

应变速率对 $Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al_{12}$ 非晶复合材料力学性能及锯齿流变行为的影响

姚 佩¹, 寇生中^{1,2}, 李春燕^{1,2}, 赵燕春^{1,2}, 袁小鹏¹, 蒲永亮¹, 谢启慧¹, 高记鹏¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 采用统计学方法研究了应变速率对 $Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al_{12}$ 非晶复合材料力学性能及锯齿流变行为的影响。结果表明: 随着应变速率的增加, 材料的塑性应变减小, 抗压强度下降; 同时应力降幅 $\Delta\sigma$ 的锯齿分布从单调下降分布转变为峰状分布, 应力降幅的频数由小应力降幅区间向大应力降幅区间过渡, 单位塑性应变的锯齿频数 M 呈下降趋势, 试棒侧面剪切带数量减少且相互交割、分支、阻止作用明显减弱, 此时, 由多重剪切带扩展转变为单一剪切带扩展, 使得材料的力学性能迅速下降。

关键词: 应变速率; 非晶复合材料; 力学性能; 锯齿流变

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2337-05

非晶合金具有高强度、高硬度和高断裂韧性等优异特性, 是一种极具应用前景的新型材料^[1]。但在室温条件下变形时, 非晶合金发生剪切局域化和剪切软化导致的室温脆性, 极大地限制了其应用范围。为了解决这一难题, 科学家们致力于探索一系列通过内生法和外加法制备的块体非晶复合材料^[2-4]。

目前, 应变速率对全非晶合金材料的力学性能及剪切带行为影响的研究较多, 但是对非晶复合材料的相关研究较少^[5-9]。在室温准静态压缩条件下, Qiao 等人^[6] 在原位自生复合生成的 Zr 基非晶复合材料中观察到多重剪切带和加工硬化现象, 塑性应变高达 30%; 而在动态压缩时材料呈脆性断裂。最近, J. H. Chen 等人^[7]发现 $Zr_{39.6}Ti_{33.9}Nb_{7.6}Cu_{6.4}Be_{12.5}$ 非晶复合材料的塑性应变最大只有 10%, 此时, 材料的剪切带扩展和断裂行为强烈地受到应变速率的影响。黄永江等人^[9]研究发现, 非晶复合材料对应变速率的敏感性会随着晶体析出量的增多而上升。此外, 非晶合金在塑性变形过程中都表现出显著的锯齿流变现象, 认为锯齿流变与剪切带的高度局域化变形有关^[10]。这表明探究应变速率对非晶复合材料的力学性能及锯齿流变行为的影响, 将有助于更好地理解材料的变形机制, 对合理设计非晶复合材料是至关重要的。

因此, 本实验通过半固态处理制备出 $Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al_{12}$ 非晶复合材料, 采用统计学方法研究不同应变速率下力学性能、锯齿分布及剪切带行为之间的关系。

1 实 验

本实验选用锆(纯度 99.99%)、铜(纯度 99.99%)、铝(纯度 99.9%)、镍(纯度 99.9%)作为原材料, 按 $Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al_{12}$ 原子比配料, 利用磁悬浮熔炼工艺在水冷铜坩埚中进行熔炼, 采用铜模吸铸法制备出 $\Phi 3$ mm 的合金棒材试样。

在制备的合金棒材上切取 $\Phi 3$ mm \times 2 mm 试样, 采用 D8 Advance 型大功率转靶 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$)(XRD)对试样结构进行检测分析。取 $\Phi 3$ mm \times 6 mm 试样进行准静态压缩试验, 试验应变速率分别为 5×10^{-4} 、 1×10^{-3} 、 5×10^{-3} 和 1×10^{-2} s⁻¹, 对应的试样分别记为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#]。采用 WDW-100D 型微机控制电子式万能材料试验机对其进行准静态压缩, 用 Quanta FEG450 场发射扫描电镜(SEM)对压缩断裂侧面形貌和断口形貌进行扫描分析。

