

大块非晶合金 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 的室温超塑性

陶平均 杨元政* 白晓军 谢致薇 陈先朝 董振江 文建国

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006; 深圳大学材料科学与工程学院, 深圳 518060.)

* 联系人: E-mail: yangyz@gdut.edu.cn

摘要 通常大块非晶合金在室温单轴载荷作用下表现出极其有限的塑性变形能力, 其塑性变形量一般不超过 2%。通过合理的合金成分设计, 采用铜模吸铸法制备了直径为 2 mm 的 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶棒, 用 X 射线衍射和示差扫描量热仪研究了该非晶的结构和热稳定性, 并用单轴压缩试验研究了其室温下的塑性变形行为。研究结果表明, 该非晶合金的玻璃转变温度和晶化温度分别为 646 和 750 K, 其显微硬度为 594.7 Hv。压缩试验中, 在工程应变和工程应力分别达到 9.05% 和 1732 MPa, 即真应变和真应力达到 9.42% 和 1576 MPa 时, 非晶棒开始发生屈服; 屈服后, 随着载荷增大及应变量的增加, 非晶试样被压成圆饼状, 在工程应变大于 70%, 即真应变超过 120% 时, 尚未发生断裂, 表现出室温超塑性。通过合理的合金成分设计, 成功制得具有室温超塑性的新型大块非晶合金。

关键词 大块非晶合金 单轴压缩 超塑性 工程应力应变 真应力应变

大块非晶合金, 也称为大块金属玻璃(bulk metallic glasses, BMGs), 因其极高的强度、卓越的磁性、优良的耐蚀性能等引起了人们越来越多的关注。然而, 随着强度的增加, BMGs 的塑性变形能力一般是降低的。许多学者已展开的一系列研究, 结果都表明 BMGs 的塑性变形能力极其有限。在承压载荷下, BMGs 通常在经历了不到 2% 的情况下就会发生断裂失效, 而在拉伸实验中, 其延伸率几乎为零^[1-4]。近年来, BMGs 的塑性变形能力已成为开发新材料的一个研究热点, BMGs 的塑性变形极限也不断的被突破。在基体中引入马氏体相的 Zr-基 BMG, 其最大压缩塑变能力已达到 7.7%^[5]。在有细孔均匀分布的 Pd-基 BMGs 中, 当孔隙率为 3.7% 时, 其最大压缩应变大于 18%^[6]。通过喷丸在 Zr-基 BMGs 表面引入残余应力, 使其压缩塑性变形量最大能提高至 22%^[7]。文献^[8]给出了四元 ZrCuNiAl 合金体系能开发出具有超塑性 BMGs 的成分区域, 但该区域成分的 BMGs 是否都具有超塑性, 其超塑性与合金成分是否密切相关, 都太清楚。基于如此考虑, 本文参考了文献^[8]已报道的 S1 ($Zr_{61.88}Cu_{18}Ni_{10.12}Al_{10}$), S2 ($Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$) 和 S3 ($Zr_{62}Cu_{15.5}Ni_{12.5}Al_{10}$) 3 种具有室温超塑性的 BMGs, 通过合理设计成分和优化工艺参数, 制得了 $Zr_{62.55}Cu_{17.55}Ni_{9.9}Al_{10}$ 和 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 两种 BMGs, 只有 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 具有室温超塑性。

可见, 成分上的微小变化, 性能可能出现巨大差异。

1 实验方法

将纯度分别为 99.8%, 99.9%, 99.98% 和 99.9% 的 Zr, Cu, Ni 和 Al 按所需的原子百分比配好料后, 在有 Ti 锭去氧和 1 个大气压的 Ar 气氛的非自耗真空电弧炉中反复熔炼, 使其混合均匀, 然后用铜模吸铸成直径为 2 mm 的棒状 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金。采用 X 衍射仪(单色 Cu K α)和示差扫描量热仪(纯氮气流, 加热速度 20 K/min)检测样品是否为非晶并研究其热稳定性。

先用线切割机从非晶棒上切下一段 4.5 mm 长的试样, 然后用水砂纸和研磨膏将试样研磨及抛光至长径比为 2:1 的样品, 以备压缩实验用。室温单轴压缩实验在 Instron 5567 Testing Machine 上进行, 其加载速率为 $4 \times 10^{-4} s^{-1}$ 。显微硬度测试在 Mitutoyo MVK-H3 Hardness Testing Machine 上进行, 载荷为 200 g, 停留时间为 10 s。非晶合金的显微硬度值为 6 个测试点的平均值。样品侧表面的 SEM 形貌图是在日本岛津公司生产的 EPMA-1610 型电子探针上拍摄的。

