

钨丝增强 Zr 基非晶复合材料动态力学行为及断裂特性

马卫锋¹, 寇宏超¹, 李金山¹, 陈春生¹, 杜三明², 周 廉¹, 傅恒志¹

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘 要: 采用渗流铸造法制备出 d 6 mm 钨丝增强 ZrTiCuNiBe 非晶合金复合材料, 并利用 Hopkinson 压杆冲击加载装置、X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)等手段研究其动态压缩行为及断裂特性。结果表明: 随着钨丝直径减小和体积分数的增加, 材料的动态压缩强度增大; 当钨丝直径为 0.25 mm, 体积分数为 60%时, 材料的动态压缩强度高达 2 600 MPa, 断裂模式为剪切断裂和劈裂混合破坏模式, 同时有钨丝与基体发生脱粘现象。非晶基体在动态压缩条件下表现出显著的热软化和熔化特征。

关键词: 钨丝; Zr 基非晶合金复合材料; 动态性能; 动态断裂; 断口形貌

中图分类号: TB 33 **文献标识码:** A

Dynamic mechanical behaviors and fracture characteristic of tungsten fiber reinforced Zr-based metallic glass matrix composites

MA Wei-feng¹, KOU Hong-chao¹, LI Jin-shan¹, CHEN Chun-sheng¹, DU San-ming², ZHOU Lian¹, FU Heng-zhi¹

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: Tungsten fiber reinforced ZrTiCuNiBe metallic glass composites were fabricated by melt infiltrating casting method. The samples are 6 mm in diameter with aspect ratio of 1. They were tested by using Hopkinson pressure bar, SEM and XRD. The experimental results show that the dynamic compressive strength increases both with increasing volume fraction of W fiber and decreasing tungsten fiber diameter. The dynamic compressive strength of the composites is 2 600 MPa when the tungsten fibers are 60% in volume fraction and 0.25 mm in diameter. The failure mode is a mixed fracture mode consisting of shear and splitting. The delamination of tungsten fibers are also found in the matrix. The typical melt and thermal-softening characteristic of Zr-based metallic glass matrix are found in the dynamic compressive process.

Key words: Tungsten fiber; Zr-based metallic glass matrix composites; dynamic mechanical properties; dynamic fracture; fracture surface

块体非晶合金具有高强度、高硬度、自锐性和低的弹性模量等一系列优异的力学性能, 但室温下宏观脆性断裂大大限制了其作为工程材料的应用^[1-5]。研究表明, 通过向非晶合金基体中加入韧性金属纤维或颗粒可以阻止剪切带的扩展并促进新的剪切带增殖, 使

非晶合金复合材料在保持高强度的同时还具有高的塑性^[6-10]。金属钨具有极高的熔点(3 410 °C)、良好的导热性和稳定性, 作为增强材料加入非晶合金时不会显著改变基体成分而降低非晶形成能力, 使得钨丝成为块体非晶合金复合材料的一种极为有效的增强材料^[2]。

基金项目: 教育部新世纪人才培养计划资助项目(05XE0152); 西北工业大学科技创新基金资助项目(M450203); 英才培养计划资助项目(2004XD0110)和科研启动费资助项目

收稿日期: 2007-09-26; **修订日期:** 2008-01-03

通讯作者: 马卫锋, 博士研究生; 电话: 029-88493484; E-mail: weifeng1016@yahoo.com.cn.

如 JOHNSON 等^[11-12]利用熔体渗流铸造方法制备的钨丝增强 Zr 基非晶合金复合材料压缩应变较纯非晶合金增加 900%，动态压缩强度高达 2 600 MPa 并保持了良好的自锐性，可能成为最为先进的替代贫铀弹的动能穿甲弹弹芯材料。因此，国内外正在围绕非晶合金复合材料制备技术、界面控制^[13]、静态性能及断裂机制展开系统的研究，但是对非晶合金复合材料动态力学行为、钨丝直径的影响研究较少，其冲击断裂机制尚不清楚。因此，本文作者在此研究钨丝直径和体积分数对钨丝增强 Zr 基非晶合金复合材料的动态力学行为及其断裂特征的影响。

