

Ag 和 Fe 元素添加对 Cu-Zr-Al 系非晶形成能力和力学性能的影响

赵燕春¹, 寇生中^{1,2}, 刘广桥¹, 丁雨田¹, 李春燕¹, 袁子洲¹, 索红莉²

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要:以 Cu-Zr-Al 三元系为基础, 研究 Ag 和 Fe 合金组元添加对块体金属玻璃(BMG)及 BMG 基复合材料的非晶形成能力和力学性能的影响。在 Cu-Zr-Al 三元合金体系中, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ 系 BMG 的 $\Delta T_x=61\text{ K}$, $T_{\text{rg}}=0.624$, $\gamma=0.416$ 。适量添加 Ag 元素能显著地提高非晶形成能力; 在 Cu-Zr-Al-Ag 四元合金体系中, $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{45}\text{Al}_8\text{Ag}_4$ 、 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_5$ 、 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_{10}\text{Ag}_6$ 、 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{41}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 和 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 的 T_{rg} 分别为 0.618、0.625、0.618、0.628 和 0.598, γ 值分别为 0.424、0.427、0.424、0.432 和 0.433, ΔT_x 分别为 77、76、78、84 和 108 K。在 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x(x=0, 3, 5, 10, 15, 20)$ 五元体系中, Fe 的添加明显影响合金的非晶形成能力; 尽管 ΔT_x 和 T_{rg} 呈下降趋势, 但 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{97}\text{Fe}_3$ 块体非晶合金仍具有较高的非晶形成能力, 其 $\Delta T_x=103\text{ K}$, $T_{\text{rg}}=0.566$, $\gamma=0.424$; Fe 的适量加入可显著提高合金的力学性能, 其中 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{95}\text{Fe}_5$ 合金的强度和塑性应变分别提高至 2 249 MPa 和 4.9%。Fe 元素的存在导致 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金中产生明显的相分离, 使 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x$ 合金得到增强增韧。

关键词:块体金属玻璃; 非晶形成能力; 合金化; 力学性能

中图分类号: TG139.8

文献标志码: A

Effects of Ag and Fe elements on glass-forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk amorphous system

ZHAO Yan-chun¹, KOU Sheng-zhong^{1,2}, LIU Guang-qiao¹,
DING Yu-tian¹, LI Chun-yan¹, YUAN Zi-zhou¹, SUO Hong-li²

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Key Laboratory of Advanced Functional Materials,
Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Based on Cu-Zr-Al ternary alloy, the effects of addition of Ag and Fe elements on glass-forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al-Ag and Cu-Zr-Al-Ag-Fe bulk amorphous systems were investigated. $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG exhibits high glass-forming ability and thermal stability in ternary alloy system, ΔT_x , T_{rg} and γ of which are 61 K, 0.624 and 0.416, respectively. The glass-forming ability of Cu-Zr-Al ternary alloy system is obviously improved with addition of Ag. In the quaternary system, T_{rg} of $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{45}\text{Al}_8\text{Ag}_4$, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_5$, $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_{10}\text{Ag}_6$, $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{41}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ and $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ are 0.618, 0.625, 0.618, 0.628 and 0.598, γ of which are 0.424, 0.427, 0.424, 0.432 and 0.433, ΔT_x of which are 77, 76, 78, 84 and 108 K, respectively. In the $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x(x=0, 3, 5, 10, 15, 20)$ quinary system, the addition of Fe exists an obvious effect on the glass forming ability of the alloys. Although the ΔT_x and T_{rg} are reduced, the $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{97}\text{Fe}_3$ bulk amorphous alloy exhibits high glass-forming ability, and ΔT_x , T_{rg} and γ of

this alloy are 103 K, 0.566 and 0.424, respectively. The compressive fracture strength and plastic strain of $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{95}\text{Fe}_5$ alloy increase to 2 249 MPa and 4.9%, respectively, which shows that the addition of suitable Fe improves the mechanical properties obviously. The existence of Fe element results in the distinct phase separation in $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ alloys, which strengthens and toughens the $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x$ alloy.

Key words: bulk metallic glass; glass-forming ability; alloying; mechanical property

21 世纪初, Cu 基 BMG 被相继开发出来, 其中以 CuZr 为主要成分的 Cu 基块体金属玻璃表现出较强的玻璃形成能力和优异的力学性能, 如 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金的约化玻璃转变温度为 0.64, 过冷液相区宽度达到 46 K, 压缩断裂强度达到 2 000 MPa^[1-2]; $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 二元 BMG 的压缩断裂强度为 1 350 MPa, 压缩塑性变形为 1.5%^[3]。微合金化是改善 BMG 性能的有效方法之一, 掺杂不同原子尺寸的元素能够提高体系的混乱度, 从而有效地提高合金的非晶形成能力和力学性能^[4]。在 Cu-Zr 二元合金中, 通过添加 Al 形成的 Cu-Zr-Al 三元体系具有高热稳定性、强度以及一定的韧性, 且制备成本较低, 如直径为 2 mm 的 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 和直径为 2.5 mm 的 $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{47}\text{Al}_6$ 的塑性应变分别为 16% 和 5.5%, 同时, 两者屈服强度分别高达 1 547 和 1 116 MPa^[5]。INOUE 小组通过在 Cu-Zr-Al 三元合金中添加 Ag 先后制备出直径为 15 mm 的 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ ^[6] 和直径为 25 mm 的 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ ^[7] 铜基 BMG, 并通过添加 Pd 制备出直径为 30 mm 的 $\text{Cu}_{34}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8\text{Pd}_2$ 金属玻璃^[8]。FU 等^[9] 和 SHEN 等^[10] 等分别制备出厘米级 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$ 和 $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{43}\text{Hf}_{1.5}\text{Y}_{3.5}\text{Al}_{10}$ 铜基 BMG。

