

定向凝固制备内生晶体增塑的锆基非晶复合材料*

乔琚威 张勇 陈国良

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要 通过 Bridgman 定向凝固成功制备了成分为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 的内生枝晶增塑的非晶复合材料. 内生枝晶的尺寸和体积分数可以经抽拉速度的改变得以控制, 进而实现了对力学性能的调节. 研究表明, 枝晶的大小与抽拉速度呈线性关系, 体现出定向凝固在制备非晶复合材料方面可控析出相的优势. 通过对实验参数抽拉速度的优化得出, 当抽拉速度为 1.0 mm/s 时, 最高压缩强度达到了 1930 MPa, 断裂塑性达到 11.3%.

关键词 锆基块体非晶, 复合材料, 定向凝固, 力学性能

中图分类号 TB331, TG113.25 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2009)04-0410-05

SYNTHESIS OF PLASTIC Zr-BASED BULK METALLIC GLASS WITH CRYSTAL PHASE BY DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

QIAO Junwei, ZHANG Yong, CHEN Guoliang

State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: ZHANG Yong, professor, Tel: (010) 62334927, Fax: (010) 62333447,

E-mail: drzhangy@skl.ustb.edu.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2007CB613903) and National Natural Science Foundation of China (No.50571018)

Manuscript received 2008-10-15, in revised form 2008-12-03

ABSTRACT Plastic $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ bulk metallic glass matrix composites containing uniformly distributed dendrites in the glass matrix were synthesized by the Bridgman solidification method. Through tailoring the withdrawal velocity, the volume fraction of dendrites with characteristic spanning length, as well as the mechanical properties of the samples can change. The characteristic spanning length of the individual dendrites roughly obeys linear relationship with the withdrawal velocity. The compressive ultimate strength and the fracture strain of the sample reached 1930 MPa and 11.3%, respectively, when the withdrawal velocity was 1.0 mm/s.

KEY WORDS Zr-based bulk metallic glass, composite, unidirectional solidification, mechanical property

块体非晶合金由于其较高的弹性极限、较大的拉伸和压缩强度以及较强的抗腐蚀能力等诸多特性引起众多材料科学工作者的关注^[1-5]. 然而, 绝大多数块体非晶合金在室温下承载时表现出脆性断裂, 这是由于其在变形过程中形成了高度局域化的剪切带所造成的, 当进一步变形时这些剪切带软化, 最终在软化的剪切面上发生断裂, 限制了块体非晶的工程应用. 因此, 一些研究者^[6-8] 通过成

分调节和控制冷速使得合金熔体在冷却时先析出塑性晶体相, 在后继冷却过程中剩余熔体形成非晶基体这类方法制得了内生晶体非晶复合材料. 此类材料在承受载荷时晶体相阻止了单一剪切带贯穿整个试样, 并促成了多重剪切带的形成, 最终提高了材料的塑性.

通常, 内生晶体增塑的非晶复合材料都是通过铜模吸铸的方法制得. 铜模吸铸属于极端冷却, 且沿棒状试样直径方向的冷却速率不可控制, 这样制备得到的材料的组织在径向存在梯度, 晶体相在非晶基体上的分布不均匀^[6]. 此外, 吸铸法不利于材料制备的工业化. 本工作将采用 Bridgman 定向凝固技术制备一种锆基非晶复合材料. 虽然以往的工作^[9-12] 采用定向凝固成功制备出含 α -La

* 国家重点基础研究发展计划项目 2007CB613903 和国家自然科学基金资助项目 50571018 资助

收到初稿日期: 2008-10-15, 收到修改稿日期: 2008-12-03

作者简介: 乔琚威, 男, 1982 年生, 博士生

枝晶相的锆基非晶复合材料, 但其断裂强度与塑性均较低. 锆基非晶合金相对于晶态合金具有高的断裂强度^[5], 探讨晶体增塑的锆基非晶复合材料, 具有实际应用意义. Bridgman 定向凝固的冷却方向沿着棒状试样的轴向, 通过调节抽拉速度可以实现冷却速度的控制. 不同冷却速率制得的非晶复合材料第二相含量不同, 而第二相的大小、形貌以及分布会对复合材料力学性能产生影响. 本研究将分析冷速对锆基非晶复合材料的组织结构和力学性能的影响.

