} = \Delta H_{\text{amor}}^{\text{chem}} + \Delta H^{\text{topo}} \quad (1)$$

非晶态合金原子在三维空间呈拓扑无序状态排列, 而拓扑焓是一种熔化焓, 可以认为多组元块体金属玻璃中, 拓扑焓按下列公式计算:

$$\Delta H^{\text{topo}} = 3.5 \sum_{i=1}^n c_i T_m^i / 1000 \quad (2)$$

式中, T_m^i 为 i 组元的熔点。

同样, 对多组元非晶合金, 化学焓 $\Delta H_{\text{amor}}^{\text{chem}}$ 可按下列公式计算:

$$\Delta H_{\text{amor}}^{\text{chem}} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_i c_j \Delta H_{ij}^{\text{chem}} \quad (3)$$

$$\text{式(3)中, } \Delta H_{ij}^{\text{chem}} = f_j^s \Delta H_{i,\text{IN},j}^{\text{int}} + f_i^s \Delta H_{j,\text{IN},i}^{\text{int}} \quad (4)$$

$$\text{式(4)中, } f_j^s = x_i^s [1 + \delta(x_i^s x_j^s)^2] \quad (5)$$

$$\text{式(5)中, } x_i^s = \frac{c_i V_i^{2/3}}{c_i V_i^{2/3} + c_j V_j^{2/3}} \quad (6)$$

$$x_j^s = 1 - x_i^s \quad (7)$$

式(4)中,

$$\Delta H_{i,\text{IN},j}^{\text{int}} = \frac{(V_i)^{2/3}}{\frac{1}{2} \left[\frac{1}{n_{\text{wsi}}^{1/3}} + \frac{1}{n_{\text{wsj}}^{1/3}} \right]} \{ Q_c (\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2 - P_c (\Delta \phi)^2 - R^* \} \quad (8)$$

上述公式中, f_i^s, f_j^s 为有序度参数, 考虑到非晶合金中存在短程序, 形成非晶合金时 $\delta=5$; V_i 为 i 组元原子体积, c_i 为 i 组元原子百分含量, x_i^s 为表面系

收到初稿日期: 2008-03-28; 收到修改稿日期: 2008-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (50571054)

作者简介: 肖学山, 男, 1968 年生, 博士, 研究员, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56331484, E-mail: xsxiao@mail.shu.edu.cn

数; $\Delta H_{i.IN,j}^{int}$ 为 i 组元溶解在 j 组元中引起的焓变, $\Delta\phi$ 为组元功焓差, $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 为电子浓度差, $n_{ws,i}^{1/3}$ 为 i 组元电子浓度; P, Q 为常数, 满足经验关系 $Q/P=9.4$; R^* 为 d-p 电子交互作用常数。

1.2 多元非晶合金的等效键参数理论

一般认为合金的键参数如电负性差、原子尺寸差等与合金的形成有关, 如 Darken-Gurry 椭圆法处理固溶度问题。同样, 非晶的形成也与合金的键参数有关。根据中心原子模型, 可以定义多元非晶合金的等效电负性差 Δx 和等效原子半径差 δ 分别如下^[12,13]:

$$\Delta x = \sqrt{\sum_{i=A}^N Z_i \cdot c_i \cdot (1 - c_i) \cdot (x_i - \bar{x})} \quad (9)$$

式(9)中, $\bar{x} = \sum_{i=1}^n c_i x_i$ (10)

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2} \quad (11)$$

式(11)中, $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ (12)

其中, r_i 为组元 i 的原子半径, \bar{r} 为平均原子半径。 c_i 为 i 组元原子百分数。 x_i 为组元 i 的电负性, \bar{x} 为组元电负性的算术平均值。 Z_i 为组元 i 原子的配位数, 可以通过修正 Egami 模型按下式进行计算^[14]:

$$Z_i = \frac{1.68 \times (\frac{r_i}{\bar{r}} + 1)}{\frac{r_i}{\bar{r}} + 1 - \sqrt{\frac{r_i}{\bar{r}} (\frac{r_i}{\bar{r}} + 2)}} \quad (13)$$

