

原位自生富 Ta 相增强锆基非晶复合材料及其力学性能

刘凯¹, 张磊¹, 陈忠维¹, 吕书林², 郭威^{2, 3, 4}

(1. 中国人民武装警察部队海警学院机电管理系, 浙江宁波 315000; 2. 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室材料科学与工程学院, 湖北武汉 430074; 3. 湖南大学汽车车身设计及制造国家重点实验室, 湖南长沙 410082; 4. 深圳华中科技大学研究院, 广东深圳 518057)

摘要: 利用元素微添加法成功在锆基非晶基体中引入了原位自生富Ta增强相。富Ta相分布均匀、平均尺寸及颗粒间距与基体的特性塑性加工区尺寸相近。复合材料表现出优异的综合力学性能, 包括高断裂强度及大断裂塑性。原位自生富Ta相可有效阻碍基体中主剪切带的迅速扩展, 造成主剪切带的分枝及增殖, 产生多重剪切带。同时, 富Ta相本身变形及硬化行为对整体变形也做出了贡献。

关键词: 金属玻璃; 复合材料; 塑性; 剪切带

作者简介:

刘凯(1983-), 男, 博士, 研究方向为金属基复合材料的制备与组织优化。

E-mail: liukai_816@sina.com

通讯作者:

郭威, 男, 博士, 副研究员。

电话: 027-87556262, E-mail:

weiguo@hust.edu.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

09-1101-04

基金项目:

“十三五”双重项目; 国家

自然科学基金(52101138);

湖北省自然科学基金

(2020CFB259); 新金属

材料国家重点实验室开放

基金(2020-Z01); 金属材料

强度国家重点实验室开放

基金(20202205); 广东省

基础与应用基础研究基金

(2020A1515110531);

汽车车身设计及制造国家

重点实验室开放基金

(32015001); 华中科技大学

人才引进经费(3004110125、

3004110142)。

收稿日期:

2021-11-24 收到初稿,

2022-01-22 收到修订稿

块体非晶合金具有不同于传统晶态材料的长程无序、短程有序的微观原子结构, 表现出优异的力学性能, 如高断裂强度、大弹性极限等, 近年来引起许多研究者的关注^[1-3]。然而, 由于非晶合金在室温变形时, 其变形集中在局域剪切带内, 造成不均匀变形及剪切带温度升高, 迅速失稳而转变为裂纹, 造成非晶合金的室温脆断特征, 严重制约非晶材料的广泛应用^[4-6]。前期研究表明, 通过引入第二相制备非晶复合材料是有效提高非晶合金室温塑性的途径之一^[7-9]。第二相的引入方法分为原位自生法及直接添加法, 研究表明利用原位自生法制备出的复合材料力学性能高于利用直接添加法制备出的复合材料^[10-12], 但原位自生析出工艺难以设计。本研究通过向 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ (原子分数)块体非晶合金基体中微添加钽元素的方法在锆基非晶基体中成功引入原位自生的富钽相, 并对复合材料的结构及性能进行了深入研究。

1 试验材料与方法

非晶复合材料的成分为 $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Ni_{0.05}Al_{0.1})_{90}Ta_{10}$ (原子分数)。由于钽的熔点极高, 需利用两步电弧法制备母合金锭。首先, 将锆与钽熔炼成固溶体预合金。然后将上述预合金与剩余铜、镍、铝熔炼, 制备母合金。随后, 通过铜模喷射铸造法制备棒状试样(直径2 mm)。利用X射线衍射(XRD; Bruker D8 Advance)及扫描电子显微镜(SEM-EDX; Carl Zeiss Ultra 55 with Bruker AXS)对其微观结构进行研究, 利用纳米压痕仪(MZT-500, Mitutoyo Co. Ltd.)对试样微观硬度进行测试, 测试的最高压力值为100 mN, 加载及卸载速率保持在10 mN/s。室温压缩的初始应变速率保持在 $5 \times 10^{-4} s^{-1}$ 。对于每种试样, 至少重复四次试验来确保数据的可重复性, 并对其断面进行了扫描电镜观察。

