

文章编号:1671-6833(2005)03-0058-03

Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 大块非晶合金的力学行为研究

孙玉峰, 袁 新, 刘晓芳, 关绍康

(郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要:通过电弧熔炼并利用吸铸的方法制备了长 70 mm、直径 3 mm 的 Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 大块非晶合金. 热稳定性分析表明:该合金具有较大的过冷液相区. 室温压缩实验显示合金具有很高的屈服强度, 在合金发生屈服之后应力-应变曲线上有明显的锯齿现象和一个明显的应变软化阶段. 结合断口形貌特征, 分析并讨论了非晶合金的剪切断裂机理.

关键词:大块非晶合金; 剪切带; 锯齿流变; 应变软化

中图分类号: TQ 021.1

文献标识码: A

0 引言

大块非晶合金自出现之后就吸引了越来越多科技工作者的热切关注. 这一方面是由于大块非晶合金具有接近理论值的高强度和高硬度, 优异的耐腐蚀性能, 在过冷液相区成型能力好以及低摩擦阻高耐磨等优异性能; 另一方面, 较大尺寸非晶合金的出现, 使其在关键结构材料方面的应用以及某些物理性能方面的测试成为可能. 然而, 大块非晶合金的致命弱点, 即室温脆性, 成为阻碍大块非晶合金工程应用的主要因素. 尽管大块非晶合金中原子之间以金属键结合, 但由于长程无序的原子结构使其和常规合金相比, 具有显著不同的变形机制^[1~3]. 对于常规晶态合金, 材料的变形是通过位错移动、孪生变形、晶粒转动等方式实现的; 而对于非晶合金, 由于没有位错等晶体缺陷, 在玻璃转变温度以下, 剪切带在非晶的形变和断裂中起着重要作用, 其室温塑性变形往往高度集中在一个或少数几个剪切带中, 剪切带可以在毫秒级的时间内迅速穿过试样内部, 使材料通常发生不均匀塑性变形而瞬时断裂, 宏观塑性性能差. 在压缩试验下, 大块非晶合金只有 0~2% 的塑性变形, 在拉伸条件下, 几乎观察不到塑性变形^[4~9]. 近年来, 对大块非晶合金力学行为的研究较多, 但对剪切带的形成和扩展的机理, 还不是十分清楚. 因此, 大块非晶合金力学行为的研究, 对

了解材料的断裂机理并推动非晶合金的潜在应用, 具有十分重大的意义.

Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 是具有较大玻璃形成能力的合金, 据报道添加微量的 Nb 可以增加合金的玻璃形成能力. 笔者选用 Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 成分制备了直径 3 mm 的大块非晶合金, 在室温下进行了合金力学性能测试, 分析了合金的断裂机理.

1 实验方法

选用高纯(纯度大于 99.9%) Zr, Al, Ni, Cu 和 Nb 元素作为原料, 首先在利用液态 Ti 吸氧的电弧炉里熔炼成 Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 母合金, 为了使合金成分均匀, 至少反复熔炼四次以上. 然后通过吸铸的方法将母合金熔体吸铸到水冷铜模中制成直径为 3 mm、长为 70 mm 的杆状大块非晶合金. 利用 Siemens D500/501 X 射线衍射仪分析合金的相组成, Perkin Elmer DSC 7 进行合金热稳定性分析, 利用 Instron 5567 进行了合金室温力学性能测试, 应变速率为 1×10^{-4} , 利用 Jeol 5200 SEM 扫描电子显微镜进行断口形貌分析.

2 实验结果与讨论

图 1 所示为合金的 XRD 曲线. 曲线上只有一个明显的宽化的衍射峰, 没有其它的晶化峰, 为非晶合金典型的特征, 表明制备的合金为完全的非晶.

收稿日期: 2005-04-29; 修订日期: 2005-06-28

基金项目: 中科院知识创新工程基金资助项目(KJCX2SWL05); 国家自然科学基金资助项目(50101012)

作者简介: 孙玉峰(1971-), 男, 河南省郑州市人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事非平衡凝固合金及复合材料研究.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

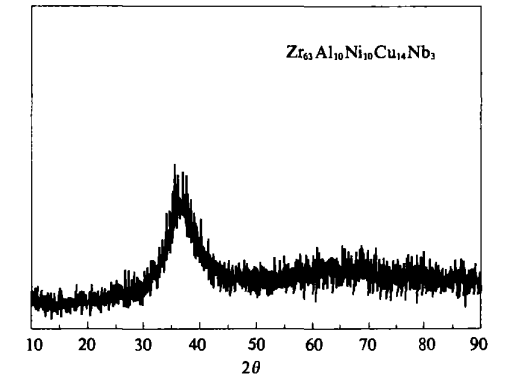


图 1 Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 合金的 XRD 曲线
Fig. 1 XRD curve of Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ BMG