1 实验方法

选用纯度高于 99.9% 的 Zr, Ti, Cu, Ni, Be 和 Nb 作为原料, 按照 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 的成分进行配比, 用非自耗真空炉并在高纯 Ar 保护下熔炼成母合金纽扣锭. 然后将铸锭机械打碎装入内径为 3 mm, 壁厚为 1 mm 的刚玉管中, 抽真空至 3×10^{-3} Pa 后充高纯 Ar 保护, 试样加热至完全熔化并保温约 10 min 后进行定向凝固实验. 轴向温度梯度大约 45 K/mm, 抽拉速度分别选取为 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 和 1.5 mm/s, 冷却介质为 Ga-In-Sn 液态合金.

定向凝固制得的合金样品相分析采用 Philips APD-10 型 X 射线衍射仪 (XRD, CuK_{α}). 玻璃转变温度 T_g 和晶化开始温度 T_{x1} 采用 Perkin-Elmer DSC 7 进行标定, 加热速率为 20 K/min. 微观组织的观察用扫描电镜 (SEM) 完成, 样品取自棒状样品的纵截面. 试样的压缩实验在 MTS 809 试验机上完成, 压缩速率为 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$. 试样压缩断裂后的断裂表面和侧面采用扫描电镜进行观察.

2 实验结果与讨论

2.1 微观组织特性

图 1a 为通过 Bridgman 定向凝固制得的成分为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 的合金棒形貌. 图 1b 为不同抽拉速度得到的样品的 XRD 谱. 可以看出, 所有的衍射谱均为漫散峰上叠加有晶体相的衍射峰, 分别对应于体心立方结构 β -Zr 的衍射峰, 表明各样品均由非晶基体和 β -Zr 两相组成.

图 2 为不同试样的 DSC 曲线, 曲线均显示出明显的玻璃转变和多重放热峰, 进一步证实了非晶相的存在. 表 1 列出了实验测得的玻璃转变温度 T_g , 晶化开始温度 T_{x1} 和非晶的晶化放热焓 ΔH_x . 可以看出, 随着抽拉速度的提高, 晶化放热焓逐渐增加, 表明非晶相比例增加. 定向凝固的冷却速率 (R) 可以由下式估算^[9-11]

$$R = vG_L \quad (1)$$

式中, v 为固/液界面移动速度, G_L 为温度梯度. 可以看出, 在温度梯度一定的条件下, 抽拉速度越大, 则对应的冷

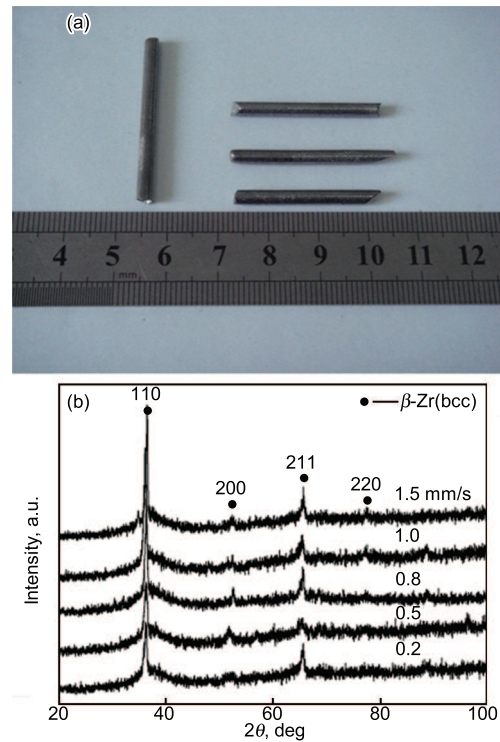


图 1 定向凝固制得的合金棒形貌及不同抽拉速度下试样的 XRD 谱

Fig.1 Morphologies of the rod-like $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ samples obtained by the Bridgman solidification with different withdrawal velocities (a) and XRD patterns of the samples (b)

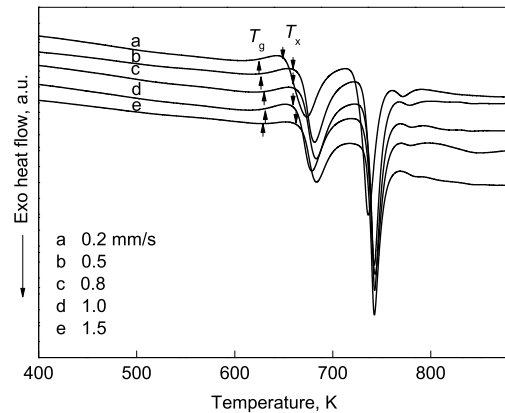


图 2 不同抽拉速度定向凝固制得的合金棒试样的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of the fabricated samples

却速率越大, 而较大的冷却速率可抑制晶体相的生成.