本文作者在 Cu-Zr-Al 三元合金基础上, 通过添加合金元素 Ag 和 Fe 形成 Cu-Zr-Al-Ag 四元以及 Cu-Zr-Al-Ag-Fe 五元块体非晶合金, 研究 Ag 和 Fe 合金组元添加对 BMG 及 BMG 基复合材料的非晶形成能力和力学性能的影响。

1 实验

本研究选用纯度大于 99.99% 的 Cu 金属块、99.9% 的 Zr、Al、Ag 和 Fe 金属块, 在高纯氩气保护条件下, 用磁悬浮熔炼母合金, 反复熔炼 3 次, 以保证成分均匀; 采用铜模吸铸工艺, 制备出锥形试样和直径为 3 mm 的棒状试样。采用 D/max-2400 型大功率转靶衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 40 kV, 30 mA) 和 JEM-2010 型透射电镜(TEM)进行试样的结构表征和选区衍射分析; 采用 Netzsch STA-409C 同步热分析仪测定非晶合金的差示扫描量热曲线(DSC), 升温速率为 20 K/min,

保护气氛为氩气; 在国产 WDW-100D 试验机测试室温准静态压缩力学行为, 应变速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 用 HVS-1000 型显微硬度计测量试样的显微硬度。

2 结果与分析

2.1 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG 的热稳定性和力学性能

图 1 所示为 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ 合金锥形试样位于不同直径处横截面的 XRD 谱, 在 $30^\circ \sim 45^\circ$ 之间存在漫散射峰, 证明了非晶相的存在。在直径为 4.0 和 4.8 mm 处, 试样均只存在一漫散射峰, 为完全非晶结构。试样在直径为 4.9 mm 处, 在宽的漫散射峰上开始出现晶相的弱衍射峰。在直径为 5 mm 处, 晶相衍射峰更为明显, 由其位置和强度标定主要为 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 和 CuZr 相。XRD 结果表明, 目前在 Cu-Zr-Al 体系的研究中, 该成分合金的临界直径达到了 4.8 mm。

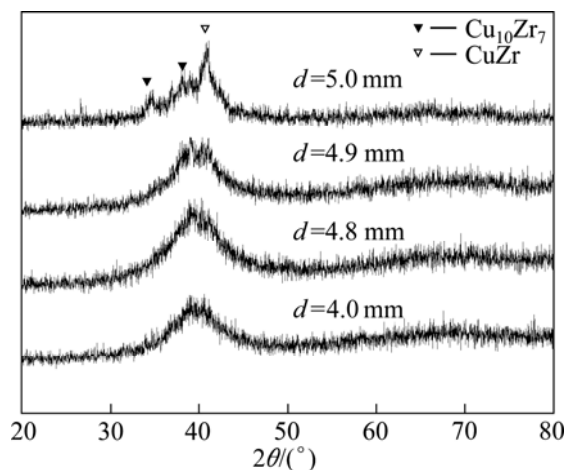
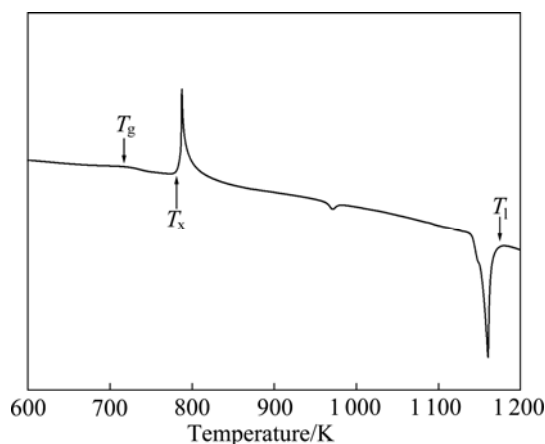


