

稀土 Gd 掺杂对锆基块体非晶合金玻璃形成能力及力学性能的影响 *

孙亚娟 魏先顺 黄永江 沈 军

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 适量的 Gd 掺杂可提高 $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ 块体非晶合金的玻璃形成能力, 当 Gd 元素掺杂量 (原子分数) 为 1% 时, 即 $(Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3})_{99}Gd_1$, 柱状非晶合金直径可达 16 mm (不掺杂时为 14 mm). 稀土 Gd 掺杂降低了锆基块体非晶合金的断裂强度与塑性变形能力. 随着 Gd 含量的增加, 其断裂方式由单一的剪切断裂转变为剪切断裂与破碎断裂的复合形式, 且含 Gd 元素掺杂的非晶合金断面呈现了脉状纹络与纳米周期性条纹共存的特征.

关键词 锆基块体非晶合金, 玻璃形成能力, 力学性能

中图分类号 TG113.25

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)02-0243-06

EFFECT OF Gd ADDITION ON THE GLASS FORMING ABILITY AND MECHANICAL PROPERTIES IN A Zr-BASED BULK AMORPHOUS ALLOY

SUN Yajuan, WEI Xianshun, HUANG Yongjiang, SHEN Jun

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: SHEN Jun, professor, Tel: (0451)86403196, E-mail: junshen@hit.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50771040)

Manuscript received 2008-07-14, in revised form 2008-10-19

ABSTRACT The glass forming ability (GFA) of a newly developed $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ alloy can be improved by minor addition of Gd element, for example, the amorphous alloy $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ has a critical diameter of 14 mm, but the alloy added by 1%Gd (atomic fraction), $(Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3})_{99}Gd_1$, has 16 mm critical diameter. However, the Gd addition decreases the fracture strength and plastic strain under compressive condition. Meanwhile, with Gd addition increasing, the fracture mode transforms from pure shear to shear with hysterical failure. A combination of vein pattern and nanoscale corrugations can be clearly observed on the fracture surfaces of the alloys with Gd addition.

KEY WORDS Zr-based bulk amorphous alloy, glass forming ability, mechanical property

锆基块体非晶合金具有优异的力学性能, 如高强度、高硬度以及高弹性应变极限等, 作为结构材料具有广泛的应用前景^[1-4]. 目前, 各国研究者已开发出多种锆基块体非晶合金系, 如 Zr-Ti-Ni-Cu-Be^[5], Zr-Cu-Ni-Al^[6,7], Zr-Ti-Cu-Ni-Al^[8], Zr-(Ag, Cu)-Al^[9] 等. 其中, Zr-Cu-Ni-Al 合金系由于其成本相对廉价、无毒、不含贵金属, 且具有很高的玻璃形成能力而被大量研究. 但 Zr-Cu-Ni-Al 合金系在制备过程中极易受氧含量的影响, 使其非晶形成能力显著降低^[10]. 采用稀土元素作为掺杂元素, 如 Y^[11,12], Er^[13], Gd^[14] 等, 不但可以消除合金系中

氧杂质的有害作用, 而且还可起到阻止 Laves 相与初始晶化相的形成、影响原子排布结构等作用, 从而极大地提高非晶合金的玻璃形成能力^[15]. 同时, 稀土元素掺杂将对块体非晶合金的性能产生重要的影响, 如热稳定性、力学性能等. 目前关于稀土元素掺杂对非晶合金的作用机理及性能影响尚缺乏系统的研究. 本文研究了稀土元素 Gd 掺杂对新型 $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ 块体非晶合金的玻璃形成能力与力学行为的影响.

1 实验方法

实验采用 Zr (纯度 99.5%), Cu (纯度 99.9%), Ni (纯度 99.9%), Al (纯度 99.9%), Gd (纯度 99.5%) 为原料. 合金锭的熔炼采用磁控钨极电弧炉, 在高纯 Ar 保护下进行熔炼. 为了得到均匀的合金成分, 母合金反复翻

* 国家自然科学基金资助项目 50771040

收到初稿日期: 2008-07-14, 收到修改稿日期: 2008-10-19

作者简介: 孙亚娟, 女, 1978 年生, 博士生

转熔炼 3—4 次, 采用 Cu 模吸铸法制备出不同直径的非晶合金棒. 利用日本理光 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K_{α}) 对制备样品的结构进行测试. 非晶合金的热分析由 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris-7 型差示扫描量热仪 (DSC) 与 Pyris-7 型差热分析仪 (DTA) 进行测试. 热分析采用流动的高纯 Ar 保护, 升温速率 20 K/min. 室温压缩测试在 Instron 5500 型万能试验机上进行. 压缩实验样品采用直径 2 mm 的圆柱形试样, 长径比为 2:1, 保持两端平行且垂直, 应变速率为 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 采用 Hitachi 公司的 S-570 和 S-4700 型扫描电镜 (SEM) 对压缩样品的断口进行观察.

