

Fe 对 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶形成能力及力学性能的影响

寇生中^{1,2}, 吴参军¹, 李永强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. 北京工业大学材料学院国家教育部功能材料重点实验室, 北京 100022)

摘要: 为了进一步提高锆基大块非晶合金的玻璃形成能力及力学性能, 采用铜模吹铸法制备了 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-X}Fe_X$ ($X = 1, 5, 10$) 系列合金, 通过 X 射线衍射 (XRD)、差示扫描量热法 (DSC) 以及压缩实验和 SEM 进行材料分析。研究表明: 微量 Fe 有助于改善非晶合金在压缩变形时剪切带内的应力分布, 提高材料的综合性能, 当 Fe 添加量为 1% 时, 塑性应变 ϵ_p 达到 5.9%, 强度达到 1.89GPa 同时, 随着 Fe 添加量的增加, 过冷温度区间 ΔT_x 减小, 热稳定性减小, 非晶形成能力降低。

关键词: 块体非晶合金; 非晶形成能力; 力学性能

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

引言

Zr-Al-Ni-Cu 非晶合金具有大的玻璃形成能力和宽的过冷液相区^[1], 优异的力学性能、耐腐蚀性、超塑性成形性能等^[2], 因而被广泛作为各种研究和应用的对象。但同时也存在室温脆性问题, 限制了它的应用, 一些微量合金化元素的添加对块体非晶合金非晶形成能力的提高以及力学性能的改善具有显著效果^[3], 常用于研究的添加元素包括: Ti, Re, Nb, Ag, Ta 等稀有金属及贵金属^[4], 而一些低廉金属如 Fe 的研究则较少, 现有文献仅见 Mattern 研究 Fe 对 $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{7.5}$ 结构、磁性能和晶化的影响^[5], 而对于非晶应用具有重要作用的力学性能改善和非晶形成能力则未见涉及。本文以 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 为研究对象, 通过添加不同量的 Fe 研究其对 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金力学性能及非晶形成能力的影响。

1 实验方法

实验所用的金属原料为纯度大于 99.9% 的 Zr, Al, Ni, Cu, Fe。按照名义成分 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-X}Fe_X$ ($X = 1, 5, 10$) (原子分数) 用真空感应炉, 在氩气保护下, 反复熔炼 3 次以得到成份均匀的母合金锭, 然后

将母合金锭破碎后再次熔化, 采用真空吹铸法得到直径为 $\phi 3\text{mm}$ 的合金棒。

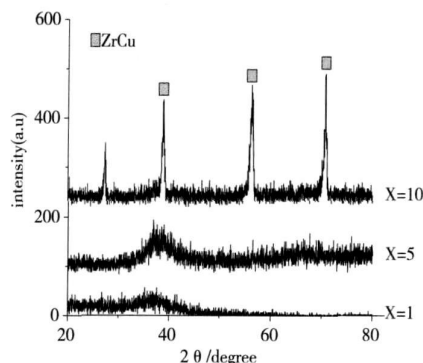


图 1 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-X}Fe_X$ 的 X 射线衍射谱

采用日本理学 DMAX-2400X 射线衍射仪确认结构, $K\alpha$ 辐射, 衍射范围为: $20 \sim 80^\circ$; 在国产 WDW-100D 试验机进行压缩试验, 试验温度为室温, 变形采用位移控制, 速度为 0.05mm/min , 试样的尺寸为 $\phi 3 \times 6\text{mm}$, 非晶样品压缩断裂后的断口形貌采用日本 JEOL 公司 JSM-6700 扫描电镜 (SEM) 观察; 利用德国 Netzsch 的 STA-409T 同步热分析仪测定非晶合金的差示扫描量热曲线 (DSC), 并进行稳定性分析, 升温速率为 20K/min , 保护气氛为氩气。

2 实验结果与分析

2.1 Fe 对 $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$ 非晶形为的影响

图 1 所示为 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-x}Fe_x$ ($X = 1, 5, 10$) 合金的 X 射线衍射谱, 试样直径为 $\phi 3\text{mm}$ 。由图可知, 当 $X = 1, 5$ 时, 在 $2\theta = 38^\circ$ 附近出现典型的非晶漫反射峰, 没有明显晶态相所对应的 Bragg 衍射峰, 表明样品由单一非晶相组成, 随着 Fe 含量的增加, 当 $X = 10$ 时, 在样品中出现尖锐晶态相所对应的衍射峰, 说明样品中出现晶态组织, 经标定, 主要析出相为 $CuZr$ 相, 其他析出相由于析出量较小难以标定。由 X 射线衍射谱及分析可知, Fe 的添加促进了 $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$ 合金的晶化。

