



Fe合金化协同提升Zr-Cu-Al系非晶合金玻璃形成能力和力学性能

张英杰¹, 夏洋¹, 陈天伦¹, 朱金伟², 宋温丽^{3,4}, 张晓宾¹, 王先珍⁵, 王辉¹, 刘雄军¹, 蒋虽合¹, 吴渊^{1*}, 吕昭平¹

1. 北京科技大学新金属材料全国重点实验室, 北京 100083

2. 中国联合重型燃气轮机技术有限公司, 北京 100016

3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

4. 散裂中子源科学中心, 东莞 523803

5. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

*联系人, E-mail: wuyuan@ustb.edu.cn

收稿日期: 2024-10-09; 接受日期: 2025-01-22; 网络出版日期: 2025-03-13

国家杰出青年科学基金(编号: 52225103)、国家自然科学基金创新研究群体项目(编号: 51921001)、北京市教委先进中心专项基金(编号: GJJ2021-012)、国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(编号: 51961160729, 52061135207)和“111”计划(编号: BP0719004)资助项目

摘要 本研究制备了 $Zr_{60}Cu_{35-x}Fe_xAl_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$)系列合金, 旨在以Fe合金化为例探索与组成元素具有互斥作用的合金化元素对Zr基非晶合金玻璃形成能力、力学性能和耐腐蚀性的影响. 结果指出, 适量Fe的添加可提高合金的玻璃形成能力、热稳定性和塑性变形能力. 其中Fe10合金表现最优, 相比Fe0合金, 玻璃形成能力明显提升, 室温下塑性变形从1%增加到15%, 并且在3.5% NaCl溶液中展现出优异的自钝化能力和更高的自腐蚀电位, 表明其耐腐蚀性得到增强. 研究表明, 适量的Fe添加可以降低合金熔点, 从而提高Zr基非晶的玻璃形成能力. 同时适量的Fe合金化可提供合适的相分离温度区间, 有利于铸态不均匀组织的形成, 影响剪切带的增殖与扩展, 进而提高材料的室温塑性. 本研究为高性能Zr基非晶合金的开发提供了参考.

关键词 Zr基非晶合金, Fe合金化, 玻璃形成能力, 塑性变形, 耐腐蚀性

PACS: 71.23.Cq, 71.55.Jv, 64.70.pf, 62.20.-x, 82.45.Bb

1 引言

短程有序而长程无序的独特结构赋予了非晶合金一系列卓越的物理、化学和力学特性, 包括但不限于高强度、高硬度、出色的断裂韧性、高弹性极限、过

冷液相区的超塑性变形能力、高饱和磁感强度以及低矫顽力^[1-3]. 这些特性使得非晶合金在软磁功能材料、电子器件、耐蚀涂层和结构材料等领域展现出巨大的应用潜力^[4-7]. 特别是Zr基非晶合金, 由于出色的非晶形成能力、优异的力学性能和良好的抗腐蚀性, 使其

引用格式: 张英杰, 夏洋, 陈天伦, 等. Fe合金化协同提升Zr-Cu-Al系非晶合金玻璃形成能力和力学性能. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 286123
Zhang Y J, Xia Y, Chen T L, et al. Enhanced glass-forming ability and mechanical properties of Zr-Cu-Al amorphous alloys through Fe alloying (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2025, 55: 286123, doi: 10.1360/SSPMA-2024-0453

成为制造高性能医疗器械和植入物的理想材料. 然而, 许多Zr基非晶合金中含有如Ni和Be等有毒元素, 限制了它们在生物医用材料领域的应用. 因此, 开发不含有毒元素的新型Zr基非晶合金, 对于拓展其在医疗设备和治疗技术中的应用至关重要.

在Zr基金属玻璃体系中引入Fe作为合金化元素, 已经证明是一种有效的策略^[8-11]. 由于Fe与合金中其他元素如Cu呈正混合熔, 它的添加促进了合金在快速凝固过程中的相分离, 这种结构异质性为剪切带的形核提供了丰富的场所, 同时阻碍了剪切带的连续传播, 从而显著提高了材料的塑性变形能力^[8,9]. 此外, Fe的引入还可能增强合金的玻璃形成能力(GFA), 使其能够制备出具有更大尺寸和更优异力学性能的非晶样品^[10]. 在热稳定性方面, 适量的Fe添加可以细化合金的微观结构, 提高其抗晶化的能力^[11]. 从经济角度来看, Fe作为一种低成本元素, 有助于降低合金的制造成本, 同时不牺牲其性能, 这对于推动Zr基金属玻璃在工业领域的应用具有重要意义. 然而, 尽管Fe的引入带来了诸多优势, 但当前研究仍面临一些挑战. 首先, 对于Fe提高合金GFA的具体作用机制尚缺乏深入的理解. 特别是Fe与Cu之间的正混合熔所诱导的相分离现象, 虽然对塑性有积极作用, 但如何精确控制和优化相分离仍是技术攻关的重点. 此外, Fe添加对合金热稳定性和耐腐蚀性能的影响及其作用规律, 也是需要重点关注的领域.

本研究基于Zr₆₀Cu₃₅Al₅合金, 深入探讨了Fe合金化对合金玻璃形成能力、力学性能和耐腐蚀性的影响. 通过热力学模拟, 揭示了Zr-Cu-Fe-Al合金体系的微观结构演变和相形成规律, 特别关注了相分离现象, 这对于理解合金的塑性变形机制至关重要. 开发的Zr₆₀Cu₂₅Fe₁₀Al₅非晶合金表现出优异的玻璃形成能力, 并在力学性能和耐腐蚀性方面均有良好表现. 该研究不仅增进了对Zr基非晶合金相分离机制的理解, 还为Zr基大块金属玻璃在生物医疗等领域的应用提供了参考.

2 实验材料与方法

本研究制备了四种不同Fe含量的高纯度合金, 其成分比例(原子比)为Zr₆₀Cu_{35-x}Fe_xAl₅, 其中x取0, 5, 10, 15. 原料金属Zr, Cu, Al和Fe的纯度均超过99.99%. 合

金的制备过程采用WK-II型非自耗高真空电弧熔炼炉, 在高纯氩气氛围中进行, 以防氧化. 每个样品经过5-6次熔炼, 以确保成分均匀. 在熔炼过程前后, 通过熔化高纯钛锭来吸收炉内游离氧, 进一步降低氧含量. 最终, 通过差压吸铸法制备出直径2 mm的棒状试样. 样品分别标记为Fe0, Fe5, Fe10和Fe15, 以便研究和讨论.

