Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ 合金非晶形成能力、 组织结构及力学性能研究

赵燕春^{1,2},寇生中^{1,2},袁小鹏^{1,2},李春燕^{1,2},蒲永亮¹,徐 娇¹,于 朋¹

(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, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要:选择 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ (x=0, 2, 4, 6)合金,研究主要元素成分变化对非晶形成能力和组织的影响,分析了组 织结构和力学性能的关系。结果表明,玻璃形成最优成分为 Cu₄₆Zr₄₄Al₅Nb₅, Δ*T_x、T_{rg}、y*参数分别为 51.9 K, 0.60, 0.401, 具有良好的热稳定性。全非晶结构的 Cu₄₆Zr₄₄Al₅Nb₅ 合金其断裂强度高达 1811 MPa,无明显宏观塑性变形;断口表面 较平整,且伴有明显的脉络状花样大面积的分布在断面上,扩展方向一致。非晶-晶体复合结构的 Cu₄₄Zr₄₆Al₅Nb₅ 合金 具有较好综合力学性能,其断裂强度达到 1747 MPa,塑性应变为 3.94%;断口平滑区分布着大面积细密且深的脉络状花样,剪切带宽度约为 40 μm,与压缩轴向约成 45°。Cu₄₄Zr₄₆Al₅Nb₅ 合金析出结晶相的尺寸小于剪切带的宽度,且分 布均匀,外力加载时对非晶基体起到一定的增韧作用。结晶相的组织结构和尺寸分布决定了非晶-晶体复合材料的力学 行为。

关键词: 块体金属玻璃; 非晶形成能力; 组织; 力学性能 中图法分类号: TG139.8 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2015)02-0381-05

近年来国内外对 CuZr 基非晶合金的研究一直都 有很高的热情,很多具有优异非晶形成能力和力学性 能的成分合金被开发出来^[1,2]。Cu₅₀Zr₅₀二元大块非晶, 其过冷液相区达 47 K^[3]。Cu₆₄Zr₃₆ 合金其压缩断裂强 度为 2 GPa,杨氏模量为 92.3 GPa^[4]。Das 等人将 Al 添加到 Cu-Zr 系中,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,且成本低^[5]。Inoue 小组^[6-8]通过在 Cu-Zr-Al 三元合金中添加 Ag 制备出直 径为 15 mm 的 Cu40Zr44Al8Ag8、直径为 25 mm 的 Cu36-Zr₄₈Al₈Ag₈铜基 BMG,并通过添加 Pd 制备出 30 mm 的 Cu₃₄Zr₄₈Ag₈Al₈Pd₂ 金属玻璃。Kim^[9]等人在 CuZrAl 三元合金的基础上,通过添加合金元素 Be 用铜模吸 铸法制备出直径为 12 mm 的 Cu43Zr43Al7Be7 铜基 BMG, 其过冷液相区宽度为 103 K。合金的玻璃形成 能力对合金的成分非常敏感,微量甚至痕量的成分变 化都会使合金的玻璃形成能力发生巨大变化。

深共晶合金即相图液相线陡的共晶通常具有高的 非晶形成能力。合金相图中的共晶点都是平衡凝固下 的共晶点,而在非平衡凝固条件下,共晶耦合生长的 成分偏离平衡共晶点成分,合金的最优非晶形成能力 在过共晶成分点或偏移后的共晶点^[10]。

本研究的 Cu-Zr-Al-Nb 体系中,原子尺寸比 Cu/Zr 为 0.790, Cu/Al 为 0.895, Cu/Nb 为 0.865, Al/Zr 为 0.883, Nb/Zr 为 0.915, 主要元素原子的尺寸差大于 12%。多组元间大的原子尺寸差,能够提高固液界面 能,增大非晶合金的形核功和临界晶核尺寸,使过冷 液相在冷却过程中的形核机会下降^[11]。本实验采用铜 模吸铸的办法,使 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ (*x*=0, 2, 4, 6) 合 金熔体在快速冷却过程中制备出大块非晶合金或者非 晶复合材料。总结出 Cu、Zr 两元素之间的替换对 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ (*x*=0, 2, 4, 6) 合金非晶形成能力、 组织结构和力学性能的影响规律。