图 3a 为抽拉速度为 0.2 mm/s 时得到的合金棒纵截面 SEM 图, 从图中可以看出枝晶均匀地分布非晶基体上, 这主要是由于纵截面上各处的冷却速率相同所致. 在凝固过程中, Nb 作为稳定 β -Zr 的元素与主元素 Zr 以及 Ti 在高温下形成固溶体从高温熔体中形核并且以树枝状形态生长, 剩余高温熔体凝固成为非晶基体. 高熔点的 Nb 对复合材料微观组织的形成起到了两方面的作用: 一方面使得 β -Zr 枝晶形成并稳定; 另一方面使得剩余基体

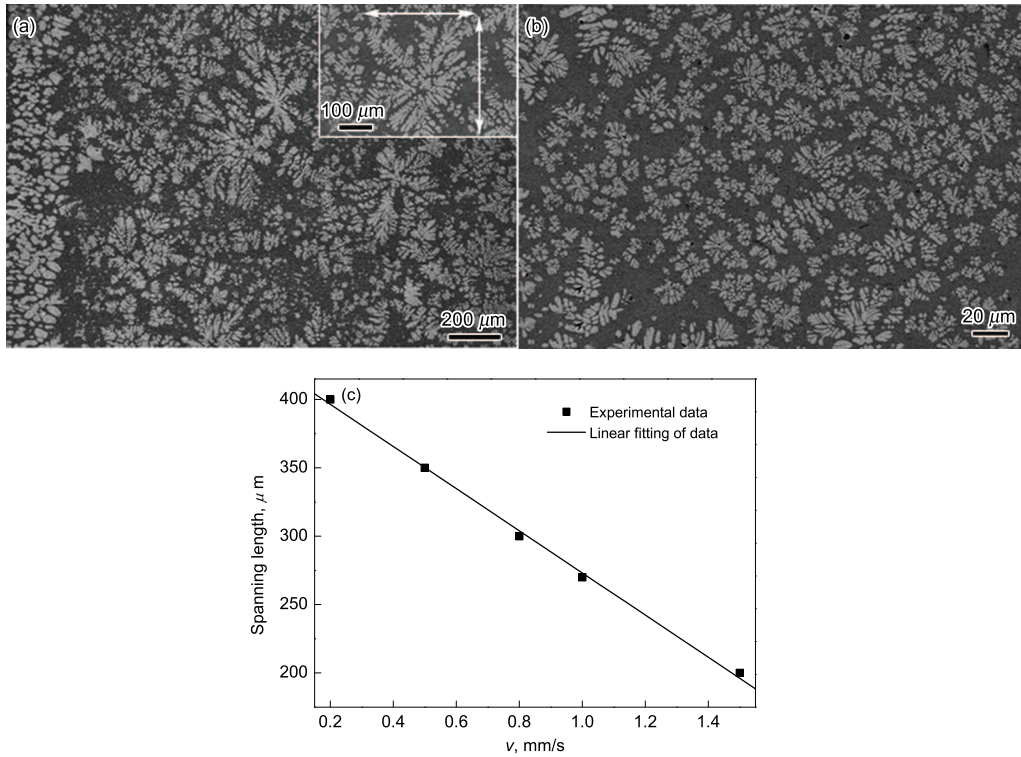


图 3 抽拉速度为 0.2 和 1.5 mm/s 时凝固得到的合金纵截面 SEM 像及不同抽拉速度下获得的单个完整枝晶跨越的尺寸

Fig.3 SEM images of the longitudinal sections of the samples obtained with withdrawal velocities of 0.2 mm/s (a) and 1.5 mm/s (b), and the dependence of spanning length of individual dendrites on withdrawal velocity (c)

