

铁元素添加对 Cu 基非晶合金 结构及力学性能的影响

崔立治, 袁子洲, 张香云, 冯雪磊

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 利用铜模吸铸法制备了 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 非晶合金, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、同步热分析仪(DSC)、透射电镜(TEM)、万能试验机和扫描电镜(SEM)研究了 Fe 元素添加对 Cu 基非晶合金结构及力学性能的影响。结果表明: Fe 元素的适量添加有利于改善 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Dy}_2$ 块体非晶合金的结构, 当添加原子分数为 1% 和 3%Fe 时, 合金为完全非晶结构, 并且出现富 Fe 相和富 Cu 相两相分离。Fe 元素的适量添加有利于提高 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Dy}_2$ 合金的强度和塑性, 当添加 3%Fe 时, 块体非晶合金的抗压强度 σ_f 和塑性 ε_p 分别达到 1835 MPa 和 0.5%。

关键词: Cu 基非晶合金; 元素添加; 相分离; 力学性能

中图分类号: TG249.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2831-05

非晶合金以其优异的物理化学性能成为金属材料领域研究最为活跃的方向之一^[1-6]。Cu 基块体非晶合金以其较高的玻璃形成能力、相对较低的成本和优异的力学性能日益引起人们的广泛关注^[7-12]。Inoue^[10]等以 Cu-Zr-Al 三元合金为基础, 通过添加稀土元素 Dy, 发现 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Dy}_2$ 非晶合金临界尺寸可达到 20 mm, Dy 的添加大幅提高了其玻璃形成能力, 并进一步降低了其成本, 具有很重要的工程应用意义。然而由于单一非晶合金在室温变形过程中高度局域化的剪切行为, 使其多以脆性方式断裂, 因此极大程度地制约了其在工程领域的应用^[13,14]。

相关研究表明相分离已成为改善非晶合金结构的有效手段, 当合金中 2 种元素具有较大的正混合焓时, 容易发生这 2 种元素的相分离现象, 尽管不同的相都是非晶结构, 但由于成分不同, 导致其力学性能也有很大的差别, 这种结构不均匀性将促进块体非晶合金多重剪切带的形成, 从而改善了其塑性^[15-18]。本研究向 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Dy}_2$ 合金基体中添加 Fe 元素, 研究其对 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Dy}_2$ 合金的非晶结构和力学性能的影响。

1 实验

将纯度大于 99.9% 的纯金属 Cu、Zr、Al、Dy 以及 Fe 按照 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 原子配比在磁悬浮水冷铜坩埚中熔炼 5 次, 保证成分

均匀, 将制得的母合金利用铜模吸铸法获得直径为 3 mm, 长度为 80 mm 的圆棒合金试样。整个制备过程在高纯氩气保护下进行。

采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射)研究试样结构, 衍射角范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$; 采用 STA409 同步热分析仪进行热分析, 升温速率为 20 K/min, 保护气体为氩气; 采用 JEM-2010 型透射电镜观察试样微观结构, 其加速电压为 200 kV; 在 WDW-100D 型微机控制电子式万能材料试验机上对试样进行室温压缩, 试样尺寸为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, 应变速率为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察压缩试样断口。

2 结果与讨论

2.1 Fe 元素添加对非晶合金结构的影响

图 1 为 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出, Fe 成分在 $x=0, 1, 3$ 时, 合金检测出单一的非晶漫散射峰, 没有明显尖锐的晶体衍射峰出现, 证明了其内部组织是完全的非晶结构。进一步增加 Fe 元素的加入量, 晶体衍射峰出现并呈进一步增强的趋势, 表明合金内部晶体相的析出不断增加。 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{95}\text{Fe}_5$ 为非晶+少量晶体结构, 经标定析出的晶体相主要是 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 金属间化合物。 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{93}\text{Fe}_7$ 合金的漫散射峰

收稿日期: 2014-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(51061008)

作者简介: 崔立治, 男, 1987 年生, 硕士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃省有色金属新材料重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976305, E-mail: clz_2009@163.com