1.3 三元 Gd-Co-Al 合金非晶形成能力预测

通过计算非晶形成焓可以预测合金的非晶形成能力。在一定范围内, 合金的形成焓越负, 其合金的非晶形成能力越大。图 1 为 GdCoAl 合金系的形成焓 ΔH_{amor}^{form} 与组元含量 x 之间的关系。由其单调递减的关系, 可以说明合金组元含量 x 增大时, 对应的形成焓会相应地越负, 从而会对合金的非晶形成能力产生影响。从理论上讲, 其非晶形成能力随 x 的增大是越来越大。

等效电负性差 Δx 和等效原子半径差 δ 也可以用来预测合金的玻璃形成能力。方守狮^[15-17]等人研究了 Mg 基、Pd 基和 Fe 基大块金属玻璃的过冷液相区 ΔT_x 与 Δx 和 δ 的关系, 发现总体上是 ΔT_x 随着 Δx 和 δ 的增加而增加。图 2、图 3 分别为 GdCoAl 合金的等效电负性差 Δx 和等效原子半径差 δ 与组元含量 x 之间的关系。对于 $Gd_{76-x}Co_xAl_{24}$ 系列, Δx 随着 x 的增加是单调递增的, 而 δ 随着 x 的增加则是先增加后减小; 对于 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$, Δx 随 x 的增加变化不大, δ 随着

x 的增加而单调递增。因此分析认为, Co 元素的变化对 $Gd_{76-x}Co_xAl_{24}$ 的影响比较明显, 且其非晶形成能力随着 Co 的含量增加到一定值时达到最大; 而 Al 对 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ 合金的非晶形成能力的影响比 Co 对合金的非晶形成能力的影响要小一些。

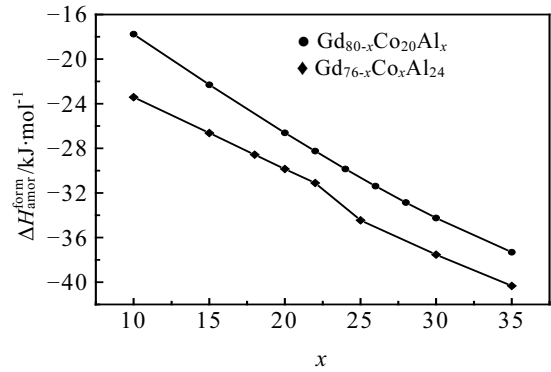


图 1 GdCoAl 合金的形成焓 ΔH_{amor}^{form} 与组元含量 x 之间的关系
Fig.1 Relationship between ΔH_{amor}^{form} and x of GdCoAl alloys