1 实验

选用 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金为基体材料。采用纯度 99.7% 以上纯金属在 Ti 吸收和氩气保护条件下用电弧熔炼制母合金，为使母合金成分均匀，应熔炼 4 次以上。将直径分别为 0.25 和 0.50 mm 钨丝矫直后切成 50 mm 长，在 40%HF 中浸泡，除去表面氧化膜，然后通过超声波分别在丙酮和酒精中清洗，最后将清洗后的钨丝置于洁净的石英管下部，而后将母合金置于石英管的上部。采用渗流铸造方法制备非晶复合材料试样，工艺详见文献[10]。所制备的试样直径为 6 mm，长度为 50 mm，试样中钨丝体积分数分别为 20%、40% 和 60%。试样在垂直于钨丝方向切成 $d 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 片，采用 X 射线衍射仪(XRD)进行相分析，采用扫描电镜(SEM)分析钨丝的分布、界面反应和动态冲击后的断口形貌。采用线切割制成 $d 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 冲击试样，利用 Hopkinson 压杆冲击加载装置进行动态冲击实验，应变速率为 $8.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 。冲击试样夹在两块高速工具钢制成的垫片之间，同时在试样外部套有套环，确保试样发生相同应变，确保同轴冲击，试样两端采用 MoS_2 润滑剂润滑，具体实验见文献[14]。对纯非晶和非晶合金复合材料进行了动态冲击压缩实验，对每一体积分数的试样至少实验 3 个，以确保实验数据的可靠性。

2 结果与分析

2.1 复合材料相组成

图 1 所示为非晶复合材料试样截面的 XRD 谱和 SEM 像。为了便于比较，图中也给出了在同一条件下制备的未复合的纯非晶试样 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$

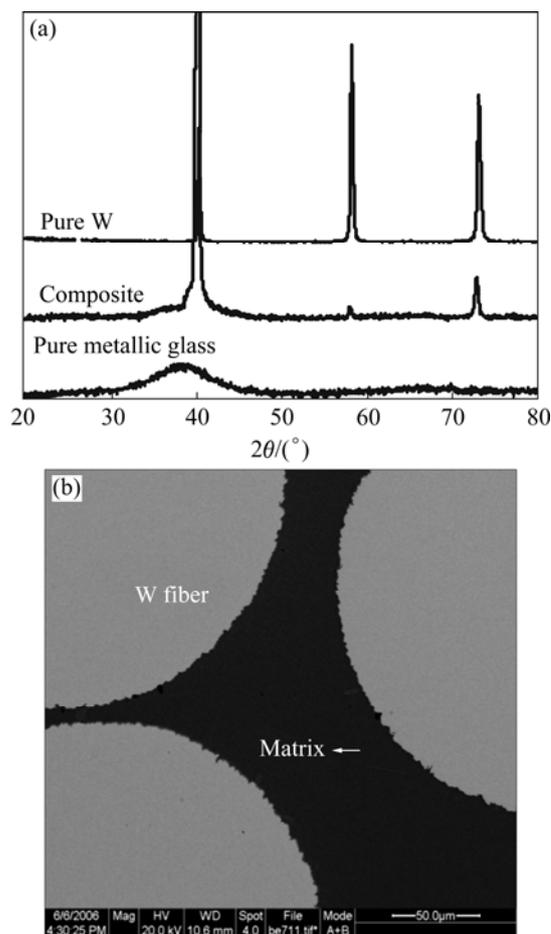


图 1 钨丝增强 Zr 基非晶合金复合材料的 XRD 谱及截面局部 SEM 像

Fig.1 XRD patterns and SEM image of W_f/Zr -based metallic glass composite: (a) XRD patterns; (b) SEM image

及钨丝的 XRD 谱。从图中可以看出，未复合基体试样的衍射峰明显宽化，为典型的非晶衍射峰，而在复合材料的 XRD 谱中也能看到该种宽峰，只不过恰好与钨衍射峰叠加。在 X 射线衍射精度范围内未看见其他晶态相对应的衍射峰，同时由复合材料截面局部 SEM 像可知，钨丝附近没有晶态相存在，这说明复合材料在制备过程中没有发生对基体的非晶形成能力的影响， $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 基体在快速冷却后仍保持非晶结构，钨丝仍保持原晶态相结构。对于高体积分数钨丝含量的复合材料，由于钨丝峰的强度较高使得 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶相的衍射峰变得不明显。

2.2 复合材料动态力学行为

由图 2 和图 3 所示动态压缩应力—应变曲线可知，与纯非晶的动态压缩曲线相比，纯非晶的变形方式为

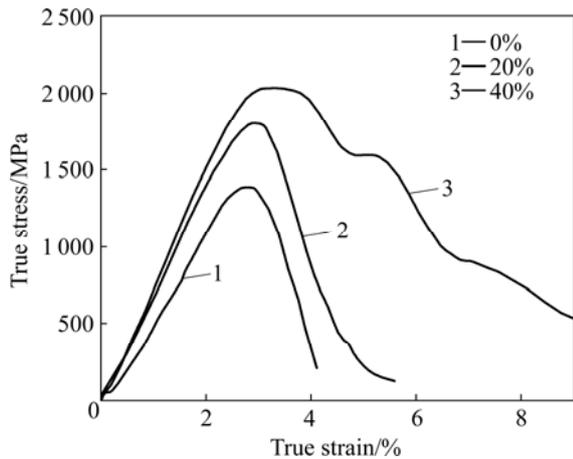


图 2 钨丝直径 0.50 mm 不同体积分数 W_f/Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩曲线