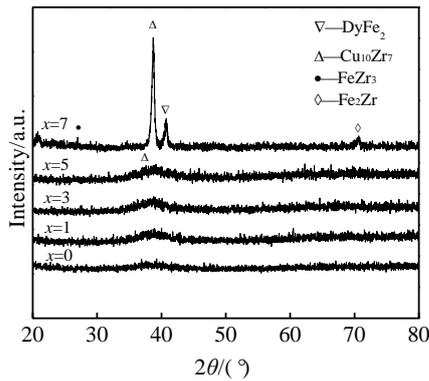


图 1 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 块状合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) bulk alloys

基本消失，在 $2\theta=38^\circ$ 和 $2\theta=70^\circ$ 出现了尖锐的晶体衍射峰，合金几乎为完全的晶体结构，经标定析出的晶体相主要是 DyFe_2 、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 、 FeZr_3 和 Fe_2Zr 金属间化合物。

通过 TEM 研究了 $x_{\text{Fe}}=1, 3$ 时非晶合金中的相分离现象，图 2 为 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=1, 3$) 的明场相及对应的选区电子衍射花样。由图 2a 可以看出，组织中明显存在衬度深浅不同的两相，其对应的选区电子衍射花样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，为全非晶结构，表明 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{99}\text{Fe}_1$ 合金为明暗分明的 2 种非晶相结构。由图 2b 可以看出，组织中同样明显存在衬度深浅不同的两相，并且其相分离程度增加，其对应的选区电子衍射花样依然显示出典型的非晶晕环，也为全非晶结构，表明 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{97}\text{Fe}_3$ 合金同样为明暗分明的 2 种非晶相结构，并且其相分离程度有所增加。

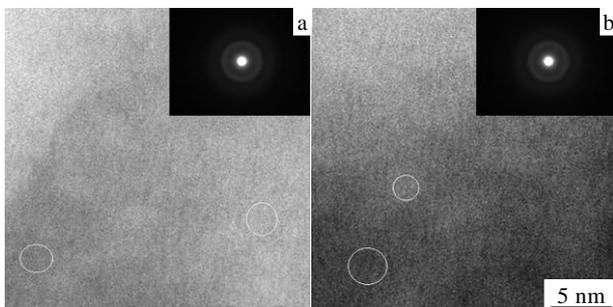


图 2 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=1, 3$) 块状合金的 TEM 明场相及选区衍射花样

Fig.2 TEM image with inset of selected-area diffraction pattern for $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ bulk alloys: (a) $x=1$ and (b) $x=3$

由于 Cu-Fe 间的混合焓为 13 kJ/mol，为正值，并且由二元相图可知，液态 Cu 和 Fe 的混溶间隙小，这将导致 Cu 和 Fe 2 种元素之间发生相分离现象，形成富 Cu 和富 Fe 的相分离。Xu 等^[19]研究表明，由于成分及密堆程度的不同，富 Cu 相和富 Fe 相的硬度也有所差异，富 Fe 相具有比富 Cu 相更高的硬度。由于 Cu-Zr 和 Fe-Zr 的原子间作用力较大(Cu-Zr 间的混合焓为 -23 kJ/mol；Fe-Zr 间的混合焓为 -25 kJ/mol)，随着 Fe 含量的不断增加，富 Cu 相中 Cu 浓度相对增加，结晶趋势更加明显， $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相将首先析出；继续添加 Fe 时， FeZr_3 、 Fe_2Zr 等新相陆续析出。

图 3 为 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 合金的 DSC 曲线(升温速率为 20 K/min)。可以看出，首先是发生玻璃转变的吸热反应，然后是由过冷液体转变为晶态结构的放热反应，最后是合金熔化的吸热反应。由图 3 可见， $x=0\sim 5$ 的过程中，均存在明显的晶化放热峰，但当 $x=7$ 时，其晶化放热峰已经很不明显，这是由于此成分合金中几乎没有非晶相存在，其结构基本为金属间化合物，结果与 XRD 图谱相符。表 1 所列为对应图 3 中 DSC 曲线特征热力学参数。由

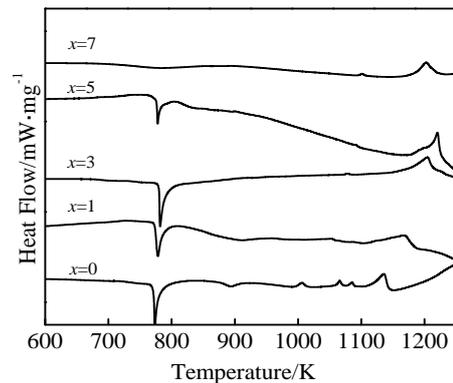


图 3 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 合金的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) bulk alloys