2 结果与讨论

图 1(a)为直径为 2 mm 的 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 合金棒的 X 射线衍射谱(XRD)。可见, 合金棒的 XRD

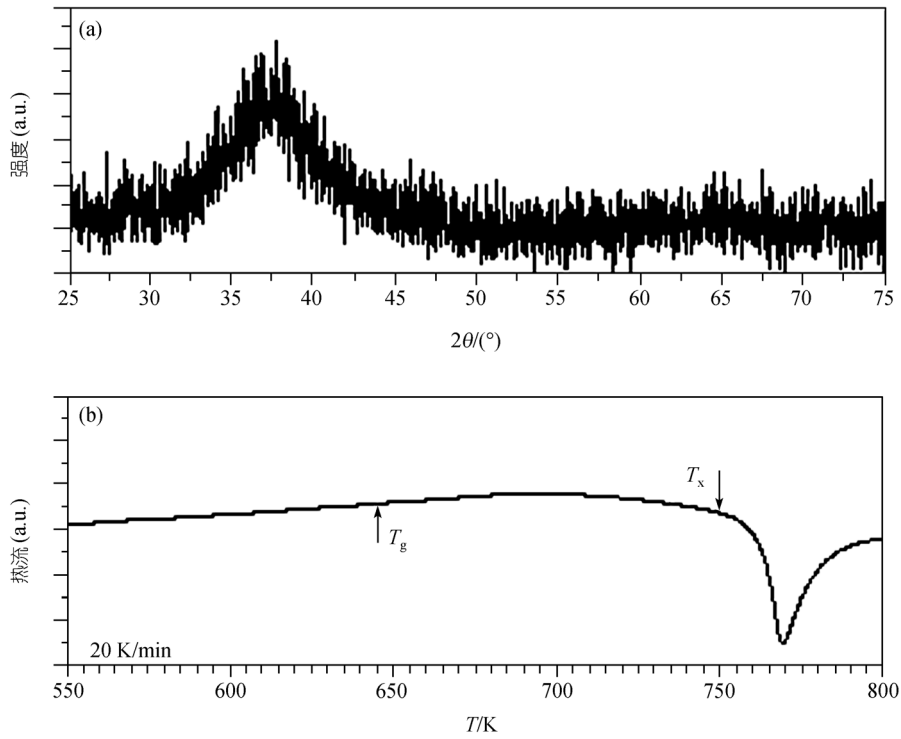


图 1 直径为 2 mm 的 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶棒的(a)XRD 谱和(b)DSC 曲线

谱只包含一个宽广弥散的衍射峰, 无晶化峰出现, 表明合金棒为非晶结构. 图 1(b)为该合金棒的示差扫描量热曲线(DSC). 从DSC曲线上可以看出, 存在明显的玻璃转变和晶化行为, 进一步证实了该合金棒为非晶结构. 非晶棒的玻璃转变温度(T_g)和第一次晶化开始温度(T_x)分别为 646 和 750 K. 这些特征温度与文献 [8]报道的 3 种 Zr-基 BMGs 的特征温度非常类似. 通过对合金棒进行显微硬度测试, 得到其显微硬度为 594.7 Hv.

图 2 和 3 分别是 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶试样的工程应力-应变曲线和真应力-应变曲线. 与通常的 BMGs 在屈服之前表现出来的不到 2% 的应变极限相比, 该 BMG 在屈服前工程应力和工程应变分别高达 1732 MPa 和 9.05%, 相应的真应力和真应变分别为 1576 MPa 和 9.42%. 从图 2 中可以看出, 屈服后, 伴随着载荷的不断加大, $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金的工程应力值随着应变量的增大而迅速增加, 该 BMG 的工程应变超过了 70%, 表现出通常在过冷液相区才能观察到的超塑性变形能力 [9,10]. 图 3 显示, $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金在屈服后, 随着真应变量的增大, 真应力值并没有明显增加, 只是当真应变达到约 90% 后, 开始出现应变强化效应, 但是程

度不是十分显著. $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金的真应变量超过了 120%. 图 2 中插图和图 3 中插图清晰地将 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金屈服后在其应力-应变曲线上出现的锯齿状特性表现出来. 这些在应力-应变曲线上出现的锯齿状特性可能是由于该非晶合金在压缩过程中在沿着剪切应力方向形成了一系列的剪切带, 阻碍了剪切应力的迅速扩展而产生的.