1 实 验

试验合金名义成分为 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅(x=0, 2, 4, 6),母合金配制 60 g。试验使用原材料 Cu、Zr、Al、 Nb,纯度均为 99.9%,在氩气保护下采用磁悬浮水冷 坩埚熔炼,为确保母合金成分均匀,每种合金熔炼 3

收稿日期: 2014-01-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50961008, 51061008); "973" 计划前期研究专项 (2011CB612203); 高等学校博士学科点专项科研 基金资助课题 (20116201120003); 甘肃省青年科技基金计划 (1107RJYA275); 浙江省自然科学基金 (LQ13E010002)

作者简介:赵燕春,女,1984年生,博士,副教授,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,甘肃 兰州 730050, E-mail: yanchun_zhao@163.com

次。为防止污染,合金原料在配料称重过程中需进行 严格的清洗,称重前在超声波中清洗 30 min,熔炼及 吸铸过程均采用氩气保护。之后通过真空压差吸铸成 Φ3 mm 的棒状试样。由 MeF3 型金相显微镜和 D/max-2400 型大功率转靶衍射仪(Cu Kα 辐射,40 kV,30 mA)进行试样的光学显微组织和结构表征。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 1×10⁻⁴ s⁻¹;采用 S-520 型低真空扫描 电子显微镜对压缩断口形貌进行观察。

2 结果与分析

2.1 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅合金 XRD 和 DSC 数据分析

Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅(x=0, 2, 4, 6)的 XRD 图谱如 图 1 所示。x=0 时,在 20=27°, 20=35°~42°, 20=55°~57° 附近出现了若干强的晶态衍射峰,标定其主要晶化相 为 $Cu_{10}Zr_7$ 和CuZr相。当x=2时,有明显的非晶漫散 射峰趋势,并有析出晶相叠加在漫散射峰之上,为非 晶复合材料。随 Zr 原子含量增加, Cu₁₀Zr₇的衍射峰 强度和数量减少,CuZr相的衍射峰数量增加,Cu10Zr7 相的析出受到抑制,而利于 CuZr 相和新相 AlZr3 析出。 当 x=4 时,晶体相的析出受到完全抑制,得到完全非 晶态合金。而 Zr 原子含量增加到 46%, 即 x=6 时, 又 有少量的晶体相衍射峰在漫散射峰中出现。可见随金 属 Zr 含量的增加和金属 Cu 含量的减少, CuZrAlNb 体系合金的非晶形成能力有一个由弱变强和由强变弱 的过程,说明成分的变化对 CuZrAlNb 体系大块非晶 合金的形成能力有明显的影响。 x=4 为 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅大块非晶合金形成的最优成分点。

Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ 合金试样在 20 K/min 的升温速 率下的 DSC 曲线如图 2 所示,表 1 对应 DSC 曲线上 相应的特征热力学参数。x=0 时,无明显的晶化放热 峰; x=2,4,6 时,合金的 DSC 曲线显示出了玻璃化





Fig.1 XRD patterns of $Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al_5Nb_5$ amorphous alloy system



图 2 $Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al_5Nb_5$ (x=0, 2, 4, 6) 合金 DSC 曲线 Fig.2 DSC curves of $Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al_5Nb_5$ amorphous alloy system

转变和晶化过程,可以看到每种成分样品在晶化前都 有明显的吸热峰,这证明样品在 T_g 点有明显的玻璃转 变发生。紧接着玻璃转变的吸热峰,出现了 1 个很尖 锐的放热晶化峰,这标志着样品从过冷液相区过渡到 了稳定的晶化相。明显的玻璃转变和晶化反应进一步 证明了这些合金样品的非晶结构。从 DSC 曲线上,还 可以看出,随着 Zr 含量的增加,Cu 含量的减少,其 特征温度值 T_g , T_x 和 T_1 ,表现为先降低再升高,当 x=4时,即完全非晶结构时,特征温度值均为最小。x=4时,和x=51.9 K, $T_{rg}=0.60$, y=0.401,表明了该成分点 合金具有较好的非晶形成能力和热稳定性。

