

文章编号: 1004 - 0609(2004)09 - 1585 - 05

Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 块体非晶合金的热稳定性和力学性能^①

孔 见, 陈 光, 王志华, 孙强金

(南京理工大学 金属纳米材料与技术联合实验室, 南京 210094)

摘 要: 采用差压铸造法成功制备了 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 块体非晶合金, 研究了其热稳定性和力学性能。结果表明: 该块体非晶合金的玻璃转变温度 $T_g = 672$ K, 晶化温度 $T_{x_1} = 735$ K, 过冷液相区 $\Delta T_x = 63$ K, 约化玻璃温度 $T_{rg} = 0.575$, 弯曲断裂强度高达 2 350 MPa, 断裂前弹性变形量为 2.1%, 弯曲模量为 102 GPa; 淬态微米级结晶相的出现使合金的三点弯曲断裂强度下降至 1 100 MPa。

关键词: 块体非晶合金; 玻璃形成能力; 力学性能

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

Thermal stability and mechanical properties of Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk amorphous alloys

KONG Jian, CHEN Guang, WANG Zhi-hua, SUN Qiang-jin

(Joint Laboratory of Nanostructured Materials and Technology,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk amorphous alloy was prepared by differential pressure casting. Thermal stability and mechanical properties were studied. The results show that the glass transition temperature(T_g), crystallization temperature(T_{x_1}), temperature interval of supercooled liquid region $\Delta T_x (= T_{x_1} - T_g)$ and reduced glass transition temperature(T_{rg}) are proved to be 672 K, 735 K, 63 K, and 0.575, respectively. The bulk glass also exhibits high three point bending flexural strength of 2 350 MPa, flexural modulus of 102 GPa and fracture strain of 2.1%. The three point bending flexural strength of the alloys declines to 1 100 MPa with the appearance of a microsize quenched in crystallization.

Key words: bulk amorphous alloy; glass-forming ability(GFA); mechanical properties

自 1960 年 Duwez 教授等^[1]首次采用熔融金属急冷法制备出金属非晶以来, 金属非晶合金的研究已取得了一系列成就。从 1988 年至今, 以日本东北大学 Inoue 研究组和美国加州理工大学 Johnson 研究组为代表, 采用金属模铸造、水淬、定向凝固、射流成形等多种近快速凝固方法直接将多种液态合金制备成块体非晶合金, 使具有优异力学性能的非晶合金作为结构材料使用成为可能。目前, 能够形成大块非晶合金的多元合金系主要有: Mg 基^[2]、Zr 基^[3]、Ti 基^[4]、Fe 基^[5]、Co 基^[6]、Ni 基^[7]和 Cu 基^[8-10]等, 其中铜基块体非晶合金以其优异的力学

性能引起了广泛的关注。

1995 年, Johnson 研究组的 Lin 等^[8]根据 Ti-Zr-Ni 和 Ti-Zr-Cu 三元系相图, 研究了 Ti-Zr-Ni 与 Ti-Zr-Cu 系合金的非晶形成能力, 采用铜模浇铸法制备了最大尺寸为 4 mm × 6 mm × 30 mm, 成分为 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 的板条状块体非晶, 估计其临界冷却速度约为 250 K/s。显微硬度测试与冷轧实验表明该合金具有极佳的力学性能。2003 年, Calin 等^[10]研究了 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 合金的压缩性能, 该合金的弹性极限 σ_y 和抗压强度 σ_{max} 分别为 2 102、2 186 MPa, 弹性模量 E 为 109 GPa, 弹性变形量 ϵ_y 和

① 基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK 2001053); 南京理工大学科研发展基金资助项目(AB96054)
收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-04-22 作者简介: 孔 见(1970-), 男, 博士研究生。
通讯作者: 陈 光, 教授, 博士; 电话: 025-84315159; 传真: 025-84315159; E-mail: gchen@mail.njust.edu.cn

断裂变形量 ε_f 分别为 2.1%、2.3%。研究表明, 通过添加 Si、Fe 等元素还可形成纳米晶/非晶复合材料, 并可进一步提高 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 合金的力学性能。

本文作者采用自制的真空差压铸造设备制备了 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 块体非晶合金, 研究了合金的热稳定性、力学性能和断口形貌特征。

