

# 一种新型 Zr 基块状非晶复合材料的显微组织与力学性能

孙玉峰 郭建 王育人\* 魏炳忱 李维火

(中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100080; 郑州大学材料科学与工程学院, 材料研究中心, 郑州 450002; 中原工学院材料与化学工程系, 郑州 450007. \*联系人, E-mail: wangyr@imech.ac.cn)

**摘要** 通过在块状 Zr-Cu-Al 非晶合金形成能力较大的成分范围附近设计成分, 利用电弧炉吸铸的方法制备了直径分别为 3 和 4 mm 的  $Zr_{48.5}Cu_{46.5}Al_5$  块状非晶复合材料. 显微组织分析表明, 复合材料中含有微米尺度的具有马氏体结构的 CuZr 相, 同时还生成了在非晶基体上均匀分布的  $Zr_2Cu$  纳米颗粒和  $Cu_{10}Zr_7$  片状相. 室温压缩实验表明, 直径为 3 和 4 mm 块状非晶复合材料分别达到 7.7% 和 6.4% 的塑性变形, 同时有显著的应变硬化现象.

**关键词** 块状非晶 复合材料 剪切带 塑性变形 显微组织

块状非晶合金因其在微观上具有长程无序的原子结构, 同常规晶体材料相比具有非常高的强度和硬度、较好的耐磨性能以及抗腐蚀性能, 是一种非常有前景的工程材料. 然而块状非晶合金在室温准静态载荷下往往发生非均匀塑性变形. 这种非均匀塑性变形往往高度集中在一个或少数几个剪切带中, 致使在拉伸实验中, 非晶合金在达到弹性极限后发生断裂, 几乎不显示宏观塑性. 即使在压缩实验中, 块状非晶合金达到弹性极限后最多也只有不到 2% 的塑性变形. 块状非晶合金的这种室温宏观脆性, 极大的限制了其作为结构材料的应用<sup>[1-6]</sup>. 为了提高块状非晶合金的塑性变形, 达到工程应用的目的, 制备块状非晶复合材料是一种有效的方法. 复合材料中的增强相可以有效地阻碍高度局域化的剪切带的形成和扩展, 并导致多重剪切带的形成, 因而增加了材料的塑性变形<sup>[7-11]</sup>. 作为复合材料的增强相可以是高温金属元素, 陶瓷颗粒, 碳纤维以及金属纤维等. 近年来, Hays 等人<sup>[12]</sup>首先通过在 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 多组元块状非晶合金中加入 Nb 元素形成具有 b.c.c 结构的韧性枝晶固溶体相, 在保持较高断裂强度的前提下显著地提高了合金的塑性变形和形变硬化. 随后研究人员又在无 Be 的 Zr 基和 Ti 基多组元块状非晶合金中加入 Nb, Ta 高温金属元素形成韧性枝晶相来改善材料的塑性变形, 也达到了显著改善的增韧效果<sup>[13-15]</sup>. 这是由于韧性枝晶相的存在增加了材料的位错迁移、孪晶变形以及相变引起的塑性变形. 马氏体相变增韧的方法在不锈钢, 陶瓷以及有色金属合金领域达到而到

较好的应用. 这一方面是因为某些马氏体相的形成伴随着大量的结构缺陷, 如高密度位错、孪晶等; 另一方面, 马氏体相在外力作用下可能产生应力诱导马氏体相变而促使应变硬化. 但是马氏体相在块状非晶领域作为增强相, 至今还没有报道.

Cu-Zr-Al 是最近发现的有较大玻璃形成能力的三元块状非晶合金. 从 Cu-Zr-Al 三元相图上可以看出<sup>[16]</sup>, 在一定成分范围内有可能在非晶基体上析出 CuZr 金属间化合物, 等原子比的 CuZr 化合物是一种马氏体相, 在超过临界冷却速度下可以发生马氏体转变. 本文通过在具有较大玻璃形成能力的成分范围附近调整成分, 成功地制备了含有条状马氏体结构的  $Zr_{48.5}Cu_{46.5}Al_5$  块状非晶复合材料, 室温压缩实验表明复合材料显示明显的应变硬化和较大的塑性变形.