本研究中, 使用Rigaku Smart Lab 9 kW型X射线衍射仪(XRD)对铸态样品进行了结构分析, 以确认其非晶态特征. 样品的热性能通过Netzsch STA404F型同步热分析仪进行了评估. 利用JOEL JEM2200FS型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)在200 kV的加速电压下观察了样品的微观结构和选区电子衍射(SAED)图案. 室温下的压缩性能测试在CMT4305型电子万能试验机上进行, 应变速率设定为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 压缩试样的尺寸为直径约2 mm、高约4 mm. 变形后样品的表面和断面形貌通过Zeiss Supra 55型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行了观察. 热力学计算模拟的工作使用Compu Therm LLC公司开发的PandantTM软件完成, 数据库采用该公司开发的PanHEA2020b_TH数据库. 非晶合金的微区硬度与模量采用MTS DCM型纳米探针设备测量, 压头为球形压头(半径0.91 μm), 最大压入深度为1000 nm, 加载速率为 0.05 s^{-1} . 电化学腐蚀试验选用棒状样品, 将其一端(直径2 mm, 长15 mm)暴露在腐蚀介质中, 其余部分用绝缘密封胶密封. 腐蚀介质为3.5% NaCl水溶液. 动电位极化曲线测量采用CH Instruments Ins.公司生产的CHI660E型电化学测量系统, 电解池为标准的三电极体系, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极, 块体非晶合金样品作为工作电极.

3 实验结果及讨论

3.1 Fe合金化对Zr-Cu-Al系非晶合金玻璃形成能力的影响

图1展示了直径为2 mm的Zr₆₀Cu_{35-x}Fe_xAl₅ ($x = 0, 5, 10, 15$)合金试样的XRD图谱. 结果显示, $x = 0$ 时, 谱图上存在尖锐的晶体峰, 说明Fe0合金并不是纯非晶结构. 相比之下, Fe5, Fe10和Fe15合金的XRD图谱在 $2\theta = 30^\circ - 50^\circ$ 区间仅显示宽泛的非晶峰, 表明这些合金基本为非晶态. 通过TEM分析(图2)进一步确认了合金的微观结构: Fe0合金中存在着数十纳米的晶体相, 其SAED谱中除弥散的非晶衍射环外还存在杂乱的衍射

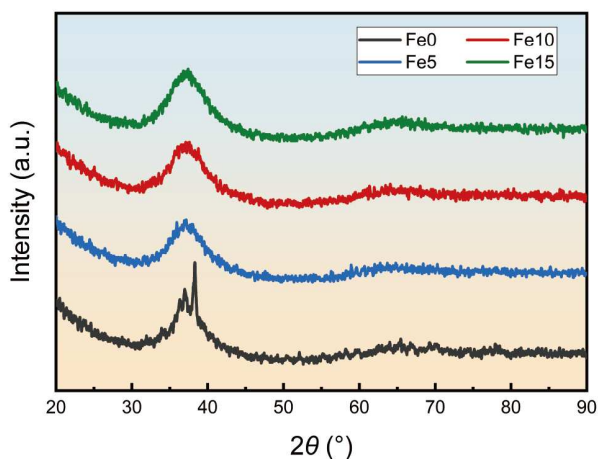


图 1 (网络版彩图) $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$) 的 XRD 图谱

Figure 1 (Color online) The XRD patterns of $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$).

斑点. 而Fe5和Fe10合金则呈现典型的非晶结构特征. Fe15合金虽然其SAED图谱仍表现为非晶, 但在基体中观察到约5 nm的晶体相. 可见当Fe部分替代Cu时, 随着Fe含量的增加, $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ 合金的玻璃形成能力会先增加后降低. 后续实验证实(结果未展示), 当试样直径为3 mm时, Fe10合金仍可保持非晶态.

为进一步探究Fe合金化对Zr-Cu-Al系非晶合金玻璃形成能力的影响, 利用差示扫描量热仪(DSC)和差热分析法(DTA)分析了 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ 合金的热力学性能(图3), 升温速率设定为10 K/min. 由以上曲线可以获得4种合金的热力学参数, 如玻璃转变温度(T_g)、晶化温度(T_x)、液相线温度(T_l)、过冷液相区宽度($\Delta T_x = T_x - T_g$)、约化玻璃转变温度($T_{rg} = T_g / T_l$)和 γ ($\gamma = T_x / (T_g + T_l)$)参数, 详细数据见表1. 结果揭示, 随着Fe含量的增加, 合金的 T_x 和 ΔT_x 呈现先增加后减少的趋

