

Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金的压缩性能

沈永华, 程焕武, 薛云飞, 王本鹏, 陈为为, 陈文佳, 王 鲁, 刘 娟

(北京理工大学 冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 采用铜模喷铸法成功制备出内含 β -Ti(Zr,Nb)晶体相的 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金, 在室温环境下对其进行准静态和动态压缩力学性能测试, 用 S-4800 型扫描电镜(SEM)对压缩试样断口进行观察, 并对不同应变率下的力学性能进行对比。结果表明, 内生相非晶合金的结构为非晶基体和在非晶基体上均匀分布着的 β -Ti(Zr,Nb)晶体相组成。Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金在准静态压缩时, 随应变率的增加抗压强度有明显的提高, 存在应变率硬化现象, 表现出与一般非晶合金体系不同的应变率效应; 在动态压缩条件下, 动态抗压强度随着应变率的提高也有较明显的增加, 表现为应变率硬化效应。由于内生相非晶合金在动态压缩条件下的绝热升温效应和非晶的碎化, 导致在室温条件下 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金的动态压缩抗压强度和应变低于准静态压缩抗压强度和应变。

关键词: 非晶合金; 内生相; 动态压缩; 准静态压缩; 应变率

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0092-05

非晶合金具有高强度、高硬度、高弹性应变以及优异的抗腐蚀性能, 非晶合金还能够像塑料一样易于铸造, 这种优异的性能和成型能力使其可以替代某些传统材料^[1,2]。但由于剪切局域化和应变软化^[3], 非晶合金的室温塑性极低, 大大限制了其作为工程材料的应用。在室温载荷作用下, 大部分非晶合金的塑性变形具有局域剪切特性。在其变形过程中, 由于绝热剪切极易造成主剪切带周围区域材料软化, 最终导致在软化剪切面上发生断裂, 即呈现单一剪切带主宰的脆性断裂模式; 在宏观上, 由于变形发生在极小的区域内, 表现为没有明显塑性变形的灾难性失效^[4,5]。通过调整成分和制备工艺在非晶合金基体上引入塑性晶态相, 通过第二相阻碍单一剪切带的扩展, 促进多重剪切带的形成, 提高材料塑性, 其中内生 bcc 相非晶合金因为具有良好的塑性变形能力而备受关注^[6,7]。

与 Zr 基非晶合金相比, Ti 基非晶合金由于比强度高且价格低廉而逐渐受到各国学者的重视^[7], 其中 Ti-Zr-Nb-Cu-Be 合金体系因具有较高的非晶形成能力、较高的热稳定性和较好的室温塑性而备受重视^[8-10]。本研究以 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅^[10]内生相非晶合金为研究对象, 利用铜模喷铸法通过调整制备工艺制备内含 β -Ti(Zr, Nb)内生相的非晶合金棒状试样; 并在室温环境下测试材料在准静态和动态压缩条件下不同应变率时的力学性能, 对比材料在不同应变率下的力学行为,

研究 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金的力学性能特征和断裂机制。

1 实 验

金属原材料采用 Ti(纯度 99.9%)、Zr(纯度 99.5%)、Nb(纯度 99.99%)、Cu(纯度 99.9%)、Be(纯度 99.9%), 按名义成分 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ (原子比) 进行配制。合金锭的熔炼采用磁控钨极电弧炉, 在 Ti 吸收氧气的高纯氩气 (>99.99%) 保护下使用电弧熔炼方法制备母合金。为确保成分均匀, 合金锭反复熔炼 4 次。然后将合金锭破碎并清洗后装入石英管中, 采用铜模喷铸法制备出 $\Phi 5$ mm \times 50 mm 的棒状内生相非晶合金试样。将试样线切割后进行准静态压缩和动态压缩性能试验。采用 DX2700 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K α) 分析内生相非晶合金试样的相组成; 采用 S-4800 型扫描电镜(SEM)对内生相非晶合金的微观组织进行观察。压缩试样尺寸为 $\Phi 5$ mm \times 5 mm, 采用分离式霍普金森杆(split Hopkinson pressure bar, SHPB)在室温环境下进行高应变率动态压缩测试。试验时采用不同的打击压力, 每个打击压力重复 3 次, 以确保试验的准确性。试验中应变率范围为 2000~5000 s⁻¹。准静态压缩试验在 MTS CMT 5205 试验机上完成, 试样尺寸为 $\Phi 5$ mm \times 10 mm, 试样两端面磨平, 应变率为 10⁻⁴~10⁻² s⁻¹。采用 Hitachi 公司 S-4800 型扫描电镜(SEM)观察压