2 结果与讨论

收稿日期: 2015-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(50961008, 51061008); “973”计划前期研究专项(2011CB612203); 甘肃省青年科技基金计划(1107RJYA275); 甘肃省科技计划(145RJZA090)

作者简介: 姚 佩, 女, 1989 年生, 硕士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976646, E-mail: 784287937@qq.com

2.1 Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al₁₂ 合金结构分析

图 1 为 Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al₁₂ 试样的扫描电镜照片 (SEM)。由图可知,雪花状的树枝晶分布在非晶基体上,大多数枝晶呈规则的六棱形结构,枝晶尺寸为 35~45 μm (图 1 左上插图)。右上插图 of XRD 图谱。由图谱知,衍射峰呈现出非晶材料特有的漫散射峰。此外,还叠加了有明显晶体相的尖锐衍射峰,经 jade 标定为 NiZr₂ 相。

选取 3~4 张 SEM 照片,由 Image Pro Plus 软件计算后取均值得出晶体相体积分数为 28.42%。综上可知,合金是由晶体结构和非晶结构组成的非晶复合材料。

2.2 应变速率对 Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al₁₂ 非晶复合材料力学性能的影响

图 2 为试样在室温准静态压缩下的应力-应变曲线。可知,1[#]、2[#]和 3[#]试样在压缩过程中均发生了明显的弹-塑性变形,而 4[#]试样只发生了弹性变形,塑性变形非常不明显。随着应变速率的增加,合金的塑性应变和抗压强度显著降低,屈服强度和断裂强度也呈下

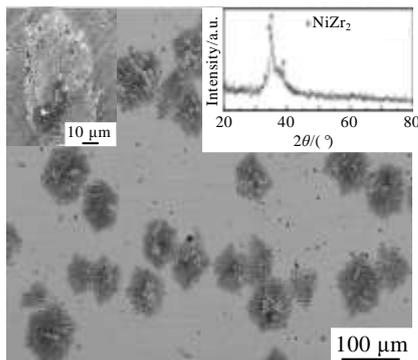


图 1 Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al₁₂ 非晶复合材料的 SEM 照片 (左上插图为枝晶放大图,右上插图为 XRD 图谱)

Fig.1 SEM micrograph of Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al₁₂ metallic glass composite (upper left inset is the dendrite enlarged figure and the right is XRD pattern)

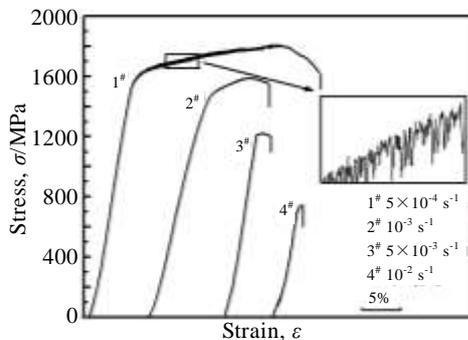


图 2 不同应变速率下合金试样的应力-应变曲线

Fig.2 Compressive stress-strain curves of Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al₁₂ metallic glass composite at different strain rates

降趋势,锯齿流变行为越来越不明显甚至消失。可见,应变速率对 Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al₁₂ 非晶复合材料的力学性能有显著影响。

当应变速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,试样首先发生弹性变形,当弹性应变量大达 1.2% 时,发生屈服,塑性变形过程有加工硬化现象。此时锯齿流变现象非常明显且一直持续到试样断裂;在该变形条件下合金表现出高塑性和高强度,其塑性应变和抗压强度分别高达 18.6% 和 1808 MPa (如表 1 所示)。

随着应变速率的增加应力分布不均匀,从而导致试样的力学性能下降,如表 1 中的 2[#]和 3[#]试样,塑性应变分别降至 9.04% 和 3.68%。当应变速率增加到 10^{-2} s^{-1} (4[#]) 时,试样只产生 1.07% 的塑性变形而发生脆性断裂。此时,屈服强度、抗压强度和断裂强度也分别为最低值: 612、780、737 MPa (如表 1 所示)。