1 实验

Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 块体非晶合金的制备分 2 步: 1) 选用纯度 > 99.7% 的铜、钛、锆、镍金属, 按名义成分 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 配制合金, 在非自耗真空电弧炉(钨电极、水冷铜坩埚)中熔炼母合金; 2) 在自制的真空差压铸造设备中, 在合适的压差下将金属熔体注入铜模中, 制得外形尺寸为 1 mm × 10 mm × (5070) mm 的板条状试样。通过控制制备条件, 可制得全非晶及部分非晶样品。

用日本理学 1083 型 X 射线衍射仪确定试样是否为全非晶样品; DSC 和 DTA 试验在岛津 DSC-50 和 DTA-50 上进行; 非晶样品的三点弯曲试验在岛津 AGS-10KND 试验机上测定, 应变速率为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 用 JSM-6300 扫描电镜观察弯曲试验的断口形貌。

2 结果

图 1 所示为 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 合金的 X 射线

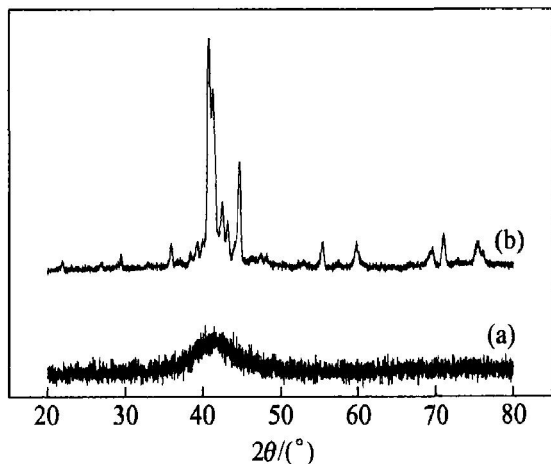


图 1 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk amorphous alloy

(a) —Amorphous;

(b) —Amorphous with quenched in crystallization

衍射谱(CuK α), 曲线(a)上只有一个宽大的衍射峰, 没有明显的与结晶相对应衍射峰。将该试样表面打磨后, 中心部位的 X 射线衍射谱完全相同, 表明该试样为全非晶样品。(b) 曲线中出现了结晶相的衍射峰, 说明该试样为非晶+ 淬态晶相样品。

图 2 和图 3 所示为 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 块体非晶合金的热分析曲线(DSC 和 DTA), 升温速度为 20 K/min。由 DSC 曲线测定出玻璃转变温度 $T_g = 672 \text{ K}$, 晶化温度 $T_{x_1} = 735 \text{ K}$, 过冷液相区 $\Delta T_x = 63 \text{ K}$ 。由 DTA 曲线可以看出, 该合金存在 2 个晶化峰, 分别为 $T_{x_2} = 789 \text{ K}$, $T_{x_3} = 834 \text{ K}$ 。合金的固相线温度 $T_s = 1124 \text{ K}$, 液相线温度 $T_l = 1168 \text{ K}$, 其约化玻璃温度 $T_{rg} = 0.575$ 。表 1 对比总结了与 Lin 等^[8]所测定的结果。由此可知, 本文测定的玻璃转变温度 T_g 与 Lin 等^[8]所测定的 T_g 相当, T_{x_1} 高 18 K, 过冷液相区 ΔT_x 宽 17 K, 约化玻璃温度 T_{rg} 一致。

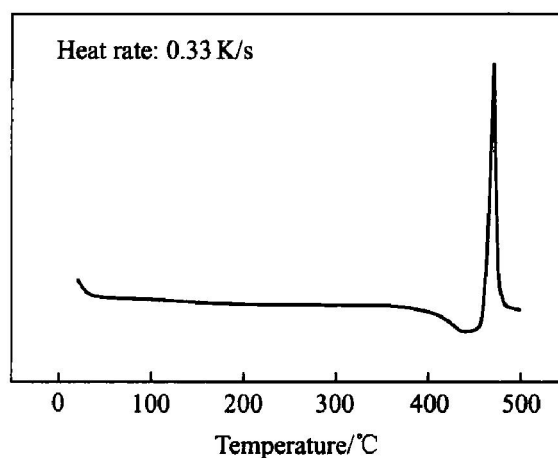


图 2 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 块体非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC thermogram of Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk amorphous alloy

