

文章编号: 1004-0609(2006)07-1155-06

合金元素对 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 合金的 非晶形成能力与显微硬度的影响^①

杨元政, 仇在宏, 谢致薇, 白晓军
(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 用铜模吸铸法制备直径 2~3 mm 的 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Sn}$) 系列非晶合金。用 X 射线衍射、差式扫描量热仪和硬度实验等研究它们的非晶形成能力、热稳定性与显微硬度。该系列非晶合金均表现出两级晶化行为。 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的玻璃转变温度为 426.5 °C, 晶化起始温度为 467.7 °C, 过冷液相区为 41.2 °C。添加 Mg、Mo、Al 对过冷液相区影响比较小, 而添加 Sn 则使过冷液相区明显增大, 达到 51.6 °C, 合金的非晶形成能力有较明显提高, 热稳定性增强。 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 非晶合金的显微硬度为 HV594.3, 添加 2% (摩尔分数) 的 Mg、Mo 和 Al 对显微硬度影响不大, 而添加 2% Sn (摩尔分数) 却使显微硬度达到 HV755.7, 提高 27%。

关键词: $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ 合金; 块体非晶合金; 非晶形成能力; 显微硬度

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

Effects of alloying elements on glass forming ability and microhardness of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ alloy

YANG Yuan-zheng, QIU Zai-hong, XIE Zhi-wei, BAI Xiao-jun
(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510006, China)

Abstract: A series of bulk amorphous alloys $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mo}, \text{Al}, \text{Sn}$) with a diameter within 2 to 3 mm can be produced by copper mould sucking cast. The glass forming ability, thermal stability and microhardness were investigated using X-ray diffractometer, differential scanning calorimeter and microhardness tester. All $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ amorphous alloys show a two-stage crystallization behavior. For amorphous alloy $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$, the glass transition temperature is 426.5 °C, the onset of crystallization temperature T_x is 467.7 °C, the supercooled region ΔT_x is 41.2 °C. The introduction of Mg, Mo and Al has relatively small influence on ΔT_x , whereas the introduction of Sn can enhance ΔT_x from 41.2 °C to 51.6 °C, indicating that the glass forming ability is improved and the thermal stability is also increased. The microhardness of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ is HV594.3, and the introduction of 2% (mole fraction) alloying elements, namely Mg, Mo and Al, plays no apparent influence on the microhardness, however, the introduction of 2% Sn (mole fraction) can markedly increase the microhardness by 27% to HV755.7.

Key words: $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mo}, \text{Sn}, \text{Al}$) alloy; bulk amorphous alloy; glass forming ability; microhardness

Cu 基块体非晶合金与 Zr 基块体非晶合金相比, 具有更高的强度^[1~5], 如其拉伸强度达 2 000~2 160 MPa, 抗压强度达 2 060~2 150 MPa, 压缩塑

性变形为 0.8%~1.7%。特别是在添加 5% Ta 后形成的复合材料在断裂前形变达 15.3%^[6]。因此在工程上表现出较大的潜在应用价值。研究表明:

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371020); 广东省科技计划资助项目(2003B12106); 广东省自然科学基金资助项目(20010056, 4009459)

收稿日期: 2006-01-11; 修订日期: 2006-05-09

通讯作者: 杨元政, 教授; 电话: 020-39322575; E-mail: yangyz@gdut.edu.cn

$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 成分具有较强的非晶形成能力,其最大非晶尺寸一般在4~5 mm^[1, 2, 5, 7],添加不同的合金元素对其非晶形成能力与力学性能有不同的影响作用。如添加10% Be后^[8],合金的非晶形成能力有一定提高,其拉伸强度达2 450 MPa,拉伸形变量2.2%,抗压强度2 500 MPa,压缩变形量3.5%;而加2% Y(摩尔分数)后^[5],合金的玻璃形成能力与力学性能都没有明显变化;加Sn对合金的非晶形成能力有一定提高^[9],但对力学性能的影响还没有报道;添加Nb后^[10],合金的玻璃形成能力有一定提高,在2% Nb(摩尔分数)时,其最大抗压强度达2 250 MPa,1% Nb时,最达压缩变形量3.6%;添加Fe(Co, Ni)后^[11],合金的玻璃形成能力与力学性能有些变化,但提高并不明显;加5% Ta(摩尔分数)后^[6, 10],形成的复合材料压缩强度达2 332 MPa,变形量达15.3%;添加5% Pd(摩尔分数)(Ag, Pt, Au)后^[12, 13],非晶合金的压缩性能有一定的提高。齐民等^[14]研究了添加Al对Cu-Zr合金非晶形成能力影响的团簇模型,从理论上说明了在 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 合金中添加5%~7% Al(摩尔分数)时具有最强的非晶形成能力。本文作者将探讨Al、Sn、Mg、Mo等合金元素对 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 合金的玻璃形成能力和显微硬度的影响,并与上述相关的研究结果进行比较。

