

高热稳定性 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 非晶合金团簇状非晶相形成与分解

万义兴¹, 刘亚南², 程延海¹

(1. 中国矿业大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 中国矿业大学 现代分析与计算中心, 江苏 徐州 221116)

摘要: 通过引入具有正混合焓和大原子尺寸差的 Co-Ag 原子对、降低 Zr 元素含量, 设计出一种高热稳定性的 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 非晶合金, 采用真空熔融甩带法制备出合金非晶条带。将非晶条带在不同温度下进行退火, 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、差示扫描量热仪 (DSC) 和透射电子显微镜 (TEM) 等手段研究了非晶条带的结构特征、晶化行为, 探讨了 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 非晶合金中团簇状非晶相的形成及其对合金热稳定性的作用。结果表明, $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 熔纺条带形成了完全非晶相 (fully amorphous phase, am), 加热时存在 2 个结晶放热峰。在高于第 1 次放热开始温度 (T_{x1}) 下退火后形成了团簇状非晶相 (clustered glass phase, C-glass), 即使退火时间高达 24 h, $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金仍表现为原子排布无序结构。其晶化行为为: [am]→[C-glass]→[C-glass'+Al₂CoZr₆+AgZr+Ag₂Al]→[Al₂CoZr₆+AgZr+AlZr₃] (其中, C-glass' 为结晶残余团簇状非晶相)。具有正混合焓和大原子尺寸差的 Co-Ag 原子对的大量存在, 导致组成元素长程重排困难, 使得团簇状非晶相抵抗晶化的能力极高。这种形成团簇状非晶相、在较宽退火条件下具有抵抗晶化能力的非晶合金, 为新型耐热非晶合金提供了新的设计思路。

关键词: 非晶合金; 热稳定性; 团簇状非晶相; 相分解

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)07-1978-07

非晶合金 (amorphous alloys) 也被称为金属玻璃 (metallic glass), 是一类原子结构长程无序的新型金属材料^[1-4], 其 XRD 图谱、HRTEM 图像和 SAED 花样中不存在晶化相, DSC 升温曲线中存在玻璃化转变和过冷液相区, 具有优异的磁性、耐蚀性、耐磨性, 高的强度、硬度和韧性等性能。随着研究的深入, Inoue 等在研究 ZrNbCuNiAl 系非晶合金的热稳定性时提出了伪高熵非晶合金 (pseudo high-entropy amorphous alloys) 的概念^[5-8]:

(1) 由 4 种或者 4 种以上元素组成; (2) 主要元素含量为 40at%~65at%; (3) 其余各元素含量为 3at%~15at%; (4) 各元素之间存在正混合焓和大原子尺寸差。区别于普通非晶合金^[9-11]和纳米晶合金^[12-14], 伪高熵非晶合金不仅具有玻璃化转变过程、过冷液相区和 2 个放热峰, 其突出特点是即使在第 1 放热反应的结束阶段, 非晶态的结构特征仍保持不变^[6,15-17]。2015 年, Inoue 等^[7]通过水冷铜模吸铸法制备了 $Zr_{55}Al_{10}Fe_6Co_6Ni_6Cu_6Pd_6Ag_5$ 伪高熵非晶合金棒, 其临界直径达到 6 mm, 并研究了其热稳定性和力学性能。Ding 等^[18]通过真空熔融甩带法制备出

(Fe,Co,Ni,Cr)₇₄₋₈₂B₁₈₋₂₆ 伪高熵非晶合金熔纺条带, 研究了其相稳定性和力学性能, 这是首个 (Fe,Co,Ni) 基伪高熵合金。张金勇等^[19]通过甩带法制备出 (Fe_{0.33}Co_{0.33}Ni_{0.33})_{84-x}Cr₈Mn₈B_x 伪高熵非晶合金薄带并研究了其结构特征及晶化行为。Louzguine-Luzgin 等^[20]研究了 Fe-Cr-Mo-C-B-Ln (Ln=Y, Tm) 合金, 当样品在第 1 放热峰温度退火 3200 s 后, XRD 图谱仍由馒头峰组成。根据上述 Zr 基和 Fe 基伪高熵非晶合金的实验数据, 可以发现, 这些合金在第 1 放热阶段仍为非晶态结构, 维持与铸态非晶合金相同的 X 射线宽衍射峰、退火状态下高分辨透射电子显微 (HRTEM) 图像无变化, Inoue 等^[6,15,17]将这种非晶态结构定义为团簇状非晶相 (clustered glass phase, C-glass)。团簇状非晶相具有非晶形成能力强、晶化速率低、粘度高、抗原子重排能力强等特点。Ding 等^[21]研究了 $Zr_{65}(Al,Fe,Co,Ni,M)_{35}$ 伪高熵非晶合金中团簇状非晶相的分解过程和力学性能变化; Guo 等^[15]研究了 $Zr_{65}Al_{7.5}Co_{27.5-x}Ag_x$ 伪高熵非晶合金中 Ag 元素对团簇状非晶相的形成和分解的影响。Zr-Al-Co 系合金在 Zr