2.3 应变速率对室温压缩锯齿流变行为的影响

锯齿流变是指材料在应力-应变曲线上的塑性变形阶段,应力突然小幅度下降,之后又弹性回升,达到一定程度后应力再次下降,该过程反复循环,最后形成锯齿状特征的现象^[11]。大的塑性变形往往伴随着显著的锯齿流变现象,所以塑性与锯齿流变之间有着紧密的联系。图 3 为锯齿示意图。图 4 为不同应变速率下对应的锯齿分布统计柱状图。其中横坐标为应力降幅 $\Delta\sigma$ 的频率统计区间,纵坐标 $N(\Delta\sigma)$ 是指落在各统计区间的锯齿频数,黑色曲线为 $N(\Delta\sigma)$ 的变化示意

表 1 不同应变速率下合金试样的力学性能参数

Table 1 Mechanical properties for Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al₁₂ metallic glass composite at different strain rates

Sample	$\epsilon_p/\%$	σ_s/MPa	σ_{bc}/MPa	σ_c/MPa
1 [#]	18.6	1543	1808	1627
2 [#]	9.04	1306	1590	1550
3 [#]	3.68	1181	1223	1201
4 [#]	1.07	612	780	737

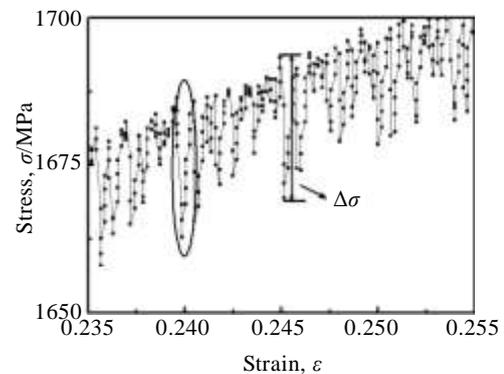


图 3 锯齿示意图

Fig.3 Serrated composition diagram

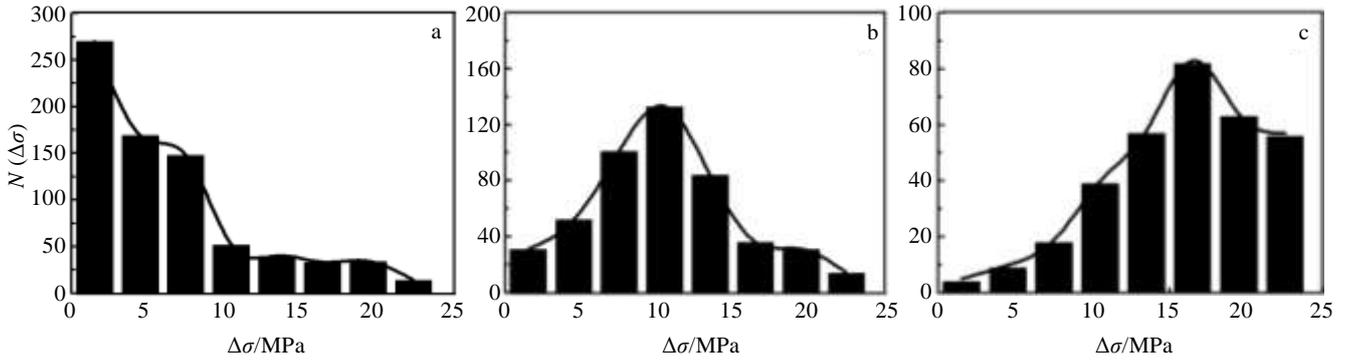


图 4 不同应变速率下合金试样的锯齿柱状分布图

Fig.4 Serrated columnar distribution of the alloys at different strain rates: (a) $5 \times 10^{-4} s^{-1}$, (b) $1 \times 10^{-3} s^{-1}$, and (c) $5 \times 10^{-3} s^{-1}$