2 结果及讨论

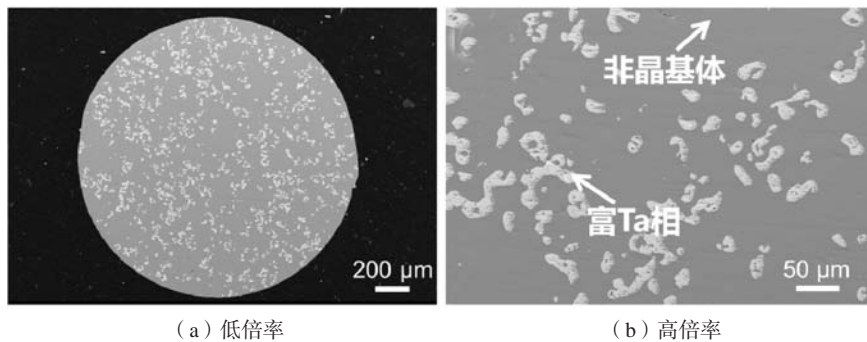
2.1 原位自生富钽相增强非晶复合材料的微观结构

图1是复合材料的X射线衍射结果, 可以看到, 复合材料具有非晶特征的漫散

射宽峰，同时又有晶化峰出现。经软件标定后，晶化峰为富Ta相。无其他杂质相的晶相峰被检测到。图2是复合材料的扫描电镜图，可以看到，复合材料表现出典型的复合结构，包括白色的富钽相及灰色的非晶基体。为估算富Ta相的体积含量 (f) 及平均尺寸 (D)，对扫描电镜照片黑白化处理后进行图像分析，得到富Ta相体积含量 (f) 为15%左右，富Ta相平均尺寸为30 μm 左右。

2.2 原位自生富钽相增强非晶复合材料的力学性能

图3是复合材料的压缩应力-应变曲线。从图中可以看到复合材料表现出了很高的断裂强度及塑性



(a) 低倍率

(b) 高倍率

图2 复合材料的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of the composite

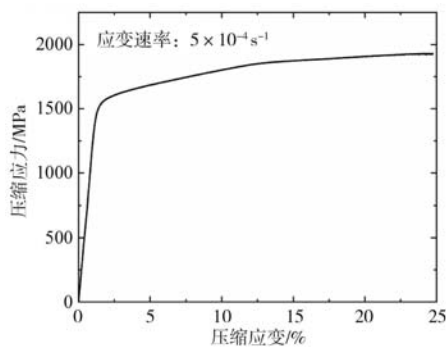


图3 复合材料的压缩应力应变曲线

Fig. 3 Compressive stress-strain curve of the composite

变形，其中断裂强度达到1 930 MPa，断裂塑性达到23.7%，优于同类富Ta相增强非晶复合材料^[16-18]。压缩试验的详细数据总结在表1中。有研究表明，非晶复合材料中存在一个特定参数：塑性加工区间 (R_p)，对于锆基非晶而言， R_p 约为40 μm ^[19]。当第二相的平均尺寸 (D) 及平均晶间距离 (λ) 接近于 R_p 时，复合材料的力学性能可达最佳。而 λ 可由式 (1) 计算^[9]。