1 实验

采用纯度99.0%以上的金属Cu、Zr、Ti、Mg、Mo、Sn和Al原料,按所需摩尔比进行配料。在氩气保护下,用非自耗式电弧对原料进行多次熔炼,使合金成分均匀,然后采用铜模吸铸法制备直径为2~3 mm的合金棒。采用日本理学D/MaX-III A型X射线分析仪(Cu靶, K_{α} 射线, $\lambda = 0.154\ 184\ \text{nm}$)检测试样的相结构与相组成,并用TA热分析仪在DSC-TGA模式下研究样品的热稳定性,用MVK-H3型显微维氏硬度计测量硬度值。

2 实验结果

探讨不同Al含量对 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 合金的玻璃形成能力的影响。直径为3 mm的 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)合金的X射线衍射谱如图1所示。可以看出, $x = 0, 1, 2$ 时,都没有明锐的晶态衍射峰出现,仅有一个弥散的漫射峰,峰值出现在 $2\theta =$

40° 附近,表明这些为完全非晶态合金。当 $x = 3$ 时,出现的主要是明锐的晶态峰,说明添加3%的Al替代 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 中相应比例的Cu后,制得的 $d\ 3\ \text{mm}$ 的合金棒已不再是非晶态结构。

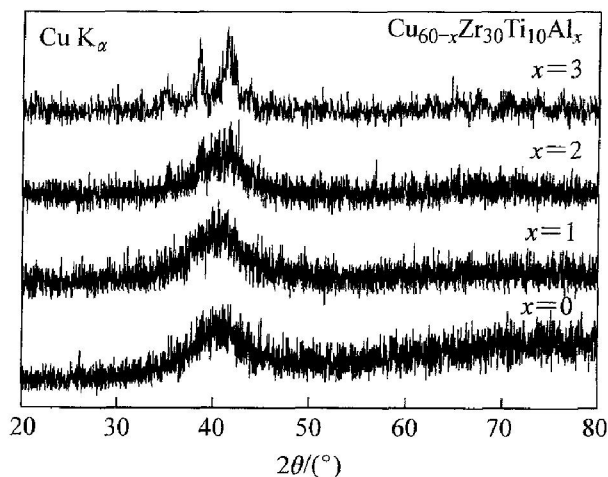


图1 直径3 mm的 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)合金的X射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) alloy rods with diameter of 3 mm

图2(a)所示为 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$)块体非晶合金的DSC扫描曲线。可见,Cu-Zr-Ti-Al系块体非晶都有两个明显的晶化放热峰,表明其在连续加热升温过程中表现为两级晶化行为,由图2(a)得出的块体非晶 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$)的特征温度如图2(b)所示。 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的玻璃转变温度 T_g 为 $426.5\ ^{\circ}\text{C}$ 、晶化起始温度 T_x 为 $467.7\ ^{\circ}\text{C}$ 、过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$)为 $41.2\ ^{\circ}\text{C}$ 、第一晶化峰值温度 T_{p1} 为 $479.6\ ^{\circ}\text{C}$ 、第二晶化峰值温度 T_{p2} 为 $527.4\ ^{\circ}\text{C}$, ΔT_x 为 $41.2\ ^{\circ}\text{C}$,稍大于文献报道的 $37\ ^{\circ}\text{C}$ ^[1, 2]。可以看出,添加1% Al后, T_g 、 T_x 、 T_{p1} 和 T_{p2} 都稍向低温方向移动, ΔT_x 稍提高到 $43.9\ ^{\circ}\text{C}$,随着Al含量提高到2%后, ΔT_x 则下降到 $38.2\ ^{\circ}\text{C}$ 。

