

Tb 添加对 Cu-Zr-Al 合金玻璃形成能力和力学性能的影响*

谭力铭, 赵 晴, 郭小龙, 李冬梅, 余 鹏

(重庆师范大学 物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331)

摘要:【目的】非晶态合金通常具有较高的强度和弹性,但在室温下却表现出明显的宏观脆性。考虑向非晶态合金中引入稀土元素,研究它的性能变化进而希望达到有效调控非晶态合金性能的目的。【方法】通过向 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 非晶态合金中添加微量的 Tb 元素,利用铜模吸铸法制备了一系列的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) 非晶态合金。【结果】实验结果表明,Tb 组元的引入可以提高 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金的玻璃形成能力。其中:原子数百分比(at.%)为 1 at.% 的 Tb 添加使合金获得了最大的 γ 参数值,合金体系的热稳定性明显提高。力学性能测试结果显示,3 at.% 的 Tb 添加可以明显提高合金的强度和塑性应变能力。同时,Tb 组元的引入使 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 非晶态合金的硬度降低,并可以改变合金结构和硬度分部规律,有利于合金塑性变形能力的提高。【结论】为探究微量稀土元素的添加对非晶态合金物性的影响提供了实验依据。

关键词:非晶态合金;稀土 Tb;玻璃形成能力;力学性能

中图分类号:TB31

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2021)02-0089-08

自 20 世纪 30 年代以来,非晶态合金因为特殊的原子结构和优异性能,一直是凝聚态物理和材料科学领域的研究热点,同时也是研究诸多物理问题的材料模型体系^[1-4]。非晶态合金由合金熔体在高温下经过快速冷却凝固形成,保留了合金熔体在液态时的原子结构。非晶态合金的发展大致可以分为 3 个阶段:1) 非晶态薄膜阶段;2) 非晶态条带阶段;3) 块体非晶态合金阶段。在众多的非晶态合金中,Cu-Zr 基块体非晶态合金不仅具有较强的玻璃形成能力和优异的力学性能,而且可以通过向 Cu-Zr 基非晶态合金中添加不同组元来提高体系的玻璃形成能力。例如,通过向 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 二元非晶态合金中加入不同组元可以制备出形成能力更好的合金体系,该体系的成功制备打破了传统非晶态合金只能在深共晶点附近形成的经验准则^[5-7]。但是,该体系显著的室温脆性以及宏观塑性的缺乏极大地限制了将它作为功能性材料的应用。

2005 年,中国科学院物理所汪卫华研究团队^[8]报道了通过向 Cu-Zr 二元非晶合金中添加 Al 组元制备出了 Cu-Zr-Al 大块非晶态合金,结果显示当 Al 的原子数百分比含量为 4 at.%~8 at.% 时,均可制备出 5 mm 直径的 Cu-Zr-Al 非晶态合金,且该合金具有良好的玻璃形成能力。2017 年,Kim 等人^[9]制备出 2.0 mm 直径的 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 和 2.5 mm 直径的 $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{47}\text{Al}_6$,合金的塑性应变分别达到 16.00% 和 5.50%,屈服强度分别为 1.547 和 1.116 GPa,这说明 Al 组元的添加可以提高 Cu-Zr 非晶合金体系的形成能力,改善体系的力学性能。以 Cu-Zr-Al 体系为基体,通过添加重金属元素以及稀土元素可以进一步改善合金体系的热力学性能和玻璃形成能力。例如,通过向 Cu-Zr-Al 合金中添加 2 at.% 的 Ag 和 2 at.% 的 Ti,可以有效提高 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{38}\text{Al}_7$ 合金的玻璃形成能力;用 6 at.% 的 Ag 替代 Cu,可以使合金的临界直径从 2 mm 增加到 4 mm;添加 2 at.% Ti 和 2 at.% Ag 后,合金的最大压缩强度达到 2.163 GPa,最大压缩应变达到 8.7%,极大地提高了合金的力学性能^[10-11]。通过向 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7$ 非晶合金中添加 Nb 可以制备出 2.5 mm 直径的大块非晶合金 $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7)_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x=0,1,3,6,9$),它的塑性应变和断裂强度分别可以达到 2.8% 和 1.980 GPa^[12-13],力学性能良好。Andersen 等人^[14]研究表明,在 Cu-Zr 合金基础上可制备出直径尺寸为 12 mm 的 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Be}$ 大块非晶合金,该合金具有较高的玻璃成形能力和塑性变形能力。崔立治等人^[15]研究发现 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

* 收稿日期:2020-09-24 修回日期:2020-12-02 网络出版时间:2021-04-07 15:12

资助项目:国家自然科学基金面上项目(No. 52071043);重庆市基础研究与前沿探索项目(No. cstc2018jcyjAX0329; No. cstc2018jcyjAX0444);重庆市教育委员会科学技术研究项目(No. KJZD-K201900501)