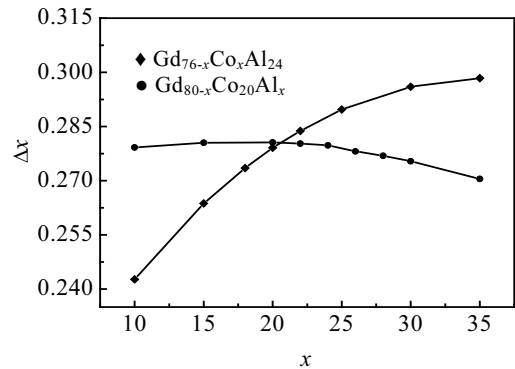


图 2 GdCoAl 合金的等效电负性差 Δx 与组元含量 x 之间的关系

Fig.2 Relationship between Δx and x of GdCoAl alloys

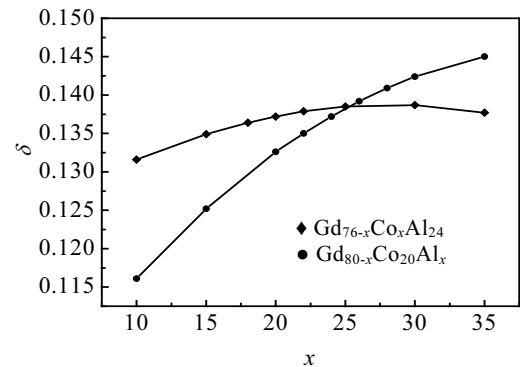


图 3 GdCoAl 合金的等效原子半径差 δ 与组元含量 x 之间的关系

Fig.3 Relationship between δ and x of GdCoAl alloys

1.4 四元 Gd-Tb-Co-Al 合金非晶形成能力预测

Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ 合金的形成焓 $\Delta H_{\text{amor}}^{\text{form}}$ 与组元含量 x 之间的关系见图 4。从图中可以看出，随着 Tb 含量的增加，其形成焓是先下降（负值增加）然后升高（负值减小），这从理论上说明其非晶形成能力是先升高后降低的。

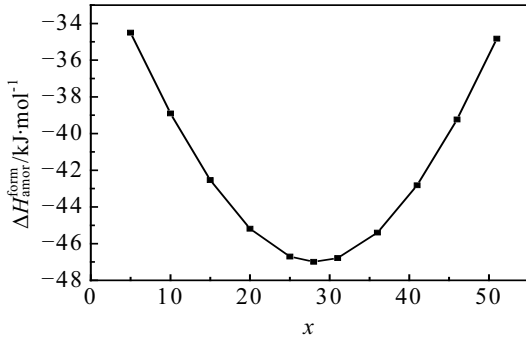


图 4 Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ 合金的形成焓 $\Delta H_{\text{amor}}^{\text{form}}$ 与组元含量 x 之间的关系

Fig.4 Relationship between $\Delta H_{\text{amor}}^{\text{form}}$ and x of Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ alloys

图 5 为 GdTbCoAl 合金的等效电负性差 Δx 与组元含量 x 之间的关系。从图中可知，合金 Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ 的等效电负性差都为 0.2791，原因是单质元素 Gd 与 Tb 的电负性是一致的，均为 1.20。图 6 为 Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ 合金的等效原子半径差 δ 与组元含量 x 之间的关系，随 Tb 的增加，合金的等效原子半径差变化较小。

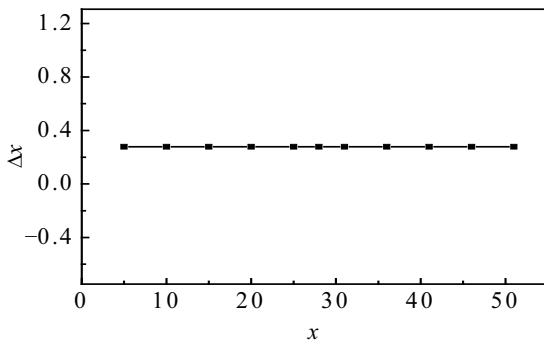


图 5 Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ 合金的等效电负性差 Δx 与组元含量 x 之间的关系

Fig.5 Relationship between Δx and x of Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ alloys

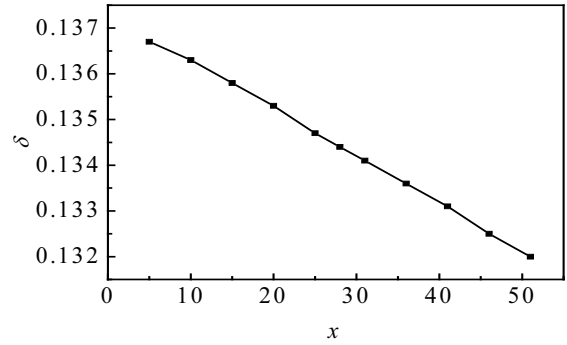


图 6 Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ 合金的等效原子半径差 δ 与组元含量 x 之间的关系

Fig.6 Relationship between δ and x of Gd_{56-x}Tb_xCo₂₀Al₂₄ alloys

2.1 块体非晶样品制备和分析方法

将纯度高于 99.5% 的 Gd、Tb、Co、Al 块状纯金属用 WK-2 型非自耗真空电弧炉在高纯氩气保护下进行熔炼。为了保证成分均匀，每个合金锭子反复熔炼 4 次。合金母锭在电弧炉中重熔，然后用水冷铜模吸铸法制备直径为 1、3 和 5 mm 的棒状样品。合金的非晶态结构用日本理学 D/max-2550 X 射线衍射仪进行检验，采用 Cu K α 射线源。合金的玻璃转变、晶化和熔化行为用 Perkin-Elmer DSC-7 示差扫描量热仪（用高纯钢和锌对温度和能量进行校正）测量。测量时，样品放在铝坩埚中以 0.33 K/s 加热速率升温，并通入纯度为 99.999% 的高纯氩气作为保护气体。