收稿日期: 2023-07-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2023QN1051)

作者简介: 万义兴, 男, 1988 年生, 博士, 助理研究员, 中国矿业大学机电工程学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: wanyixing1@cumt.edu.cn

含量为 40at%~70at% 的宽域范围内可以形成块体非晶合金^[22], Zr 含量为 65at% 时过冷液相区范围可以高达 130 K^[23], 且常形成团簇状非晶相。然而, 关于具有玻璃化转变、过冷液相区、团簇状非晶相的伪高熵合金体系的数据太少, 降低 Zr 含量至 60at% 时是否仍会形成团簇状非晶相还不清楚, Zr 基伪高熵非晶合金中团簇状非晶相的形成规律及其对合金热稳定性的作用还不明确。

在伪高熵合金设计思路的指导下, 本研究通过降低 Zr 含量、引入具有正混合焓和大原子尺寸差的 Co-Ag 原子对设计了 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 非晶合金。通过真空熔融甩带法制备了合金熔纺条带, 对合金熔纺条带进行退火, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、差示扫描量热仪 (DSC) 和透射电子显微镜 (TEM) 等手段研究了非晶条带的结构特征、热稳定性和晶化行为, 讨论了团簇状非晶相的形成和合金相分解行为。这种形成团簇状非晶相、在较宽退火条件下具有抵抗晶化能力的非晶合金, 为新型耐热非晶合金提供了新的设计思路。

1 实验

选择纯度 99.9% 的 Zr、Al、Co 和 Ag 金属颗粒作为原料, 在高纯 Ar 气氛下使用电弧熔炼法制备名义组分为 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 的非晶合金铸锭。熔炼过程中翻转合金铸锭 5 次, 以获得成分均匀的纽扣状合金铸锭。使用真空熔融甩带法在高纯 Ar 气氛下制备合金熔纺条带, 线速度为 40 m/s。制备的熔纺条带厚度约为 30 μm 、宽度约为 1.5 mm。熔纺条带的退火是在管式真空热处理炉 (NMS-RCL-III 型, 成都中科新材料科技有限公司) 中进行的。首先将管式真空热处理炉温度升至目标温度待用, 然后将熔纺条带装入石英管中并抽真空度至 5×10^{-3} Pa, 之后将石英管放入热处理炉的加热区域退火, 在目标温度保温至目标时间后立即将石英管取出并放入水中冷却, 冷却至室温后取出合金条带。样品的物相分

析使用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD), 具体参数为: 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 使用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154$ nm。热分析实验通过耐驰 404 F3 型差示扫描量热仪 (DSC) 测试, 流动的 Ar 气保护气氛, 升温速率为 40 K/min。采用 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察合金在明场下的显微组织, 并对不同相做选区电子衍射 (SAED) 分析和高分辨透射电子显微 (HRTEM) 成像, 确定合金的相结构, 加速电压为 200 kV。TEM 样品通过液氮冷却保护进行离子减薄制样, 制样完毕后立即测试以防氧化。

2 结果与讨论

2.1 合金熔纺条带的结构特征

图 1 所示为 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带的 XRD 图谱。可以看出, $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带 XRD 图谱在 $2\theta=36.7^\circ$ 处显示出较宽漫散射峰, 没有发现明显的尖锐晶化峰, 这是典型的非晶合金结构特征, 说明合金由完全非晶相组成。

为了进一步验证合金的非晶相结构, 图 2 显示了 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带的 TEM 明场像、SAED 花