熔体的原子难以扩散从而有助于形成非晶。图 3a 中白色衬度相为 β -Zr 枝晶, 相互交织成网状。此外, 枝晶臂粗化现象也可以被观察到, 这是由于枝晶长时间处在高温下为减小表面能而采取的存在方式^[13]。图 3b 为抽拉速度为 1.5 mm/s 时得到的合金纵截面 SEM 像, 与图 3a 相对比, 枝晶尺寸明显减小。通常, 枝晶的大小采用一次枝晶臂或二次枝晶臂间距来表征。Hofmann 等^[14]用新方法表征非晶复合材料中枝晶的大小(见图 3a 中的插图)。抽拉速度为 0.2 mm/s 定向凝固得到的合金中枝晶大小约为 400 μm。图 3c 所示为定向凝固不同抽拉速度下得到的非晶复合材料中枝晶的尺寸。从图 3c 可见, 抽拉速度与枝晶尺寸存在线性关系, 这表明 Bridgman 定向凝固可以有效地调节非晶复合材料中晶体的尺寸。此外, 不同抽拉速度导致冷却速率不同, 还可产生不同体积分数的第二相。尽管 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 合金中非晶基体成分和典型的 Vitreloy 1 合金成分不同, 但枝晶的体积分数仍然可以粗略地通过 DSC 测得的非晶基体晶化热与 Vitreloy 1 合金晶化热相对比近似得到^[13]。计算得到抽拉速度为 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 和 1.5 mm/s 时非晶复合材料中枝晶相体积分数分别为 58%, 52%, 49%, 46% 和 45%。

2.2 室温压缩力学行为

非晶复合材料与单相非晶不同, 在加载时塑性第二相

首先产生屈服变形, 然后非晶基体开始形变表现为剪切带形核并扩展, 在扩展过程中遇到晶体相的阻碍, 或者绕过晶体产生剪切带分叉继续扩展, 或者被晶体捕获, 当进一步变形时剪切带重新形核。不管剪切带扩展过程中遭遇晶体时以何种方式继续进行, 最终都表现为多重剪切带在整个试样上分布, 而多重剪切带的形成是非晶材料塑性的标志, 从而说明非晶复合材料具有塑性。定向凝固复合材料的压缩工程应力-应变曲线如图 4 所示, 从图可以看出, 所有的压缩曲线都显示出明显的宏观塑性变形和加工硬

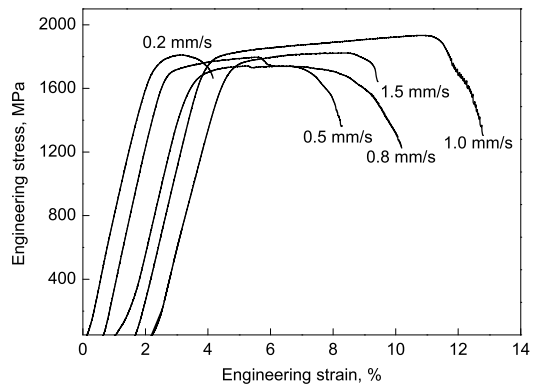


图 4 不同抽拉速度得到的试样室温下压缩工程应力-应变曲线

Fig.4 Compressive engineering stress-strain curves of the samples obtained with different withdrawal velocities

化. Bridgman 定向凝固得到的合金棒试样的屈服强度 σ_y , 屈服应变 ϵ_y , 最高强度 σ_{max} 和断裂应变 ϵ_f 及热力学参数见表 1.

对于高强度的铅基非晶复合材料, 最重要的力学性能是断裂应变. 图 5 所示为定向凝固得到的复合材料断裂应变随抽拉速度的变化趋势, 结合表 1 可以得出当抽拉速度为 1.0 mm/s 时, 断裂强度实现了最大化, 而且断裂应变也同时达到最大值, 为 11.3%. 该应变值比 Hays 等^[6]通过铜模吸铸得到的非晶复合材料 8% 的断裂应变有所提高, 这说明制备条件不太苛刻的 Bridgman 定向凝固可以通过抽拉速度调节, 以得到不同体积分数及尺寸的晶体相来实现复合材料力学性能的优化.

一般来说, 非晶复合材料中晶体含量、尺寸、分布等与其塑性应变密切相关^[15,16]. Lee^[16]等在镧基非晶复合材料中发现晶体的结构和分布存在临界转变, 且对其塑性

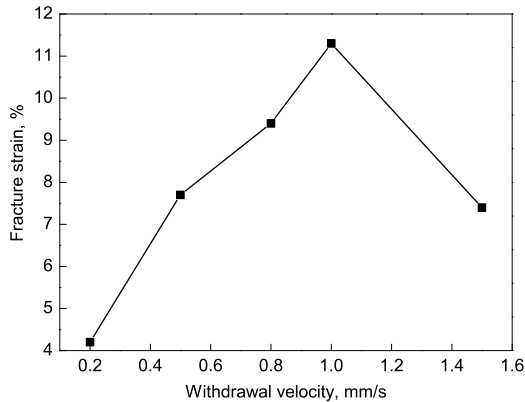


图 5 不同拉速下试样的压缩断裂应变

Fig.5 Dependence of compressive fracture strain of samples on withdrawal velocity