2.2 三元 Gd-Co-Al 块体非晶合金

图 7 是 Gd_{76-x}Co_xAl₂₄($x=18, 20, 22$) 3 种合金（直径为 1 mm）心部的 X 射线衍射图谱。由图可见，所有的试样在约 $2\theta=33.7^\circ$ 处都有一个漫散射峰，在 $x=18$ 的 XRD 谱线的漫散射峰上出现了很多小的比较尖

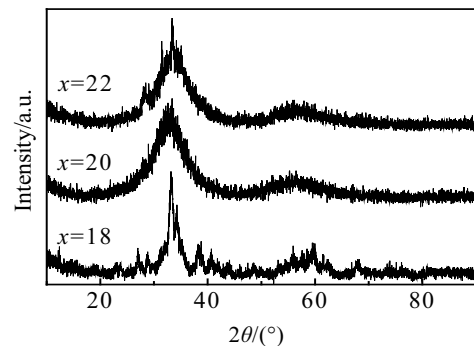


图 7 直径为 1 mm 的 Gd_{76-x}Co_xAl₂₄($x=18,20,22$)合金吸铸样品心部的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of as-cast Gd_{76-x}Co_xAl₂₄($x=18,20,22$) alloys with 1 mm in diameter

2 实验验证与讨论

锐的峰,说明有晶体相出现;在 $x=22$ 的 XRD 谱线中,在漫散射峰上出现了很少且比较小的峰,说明在非晶基体上出现了团簇或者其它少量的析出相;而在 $x=20$ 的 XRD 谱线上除了漫散射峰外再没有其它明显的晶体衍射峰出现。可见,随着 Co 含量增加,合金从 $x=18$ 时的由部分非晶和晶化相组成,到 $x=20$ 时的完全非晶结构,再到 $x=22$ 的少量晶体相出现,经历了规律性的变化。

图 8 是直径为 1 mm 的 $Gd_{76-x}Co_xAl_{24}$ 合金吸铸样品的 DSC 曲线。从图中可见,3 种合金都出现了 2 个晶化峰,其中第 1 个晶化峰比较大,表明它是一个主晶化峰;第 2 个晶化峰没有第一个明显。这 3 种合金的 T_g 、 T_x 以及 $\Delta T_x = T_x - T_g$ 示于表 1 中。由表可见,随着 Co 含量的增加合金的 T_g 、 T_x 值都略有增加,过冷液相区宽度变化也较小。

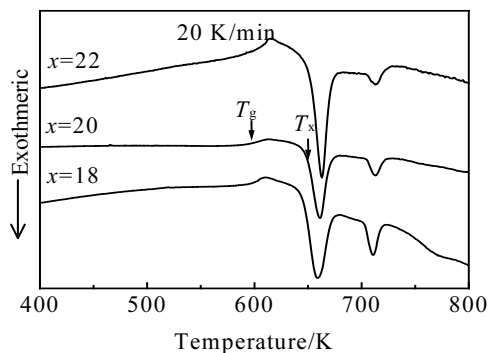


图 8 直径为 1 mm 的 $Gd_{76-x}Co_xAl_{24}$ ($x=18, 20, 22$) 合金吸铸样品的 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of as-cast $Gd_{76-x}Co_xAl_{24}$ ($x=18, 20, 22$) alloys with 1 mm in diameter

表 1 直径为 1 mm 的 $Gd_{76-x}Co_xAl_{24}$ ($x=18, 20, 22$) 合金吸铸样品的 T_g 、 T_x 和 ΔT_x

Table 1 T_g , T_x and ΔT_x of as-cast $Gd_{76-x}Co_xAl_{24}$ ($x=18, 20, 22$) alloys with 1 mm in diameter