Fig.2 Dynamic compressive stress—true strain curves for W_f/Zr -based metallic glass matrix composites with fiber diameter of 0.50 mm and different volume fractions

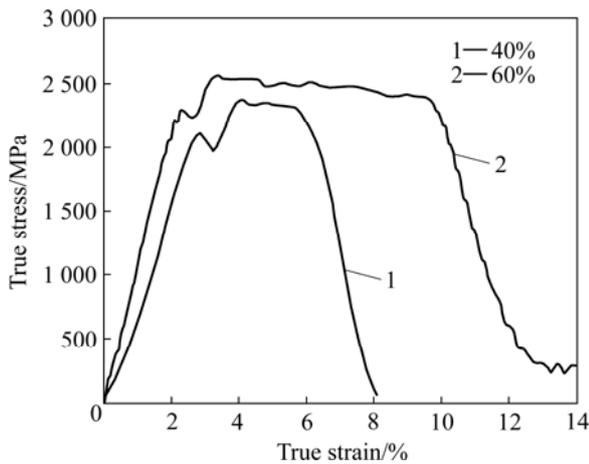


图 3 钨丝直径 0.25 mm W_f/Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩曲线

Fig.3 Dynamic compressive stress—true strain curves for W_f/Zr -based metallic glass matrix composites with fiber diameter of 0.25 mm and different volume fractions

弹性—断裂,而两种体积分数的钨丝增强 Zr 基非晶合金复合材料都表现出良好的弹性—塑性—断裂,并随着钨丝体积分数的增加,强度增大。当钨丝体积分数为 60%,钨丝直径为 0.25 mm 时,材料的动态压缩强度达到 2 600 MPa。由钨丝增强 Zr 基非晶合金复合材料动态压缩曲线可知,随着钨丝体积分数的增加,弹性变形阶段曲线斜率逐渐增大,说明弹性模量增大,弹性能增加,这是因为 Zr 基非晶基体的弹性模量 E_m 为 87 GPa,而增强体 W 丝的弹性模量 E_f 为 410 GPa,根据复合原则^[15],随着钨丝含量的增加,其弹性模量

必然增加。随着钨丝体积分数的增加,复合材料的塑性也增强,当钨丝直径为 0.25 mm,体积分数为 60% 的复合材料时,其最大塑性应变值可达 10%。进一步分析塑性变形阶段的曲线可知,随着钨丝体积分数的增加,锯齿型峰数量也逐渐增加,这是因为钨丝对非晶基体有约束作用,同时诱导了宽区域、多重剪切带的产生,阻碍了材料发生突然断裂。

图 4 所示为钨丝体积分数 40% 的 Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩曲线。可以看出,在同样的体积分数下,钨丝直径对复合材料的动态压缩性能有明显的影响,钨丝直径越小复合材料的动态压缩强度和塑性应变越大。这是因为当体积分数相同时,钨丝直径越小,单位面积上分布的钨丝数量越多,其表面积呈倍数相应增加,界面面积也随之增大。这样可以将作用在复合材料上的动态载荷通过基体和大面积的界面均匀分配到承载钨丝上,避免了由于界面面积少不能有效传递载荷而引起的应力集中,所以复合材料的变形也越加均匀,细钨丝表现出更好的增强效果。

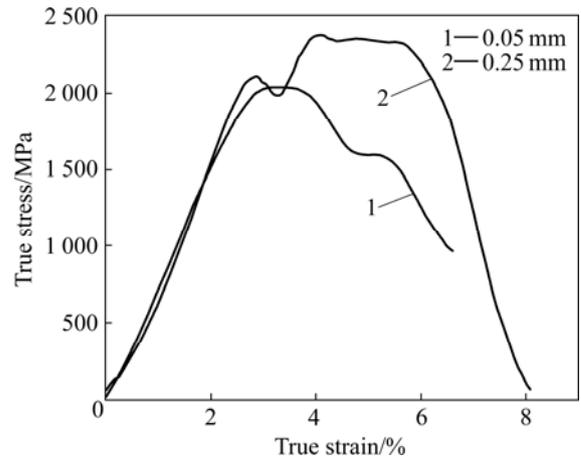


图 4 不同纤维直径的体积分数为 40% 的 W_f/Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩曲线

Fig.4 Dynamic compressive stress—true strain curves of W_f/Zr -based metallic glass matrix composites with volume fractions of 40% and different fiber diameters.