2 实验结果与讨论

2.1 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 合金的玻璃形成能力

图 1 给出了在相同的制备条件下, 不同直径的 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$ (原子分数, %)) 合金棒横截面的 XRD 谱. 从图中可以看出, 当 $x=0$ 时, 即基础合金 $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$, 直径为 14 mm 铸态样品的 XRD 谱线只有一漫散射峰, 为非晶合金的典型特征, 意味着此时该合金为非晶态结构. 当 $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$ 合金的样品直径尺寸增大到 16 mm 时, 其相应的 XRD 谱出现一些尖锐的衍射峰, 表明此时合金中存在一定量的晶态相. 当 $x=0.5$ 时, 即 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{99.5}\text{Gd}_{0.5}$, 其直径为 16 mm 样品的 XRD 谱上晶态衍射峰的数量明显减少, 说明该合金晶态相体积分数减少; 当 $x=1$ 时, 即 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{99}\text{Gd}_1$, 其直径为 16 mm 样品的 XRD 谱上呈现非晶特有的漫散射峰, 说明此合金可形成直径 16 mm 的非晶合金棒. 当 $x=1.5$ 时, 即 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{98.5}\text{Gd}_{1.5}$, 其直径 16 mm 铸态样品的 XRD 谱上再次出现少量尖锐的晶态相衍射峰, 表明过量的 Gd 掺杂反而促使晶态相的析出, 降低合金的玻璃形成能力.

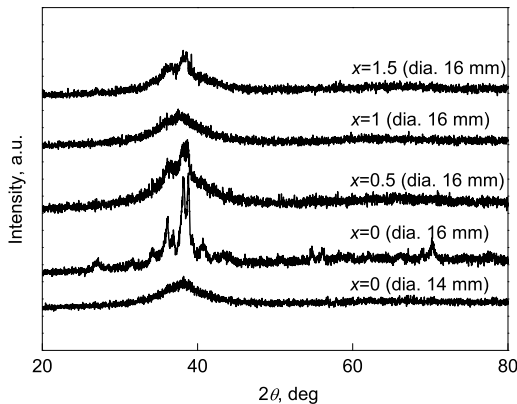


图 1 铸态 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 合金样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of the as-cast samples of $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ alloys

上述结果表明, 当 Gd 元素掺杂量 (原子分数) 为 1% 时, 其玻璃形成能力最佳. 图 2 为直径 16 mm 的 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{99}\text{Gd}_1$ 铸态样品外观图. 试样表面光亮, 没有与结晶相关的褶皱痕迹, 表明了该成分的非晶合金具有良好的玻璃形成能力. 可见, 适量的稀土 Gd 元素掺杂可显著提高 $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$ 合金的玻璃形成能力, 而过量的 Gd 掺杂反而会降低其玻璃形成能力.

为研究稀土 Gd 掺杂对 $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$ 合金热性能的影响, 对直径为 2 mm 完全非晶态的 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 进行了热分析测试, 图 3a 和 b 分别给出了该合金系的 DSC 与 DTA 曲线. 其玻璃转变温度 T_g , 初始晶化温度 T_x , 液相线温度 T_l , 过冷液相区间 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 以及玻璃形成能力参数 T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_l$)^[16] 和 γ ($\gamma = T_x/(T_g + T_l)$)^[17] 的具体数值列于表 1 中. 由图 3a 可见, 几种合金均存在明显的玻璃转变、较宽过冷液相区与显著的晶化放热峰. 随着 Gd 含量的增加, 该合金系的玻璃转变温度 T_g 与初始晶化温度 T_x 均逐渐降低, 但其过冷液相区间 ΔT_x 的变化并不明显. 图 3b 表明了 DTA 实验结果, 随着 Gd 含量的增加, 其液相线温度 T_l 不断降低, 当 $x=1$ 时降至最低, 而当 $x=1.5$ 时反而增加. 根据表 1 中的热力学参数值, 计算该体系的玻璃形成能力参数 T_{rg} 和 γ 的值. 结果表明, T_{rg} 不能预测该合金的玻璃形成能力, 而 γ 参数预测的玻璃形成能力则与实验结果非常吻合.