$Gd_{76-x}Co_xAl_{24}$	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/K$
$x=18$	603.09	642.57	39.48
$x=20$	603.71	643.5	39.79
$x=22$	605.57	644.41	38.84

图 9 是 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) 3 种合金 (直径为 1 mm) 心部的 X 射线衍射图谱。由图可见,所有试样在约 $2\theta=33.7^\circ$ 处都出现了一个漫散射峰,3 种合金的 XRD 谱线都没有明显的尖锐衍射峰出现。随着 Al 含量的增加,3 种合金都显示了完全非晶的结构,这表明 Al 含量的变化对 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) 3 种合金的非晶形成能力影响比较小。

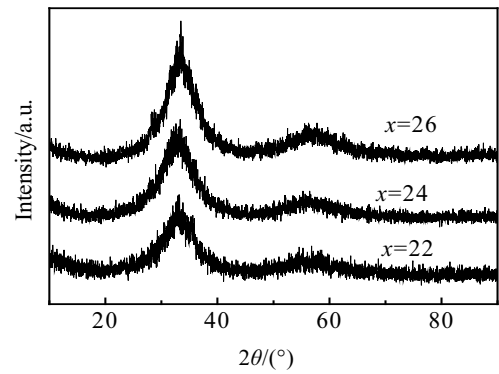


图 9 直径为 1 mm 的 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) 合金吸铸样品心部的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of as-cast $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) alloys with 1 mm in diameter

图 10 为 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) 合金的 DSC 曲线。3 种非晶合金的 DSC 曲线均显示了相同的特征——都具有 2 个晶化峰,且随着 Al 含量的增加,第 2 个晶化峰在逐渐增强。表明随 Al 含量的增加,次晶化析出相在增加。 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) 合金的 T_g 、 T_x 以及 ΔT_x 示于表 2 中。由表可见,合金的 T_g 、 T_x 以及 ΔT_x 都随着 Al 含量的增加略有改变。在 $x=24$ 时, ΔT_x 比其它两种合金的过冷液相区稍微宽一些,且随

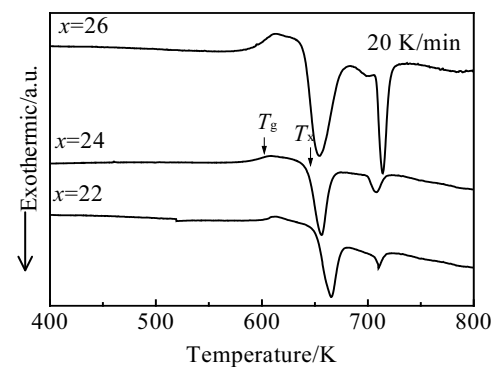


图 10 直径为 1 mm 的 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) 合金吸铸样品的 DSC 曲线

Fig.10 DSC curves of as-cast $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) alloys with 1mm in diameter

表 2 直径为 1 mm 的 $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) 合金吸铸样品的 T_g 、 T_x 和 ΔT_x

Table 2 T_g , T_x and ΔT_x of as-cast $Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$ ($x=22, 24, 26$) alloys with 1 mm in diameter

$Gd_{80-x}Co_{20}Al_x$	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/K$
$x=22$	604.87	644.21	39.34
$x=24$	603.71	643.5	39.79
$x=26$	603.56	640.43	36.87

着 Al 的增加, T_x 是逐渐减小的。表明非晶合金的热稳定性随着 Al 含量的增加而降低。

2.3 四元 Gd-Tb-Co-Al 块体非晶合金

一般来说, 利用性质相似的元素替换合金部分元素可以提高合金的非晶形成能力和热稳定性。用 Tb 代替部分 Gd 制备了 GdTbCoAl 合金。从该合金的 XRD 谱(图 11)可以看出, 该系列合金全部是典型的非晶结构。由此可见, 用与 Gd 可以互溶而且性质相似的 Tb 替代部分 Gd 时, 在所试验的范围内均可形成大块非晶合金。