图。由于在 $10^{-2} s^{-1}$ 速率下，试样几乎没有锯齿流变，所以无法统计其应力降幅的锯齿频数。图 5 为单位塑性应变的锯齿频数。此处定义单位塑性应变为应力-应变曲线上材料屈服后发生 1% 的塑性变形。

如图 3 所示，一个应力锯齿由两部分组成：应力上升部分和应力下降部分。应力上升部分为弹性的再加载过程，而应力下降部分代表剪切带的形成和扩展过程^[12]，所以本研究采用应力降幅 $\Delta\sigma$ 来表征锯齿流变行为。

由图 4 可知，当应变速率为 $5 \times 10^{-4} s^{-1}$ 时，应力降幅呈单调下降分布，应力降幅的频数主要集中在 1~3 MPa 之间的较小应力降幅区间内。此时单位塑性应变的锯齿频数最多为 62 (图 5)，随着应变速率的增加，锯齿分布由单调下降分布转变为峰状分布。当应变速率为 $1 \times 10^{-3} s^{-1}$ 时，应力降幅的频数大部分集中在 10~12 MPa 之间 (图 4b)，单位塑性应变的锯齿频数减少。当应变速率增加到 $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ 时，峰状分布较 $1 \times 10^{-3} s^{-1}$ 应变速率下右移，应力降幅的频数主要集中在 16~18 MPa 之间的较大应力降幅区间内 (如图 4c)，单位塑性应变的锯齿频数 (M) 最小值为 29 (如图 5)。

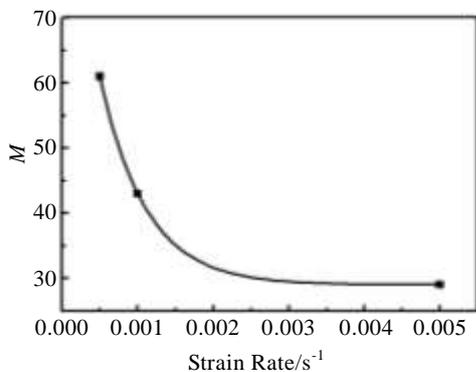


图 5 单位塑性应变的锯齿频数

Fig.5 Serrated frequency (M) of unit plastic strain

非晶合金试样在经历塑性变形时，随着应变速率的增加，应力降幅分布从单调下降分布转变为峰状分布，应力降幅的频数由小应力降幅区间向大应力降幅区间过渡，单位塑性应变的锯齿频数 M 也呈下降趋势。

2.4 $Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al_{12}$ 合金试样断口形貌和侧面剪切带的分析

在塑性变形过程中形成剪切带是非晶复合材料室温塑性变形的基本特征。为更好地研究应变速率对 $Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al_{12}$ 非晶复合材料剪切带的影响，分析其变形行为和断裂机制是很有必要的。本研究采用扫描电子显微镜观察了试样的压缩断口形貌和断裂侧面形貌。结果见图 6。

从图 6 中可以看出，应变速率为 $5 \times 10^{-4} s^{-1}$ 时，断口形貌由大量的脉络状花样组成，脉络纹致密清晰 (如图 6a)；断口形貌中脉络纹的疏密对材料的强度和塑性有一定的影响，脉络纹越细小，越密集，材料的塑性等性能越好^[13]。1#试样侧面剪切带的数量较多 (图 6e)，又由于剪切带扩展方向不同，这些剪切带之间会发生相互交割、分支、阻止作用 (如图 6e 中箭头所示)，此时材料中的裂纹不会沿某单一剪切带扩展而导致断裂，而是沿多重剪切带扩展^[14]，也就产生了应力-应变曲线上的锯齿现象。试样脉络纹和剪切带的相互作用很好地解释了 1#试样的高塑性变形能力和较强的抗压强度。