有较大的影响. 因此, 枝晶相的体积分数不是决定非晶复合材料塑性的唯一指标. 本工作中枝晶的分布和大小可能对该成分的铅基非晶复合材料塑性产生更明显的影响, 低抽拉速度下得到的枝晶比较粗大, 单个枝晶间距较大, 使得剪切带容易从较宽的间距中穿过, 而不受阻碍, 最终造成材料较早断裂失效; 而高的抽拉速度下得到的枝晶比较细小, 同样使得剪切带容易直接穿过枝晶, 造成提早断裂. 因此, 在合适的抽拉速度下得到的合理枝晶尺寸, 可以有效阻碍剪切带迅速扩展, 使得枝晶含量在不是最大的情况下实现了断裂塑性最大化.

图 6 为试样压缩断裂后的断口和侧面 SEM 像. 图 6a 为抽拉速度为 0.2 mm/s 得到的合金断口特征, 呈现典型河流状花样; 断裂侧面形貌如图 6b 所示, 仅有少量的剪切带与断面成一定角度分布 (如图中的箭头所示), 这与其较小的断裂塑性相吻合. 抽拉速度为 0.8 mm/s 的合金断口形貌如图 6c 所示, 除了典型河流状花样外, 还有明显的滑移条纹, 滑移条纹反映了试样在压缩断裂前由于剪切滑移经历了较大的形变, 这是塑性变形的一种表现^[17]; 断裂侧面呈现两种方向的剪切带分布, 或者与断面垂直, 或者与断面平行, 如图 6d 所示. 抽拉速度为 1.0 mm/s 得到的合金试样压缩断口如图 6e 所示, 由河流状花样和滑移条纹组成; 图 6f 为该抽拉速度下得到的合金断裂侧面图, 从图中可以看出, 规则排列的主剪切带均匀分布在侧面, 与断面呈约 45°, 间距约为 200 μm . 主剪切带之间分布的二次剪切带可以被清楚地观察到, 如图 6f 中的插图所示, 侧面上分布的极其丰富的剪切带与该合金十分显著的塑性变形相对应. 断裂分析表明压缩试样断口及侧面形貌与相应的力学性能一致.

表 1 Bridgman 定向凝固得到的合金棒试样的热力学参数和力学性能

Table 1 Thermodynamic parameters and mechanical properties of the samples fabricated at different withdrawal velocities

v , mm/s	T_g , K	T_{x1} , K	ΔH_x , J/g	σ_y , MPa	ϵ_y , %	σ_{max} , MPa	ϵ_f , %
0.2	634	665	26.4	1330	1.6	1810	4.2
0.5	626	660	30.6	1360	1.7	1880	7.7
0.8	628	661	32.9	1210	1.9	1740	9.4
1.0	632	661	34.6	1350	1.8	1930	11.3
1.5	615	652	34.7	1290	1.9	1820	7.4

Note: T_g —the glass transition temperature, T_{x1} —onset crystallization temperature, ΔH_x —integrated heat release of crystallization, σ_y —yielding strength, ϵ_y —yielding strain, σ_{max} —maximal strength, ϵ_f —fracture strain