2.2 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅合金金相显微组织分析

图 3 为 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ 非晶合金及其复合材料 的金相显微组织,图 4 为非晶相含量随 *x* 的变化趋势。 其中图 3a 为 *x*=0 时合金样品的显微组织,其中有均匀 的网状结晶相析出,结晶相尺寸约为 15 μm。在图 3b, *x*=2,其显微组织由灰色区域和白色区域构成,大小不 一的白色岛屿状区域分布在灰色区域中,其左上图, 即 1000 倍显微组织中,白色区域看不到明显的组织结 构,为非晶相; 灰色区域由层状组织及树枝晶构成, 组织细密均匀,且可看到明显的晶体和非晶区的边界。 由图像分析软件计算得, *x*=2 时的合金样品中非晶相 的体积分数为 41%。图 3c 为 *x*=4 时,即完全非晶结构 合金样品的显微组织,可见无明显的晶体组织,左上

表 1 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ (x=0, 2, 4, 6) 合金热学参数 Table 1 Thermal parameters of Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅

amorphous alloy system							
x	$T_{\rm g}/{ m K}$	$T_{\rm x}/{ m K}$	$T_{\rm l}/{ m K}$	$\Delta T_x/\mathrm{K}$	$T_{\rm rg}$	γ	
0	-	-	1203	-	-	-	
2	704.6	752.5	1196	47.9	0.58	0.395	
4	696.9	748.8	1168	51.9	0.60	0.401	
6	700.5	750.6	1174	50.1	0.59	0.400	





图为 x=4 时的透射电镜的选区电子衍射花样,由选区 电子衍射花样看到 1 个明显的晕环,这是非晶结构的 典型衍射环,而且无其他晶体斑点的出现,证明其完 全非晶结构。图 3d 为 x=6 时合金样品的显微组织,晶 粒细小而弥散的分布在玻璃基体中,其左上图,即 1000 倍显微组织中,晶粒由中心向周围延伸出针状晶 臂,晶粒平均尺寸为 0.8 μm, x=6 时的合金样品亦为 非晶-晶体复合材料,由图像分析软件计算得, x=6 时 的合金样品中非晶相的体积分数为 89%。

2.3 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅合金力学性能研究

图 5 和表 2 分别为 x=0, 2, 4, 6 时合金的力学行为, 由图可见, x=4 时,合金在弹性变形后没有显示出明 显的宏观塑性变形,在应变量 1.94%,应力为 1811 MPa 时,发生断裂,表现非晶合金的高强度,高弹性特征。



图 4 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ (x=0, 2, 4, 6) 合金非晶相含量与 x 的关系



图 5 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ (x=0, 2, 4, 6) 合金压缩应力-应变曲线

Fig.5 Compressive stress and strain curves of Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ alloy system

表 2 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ (x=0, 2, 4, 6) 合金力学性能参数 Table 2 Mechanical properties of Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ amorphous allow system

anor phous anoy system						
x	$\sigma_{ m f}/{ m MPa}$	<i>ɛ</i> /%	$\varepsilon_{\rm p}/\%$			
0	1054	2.24	0.33			
2	1194	1.80	0			
4	1811	1.94	0			
6	1747	3.94	3.5			

x=2 时,试样总应变量即弹性应变为 1.80%,断裂应 力为 1194 MPa, 力学行为仍表现为脆断。由图 1 和图 3 组织结构分析,合金中有较多的脆性金属间化合物 Cu10Zr7相析出,并且非晶区域与晶体区域均为块状交 错分布,其界面明显,是材料受到外力时的薄弱点, 应力在界面上集中,裂纹迅速扩展,使材料脆化敏感 性增加,使其强度和塑性降低。x=6 时,试样在应变 量达到 1.99%, 应力为 1415 MPa 时, 发生屈服, 并表 现出一定的加工硬化, 断裂强度为 1747 MPa, 塑性变 形为 3.5%。组织含有 11%体积分数结晶相的非晶-晶 体复合材料,其强度略低于完全非晶合金样品(x=4), 但塑性明显得到提高,表现出优良的综合力学性能。 由图1和图3组织结构分析,铸态金相组织中结晶相 细小并弥散分布在非晶基体上,析出晶体相主要为塑 性 CuZr 相, B2-CuZr 相在应力加载时后发生 B19'马 氏体相变,即"形变诱导相变",对非晶基体增强增韧, 并表现出一定的加工硬化特性。