2.3 复合材料断裂特性

图 5 所示为 W_f/Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩断口形貌(钨丝直径 0.50 mm)。可以看出,当钨丝体积分数为 20% 时(图 5(a)),钨丝断裂后呈椭圆形,断口为 45° 剪切断口,剪切带是从右上角到左下角的运动,遇到钨丝以后首先使钨丝与非晶基体在断裂部位发生了脱粘现象,这是因为钨丝体积分数较低或者钨丝直径较大时,钨丝在基体合金中的分布就相对集中,剪切带在基体中的滑移就容易绕开钨丝,从而在钨丝

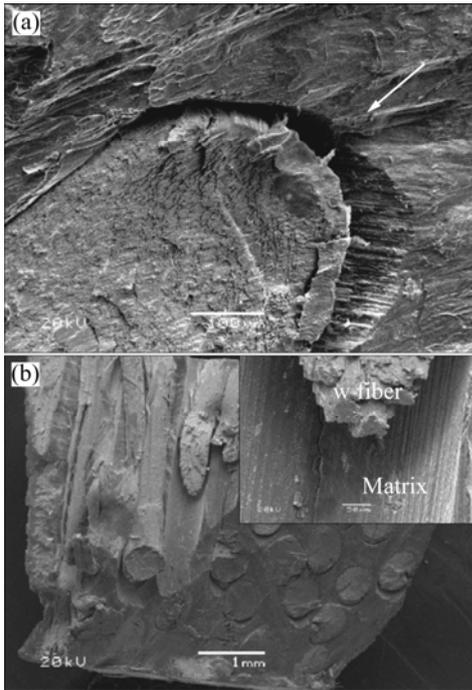


图5 钨丝直径0.50 mm时不同体积分数 W_f/Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩断口形貌

Fig.5 Dynamic compressive fracture surface of W_f/Zr -based metallic glass matrix composites with fiber diameter of 0.50 mm: (a) 20%; (b) 40%

不发生剪断的情况下使材料失效。仔细观察发现,钨丝的剪切平面与非晶基体的平面存在角度差,这说明钨丝的断裂稍后于周围基体的断裂,导致钨丝与非晶基体出现脱粘现象。当钨丝体积分数增大到40%时(图5(b)),在动态压缩载荷作用下,复合材料断面同样发现了钨丝与基体分离的现象,由其局部放大图可知,试样在发生剪切的过程中,仅仅在纵向方向形成了单一的钨丝劈裂。

由于剪切带受阻在剪切面内聚集更大的能量,在剪切面所形成的粘性流体层的温度很高,促使断口形貌表现出熔融状态,随着钨丝体积分数的增加,熔融态转变为液态,覆盖在切断的钨丝表面,如图6所示,甚至在钨丝周围会形成较大的液滴。

图7所示为 W 丝/ Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩断口形貌(钨丝直径0.25 mm)。可以看出,当钨丝体积分数为40%时,在动态压缩载荷作用下,断面出现了钨丝拔出现象,这是由于在上下两个 45° 平面相对剪切的同时,钨丝会阻碍上下平面的相对移动。这种阻碍使剪切进行方向上的钨丝受拉应力的作用,而相对一端受压应力,因而在剪切方向上的钨丝一侧会出现与基体的分离或沿与剪切带滑移相反方向上的钨

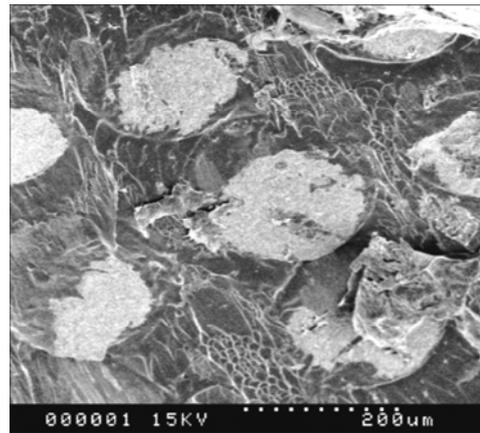


图6 钨丝直径0.25 mm时 W_f/Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩典型断口形貌

Fig.6 Dynamic compressive fracture typical surface of W_f/Zr -based metallic glass matrix composites with fiber diameter of 0.25 mm and volume fraction of 60%