## 1 实验方法

通过在液态 Ti 吸氧的电弧炉里熔炼名义成分为  $Zr_{48.5}Cu_{46.5}Al_5$  的母合金, 在高纯氩气保护的气氛中通过水冷铜模分别吸铸成长度为 70 mm, 直径分别为 3 和 4 mm 的杆状试样. 沿不同直径的杆状试样横截面方向用金刚石低速锯截取薄的圆片, 通过 Perkin Elmer DSC-7 型热分析仪在流动的高纯氩气气氛中进行热稳定性分析, 加热速率为 20 K/min. 用 SIMENS 500 XRD 衍射仪  $Cu K_{\alpha}$  射线进行宏观相组成分析. JSEM 5520 扫描电子显微镜进行宏观组织以及断面表面形貌分析. 用 Philips TECNAI 20 透射电子显微

镜进行显微组织分析以及物相鉴定. 电解减薄 TEM 试样所用腐蚀剂比例为: HF : HClO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>CO = 1 : 1 : 9. 室温压缩实验在 Instron 5562 力学性能实验机上进行, 压缩试样长径比为 2 : 1, 初始应变速率为 1 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论

图 1 为不同直径试样横截面的 XRD 谱线, 可以看出由于不同区域冷却速度的差异, 材料相组成明显存在差别. 两种试样在边部的 XRD 谱线都只有一个明显宽化的衍射峰, 说明试样边部为非晶结构. 而在试样的中心部位, 3 mm 试样呈现微弱的晶化峰, 经标定为 b.c.c 结构的 CuZr 相, 而对 4 mm 试样, 呈现较多的晶化峰. 经分析, 除了 b.c.c 结构的 CuZr 相, 试样还生成了 Zr<sub>2</sub>Cu 和 Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> 金属间化合物.

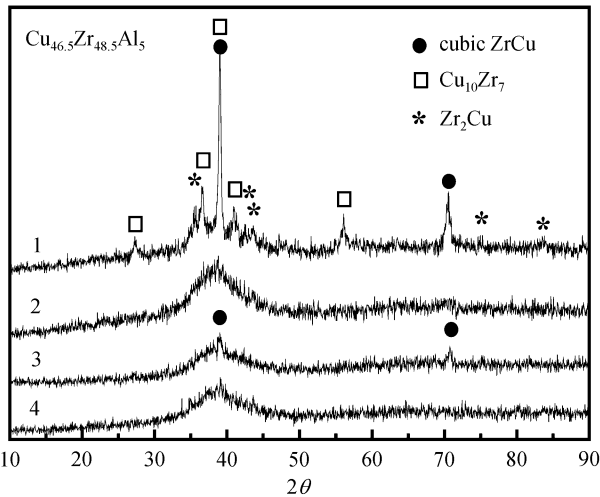


图 1 直径为 3 和 4 mm 试样横截面不同区域的 XRD 谱线  
1, 4 mm 试样中部; 2, 4 mm 试样边部; 3, 3 mm 试样中部; 4, 3 mm 试样边部

图 2 所示为直径分别为 3 和 4 mm 的 Zr<sub>48.5</sub>Cu<sub>46.5</sub>-Al<sub>5</sub> 复合材料的 DSC 曲线. 从图上可以看出两种试样的 DSC 曲线都具有明显的玻璃转变开始温度  $T_g$  以及一个明显的开始温度为  $T_x$  的晶化峰. 对于 3 mm 试样,  $T_g$  和  $T_x$  分别为 689K 和 741 K; 对于 4 mm 试样,  $T_g$  和  $T_x$  分别为 683 和 734 K. 因此, 对于 3 和 4mm 试样, 具有几乎相等的过冷液相区, 分别为 52 和 51 K. 然而, 3 mm 试样的晶化焓明显高于 4 mm 试样, 说明 4 mm 试样中的晶体相的体积分数大于 3 mm 试样.