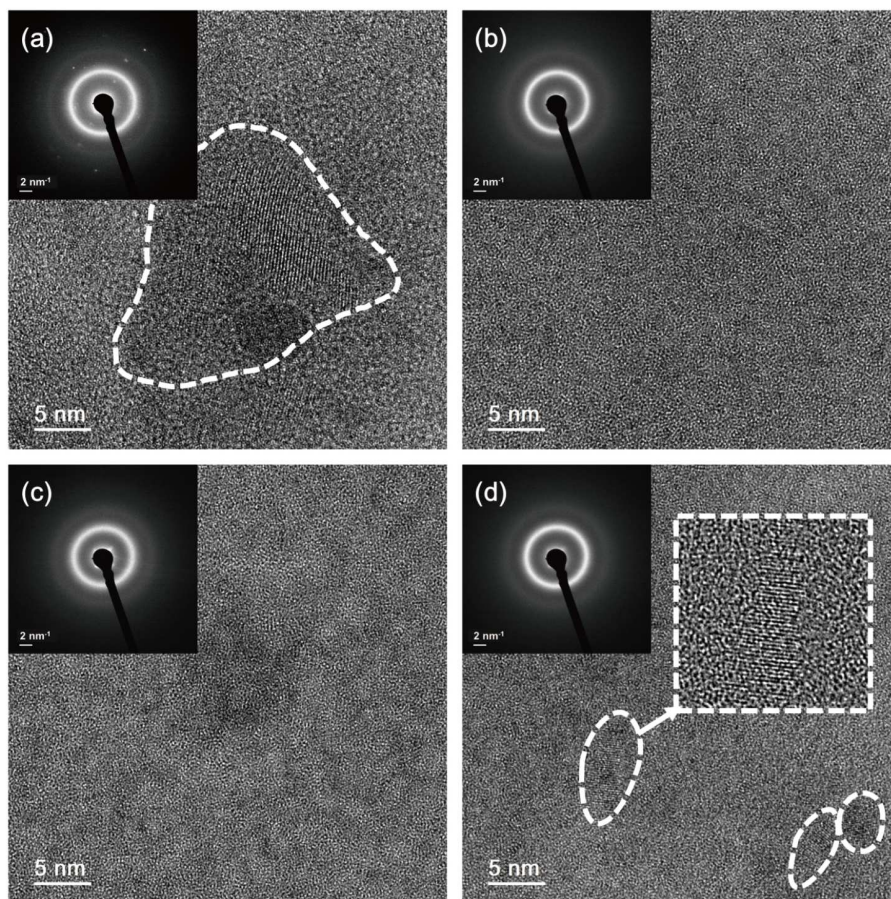


图 2 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$) 的 HRTEM 像及 SAED 谱. (a) Fe0, (b) Fe5, (c) Fe10, (d) Fe15

Figure 2 The HRTEM images and SAED patterns of $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$). (a) Fe0, (b) Fe5, (c) Fe10, (d) Fe15.

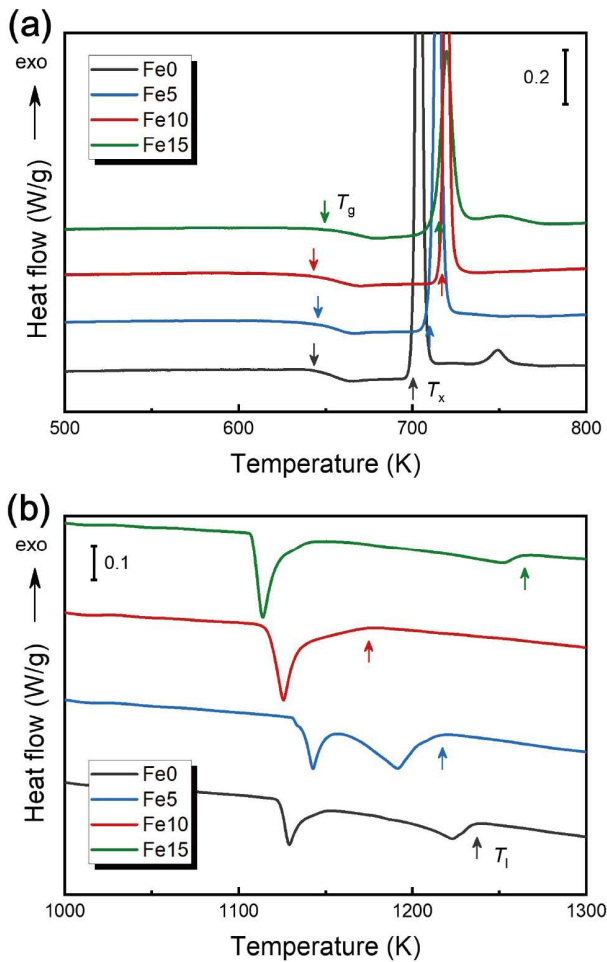


图 3 (网络版彩图) $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$) 的(a) DSC和(b) DTA曲线
Figure 3 (Color online) The (a) DSC and (b) DTA curves of $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$).

势. 特别是当Fe含量为10%时, 合金展现出最宽的过冷液相区, 宽度约为73.9 K, 这表明合金的热稳定性在此时达到峰值. T_{rg} 值基于Turnbull的非平衡凝固理论, 反映了合金从熔融状态冷却至玻璃转变温度时, 避免结晶形成非晶态的能力^[12]. γ 参数则综合考虑了非晶形

成过程中的热力学和动力学因素, 弥补了传统判据的局限性^[13]. 通常认为, 具有较大 T_{rg} 和 γ 值的合金体系具有较强的玻璃形成能力. T_{rg} 和 γ 参数的对比表明, 随着Fe含量的增加, 合金的非晶形成能力先增强后减弱, 且在 $x = 10$ 时达到最佳状态. 图4(a)和(c)展示了Fe0和Fe10合金在不同加热速率下的DSC曲线. 随着加热速率的提高, T_g , T_x 和结晶峰值温度(T_p)均向更高温度偏移, 显示出玻璃化转变和结晶过程对加热速率的依赖性. 这种依赖性分别由玻璃化转变区域的松弛行为和结晶过程中的热激活机制所决定. 通过Kissinger模型^[14], 可以从这些特征温度与加热速率的关系中计算出对应过程的表观激活能 E . 图4(b)和(d)为这两种非晶样品的Kissinger拟合图, 各特征温度的激活能数值通过计算拟合曲线的斜率得到. 非晶合金的晶化过程通常是由形核和长大两个阶段组成. 普遍认为, T_x 和 T_p 的激活能分别对应晶化过程中的形核激活能和长大激活能. Fe10合金的 E_g , E_x 和 E_p 均大于Fe0合金. 显然, 随着Fe元素的添加, 非晶合金由三元系变为四元系的同时热稳定性也提高. 这些测量结果与XRD和TEM的分析结果相一致, 共同揭示了Fe合金化对Zr-Cu-Al系非晶合金玻璃形成能力的影响.