稀土 Gd 掺杂可显著提高锆基块体非晶合金的玻璃形成能力, 一方面是由于稀土元素特有的除氧作用^[14,15], 另一方面 Gd 的引入, 将对合金熔体凝固的热力学、动力学及原子排布结构等产生重要影响. 下面从原子尺寸效应与热力学 Gibbs 自由能差 ΔG 方面, 探讨 Gd 对锆基非晶合金玻璃形成能力的影响.

原子尺寸的差别是影响非晶态合金玻璃形成能力的重要因素^[7,18-21]. 在基础合金中的 Zr, Cu, Ni 和 Al



图 2 直径为 16 mm 的 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{99}\text{Gd}_1$ 非晶合金样品的外观图

Fig.2 Sample appearance of $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{99}\text{Gd}_1$ amorphous alloy with a diameter of 16 mm

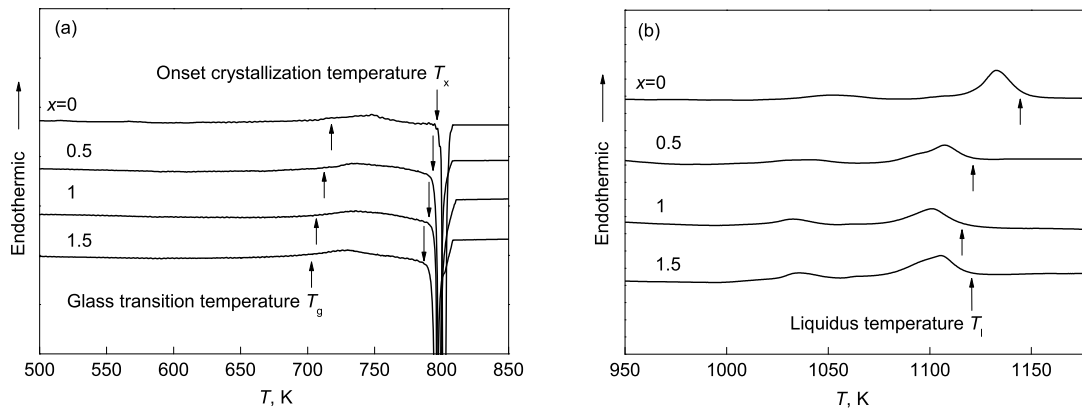


图 3 直径为 2 mm 的铸态 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 非晶合金的 DSC 和 DTA 曲线

Fig.3 DSC (a) and DTA (b) curves obtained from the as-cast $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ alloys with a diameter of 2 mm (heating rate 20 K/min)

表 1 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) 非晶合金的热力学参数

Table 1 Thermal parameters of the $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ alloys

x	T_g, K	T_x, K	T_l, K	$\Delta T (= T_x - T_g), \text{K}$	$T_{rg} (= T_g/T_l)$	$\gamma (= T_x/(T_l + T_g))$
0	719	799	1142	80	0.630	0.429
0.5	714	794	1118	80	0.639	0.433
1	707	790	1114	83	0.635	0.434
1.5	702	785	1119	83	0.627	0.431

原子半径分别为 0.216, 0.157, 0.162 和 0.182 nm, 而掺杂元素 Gd 的原子半径为 0.254 nm, 大于基础合金中所有元素的原子半径, Gd 掺杂使合金系中组元之间的原子尺寸分布变得更复杂. 这种复杂的原子尺寸分布, 增加了组成元素之间大原子与小原子之间的相互作用, 提高了合金系中原子的局部排布密度, 使原子之间的长程扩散变得困难, 有利于块体非晶合金的形成与稳定.

Poon 等^[22] 对铁基非晶合金的研究发现, 当具有较大原子半径的元素添加到非晶合金中时, 可与周围彼此约束的近邻原子 (包括基体原子、小原子和大原子) 形成类似网状结构或骨架结构. 这种结构的形成能够进一步阻碍原子的扩散或者原子团的迁移, 使原子的有序化程度降低; 同时非晶基体上的这种骨架结构能够增强过冷熔体的稳定性, 进一步抑制晶体相的形核和长大, 增加非晶相形成的倾向性. 大原子半径 Gd 添加到 Zr-Cu-Ni-Al 合金当中同样能形成相似的网状结构或骨架结构, 增强过冷熔体的稳定性. DTA 实验结果表明适量的 Gd 加入, 降低合金液相线温度 T_l , 证实了其过冷液体稳定性的增加, 与上述结构特征吻合. 因而, 适量的 Gd 掺杂可促进非晶相的形成, 提高合金的玻璃形成能力.