图 2 所示为合金的 DSC 曲线,由曲线可以看出,Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 合金具有明显的玻璃转变和一个晶化峰,玻璃转变起始温度 T_g 和晶化开始温度 T_x 分别为 655 K 和 738 K,因此合金具有较大的过冷液相区 $\Delta T_x=83$ K(晶化开始温度 T_x 和玻璃转变温度 T_g 的差值).一般情况下,可以通过过冷液相区的宽度来衡量非晶合金的热稳定性,过冷液体温度区间越宽,则非晶合金能够在较宽的温度区间不发生晶化形核,而保持较强的热稳定性.因此 Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 合金具有较大的非晶形成能力.

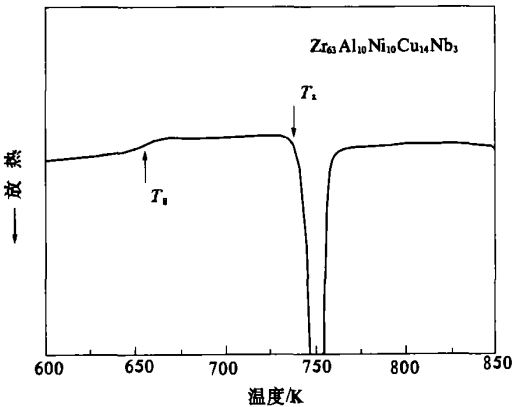


图 2 Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 合金的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curve of Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ BMG

对制备的Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 大块非晶合金进行了一系列室温单向准静态压缩试验,典型的应力—应变曲线如图 3 所示.曲线表明,合金在单向载荷条件下,开始阶段发生弹性变形,弹性模量为 95GPa.合金到达屈服点后开始发生塑性变形,屈服强度约为 1 939 MPa.塑性变形阶段有一个明显的应力逐渐下降趋势,即所谓的“应变软化”阶段,最后合金在 1 851 MPa 发生断裂,塑性变形达到 0.82%.

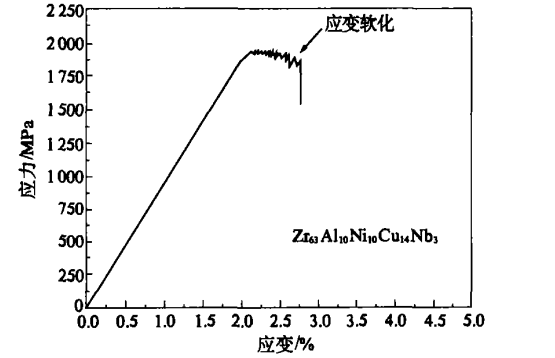


图 3 Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 合金室温应力—应变曲线
Fig. 3 Room temperature compressive stress - strain curve of Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ BMG

通过对合金发生屈服后塑性变形阶段的应力—应变曲线分析发现,曲线上有反复多次的不同振幅的锯齿出现,如图 4 所示.每一个锯齿有一个应力急剧下降的阶段,如图 4 中 AB 所示,然后是应力弹性增加的阶段,如图中 BC 所示.经过测量,发现 BC 阶段的斜率和图 3 中应力—应变曲线弹性变形阶段的斜率相同.

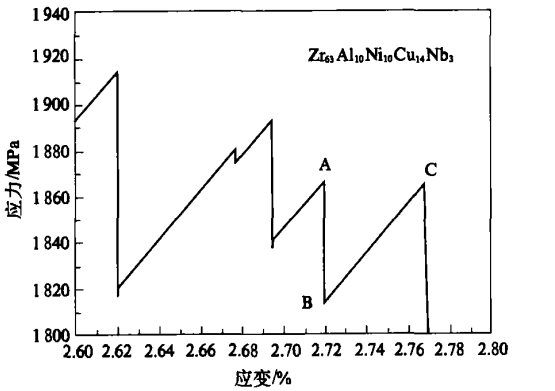


图 4 Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 合金应力—应变曲线上锯齿流变特征
Fig. 4 Serrations on the stress strain curves of Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ BMG

图 5 所示为Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ 合金压缩断口形貌SEM 照片.图 5(a) 所示为合金断裂外形照片,可见合金的断裂平面与受力方向成 43°.试样侧面有少量与断裂表面平行的剪切带,如黑色箭头所示.图 5(b) 所示为合金断裂表面的形貌照片,可见典型的脉状花样.脉状花样的产生是剪切断裂过程中,材料在剪切面内沿剪切方面一层一层撕裂后留下的痕迹.图中脉状花样的宽度大约在 15 左右,在断裂表面上还能发现有少量重熔后凝固的颗粒,如图中白色箭头所示.