通常, 负的混合热能够增强合金元素间的相互作用, 促进液态时化学短程有序结构的形成, 这有助于提高局部原子堆积的效率并限制原子的长程扩散, 从而有利于玻璃态的形成^[15,16]. 相反, 元素间正混合焓往往不利于玻璃态的生成. 在Fe和Cu的情况下, 它们之间较大的正混合焓按理应削弱玻璃形成能力, 许多研究也指出Fe的加入确实降低了Zr-Cu-Al系非晶合金的GFA^[17,18]. 然而, 我们的实验结果却与这一预期相悖. 其原因一方面可能与本研究中含Fe合金更接近共晶点有关. 从图3(b)和表1可以看出, 随着Fe含量的增加, 液相线温度 T_l 先是降低然后升高, Fe含量为10%的

表 1 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$) 的热稳定性参数

Table 1 Thermal stability parameters of $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$)

Composition	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	ΔT_x (K)	T_{rg}	γ	E_g (kJ mol ⁻¹)	E_x (kJ mol ⁻¹)	E_p (kJ mol ⁻¹)
Fe0	643	700	1237	57	0.520	0.372	692±40	347±11	359±6
Fe5	646	710	1217	64	0.530	0.381	601±34	299±13	314±2
Fe10	643	717	1175	74	0.547	0.394	1164±27	363±4	377±5
Fe15	650	715	1265	66	0.514	0.374	1063±31	288±9	309±3

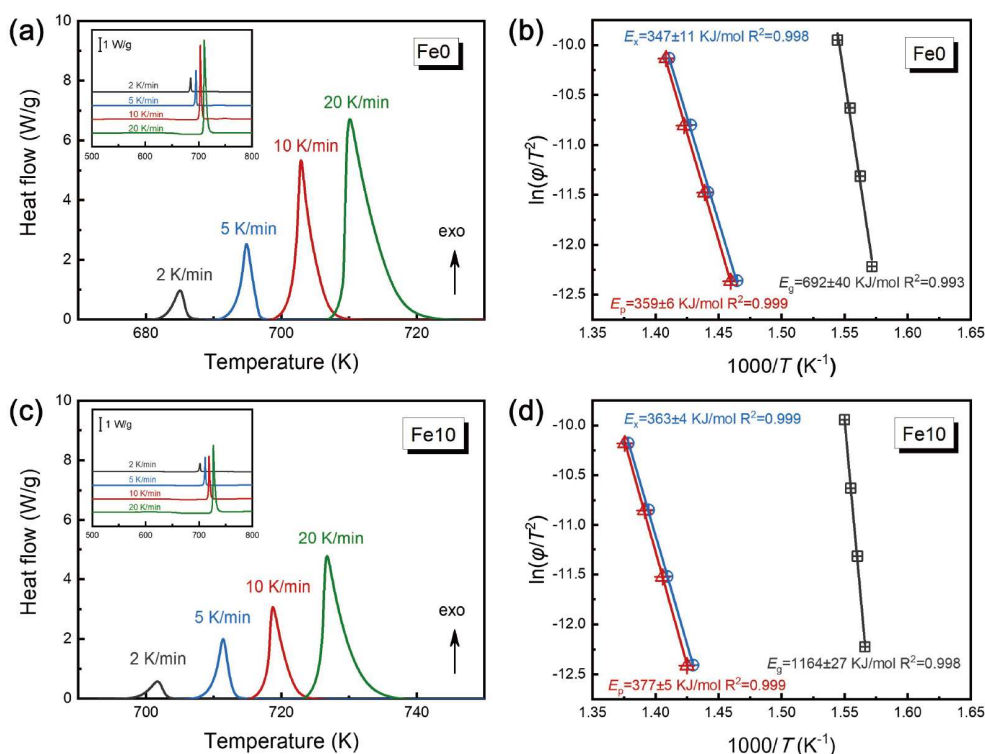


图 4 (网络版彩图) Fe0 (a)和Fe10 (c)在不同升温速率下的DSC曲线, 这些信号是原始DSC曲线(插图)的一部分; Fe0 (b)和Fe10 (d)特征温度的Kissinger拟合曲线

Figure 4 (Color online) The DSC curves of (a) Fe0 and (c) Fe10 under different heating rates, the signals are a section of the original DSC curves (insets), and the Kissinger fitting curves of the characteristic temperatures for (b) Fe0 and (d) Fe10.

合金展现出最低的液相线温度1175 K, 并且在该合金的DTA曲线上仅观察到一个主要的放热峰, 这表明该合金成分接近Zr-Cu-Fe-Al四元共晶点. 较低的液相线温度及较宽的过冷液区意味着合金在从液态到固态的转变过程中有更长的时间形成非晶态, 因此适量的Fe合金化有助于提高 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35}\text{Al}_5$ 的玻璃形成能力. 另一方面, 尽管Fe和Cu不混溶, 但是因为合金中缺少溶质-溶质的直接接触^[19,20], 这意味着在 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ 玻璃合金中应该几乎没有Fe-Cu原子对的相互作用, 避免了势能的增加. 此外, Zr, Fe和Al之间强烈而复杂的相互作用可以促进液态中的化学短程有序化从而提高了合金的玻璃形成能力.

3.2 Fe合金化对Zr-Cu-Al系非晶合金力学性能的影响

图5给出了直径为2 mm的 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$)合金试样的室温压缩应力应变曲线. 观察结果表明, 在静态载荷作用下, 三种非晶合金样品均展现

出了较高的弹性极限, 大约为2%. 特别地, Fe0样品在达到屈服点后迅速失效, 几乎没有产生塑性应变. 随着Fe含量的增加, 合金的塑性变形能力呈现出先上升后下降的趋势, 而其强度则保持相对稳定. 当Fe含量为10%时, 合金展现出最佳的塑性变形能力, 其屈服强度和塑性应变分别达到1668 MPa和15%. 在塑性变形初期, 合金还表现出一定的加工硬化现象. 此外, 在两种合金的应力-应变曲线中都表现出了明显的锯齿状流变行为. 图5(b)放大显示了图5(a)方框内的锯齿流变细节, 其应力跌幅在10–40 MPa之间. 每个锯齿由两部分组成: 代表弹性能积累的应力上升(Elastic Loading)和代表应变能量释放的快速应力跌落(Stress Drop). 随着非晶合金变形程度的加深, 锯齿的幅度逐渐增大, 这增加了锯齿流变模式的触发难度. 临界界面能量密度代表了韧性材料在断裂时剪切面所能承受的能量密度, 可以通过断裂时的锯齿流变(最后一个锯齿波)得到^[21]. Fe5, Fe10和Fe15的临界界面能量密度如图5(c)所示. 弹性模量及试样尺寸相似时, 临界界面能量密度增大, 试