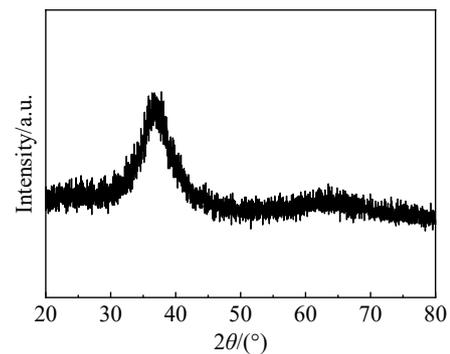


图 1 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of as-spun $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ alloy ribbon

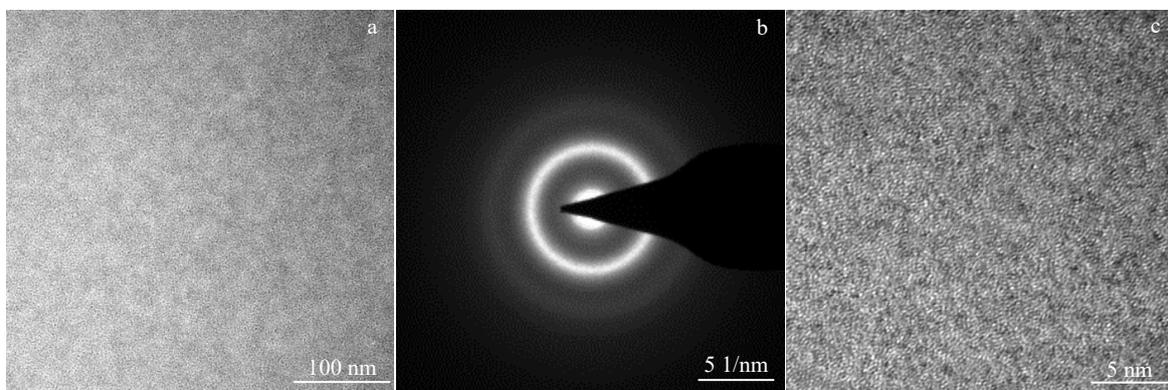


图 2 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带的 TEM 明场像、SAED 花样和 HRTEM 像

Fig.2 TEM bright-field image (a), SAED pattern (b), and HRTEM image (c) of as-spun $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ alloy ribbon

样和 HRTEM 像。图 2a 所示的明场像中没有晶化相存在，图 2b 所示的 SAED 花样由典型的非晶衍射环组成，图 2c 所示的 HRTEM 像中原子排布为非晶合金典型的无序结构，在纳米尺度未产生晶化。以上分析表明， $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金形成了完全的非晶相，这与 XRD 分析结果一致。“井上三原则”^[24]经验规律指出，获得大非晶形成能力和宽过冷液相区需满足：（1）由 3 个或 3 个以上的元素组成合金系；（2）组成合金系的组元之间有较大的原子尺寸差；（3）组成元素之间的混合焓为负值。表 1 总结了 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金各元素的原子半径与元素间混合焓^[25]。可以看出，Ag、Zr 元素的原子半径明显比 Al、Co 大。 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金中 Co-Ag 原子对具有较大正混合焓（19 kJ/mol），根据“井上三原则”的经验规律，存在这种较大正混合焓原子对不利于非晶相的形成。而含有大量 Co-Ag 原子对的 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带却形成了完全非晶相，这说明 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金的非晶形成能力（glass-forming ability, GFA）很强。

图 3 所示为 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在 40 K/min 升温速率下的 DSC 曲线。将熔纺条带热力学参数列于表 2，同时将类似合金的相关参数也列于表中。从

表 1 Zr、Al、Co、Ag 元素的原子半径与元素间混合焓

Table 1 Atomic radius and mixing enthalpy of Zr, Al, Co, and Ag^[25]

Element	Atomic radius, r/nm	Mixing enthalpy, $\Delta H_{mix}/kJ \cdot mol^{-1}$			
		Zr	Al	Co	Ag
Zr	0.155	-	-44	-41	-20
Al	0.125	-44	-	-19	-4
Co	0.135	-41	-19	-	19
Ag	0.160	-20	-4	19	-

表 2 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金与类似非晶合金的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ alloy and similar amorphous alloys