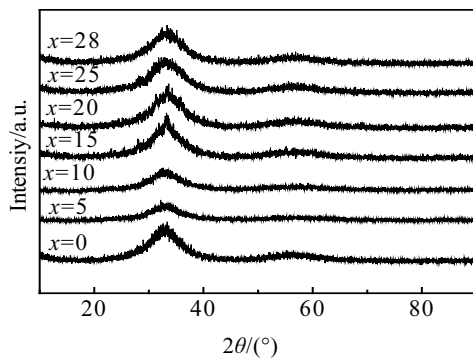


图 11 直径为 1 mm 的 $Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 28$) 合金吸铸样品心部的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of as-cast $Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 28$) alloys with 1 mm in diameter

图 12 为直径 1 mm 的 $Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 28$) 合金吸铸样品的 DSC 曲线。由图可见, 7 种非晶合金的 DSC 曲线均显示了相同的特征, 即首先发生玻璃转变, 紧接着是一个宽的过冷液相区, 然后发生由晶化所导致的放热反应。表 3 是直径为 1 mm 的 $Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20,$

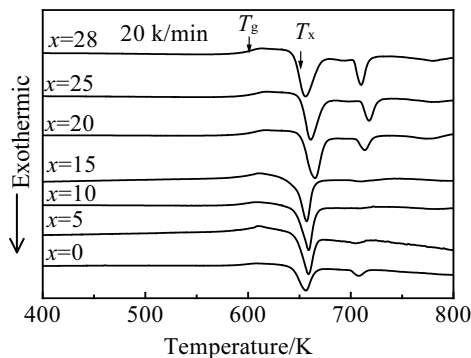


图 12 直径为 1 mm 的 $Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 28$) 合金吸铸样品的 DSC 曲线

Fig.12 DSC curves of as-cast $Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 28$) alloys with 1 mm in diameter

25, 28) 合金吸铸样品的 T_g, T_x 和 ΔT_x 。由图 12 和表 3 可知, 合金随着 Tb 的不断增大, T_x 不断地增大。说明非晶的热稳定性在增加。到 $x=25$ 时达到最大值, 说明此时合金具有最高的热稳定性。当 Tb 含量达到 $x=28$ 时, 又下降至不到 645 K。另外, 随着 Tb 含量的增加, ΔT_x 逐渐增加, 当 Tb 含量达到 $x=28$ 时又下降了。

表 3 直径为 1 mm 的 $Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 28$) 合金吸铸样品的 T_g, T_x 和 ΔT_x

Table 3 T_g, T_x and ΔT_x of as-cast $Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 28$) alloys with 1 mm in diameter

$Gd_{56-x}Tb_xCo_{20}Al_{24}$	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/K$
$x=0$	603.71	643.5	39.79
$x=5$	605.91	645.77	39.86
$x=10$	596.26	646.04	49.78
$x=15$	599.69	646.79	47.1
$x=20$	604.34	651.64	47.3
$x=25$	604.47	651.9	47.43
$x=28$	600.28	644.53	44.25

图 13 为不同直径 $Gd_{31}Tb_{25}Co_{20}Al_{24}$ 合金的 XRD 图谱。由图可知, 直径 1, 3 和 5 mm 样品心部的 XRD 谱线都只有宽的漫衍射峰而没有出现晶化峰。这表明 $Gd_{31}Tb_{25}Co_{20}Al_{24}$ 合金可以制备直径为 5 mm 或以上的完全非晶合金, 可见 $Gd_{31}Tb_{25}Co_{20}Al_{24}$ 具有较强的非晶形成能力, 这与图 4 的预测结果是符合的。

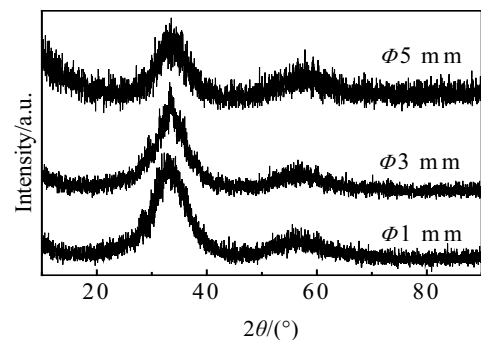


图 13 不同直径的 $Gd_{31}Tb_{25}Co_{20}Al_{24}$ 合金的 XRD 图谱

Fig.13 XRD patterns of $Gd_{31}Tb_{25}Co_{20}Al_{24}$ alloys with different diameters