第一作者简介:谭力铭,男,研究方向为非晶态合金的制备及性能,E-mail:602379876@qq.com;通信作者:李冬梅,女,副教授,博士,E-mail:dongmeili14@163.com

网络出版地址:https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20210407.1459.018.html

度和塑性,当添加 3 at. % 的 Fe 时,合金体系的抗压强度和塑性应变分别达到 1.835 GPa 和 0.5%。2015 年, Qiao 等人^[16]用动态力学分析法对 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47-x}\text{Al}_7\text{Dy}_x$ ($0 < x < 8$) 体系的压缩过程进行了分析,揭示了 Dy 的添加会在一定程度上改善体系的压缩塑性变形能力,从而影响体系的力学性能。本文作者在前期工作中发现^[17], 通过向 Cu-Zr-Al 系合金中加入稀土元素 Dy 能够有效调控合金的形成能力和力学性能。

Tb 元素作为重稀土元素,与合金基体掺杂时更容易进入合金主相。基于 Tb 添加对合金非晶能力形成和力学性能提高的预期,本研究通过向 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 金属玻璃体系中添加稀土元素 Tb,形成 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=1, 2, 3, 4, 5$) 四元合金,并系统研究该合金的热学、力学性质的变化,探究了重稀土元素 Tb 的添加对 Cu-Zr-Al 系非晶态合金玻璃形成能力和力学性能的影响规律及机理。

1 实验

将纯度为 99.99% 的 Cu, Zr, Al 金属和纯度为 99.95% 的 Tb 按照预设成分 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) 配比,在高纯氩气保护条件下用 HM630 型电弧炉反复熔炼多次,形成合金锭子,再采用铜模吸铸工艺制备成不同直径的棒状合金。使用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪对合金进行结构分析,利用 PE-DSC8000 型热分析仪和 STA8000 型热分析仪在氮气保护氛围下对合金进行了差式扫描量热测试,加热速率为 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。合金的室温准静态力学测试由 RGM-300 型电子万能试验机完成,应变速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。此外,利用 JSM-7800F 型扫描电子显微镜对合金的断裂形貌进行了观测,并使用 MHVD-1000/S 型多功能显微硬度计对合金进行硬度测试。

2 结果与分析

2.1 Tb 添加对 Cu-Zr-Al 合金玻璃形成能力的影响

为了探究稀土元素 Tb 的添加对 Cu-Zr-Al 体系玻璃形成能力的影响,本研究在 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 非晶合金成分的基础上,通过添加不同原子比例的 Tb 元素替代相同原子比例的 Cu 元素,制备出了不同直径的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) 棒状合金样品。图 1 给出了各合金的 XRD 图谱。由图 1a 可以看出,1.5 mm 直径的 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金样品的 XRD 图谱只存在与非晶结构对应的漫散射峰,无晶化峰出现,表明合金为完全非晶结构。当添加 1 at. % ~ 3 at. % 的 Tb 组元后, $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=1, 2, 3$) 合金的 XRD 图谱只探测到表面非晶结构的漫散射峰,说明该合金依然保持完全非晶态的结构。但是,当 Tb 添加量为 4 at. % 时,合金中出现了微弱的晶化峰。Tb 添加量为 5 at. % 时,可探测到明显的晶化峰。说明当 Tb 添加量大于 3 at. % 时合金不再是完全非晶结构,已经出现了晶化相。由图 1b 可知,在 3.0 mm 直径的 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金中存在明显的晶化峰,说明合金不再是完全非晶结构。但是,当向合金中添加 1 at. % ~ 3 at. % 的 Tb 组元后, XRD 图谱中晶化峰消失,只探测到表明非晶结构的漫散射峰,说明该合金成分转变为完全非晶结构。当 Tb 添加量增加到 4 at. % 时, XRD 图谱中重新探测到了微小晶化峰,即合金中再次出现部分晶化相。表 1 总结了不同直径尺寸 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=1, 2, 3, 4, 5$) 合金样品的结构。结果表明, Tb 添加可以在较宽的成分范围内形成非晶态结构,有效改善 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金的玻璃形成能力, Tb 的过量添加则不利于合金玻璃形成能力的提高。

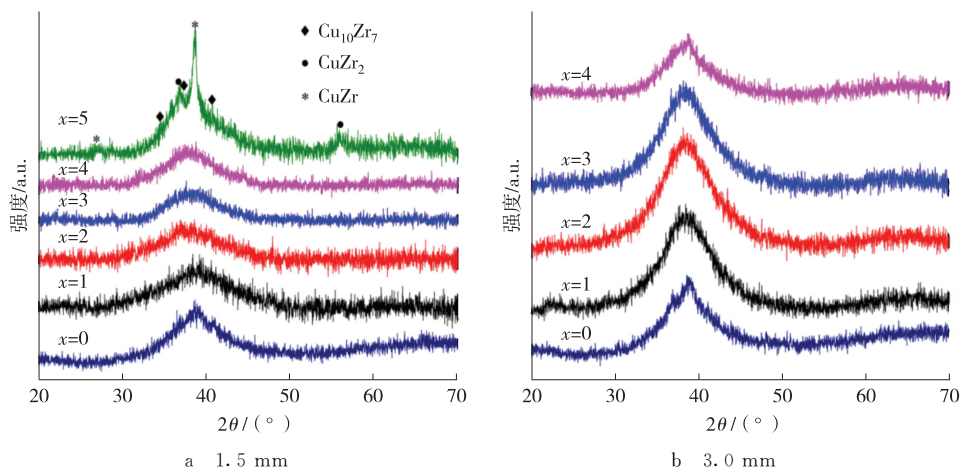


图 1 不同直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) 合金样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) alloys with different diameter