从热力学角度考虑, 从熔体到结晶过程中 Gibbs 自由能差 ΔG ($\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$, 其中, T 为温度, ΔH_f 和 ΔS_f 分别表示液相转变为固相的焓变和熵变) 越小, 晶体形核的驱动力越低, 导致合金过冷熔体中形核率降低, 过冷熔体的玻璃形成能力就越强^[23]. Battezzati 和

Garrone^[24] 的研究表明, 液体与晶化相之间的比热容差与合金熔体的熔化焓之间存在一定的比例关系, 在此基础上, 自由能差 ΔG 可以用一个比较容易测量的参数来表达

$$\Delta G = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} - \alpha \Delta H_f \left[\frac{\Delta T}{T_m} + \frac{T}{T_m} \ln \left(\frac{T}{T_m} \right) \right] \quad (1)$$

式中, α 为比例系数, 对于块体非晶合金, α 的数值通常取 0.8^[25]; T_m 为合金熔化开始温度, 即固相线温度; T 为合金熔体温度; $\Delta T = T_m - T$; ΔH_f 为熔化焓, 因此根据测量得到的 ΔH_f 数据可绘制出相应的 Gibbs 自由能差与约化温度 (T/T_m) 的关系曲线, 如图 4 所示. 由图可见, 当 $x=1$ 时, 非晶合金成分所对应的 Gibbs 自由能差曲线低于其它非晶合金对应的 Gibbs 自由能差曲线, 这意味着该合金的过冷熔体形核需要更大的临界晶胚尺寸和化学浓度起伏, 从而抑制晶体相的析出而获得非晶态结构. 此结果从热力学角度说明了 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{99}\text{Gd}_1$ 合金成分具有高的玻璃形成能力的原因.

2.2 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 非晶合金的力学性能

图 5 为直径 2 mm $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 非晶合金的压缩应力-应变曲线. 随着 Gd 掺杂量的增加, 该合金系的塑性变形能力逐渐降低, 塑性应变由基础

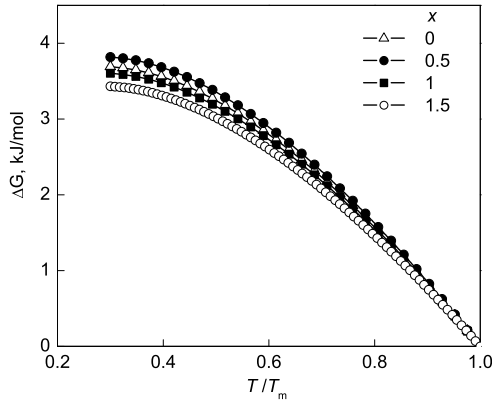


图 4 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 块体非晶合金的 Gibbs 自由能差曲线

Fig.4 Gibbs free energy difference curves for $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ metallic glasses

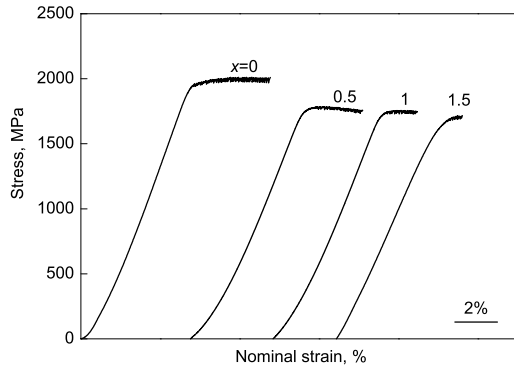


图 5 直径为 2 mm 的 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 非晶合金的室温压缩应力-应变曲线

Fig.5 Compressive stress-strain curves for $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ metallic glass samples with a diameter of 2 mm