收稿日期: 2015-01-21

作者简介: 沈永华, 男, 1990 年生, 硕士生, 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081, 电话: 010-68912709, E-mail: shenyh1990@163.com

缩试样断口形貌。

2 结果与分析

2.1 微观组织特征

图 1 所示为采用铜模喷铸法制备得到的直径 $\phi 5$ mm $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金棒状试样的 XRD 图谱。可以看出,除了在 $2\theta=30\sim 50^\circ$ 有弥散的非晶衍射峰外,还有比较尖锐的具有体心立方结构的 $\beta-Ti(Zr, Nb)$ 晶态相对应的衍射峰,表明该内生相非晶合金的结构由非晶基体和 $\beta-Ti(Zr, Nb)$ 相组成。

合金的微观组织特征如图 2 所示。从图中可以看出,灰色的 $\beta-Ti(Zr, Nb)$ 晶体相均匀分布在浅色的非晶基体上。用图像分析软件对 SEM 微观组织图像进行分析表明,该非晶合金中 $\beta-Ti(Zr, Nb)$ 晶体相的体积分数为 72%。因此,在 $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金的制备过程中,能够析出 $\beta-Ti(Zr, Nb)$ 晶体相,并且晶体相能够均匀地分布在非晶基体上。

2.2 $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金室温准静态压缩力学行为

图 3 为 $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金的室

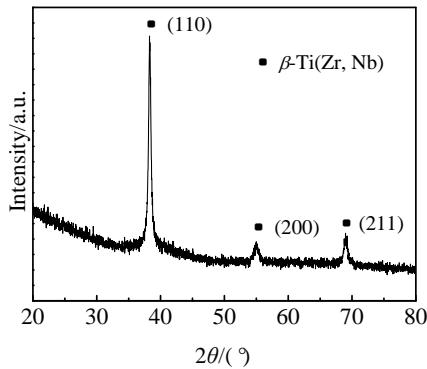


图 1 $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ in-situ crystal phase amorphous alloy

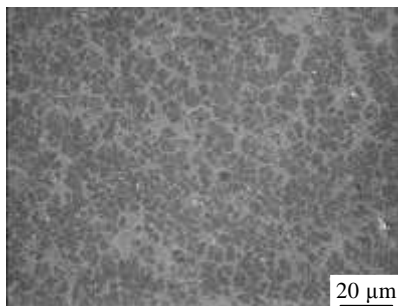


图 2 $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金的 SEM 微观组织
Fig.2 SEM microstructure of $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ in-situ crystal phase amorphous alloy

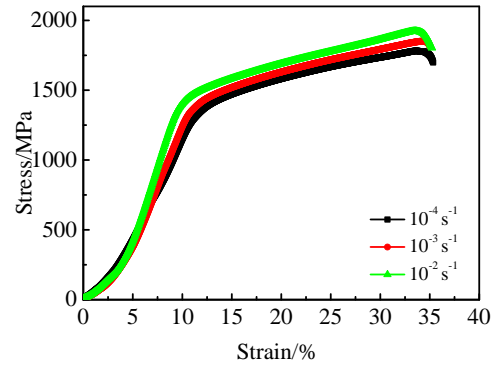


图 3 $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金在室温环境下不同应变率的准静态压缩应力-应变曲线

Fig.3 Quasi-static compressive stress-strain curves of $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ in-situ crystal phase amorphous alloy under different strain rates at room temperature

温准静态压缩应力-应变曲线。可以看出,在不同的应变率下试样首先发生弹性变形,随后表现出明显的塑性变形和加工硬化现象。不同应变率下的塑性应变均为 22% 以上;且随着应变率的提高,抗压强度显著增大,抗压强度增幅为 4%~6%,最大抗压强度可达到 1920 MPa,表现出明显的应变率硬化效应。

$Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金在准静态压缩条件下表现为明显的应变率硬化现象。对于一般的非晶合金体系,例如 Zr 基和 Pd 基等非晶合金,随着应变率的增加,应变率敏感因子分别为 0 或者负数^[11-13],表现为应变率软化效应或者没有应变率效应,而本实验中 Ti 基内生相非晶合金表现出正的应变率敏感因子,抗压强度随着应变率的提高有较大幅度的增加,表现为明显的应变率硬化效应。这与 Zhang^[14]报道的 $Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$ 块体非晶合金具有正的应变率敏感因子的实验现象一致。原因是 Ti 基非晶合金中存在不同程度的中程有序结构,这些大量的中程有序结构被认为是形成正应变率敏感因子的主要原因^[15];另一方面,这也说明内生晶体相的存在对 $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金在准静态条件下塑性变形能力的提高有重要的作用。

$Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金在准静态压缩试验后,试样以剪切方式破坏,试样断裂面与轴向约成 39° ,剪切断面表现出典型非晶合金断裂特征。

图 4 为 $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ 内生相非晶合金准静态压缩断口微观形貌。断口上存在大量的剪切带。如图 4a 所示,试样变形过程中产生大量的剪切带,可相互交错形成多重剪切带,使材料产生了比较大的塑性变形;随着剪切带的形成和扩展,在剪切带的尖端萌

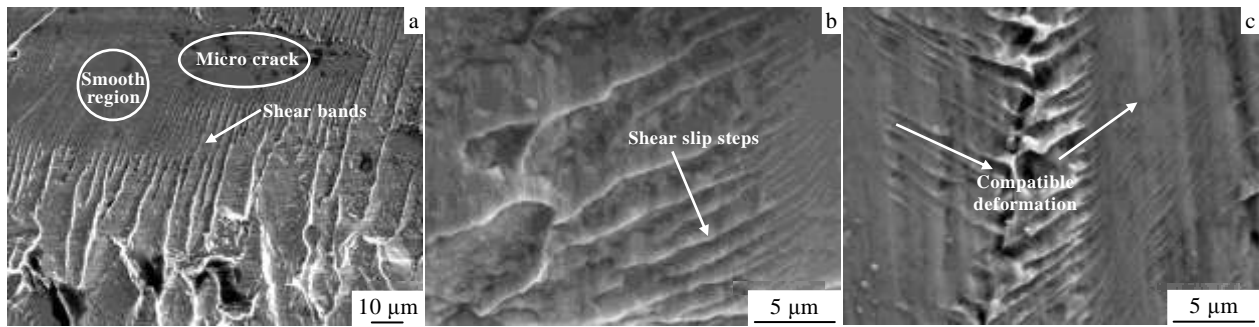


图 4 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金的准静态压缩断口微观形貌

Fig.4 SEM images of quasi-static compressive fracture of Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ in-situ crystal phase amorphous alloy:

(a) shear bands and smooth region, (b) shear slip steps, and (c) compatible deformation

生出很多微裂纹（白色椭圆圈），这说明剪切带诱发了裂纹的形成。内生 β-Ti(Zr,Nb)晶体相的存在还改变了剪切带的扩展方向。剪切带在白色圆圈处终止或改变了其扩展方向，产生光滑剥离区。研究表明：内生相非晶合金在加载时，韧性第二相首先发生屈服变形，然后非晶基体开始形变，表现为剪切带的形核并扩展。在扩展过程中，由于韧性第二相的存在，剪切带或者绕过韧性相分叉，或者被韧性相捕获，改变剪切带的运动方向；当进一步变形时剪切带重新形核，最终形成多重剪切带^[16]。这样就避免了非晶合金以高度局域化的剪切带发生灾难性的脆性断裂^[17]，从而具有一定的塑性。

图 4b 为图 4a 箭头处所指区域的高倍形貌图。可见，大量存在的高密度相互交错的短剪切带最终形成了剪切滑移台阶。内生晶体相的存在改变了剪切带的扩展方向，增加了剪切带的数量和变形的阻力；图 4c 为在塑性变形过程中，产生了协调变形现象(图 4c 箭头处所指)，提高了材料的塑性变形能力。内生晶体相互协调变形，使剪切带的运动方向产生了一定角度的偏转，并在剪切带的交汇处诱发了裂纹的形成。

2.3 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金室温动态压缩力学行为

表 1 为实验合金的室温动态压缩试验数据。图 5 为 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金的室温动态压缩应力-应变曲线。在 3 种应变率下，该内生相非晶合金均首先发生弹性变形；且随着应变率的提高，材料出现明显的屈服现象，屈服强度在 900 MPa 左右；在应变率为 2073 s⁻¹ 动态压缩条件下，没有观察到材料产生宏观裂纹和断裂，在应力-应变曲线上没有观察到屈服现象；而在应变率为 3245 和 4459 s⁻¹ 时，试验后能观察到材料出现宏观裂纹，断裂和碎化现象。在这 2 种应变率下，材料出现了明显的屈服现象。可见应变率对材料的屈服具有重要影响。试样可产生 10%~