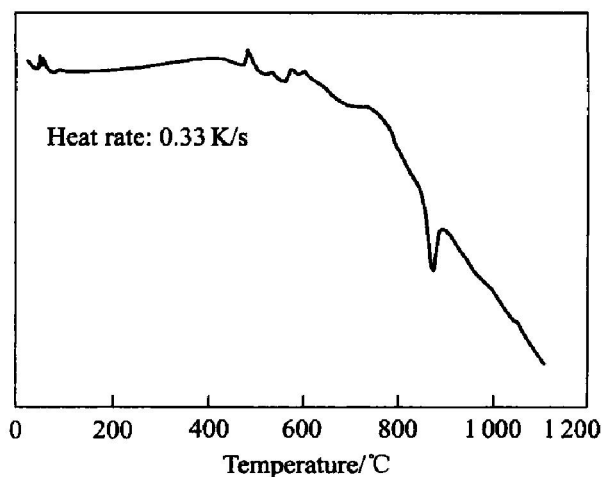


图 3 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ 块体非晶合金的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA thermogram of Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk amorphous alloy

表 1 Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金的

T_g 、 T_x 、 ΔT_x 、 T_s 、 T_l 与 T_{rg}

Table 1 T_g , T_x , ΔT_x , T_s , T_l and T_{rg} of Cu47Ti34Zr11Ni8 bulk amorphous alloy

Fabrication method	T_g /K	T_{x_1} /K	ΔT_x /K	T_{x_2} /K
Copper mold cast ^[8]	671	717	46	778
Differential pressure cast	679	728	49	789

Fabrication method	T_{x_3} /K	T_s /K	T_l /K	T_{rg}
Copper mold cast ^[8]	813	1105	1160	0.578
Differential pressure cast	834	1127	1168	0.581

图 4 所示为 Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金与同成分非晶+ 晶态相样品的三点弯曲实验结果。结果表明: 全非晶样品的弯曲强度高达 2 350 MPa, 断裂前弹性变形量为 2. 1%, 弯曲模量为 102 GPa; 非晶+ 晶态相样品的弯曲强度为 1 100 MPa, 断裂前弹性变形量为 1. 0%, 弯曲模量为 117 GPa。由此可知, Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金具有极优异的力学性能, 一旦存在淬态晶相, 其力学性能将大幅下降。

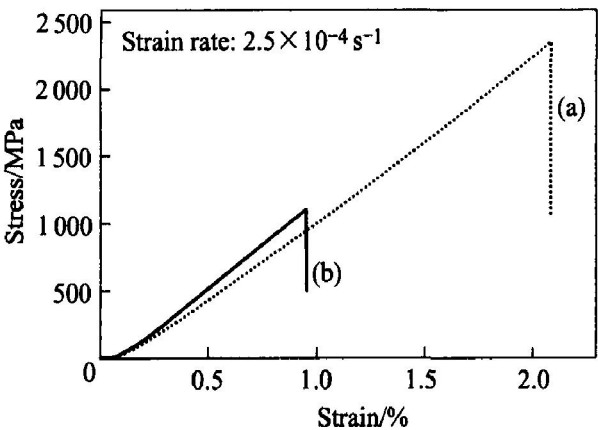


图 4 Cu47Ti34Zr11Ni8 合金三点弯曲实验结果

Fig. 4 Bending flexural stress-strain curves of Cu47Ti34Zr11Ni8 bulk amorphous alloy
(a) —Amorphous;
(b) —Amorphous with quenched in crystallization

图 5 所示为 Cu47Ti34Zr11Ni8 合金三点弯曲试样断口的 SEM 形貌, 图 5(a) 为非晶样品的断口, 为典型的脉络状花样, 图 5(b) 为含淬态结晶相样品的断口, 脉络状花样不连续, 终止在晶体相附近, 晶体相的断裂面由其解理面构成, 晶体相的尺寸约为几微米。