表 1 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 块体合金的热稳定性参数

Table 1 Thermal stability parameters of $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$)

x	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_l/K	$\Delta T_x/\text{K}$	T_p/K
0	701	768	1112	1147	67	772
1	702	771	1107	1182	69	775
3	699	776	1155	1227	77	778
5	711	767	1158	1263	56	773
7	-	-	1160	1238	-	-

表 1 可以看出，随着 Fe 含量的增加，合金的 T_g 变化较小， T_x 先增加后减小， T_l 升高较为明显。随着 Fe 含量的增加，合金的过冷液相区宽度 $\Delta T_x (\Delta T_x = T_x - T_g)$ 先增加后减小，当 $x=3$ 时达到最大 ($\Delta T_x = 77 \text{ K}$)，并且 T_p 呈现出相同的变化趋势，表明合金的热稳定性先增加后减小， $x=3$ 时热稳定性最大。

根据 Inoue^[20]提出的三条经验准则，Fe 元素的添加一方面使合金体系的组元数增加，体系内原子堆积混乱度增大，即提高了熵变 ΔS ，结晶所需的原子重排变得更加困难，这将有利于提高合金的热稳定性；另一方面，由于 Cu-Fe 间的混合焓为 13 kJ/mol ，原子半径差为 2.9% ；Zr-Fe 间的混合焓为 -25 kJ/mol ，原子半径差为 22.4% ；Al-Fe 间的混合焓为 -11 kJ/mol ，原子半径差为 13.3% ；Dy-Fe 间的混合焓为 -3 kJ/mol ，原子半径差为 25% ，不能较好满足原子半径差和混合焓规律，这将便于原子扩散，使形核更容易进行，明显地不利于提高合金的热稳定性。当 $x=0 \sim 3$ 时，过冷液相区宽度 ΔT_x 和晶化峰值温度 T_p 增加，合金的热稳定性增大，表明此时熵变 ΔS 的提高起到了主导作用，原子扩散困难，形核所需的结构和成分条件难以满足，晶化也就变得困难。同时，晶化过程中一旦发生相分离，合金就会在每一种非晶结构中分别进行晶化直至合金发生完全的晶化，这种竞争机制也抑制了晶体相的形成。但当 $x=5 \sim 7$ 时，过冷液相区宽度 ΔT_x 和晶化峰值温度 T_p 减小，合金的热稳定性降低，表明此时原子半径差和混合焓的影响起到了主导作用，这将有利于原子的长程扩散，晶化也就变得容易起来，甚至当 $x=7$ 时，合金几乎为完全晶体结构。

2.2 Fe 元素添加对非晶合金力学性能的影响

图 4 为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x (x=0, 1, 3, 5, 7)$ 合金试样的准静态轴向压缩应力-应变曲线。由图可见，当 $x=0, 5, 7$ 时，材料主要发生线弹性应变，到达极限后材料很快断裂；当 $x=1, 3$ 时，材料首先发生线弹性应变，到达极限后材料发生塑性变形，最后断裂。表 2 列出了各成分合金的力学性能参数，包括抗压强度 σ_f 和塑性应变 ε_p 。由表 2 可知，合金的抗压强度 σ_f 随着 Fe 含量的增加先增大后减小，在 $x=3$ 时达到最大 ($\sigma_f=1835 \text{ MPa}$)，且 $x=3$ 时材料具有最大塑性应变 ($\varepsilon_p=0.5\%$)。这表明，适量添加 Fe 元素可以提高 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Dy}_2$ 合金的抗压强度和塑性。适量 Fe 元素的添加一方面使原子错排密堆程度增大从而有利于非晶合金强度的提高，另一方面也会使合金发生相分离(如图 2 所示)，由于富 Fe 相具有比富 Cu 相更高的硬度，从而表现出不同的临界剪切应力。压缩过程中，剪切带可能在软相或两相交界处优先激