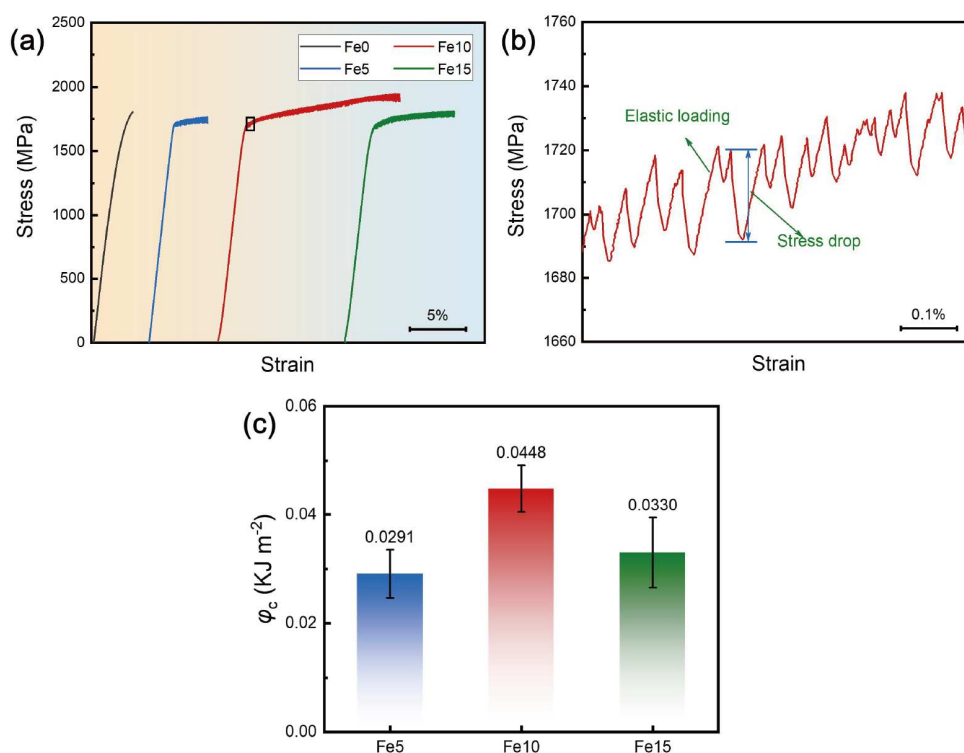


图 5 (网络版彩图) (a) $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$) 的工程应力-应变曲线(横坐标有偏移); (b) 方框区域放大后展现的锯齿流变行为; (c) 三种不同金属玻璃的临界面能量密度 ϕ_c

Figure 5 (Color online) (a) The engineering stress-strain curves of $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$); (b) the serrated flow behavior displayed after magnifying the boxed area; (c) the critical plane energy density ϕ_c of three different alloys.

样应当能够承受更大的能量密度增加, 进而能够允许产生更多的锯齿流变和更大的塑性. 三种合金的临界面能量密度与其塑性变形能力相一致.

与常规的晶态金属不同, 非晶合金缺乏位错和晶界等晶体缺陷, 其塑性变形主要依赖于剪切带的形成和扩展^[22,23]. 观察到的锯齿流变行为便与剪切带的形核和扩展密切相关^[24,25]. 随着锯齿流动的出现, 样品中可产生大量的剪切带, 有效避免单一剪切带应力集中导致的灾难性破坏, 从而赋予材料优异的室温塑性. 图6展示了Fe0和Fe10合金压缩后的SEM形貌. Fe0合金呈现高度局域化的剪切断裂行为, 断裂平面与应力轴夹角小于45°, 断口形貌除主要的脉络状花样(I)外, 还可以观察到河流状花样(II)和间歇性平滑区(III). 以上特点可能和Fe0合金复杂的相组成有关: 残留的非晶基体为合金保留了一定的非晶断裂特征, 但析出的脆性晶体相往往是材料受力时的薄弱点, 它们发生应力集中并促进裂纹的形核和扩展, 导致材料整体的脆

化敏感性增加^[17]. 相比之下, Fe10试样在压缩后没有发生断裂, 但在其侧面则发现了大量剪切带, 包括主剪切带和其分枝出的大量二次剪切带, 它们相互交织且间隔紧密. 这种剪切带网络结构便是Fe10合金实现较大宏观塑性变形的关键.

Fe合金化后的Zr-Cu-Al系非晶合金塑性显著提高, 这一现象可以从两个方面来解释: 首先, 合金化后的材料玻璃形成能力得到了提高, 避免了脆性化合物导致的开裂; 其次, Fe的加入增强了基体结构的不均匀性, 促进了剪切带的增殖与扩展. 由图2(b)和(c)可以看出, 虽然Fe5和Fe10的HRTEM图像都表现为非晶特有的迷宫状结构, 但Fe10还呈现一种纳米尺度的调幅分解特征, 即明暗交替的形貌. 为了深入探究这些合金的组织特征及其形成机制, 我们计算了 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ 合金的平衡相图和调幅分解曲线, 结果如图7所示. 图中的蓝色实线代表平衡相图, 红色实线对应于调幅分解曲线, 而红色双点划线则表示实验测定的玻璃转变温