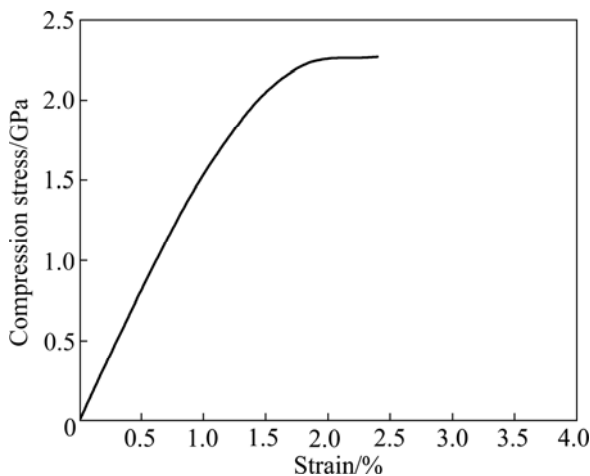
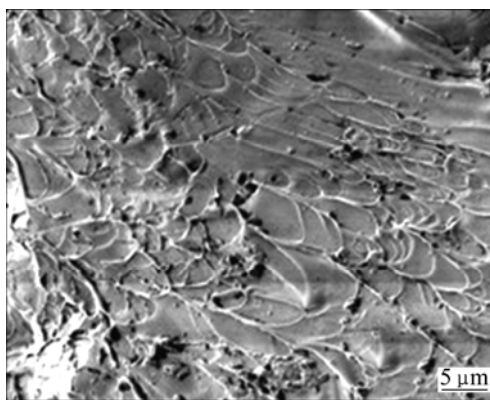
图 1 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ 锥形试样的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ as-cast taper sample

取直径为 4 mm 处的 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ 锥形试样切片用于 DSC 分析, 测定试样的热稳定性参数。图 2 所示为 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ 铸态 BMG 的 DSC 曲线。由图 2 可见, 玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 和液相线温度 T_l 分别为 729、790 和 1 169 K; 其过冷液相区宽度 ($\Delta T_x = T_x - T_g$)

图2 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG 的 DSC 曲线Fig.2 DSC curve of as-cast $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG

为 61 K, 约化玻璃转变温度($T_g = T_g/T_l$)为 0.624, $\gamma = T_x/(T_g + T_l) = 0.416$ 。这些数据表明, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ 合金具有良好的热稳定性, 说明 Cu-Zr 体系中 Al 的加入提高了过冷熔体的稳定性, 从而有效提高了非晶形成能力。Zr/Al 的原子尺寸比为 1.12, Al/Cu 的为 1.12, 而 Al-Zr 的原子对混合焓为 -44 kJ/mol, 大于 Cu-Zr 的 -23 kJ/mol。从原子尺寸和混合焓两方面看, Al 元素的加入符合 INOUE 提出的形成非晶的条件^[6], 因而使合金的非晶形成能力提高。直径为 4 mm 处的 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG 的压缩断裂强度达到 2.260 GPa, 弹性应变和塑性应变分别为 2.0% 和 0.4%, 如图 3 所示。试样断裂前几乎没有发生塑性形变, 且呈现典型的非晶断口形貌^[11-12], 如图 4 所示。

图3 直径为 4 mm 时 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG 的压缩应力—应变曲线Fig.3 Compressive stress—strain curve of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG with diameter of 4 mm图4 室温下 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG 的压缩断口形貌Fig.4 Morphology of compressive fracture surface of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG at room temperature

2.2 Ag 的添加对 Cu-Zr-Al 系非晶形成能力的影响

图 5 所示为利用铜模吸铸法制备出的成分为 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{45}\text{Al}_8\text{Ag}_4$ 、 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_5$ 、 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_{10}\text{Ag}_6$ 、 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{41}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 和 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 、直径为 3 mm 的棒状试样的 XRD 谱。由图 5 可见, 试样均为单一非晶结构, 在 30° 和 45° 之间仅有一漫散射峰, 无明显与结晶相对应的衍射峰。图 6 和表 1 所示分别为各试样的 DSC 曲线和热稳定性参数。在 Cu-Zr-Al-Ag 四元合金体系中, 适量添加 Ag 元素能显著地提高非晶形成能力, 其中 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{45}\text{Al}_8\text{Ag}_4$ 、 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_5$ 、 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_{10}\text{Ag}_6$ 、 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{41}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 和 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 的 T_g 分别为 0.618、0.625、0.618、0.628 和 0.598, γ 值分别为 0.424、0.427、0.424、0.432 和 0.433, ΔT_x 分别为 77、76、78、84 和 108 K。Cu-Zr-Al-Ag 体系中, 主要元素原子的尺寸差大于 12%, Cu、Zr 和 Al(Ag) 原子半径分别为 0.128、0.162 和 0.143(0.144) nm。有利于提高体系的密堆性, 结构密堆性高最终能够提高合金的热稳定性。

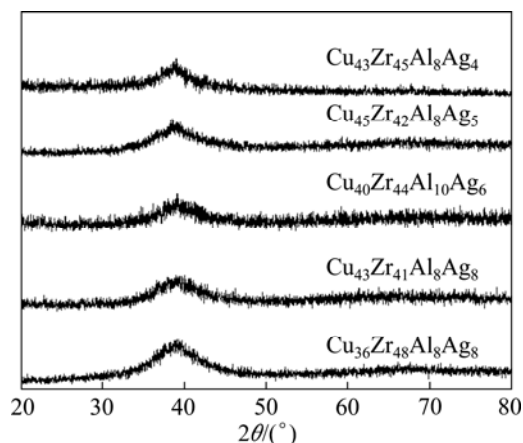


图5 Cu-Zr-Al-Ag 系 BMG 的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of Cu-Zr-Al-Ag system BMG