活并形核，当剪切带进一步扩展到高临界剪切应力的区域时，其增殖受到阻碍，从而引起其他区域的剪切带被优先激活并形核。因此，相分离造成的结构起伏性能有效的促使多重剪切带的形成，提高非晶合金的塑性。当大量添加 Fe 元素 ($x=5, 7$) 时，Fe 元素聚集使得密堆程度相对降低，同时伴随着脆性晶体相的析出，比如 DyFe_2 、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 、 FeZr_3 和 Fe_2Zr 等金属间化合物，非晶合金的强度和塑性都出现明显降低。

图 5 为 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x (x=0, 1, 3, 5, 7)$ 合金试样的压缩断面形貌。不添加 Fe (图 5a) 时，断面呈现典型的脉络纹特征，同时出现明显的合金软化和熔化后形成“液滴”现象。添加 1% Fe 时 (图 5b)，可见断面主脉络纹沿断裂方向扩展，同时也在主脉络纹两侧可观察到许多近平行脉络纹，而且在局部区域纹理细密交错，这改变了最大剪切面的应力状态，降低了应力集中的程度，有利于提高材料的塑性。添加原子分数 3% Fe (图 5c) 时，主脉络纹与添加 1% Fe 时一样，都是沿断裂方向扩展，同时也在主脉络纹两侧观察到许多局部区域纹理更加细密交错的近平行脉络纹，并且脉络纹的密度明显增大。由于脉络纹是由大量临近

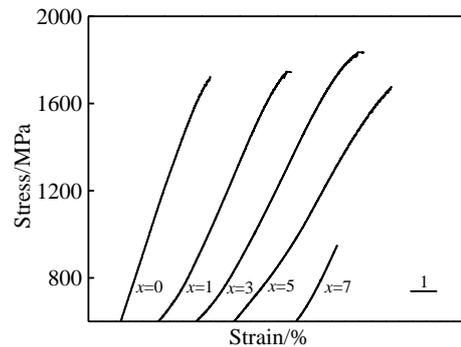


图 4 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x (x=0, 1, 3, 5, 7)$ 块体合金的准静态压缩应力-应变曲线

Fig.4 Quasistatic compressive stress-strain curves of $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x (x=0, 1, 3, 5, 7)$ bulk alloys

表 2 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x (x=0, 1, 3, 5, 7)$ 块体合金的力学性能参数

Table 2 Mechanical properties of $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x (x=0, 1, 3, 5, 7)$ bulk alloys

x	σ_f/MPa	$\varepsilon_p/\%$
0	1724	0
1	1745	0.3
3	1835	0.5
5	1674	0
7	950	0

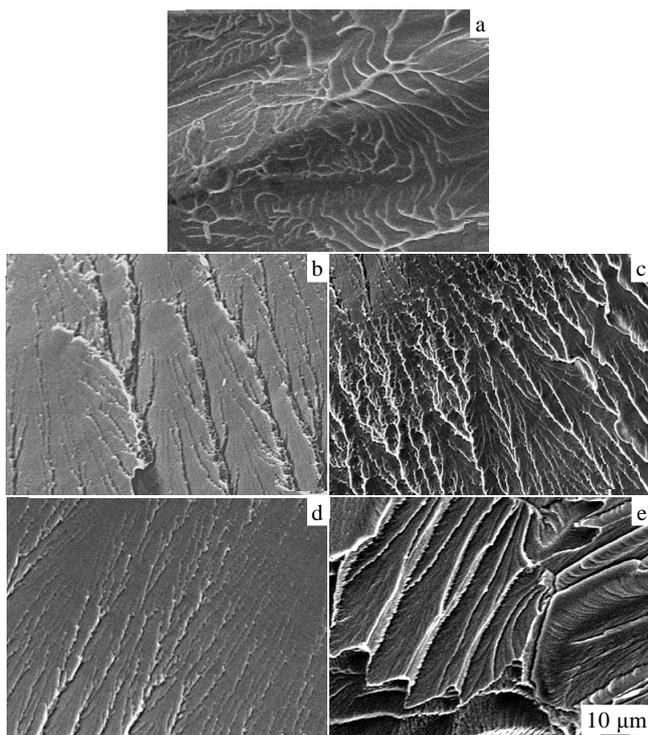


图 5 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ 合金的压缩断口形貌
Fig.5 Fractographs of $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ alloys:
(a) $x=0$, (b) $x=1$, (c) $x=3$, (d) $x=5$, and (e) $x=7$