表 1 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金动态压缩试验数据
Table 1 Dynamic compression test data of Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ in-situ crystal phase amorphous alloy

Material	Size/mm	σ_{bc}/MPa	$\varepsilon/\%$	$\dot{\varepsilon}/\text{s}^{-1}$
Ti ₄₈ Zr ₂₀ Nb ₁₂ Cu ₅ Be ₁₅	$\phi 5 \times 5$	1539	10	2073
		1630	12	3245
		1677	14	4459

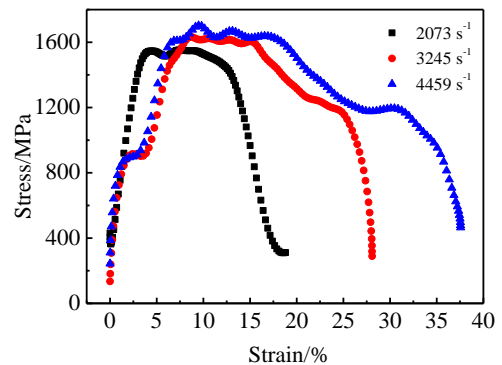


图 5 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金室温动态压缩应力-应变曲线

Fig.5 Dynamic compression stress-strain curves of Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ in-situ crystal phase amorphous alloy

14%应变，达到抗压强度时发生断裂，断裂模式为剪切断裂，且该内生相非晶合金发生了碎化，试样在与轴向成约 43° 方向发生剪切断裂。随着应变率的提高，该内生相非晶合金的应变和抗压强度均有较为明显的提高，表现为应变率硬化现象。

图 6 为 Ti₄₈Zr₂₀Nb₁₂Cu₅Be₁₅ 内生相非晶合金在室温条件下的动态压缩断口微观形貌($\dot{\varepsilon}=4459 \text{ s}^{-1}$)。图 6a 断口处能观察到碎化现象和由于绝热温升导致的熔敷现象。内生相非晶合金的流动方向与剪应力方向相一致，图 6b 为断口熔敷效应的高倍形貌图。图 6c 箭

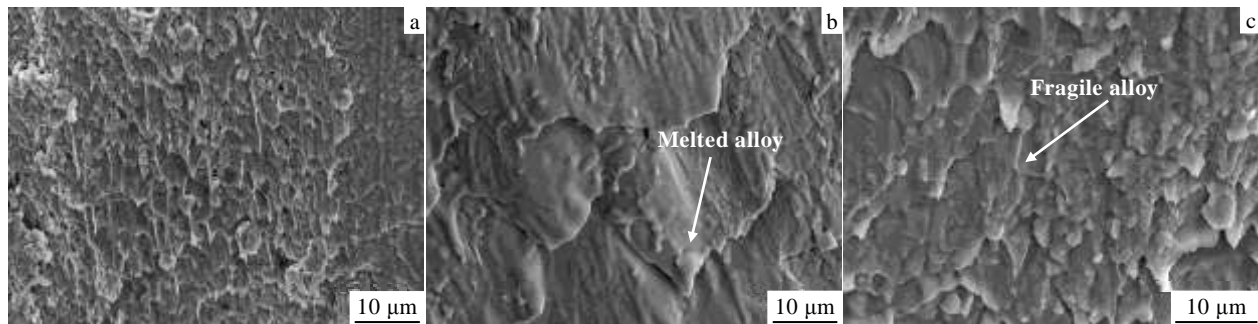


图 6 $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ 内生相非晶合金动态压缩断口微观形貌

Fig.6 SEM images of dynamic compressive fracture of $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ in-situ crystal phase amorphous alloy:

(a) alloy melt flow, (b) melted alloy, and (c) fragile alloy

头所指为非晶绝热温升导致的内生相非晶合金熔融流动包裹着碎化的非晶合金,这与宏观下观察到的碎化现象相一致。

与 $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ 内生相非晶合金在准静态压缩条件下的抗压强度相比,材料在室温动态条件下的抗压强度降低了约 12%。一般认为,非晶合金中的自由体积作为一种结构缺陷能极大地影响其力学性能。Huang^[18]等研究认为,自由体积浓度的改变是一个由扩散方程控制的过程。在低温条件下自由体积扩散慢,而高温下扩散加快。剪切带通常在自由体积聚集区域形核并扩展。在动态压缩过程中,动能转化为热能,使局部区域温度升高,自由体积扩散加快,剪切带数量减少,导致 $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ 内生相非晶合金具有较低的抗压强度。另一方面,内生相非晶合金在动态压缩时产生的大量的非晶碎化也使抗压强度降低;同时,其塑性变形能力与准静态条件下相比亦有所下降。