Alloy	T_g/K	T_{x1}/K	T_{p1}/K	T_{x2}/K	T_{p2}/K	T_f/K	T_{rg}	$T_{x2}-T_{x1}$	$\Delta T/K$
$Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$	721	750	765	972	997	1230	0.59	222	29
$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ^[26]	639	749	752	875	900	1180	0.54	126	110
$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{6.5}Ag_{11}$ ^[26]	658	710	717	777	790	1168	0.56	67	52
$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{17.5}Ag_{10}$ ^[8]	658	707	717	810	823	1250	0.53	103	49
$Zr_{65}Al_{7.5}Co_{12.5}Ag_{15}$ ^[15]	645	707	720	809	825	-	-	102	62
$Zr_{65}(Al,Fe,Co,Ni,Ag)_{35}$ ^[21]	676	705	719	903	944	-	-	198	29

Note: T_g -glass transition temperature; T_{x1} -first crystallization temperature; T_{p1} -first exothermic peak temperature; T_{x2} -second crystallization temperature; T_{p2} -second exothermic peak temperature; T_f -melting end temperature; T_{rg} -reduced glass transition temperature, $T_{rg}=T_g/T_f$; ΔT -supercooled liquid region, $\Delta T=T_{x1}-T_g$

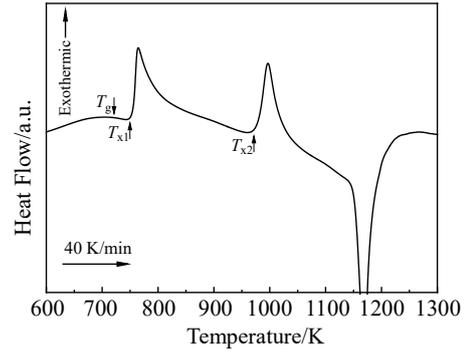


图 3 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of as-spun $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ alloy ribbon

图 3 曲线可以清晰地观察到玻璃化转变现象及过冷液相区，结合表 2 可以看出，玻璃化转变温度约为 721 K，过冷液相区宽度约为 29 K。相比于不含 Ag 元素的 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶合金^[26]（其过冷液相区宽度为 110 K）， $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金的过冷液相区宽度非常的狭窄。DSC 曲线中含有 2 个放热峰，说明非晶态合金是经过 2 个阶段完成晶化的。第 1 放热峰和第 2 放热峰之间的温度差高达 222 K，考虑到合金中含有大量具有正混合焓的 Co-Ag 原子对，第 1 放热峰阶段很可能形成了团簇状非晶相。

2.2 合金熔纺条带的晶化行为

为了分析 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在每个放热阶段的晶化行为，将合金分别在 830、880 和 1040 K 退火，温度分别对应为第 1 放热峰结束温度、第 1 和第 2 放热峰中间温度、第 2 放热峰结束温度，以分析合金经过第 1 和第 2 放热阶段的晶化产物。

图 4 所示为 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在不同温度退火 1 h 后 XRD 图谱。合金在第 1 放热峰结束温度（即

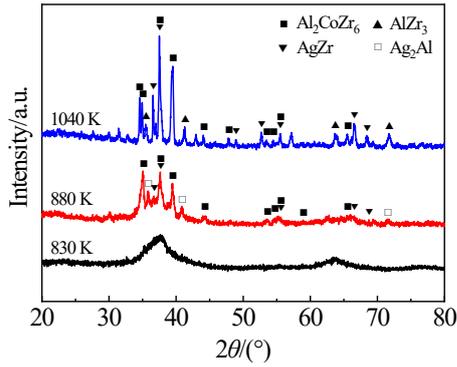


图 4 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在不同温度退火 1 h 后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of as-spun $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ ribbons annealed at different temperatures for 1 h

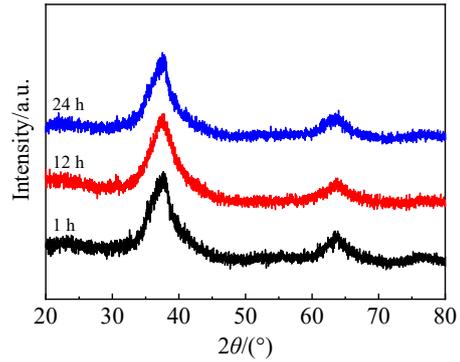


图 5 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在 830 K 退火不同时间后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of as-spun $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ ribbons annealed at 830 K for different durations