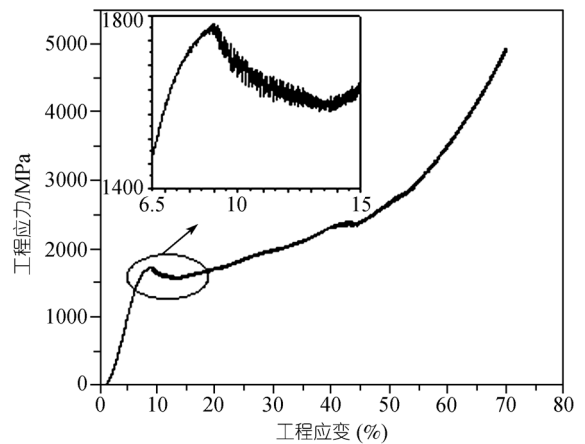


图 2 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶试样的工程应力-应变曲线
插图为该非晶试样工程应力-应变曲线中画圈处的放大图

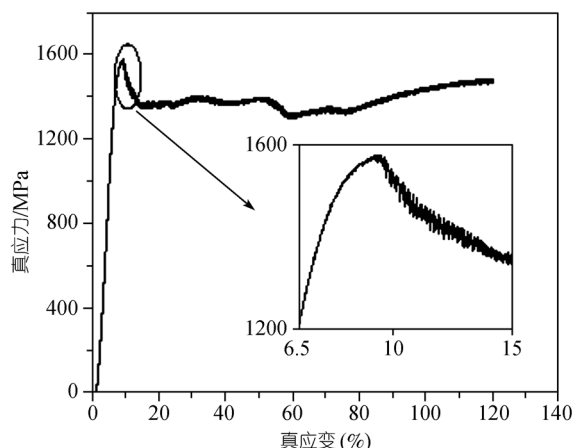


图3 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶试样的真应力-应变曲线
插图为该非晶试样真应力-应变曲线中画圈处的放大图

图4为 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金试样经历了工程应变变量大于70%，及真应变变量超过120%后的SEM侧表面图。从图4中可以看出，与常规大块非晶合金在室温单轴压缩试验中表现出来因局部剪切带引发的不均匀变形完全不同，经剧烈压缩量后的 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 大块非晶合金侧表面，出现了均匀的多重剪切带。主要为两种类型的剪切带，一种是与加载方向成大约45°的剪切带，其最大间距已超过40 μm，可能是试样压缩过程中纵向尺寸变化的主要原因。此类剪切带在大块非晶合金压缩试验中较为常见[11]。另外一种几乎是与加载方向垂直的剪切带，剪切带间距较小，大多在2~10 μm之间变化。 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金屈服后在其应力-应变曲线上出现的明显的锯齿状特性，可能是这类剪切带大量萌生扩展的结果。在这两种主要剪切带中，还能观测到系列细微的次剪切带。第二类剪切带和细微的次剪切带在大块非晶试样室温压缩过程中，可以不断萌生新的更细微剪切带，这些现存的及不断萌生的更细微的剪切带能有效地降低大块非晶试样的应力集中和硬化效应，阻碍剪切应力的迅速扩展，减小大块非晶试样在有效载荷情况下的突然失效的可能性，从而极大地提高了大块非晶试样的变形能力，这是该试样室温单轴压缩过程中表现出超塑性的直接原因。如图5， $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金在经历了上述剧烈的压缩变形后，其长度由原先的4 mm被压缩成了1.2 mm，直径由原先的2 mm增大到超过4 mm，这也客观地印证了该非晶合金具有极高的延展性和超塑性变形能力。

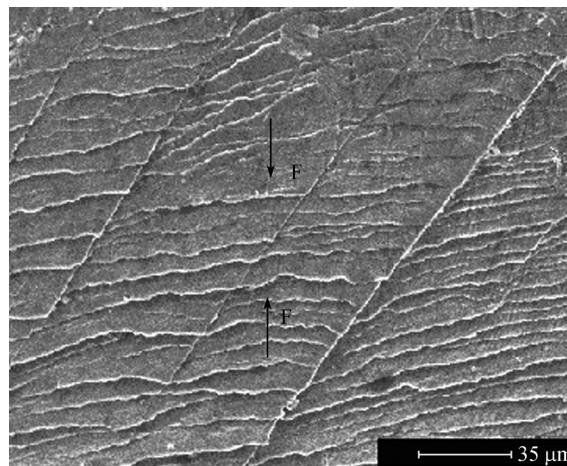


图4 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金试样在单轴压缩试验中经历了工程应变变量大于70%，即真应变变量超过120%的塑性变形后的侧表面SEM照片