表 1 不同直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4,5$)合金的结构
Tab. 1 Structures of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4,5$) alloys with different diameter

合金类型	$d=1.5\text{ mm}$	$d=3.0\text{ mm}$
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$	完全非晶	部分非晶
$\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_1$	完全非晶	完全非晶
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_2$	完全非晶	完全非晶
$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$	完全非晶	完全非晶
$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_4$	部分非晶	部分非晶
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_5$	部分非晶	

对合金热学参数的测试可分析合金的热稳定性和玻璃形成能力。图 2 为 1.5 mm 直径的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3$)非晶合金样品的差示扫描量热分析(DSC)和差热分析(DTA)曲线,表 2 归纳了此系列合金样品的相关热力学参数。从图 2 可以看出所有合金样品均表现出典型的玻璃转变和晶化放热现象,并在高温区域表现出典型的熔化吸热峰。其中 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3$)的玻璃转变温度 T_g 和晶化温度 T_x 分别为 698.5, 685.3,682.4,682.2 K 以及 753.7,753.2,745.3,746.8 K,过冷液相区宽度 ΔT_x ($\Delta T_x=T_x-T_g$) 分别为 55.2, 67.9,62.9,64.6 K;熔化温度 T_m 和液相线温度 T_l 分别为 986.2,986.8,987.2,987.5 K 以及 1 024.3,1 012.3, 1 013.4,1 015.6 K,表征玻璃形成能力的参数 γ ($\gamma=\frac{T_x}{T_g+T_l}$) 分别为 0.437,0.444,0.439,0.440。与 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金对比,添加了 Tb 组元后合金的 ΔT_x 和 γ 参数均有所增加。而较大的 ΔT_x 和 γ 参数通常表明合金具有更好的热稳定性和更高的玻璃形成能力。其中 Tb 的添加量为 1 at. % 时,合金的过冷液相区宽度由 55.2 K 增加到 67.9 K,提高了 23%,说明添加 Tb 组元能有效提高合金过冷液相区稳定性,有利于非晶态结构的形成。Tb 的添加量为 1 at. % 时,合金获得了最大的 γ 值,表明此时合金具备良好的玻璃形成能力。随着 Tb 含量的增多 Cu-Zr-Al-Tb 体系的 T_x,T_g,T_m,T_l 均呈现出整体减小的趋势, $\Delta T_x,\gamma$ 则呈现出整体增大的趋势。玻璃转变温度和晶化温度等热学参数是元素间键合变化的宏观表现,而 Tb 元素的引入势必会引起合金组成元素间键合性质的变化,进而引起上述热学参数的改变。上述结果表明稀土元素 Tb 的适量添加可以增强 Cu-Zr-Al 合金的热稳定性,利于非晶态结构的形成,进而提高合金的玻璃形成能力。

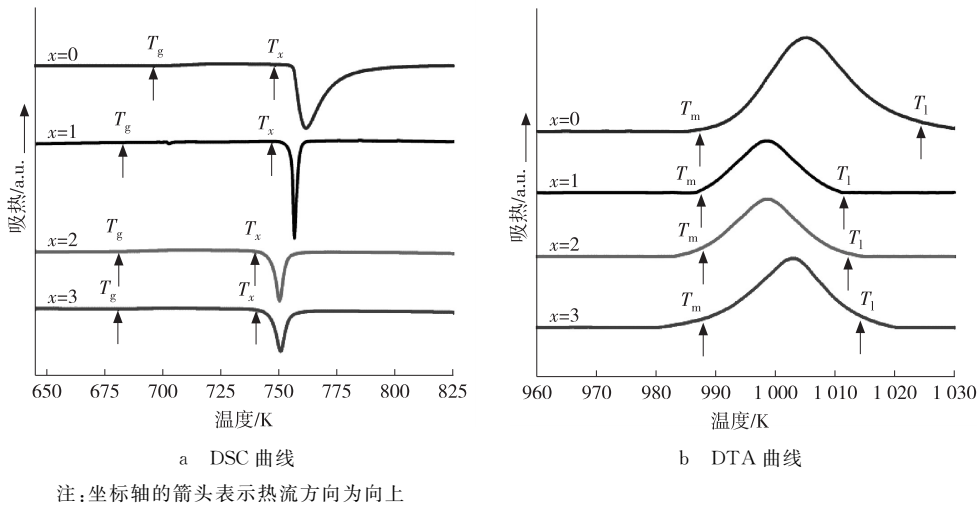


图 2 1.5 mm 直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3$)合金的 DSC 和 DTA 曲线