830 K) 退火 1 h 后, XRD 图谱与熔纺态合金相似, 仍然为非晶相的漫散射峰; 在第 1 和第 2 放热峰中间温度 (即 880 K) 退火 1 h 后, XRD 图谱显示为非晶相和析出相的混合相, 析出相为 $Al_2CoZr_6+AgZr+Ag_2Al$; 在第 2 放热峰结束温度 (即 1040 K) 退火 1 h 后, 析出相为 $Al_2CoZr_6+AgZr+AlZr_3$ 。根据熔纺条带 DSC 曲线 (图 3) 已经知道, 合金的第 1 次放热开始于 750 K, 830 K 对应于第 1 放热峰结束温度, 此时温度比第 1 次放热开始温度 (T_{x1}) 高 80 K, 而 XRD 图谱却显示出漫散射峰。这一结果表明, $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金在第 1 放热阶段形成了团簇状非晶相。

为了证实团簇状非晶相的热稳定性, 将 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在 830 K 分别退火 1、12 和 24 h, 以观察长时退火条件下合金的晶化产物。图 5 所示为 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在 830 K 退火不同时间后 XRD 图谱。可以看出, 即使是在第 1 放热峰结束温度退火高达 24 h 后, XRD 图谱仍显示为漫散射峰, 并没有明

显变化, 说明团簇状非晶相在长时退火状态下非常稳定。衍射峰位置在长时退火后几乎保持不变, 说明团簇状非晶相的结构非常稳定。这一现象表明, $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带退火过程中生成的团簇状非晶相具有极高的热稳定性。

在 830 K 退火条件下 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金中团簇状非晶相的热稳定性也可以通过 TEM 进一步证实。图 6 所示为 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金条带在 830 K 退火 24 h 后的 TEM 明场像、SAED 花样和 HRTEM 像。可以看出, 明场像中没有明显晶化现象, SAED 花样为典型的非晶衍射环, HRTEM 图像原子排布保持非晶合金的无序结构。 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在远高于 T_{x1} 温度下进行高达 24 h 长时退火后, 仍然没有形成长程有序结构, 退火前后 XRD 图谱和 TEM 图像无变化, 说明团簇状非晶相抗晶化能力强、抗原子重排能力强、热稳定性高。

图 7 所示为 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在 880 K 退火 1 h 后的 TEM 明场像、SAED 花样和 HRTEM

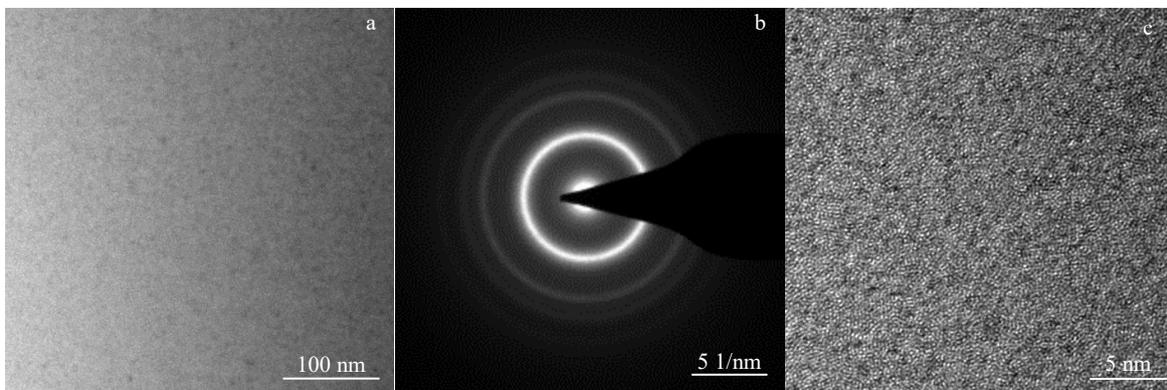


图 6 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在 830 K 退火 24 h 后的 TEM 明场像、SAED 花样和 HRTEM 像

Fig.6 TEM bright-field image (a), SAED pattern (b), and HRTEM image (c) of as-spun $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ alloy ribbon annealed at 830 K for 24 h