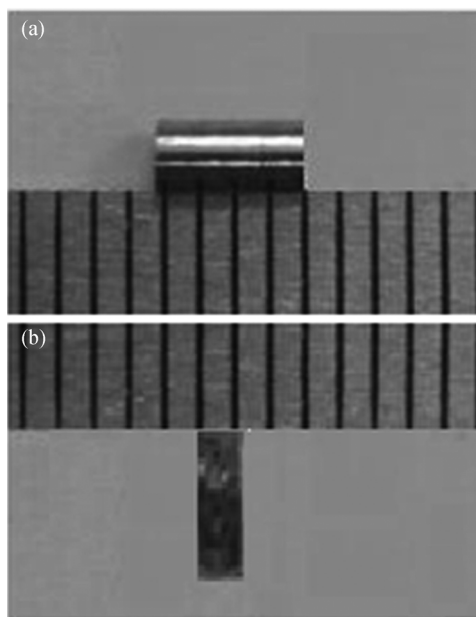


图5 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金试样(a)压缩试验前和(b)压缩试验后的实物图

在室温单轴压缩试验中， $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金表现出极高的延展性和超塑性应变能力可能归结于两个方面的原因。第一，BMGs基体中包括着硬区和软区[8]，而 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶合金基体中软区的体积分数很可能较一般的BMGs要大得多。第二，该BMG在压缩试验过程中，沿着剪切应力方向上同时萌生了一系列的均匀分布的剪切带，这些剪切带能一步步地阻碍剪切应力的迅速扩散。

但上述解释有待于进一步的深入研究.

3 结 论

() 通过合理配置成分及优化工艺参数, 用铜模吸铸法制备出直径为 2 mm 的 $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶棒. 该非晶棒的玻璃转变温度和晶化温度分别为 646 和 750 K, 显微硬度为 594.7 Hv.

() $Zr_{64.80}Cu_{14.85}Ni_{10.35}Al_{10}$ 非晶棒在压缩过程中工程应变和工程应力分别高达 9.05% 和 1732 MPa, 即真应变和真应力为 9.42% 和 1576 MPa 时, 开始发生屈服变形; 试样在工程应变达到 70%, 即真应变达到 120% 时尚未断裂, 表现出室温超塑性.

参 考 文 献

- Inoue A, Shen B L, Koshiba H, et al. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties. *Nat Mater*, 2003, 2: 661—663[DOI]
- Xu Y K, Ma H, Xu J, et al. Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and gigapascal strength. *Acta Mater*, 2005, 53(6): 1857—1866[DOI]
- Zhang W, Inoue A. Formation and mechanical properties of Ni-based Ni-Nb-Ti-Hf bulk glassy alloys. *Ser Mater*, 2003, 48(5): 641—645[DOI]
- Inoue A, Shen B L, Yavari A R, et al. Mechanical properties of Fe-based bulk glassy alloys in Fe-B-Si-Nb and Fe-Ga-P-C-B-Si systems. *J Mater Res*, 2003, 18(6): 1487—1492
- Sun Y F, Wei B C, Wang Y R, et al. Plasticity-improved Zr-Cu-Al bulk metallic glass matrix composites containing martensite phase. *Appl Phys Lett*, 87: 51905[DOI]
- Wada T, Inoue A, Greer A L. Enhancement of room-temperature plasticity in a bulk metallic glass by finely dispersed porosity. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 251907[DOI]
- Zhang Y, Wang W H, Greer A L. Making metallic glasses plastic by control of residual stress. *Nat Mater*, 2006, 5: 857—860[DOI]
- Liu Y L, Wang G, Wang R J, et al. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature. *Science*, 2007, 315: 1385—1388[DOI]
- Eckert J, Kühn U, Mattern N, et al. Bulk nanostructured Zr-based multiphase alloys with high strength and good ductility. *Ser Mater*, 2001, 44(8-9): 1587—1590[DOI]
- Lu J, Ravichandran G, Johnson W L. Deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures. *Acta Mater*, 2003, 51(12): 3429—3443[DOI]
- Yao K F, Zhang C Q. Fe-based bulk metallic glass with high plasticity. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 61901[DOI]