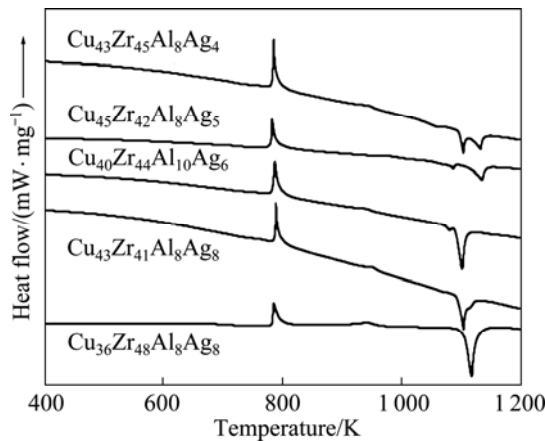


图 6 Cu-Zr-Al-Ag 系 BMG 的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of Cu-Zr-Al-Ag system BMG

表 1 Cu-Zr-Al-Ag 系 BMG 的热稳定性参数

Composition	T_g/K	T_x/K	T_l/K	$\Delta T_x/K$	T_{rg}	γ
Cu ₄₃ Zr ₄₅ Al ₈ Ag ₄	703	780	1137	77	0.618	0.424
Cu ₄₅ Zr ₄₂ Al ₈ Ag ₅	711	787	1138	76	0.625	0.427
Cu ₄₀ Zr ₄₄ Al ₁₀ Ag ₆	710	788	1149	78	0.620	0.424
Cu ₄₃ Zr ₄₁ Al ₈ Ag ₈	700	784	1114	84	0.628	0.432
Cu ₃₆ Zr ₄₈ Al ₈ Ag ₈	683	791	1142	108	0.598	0.433

2.3 Fe 的添加对 Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ BMG 的非晶形成能力和力学性能的影响

2.3.1 Fe 的添加(Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})_{100-x}Fe_x 的非晶形成能力的影响

用悬浮熔炼-铜模吸铸法于相同的过热度 and 过热时间下制备出直径为 3 mm 的(Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})_{100-x}Fe_x ((x=3, 5, 10, 15, 20)棒状试样, 图 7 所示为 5 种试样的 XRD 谱。由图 7 可见, 试样在 30°和 45°之间存在一漫散射峰, 证明了其非晶结构的存在。其中, x_{Fe}=3 和 x_{Fe}=5 的两个试样仅有一漫散射峰; 随着 Fe 含量的增加, 与结晶相对应的衍射峰逐渐锐化, (Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})₉₀Fe₁₀ 试样中析出的晶体相被检测为 Cu₁₀Zr₇, 试样为晶体和非晶相的复合结构。(Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})₈₅Fe₁₅ 试样在 2θ=38°附近出现了强的晶态衍射峰, 表明(Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})₈₅Fe₁₅ 的非晶相含量较少, 同时, 谱线中还出现了与新的结晶相 FeZr₃ 对应的衍射峰。(Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})₈₀Fe₂₀ 试样的驼峰基本消失, 在 2θ=38°和 2θ=70°附近出现了强的晶态衍射峰, 且 2θ=38°处的衍射峰非常尖锐, 试样为非晶和晶体的复合结构。结果表明, 随着 Fe 含量的增加, 在(Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})_{100-x}Fe_x (x=3, 5, 10, 15, 20)

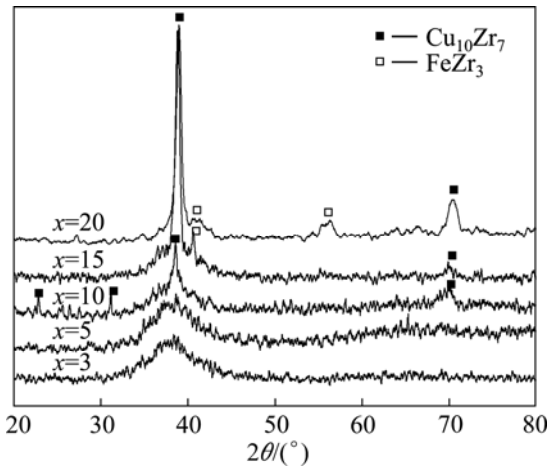


图 7 (Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})_{100-x}Fe_x 的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of (Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})_{100-x}Fe_x

试样中, 晶体相的体积分数不断增加。

图 8 所示为(Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})_{100-x}Fe_x (x=3, 5, 10)合金在直径为 3 mm 处的 DSC 曲线(加热速率为 20 K/min)。从图 8 可以看出, 随着 Fe 含量的增加, 合金的 T_g 变化较小, 略有增加, 而 T_l 呈明显升高趋势, T_x 明显下降, ΔT_x 和 T_{rg} 有所减小。表 2 所列为合金的热稳定性参数。由表 2 中可以看出, x_{Fe} 为 3、5 和 10 时, Fe 元素的添加没有提高 Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 合金的非晶形成能力(GFA), 反而使其呈降低趋势。实验中添加 Fe 元素虽然提高了原子尺寸的差别, 但是 Fe 元素与主要元素 Cu 有较大的正混合焓, 从而降低了试样的非晶形成能力。尽管如此, 其热稳定性和 GFA 与其他合金体系的热稳定性和 GFA 相比仍然较高, 尤其是(Cu_{0.36}Zr_{0.48}Ag_{0.08}Al_{0.08})₉₇Fe₃ BMG, 其 ΔT_x 为 103 K,