Fig. 2 DSC and DTA curves of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3$) alloys with diameter of 1.5 mm

对合金体系的热学参数测试分析表明 Tb 元素的引入可以提高合金过冷熔体的稳定性,使 Cu-Zr-Al-Tb 合金表现出比 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金更好的热稳定性。一方面,负混合焓通常被认为是形成非晶态合金的有利条件^[18],而 Cu-Tb 和 Al-Tb 的混合焓分别为-23 和-39 kJ·mol⁻¹^[19],即 Tb 元素引入后可以与 Cu 和 Al 之间产生较大的负混合焓,更加利于 Cu-Zr-Al-Tb 体系形成非晶态合金。另一方面,Tb 元素引入后体系中主要元素原子尺

寸差大于 24%(Cu,Zr,Al 和 Tb 原子半径分别为 0.128,0.160,0.143 和 0.178 nm)。从结晶动力学角度来看,原子尺寸间的差异有利于提高合金的密堆积效率,Tb 原子与周围其他原子的失配可以使 Tb 原子周围环境产生大幅度畸变,从而提高体系的无序度。此外,Tb:Al,Tb:Cu 以及 Tb:Zr 的原子尺寸比分别为 1.245,1.390 和 1.113,这些原子尺寸比符合形成非晶合金的判据,从而使合金的玻璃形成能力提高。在多组元非晶态合金体系中,大的原子尺寸差和负的混合焓会引起过冷熔体中随机堆积结构密度的增加,从而导致高的液/固界面能,会显著增加原子重排的阻力,从而抑制了原子扩散,有利于形成非晶态的结构^[20]。

表 2 1.5 mm 直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3$) 合金的热力学参数

Tab. 2 Thermal properties of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3$) alloys with diameter of 1.5 mm

合金	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/\text{K}$	T_m/K	T_l/K	γ
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$	698.5	753.7	55.2	986.2	1 024.3	0.437
$\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_1$	685.3	753.2	67.9	986.8	1 012.3	0.444
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_2$	682.4	745.3	62.9	987.2	1 013.4	0.439
$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$	682.2	746.8	64.6	987.5	1 015.6	0.440

2.2 Tb 添加对 Cu-Zr-Al 系合金力学性能的影响

图 3 为 1.5 mm 直径的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) 合金的室温压缩应力-应变曲线。表 3 中归纳了各合金样品的屈服强度、断裂强度、弹性应变以及塑性应变等力学参数。结果显示:没有添加 Tb 组元的 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金断裂强度为 1.538 GPa,塑性应变仅为 0.61%,几乎无屈服及塑性变形阶段。添加 Tb 组元后,合金的屈服强度和弹性应变能力均得到不同程度的提高。断裂强度和塑性应变能力则随着 Tb 添加量的不同呈现出不同变化趋势。其中,当 Tb 添加量为 3 at. % 时,合金具有最大的屈服强度、断裂强度,分别为 1.492,1.784 GPa,同时具有最大的弹性应变以及塑性应变,分别为 2.79% 以及 3.08%。与 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 相比较,屈服强度、断裂强度以及弹性应变能力分别提高了 21.3%,16% 以及 42.3%,塑性应变能力提高了约 4 倍。即添加了 3 at. % 的 Tb 组元后合金的强度和塑性变形能力均得到明显提高,表现出明显的屈服过程和塑性变形过程。结合图 1 的 XRD 图谱以及表 2 中计算所得的 γ 参数可以看出,Tb 添加量为 1 at. % 时合金的玻璃形成能力最佳,而 Tb 添加量为 3 at. % 时合金的力学性能最好。可见稀土元素 Tb 的添加对 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金的玻璃形成能力和力学性能的影响并不同步,由 Tb 元素含量的增加所引起的合金中出现的部分晶化相并不是合金强度和塑性改变的主要原因^[21-22]。

表 3 1.5 mm 直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) 合金的室温压缩应力-应变参数

Tab. 3 Compressive stress-strain parameters of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) alloys with diameter of 1.5 mm at room temperature

合金类型	屈服强度/GPa	弹性应变/%	断裂强度/GPa	塑性应变/%
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$	1.230	1.96	1.538	0.61
$\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_1$	1.368	2.27	1.501	1.30
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_2$	1.249	2.18	1.470	0.62
$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$	1.492	2.79	1.784	3.08
$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_4$	1.253	2.37	1.500	0.90