合金的 5% 降低到 0.8% (含 1.5%Gd), 同时其屈服强度与断裂强度也急剧降低。

Yang 等^[26]与 Yan 等^[12]的研究结果表明, 块体非晶合金的玻璃转变温度与其断裂强度存在密切的关系。可以用近线性关系把块体非晶合金的强度与其玻璃转变温度 T_g 联系起来, 即: T_g 越高, 合金的断裂强度越高。由于非晶合金的最终断裂是通过破坏组元间的结合键来实现的, 合金的断裂强度取决于组元之间的结合能。而块体非晶合金的玻璃转变温度与结合能之间亦存在正比关系, 即: 合金的玻璃转变温度 T_g 越高, 其断裂强度越高^[26]。由上一节的热分析结果可知, 大原子 Gd 掺杂使得 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 非晶合金的 T_g 降低, 表明合金内部原子之间结合键的键联作用减弱, 在外力作用下原子间的结合键较易被破坏, 导致非晶合金断裂强度的降低。

为进一步研究 Gd 掺杂对锆基非晶合金变形与断裂行为的影响, 对试样的压缩断口形貌进行了扫描电镜观察, 如图 6 所示。 $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$ 非晶合金试样以典型

的剪切断裂形式发生断裂, 断口的侧面分布数量相对较多的剪切带, 如图 6a 中的箭头所示, 这与其较大的塑性变形能力密切相关; 其断口为脉状花样, 并伴有瞬间熔化后凝固的液滴, 如图 6a 插图所示。而当 Gd 元素引入后, 非晶合金的断口表面除了较平的剪切 I 区外, 还存在另一不平的断裂 II 区, 且随着 Gd 含量的增加, 断裂 II 区的面积存在增大的趋势, 如图 6b—d 所示。Shen 等^[27]对镍基非晶合金的压缩断裂研究亦发现此种断裂断口特征。同时, 随着 Gd 含量的增加, 断口侧面分布的剪切带数量逐渐减少, 如图 6b—d 中的箭头所示, 这导致合金的塑性变形能力降低。在 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ 非晶合金的断裂 II 区存在相似的形貌。以 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{99}\text{Gd}_1$ 为例, 对断裂 II 区进行观察, 如图 7a 所示, 其断裂表面凹凸不平, 主要存在一些不完整的类似菊花状的形貌, 图中箭头所示为其核心, 表明拉应力在断裂过程中起到了重要作用; 沿裂纹扩展方向分布着镜面区与放射状的粗糙区, 如图中圆圈位置所示。图 7b 给出了粗糙区放大之后的形貌为韧窝状的结构。对镜面区在高倍 SEM 下观察, 发现分布着纳米尺度的周期性条纹, 其条纹间距约为 100 nm (见图 7c)。此结果与镁基^[28,29]、镍基^[27]、铁基^[30]、钴基^[31]、铜基^[32]等脆性块体非晶合金断口出现的纳米周期性条纹类似。关于这种断口形貌形成的物理机制, 目前尚无定论。Xi 等^[28]提出, 这是弹性波与动态扩展的裂纹前端相互作用的结果; 而 Shen 等^[27]则认为, 这种纳米条纹是动态裂纹前端与裂纹速度超过一定临界值时产生的裂纹分支线中显微裂纹异质相互作用的结果。

上述结果表明, Gd 掺杂降低了 $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$ 块体非晶合金的塑性变形能力, 而且由于 Gd 元素的引入, 其断裂方式已经不再是单一的剪切断裂。Zhang 等^[33-35]认为, 剪切断裂与破碎断裂是非晶合金的两种断裂方式。对于本征韧性的非晶合金而言, 断裂只沿主剪切面进行, 发生剪切断裂, 断口为典型的脉状纹; 而对于本征脆性的非晶合金, 断裂将沿多个方向破碎成细小的小块, 发生破碎断裂, 断口存在粗糙区和镜面区, 在微观上镜面区还可能布满纳米尺度的周期性条纹。本文研究的 $(\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3})_{100-x}\text{Gd}_x$ ($x=0.5, 1, 1.5$) 非晶合金断口不仅存在剪切断裂的脉状纹, 而且还存在破碎断裂断口具有的粗糙区和镜面区, 且镜面区微观上分布着纳米尺度的周期性条纹, 其断裂方式体现了剪切断裂与破碎断裂的复合形式。在非晶合金中, 剪切带的形成和扩展控制着整个试样的变形与断裂过程。剪切带的形成是自由体积协同运动与集中的结果^[36-39]。在应力作用下, 自由体积的运动与集中, 萌生了初始剪切带, 随着应力的增加, 自由体积不断增殖, 使剪切带低速扩展。同时, 剪切带内的过剩自由体积开始持续聚集形成微孔, 在应力作用下, 微孔会聚集和长大, 使剪切形成带逐步发展成为微裂纹^[40]。随后, 微裂纹的顶端将会再次与前方其它的微孔聚合, 使裂