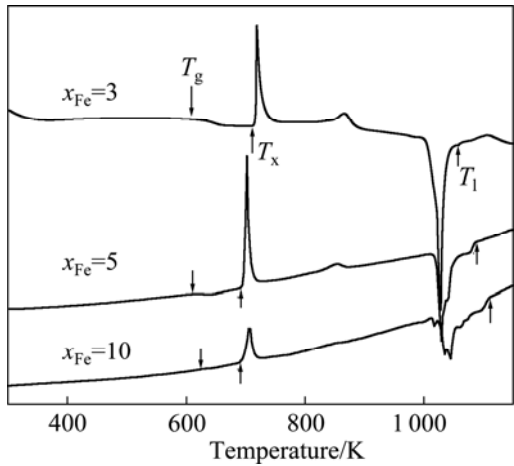


图 8 (Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})_{100-x}Fe_x BMG 的 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of (Cu_{0.36}Zr_{0.48}Al_{0.08}Ag_{0.08})_{100-x}Fe_x BMG

表 2 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x(x=3, 5, 10)$ 合金的热稳定性参数

Table 2 Thermal stability of $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x(x=3, 5, 10)$

x_{Fe}	T_g/K	T_x/K	T_l	$\Delta T_x/\text{K}$	T_{rg}	γ
3	601	704	1 060	103	0.566	0.424
5	605	689	1 084	84	0.558	0.407
10	622	681	1 120	59	0.555	0.391

T_{rg} 和 γ 分别为 0.566 和 0.424。

通过 TEM 研究了 $x_{\text{Fe}}=3$ 非晶中的相分离现象,图 9 所示为 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{97}\text{Fe}_3$ 的 TEM 明场相以及对应的 SAED 谱。由图 9(a)可以看出,组织中明显存在衬度深浅不同的两相,其相应的 SAED 谱显示出

典型的非晶晕环,为全非晶结构;从图 9(b)可以看出,两相结构并没有明显差别,也不存在明确的界面,为明暗分明的两种非晶相结构。采用 EDS 在不同的区域中进行多处测试,结果表明,暗相中 Cu 和 Ag 的含量较高,Fe 的含量低,明相则相反。

图 10 所示为 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{95}\text{Fe}_5$ 的 TEM 明场相及 SAED 谱和 HRTEM 像。由图 10(a)可以看出, $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{95}\text{Fe}_5$ 的进行中衬度不同的两非晶相,其相分离的程度增加;相应的 SAED 谱依然显示出典型的非晶衍射环,即一较强的内环加一微弱的外环,而且除了弥散的非晶衍射环外,还出现了连续的纳米晶衍射环,由图 10(b)可以看出,纳米晶的尺寸小于 5 nm。

由二元相图可知,液态 Fe 与 Cu 的溶混间隙小,

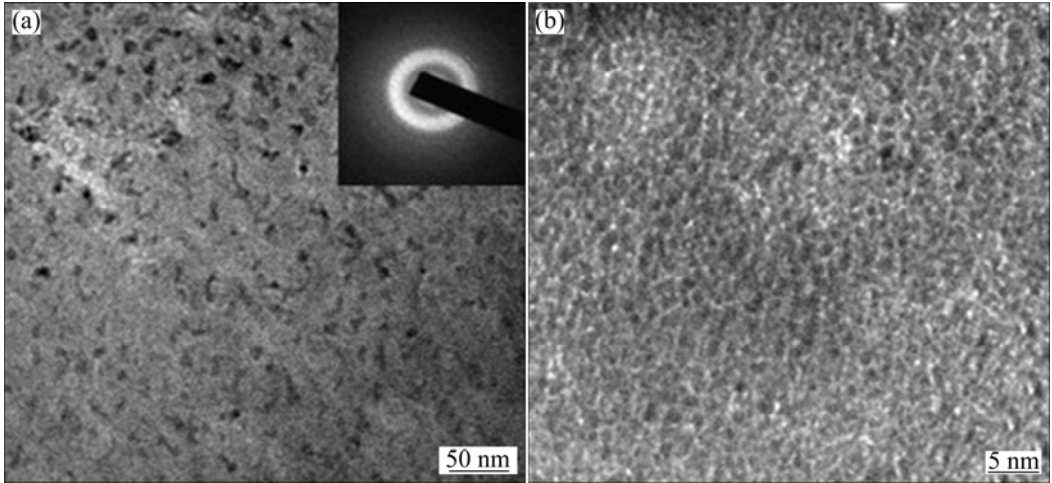


图 9 $x_{\text{Fe}}=3$ 试样的 TEM 明场相及 SAED 谱和 HRTEM 像
Fig.9 Bright field phase of TEM and SAED pattern (a) and HRTEM image (b) of sample with $x_{\text{Fe}}=3$