图 2 和表 1 分别为直径 $\phi = 3\text{mm}$ 的 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-x}Fe_x$ ($X = 0, 1, 5$) 非晶合金的 DSC 曲线及相关参数, 试样升温速度为 $20\text{K}/\text{min}$, 保护气氛为氦气, 特征热力学温度的测量采用切线法。由 DSC 曲线可以看出, 当 $X = 1$, 在 773K 和 918K 分别出现一个较强的和弱的放热峰, 说明第一次晶化不彻底, 在 1036K 、 1063K 、 1130K 熔化曲线分别出现两个弱的吸热峰外和一个强的吸热峰; 当 $X = 5$ 时, 在 1166K 、 1246K 熔化曲线分别出现两个弱的吸热峰, 使得熔化区间得到加宽; 当 Fe 添加量由 1% 增加为 5% 时, 玻璃转变点 T_g 由 684K 上升到 704K , 晶化开始温度 T_x 由 761K 上升到 767K , 过冷液相区宽度 ΔT_x 由 77K 减小到 63K , 说明添加 Fe 使非晶的稳定性及非晶形成能力降低。

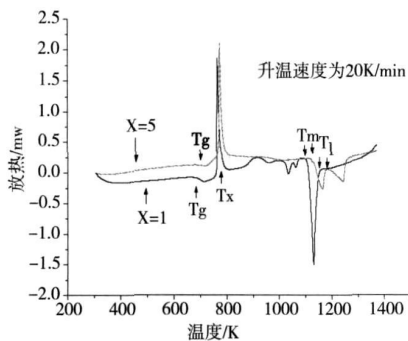


图 2 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-x}Fe_x$ 的 DSC 曲线射线衍射谱 ($X = 1$)

表 1 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-x}Fe_x$ 的热力学参数 ($X = 0, 1, 5$)

X	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/\text{K}$	T_m/K	T_1/K	$(T_1 - T_m)/\text{K}$
0 ^[6]	670	757	87			
1	684	761	77	1103	1154	51
5	704	767	63	1133	1252	119

$Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$ 具有较强的非晶形成能力, 其主要元素之间较好地满足 Inoue 获得大非晶形成能力和宽

过冷液相区的合金组成的三经验规律^[7]。Fe 做为添加元素, 虽然增加组元个数, 提高熵变 ΔS 有利于化学上的复杂性, 但另一方面, Cu-Fe 之间的混合焓为 $13\text{KJ}/\text{mol}$ 原子半径差 3.1% ; Ni-Fe 之间的混合焓为 $-2\text{KJ}/\text{mol}$ 原子半径差 0.8% ; Zr-Fe 之间的混合焓为 $-25\text{KJ}/\text{mol}$ 原子半径差 22.5% ; Al-Fe 之间的混合焓为 $-11\text{KJ}/\text{mol}$ 原子半径差 13.2% ; 未能较好满足结构和混合焓规律。随着 Fe 加入量的增加, 过冷温度区间 ΔT_x 减小, 材料热稳定性减小, 非晶形成能力降低, 说明 $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$ 中添加 Fe 时结构和混合焓因素的影响占主要地位, 熵变影响则相对较弱。

2.2 Fe 对 $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$ 力学性能的影响

图 3 为尺寸为 $\phi 3 \times 6\text{mm}$ 的 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-x}Fe_x$ ($X = 1, 5, 10$) 合金试样的轴向压缩工程应力-应变曲线, 由图可见, 添加 5% 、 10% Fe 时材料主要发生线弹性应变, 到达极限后, 材料很快断裂, 其强度分别达到 1.38GPa 、 1.57GPa 。添加 1% Fe 时, 首先发生线性弹性应变, 到达极限后, 材料发生塑性变形, 其塑性应变 ϵ_p 达到 5.9% , 强度达到 1.89GPa 。

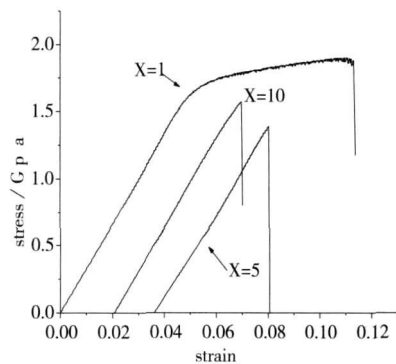


图 3 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-x}Fe_x$ 的轴向压缩曲线 ($X = 1, 5, 10$)