图 6 为 x=4 时, Cu₄₆Zr₄₄Al₅Nb₅ 非晶合金的压缩 断口形貌。如图 6a 所示,断裂平面与应力轴线夹角为 42°,不符合 Trseca 准则。非晶合金的压缩断裂并不完 全沿着最大剪应力的平面进行,此结果表明穿过剪切 面的正应力影响了剪切带的扩展^[12],在单轴压缩载荷 下,试样在发生剪切变形时,它的压缩旋转使最大剪

Fig.4 Relationship between x and amorphous phase content of Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ alloy system





应力的取向发生细微的变化^[13]。如图 6b 所示,断口 表面较平整,且伴有明显的脉络状花样大面积的分布 在断面上,扩展方向一致,即图中箭头所示方向。脉 络状花样的形成原因被认为是因在剪切带内积聚了高 弹性能,在发生断裂的瞬间导致剪切带内发生局部熔 化^[14]。脉络状花样的形成是由大量的临近剪切带在剪 切应力的作用下一层又一层的撕裂后留下的撕裂痕 迹。同时,在断口表面还观察到河流状花样,源自于 邻近的脉络状花样,如图中虚框中所示,并沿着脉络 状花样的方向扩展。

图 7 为 x=2 时, Cu₄₈Zr₄₂Al₅Nb₅ 合金的压缩断口形 貌。在断口表面,裂纹周围只有很少的零散的脉络状 花样能被观察到,表明断裂过程中几乎没有非均匀流 变,复合材料的结晶相使其流变变形能力变差,并影 响其最终断裂行为。脉络纹放大后观察到由绝热剪切 形成的粘性介质层以及熔滴存在,如图 7b 所示。据绝 热变形模型,断裂瞬间弹性应变能释放于断口表面, 在变形带中合金局部温度增加导致合金软化,从而形 成粘性介质层或者熔滴分布于断裂表面。

图 8 为 x=6 时, Cu₄₄Zr₄₆Al₅Nb₅ 合金的压缩断口 及侧面形貌。由图 8a 看出,在平滑区分布着大面积脉 络状花样,这些脉络状花样相较于 x=2 的合金细密且 深。图 8b 为样品侧面 SEM 扫描图片,清晰观察到一 定密度剪切带存在,与压缩轴向约成 45°,剪切带宽 度约为 40 μm。Flores 等^[15]认为,剪切带的形成归因 于剪应力驱动的扩散过程,而正应力使局部自由体积



图 7 *x*=2 时 Cu₄₈Zr₄₂Al₅Nb₅ 非晶-晶体复合材料压缩断口扫描图 Fig.7 SEM images of Cu₄₈Zr₄₂Al₅Nb₅ compressive fracture (*x*=2)



图 8 x=6 时 Cu₄₄Zr₄₆Al₅Nb₅ 非晶-晶体复合材料压缩断口扫描图 Fig.8 SEM images of Cu₄₄Zr₄₆Al₅Nb₅ compressive fracture (x=6)

升高,从而在非晶断裂过程中起着重要作用。该非晶-晶体复合材料样品析出结晶相的尺寸小于 0.8 μm,且 分布均匀,小于剪切带的宽度,外力加载时增加剪切 带内原子运动的阻力,从而起到一定的增韧作用。

3 结 论

 Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ (x=0, 2, 4, 6)合金体系中, 玻璃形成最优成分为 Cu₄₆Zr₄₄Al₅Nb₅, ΔT_x、T_{rg}、γ 参 数分别为 51.9 K, 0.60, 0.401, 具有良好的热稳定性。

2) 全非晶结构的 Cu₄₆Zr₄₄Al₅Nb₅ 合金其断裂强度 高达 1811 MPa,无明显宏观塑性变形;断口表面较平 整,且伴有明显的脉络状花样大面积的分布在断面上, 扩展方向一致。