随着应变速率的增大，应变速率为 $1 \times 10^{-3} s^{-1}$ 时，试样断口形貌中的脉络状花样变得稀疏，出现少量河流状花样 (图 6b)。从断裂侧面形貌可以明显地看出，剪切带数量逐减少。对比图 6e 和 6f 可知，剪切带纹路也明显变浅，这说明剪切带之间的相互作用变缓和，但仍可以观察到剪切带之间的相互作用 (如图 6f 中箭头所示)，这可能是 2#试样产生 9.04% 塑性应变的原因。

当应变速率增加到 $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ 时，断口形貌中的山脊状层片结构取代了大面积的脉络纹，其间分布着杂

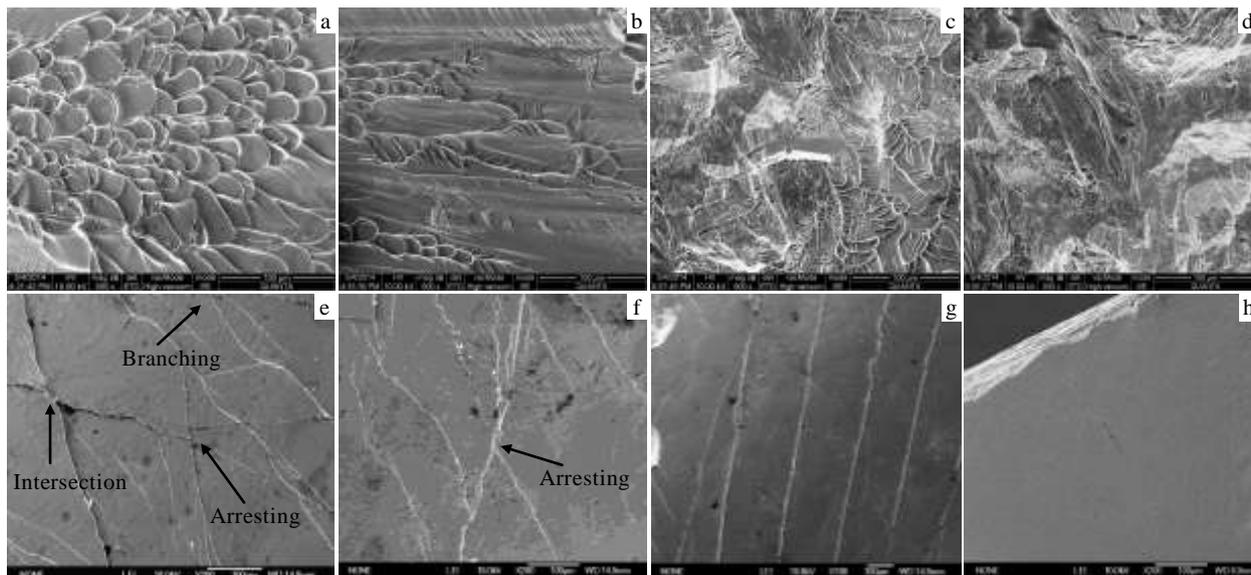


图 6 不同应变速率下合金试样的压缩断口形貌和断裂侧面形貌图

Fig.6 SEM images of fracture surface (a~d) and shear bands (e~h) of alloy at different compressive strain rates: (a, e) 5×10^{-4} , (b, f) 1×10^{-3} , (c, g) 5×10^{-3} , and (d, h) 1×10^{-2}

乱细长不连续的根须状花样(图 6c)。从断裂侧面形貌可看出, 只在靠近断面的极少数区域观察到剪切带的存在, 并且剪切带平行于断裂面且沿着主剪切带扩展断裂(图 6g), 这些剪切带的形成与局部的应力集中有关。同时可以发现, 此时剪切带数量远少于 1#和 2#试样, 这可能是 3#试样强度和塑性降低的原因。当应变速率继续增加至 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 时, 试样断口形貌完全由山脊状层片结构取代, 出现大面积的类似晶态材料解理断裂的撕裂棱(图 6d), 而且在靠近断面的区域没有观察到剪切带(图 6h), 从而也就无法通过剪切带的扩展来传递局部应力以承载变形。这是 4#试样屈服强度和断裂强度显著下降, 发生脆断的原因。由此导致了其应力-应变曲线几乎没有塑性应变和锯齿流变现象。