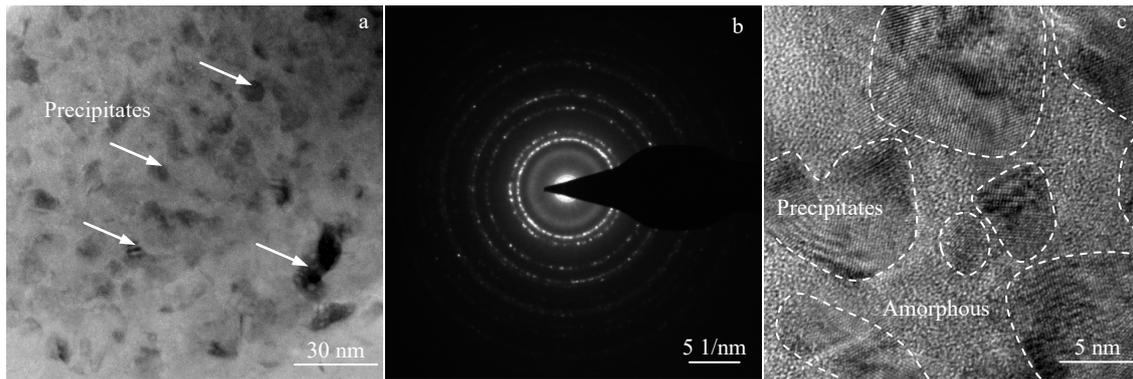


图 7 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带在 880 K 退火 1 h 后的 TEM 明场像、SAED 花样和 HRTEM 像

Fig.7 TEM bright-field image (a), SAED pattern (b), and HRTEM image (c) of as-spun $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ alloy ribbon annealed at 880 K for 1 h

像。从 TEM 明场像可以看出，析出相的平均尺寸约为 8 nm，均匀分布在非晶相基体中（图 7a）；SAED 花样中既可以看到非晶相的衍射环，也可以看到晶化相的衍射斑（图 7b）；通过 HRTEM 图像进一步确定，在图 7c 中可以清晰地看到原子排布无序结构的非晶相和有序结构的析出相，析出相内部不存在位错、断层、亚晶界等缺陷。根据不同温度退火条带 XRD 图谱（图 4）已经知道，880 K 退火 1 h 后，合金由非晶相和 $Al_2CoZr_6+AgZr+Ag_2Al$ 析出相混合构成。由于合金经过第 1 次放热已经形成团簇状非晶相，所以 880 K 退火 1 h 后的非晶相是结晶残余团簇状非晶相（以 C-glass' 表示），所以 880 K 合金由 C-glass'+ $Al_2CoZr_6+AgZr+Ag_2Al$ 组成。此外还能说明，即使是在远高于 T_{x1} 的第 1 和第 2 放热峰中间温度退火 1 h 且发生晶化的情况下，仍然有部分团簇状非晶相存在，这也进一步证实了 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金中团簇状非晶相的高热稳定性和强抗原子重排能力。

2.3 团簇状非晶相的形成

在非常宽的退火温度下（室温~830 K）， $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金熔纺条带退火可以形成团簇状非晶相。 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 非晶合金具有以下特点：（1）有明显的玻璃化转变过程，随后在结晶前有一个狭窄的过冷液相区；（2）DSC 曲线上分别有 2 个放热峰；（3）即使是在第 1 放热峰结束温度退火长达 24 h，仍能维持与铸态非晶合金几乎相同的宽 X 射线衍射峰；（4）退火状态下的 HRTEM 图像没有明显的变化。此外，团簇状非晶相也是一种非晶相，因为其同时满足非晶相的判定条件：（1）XRD 图谱、HRTEM 图像和 SAED 花样中不存在晶化相，（2）第 1 放热峰消失后会出现第 2 放热峰，（3）第 1 和第 2 放热峰之间存在宽域温度区间^[15-16,26]。