图3所示为不同Sn含量的直径3 mm的 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)合金的X射线衍射谱。可以看出, $x = 0, 1, 2$ 时,不存在锐利的晶态衍射峰,仅有一个弥散的漫射峰,峰值出现在 $2\theta = 40^{\circ}$ 附近,表明这些为完全非晶态合金。当 $x = 3$ 时,在 $2\theta = 38^{\circ}$ 附近出现晶态衍射峰,说明添加3% Sn替代Cu后,制得的 $d\ 3\ \text{mm}$ 的合金棒已不再是完全非晶态结构。根据图3的实验结果,通过制备直径5 mm的 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_2$ 合金发现,该合金此时已表现为晶态合金,即铜模吸铸法制备的

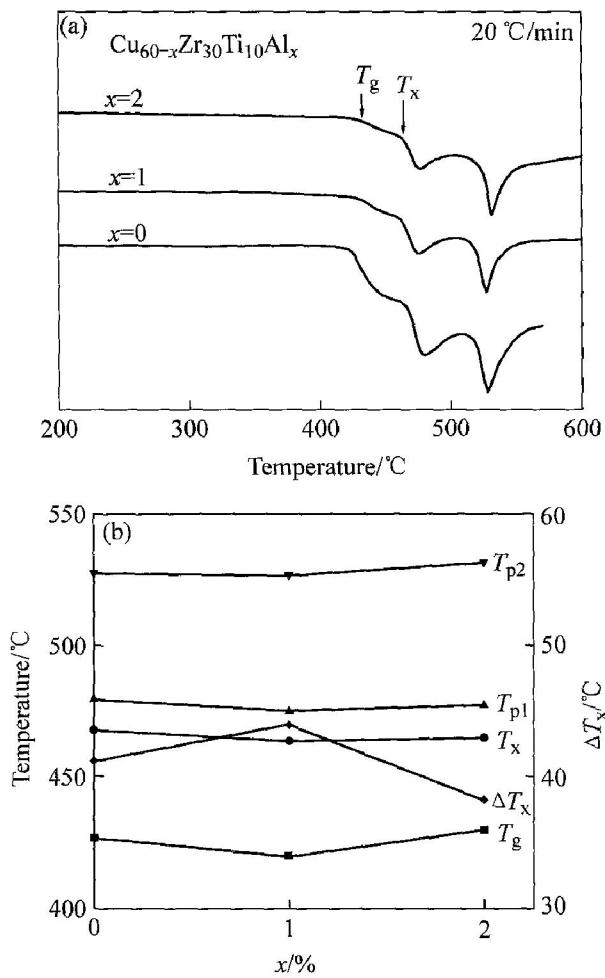


图 2 块体非晶 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$) 在 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率下的 DSC 曲线和特征温度

Fig. 2 DSC curves(a) and characteristic temperatures(b) of $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$) bulk metallic glass alloys at heating rate of $20\text{ }^\circ\text{C/min}$

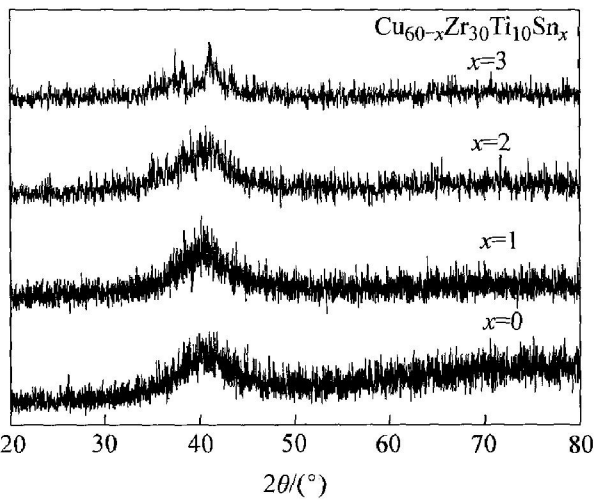


图 3 直径 3 mm 块体非晶 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) 的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) alloy rods with diameter of 3 mm

$\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_2$ 块体非晶合金的最大尺寸在 3~5 mm 之间。