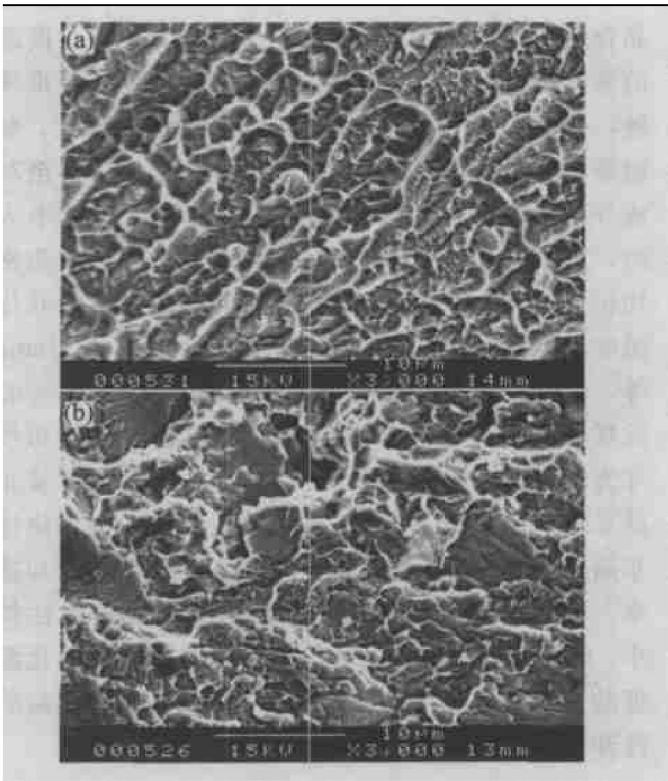


图 5 Cu47Ti34Zr11Ni8 合金三点弯曲试样断口 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphologies of bend fracture surface of Cu47Ti34Zr11Ni8 bulk amorphous alloy
(a) —Amorphous;
(b) —Amorphous with quenched in crystallization

3 讨论

3.1 Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金的玻璃形成能力

在多元合金体系中形成块体非晶要满足 Inoue^[11] 3 个经验准则: 1) 至少要含有 3 个以上的组元; 2) 主要组元之间原子尺寸差的比率要高于 12%; 3) 组元之间要具有负的混合热。Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金包含 2 类原子, 即前过渡族和后过渡族原子, 合金的 4 个组元的原子半径分别为 Cu 0. 128 nm, Ti 0. 147 nm, Zr 0. 160 nm, Ni 0. 124 nm, 除 Cu-Ni、Ti-Zr 原子对外, 其它原子对尺寸差的比率都高于 12%。组元之间混合热^[12] 为 Cu-Ti - 13 kJ/mol, Cu-Zr - 22 kJ/mol, Cu-Ni 2 kJ/mol, Ti-Zr 0 kJ/mol, Ti-Ni - 20 kJ/mol, Zr-Ni - 62 kJ/mol, 除 Ti-Zr 与 Cu-Ni 原子对间混合热接近 0 外, 其它原子对间具有较大的负混合热。

3.2 Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金的热稳定性
差压铸造法制备的 Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶

合金具有较高的热稳定性, T_g 与 Lin 等^[2]报道的基本相当, 而 T_{x_1} 提高了 18 K。这种差异不难理解, 一般认为 T_g 是块体非晶合金的本征属性, 对制备方法并不敏感, 仅与材料的成分有关, 甚至对成分也不敏感, 例如 Zr 基非晶, 在成分变化不大时, T_g 变化很小^[11]。但 T_{x_1} 与液淬后非晶的状态密切相关, 当非晶中存在淬态核时, 非晶合金的晶化温度随淬态核的出现而下降。Inoue 与 Jiang 等^[13, 14]在研究铸态的铜基 Cu60Zr30Ti10 系合金时发现, XRD 证明为非晶的合金实际是由非晶和尺寸为 4 nm 的淬态核所构成, 这一发现说明铜基非晶是较易形成淬态核的。采用差压铸造法制备块体非晶合金时, 压差易调控, 可以获得较高的冷却速率, 与铜模铸造法相比, 淬态核出现的可能性较小, 因而 2 种制备方法获得的块体非晶合金晶化温度的差异应是由于淬态核的有无及多少所致, 高的冷却速率提高了合金的热稳定性。

3.3 Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金的力学性能

块体非晶合金具有优异的力学性能, 研究 Cu47Ti34Zr11Ni8 合金的弯曲性能具有重要的理论与实践意义。完全非晶的 Cu47Ti34Zr11Ni8 合金具有很高的弯曲断裂强度、弹性应变和较低的弯曲模量, 这种独特的力学性能来源于非晶独特的结构。块体非晶具有类液态的密堆结构, 与晶态金属材料不同, 其变形不能依靠位错滑移或孪生变形来完成, 而是以非均匀流变的方式完成^[11]。在这种变形机制下, 变形被局限在薄的切变带内, 由于切变带内存在极大的应变, 导致局域的软化, 使变形进一步集中于切变带内, 并以不稳定方式扩展, 形成脉络状花样(图 5)。