图 14 为 $Gd_{31}Tb_{25}Co_{20}Al_{24}$ 和 $Gd_{56}Co_{20}Al_{24}$ 合金吸铸样品的 DSC 曲线。从图中可以看出, 这两种合金均只有一个熔化峰, 表明它们均为共晶合金。此外, 三元合金 $Gd_{56}Co_{20}Al_{24}$ 的熔点温度比较高, 达到了 1036.52 K。当用 Tb 替换部分 Gd 时, 发现四元合金的熔点迅速下降了 81 K 多。可见, Tb 的添加替换会不

同程度地降低合金的熔点。

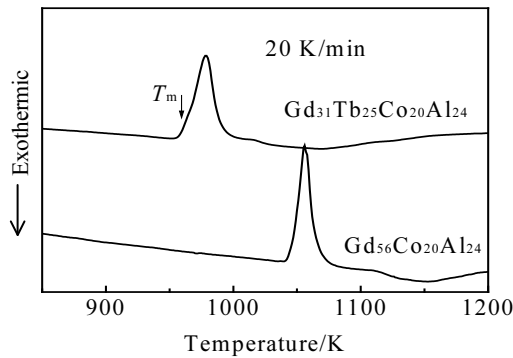


图 14 直径为 1 mm 的 Gd₃₁Tb₂₅Co₂₀Al₂₄ 和 Gd₅₆Co₂₀Al₂₄ 合金吸铸样品的 DSC 曲线

Fig.14 DSC curves of as-cast Gd₃₁Tb₂₅Co₂₀Al₂₄ and Gd₅₆Co₂₀Al₂₄ alloys with 1 mm in diameter

一般来讲,在一定的范围内合金的电负性差越大,合金原子半径差越大,合金的非晶形成能力就越大。

图 15 为本文中理论和实验所涉及的大部分合金的等效电负性差 Δx 和等效原子半径差 δ 的关系图。从图中可以明显看到,合金成分变化和不同合金成分的添

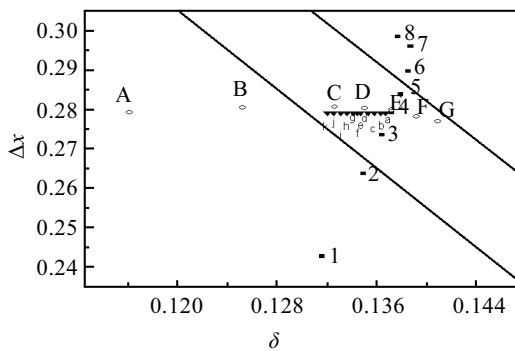


图 15 Gd-(Tb)-Co-Al 合金系部分合金等效电负性差和原子尺寸差的关系

Fig.15 The relations of Δx and δ of part alloys of Gd-(Tb)-Co-Al systems (1. Gd₆₆Co₁₀Al₂₄, 2. Gd₆₁Co₁₅Al₂₄, 3. Gd₅₈Co₁₈Al₂₄, 4. Gd₅₆Co₂₀Al₂₄, 5. Gd₅₄Co₂₂Al₂₄, 6. Gd₅₁Co₂₅Al₂₄, 7. Gd₄₆Co₃₀Al₂₄, 8. Gd₄₁Co₃₅Al₂₄; A. Gd₇₀Co₂₀Al₁₀, B. Gd₆₅Co₂₀Al₁₅, C. Gd₆₀Co₂₀Al₂₀, D. Gd₅₈Co₂₀Al₂₂, E. Gd₅₆Co₂₀Al₂₄, F. Gd₅₄Co₂₀Al₂₆, G. Gd₅₂Co₂₀Al₂₈; a. Gd₅₁Tb₅Co₂₀Al₂₄, b. Gd₄₆Tb₁₀Co₂₀Al₂₄, c. Gd₄₁Tb₁₅-Co₂₀Al₂₄, d. Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄, e. Gd₃₁Tb₂₅Co₂₀Al₂₄, f. Gd₂₈Tb₂₈Co₂₀Al₂₄, g. Gd₂₅Tb₃₁Co₂₀Al₂₄, h. Gd₂₀-Tb₃₆Co₂₀Al₂₄, i. Gd₁₅Tb₄₁Co₂₀Al₂₄, j. Gd₁₀Tb₄₆Co₂₀-Al₂₄, k. Gd₅Tb₅₁Co₂₀Al₂₄)