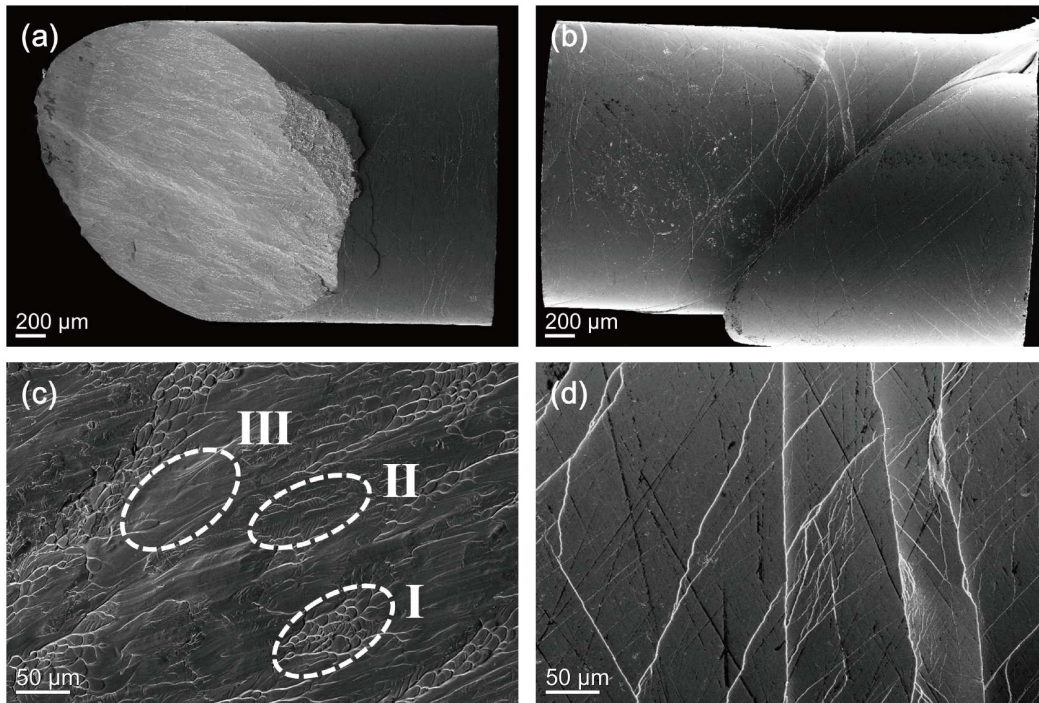


图 6 Fe0 (a)和Fe10 (b)压缩后的宏观SEM图像以及放大的Fe0断口形貌(c)和Fe10表面形貌(d)

Figure 6 The macroscopic SEM images of (a) Fe0 and (b) Fe10 after compression, as well as the enlarged (c) fracture morphology of Fe0 and (d) surface morphology of Fe10.

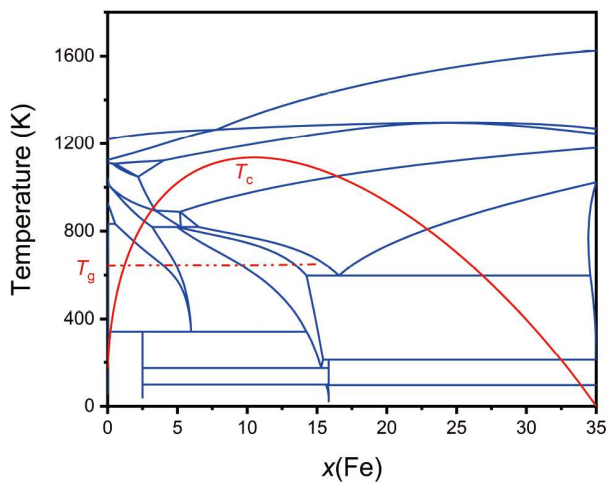


图 7 (网络版彩图) 计算所得的 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ 相图
Figure 7 (Color online) The calculated phase diagram of $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$.

度. 从图中可以明显看出, Fe10合金位于共晶点附近, 这一现象与DTA的结果相吻合, 从而验证了计算结果的可靠性. 此外, Fe10合金的调幅分解温度(T_c)最高, 并且位于顶点位置. 当温度较高时($T > T_c$), 合金熔体

是均匀的. 随着温度降低, 单一合金熔体被过冷到液态不混溶区域($T_c > T > T_g$), 将以调幅分解的形式发生相分离^[26]. 但由于 T_c 和 T_g 之间温差较小且冷却速度较快, 所以Fe10中仅形成了纳米尺度的不均匀性, 远小于文献中Zr基、Cu基、Pd基等相分离合金体系中的不均匀尺度^[26]. 相比之下, Fe5合金虽然也存在不混溶区间, 但其温度范围更窄, 因此在冷却过程中来不及发生相分离, 最终形成了单一的非晶组织. 进一步地, 通过球形压头的纳米力学探针表征了Fe的添加对非晶合金不均匀性的影响. 力在加载过程中, 材料的位移-载荷曲线上出现一些不连续的位移突变, 这些突变对应于加载过程中第一个pop-in的发生, 代表着材料从弹性变形向塑性变形的转变, 并由此可以计算出局域塑性变形的起始点对应的临界最大切应力 $\tau_{\max}$. 有报道提出, 在某种程度上, 纳米压痕的弹性波动可以归因于不同长度尺度上的结构波动^[27-30]. 因此, 临界剪切应力分布宽度的变化反映了材料内部结构的变化. 图8(a)和(b)分别为120个压痕点的 $\tau_{\max}$ 的相对分布函数和累计分布函数, 其中图8(a)中实线为通过高斯函数拟

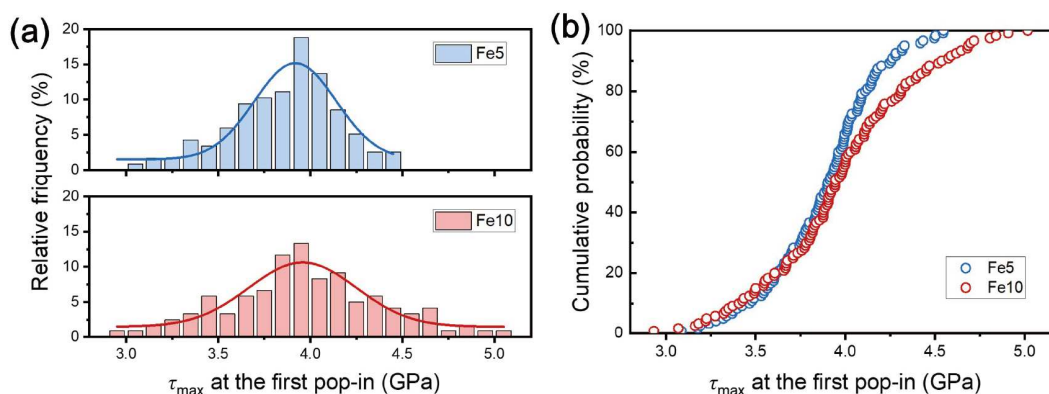


图 8 (网络版彩图) Fe5和Fe10合金临界最大剪切应力($\tau_{\max}$)的(a)相对频率分布曲线和(b)累计频率分布曲线

Figure 8 (Color online) (a) Relative frequency distributions and (b) the corresponding cumulative probability of $\tau_{\max}$ probed by nanoindentation for Fe5 and Fe10 alloys.