试样显微组织分析进一步表明, 试样在横断面上从边部到中心部位存在着显微组织的过渡. 图 3(a) 为 4 mm 试样过渡显微组织的 SEM 照片, 在试样的边

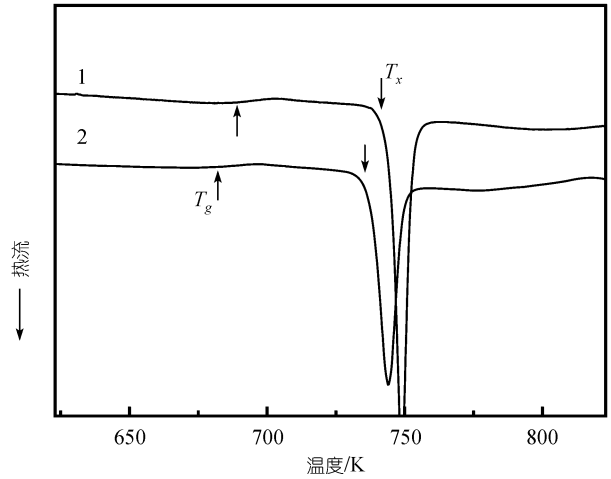


图 2 直径为 3 和 4 mm 的 Zr<sub>48.5</sub>Cu<sub>46.5</sub>Al<sub>5</sub> 复合材料的 DSC 曲线  
1, 3 mm; 2, 4 mm

部为均匀的非晶基体, 看不到任何晶化相. 而在试样的中心部位, 则可以明显的看到块状的晶粒以及明显的晶界. 图 3(b)为试样中心部位块状晶粒的较高倍数 SEM 照片, 块状晶粒的尺寸在 50 μm 左右, 表面呈现凸凹不平的特征, 一些晶粒内部还可以看到亚晶区. 这些特征说明了这些块状晶粒在制备过程中可能发生了马氏体相变.

原始试样的 TEM 显微组织分析表明, 3 和 4 mm 试样的边部都为均匀的非晶结构. 在试样的中部区域, 块状晶粒呈现不同的显微组织结构. 某些块状晶粒为 CuZr 金属间化合物, 其中存在长条形的马氏体相, 某些区域还存在一些纳米尺度的球形颗粒和片状化合物相, 还有一些区域仍保持整体非晶态结构. 如图 4 (a)所示为含有马氏体相的 TEM 照片. 选区电子衍射分析表明母相为 B2 结构类型的有序化合物, 点阵常数为  $a = 3.256 \text{ \AA}$ . 图 4 (a)中插入的为母相在“P”点处 [311] 位向上的选区电子衍射照片. CuZr 作为一种具有马氏体结构的金属间化合物, 其原子结构已经研究的较多, 一般认为在一定的冷却速度下, 如能避免 CuZr 相分解为 Zr<sub>2</sub>Cu 和 Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> 化合物, CuZr 化合物中都将发生马氏体相变, 而且和具体的制备工艺无关, 只是发生马氏体相变的体积分数上的差异 [17-20]. 通过无扩散相变生成的马氏体相的原子结构是非常复杂的, 经常存在一些超结构和从纳米到微米尺度的孪晶等缺陷. 图 4(b)为马氏体相中存在的高密度缺陷的 TEM 照片. 图 4(c)为在非晶基体上析出细小颗粒的 TEM 照片, 具有细小颗粒的区域和完