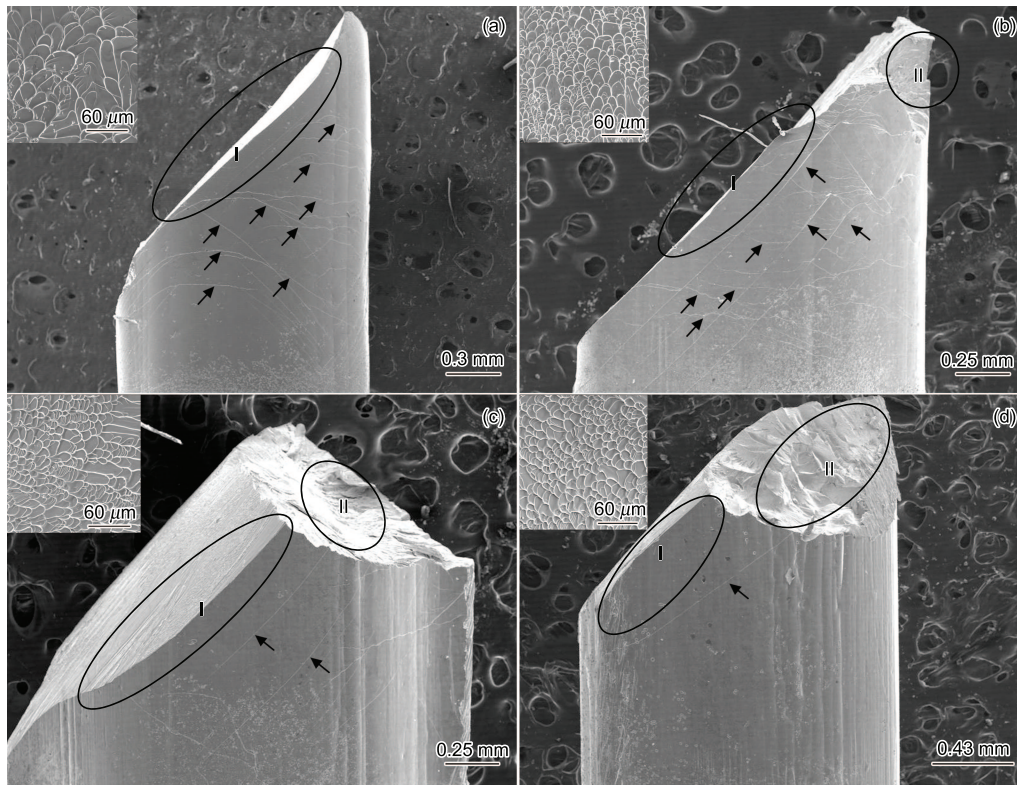


图 6 直径为 2 mm 的 $(Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3})_{100-x}Gd_x$ 非晶合金的压缩断口侧视图

Fig.6 Compressive fractographs of the amorphous $(Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3})_{100-x}Gd_x$ with $x=0$ (a), $x=0.5$ (b), $x=1$ (c) and $x=1.5$ (d) with a diameter of 2 mm (the insets are the magnified images of shear region I, arrows indicating shear bands)

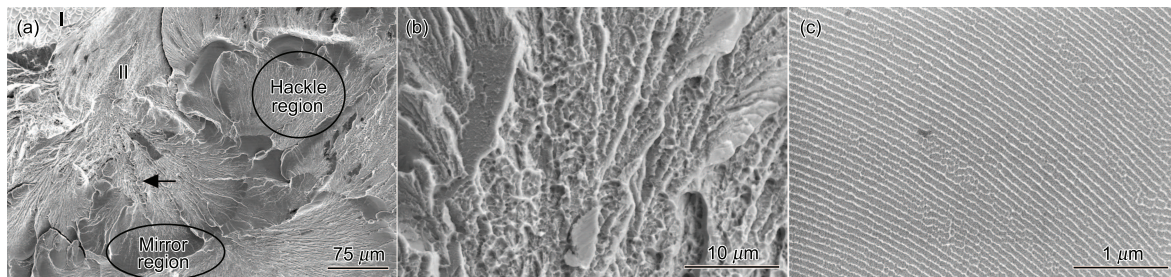


图 7 $(Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3})_{99}Gd_1$ 非晶合金的断口 II 区的断裂特征