3 结 论

1) 随着应变速率的增加, 锯齿流变行为越来越不明显甚至消失, 应力降幅 $\Delta\sigma$ 的锯齿分布从单调下降分布转变为峰状分布, 应力降幅的频数由小应力降幅区间向大应力降幅区间过渡, 单位塑性应变的锯齿频数 M 也呈下降趋势。

2) 随着应变速率的增加, $\text{Zr}_{67.76}\text{Cu}_{11.94}\text{Ni}_{8.30}\text{Al}_{12}$ 非晶复合材料的压缩断口形貌由致密的脉络纹依次向河流状、类根须状、山脊状层片结构转变。侧面剪切带数量显著减少, 且其相互交割、分支、阻止作用减弱。由多重剪切带扩展转变为单一剪切带扩展, 使得材料的力学性能迅速下降。

参考文献 References

[1] Inoue A. *Acta Mater*[J], 2000, 48(1): 279
 [2] Wang Y S, Hao G J, Lin P *et al. Intermetallics*[J], 2013, 20(6): 582
 [3] Li Chunyan(李春燕), Kou Shengzhong(寇生中). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1790
 [4] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A *et al. Nature*[J], 2008, 451: 1085
 [5] Hays C C, Kim C P, Johnson W L. *et al. Phys Rev Lett*[J], 2000, 84(13): 2901
 [6] Qiao J W, Feng P, Wang Y *et al. J Mater Res*[J], 2010, 25(12): 2264
 [7] Chen J H, Jiang M Q, Dai L H. *Mater Sci & Eng A*[J], 2013, 576: 134
 [8] Liu Guangqiao(刘广桥), Kou Shengzhong(寇生中). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1891
 [9] Sun Jianfei(孙剑飞), Huang Yongjiang(黄永江), Shen Jun(沈军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1181
 [10] Axinte E. *Materials & Design*[J], 2012, 35: 518
 [11] Liu Y H, Wang G, Wang W H. *J Mater Res*[J], 2007, 22(4): 869
 [12] Sun B A, Pauly S, Tan J *et al. Acta Mater*[J], 2012, 60(10): 4160

- [13] Zhao Yanchun(赵燕春), Kou Shengzhong(寇生中). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 173
- [14] Tao Pingjun(陶平均), Yang Yuanzheng(杨元政). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2011, 42(1): 10

Effects of Strain Rates on Mechanical Properties and Serrated Flow Behaviors of $Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al_{12}$ Metallic Glass Composite

Yao Pei¹, Kou Shengzhong^{1,2}, Li Chunyan^{1,2}, Zhao Yanchun^{1,2}, Yuan Xiaopeng¹,
Pu Yongliang¹, Xie Qihui¹, Gao Jipeng¹

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing of the Ministry of Education,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The influences of strain rates on mechanical properties and serrated flow behaviors of $Zr_{67.76}Cu_{11.94}Ni_{8.30}Al_{12}$ metallic glass composite have been investigated with statistical methods. The results demonstrate that both the plastic strain and the compressive strength decrease with the increasing of strain rates. Meanwhile, the serrated distribution of stress drop ($\Delta\sigma$) changes from monotonically decreasing into a peak-like shape, and the absolute frequency transits from a small interval to a large one. The serrated number of unit plastic strain (M) continuously declines. Moreover, the number of the shear bands decreases and the interaction among them significantly weakens. In the meantime, the extension transforms from multiple shear bands to a single shear band, resulting in the rapid decline in mechanical properties of the composite.

Key words: strain rate; metallic glass composite; mechanical properties; serrated flow behaviors

Corresponding author: Kou Shengzhong, Professor, College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976646, E-mail: kousz@lut.cn