图 4(a) 所示为 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_x$ ($x = 0, 1, 2$) 块体非晶合金的 DSC 扫描曲线。可见, Cu-Zr-Ti-Sn 系块体非晶都有两个明显的晶化放热峰, 即表明为两级晶化行为, 由图 4(a) 得出的块体非晶 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_x$ ($x = 0, 1, 2$) 的特征温度如图 4(b) 图所示。与 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 块体非晶相应的特征温度对比, 添加 1% Sn 后, T_g 向低温区移动, 变为 $422.5\text{ }^\circ\text{C}$, 而 T_x 、 T_{p1} 和 T_{p2} 都向高温区移动, ΔT_x 提高到 $53.3\text{ }^\circ\text{C}$, Sn 含量提高到 2% 后, T_g 、 T_x 、 T_{p1} 均向高温区移动, T_{p2} 几乎没有改变, ΔT_x 也提高到 $51.6\text{ }^\circ\text{C}$, 相对 $\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_1$ 块体非晶, 其 ΔT_x 有所降低。总体而言, 添加适量 Sn 元素后, 合金玻璃形成能力有所提高, 热稳定性增强。据文献 [1, 2] 报道: 添加 1% Sn 时的 ΔT_x 为 $46\text{ }^\circ\text{C}$, 比目前的数据偏低, 但变化趋势是一致的。

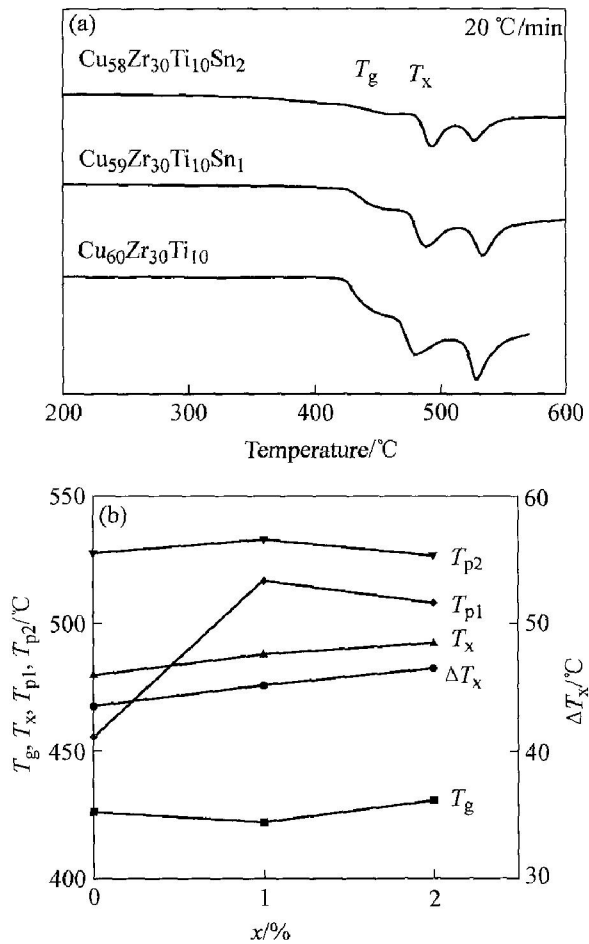


图 4 块体非晶 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_x$ ($x = 0, 1, 2$) 在 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率下的 DSC 曲线及特征温度参数

Fig. 4 DSC curves(a) and characteristic temperatures(b) of $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_x$ ($x = 0, 1, 2$) bulk metallic glass alloys at heating rate of $20\text{ }^\circ\text{C/min}$

接下来比较添加 2% 的 Mg、Mo、Al、Sn 等不同合金元素对非晶形成能力的影响。图 5(a) 所示为 $d\ 3\text{ mm}$ 的 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ 合金棒的 X 射线衍射谱。可以看出, 添加 2% Mg 后, 合金 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mg}_2$ 与 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_2$ 和 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_2$ 一样都没有尖锐的晶态衍射峰, 仅有一个漫散射峰, 表明其为完全非晶态结构, 即添加 Mg 后, Cu-Zr-Ti 基合金仍具有较好的玻璃形成能力, 采用铜模吸铸法可以制得直径不小于 3 mm 的块体非晶合金。与添加 Be 的研究结果相比较^[6], 同一主族的 Mg 元素对该合金的玻璃形成能力的影响具有一定的相似性。