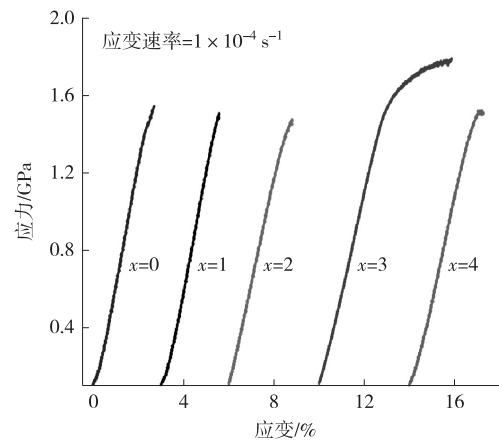


图 3 1.5 mm 直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) 合金的室温压缩应力-应变曲线

Fig. 3 Compressive stress-strain curves of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) alloys with diameter of 1.5 mm at room temperature

图4为1.5 mm直径的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$)各合金样品的压缩断口和侧面剪切带的扫描形貌图。由图4a~e可见,各合金样品均表现为典型的非晶断口形貌^[23]。合金在压缩过程中蓄积的大量弹性变形能会以绝热方式迅速释放,使材料局部软化,形成粘滞流变层,使得断口分布着大量清晰可见的脉状纹路^[24]。因此,脉状纹路通常是被认为是韧性非晶合金压缩断裂的主要特征^[25]。对比图4a~e中各合金的断口形貌可知,Tb元素的添加增加了合金断口脉状纹路的密度,并改变了纹路的分布规律,使合金断口呈现出更多大量清晰可见、周期排布的脉状纹路。其中Tb添加量为3 at. %的合金样品断口的脉状纹路最为密集,这与它具有最好的断裂强度和塑性变形能力是相吻合的。图4f和图4g分别为 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 和 $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$ 合金样品的侧面剪切带分布图。由图可见,与 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金相比, $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$ 合金样品的剪切带更加密集,并且错综复杂地交织在一起,反应了该合金具有更强的塑性变形能力。导致这一情况的原因可能是因为Tb组元引入后使Cu-Zr-Al-Tb具有更加无序的原子结构,有利于剪切带的延展而非直接形成裂纹^[26-27]。因此,形变过程中可形成更多的剪切带,进而提高体系塑性。 $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$ 合金样品的压缩断裂形貌和剪切带分布特点都很好的揭示了该合金具有较高强度和塑性变形能力的原因。

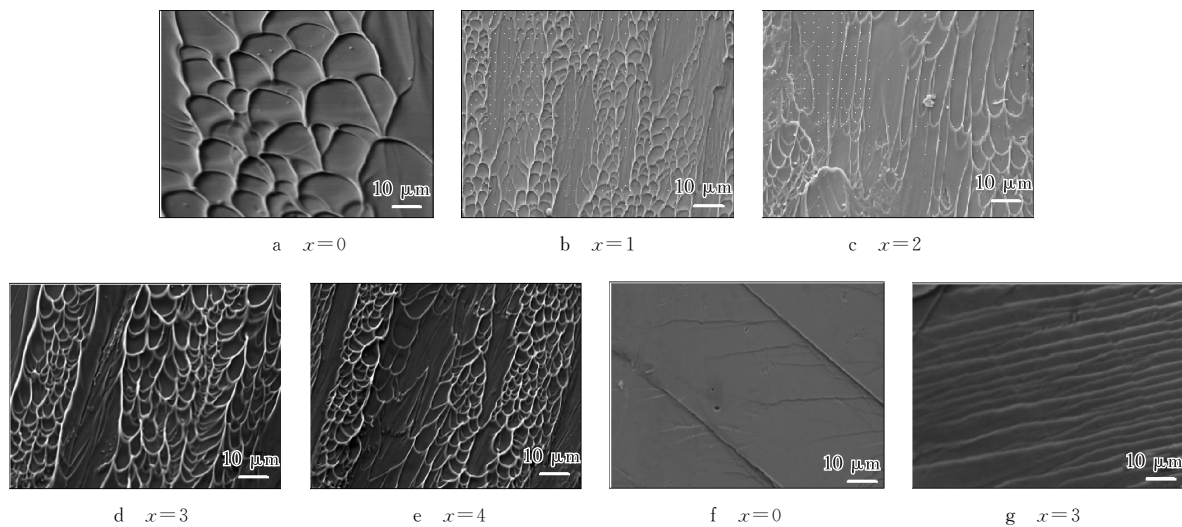


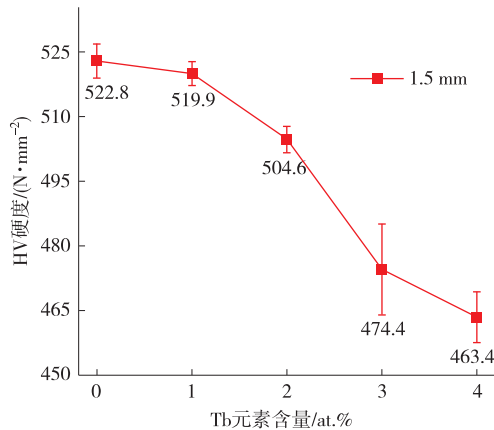
图4 1.5 mm直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$)合金的压缩断口(a~e)和侧面剪切带(f~g)形貌图