Fig.7 Magnified images of the region II in Fig.6c, arrow indicating the core structures of chrysanthemum-like morphology

- (a) the fracture surface at lower magnification
- (b) high magnified image of hackle region in Fig.7a
- (c) high magnified image of mirror region

纹沿最大切应力方向低速扩展。随着裂纹尖端应力的增大，裂纹尖端具有足够大的能量而使裂纹扩展进入高速阶段，最终导致非晶合金的断裂。对于 $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ 非晶合金而言，其自身的原子结构与自由体积分布状态使合金在变形过程中可在多个位置萌生剪切带，形成高密度的剪切带（见图 6a），避免了主剪切带内的过剩自由体积过快的累积形成微孔及裂纹，因此该非晶合金具有较大的塑性变形能力。同时，由于较大的塑性变形消耗了部分弹性变形过程中储存的弹性能，从而使裂纹扩展的能量相对较低，直接沿剪切面断裂，呈现稳定的剪切变形^[34,35]。而

随着 Gd 掺杂量的增加，非晶合金内部的原子结构与自由体积分布对主剪切带中的自由体积增殖极为有利，并很快发展成微孔及微裂纹，使合金的塑性变形能力降低。由于塑性降低使塑性变形能的消耗减少，变形过程储存的弹性能主要用于裂纹扩展，使其裂纹尖端具有很高的能量。为消耗这些能量，裂纹将加速扩展^[34,45]。同时由于压应力的增加及原子之间的键联作用的减弱，使得 Poisson 效应加剧，试样侧向将产生较大的拉应变及拉应力，使主剪切裂纹扩展路径发生偏折与分支，所以断口出现了如图 6b—d 所示的 II 区。

此外, 对于图 6 中 II 区的断口观察表明, 在镜面区存在纳米尺度的周期性条纹, 目前在脆性非晶合金材料及韧性锆基非晶合金的高速撞击过程中均存在这种断口形貌^[41]. 尽管关于这种形貌形成的本质提出了几种不同的解释^[27,28,30-32], 但公认的观点是, 这种断口形貌与裂纹在快速扩展过程中发生的动态失稳密切相关. 而含 Gd 的锆基非晶合金在压缩断裂过程中也观察到了这种周期性纳米条纹, 说明 Gd 的引入加速了裂纹扩展速度, 导致非晶合金断裂模式的改变. 这种剪切断裂, 与破碎断裂同时共存的断裂特征存在复杂的断口形貌, 它不是一种独立的断裂机制, 而是上述两种断裂机制的复合, 其断裂机理方面还存在许多问题有待研究.

3 结论

(1) 适量的稀土 Gd 掺杂可提高 $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ 合金的玻璃形成能力, 当 Gd 元素掺杂量为 1% 时, 即 $(Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3})_{99}Gd_1$, 其形成非晶的尺寸由直径 14 增加到 16 mm. 这是由于加入 Gd 元素后, 不但可以起到除氧的作用, 而且增加过冷熔体的稳定性, 降低了 Gibbs 自由能差 ΔG , 从而提高了锆基非晶合金系的玻璃形成能力.

(2) 稀土 Gd 的加入, 降低了 $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ 块体非晶合金的断裂强度及塑性变形能力, 且随着 Gd 含量的增加, 其断裂方式由单一的剪切断裂变为剪切断裂与破碎断裂的复合形式. 大原子 Gd 的引入改变了非晶合金内部的原子结构与自由体积分布, 从而导致其力学性能参数与断裂模式的改变.