图 5(b) 所示为直径 2~3 mm $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mo}_2$ 合金棒的 X 射线衍射谱。 $d\ 3\text{ mm}$ 的 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mo}_2$ 合金的 X 射线衍射谱在 $2\theta = 40^\circ$ 附近有一个弥散的漫射峰, 在漫射峰上还出现一个锐利的晶态衍射峰, 表明该合金以非晶相为主, 同时存在少量的晶

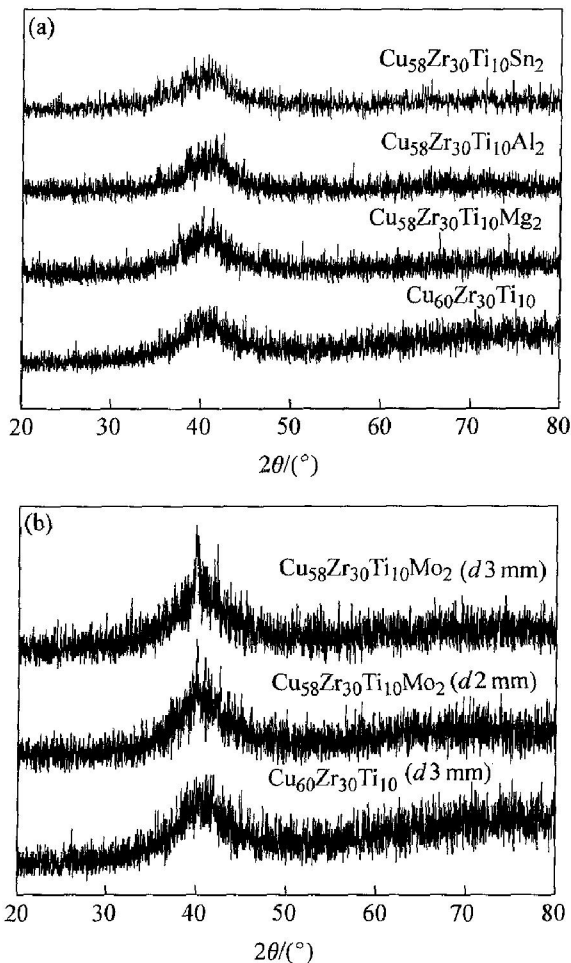


图 5 直径 3 mm 的 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Sn}$) 合金和直径 2~3 mm 的 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mo}_2$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Sn}$) alloy rods with diameter of 3 mm (a) and $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mo}_2$ alloy rods with diameter of 2~3 mm (b)

态相。当吸铸成 $d\ 2\text{ mm}$ 的合金棒后, 锐利的晶态峰已经钝化, 表明此时 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mo}_2$ 合金几乎为完全非晶态, 但与 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 非晶合金的漫射峰相比, 可知合金元素 Mo 的添加, 使该合金的玻璃形成能力下降, $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mo}_2$ 合金形成非晶合金的临界尺寸应小于 3 mm。

图 6(a) 所示为在 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的块体非晶 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Mo}, \text{Sn}, \text{Al}$) 的 DSC 曲线。可见均表现出两级晶化行为。由图 6(a) 得到各块体非晶合金的 T_g 、 T_x 、 T_{p1} 、 T_{p2} 和 ΔT_x 如图 6(b) 所示。由图可见, 添加合金元素后, 所得块体非晶试样的特征温度与 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 相比均有所变化。如添加 Mo 元素后, T_g 、 T_x 和 T_{p1} 也向低温区移动, ΔT_x 为 $37.7\text{ }^\circ\text{C}$, 较 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 有所减小, 表明添加 Mo 元素后, $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 合金的玻璃形成