Fig. 4 Morphologies of compressive fracture surface(a~e) and shear bands(f~g) of

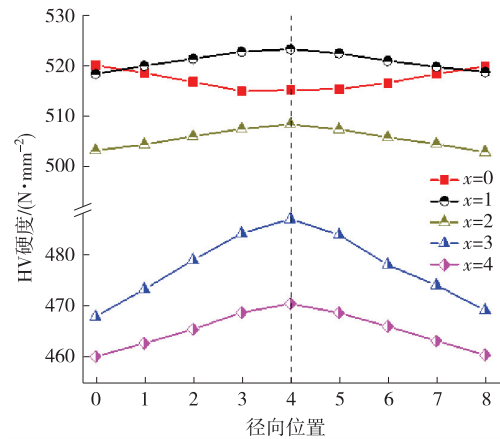
$\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) alloys with diameter of 1.5 mm

图5a为1.5 mm直径尺寸 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$)合金的维氏硬度随Tb含量的变化图,图5b为该合金维氏硬度的径向分布图,图5c和图5d分别为 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 和 $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$ 合金样品的扫描维氏硬度分布图。由图5a可知,Cu-Zr-Al-Tb合金样品的硬度随着Tb含量的增加而逐渐降低。导致体系硬度下降的原因:一方面是Cu-Zr-Al-Tb合金具有更加无序的原子结构,从而增加体系的自由体积,这与Stolpe等人^[28-30]对Zr基块体非晶合金的研究中指出的自由体积的增加会降低合金硬度的结论是一致的;另一方面,Tb元素的引入也会改变体系中原子间化学键的强度,从而影响体系的硬度。图5b为 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$)合金的维氏硬度径向分布曲线图(横坐标0~8表示从柱状合金的中心到边缘等间距依次取的位置点)。可见, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金的维氏硬度从样品中心向外侧沿径向方向先减小后增大,而添加Tb组元后合金的维氏硬度的径向分部规律变成了先增大后减小。值得注意的是,所有合金样品维氏硬度的最大/最小值均出现在合金样品的径向中心位置(如图5b中虚线所示)。由图5c和图5d可以看出合金样品的硬度分布并不均匀,而是随着半径的变化有所波动($x=1,2,4$ 的合金样品的扫描维氏硬度分布图与 $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$ 类似,此处不再赘述)。Stolpe等人^[28-30]对Zr基非晶合金的研究中指出合金中自由体积数和残余应力均是影响合金硬度的重要因素。一方面,Tb组元的引入会引起合金结构的不均匀性,进而改变合金中应力和自由体积的空间分布和集中,最终导致合金硬度分布的不均匀性以及硬度分布趋势的改变。另一方面,合金样品的制备过程中由于冷却速率沿径向方向的不同导致的合金中自由体积分布和应力的不均匀性,二者的协同作用可能是使合金的维氏硬度在径向中心位置出现极值的原因。此外,添加Tb组元后合金结构的不均匀性和自由体积的增加同时会提高合金剪切带的密度,进而提高合金的塑性变形能力。综上所述,Tb元素的适量添加会在增加 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金的强度和塑性的同时,改变合金

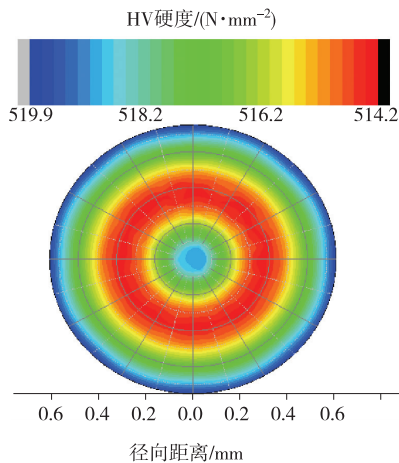
硬度分部的趋势,从而降低了合金体系的整体硬度。



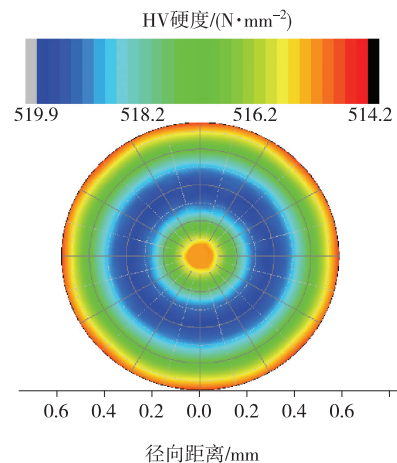
a 1.5 mm 直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) 合金样品的维氏硬度随 Tb 含量的变化曲线



b 1.5 mm 直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) 合金样品的维氏硬度的径向分布图



c $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 样品的维氏硬度扫描分布图



d $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_3$ 样品的维氏硬度扫描分布图

图 5 1.5 mm 直径的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) 合金的维氏硬度变化图及分布图