3) 非晶-晶体复合结构的 Cu₄₄Zr₄₆Al₅Nb₅ 合金具 有较好综合力学性能,其断裂强度达到 1747 MPa,塑 性应变为 3.94%; 断口平滑区分布着大面积细密且深 的脉络状花样,观察到剪切带宽度约为 40 μm,与压 缩轴向约成 45°。

4) Cu₄₄Zr₄₆Al₅Nb₅ 合金析出结晶相的尺寸小于剪 切带的宽度,且分布均匀,外力加载时起到一定的增 韧作用。结晶相的组织结构和尺寸分布决定了非晶-晶体复合材料的力学行为。

参考文献 References

- [1] Wang Yijian (王毅坚), Suo Zhongyuan(索忠源), Qiu Keqiang (邱克强) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金 属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 96
- [2] Zhang Baoqing(张宝庆), Cao Guohua(曹国华), Liu Baozhong(刘宝忠) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 824
- [3] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X et al. Chin Phys Lett[J], 2004, 21(5): 901
- [4] Xu D H, Lohwongwatana B, Duan G et al. Acta Mater[J], 2004, 52(9): 2621
- [5] Pauly S, Das J, Bednarcik J et al. Scr Mater[J], 2009, 60(6):

431

- [6] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. Scr Mater[J], 2006, 55(8): 711
- [7] Zhang W, Zhang Q, Inoue A. Adv Eng Mater[J], 2008(10): 1036
- [8] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. Mater Trans[J], 2007, 48(11): 3031
- [9] Kim Y C, Lee J C, Cha P R et al. Maters Sci Eng A[J], 2006, 437(2): 248
- [10] Masuhr A, Busch R, Johnson W L. J Non-Cryst Solids[J], 1999, 250-252: 566
- [11] Cao Qingping(曹庆平), Chen Yiqing(陈翌庆), Su Yong(苏

勇) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材 料与工程) [J], 2004, 33(3): 279

- [12] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Acta Mater[J], 2003, 51(4): 1167
- [13] Bian Z, Chen G L, He G et al. Mater Sci Eng[J], 2001, 316(1-2): 135
- [14] Gu Jansheng(谷建生), Wei Bingchen(魏炳忱), Li Lei(李 磊) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2008, 37(4): 699
- [15] Flores K M, Dauskardt R H. Acta Mater[J], 2001, 49(13): 2527

Glass Forming Ability, Microstructure and Mechanical Properties of Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al₅Nb₅ Alloys

Zhao Yanchun^{1,2}, Kou Shengzhong^{1,2}, Yuan Xiaopeng^{1,2}, Li Chunyan^{1,2}, Pu Yongliang¹, Xu Jiao¹, Yu Peng¹

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

(2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing of the Ministry of Education,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effects of composition changes of major elements on glass forming ability and microstructure in $Cu_{50-x}Zr_{40+x}Al_5Nb_5$ (x=0, 2, 4, 6) alloy system were investigated. And the relationship between microstructure and mechanical properties were studied. The results show that $Cu_{46}Zr_{44}Al_5Nb_5$ with good thermal stability and best glass forming ability in the alloy system, whose ΔT_x , T_{rg} and γ are up to 51.9 K, 0.60 and 0.401, respectively. The fracture strength of $Cu_{46}Zr_{44}Al_5Nb_5$ amorphous alloy is up to 1811 MPa with no obvious macro-plastic deformation. And the fracture surface is comparatively smooth, with the vein-like patterns widely distributed in the same extend direction. The $Cu_{44}Zr_{46}Al_5Nb_5$ alloy with an amorphous and crystalline composite structure exhibits good comprehensive mechanical properties including the fracture strength of 1747 MPa and plastic strain of 3.94%. And its vein-like patterns on fracture surface are closer and deeper. The shear bands width is about 40 µm with the axial compressive direction about 45 °. The crystalline phase of $Cu_{44}Zr_{46}Al_5Nb_5$ alloy is well-distributed, the size of which is smaller than the shear band width, toughening the glass matrix as loading. The microstructure, size and distribution of the crystalline phase determine the mechanical behavior of the composites.

Key words: bulk metallic glass; glass forming ability; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Zhao Yanchun, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: yanchun_zhao@163.com