$$\lambda = D \sqrt[3]{\frac{\pi}{6f}} \quad (1)$$

式中： D 与 f 是第二相颗粒的平均尺寸及体积含量。

根据式 (1)，复合材料的 λ 通过计算可知，为46 μm 。第二相尺寸及相间距接近特征值 R_p ，使得第二相更有效地阻碍剪切带的快速扩展，提高剪切带稳定

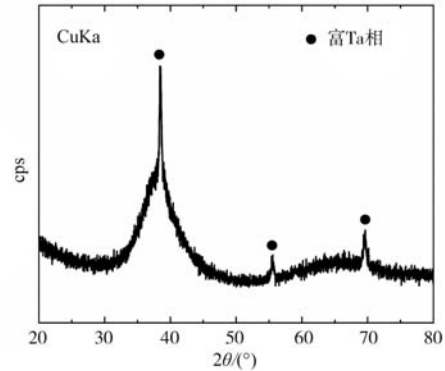


图1 复合材料的XRD曲线

Fig. 1 XRD pattern of the composite

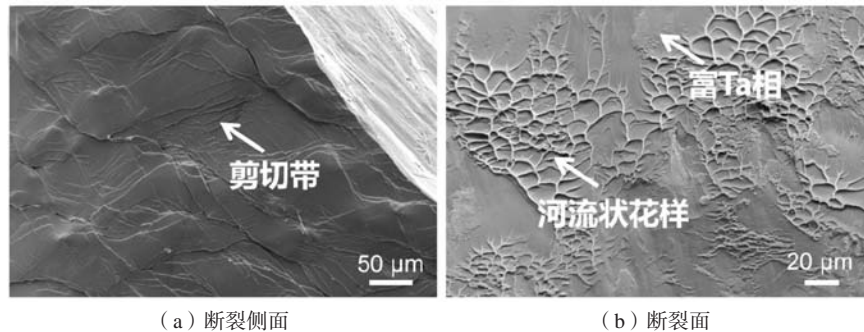
性，有利于多重剪切带的产生，进一步提高复合材料的力学性能。此外，可以看到，在变形量达到12%左右，材料的加工硬化行为出现拐点，加工硬化能力下降，这可能与材料内部富Ta相变形达到饱和有关。

表1 复合材料的压缩试验数据

Table 1 Compression test data of the composites

弹性模量/GPa	断裂应力/MPa	屈服应力/MPa	断裂应变/%	塑性应变/%
122	1 930	1 360	24.8	23.7

图4是复合材料断裂后断面的扫描电镜图。从图中可明显观察到多重剪切带的产生，证明第二相颗粒对剪切带迅速扩展的阻碍，使其停止扩展，改变扩展方向或增殖。因每条剪切带对应一定量的塑性变形量，增殖后的多重剪切带与试样的塑性提高密切相关。图5是复合材料中基体及富Ta相在变形前后的纳米压痕试验结果。虽然基体的载荷-深度曲线在变形前后相似，但其硬度在变形后发生了少许降低（变形前为4.659 GPa，变形后为4.607 GPa）。这可能是由于变形时的巨大变形量使得断面附近的基体发生回春现象^[20]。同时，富Ta相硬度由变形前的2.545 GPa升高到3.025 GPa，表明变形过程中富Ta相发生了塑性形变及加工硬化，耗散了部分形变能力，对两相界面处的应力集中起到了缓解，延缓了裂纹萌生，对整体塑性做出了贡献。



(a) 断裂侧面

(b) 断裂面

图4 压缩断面的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of the fractured surface

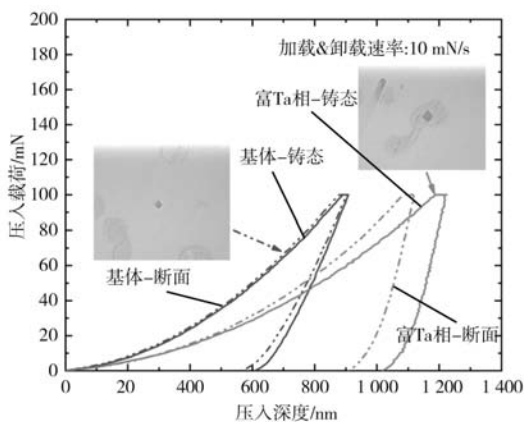


图5 复合材料中基体及富Ta相在变形前与变形后的纳米压痕试验曲线
Fig. 5 Force-depth curves of both matrix and Ta-rich particles in both as-cast state and as-fractured state