Fig. 5 Variation and distribution of Vickers hardness values of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=0,1,2,3,4$) alloy with diameter of 1.5 mm

3 结论

本文通过向 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金中添加不同比例的 Tb 元素替代相同摩尔比例的 Cu 元素,制备了不同直径的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Tb}_x$ ($x=1,2,3,4,5$) 棒状合金样品,分析了 Cu-Zr-Al-Tb 系四元合金的玻璃形成能力和力学性能。实验结果表明加入重稀土元素 Tb 后,合金的玻璃转变温度显著降低,而过冷液相区宽度 ΔT_x 增大,1 at. % 的 Tb 添加可获得最大的 γ 参数值,表明适量的 Tb 添加将有利于合金玻璃形成能力的提高。对体系力学性能研究表明,3 at. % 的 Tb 添加可以显著提高合金的强度和塑性应变能力。适量 Tb 组元的添加可以增加基体原子结构的无序度,有利于剪切带的延展,抑制了基体在压缩过程中裂纹的产生,使合金表现出明显的屈服和塑性变形。同时 Tb 组元的添加可以通过改变合金中应力和自由体积的空间分布,进而改变合金硬度分布规律,降低合金的平均硬度。本工作对探究形成能力更好、强度和塑性更高的 Cu-Zr-Al 系金属玻璃体系具有借鉴意义。

参考文献:

- [1] CHEN Q, LIU L, CHAN K C. Deformation behavior of Zr-based bulk metallic glass and composite in the supercooled liquid region[J]. Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy, 2008, 51(4): 349-355.
- [2] BAI X, WANG T L, CUI Y Y, et al. Synthesis of metallic glasses and metallic glass based composites in the Cu-Mo-Hf system by ion beam mixing[J]. Science China (Technological Sciences), 2012, 55(5): 1353-1358.

- [3] LI Y, WANG T L, DING N, et al. Metallic glass formation in the ternary Ni-Nb-Mo system by ion beam mixing[J]. Science China(Technological Sciences), 2012, 55(8): 2206-2211.
- [4] 向优生, 何孟珂, 陈燕, 等. 非晶态合金包覆层对铜线强度和耐腐蚀性能的提高[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2017, 34(1): 85-89.
- XIANG Y S, HE M K, CHEN Y, et al. The enhancement of amorphous alloy coating on the strength and corrosion resistance of copper wires[J]. Journal of Chongqing Normal University (Nature Science), 2017, 34(1): 85-89.
- [5] 崔乘云, 崔熙贵, 石贵峰. 激光雕刻非金属固体材料的表面形貌[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(12): 3932-3936.
- CUI C Y, CUI X G, SHI G F. Surface morphology of non-metallic solid materials after laser carving[J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(12): 3932-3936.
- [6] TOSHIO K, ICHIRO Y, HIROYUKI I, et al. Diagnostic and therapeutic single-operator cholangiopancreatography in biliopancreatic diseases[J]. Prospective Multicenter Study in Japan, 2016, 22(5): 1891-1901.
- [7] HU Y, LI J F, ZHANG P N, et al. Effect of cold rolling on glass transition of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 78-81.
- [8] 余鹏, 白海洋, 汤美波, 等. 具有优良玻璃形成能力添加Al的CuZr基大块金属玻璃[J]. 物理学报, 2005, 54(7): 3284-3289.
- YU P, BAI H Y, TANG M B, et al. CuZr-based bulk metallic glasses with good glass-forming ability prepared by Al addition[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(7): 3284-3289.
- [9] KIM T H, LEE S R, BAE K H, et al. Effects of Al/Cu co-doping on crystal structure and chemical composition of Nd-rich phases in NdFe-B sintered magnet[J]. Acta Materialia, 2017, 133: 200-207.
- [10] 潘冶, 纪秀林, 皮锦红, 等. 微量元素对Cu-Zr-Al块体金属玻璃形成能力及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 583-587.
- PAN Y, JI X L, PI J H, et al. Effects of minor alloying additions on glass forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 583-587.
- [11] HSIEH P J, LIN S C, SU H C, et al. Glass forming ability and mechanical properties characterization on $Mg_{58}Cu_{31}Y_{11-x}Gd_x$ bulk metallic glasses[J]. Journal of Alloys Compounds, 2009, 483(1): 40-43.
- [12] ABBASI M, GHOLAMIPOUR R, SHAHR F. Glass forming ability and mechanical properties of Nb-containing Cu-Zr-Al based bulk metallic glasses[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 2037-2041.
- [13] MALEKAN M, SHABESTARI S G, ZHANG W, et al. Effect of Si addition on glass-forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glass[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(27/28): 7192-7196.
- [14] ANDERSEN L M, FAULHABER S, HARRINGTON T, et al. An experimental investigation on the notch toughness of Cu-Zr-based bulk metallic glasses with in-situ crystallization[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 469: 70-78.
- [15] 崔立治, 袁子洲, 张香云, 等. 铁元素添加对Cu基非晶合金结构及力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(11): 2831-2835.
- CUI L Z, YUAN Z Z, ZHANG X Y, et al. Effects of Fe on structure and mechanical properties of Cu-based amorphous alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(11): 2831-2835.
- [16] QIAO J C, YAO Y, PELLETIER J M, et al. Understanding of micro-alloying on plasticity in $Cu_{46}Zr_{47-x}Al_7Dy_x$ ($0 \leq x \leq 8$) bulk metallic glasses under compression: based on mechanical relaxations and theoretical analysis[J]. International Journal of Plasticity, 2016, 82: 62-75.
- [17] 李冬梅, 谭力铭, 赵晴, 等. 添加稀土Dy对 $Cu_{50}Zr_{46}Al_4$ 合金的非晶形成能力和力学性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(8): 605-610.
- LI D M, TAN L M, ZHAO Q, et al. Effect of Dy addition on glass-forming ability and mechanical properties of $Cu_{50}Zr_{46}Al_4$ bulk metallic alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(8): 605-610.
- [18] YU P, BAI H Y, TANG M B, et al. Excellent glass-forming ability in simple $Cu_{50}Zr_{50}$ -based alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351: 1328-1332.
- [19] ZHANG T, YANG Q, JI Y F, et al. Centimeter-scale-diameter Co-based bulk metallic glasses with fracture strength exceeding 5000 MPa[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56: 3972-3977.
- [20] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46: 2817-2819.
- [21] TAKEUCHI A, YUBUTA K, MAKINO A, et al. Evaluation of glass-forming ability of binary metallic glasses with liquidus