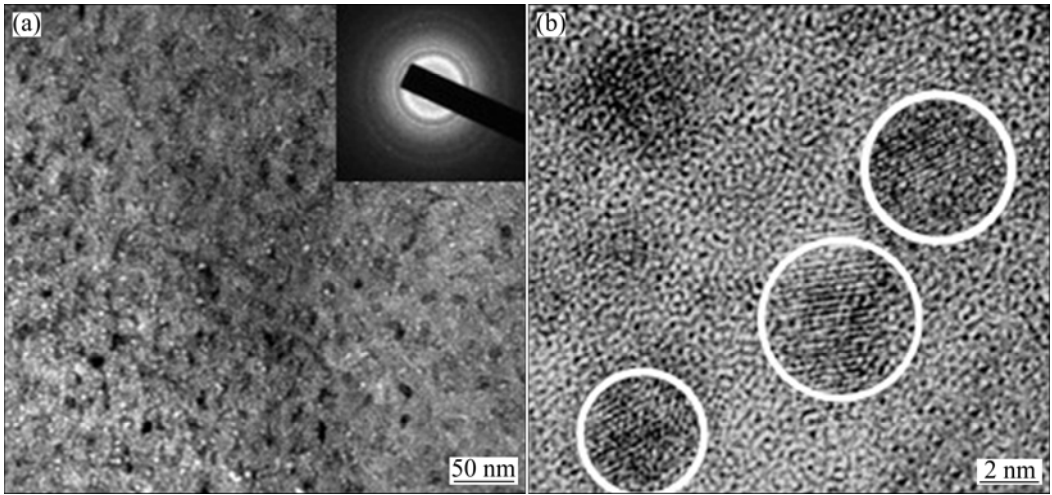


图 10 $x_{\text{Fe}}=5$ 试样的 TEM 明场相及 SAED 谱和 HRTEM 像
Fig.10 Bright field phase of TEM and SAED pattern (a) and HRTEM image (b) of sample with $x_{\text{Fe}}=5$

而且 Fe-Ag 在大部分成分范围及液相存在不互溶区, 而且液相分离反应温度区间很大。如前所述, Fe 与 Ag 的原子对混合热为 28, 室温下 Fe 与 Ag 不仅晶体结构不同, 而且两者的原子半径相差 16.4%, 大于形成固溶体原子尺寸相差 15% 的要求, 因此 Fe 和 Ag 几乎完全不互溶。Fe 与 Cu, Ag 与 Cu 的原子对混合热分别为 13 和 2, 虽然都为正值, 但 Cu 和 Ag 为同族元素, 与 Fe 原子相比, Ag 原子在电子结构、晶体结构、电负性等方面与 Cu 更接近, 按固溶理论, Ag 会“选择性溶解”于 Cu 中, 形成了富 Cu、Ag 相和富 Fe 相的分离, 且相分离程度主要受 Fe/Cu 和 Fe/Ag 的摩尔比的控制。另外, 由 $\Delta H_{\text{Fe-Al}} = -11 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Cu-Al}} = -0.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Ag-Al}} = -4 \text{ kJ/mol}$, 判定富 Fe 相结构的原子结合力较大, 结构密堆性高为硬相, 而富 Cu 和 Ag 相为软相。

Cu-Zr-Al-Ag-Fe 体系中 Fe 的熔点较高, 易和其他组元发生相分离和偏晶反应。而 Fe-Zr 和 Cu-Zr 的原子间作用力较大, 随着 Fe 含量的增加, 富 Cu 团簇中 Cu 浓度相对增加, 结晶趋势增加, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相析出; 继续添加 Fe 时, 新相 FeZr_3 析出。

2.3.2 Fe 的添加对 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ BMG 室温压缩性能的影响

图 11 所示为直径为 3 mm 的 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 3, 5, 10, 15, 20$) 合金试样的室温压缩应力—应变曲线。试样压缩断裂强度和塑性随着 Fe 含量的增加呈先增加后减小的变化趋势。

由表 3 看出, $x_{\text{Fe}}=3$ 时, 试样的强度和塑性较 $x_{\text{Fe}}=0$ 即基体合金有明显提高, 这是由相分离对合金力学性

能的影响引起的。富 Fe 相和富 Cu、Ag 相由于具有不同的原子组成和堆砌密度, 具有不同的模量和临界剪切应力。压缩过程中, 剪切带可能在软相或者两非晶相交界处优先激活并形核, 扩展到具有高临界剪切应力区域, 其增殖受到阻碍, 而引起其他位置的剪切行为被优先激活。结构的起伏性能够阻碍单一剪切带的增殖并促使多重剪切带的形成。因此, BMG 在外力加载时不断屈服, 塑性提高, 并表现出“应变硬化”行为。

表 3 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x$ 合金的力学性能

Table 3 Mechanical properties of $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 3, 5, 10, 15, 20$)

x_{Fe}	$\sigma_{\text{cf}}/\text{MPa}$	$\varepsilon_{\text{p}}/\%$	E/GPa	HV
0	1 865	1.7	109.4	687.7
3	2 004	3.3	117.9	716
5	2 249	4.9	134.1	794
10	1 920	1.3	92.7	695
15	1 123	0.6	55.9	523
20	1 095	0.2	32.4	501