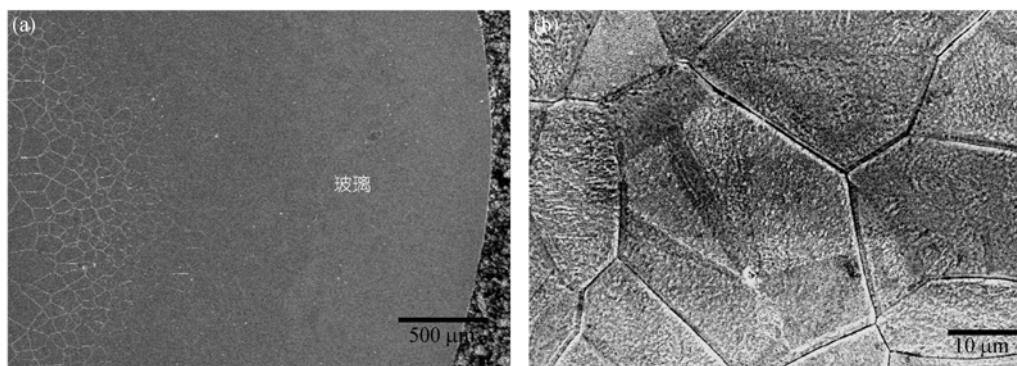


图3 试样边缘和中部的显微组织 SEM 照片

(a) SEM 照片显示试样从边缘到心部存在过渡的显微组织; (b) 试样中微米尺度块状相的内部显微组织

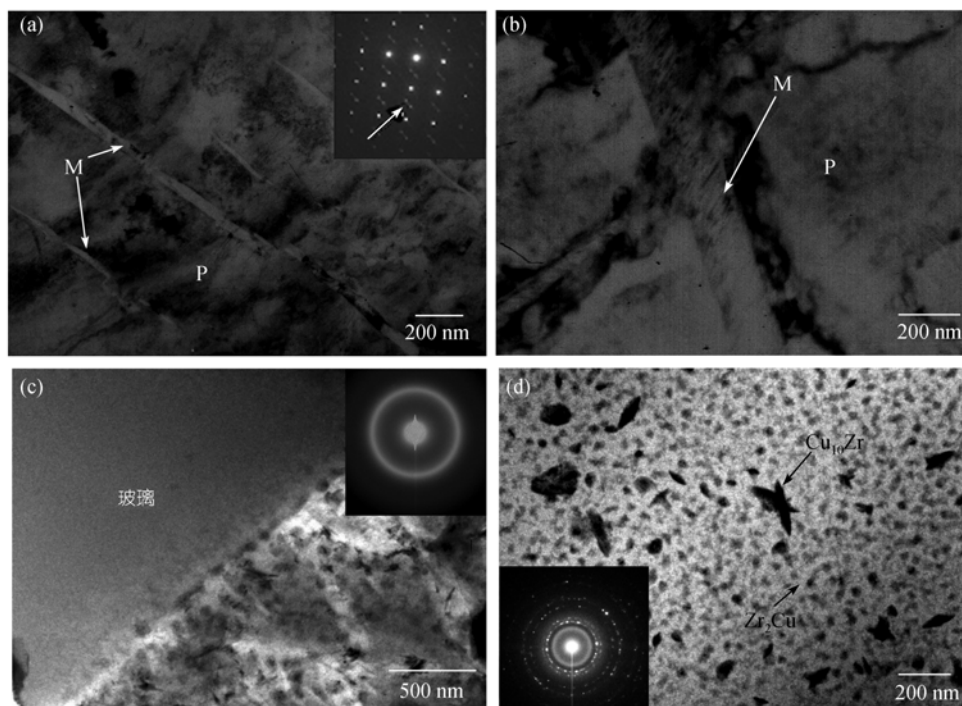


图4 4 mm 试样中部的显微组织 TEM 照片

(a)和(b)具有马氏体结构的 CuZr 化合物. M, 马氏体相; P, 母相. (c)和(d) 非晶基体以及纳米  $Zr_2Cu$  颗粒和  $Cu_{10}Zr_7$  片状相

全非晶区域存在明显的平整的界面. 图 4(d)为细小颗粒/非晶基体的TEM照片, 插入的SAED花样表明这些细小颗粒为纳米 $Zr_2Cu$ 球形颗粒和 $Cu_{10}Zr_7$ 片状颗粒<sup>[21]</sup>. 对于 3 mm的试样, 尽管XRD曲线中没有发现 $Zr_2Cu$ 和 $Cu_{10}Zr_7$ 晶体相的衍射峰, 但TEM分析仍发现了纳米 $Zr_2Cu$ 球形颗粒和 $Cu_{10}Zr_7$ 片状颗粒的存在, 只是在数量上明显少于 4 mm试样.