许多研究表明非晶合金在屈服后的塑性变形区域会出现应力突降的锯齿状流变行为，这种行为与剪切带的形成有关^[21-23]。一个锯齿对应一条剪切带的形成，而每次应力突降造成的能量释放量可用式(2)计算。

$$\Delta E = \frac{1}{2} \Delta F x = \frac{1}{2} \Delta \sigma \left(\frac{d}{2} \right)^2 \pi \varepsilon_e h \quad (2)$$

式中： ΔF 为载荷突降量； x 为变形量； d 为试样的直径； h 为试样高度； ε_e 为弹性应变极限； $\Delta \sigma$ 为应力突降的平均值。

本研究中使用的试样高度为直径的2倍，因此 $h=2d$ 。剪切平面的面积 A 可由式(3)计算。

$$A = (\pi/4) (d^2/\sin\theta) \quad (3)$$

式中： θ 为剪切平面与加载方向的夹角。

参考文献：

- [1] 邱克强, 于向南, 张丹, 等. Zr基非晶合金在拉伸条件下流变特征与本构方程 [J]. 铸造, 2015, 64 (12): 1218-1221, 1225.
- [2] GUO W, YAMADA R, SAIDA J. Unusual plasticization for structural relaxed bulk metallic glass [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 699: 81-87.
- [3] GUO W, KATO H, YAMADA R, et al. Fabrication and mechanical properties of bulk metallic glass matrix composites by in-situ dealloying method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 707: 332-336.
- [4] ECKERT J, DAS J, PAULY S, et al. Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites [J]. Journal of Materials Research, 2006, 22 (2): 285-301.
- [5] GUO W, YUBUTA K, KATO H. ZrCu-based metallic glass matrix composites with Ta dispersoid by in situ dealloying method [J]. Materials Transactions, 2013, 54 (8): 1416-1422.

由上述公式可以计算出形成单位面积剪切平面所需能量见式(4)。

$$\Delta E/A = \varepsilon_e \Delta \sigma d \sin\theta \quad (4)$$

在本研究中 $d=2$ mm，而通常对于非晶合金而言 $\varepsilon_e=0.02$ ， $\theta=45^\circ$ ，因此在应力突降平均量 $\Delta \sigma$ 已知的情况下， $\Delta E/A$ 便可由式(2)进行计算。通过对图3中试样在屈服后的应力突降情况的统计发现，随着应变增加，试样表现出应力突降量提高的现象，表明在变形后期或断裂前形成新剪切带所需能量越来越高，即变形越来越不稳定。对突降量取平均值，复合材料的突降量为3.5 MPa。由此计算出的 $\Delta E/A$ 为98 J/m²，低于同类型复合材料，表明由于富Ta相尺寸及平均间距接近于 R_p ，复合材料中形成剪切带所需能量逐渐降低，这与其高塑性吻合。

3 结束语

本研究通过微添加Ta元素的方法，成功制备出原位自生富Ta相增强锆基非晶复合材料。第二相尺寸及平均间距与基体的特性塑性加工区尺寸相近。复合材料表现出约24%的压缩塑性。原位自生富Ta相可有效阻碍主剪切带的迅速扩展，造成剪切带的多重化或增殖。同时，富Ta相可有效降低剪切带形成所需能量，从而对整体的塑性做出贡献。变形过程中，富Ta相自身也会发生塑性变形及加工硬化，降低界面处的应力集中，对整体力学性能做出贡献。本研究开发出的非晶复合材料有望作为新型工程材料得到广泛应用。