随着退火温度的升高，合金熔纺条带在第 1 放热阶

段从非晶态（am）结构转变为团簇状非晶玻璃相（C-glass），在第 1 和第 2 放热峰中间温度部分团簇状非晶相分解为贫 Ag 相（ Al_2CoZr_6 ）和富 Ag 相（ $AgZr+Ag_2Al$ ），温度继续升高至第 2 放热阶段则分解为贫 Ag 相（ $Al_2CoZr_6+AlZr_3$ ）和富 Ag 相（ $AgZr$ ）。Ag 元素在退火时发生富集与贫化，在晶化过程中扮演着重要角色，对团簇状非晶相的形成具有重要作用。与 Zr 含量为 65at% 的 $Zr_{65}Al_{7.5}Co_{27.5-x}Ag_x$ 合金不同，尽管成分类似，Zr 含量为 60at% 的 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金退火后并没有生成二十面体准晶和大晶格参数的亚稳态立方 Zr_2M 相^[15,21]。 $Zr_{65}(Al,Fe,Co,Ni,Cu)_{27.5-x}(Pd,Ag,Au)_x$ 合金初生相是晶格参数为 1.24 nm 的亚稳态立方 Zr_2M ($M=Al, Ni, Cu$) 结构^[27]； $Zr_{65}Al_{7.5}(Co,Ni,Cu)_{27.5-x}(Pd,Ag)_x$ ^[15-16,26] 和 $Zr_{70-x}Nb_x(Al,Ni,Cu)_{30-x}$ ^[27] 从过冷液相区析出的初生相是二十面体准晶。60at% 的 Zr 元素化学计量比，远离二十面体准晶和大晶格参数立方 Zr_2M 相，合金晶化时需要分解为 2 个以上的共存相。团簇状非晶相在热的作用下具有极高稳定性，致使 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金在宽域退火温度下（室温~830 K）表现出极高的非晶结构稳定性。

综合分析可以看出， $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 非晶合金 DSC 曲线 2 个放热峰之间的温度差高达 222 K，不仅出现了玻璃化转变和过冷液相区，同时也形成了团簇状非晶相。在高于 T_{x1} 的 830 K 温度下退火 1 h，即使合金中已经存在玻璃化转变和过冷液相区，仍然会形成团簇状非晶相。这种团簇状非晶相的形成可能是由于：（1）Co 和 Ag 元素的含量合计高达 30at%；（2）分解成贫 Ag 相（ Al_2CoZr_6 ）和富 Ag 相（ $AgZr+Ag_2Al$ ）需要元素长程重排；（3）具有正混合焓和大原子尺寸差的 Co-Ag 原子对的存在使得长程原子重排非常困难。这些因素的共

同作用, 使合金在玻璃化转变之后仍然可以形成团簇状非晶相。具有正混合焓和大原子尺寸差的原子对含量的增加是形成团簇状非晶相的重要因素。大原子尺寸的 Ag 元素, 可以抑制共晶相的分解, 从而导致团簇状非晶相的形成。

3 结 论

1) 具有玻璃化转变和过冷液相区的非晶态 $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金在高于 T_{x1} 温度下长时间退火后形成了团簇状非晶相。 T_{x1} 和 T_{x2} 之间的温度差高达 222 K。通过 HRTEM 图像发现即使在远高于 T_{x1} 的 830 K 温度下退火 24 h, $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ 合金仍表现为原子排布无序结构, 表明合金中形成了团簇状非晶相。

2) 退火温度升高到两放热峰中间温度 (880 K) 时, 合金由 C-glass'+ $Al_2CoZr_6+AgZr+Ag_2Al$ 相组成。退火温度升高到 T_{x2} 以上温度时, 结构转变为 $Al_2CoZr_6+AgZr+AlZr_3$ 相。

3) 团簇状非晶相抗晶化能力强, 这可能是由于组成元素长程重排困难造成的, 而组成元素长程重排又是结晶成 Al_2CoZr_6 、 $AgZr$ 和 Ag_2Al 相所必须的过程, 所以团簇状非晶相的热稳定性高。具有正混合焓和大原子尺寸差的 Co-Ag 原子对的大量存在, 是组成元素长程重排困难的原因。

4) 这种在较宽退火温度下具有抵抗晶化能力的高热稳定性非晶合金, 为开发新型耐热非晶合金提供了新的设计思路。

致 谢: 感谢中国矿业大学现代分析与计算中心在测试上给予的支持。

参考文献 References

[1] Wang Weihua(汪卫华). *Progress in Physics*(物理学进展)[J], 2013, 33(5): 177

[2] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Materials Science and Engineering R*[J], 2004, 44(2-3): 45