以上的结构分析结果表明, 试样显微组织的形成强烈的依赖于合金凝固过程中的冷却速度和合金

成分. 首先, 合金在铜模吸铸的过程中, 由于试样边缘部分接触水冷铜模, 具有较大的冷却速度而形成完全非晶, 避免了晶体相的形核. 而在试样中心部位, 由于冷却速度降低,  $CuZr$  金属间化合物相首先形核并长大, 并在冷却过程中发生一定体积分数的马氏体转变. 同时,  $CuZr$  相生长过程中, 液固界面的推进使凝固的化合物向过冷熔体中排出过饱和的 Al 原子, 从而使剩余的过冷熔体中富集 Al 原子而使剩余过冷熔体中的合金成分具有更大的玻璃形成能力, 这样



在试样中心部位仍可以发现一些非晶的块状相. 在最后阶段的固相冷却过程中, 某些已经形成的 CuZr 化合物可能由于较慢的冷速而发生分解, 形成纳米  $Zr_2Cu$  球形颗粒和  $Cu_{10}Zr_7$  片状颗粒.

一系列室温准静态压缩实验表明, 两种尺寸的试样都表现出很高的屈服强度和在断裂前明显的应变硬化阶段, 典型的应力-应变曲线如图 5 所示. 对 3 mm 试样, 最终的断裂强度为 1894 MPa, 屈服强度为 1332 MPa, 材料的塑性变形达到了 7.7%. 对 4 mm 试样, 最终的断裂强度为 1910 MPa, 屈服强度为 1624 MPa, 材料的塑性变形达到了 6.4%.

室温压缩实验结果表明  $Zr_{48.5}Cu_{46.5}Al_5$  复合材料仍然以剪切带的形成和扩展的方式断裂. 从断口外形可以看出断面方向, 即承受最大应力的截面和受力方向接近  $45^\circ$  左右. 从断面附近的试样侧面可以看到多重剪切带的生成, 如图 6(a)中的箭头所示. 图 6(b)为垂直断面方向观察到的断面中心区域形貌照片, 同时标出了压缩实验时断面上的剪切方向. 从图中可以看到试样在垂直于受力方向发生了明显的弯

曲, 说明承担了较大的塑性变形. 在断面上还可以看到一些熔化过的痕迹, 可能是在这种晶粒周围的非晶部分变形过程中发生的绝热升温导致的温度回升造成的. 图 6(c)显示试样断口边部区域的形貌照片, 可以看到非晶合金压缩断口常见的典型的脉状花样,

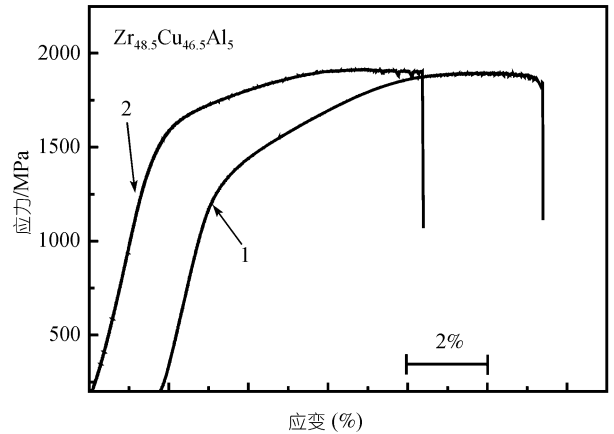


图 5 3 和 4 mm 原始铸态  $Zr_{48.5}Cu_{46.5}Al_5$  块状非晶复合材料的室温压缩应力-应变曲线  
1, 3 mm; 2, 4 mm