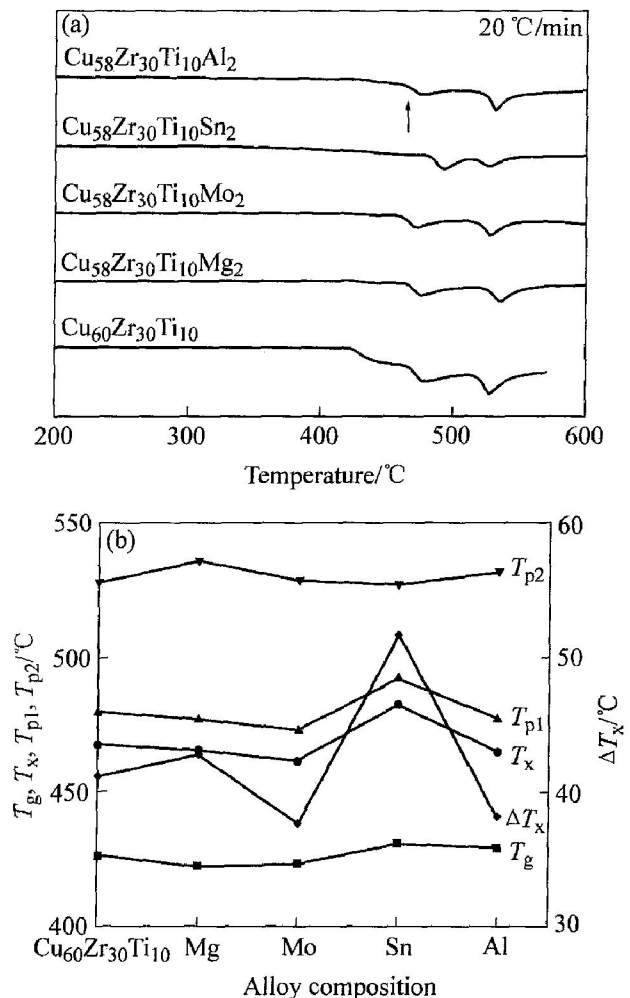


图 6 块体非晶 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Mo}, \text{Sn}, \text{Al}$) 在 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的 DSC 曲线及特征温度

Fig. 6 DSC curves(a) and characteristic temperatures(b) of $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Mo}, \text{Sn}, \text{Al}$) bulk metallic glass alloys at heating rate of $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

能力降低, 与图 5(b) 的实验结果相一致; 添加 Al 元素, 将使 ΔT_x 有较大下降, 而其它的特征温度改变较小; 添加 Mg 元素, 则非晶合金的特征温度变化均不明显; 但是添加 Sn 元素后, T_g 、 T_x 和 T_{pl} 均向高温区移动, 特别是 ΔT_x 增加到 51.6 °C。

图 7 所示为各非晶态合金试样的显微硬度。Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 非晶合金的硬度为 HV594.3, 这个值比报道的显微硬度 HV660 低 10%^[1, 2]。可以看出, 添加少量合金元素 Mg、Mo 和 Al, 对该非晶合金的显微硬度影响不大, 而添加 2% Sn(摩尔分数) 却使得显微硬度 HV 提高 27%, 达到 HV755.7, 这个值比加 7.5% Be(摩尔分数) 的 (Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀)_{92.5}-Be_{7.5} 非晶合金的 HV710 高 5% 左右^[6]。

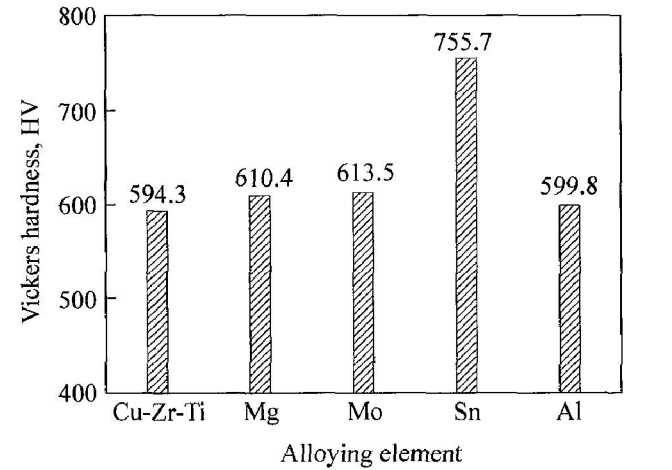


图 7 块体非晶 Cu₅₈Zr₃₀Ti₁₀M₂ (M = Mg、Mo、Sn、Al) 的显微硬度

Fig. 7 Vicker's hardness for bulk metallic glass Cu₅₈Zr₃₀Ti₁₀M₂ (M = Mg, Mo, Sn, Al)