合得到的曲线. 由图可以看出, Fe10合金的临界剪切应力分布要比Fe5宽得多, 因此Fe10合金中的不均匀程度更大. 普遍认为, 非晶合金的力学性能, 尤其是塑性变形能力, 受到其内部结构异质性的影响^[31,32]. 由于不同的区域具有不同的化学成分和堆积密度, 因而具有不同的模量和临界剪切应力. 在压缩过程中, 优先激活的剪切带可能在较软的相或两个非晶相的界面处形成, 当它遇到具有更高临界剪切应力的区域时, 其传播会受到阻碍, 随后其他潜在的剪切位点将被激活. 因此, Fe10合金中的不均匀结构一方面限制了剪切带的连续扩展, 另一方面又促进了多重剪切带的持续激活. 最终, 非晶合金在外部载荷的作用下持续屈服, 实现了宏观塑性的显著增强, 并且表现出类似加工硬化的效果.

3.3 Fe合金化对Zr-Cu-Al系非晶合金耐腐蚀性的影响

在实际应用中, Zr基非晶合金的耐腐蚀性能对于许多工业领域至关重要. 例如, 在航空航天、医疗器械、海洋工程以及电子产品中, 材料的耐腐蚀性直接关系到产品的可靠性和使用寿命. 因此, 评估所开发非晶合金的耐腐蚀性能对于其应用扩展具有重要意义.

图9为Fe0和Fe10合金在质量分数为3.5% NaCl水溶液测得的动电位极化曲线. 由图可见, 这两种非晶合金均能在腐蚀介质中迅速实现自钝化, 并保持着较低的钝化电流密度. 值得注意的是, 在所研究的电势

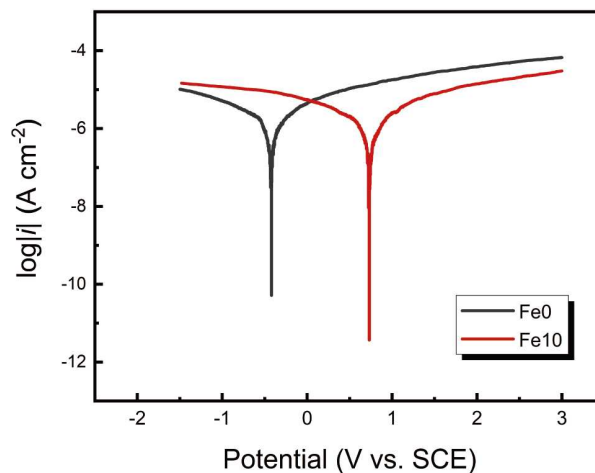


图 9 (网络版彩图) Fe0和Fe10在3.5% NaCl水溶液的动电位极化曲线

Figure 9 (Color online) The potentiodynamic polarization curves of Fe0 and Fe10 in a 3.5% NaCl aqueous solution.

范围内, 并未观察到点蚀现象的发生. 以上现象均表明该体系合金在NaCl溶液中具有非常强的自钝化能力. 特别地, 当合金中添加了10%原子比的Fe后, 虽然钝化电流密度、自腐蚀电流密度以及钝化行为保持相对稳定, 但自腐蚀电位却出现了明显的正向移动. 这一变化表明, Fe合金化后非晶合金在自然环境中更加稳定, 更不易受到腐蚀的影响. 这种改善可能源于Fe对合金玻璃形成能力的促进作用. Fe的加入有助于构建单相的非晶态结构, 这种均一性有助于减少局部腐蚀热点的发生, 从而全面提升了材料的耐蚀性能^[33]. 此外, Fe元素还可能参与到保护性钝化膜的形成中. 在

特定条件下, Fe的引入能够促进合金表面生成更加致密且稳定的钝化膜, 这层膜能够有效阻隔腐蚀介质的渗透, 从而降低腐蚀速率^[34,35].

4 结论

和主元素具有正混合焓的Fe合金化可以有效提高Zr基非晶合金的综合性能. 适量Fe的引入不仅增强了合金的玻璃形成能力, 而且显著提升了其塑性变形能

力和耐腐蚀性能. 其中, 10%含量Fe的添加可以降低合金熔点同时提高铸态组织的不均匀性, 因而具有优异的非晶形成能力、热稳定性、塑性变形能力和耐腐蚀性, 展现出作为高性能结构材料的潜力. 这些发现为未来设计和开发新型高性能Zr基非晶合金提供了参考, 特别是在生物医疗和高端工业应用领域. 进一步的研究将集中在优化Fe含量以及探索与其他合金元素协同作用对Zr基非晶合金性能的影响, 以实现更广泛的应用.