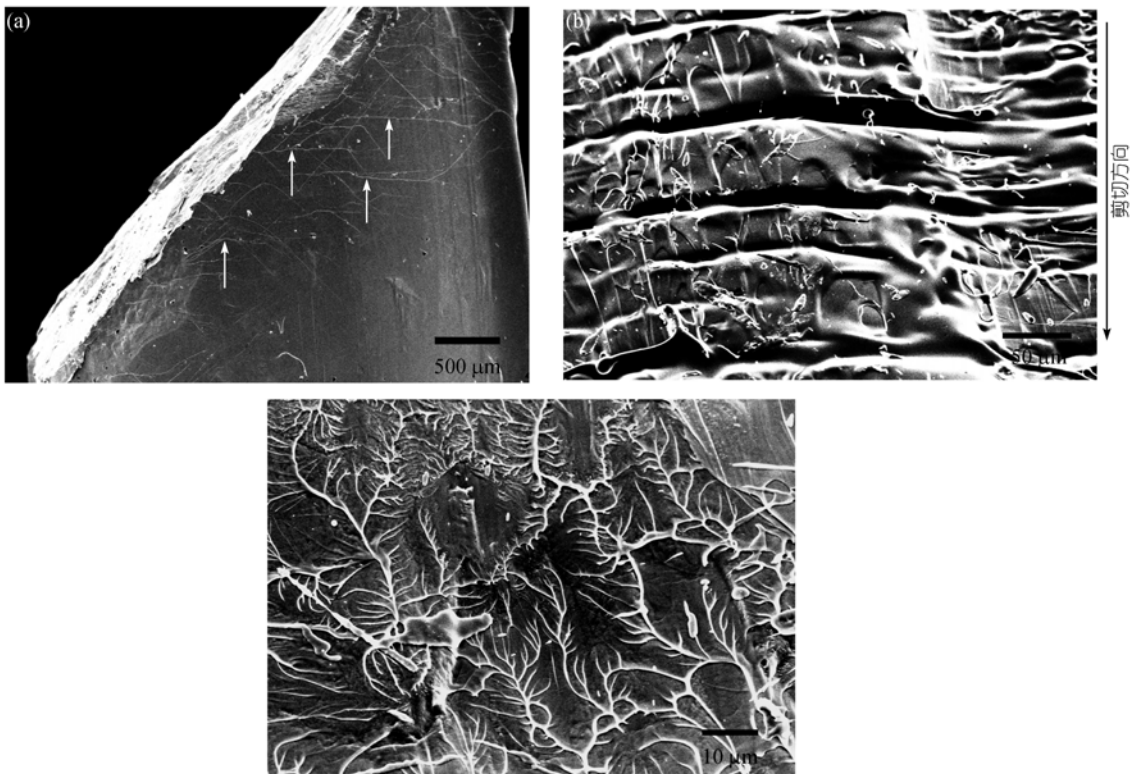


图 6 4 mm 试样室温压缩实验断裂后材料断口的 SEM 形貌照片  
(a) 断口附近试样表面的剪切带照片; (b) 断裂平面中心区域的形貌; (c) 断裂平面边部的形貌

这种脉状花样同单相块状非晶合金断裂表面呈现的单向排列的脉状花样相比, 呈现相互交错和分枝的现象.

通常室温压缩情况下, 单相块状非晶合金的塑性变形往往集中在一个或者少数几个剪切带, 而其他的剪切带并不经历太多的塑性变形, 试样在达到弹性极限即发生加工软化并突然断裂, 而并没有明显的塑性变形. 而在块状非晶基体上引入纳米颗粒, 也只增加材料的屈服强度, 而不增加材料的应变硬化, 这是因为纳米颗粒因为体积太小不可能产生大量位错的缘故. 对于  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  这种脆性金属间化合物, 通常认为在块状非晶合金中的存在将对材料的韧性产生不利作用. 因此, 本研究中, 复合材料显著的形变硬化应当是由微米尺度的  $\text{CuZr}$  化合物产生的, 在这种化合物中, 由于发生了马氏体的相变, 在  $\text{CuZr}$  晶粒中产生了大量的孪晶、位错等结构缺陷. 在单向载荷下, 复合材料中的  $\text{CuZr}$  相将发生显著的塑性变形, 这种塑性变形行为同常规晶态材料的变形行为相似, 将产生应变硬化现象. 值得注意的是, 尽管复合材料中的晶体相的分布主要集中在试样的中部区域, 这些晶体相仍然能够起到阻碍剪切带的形成和扩展至整个材料, 并导致了新的多重剪切带的产生, 试样边部断裂表面相互交错的脉状花样以及断裂面附近试样侧面分叉的剪切带形貌也证实了这一点.

### 3 结论

通过设计合金成分, 可以在  $\text{Zr}_{48.5}\text{Cu}_{46.5}\text{Al}_5$  块状非晶基体上形成微米尺度的具有马氏体结构的 b.c.c  $\text{CuZr}$  相, 同时生成了纳米尺度的  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  颗粒和片状  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  颗粒. 马氏体相的存在增加了块状非晶复合材料的塑性变形和明显的应变硬化, 显著地改善了材料的机械性能. 另外, 采取手段提高  $\text{CuZr}$  马氏体相的均匀分布, 对进一步提高材料的性能将会起有效的作用, 值得进一步研究.