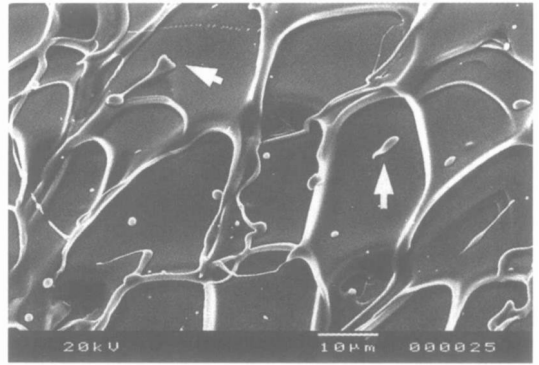
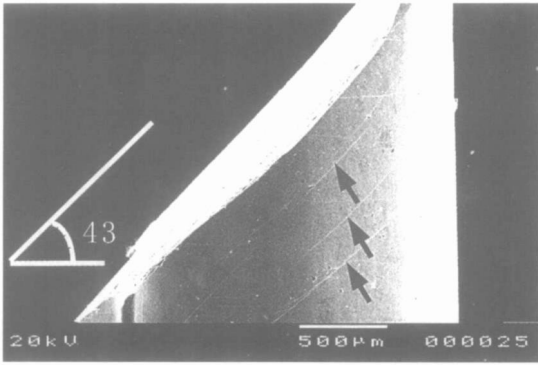


图5 $\text{Zr}_{63}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{14}\text{Nb}_3$ 合金压缩断口形貌SEM照片

Fig 5 SEM images showing the morphology of the fracture plane of $\text{Zr}_{63}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{14}\text{Nb}_3$ BMG

由以上分析可见, $\text{Zr}_{63}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{14}\text{Nb}_3$ 合金按剪切断裂的方式发生断裂, 断裂的发生是由剪切带的形成和扩展引起的, 断裂面基本为剪切力最大的平面, 即和受力方向成 45° 。尽管到目前为止, 剪切带的产生和扩展的机制尚不是十分清楚, 一般认为是和非晶合金中自由体积的存在相关的。剪切带的形成造成剪切带附近区域自由体积的增加而导致体积膨胀, 同时产生应变场。剪切带在材料内部的快速扩展而使材料断裂时, 将在很短的时间内释放应变能, 造成局部区域的绝热升温。温度的回升可以超过玻璃转变温度甚至合金的熔点, 导致少量合金的重熔。剪切带内的绝热升温同时导致剪切面附近粘度降低, 从而弱化剪切面, 引起应力下降产生“应变软化”。断裂表面经常发现的重熔后凝固的颗粒, 也证明了这一点。剪切带的产生和扩展可以反映到材料的应力-应变曲线上, 形成所谓的“锯齿”。应力-应变曲线上锯齿的出现并不是非晶合金特有的, 对很多晶态材料的应力-应变曲线上也能观察到锯齿的存在。一般来说, 晶态材料锯齿的出现是和材料在受力条件下晶体内部溶质元素对位错的钉扎有关, 每一个锯齿代表位错的越过钉扎质点而重新开动, 即所谓的PLC效应^[10,11]。而对于非晶合金, 锯齿的出现被认为是和剪切带的形成和扩展有关, 每一个剪切带的产生和曲线上的锯齿是一一对应的。同时也说明了, 非晶合金的塑性变形能力大小是由剪切带的数量控制的, 剪切带数目越多, 非晶合金的塑性变形能力越大, 因此, 采取措施促使剪切带分枝、增值来增加剪切带的数量是提高非晶合金塑性变形能力的最要途径。

3 结论

在具有较大形成能力的 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 添加

少量Nb合金形成了制备了 $\text{Zr}_{63}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{14}\text{Nb}_3$ 大块非晶合金, 合金具有较大的非晶形成能力。室温压缩试验表明, 大块非晶合金具有很高的屈服强度(1 939 MPa)和断裂强度(1 851 MPa), 断裂前有一明显的应变软化阶段和锯齿流变的特点, 锯齿的出现是由合金受力条件下剪切带的形成和扩展引起的。

参考文献:

- [1] ZHANG Z F, HE G, ECKERT J. Fracture mechanisms in bulk metallic glassy materials [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(4): 045505.
- [2] LI J X, SHAN G B, GAO K W et al. In situ SEM study of formation and growth of shear bands and microcracks in bulk metallic glasses [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, 354: 337~343.
- [3] GILBERT C J, RITCHIE R O, JOHNSON W L. Fracture toughness and fatigue crack propagation in a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass [J]. *Appl. Phys. Lett*, 1997, 71(4): 476~478.
- [4] LOUZGUINE D V, KATO H, INOUE A. High strength Cu based crystal glassy composites with enhanced ductility [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(7): 1088~1090.
- [5] HUFNAGEL T C, EL-Deiry P, VINCI R P. Development of shear band structure during deformation of a Zr-5Ti-5Cu-20Ni-8Al-10Be bulk metallic glass [J]. *Scrip Mater*, 2000, 43(12): 1071~1077.
- [6] BRUCK H A, CHRISTMAN T, ROSAKIS A J, et al. Quasi static constitutive behavior of Zr₄₁-25Ti₁₅-75Ni₁₀Cu₁₂-5Be_{22.5} bulk amorphous alloy [J]. *Scrip Metall Mater*, 1994, 30(4): 429~434.
- [7] XING L Q, LI Y, RAMESH K T. Enhanced plastic strain in Zr-based bulk amorphous alloys [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64(18): 180201~180204.

(下转第78页)

[6] Thune —Eureka · Disk Refiner for Producing Fine Powder
[P] ·USA :CA 86—026436104, 1989(01) :17~25.

[7] 杨飞龙,潘继民,邱 益,等·高速砂轮磨粉制粉过程
分析[J] ·郑州工业大学学报,1998,19(3) : 120~122.

Research and Development of DG—350 Double refiner Disc Special
Type Grinding Machine

QIU Yi¹, XU Hong—tong², XU Chang—bai³

(1.School of Mechanical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China ; 2.Department of Physics & Technology , Lanzhou Teacher Training College , Lanzhou 730070, China ; 3. School of Materials Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

Abstract : With the adoption of pulverization principle of shearing , DG —350 double —refiner disc special type grinding machine is developed to satisfy the requirements of special powder preparation . Both the function of key parameter :the clearance ΔH between kinetic disk and static disk and the relationship influences the quantity and granularity of powder preparation are analyzed , and the related parameters are reasonably selected . The equipment features unique structure consists of double group of kinetic disk and static disk together with effective system of clearance regulation . It has a compact structure , high productivity and simple maintenance . It will find extensive application prospect and market demands in the industry of special powder preparation especially powder of heat sensitivity , powder of non —ferrous (contamination) and viscous powder .

Key words : grinding machine ; grinding wheel ; refiner disc ; super fine comminution

(上接第 60 页)

[8] CHOI —YI M H, BUSCH R, KOSTER U .et al · Synthesis and characterization of particles reinforced Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu₁₅·4Ni_{12.6} bulk metallic glass composites [J] · Acta Mater , 1999, 47(8) :2455~2465.

[9] SPAEPEN F · A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses[J] · Acta Metall , 1977, 25(2) :407~415

[10] DESCHAMPS A, NEWCZAS M, BLEY F ·Low temperature dynamic precipitation in a supersaturated Al—Zn—Mg alloy and related strain hardening[J] ·Philosophical Magazine A , 1999, 79(10) :2485~2504.

[11] THEVENET D, MUHA—TOUATI M, ZEGHLOUL A · The effect of precipitation on the Portevin—Le Chatelier effect in an Al—Zn—Mg—Cu alloy [J] · Mater Sci Eng A , 1999, 266 :175~181.

Mechanical Behavior of Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃ Bulk Metallic Glass

SUN Yu—feng ,YUAN Xin ,LIU Xiao—fang ,GUAN Shao—kang

(School of Materials Engineering ,Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

Abstract : Zr₆₃Al₁₀Ni₁₀Cu₁₄Nb₃bulk metallic glass alloys with the 70 mm in length and 3 mm in diameter is prepared by arc melting and suction cast into a water cooled copper mould . The thermal stability analysis reveals that the alloys have a large super cooled liquid region . Room temperature compression tests show that the alloys have a very high yield strength and obvious strain softening behavior . Simultaneous serrations can be found on the stress strain curves after yielding happens . Combined with the fractography of the samples , the fracture mechanism of BMGs are investigated and discussed .

Key words bulk metallic glass ; shear bands ; serrations ; strain softening