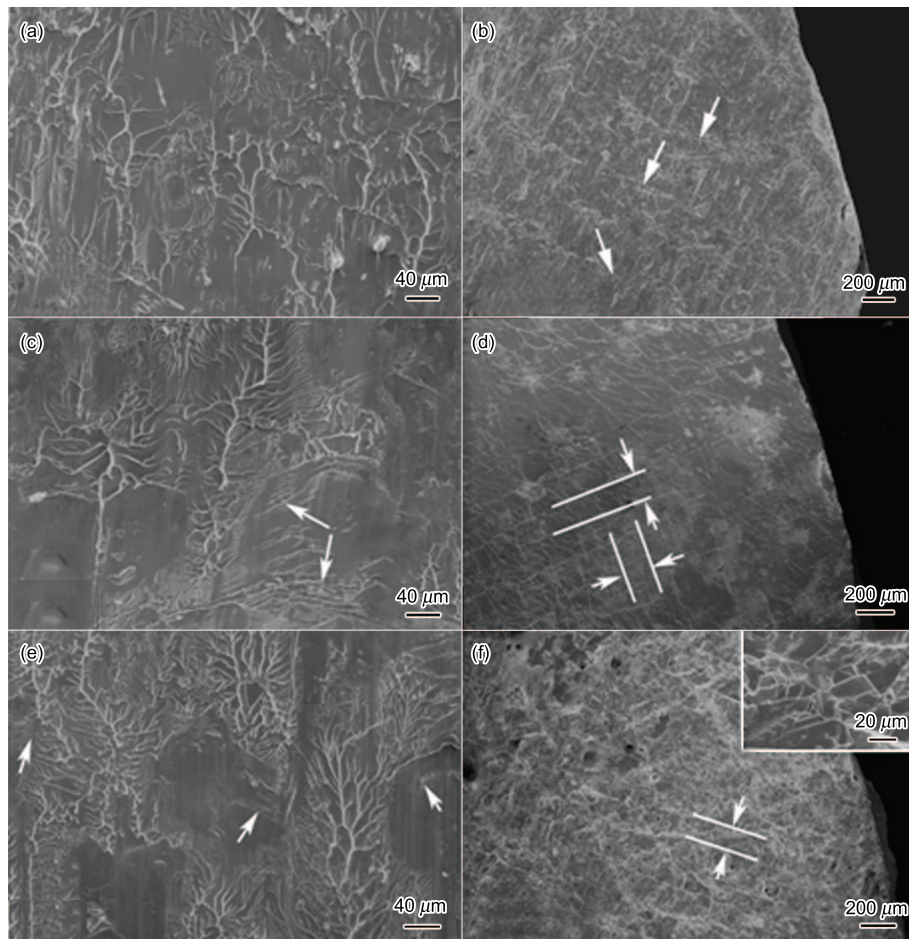


图 6 不同抽拉度时的试样压缩断口及断口附近侧面 SEM 像

Fig.6 SEM images of fracture surface (a, c, e) and their side images near surface (b, d, f) of the samples obtained with the withdrawal velocities of 0.2 mm/s (a, b), 0.8 mm/s (c, d) and 1.0 mm/s (the arrows in Fig.6 b, d and f denote shear bands and the arrows in Fig.6 c and e denote sliding traces)

3 结论

采用 Bridgman 定向凝固方法成功制备了合金成分为 $Zr_{58.5}Ti_{14.3}Nb_{5.2}Cu_{6.1}Ni_{4.9}Be_{11.0}$ 的内生晶体非晶复合材料. 枝晶相的含量以及尺寸可以通过调节抽拉速度控制, 力学性能特别是断裂应变同时会被改变. 当抽拉速度为 1.0 mm/s 时, 压缩断裂强度达到 1930 MPa, 断裂应变达到了 11.3%, 且其断裂形貌与力学性能相吻合.

参考文献

- [1] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1993; 63: 2342
- [2] Inoue A, Zhang T. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 185
- [3] Bian Z, Chen G L, He G, Hui X D. *Mater Sci Eng*, 2001; A316: 135
- [4] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. *Science*, 2007; 315: 1385
- [5] Wang G Y, Liaw P K, Yokoyama Y, Inoue A, Liu C T. *Mater Sci Eng*, 2008; A494: 314
- [6] Hays C C, Kim C P, Johnson W L. *Phys Rev Lett*, 2000; 84: 2901
- [7] Fan C, Ott R T, Hufnagel T C. *Appl Phys Lett*, 2002; 81: 1020
- [8] Fan C, Li H Q, Kecskes L J, Tao K X, Choo H, Liaw P K, Liu C T. *Phys Rev Lett*, 2006; 96: 145506
- [9] Tan H, Zhang Y, Li Y. *Intermetallics*, 2002; 10: 1203
- [10] Tan H, Zhang Y, Ma D, Feng Y P, Li Y. *Acta Mater*, 2003; 51: 4551
- [11] Tan H, Zhang Y, Hu X, Feng Y P, Li Y. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 407
- [12] Zhang Y, Xu W, Tan H, Li Y. *Acta Mater*, 2005; 53: 2607
- [13] Sun G Y, Chen G, Chen G L. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 331
(孙国元, 陈光, 陈国良. 金属学报, 2006; 42: 331)
- [14] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Duan G, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W L. *Nature*, 2008; 451: 1085
- [15] Fan C, Li C F, Inoue A. *Phys Rev*, 2000; 61B: R3761
- [16] Lee M L, Li Y, Schuh C A. *Acta Mater*, 2004; 52: 4121
- [17] Song S X, Bei H, Wadsworth J, Nieh T G. *Intermetallics*, 2008; 16: 813