的剪切带在剪切应力的作用下一层层的撕裂以后留下的痕迹而形成的。所以，脉络纹可以作为非晶合金塑性的标志，即断口表面上脉络纹的多少反映了非晶合金塑性变形的好坏。因此，添加 3% Fe 的合金塑性高于添加 1% Fe 的合金塑性，这与实验结果相符。添加 5% Fe(图 5d) 时，在主脉络纹之间存在一定面积的平滑无特征区，以及低密度较浅的脉络花样，说明这一成分的合金在断裂过程中几乎没有发生非均匀塑性变形。添加 7% Fe 时(图 5e)，合金为完全晶体结构，断口上呈现大量台阶，表现出完全的解理断裂特征，合金具有较低的强度和完全的脆性，这与压缩试验数据相符。

3 结 论

1) 用铜模吸铸法可以制备 $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7$) 新型块体合金，Fe 含量为 1% 和 3% 时合金为完全非晶结构，出现富 Cu 相和富

Fe 相的两相分离，并且有较高的热稳定性，其过冷液相区宽度分别达到 69 和 77 K；晶化峰值温度分别达到 775 和 778 K。

2) Fe 元素的适量添加有利于提高合金的强度和塑性， $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{97}\text{Fe}_3$ 合金的强度和塑性分别达到 1835 MPa 和 0.5%。

参考文献 References

[1] Inoue A, Takeuchi A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279
 [2] Ashby M F, Greer A L. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(3): 321
 [3] Peng Hao(彭浩), Zhao Ping(赵平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 366
 [4] Johnson W L. *JOM*[J], 2002, 54(3): 40
 [5] Lou H B, Wang X D. *Applied Physics Letters*[J], 2011, 99(5): 1
 [6] Dong Fuyu(董福宇), Luo Liangshun(骆良顺). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1536
 [7] Zhu Zhendong(牛振东), Xu Jian(徐坚). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(8): 969
 [8] Zhang Chengyu(张程煜), Yao Kefu(姚可夫). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(1): 158
 [8] Wang W H, Wang W K. *Physics*[J], 1998, 27(7): 398
 [10] Inoue A, Zhang W, Zhang T. *Acta Materialia*[J], 2004, 49(14): 2645
 [11] Fu H M, Wang H. *Scripta Materialia*[J], 2006, 55(2): 147
 [12] Wu Wei(吴为), Lin Jianguo(林建国). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1439
 [13] Zhou B W, Zhang W, Inoue A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(8): 2592
 [14] Zhang J, Pang S J, Zhang T. *Sci China*[J], 2010, 53(3): 415
 [15] Park E S, Kim D H. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(10): 2594
 [16] Chang H J, Yook W, Park E S. *Acta Materialia*[J], 2010, 58: 2483
 [17] Park B J, Chang H J. *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(26): 6353
 [18] Park E S, Kyeong J S. *Scripta Materialia*[J], 2007, 57(1): 49
 [19] Xu H W, Du Y L. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2012, 22: 1123
 [20] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(5): 276

Effects of Fe on Structure and Mechanical Properties of Cu-Based Amorphous Alloys

Cui Lizhi, Yuan Zizhou, Zhang Xiangyun, Feng Xuelei

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

Abstract: $(\text{Cu}_{0.46}\text{Zr}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})_{100-x}\text{Fe}_x$ amorphous alloys with $x=0, 1, 3, 5, 7$ were prepared by a copper mold casting method. Amorphous structure and mechanical properties of the alloys were studied by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), Transmission electron microscopy (TEM), universal testing machine and scanning electron microscope (SEM). The results show that appropriate Fe addition can enhance structure of the amorphous alloys. The structure of the bulk alloy is completely amorphous when the Fe content is $x=1$ or 3, and apparent nanoscale phase separation occurs in the as-prepared alloys. When $x=3$ the alloy possesses large compression strength (1835 MPa) and plastic deformation (0.5%).

Key words: Cu-based amorphous alloy; element addition; phase separation; mechanical properties

Corresponding author: Yuan Zizhou, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Materials, School of Materials Science and Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976305, E-mail: yuanzz@lut.cn