致谢 本工作为中国科学院知识创新工程(批准号: KJCX2-SW-L05)和国家自然科学基金(批准号: 50101012)资助项目.

### 参 考 文 献

- Louzguine D V, Kato H, Inoue A. High-strength Cu-based crystal-glassy composites with enhanced ductility. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1088~1090[DOI]
- Hufnagel T C, El-Deiry P, Vinci R P. Development of shear band structure during deformation of a  $\text{Zr}_{51}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$  bulk metallic glass. *Scr Mater*, 2000, 43: 1071~1077[DOI]
- Bruck H A, Christman T, Rosakis A J, et al. Quasi-static constitutive behavior of  $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{15.75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$  bulk amorphous alloy. *Scr Metall Mater*, 1994, 30: 429~434[DOI]
- Xing L Q, Li Y, Ramesh K T. Enhanced plastic strain in Zr-based bulk amorphous alloys. *Phys Rev B*, 2001, 64: 180201~180204
- Choi-Yim H, Busch R, Koster U, et al. Synthesis characterization of particles reinforced  $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}$  bulk metallic glass composites. *Acta Mater*, 1999 47: 2455~2465[DOI]
- Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall*, 1977, 25: 407~415[DOI]
- Choi-Yim H, Johnson W L. Bulk metallic glass matrix composites. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 3808~3810[DOI]
- Bian Z, Pan M X, Zhang Y, Wang W H. Carbon-nanotube-reinforced  $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$  bulk metallic glass composites. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 4739~4741[DOI]
- Ma H, Xu J, Ma E. Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity high strength. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 2793~2795[DOI]
- Kim C P, Busch R, Johnson W L. Processing of carbon-fibre-reinforced  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  bulk metallic glass composites. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 1456~1458[DOI]
- Leonhard A, Xing L Q, Heilmaier M, et al. Effect of crystalline precipitations on the mechanical behavior of bulk glass forming Zr-based alloys. *Nanostructured Mater*, 1998, 10: 805~812[DOI]
- Hays C C, Kim C P, Johnson W L. Microstructure controlled shear bands pattern formation enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersion. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 2901~2906[DOI]
- Kühn U, Eckert J, Mattern N. ZrNbCuNiAl bulk metallic glass matrix composites containing dendritic bcc phase precipitates. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2478~2490[DOI]
- Eckert J, Kühn U, Mattern N. Structural bulk metallic glasses with different length-scale of constituent phase. *Intermetallics*, 2002, 10: 1183~1190[DOI]
- He G, Eckert J, Loser W, et al. Novel Ti-base nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity. *Nat Mater*, 2003, 2: 33~38[DOI]
- Yokoyama Y, Kobayashi A, Fukaura K, et al. Oxygen Embrittlement effect of addition of Ni element in a bulk amorphous Zr-Cu-Al alloy. *Mater Trans JIM*, 2002, 43: 571~574[DOI]
- Nicholls A W, Harris I R. Identification of phase resulting from the transformation of the intermetallic phase ZrCu. *J Mater Sci Lett*, 1986, 5: 217~220[DOI]
- Carvalho E M, Harris I R. Constitutional structural studies of the intermetallic phase, ZrCu. *J Mater Sci*, 1980, 15: 1224~1230[DOI]
- Seo J W, Schryvers D. TEM investigation of the microstructure defects of CuZr martensite. Part I: Morphology twin systems. *Acta Mater*, 1998, 46: 1165~1175[DOI]
- Seo J W, Schryvers D. TEM investigation of the microstructure defects of CuZr martensite. Part II: Planar defects. *Acta Mater*, 1998, 46: 1177~1183 [DOI]
- Wang H R, Ye Y F, Shi Z Q. Crystallization process in amorphous  $\text{Zr}_{54}\text{Cu}_{46}$  alloy. *J Non-cryst Solid*, 2002, 36: 311

(2005-04-12 收稿, 2005-08-09 接受)