非晶态材料以非均匀流变形式进行变形时^[7], 其切变带内脉络纹的形状及分布与材料的力学性能有关。图 4 为添加 1% 、 5% 、 10% Fe 时试样的 SEM 图像, 添加 1% Fe 时 (图 4a), 断口可见主脉络纹沿断裂方向扩展, 在主脉络纹两侧可见许多近平行脉络纹, 而且在局部区域纹理细密交错 (图 4a 椭圆圈所示), 从而改变了最大剪切面的应力状态, 降低了应力集中的程度, 有利于材料塑性的改善; 添加 5% Fe 时 (图 4b), 脉络纹形状为典型半圆状; 添加 10% Fe 时 (图 4c), 脉络纹几乎完全消失, 断口呈典型晶态脆性断裂特征。

由以上可见, 适量 (1%) Fe 的添加有助于材料力学性能的改善, 随着 Fe 添加量的增加, 材料的性能变差, 同时, 压缩断口的形貌也发生变化。

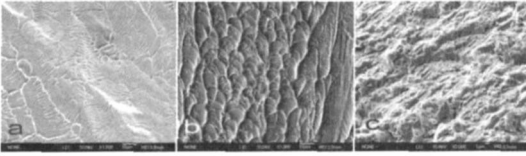


图4 $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-x}Fe_x$ ($X=1, 5, 10$)
 $\phi 3 \times 6$ mm 试样的压缩断口形貌

3 结论

(1) 对于 $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$, Fe 添加量为 1% 时, 有助于改变材料变形时剪切带内的应力状态, 使材料具有优异的综合性能, 塑性应变 ϵ_p 达到 5.9%, 强度达到 1.89 GPa。

(2) $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$ 中添加 Fe 时, 结构和混合焓因素的影响占主要地位, 熵变影响则相对较弱, 随着 Fe 添加量的增加, 过冷温度区间 ΔT_x 减小, 热稳定性减小, 非晶形成能力降低。

参考文献:

[1] Inoue A, Zhang T. Impact fracture energy of bulk amorphous $Zr_{0.55}Al_{0.10}Cu_{0.30}Ni_{0.05}$ alloy [J]. Mater Trans, JM, 1996

37(11): 1726-1729

[2] Inoue A, Kawamura Y, Shibata T. Viscous flow deformation in supercooled liquid state of bulk amorphous $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$ alloy [J]. Mater Trans, JM, 1996 37(6): 1337-1341.

[3] Wang Weihua. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses [J]. Progress in Mater Sci 2007, 52(4): 540-596

[4] 刑大伟, 沈军, 孙剑飞, 等. 块体 $(Zr_{0.6}Cu_{0.2}Ni_{0.1}Al_{0.1})_{100-x}Ti_x$ 非晶合金熔体玻璃形成能力 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004 36(9): 1265-1268

[5] Mattem N, Roth S, Bauer H D, Eckert. Influence of iron additions on structure and properties of an amorphous $Zr_{0.5}Al_{0.5}Cu_{0.5}Ni_{0.5}$ [J]. Materials Science and Engineering 2001, A304-306 311-314

[6] 梁红梅. $Cu_{0.5}Al_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.3}$ 锆基大块非晶合金的晶化行及压缩力学性能 [D]. 燕山大学, 2006

[7] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. Acta Mater, 2000 48(5): 276-306

Influence on Iron Additions on Glass-forming Ability and Mechanical Properties of Amorphous $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$

KOU Sheng-zhong^{1,2}, WU Can-jun¹, LI Yong-qiang¹, SUO Hong-li²

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials Lanzhou University of Technology Lanzhou 730050 China; 2. The Key Laboratory of Advanced Functional Materials Ministry of Education Beijing University of Technology Beijing 100022 China)

Abstract A series alloys of $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{100-x}Fe_x$ ($X=1, 5, 10$) were prepared with copper mold casting method. The glass-forming ability (GFA) and the mechanical properties of the above alloys were studied by the X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), compression test and scanning electron microscope (SEM). The result shows that the micro-Fe contributes to the stress distribution within the shear zone in compression deformation and it is conducive to improve the overall properties of materials. When the Fe-added reaches 1%, the plastic strain (ϵ_p) is 5.9% and the strength is 1.89 GPa. Meanwhile, the supercooled temperature range ΔT_x , the thermal stability and the GFA are decreased with increasing the amount of Fe-added.

Key words bulk amorphous alloy; glass-forming ability; mechanical properties