- [6] QIAO J W, JIA H L, LIAW P K. Metallic glass matrix composites [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2016, 100: 1–69.
- [7] GUO W, KATO H. Development and microstructure optimization of Mg-based metallic glass matrix composites with in situ B2-NiTi dispersoids [J]. *Materials & Design*, 2015, 83: 238–248.
- [8] 张亚娟, 寇生中, 李春燕, 等. Zr量对非晶合金非晶形成能力及力学性能的影响 [J]. *铸造*, 2014, 63 (1): 15–18.
- [9] GUO W, KATO H. Development of in-situ β -Ti reinforced Be-free tiebased bulk metallic glass matrix composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 714: 120–125.
- [10] LI J B, JANG J S C, JIAN S R, et al. Plasticity improvement of ZrCu-based bulk metallic glass by ex situ dispersed Ta particles [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528 (28): 8244–8248.
- [11] JANG J S C, JIAN S R, PAN D J, et al. Thermal and mechanical characterizations of a Zr-based bulk metallic glass composite toughened by in-situ precipitated Ta-rich particles [J]. *Intermetallics*, 2010, 18 (4): 560–564.
- [12] GUO W, WADA T, KATO H. Work-hardenable Mg-based bulk metallic glass matrix composites reinforced by ex-situ porous shape-memory-alloy particles [J]. *Materials Letters*, 2016, 183: 454–458.
- [13] GUO W, YAMADA R, SAIDA J. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment [J]. *Intermetallics*, 2018, 93: 141–147.
- [14] OKAZAKI K, ZHANG W, INOUE A. Microstructure and mechanical properties of $(Zr_{0.5}Cu_{0.4}Al_{0.1})_{100-x}Ta_x$ bulk metallic glass composites [J]. *Materials Transactions*, 2006, 47 (10): 2571–2575.
- [15] JANG J S C, JIAN S R, LI T H, et al. Structural and mechanical characterizations of ductile Fe particles-reinforced Mg-based bulk metallic glass composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485 (1-2): 290–294.
- [16] ZHU Z, ZHANG H, HU Z, et al. Ta-particulate reinforced Zr-based bulk metallic glass matrix composite with tensile plasticity [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62 (5): 278–281.
- [17] FAN C, OTT R T, HUFNAGEL T C. Metallic glass matrix composite with precipitated ductile reinforcement [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81: 1020.
- [18] GARGARELLA P, PAULY S, SAMADI KHOSHKHOO M, et al. Phase formation and mechanical properties of Ti-Cu-Ni-Zr bulk metallic glass composites [J]. 2014, 65: 259–269.
- [19] XI X K, ZHAO D Q, PAN M X, et al. Fracture of brittle metallic glasses: brittleness or plasticity [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 125510.
- [20] DMOWSKI W, YOKOYAMA Y, CHUANG A, et al. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58 (2): 429–438.
- [21] DUBACH A, RAGHAVAN R, LÖFFLER J F, et al. Micropillar compression studies on a bulk metallic glass in different structural states [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60 (7): 567–570.
- [22] CHEN H M, HUANG J C, SONG S X, et al. Flow serration and shear-band propagation in bulk metallic glasses [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94: 141914.
- [23] YANG G N, CHEN S Q, GU J L, et al. Serration behaviours in metallic glasses with different plasticity [J]. *Philosophical Magazine*, 2016, 96 (21): 2243–2255.

In-Situ Ta-Rich Particle Reinforced Zr-Based Bulk Metallic Glass Matrix Composites and Their Mechanical Properties

LIU Kai¹, ZHANG Lei¹, CHEN Zhong-wei¹, LYU Shu-lin², GUO Wei^{2,3,4}

(1. China Coast Guard Academy, Ningbo 315000, Zhejiang, China; 2. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China; 4. Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen, Shenzhen 518057, Guangdong, China)

Abstract:

In-situ Ta-rich particle reinforced Zr-based bulk metallic glass matrix composite has been successfully fabricated by doping Ta. The dispersion of Ta particles was quite homogenous. The size and inter-particle spacing of the Ta particles were very close to the plastic processing zone size. The composites show excellent mechanical properties, including high fracture strength and large plastic strain. The Ta-rich particles can hinder the rapid propagation of main shear band, generating multiple shear bands. The deformation of Ta-rich phase itself also contributes to the plasticity and hardening behavior of the composite.

Key words:

metallic glass; composite; plasticity; shear band