当 $x_{\text{Fe}}=5$ 时, 合金的强度和塑性分别提高到 2 249 MPa 和 4.9%。由 XRD 和 TEM 分析结果可知, 试样组织的相分离程度较 $x_{\text{Fe}}=3$ 时有所增加, 并且有纳米晶析出。纳米晶与成分偏聚区弥散在非晶基体中, 对玻璃合金起到了弥散强化的作用, 有效地阻碍了非晶基体的剪切变形, 使其塑性得到提高; 同时, 玻璃合金黏度的升高, 引起非均匀流变阻力的增加, 使样品强度得到提高。纳米晶和成分偏聚区的强化和韧化作用与其性质、尺寸大小和体积分数密切相关。当第二相尺寸在剪切带厚度范围内时, 如前所述, 由非晶中两相分离而形成的韧性第二相能够有效阻止剪切带的扩展并成为新剪切带的开动源, 使 BMG 的剪切变形向多剪切带发展, 塑性提高^[14-15]; 而由 HRTEM 分析可知, 析出纳米晶的尺寸小于 5 nm, 而剪切带的宽度通常在 10~50 nm, 外力加载时增加剪切带内原子运动的阻力, 使剪切带变窄, 材料的强度增加。第二相起到强韧化作用, 分别对玻璃基体增强增韧。

随着 Fe 含量的增加, 当 $x_{\text{Fe}}=10$ 时, 非晶基体上有脆性 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 晶相析出, BMG 的强度和塑性降低。试样的晶化程度随着 Fe 含量的增加而不断升高, 当 $x_{\text{Fe}}=15$ 和 $x_{\text{Fe}}=20$ 时, 试样中有新的脆性晶相 FeZr_3 析出, 其强度和塑性显著下降; 当 $x_{\text{Fe}}=20$ 时, 试样的塑

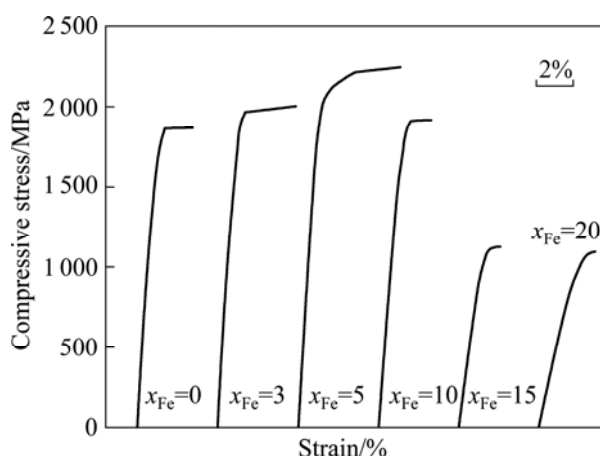


图 11 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x$ 合金的压缩应力—应变曲线

Fig.11 Compressive stress—strain curves of $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{100-x}\text{Fe}_x$ alloy

性仅为 0.2%。脆性相自身先于基体破损使 BMG 在低强度下发生脆性断裂。非晶基体中析出的脆性金属间化合物相是材料受到外力时的薄弱点,裂纹首先在结晶相集中区域产生,由于应力容易在破损晶粒上集中,因而裂纹迅速扩展,使材料脆化敏感性增加,如图 12 所示。复合材料中的微米级脆性晶相不仅损害了基体的强度而且使塑性显著降低,导致脆性断裂发生。

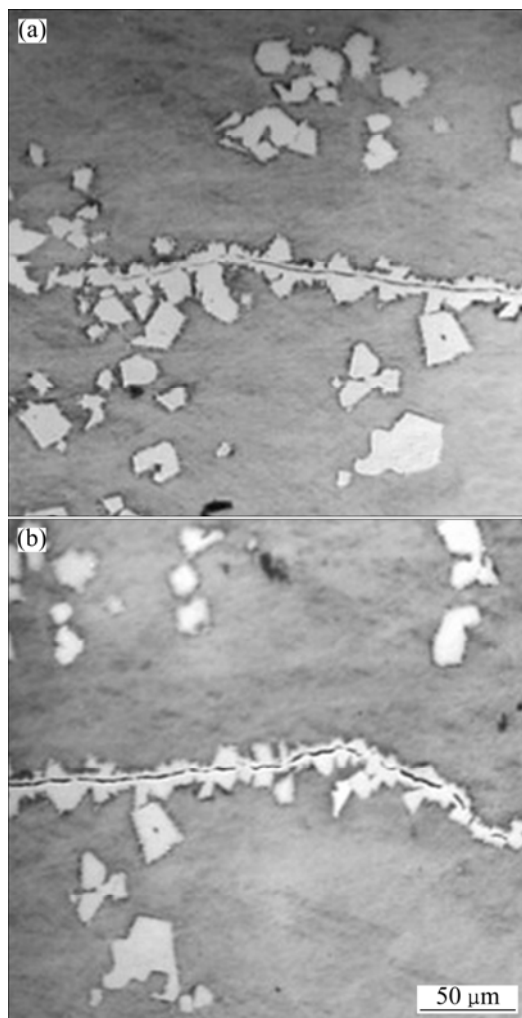


图 12 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{85}\text{Fe}_{15}$ 块体金属玻璃的裂纹扩展金相图