当块体非晶合金中出现晶态相后, 材料的破断方式将取决于晶体相的性质、尺寸和体积分数。Bian 等^[15]详细研究了含有不同体积分数淬态结晶相的 Zr52.5Cu17.9Ni14.6Al10Ti5 块体非晶合金的力学性能。结果表明: 随着微米级硬质淬态结晶相的体积分数与尺寸的增加, 试样从韧性断裂向脆性断裂转变。从本文研究结果来看, 当淬态结晶相尺寸较大且具有一定体积分数时, 材料的力学性能大幅度下降, 原因可能是多方面的: 一是结晶相的析出导致基体成分的改变, 使非晶基体性能发生变化; 二是结晶相与非晶基体的界面易引起应力集中, 使之成为薄弱的区域, 有利于裂纹的形核与扩展, 引起材料早期的断裂。在微观形貌上, 表征块体非晶合金非均匀流变特征的脉络状花样发生改变, 脉络

状花样在晶体相附近终止, 使含淬态结晶相的 Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金的微观形貌由不连续的纹络和晶体相的解理面构成。结晶相的析出使基体的变形方式发生了改变, 导致弯曲强度大幅度下降。

4 结论

1) 采用差压铸造法可以制备尺寸为 1 mm × 10 mm × (5070) mm 的 Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金, 其玻璃转变温度 $T_g = 672$ K, 晶化温度 $T_{x_1} = 735$ K, 过冷液相区 $\Delta T_x = 63$ K, 约化玻璃温度 $T_{rg} = 0.575$ 。

2) Cu47Ti34Zr11Ni8 块体非晶合金具有极好的力学性能, 弯曲断裂强度高达 2 350 MPa, 断裂前弹性变形量为 2.1%, 弯曲模量为 102 GPa。

3) 淬态微米级硬质结晶相的出现使合金的力学性能大幅度下降。

REFERENCES

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. Nature, 1960, 187: 869 - 870.
- [2] Inoue A, Kohinata M, Tsai A P, et al. Mg-Ni-La amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. Mater Trans JIM, 1989, 30: 378 - 381.
- [3] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10.0Be22.5[J]. Appl Phys Lett, 1993, 63: 2342 - 2344.
- [4] Inoue A, Nishiyama N, Amiya K, et al. Ti-based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. Mater Lett, 1994, 19: 131 - 135.
- [5] Inoue A, Gook J S. Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region[J]. Mater Trans JIM, 1995, 36: 1180 - 1183.
- [6] Inoue A, Katuya A. Multicomponent Co-based amorphous alloys with wide supercooled liquid region[J]. Mater Trans JIM, 1996, 37: 1332 - 1336.
- [7] Wang X M, Yoshii I, Inoue A. Bulk amorphous Co-Ni-based alloys with a large supercooled liquid region[J]. Mater Trans JIM, 2000, 41: 539 - 542.
- [8] Lin X H, Johnson W L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses[J]. J Appl Phys, 1995, 78(11): 6514 - 6519.
- [9] Bae D H, Lim H K, Kim S H, et al. Mechanical behavior of a bulk Cu-Ti-Zr-Ni-Sr-Sn metallic glass forming nanocrystal aggregate bands during deforming in the supercooled liquid

- region[J]. *Acta Mater*, 2002, 50: 1749 - 1759.
- [10] Calin M, Eckert J, Schultz L. Improved mechanical behavior of Cu-Ti-based bulk metallic glass by in situ forming of nanoscale precipitates[J]. *Scripta Mater*, 2003, 48: 653 - 658.
- [11] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Mater Trans JIM*, 1995, 36(7): 866 - 875.
- [12] DE Boer F R, Boom R, Mattens W C M, et al. *Cohesion in Metals*[M]. Amsterdam: North-Holland, 1989. 178 - 354.
- [13] Inoue A, Zhang W, Zhang T, et al. Thermal and mechanical properties of Cu-based Cu-Zr-Ti bulk glassy alloys[J]. *Acta Mater*, 2001, 49(6): 2645 - 2652.
- [14] Jiang J Z, Saida, Kato H, et al. Is Cu₆₀Ti₁₀Zr₃₀ a bulk glass-forming alloy[J]. *Appl Phy Lett*, 2003, 82(23): 4041 - 4043.
- [15] Bian Z, He G, Chen G L. Mechanical properties of Zr-based bulk glassy alloys[J]. *Scripta Mater*, 2000, 43: 1003 - 1008.
- (编辑 李向群)