[3] Greer A L. *Science*[J], 1995, 267(5206): 1947

[4] Wang Shunping(王顺平), Li Chunyan(李春燕), Wang Haibo(王海博) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1759

[5] Zhu Z W, Gu L, Xie G Q et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(7): 2814

[6] Inoue A, Kong Fanli(孔凡利), Zhu Shengli(朱胜利) et al. *Journal of Hebei University of Technology*(河北工业大学学报)[J], 2018, 47(6): 1

[7] Inoue A, Wang Z, Louzguine-Luzgin D V et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 638: 197

[8] Inoue A, Kong F L, Zhu S L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153164

[9] Hu Zhuangqi(胡壮麒), Zhang Haifeng(张海峰). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(11): 1391

[10] Wang Weihua(汪卫华). *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*(中国科学院院刊)[J], 2022, 37(3): 352

[11] Chen Changjiu(陈长玖), Xu Rui(许 锐), Zhang Jinyong(张金勇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4381

[12] Wang Yihan(王一涵), Yuan Yuan(原 园), Yu Jiabin(喻嘉彬) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(4): 403

[13] McHenry M E, Willard M A, Laughlin D E. *Progress in Materials Science*[J], 1999, 44(4): 291

[14] Xing Yanxing(邢彦兴), Zhou Shaoxiong(周少雄), Dong Bangshao(董帮少) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1520

[15] Guo Y N, Inoue A, Han Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 783: 545

[16] Inoue A, Kong F L, Zhu S L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 707: 12

[17] Wan Y X, Li H S, Chen C J et al. *Intermetallics*[J], 2021, 135: 107233

[18] Ding J, Inoue A, Han Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696: 345

[19] Zhang Jinyong(张金勇), Zhao Congcong(赵聪聪), Wu Yijin(吴宜谨) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(2): 215

[20] Louzguine-Luzgin D V, Bazlov A I, Ketov S V et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 82: 396

[21] Ding J, Inoue A, Kong F L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 829: 154513

[22] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279

[23] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. *Materials Transactions*[J], 1991, 32(11): 1005

[24] Inoue A, Shibata T, Zhang T. *Materials Transactions*[J], 1995, 36(12): 1420

[25] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817

[26] Li M M, Inoue A, Han Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 1712

[27] Inoue A, Takeuchi A. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(6): 2243

Formation and Decomposition of Clustered Glass Phase in $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ Amorphous Alloy with High Thermal Stability

Wan Yixing¹, Liu Yanan², Cheng Yanhai¹

(1. School of Mechatronic Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. Advanced Analysis & Computation Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: An amorphous alloy $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ with high thermal stability was designed by introducing Co-Ag atom pair with positive mixing enthalpy and large atomic size difference and reducing Zr content. The as-spun amorphous alloy ribbons were prepared by vacuum single-roller melt-spinning method. The as-spun amorphous alloy ribbons were annealed at different temperatures. The structural characteristics and crystallization behavior of the as-spun amorphous alloy ribbons were studied by X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), and transmission electron microscope (TEM). The formation of clustered glass phase in $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ amorphous alloy and its effect on the thermal stability of the alloy were discussed. The results show that a fully amorphous phase (am) is formed in $Zr_{60}Al_{10}Co_{22}Ag_8$ as-spun alloy ribbons, and there are two exothermic peaks during heating. Clustered glass phase (C-glass) is formed after annealing at the temperature just above T_{x1} . Even being heated for up to 24 h, the alloy ribbons still exhibit atomic disordered structure. The crystallization behavior is as follows: [am]→[C-glass]→[C-glass'+Al₂CoZr₆+AgZr+Ag₂Al]→[Al₂CoZr₆+AgZr+AlZr₃] (where C-glass' is the crystalline residual clustered glass phase). The existence of a large number of Co-Ag atom pairs with positive mixing enthalpy and large atomic size difference leads to the difficulty of long range rearrangement of constituent elements, which induces the extremely high resistance to crystallization of clustered glass phase. This kind of amorphous alloys, which can produce clustered glass phase and resist crystallization under wide annealing conditions, provide a new design method for new heat-resistant amorphous alloy.

Key words: amorphous alloys; thermal stability; clustered glass phase; phase decomposition

Corresponding author: Liu Yanan, Ph. D., Advanced Analysis & Computation Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: liuyanancumt@cumt.edu.cn