3 结 论

1) 利用铜模喷铸法可以制备 $\Phi 5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的 $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ 内生相非晶合金棒料。该非晶合金结构由非晶基体和 $\beta\text{-Ti}(\text{Zr},\text{Nb})$ 相组成。

2) $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ 内生相非晶合金准静态压缩时,随应变率提高抗压强度有较大幅度增加,存在应变率硬化效应。室温动态压缩时也表现为明显的应变率硬化效应,准静态抗压强度明显高于动态抗压强度。

3) $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ 内生相非晶合金动态压缩时的断口由于绝热温升效应出现了大面积的熔融和碎化现象,导致内生相非晶合金在室温动态压缩时的抗压强度和应变明显低于准静态压缩时的抗压强度和应变。

参考文献 References

- [1] Huang Jinsong(黄劲松), Liu Yong(刘咏), Chen Shiqi(陈仕奇) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(6): 1321
- [2] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 44: 45
- [3] Spaepen F. *Acta Metallurgica*[J], 1977, 25(4): 407
- [4] Yavari A R, Lewandowski J J, Eckert J. *MRS Bull*[J], 2007, 32: 635
- [5] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Mater*[J], 2007, 55: 4067
- [6] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A et al. *Nature*[J], 2008, 451: 1085
- [7] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A et al. *Proceedings of the National Academy of Science*[J], 2008, 105: 20 136
- [8] Hays C C, Kim C P, Johnson W L. *Physical Review Letters*[J], 2000, 84(13): 2901
- [9] Flores K M, Johnson W L, Dauskardt R H. *Scripta Materialia* [J], 2003, 49(12): 1181
- [10] Wang Peng(王鹏), Kou Hongchao(寇宏超), Bai Jie(白洁) et al. *Acta Materialia Composita Sinica*(复合材料学报)[J], 2012, 29(6): 120
- [11] Subhash G, Dowding R J, Kecskes L J. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, 334: 33
- [12] Kawamura Y, Shibata T, Inoue A et al. *Scripta Materialia*[J], 1997, 37: 431
- [13] Mukai T, Nieh T G, Kawamura Y et al. *Intermetallics*[J], 2002, 10: 1071
- [14] Zhang J, Park J M, Kim D H et al. *Mater Sci and Eng A*[J], 2007, 449-451: 290
- [15] Yao Jian(姚健), Li Jinshan(李金山), Ma Weifeng(马卫峰) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(6): 1321

- 属学报)[J], 2009, 19(8): 1443
- [16] Qiao Junwei, Zhang Yong, Liaw P K *et al. Scripta Materialia* [J], 2009, 61(11): 1087
- [17] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48 (1): 279
- [18] Huang Y J, Shen J, Sun J F *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2008, 498: 203

Compression Properties of $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ in-situ Crystal Phase Amorphous Alloy

Shen Yonghua, Cheng Huanwu, Xue Yunfei, Wang Benpeng, Chen Weiwei, Chen Wenjia, Wang Lu, Liu Juan

(National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ amorphous alloy with in-situ β -Ti(Zr,Nb) crystal phase was prepared by copper mould injection casting. The mechanical behavior was investigated under both quasi-static and dynamic compression at room temperature. Microstructures were investigated by scanning electron microscopy. The result shows that the $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ amorphous alloy is composed of amorphous matrix and the β -Ti(Zr,Nb) crystal phase uniformly distributed in the matrix. The fracture stress increases with the increasing of strain rate, revealing a strain rate hardening effect for the $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ in-situ crystal phase amorphous alloy under quasi-static and dynamic compression at room temperature. It is also found that the adiabatic temperature rising and the fragment of the amorphous alloys in dynamic compression results in that the fracture stress and the fracture strain during dynamic compression are much lower than that during quasi-static compression at room temperature.

Key words: amorphous alloy; in-situ crystal phase; dynamic compression; quasi-static compression; strain rate

Corresponding author: Cheng Huanwu, Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68912709, E-mail: chenghuanwu@bit.edu.cn