3 分析与讨论

X 射线衍射实验与由 DSC 获得的过冷液相区 ΔT_x 等参数表明: 适量的 Sn 对 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 合金的非晶形成能力有明显提高; Al 和 Mg 对其非晶形成能力影响不明显; 而 Mo 的引入则不利于非晶的形成。以下从各原子的几何尺寸差与各元素之间的混合热角度加以分析。

表 1 列出了相关元素的原子半径和混合热的数值^[15]。可见, Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 非晶合金中, Cu 为小原子, 占 60%, Zr 为大原子, 占 30%, 中间原子 Ti 仅占 10%。因此, Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 非晶的形成主要依赖于过冷熔体中小原子 Cu 的扩散, 因此添加的合金元素必须具有阻碍 Cu 原子的扩散, 增强过冷熔体稳定性的作用。一般说来, 原子迁移与熔体的致密度有关, 同时与熔体中的大、中、小不同尺寸的原

子比例有关。由表 1 可知, Mg 的原子半径与 Zr 的极相近, 从熔体中应有大、中、小不同原子匹配的角度上, Mg 的引入对阻碍 Cu 原子的扩散并不有利; 类似地, Al 的原子半径与 Ti 的极相近, 因此 Al 的引入对阻碍 Cu 原子扩散作用也不太明显。因此, Mg 与 Al 这两种原子对增强非晶形成的作用不明显。Sn 原子与 Mo 原子的半径比 Ti 的明显小, 比 Cu 的原子半径明显大, 对阻碍 Cu 原子的扩散作用应更明显。因此, 这两种原子从原子大小角度应有利于非晶的形成。但上述实验表明, Sn 的引入对非晶形成作用比较明显, 而 Mo 的引入则不利于非晶的形成, 这需从添加元素与主要元素之间的混合热的角度来分析。

从表 1 可知, Mg 与 Cu、Zr、Ti 的混合热分别为: -3、6、16 kJ/mol, 而 Cu 与 Zr 的混合热为: -23 kJ/mol。可见, Mg 与 Cu 有结合的趋势, 但与 Ti 和 Zr 有较强的排斥作用, 因此一定有阻碍 Cu 原子扩散和利于非晶形成的趋势; Al 与 Cu、Zr、Ti 的混合热分别为: -1、-44、-30 kJ/mol, 后两者比 Cu 与 Zr 的混合热-23 kJ/mol 负的更大, Al 主要与 Zr 和 Ti 结合, 对提高非晶形成能力有一定作用。Mo 与 Cu 有巨大的正的混合热达 19 kJ/mol, 与非晶形成要求具有大的负的混合热相背离。因此, Mo 的引入应不利于非晶的形成。而 Sn 与 Cu 具有较小的正的混合热, 同时与 Zr 和 Ti 具有较大负的混合热, 因此, Sn 的引入应有利于非晶的形成。所以, 从原子半径差与混合热两个方面分析可以得出: 适量 Sn 的添加对提高 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 合金的非晶形成能力比较明显, 而 Al 和 Mg 的这种作用相当有限, 但从增多组元的角度, 增大了熔体的熵对非晶形成的提高有一定的作用, Mo 则不利于合金非晶形成能力的提高。

表 1 合金元素的原子半径与混合热

Table 1 Atomic radius and mixing heat of alloying elements

Element	R/nm	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
		Cu	Zr	Ti
Zr	0.162	- 23		0
Mg	0.160	- 3	6	16
Ti	0.147	- 9	0	
Al	0.143	- 1	- 44	- 30
Sn	0.141	7	- 43	- 21
Mo	0.136	19	- 6	- 4
Cu	0.128		- 23	- 9

上述实验表明: $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_2$ 非晶合金的硬度最高, 这可能与非晶合金的无规密堆结构相关联, 而这种无规密堆结构与非晶形成能力相关^[15]。因此, 非晶合金的硬度等力学性能与组元、特别是与其非晶形成能力的关系尚有待进一步的研究。

4 结论

1) 用 2% 合金元素替代 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 合金中的 Cu, 可以制得直径不小于 3 mm 的 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mg}_2$ 、 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Al}_2$ 和 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_2$ 非晶合金, 但对于 $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Mo}_2$ 合金, 形成完全非晶的临界直径小于 3 mm。