Fig.12 Metallographical image of crack propagation in $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{85}\text{Fe}_{15}$ bulk metallic glass

3 结论

1) 在 Cu-Zr-Al 三元合金体系中, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG 具有较高的热稳定性和非晶形成能力, 其 $\Delta T_x = 61$ K, $T_{rg} = 0.624$, $\gamma = 0.416$; 直径为 4 mm 的全非晶结构的 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG 的 σ_{cf} 达到 2 260 MPa, 塑性

应变为 0.4%。适量添加 Ag 元素能显著地提高非晶形成能力, 其中 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{45}\text{Al}_8\text{Ag}_4$ 、 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_5$ 、 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_{10}\text{Ag}_6$ 、 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{41}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 和 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 的 T_{rg} 分别为 0.618、0.625、0.618、0.628 和 0.598, γ 值分别为 0.424、0.427、0.424、0.432 和 0.433, ΔT_x 分别为 77、76、78、84 和 108 K。

2) 添加 Fe 元素可使 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ BMG 的玻璃形成能力降低, 但 $(\text{Cu}_{0.36}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.08}\text{Ag}_{0.08})_{97}\text{Fe}_3$ BMG 的 ΔT_x 为 103 K, T_{rg} 和 γ 分别为 0.566 和 0.424, 仍然具有较高的热稳定性和非晶形成能力。Fe 含量(质量分数)为 3%和 5%时, BMG 的综合力学性能得到提高。

3) 富 Cu、Ag 相和富 Fe 相两相非晶结构的存在, 在外力加载时能够阻碍单一剪切带的增殖并促使多重剪切带的形成, 使 BMG 表现出“应变硬化”行为。而尺寸小于 5 nm 的纳米晶的析出, 可有效地阻碍 BMG 基体的剪切变形, 起到弥散强化作用。但随着 Fe 含量增加, 合金的晶化加剧, 析出的脆性金属间化合物相可使合金的强度、硬度和塑性均显著下降, 脆化敏感性增大。

REFERENCES

- [1] XU D H, LOHWONGWATANA B, DUAN G, JOHNSON W L, GARLAND C. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series- $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x=34, 36, 38.2, 40$ at.%) and mechanical properties of bulk $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ glass[J]. Acta Materialia, 2004, 52(9): 2621–2624.
- [2] 汪卫华, 董 闯, 石灿鸿. 大块非晶合金[J]. 科学观察, 2007, 2(5): 37.
WANG Wei-hua, DONG Chuang, SHI Can-hong. Bulk metallic glass[J]. Science Watch, 2007, 2(5): 37.
- [3] TANG M B, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H. Binary Cu-Zr bulk metallic glasses[J]. Chinese Physics Letters, 2004, 21(5): 901–903.
- [4] 孙 军, 张国君, 刘 刚. 大块非晶合金力学性能研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(6): 640–645.
SUN Jun, ZHANG Guo-jun, LIU Gang. Research progress in mechanical properties of bulk amorphous alloy[J]. Journal of Xi'an Jiao Tong University, 2001, 35(6): 640–645.
- [5] DAS J, KIM K B, XU W. Ductile metallic glasses in supercooled martensitic alloys[J]. Materials Transactions, 2006, 47(10): 2606–2609.
- [6] ZHANG Q S, ZHANG W, INOUE A. New Cu-Zr-based bulk metallic glasses with large diameters of up to 1.5 cm[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(8): 711–713.
- [7] ZHANG W, ZHANG Q S, INOUE A. Synthesis and mechanical

- properties of new Cu-Zr-based glassy alloys with high glass forming ability[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10: 1036–1038.
- [8] ZHANG Q S, ZHANG W, INOUE A. Fabrication of New $\text{Cu}_{34}\text{Pd}_2\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ bulk glassy alloy with a diameter of 30 mm [J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(11): 3031–3033.
- [9] FU H M, WANG H, ZHANG H F, HU Z Q. The effect of Gd addition on the glass-forming ability of Cu-Zr-Al alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(2): 147–150.
- [10] SHEN Y, MA E, XU J. A group of Cu(Zr)-based BMGs with critical diameter in the range of 12 to 18 mm[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2008, 24(2): 149–152.
- [11] WRIGHT W J, SAHA R, NIX W D. Deformation mechanisms of the $\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12}\text{Be}_{24}$ bulk metallic glass[J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(4): 642–649.
- [12] LIU C T, HEATHERLY L, EASTON D S, CARMICHAEL C A, SCHNEIBEL J H, CHEN C H, WRIGHT J L, YOO M H, HORTON J A, INOUE A. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 1998, 29(7): 1811–1820.
- [13] ZHANG Q S, ZHANG W, INOUE A. Preparation of $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ bulk metallic glass with a diameter of 25 mm by copper mold casting[J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(3): 629–631.
- [14] KOU S Z, FENG L, DING Y T, XU G J, DING Z F, LA P Q. Synthesis and magnetic properties of Cu-based amorphous alloys made by mechanical alloying[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(11/12): 1115–1118.
- [15] 惠希东, 陈国良. 块体非晶合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 47–40.
- HUI Xi-dong, CHEN Guo-liang. Bulk metallic glass[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 47–40.

(编辑 何学锋)