参考文献

- [1] Johnson W L. *MRS Bull*, 1999; 24: 42
- [2] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng*, 2004; R44: 45
- [3] Telford M. *Mater Today*, 2004; 7: 36
- [4] Ashby M F, Greer A L. *Scr Mater*, 2006; 54: 321
- [5] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1993; 63: 2342
- [6] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, Ohba K, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1993; 34: 1234
- [7] Inoue A, Zhang T. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 185
- [8] Xing L Q, Ochin P, Harmelin M, Faudot F, Bigot J, Chevalier J P. *Mater Sci Eng*, 1996; A220: 155
- [9] Jiang Q K, Wang X D, Nie X P, Zhang G Q, Ma H, Fecht H J, Bendnarcik J, Franz H, Liu Y G, Cao Q P, Jiang J Z. *Acta Mater*, 2008; 56: 1785
- [10] Gebert A, Eckert J, Scultz L. *Acta Mater*, 1998; 46: 5475
- [11] Wang W H, Bian Z, Wen P, Zhang Y, Pana M X, Zhao D Q. *Intermetallics*, 2002; 10: 1249
- [12] Yan M, Zou J, Shen J. *Acta Mater*, 2006; 54: 3627
- [13] Iqbal M, Hu Z Q, Zhang H F, Sun W S, Akhter J I. *J Non-Cryst Solids*, 2006; 352: 3290
- [14] Iqbal M, Akhter J I, Zhang H F, Hu Z Q. *J Non-Cryst Solids*, 2008; 354: 3291
- [15] Wang W H. *Prog Mater Sci*, 2007; 52: 540
- [16] Turnbull D. *Contemp Phys*, 1969; 10: 473
- [17] Lu Z P, Liu C T. *Phys Rev Lett*, 2003; 91: 115505
- [18] Fu H M, Wang H, Zhang H F, Hu Z Q. *Scr Mater*, 2006; 55: 147
- [19] Sun Y Y, Liu B, Chen Q, Liu L. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 177
(孙阳阳, 刘兵, 谌祺, 柳林. 金属学报, 2007; 43: 177)
- [20] Ma L Q, Wang L M, Zhang T, Inoue A. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 631
(马立群, 王立民, 张涛, 井上明久. 金属学报, 1999; 35: 631)
- [21] Li R, Pang S J, Ma C L, Zhang T. *Acta Mater*, 2007; 55: 3719
- [22] Poon S J, Shiflet G J, Guo F Q, Ponnambalam V. *J Non-Cryst Solids*, 2003; 317: 1
- [23] Kanibolotsky D S, Lisnyak V V. *J Non-Cryst Solids*, 2004; 333: 194
- [24] Battezzati L, Garrone E. *Z Metallkd*, 1984; 75: 305
- [25] Guo F Q, Poon S J, Shiflet G J. *Appl Phys Lett*, 2003; 83: 2575
- [26] Yang B, Liu C T, Nieh T G. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 221911
- [27] Shen J, Liang W Z, Sun J F. *Appl Phys Lett*, 2006; 89: 121908
- [28] Xi X K, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Wu Y, Lewandowski J J. *Phys Rev Lett*, 2005; 94: 125510
- [29] Pan D G, Zhang H F, Wang A M, Wang Z G, Hu Z Q. *J Alloy Compd*, 2007; 438: 145
- [30] Wang G, Wang Y T, Liu Y H, Pan M X, Zhao D Q, Wang W H. *Appl Phys Lett*, 2006; 89: 121909
- [31] Zhang Z F, Wu F F, Gao W, Tan J, Wang Z G, Stoica M, Das J, Eckert J, Shen B L, Inoue A. *Appl Phys Lett*, 2006; 89: 251917
- [32] Wang G, Zhao D Q, Bai H Y, Pan M X, Xia A L, Han B S, Xi X K, Wu Y, Wang W H. *Phys Rev Lett*, 2007; 98: 235501
- [33] Zhang Z F, Zhang H, Shen B L, Inoue A, Eckert J. *Philos Mag Lett*, 2006; 86: 643
- [34] Zhang Z F, Wu F F, Fan J T, Zhang H. *Sci China*, 2008; 38G: 349
(张哲峰, 伍复发, 范吉堂, 张辉. 中国科学, 2008; 38G: 349)
- [35] Zhang Z F, Wu F F, He G, Eckert J. *J Mater Sci Technol*, 2007; 23: 747
- [36] Donovan P E, Stobbs W M. *Acta Metall*, 1981; 29: 1419
- [37] Spaepen F. *Acta Metall*, 1977; 25: 407
- [38] Argon A S. *Acta Metall*, 1979; 27: 47
- [39] Liu L F, Dai L H, Bai Y L, Wei B C. *J Non-Cryst Solids*, 2005; 351: 3259
- [40] Wright W J, Hufnagel T C, Nix W D. *J Appl Phys*, 2003; 93: 1432
- [41] Meng J X, Ling Z, Jiang M Q, Zhang H S, Dai L H. *Appl Phys Lett*, 2008; 92: 171909