2) $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mo}, \text{Sn}, \text{Al}$) 系列非晶合金均表现为两级晶化行为。 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的玻璃转变温度为 426.5 °C, 晶化起始温度为 467.7 °C, 过冷液相区为 41.2 °C, 第一晶化峰值温度为 479.6 °C, 第二晶化峰值温度为 527.4 °C。

3) 添加 2% Mg、Mo、Al 对非晶合金 $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{M}_2$ 的 ΔT_x 影响比较小; 但添加 2% Sn 后 ΔT_x 增加到 51.6 °C, 合金的玻璃形成能力明显提高, 热稳定性增强。并从原子尺寸差和混合热角度分析说明了 Mg、Mo、Al 和 Sn 对非晶形成能力的影响。

4) $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 非晶合金的硬度 HV 为 594.3, 添加 2% 的 Mg、Mo 和 Al 等合金元素对该非晶合金的显微硬度影响不大, 而添加 2% Sn 却使得显微硬度提高了 27%, 达到 HV755.7。

REFERENCES

- [1] Inoue A, Zhang W, Kurosaka K. Thermal and mechanical properties Cu-based Cu-Zr-Ti bulk glassy alloys[J]. Mater Trans, 2001, 42(6): 1149 - 1151.
- [2] Inoue A, Zhang W, Zhang T, et al. High strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems[J]. Acta Mater, 2001, 49: 2645 - 2652.
- [3] 杨英俊, 孙剑飞, 李永泽, 等. 二元共晶比例法制备铜基大块非晶合金[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1179 - 1183.
YANG Ying-jun, SUN Jian-fei, LI Yong-ze, et al. Fabrication of Cu-based bulk metallic glasses by binary deep eutectic method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1179 - 1183.
- [4] 孔 见, 陈 光, 王志华, 等. $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ 块体非晶合金的热稳定性和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1585 - 1589.
- [5] Inoue A, Zhang W, Zhang T, et al. Cu-based bulk glassy alloys with high tensile strength of over 2 000 MPa[J]. J Non-Crystalline Solids, 2002, 304: 200 - 209.
- [6] Lee J C, Kim Y C, Ahn J P, et al. Enhanced plasticity in a bulk amorphous matrix composite: macroscopic and microscopic viewpoint studies[J]. Acta Mater, 2005, 53: 129 - 139.
- [7] Nagahama D, Ohkubo T, Mukai T, et al. Characterization of nanocrystal dispersed $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ metallic glass[J]. Mater Trans, 2005, 46(6): 1264 - 1270.
- [8] Inoue A, Zhang T, Kurosaka K, et al. High-strength Cu-based glassy alloys in Cu-Zr-Ti-Be system[J]. Mater Trans, 2001, 42(8): 1800 - 1804.
- [9] Zhang Q S, Zhang H F, Deng Y F, et al. Bulk metallic glass formation of Cu-Zr-Ti-Sn alloys[J]. Scripta Mater, 2003, 49: 273 - 278.
- [10] Zhang T, Inoue A. Thermal stability and mechanical properties bulk glassy Cu-Zr-Ti-(Nb, Ta) alloys[J]. Mater Trans, 2002, 43(6): 1367 - 1370.
- [11] Zhang T, Yamamoto T, Inoue A. Formation, thermal stability and mechanical properties of $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{100-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) bulk glassy alloys[J]. Mater Trans, 2002, 43(12): 3222 - 3226.
- [12] Louzguine D V, Kato H, Inoue A. Investigation of mechanical properties and devitrification of Cu-based bulk glass formers alloyed with noble metals[J]. Sci Technol Adv Mater, 2003, 4: 327 - 331.
- [13] Louzguine D V, Yavari A R, Inoue A. Devitrification behavior of CuZrTiPd bulk glassy alloys[J]. Philosophical Magazine, 2003, 83(26): 2989 - 3003.
- [14] 朱 健, 齐 民. 添加 Al 对 Cu 基合金非晶形成能力影响的团簇模型[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1145 - 1148.
ZHU Jian, QI Min. Cluster models for effect of Al addition on glass forming ability of Cu-based amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 1145 - 1148.
- [15] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of main alloying element[J]. Mater Trans, 2005, 46(12): 2817 - 2829.

(编辑 陈爱华)