加替换对合金的等效电负性差 Δx 和等效原子半径差 δ 的影响。两条斜线之间的合金是可以形成 1 mm 以上的大块非晶合金。从图中可以得出结论,电负性差 Δx 与原子尺寸参数 δ 并非是在任何情况下都是越大越利于形成非晶,而是有一定范围的。所以,大块非晶的形成是电负性差 Δx 与原子尺寸参数 δ 及形成焓等其它因素综合作用的结果。

3 结 论

采用多元 Miedema 模型理论和等效键参数理论能有效地进行块体非晶合金的成分设计,理论与实验结果能较好地符合。

参考文献 References

[1] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans*[J], 1991, 32(6): 425

[2] Inoue A, Kato A, Zhang T et al. *Mater Trans*[J], 1991, 32(7): 609

[3] Inoue A, Zhang T, Kurosaka K et al. *Mater Trans*[J], 2001, 42(8): 1800

[4] Xiao Xueshan, Fang Shoushi, Wang Guoming et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 376: 145

[5] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*[J], 1993, 63: 2342

[6] Wang Youquan(王友全), Xiao Xueshan(肖学山), Fang Shoushi(方守狮) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1445

[7] Nishiyama N, Inoue A. *Mater Trans*[J], 1997, 38(5): 464

[8] Inoue A. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 279

[9] Bakker H. *Enthalpies in Alloys-Miedema's Semi-Empirical Model, Materials Science Foundations I*[M]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1998: 1

[10] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 1994, 179/A180: 210

[11] Boer F R, Boom R, Mattens W C M et al. *Cohesion in Metals, Transition Metals*[M]. Amsterdam: North-Holland, 1988: 44

[12] Fang Shoushi(方守狮). *Influences of Intrinsic Factors on Vitrification and Devitrification of Alloy System*(合金体系的本征参数对其玻璃化和反玻璃化的影响)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2005

[13] Zhou Ziqiang(周自强), Feng Feng(冯 锋), Zhang Jinlong(张金龙) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 1991, 5(2): 117

[14] Egami T. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 226~228: 261

[15] Fang Shoushi(方守狮), Xiao Xueshan(肖学山), Dong

- Yuanda(董远达) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2003, 32(1): 120
ring(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(11): 1132 [17] Fang S S, Xiao X S, Xia L *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12:
[16] Fang S S, Xiao X S *et al. Journal of Non-Crystalline Solids* 1069

Intrinsic Design of Multicomponent Bulk Amorphous Alloys ——Applications of Multicomponent Miedema Model Theory and Equivalent Bond Parameter Theory

Xiao Xueshan, Li Jun, Wang Youquan, Fang Shoushi
(Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Glass-forming ability of multicomponent Gd (Tb)-Co-Al alloys was predicted by multicomponent Miedema model theory and equivalent bond parameter theory. The pre-designed alloy samples were prepared by casting the melt ingots into a water-cooled copper mould with various diameters such as 1, 3, 5 mm. The structure of the alloy samples were analyzed by X-ray diffraction. The glass transition, crystallization and melting behavior of the alloys were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The result shows that the multicomponent Miedema model theory and the equivalent bond parameter theory are effective on composition design of bulk amorphous alloys, and the experimental outcome approximately accords with the theoretical prediction.

Key words: multicomponent miedema model theory; equivalent bond parameter theory; glass-forming ability; Gd-based bulk amorphous alloy

Biography: Xiao Xueshan, Ph. D., Researcher, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56331484, E-mail: xsxiao@mail.shu.edu.cn