参考文献

- 1 Johnson W. Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials. *Prog Mater Sci*, 1986, 30: 81–134
- 2 Wang W H. Bulk metallic glasses with functional physical properties. *Adv Mater*, 2009, 21: 4524–4544
- 3 Wang W H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 487–656
- 4 Schroers J. Processing of bulk metallic glass. *Adv Mater*, 2010, 22: 1566–1597
- 5 Axinte E. Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals. *Mater Des*, 2012, 35: 518–556
- 6 Kumar G, Tang H X, Schroers J. Nanomoulding with amorphous metals. *Nature*, 2009, 457: 868–872
- 7 Zberg B, Uggowitzer P J, Löffler J F. MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants. *Nat Mater*, 2009, 8: 887–891
- 8 Pan J, Liu L, Chan K C. Enhanced plasticity by phase separation in CuZrAl bulk metallic glass with micro-addition of Fe. *Scripta Mater*, 2009, 60: 822–825
- 9 Sun X, He J, Yu D, et al. Relationship between structural heterogeneity and serrated flow in nanoscale phase separated Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 171791
- 10 Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. Ni-free Zr-Fe-Al-Cu bulk metallic glasses with high glass-forming ability. *Scripta Mater*, 2009, 61: 241–244
- 11 Louzguine-Luzgin D V, Xie G, Zhang Q, et al. Effect of Fe on the glass-forming ability, structure and devitrification behavior of Zr-Cu-Al bulk glass-forming alloys. *Philos Mag*, 2010, 90: 1955–1968
- 12 Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp Phys*, 1969, 10: 473–488
- 13 Lu Z P, Liu C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2002, 50: 3501–3512
- 14 Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702–1706
- 15 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 279–306
- 16 Li P, Wang G, Ding D, et al. Glass forming ability, thermodynamics and mechanical properties of novel Ti-Cu-Ni-Zr-Hf bulk metallic glasses. *Mater Des*, 2014, 53: 145–151
- 17 Zhao Y C, Kou S Z, Liu G Q, et al. Effects of Ag and Fe elements on glass-forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk amorphous system (in Chinese). *Chin J Nonferrous Met*, 2011, 21: 1066–1073 [赵燕春, 寇生中, 刘广桥, 等. Ag和Fe元素添加对Cu-Zr-Al系非晶形成能力和力学性能的影响. *中国有色金属学报*, 2011, 21: 1066–1073]
- 18 Xing D, Chen S S, Song P D, et al. The effect of Fe microalloying on the plastic deformation behavior and mechanism of Cu-Zr-Al amorphous alloys (in Chinese). *Chin J Mater Res*, 2021, 35: 850–856 [邢栋, 陈双双, 宋佩嶝, 等. Fe微合金化对Cu-Zr-Al非晶合金塑性变形行为的影响及其机理. *材料研究学报*, 2021, 35: 850–856]
- 19 Zhang Q, Zhang W, Inoue A. Unusual glass-forming ability of new Zr-Cu-based bulk glassy alloys containing an immiscible element pair. *Mater Trans*, 2008, 49: 2743–2746
- 20 Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 2006, 439: 419–425
- 21 Wu Y, Li H X, Liu Z Y, et al. Interpreting size effects of bulk metallic glasses based on a size-independent critical energy density. *Intermetallics*,

- 2010, 18: 157–160
- 22 Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall*, 1977, 25: 407–415
- 23 Argon A S. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall*, 1979, 27: 47–58
- 24 Sun B A, Pauly S, Hu J, et al. Origin of intermittent plastic flow and instability of shear band sliding in bulk metallic glasses. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 225501
- 25 Sun B A, Yu H B, Jiao W, et al. Plasticity of ductile metallic glasses: A self-organized critical state. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 035501
- 26 Kim D H, Kim W T, Park E S, et al. Phase separation in metallic glasses. *Prog Mater Sci*, 2013, 58: 1103–1172
- 27 Liu C, Maaß R. Elastic fluctuations and structural heterogeneities in metallic glasses. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800388
- 28 Wu Y, Cao D, Yao Y, et al. Substantially enhanced plasticity of bulk metallic glasses by densifying local atomic packing. *Nat Commun*, 2021, 12: 6582
- 29 Xu Z, Liu M, Yang F. Calculation of elastic constants of bulk metallic glasses from indentation tests. *J Mater Res Tech*, 2024, 28: 4382–4391
- 30 Liu M, Hou D, Gao C. Berkovich nanoindentation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass at a constant loading rate. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 561: 120750
- 31 Cheng Y Q, Ma E. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. *Prog Mater Sci*, 2011, 56: 379–473
- 32 Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M, et al. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys. *Prog Mater Sci*, 2019, 104: 250–329
- 33 Wang D L, Ding H P, Ma Y F, et al. Research progress on the corrosion resistance of amorphous alloys (in Chinese). *J Chin Soc Corros Prot*, 2021, 41: 277–288 [王东亮, 丁华平, 马云飞, 等. 非晶合金耐腐蚀性研究进展. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41: 277–288]
- 34 Zavašnik J, Peng J, Palm M. TEM investigation of pre-oxidised Fe-Al with improved aqueous corrosion resistance. *Corros Sci*, 2021, 179: 109170
- 35 Cai S Q, Li W S. The structure and properties of passive films formed by Fe in aqueous solutions (in Chinese). *J Chin Soc Corros Prot*, 2009, 23: 187–192 [蔡松崎, 李伟善. Fe在水溶液中形成钝化膜的结构和性质. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 23: 187–192]

Enhanced glass-forming ability and mechanical properties of Zr-Cu-Al amorphous alloys through Fe alloying

ZHANG YingJie¹, XIA Yang¹, CHEN TianLun¹, ZHU JinWei², SONG WenLi^{3,4},
ZHANG XiaoBin¹, WANG XianZhen⁵, WANG Hui¹, LIU XiongJun¹, JIANG SuiHe¹,
WU Yuan^{1*} & LU ZhaoPing¹

¹ State Key Laboratory of New Metal Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

² China United Gas Turbine Technology Co., Ltd., Beijing 100016, China

³ Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100049, China

⁴ Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China

⁵ School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

*Corresponding author (email: wuyuan@ustb.edu.cn)

This study prepared a series of $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x\text{Al}_5$ ($x = 0, 5, 10, 15$) alloys, aiming to explore the effects of alloying elements with mutually exclusive interactions with compositional elements, such as Fe alloying, on the glass-forming ability, mechanical properties, and corrosion resistance of Zr-based amorphous alloys. The results indicate that the addition of an appropriate amount of Fe can enhance the glass-forming ability, thermal stability, and plastic deformation capability of the alloys. Among them, the Fe10 alloy shows the best performance, with a significant increase in glass-forming ability compared to the Fe0 alloy, an increase in plastic deformation at room temperature from 1% to 15%, and excellent self-passivation ability and higher self-corrosion potential in a 3.5% NaCl solution, indicating enhanced corrosion resistance. The study suggests that the addition of an appropriate amount of Fe can reduce the melting point of the alloy, thereby improving the glass-forming ability of Zr-based amorphous alloys. Additionally, appropriate Fe alloying can provide a suitable phase separation temperature range, which is beneficial for the formation of cast non-uniform microstructures, affecting the proliferation and expansion of shear bands, and thus enhancing the material's room-temperature plasticity. The research provides a reference for the development of high-performance Zr-based amorphous alloys.

zirconium-based amorphous alloys, Fe alloying, glass-forming ability, plastic deformation, corrosion resistance

PACS: 71.23.Cq, 71.55.Jv, 64.70.pf, 62.20.-x, 82.45.Bb

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0453](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0453)