- temperature, crystallographic data from binary phase diagrams and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 483(1/2): 102-106.
- [22] DUTTA T, CHAUNIYAL A, SINGH I, et al. Plastic deformation and failure mechanisms in nano-scale notched metallic glass specimens under tensile loading[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2018, 111: 393-413.
- [23] WRIGHT W J, SAHA R, NIX W D. Deformation mechanisms of the $Zr_{40}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12}Be_{24}$ bulk metallic glass[J]. *Material Transactions*, 2001, 42: 642-649.
- [24] YANG Y J, KANG F W, XING D W, et al. Formation and mechanical properties of bulk Cu-Ti-Zr-Ni metallic glasses with high glass forming ability[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(1): 16-20.
- [25] TAYLOR G. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes: I[J]. *Proceedings of Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1950, 201: 192-196.
- [26] ZHANG Y, CHEN J, CHEN G L, et al. Glass formation mechanism of minor Yttrium addition in CuZrAl alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(13): 131904.
- [27] SCHROERS J, JOHNSON W L. Ductile bulk metallic glass[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 93(25): 255506.
- [28] TAN J, ZHANG Y, SUN B A, et al. Correlation between internal states and plasticity in bulk metallic glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(15): 151906.
- [29] CHEN L Y, SETYAWAN A D, KATO H, et al. Free-volume-induced enhancement of plasticity in a monolithic bulk metallic glass at room temperature[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(1): 75-78.
- [30] STOLPE M, KRIZIC J J, BUSCH R. Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass[J]. *Acta Materialia*, 2014, 64: 231-240.

Effect of Tb Addition on Glass-Forming Ability and Mechanical Properties of Cu-Zr-Al Alloy

TAN Liming, ZHAO Qing, GUO Xiaolong, LI Dongmei, YU Peng

(College of Physics and Electronic Engineering Chongqing Normal University, Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, Chongqing 401331, China)

Abstract: [Purposes] Amorphous alloys usually have high strength and elasticity, while their macroscopic brittleness at room temperature cannot be ignored. Rare earth elements are beneficial to improve properties of amorphous alloys. [Methods] A series of amorphous alloys $Cu_{50-x}Zr_{46}Al_4Tb_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) were prepared by copper mold suction casting method based on the fabrication of $Cu_{50}Zr_{46}Al_4$ amorphous alloy by Tb addition. [Findings] The experimental results show that the glass forming ability of $Cu_{50}Zr_{46}Al_4$ alloy can be improved significantly due to the addition of Tb element. The maximum value of γ parameter was obtained by adding 1 at. % Tb, indicating appropriate addition of Tb can improve the thermal stability of Cu-Zr-Al alloy. Moreover, the strength and plastic deformation ability of Cu-Zr-Al alloy could be significantly improved by adding 3 at. %. Additionally, hardness of this Cu-Zr-Al alloy is decreased by adding Tb element, while their structure and division of hardness can be adjust, which is conducive to the improvement of their plastic deformation ability. [Conclusions] Experimental basis for exploring the influence of rare earth elements on the physical properties of amorphous alloys were provided by this work.

Keywords: amorphous alloys; rare earth element Tb; glass forming ability; mechanical properties

(责任编辑 许 甲)