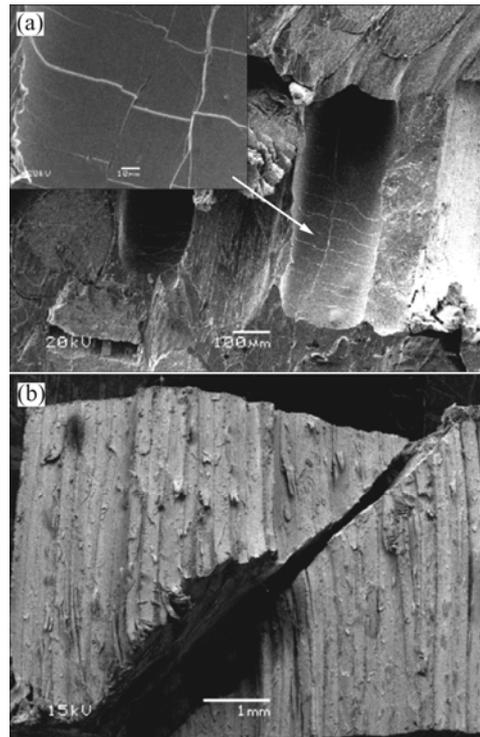


图7 钨丝直径0.25 mm时不同体积分数 W_f/Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩断口形貌

Fig.7 Dynamic compressive fracture surface for W_f/Zr -based metallic glass matrix composites with fiber diameter of 0.25 mm: (a) 40%; (b) 60%

丝拔出现象。CONNER等^[12]认为,断裂不是始于单一点或以线性方式进行,断裂可以发生在试样内的几个独立点,断裂过程所释放的热将连接的非晶基体软化,

因此这部分将缓慢的以更为塑性方式进行断裂。由局部放大图可知, 在钨丝与非晶基体发生钨丝拔出时, 非晶基体已发生了多处剪切, 与图 7(a)局部放大图形成了鲜明的对比, 即相同体积分数的钨丝, 直径小的更容易形成剪切带, 进而有更高的塑性应变。当 W 丝体积分数为 60% 时, 在动态压缩载荷作用下, 复合材料发生剪切破坏, 其断口具有明显的自锐性特征(图 7(b)), 在宏观剪切断裂过程中, 也包含了很多的局部纵向劈裂过程, 这和王鲁等^[16-17]的研究结果一致。

实验过程中发现 Hopkinson 压杆的端部残留有熔化的非晶基体材料, 这说明熔化的材料在冷却过程中与 Hopkinson 压杆端部紧密结合, 且在 Hopkinson 压杆动态压缩加载实验中发现非晶基体具有显著的热软化和熔化特征。这是由非晶基体材料的低熔点和复合材料组成结构所决定的。因为非晶基体的熔点较低, 在加载过程中, 材料会产生大量的热量使温度急剧升高, 从而使非晶基体熔化, 导致基体粘结钨丝的能力与保持复合材料结构整体完整性的能力下降, 使应力—应变曲线较迅速的衰减。

3 结论

1) 随着钨丝直径的减小和体积分数的增加, 渗流铸造钨增强 Zr 基非晶合金复合材料的动态压缩强度增大, 当钨丝体积分数为 60%, 钨丝直径为 0.25 mm 时, 材料的动态压缩强度达到 2 600 MPa。

2) 在动态压缩载荷作用下, 复合材料界面处 Zr 基非晶基体具有显著的热软化和熔化特征, 甚至有液滴的出现, 同时钨丝与基体发生脱粘现象, 表现为钨和基体分离或拔出。

3) 钨丝增强 Zr 基非晶基体在动态压缩断裂模式较复杂, 随着钨丝体积分数的增加, 断裂模式由剪切断裂转变为纵向劈裂和剪切断裂的混合模式, 选用直径为 0.25 mm 的钨丝时复合材料在动态压缩过程中产生较多的剪切带, 承受载荷的能力更强。

REFERENCES

[1] 黄劲松, 刘咏, 陈仕奇, 刘祖铭, 黄伯云. 锆基非晶合金的研究进展与应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1321-1331.
HUANG Jin-song, LIU Yong, CHEN Shi-qi, LIU Zu-ming, HUANG Bai-yun. Progress and application of Zr-based amorphous alloys[J]. The China Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1321-1331.

[2] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk metallic glass alloys[J]. Acta mater, 2000, 48: 279-306.
[3] DANDLIKER R B, CONNER R D, JOHNSON W L. Mechanical properties of $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ metallic matrix particulate composites[J]. J Mater Res, 1999, 14(8): 3292-3297.
[4] 马卫锋, 寇宏超, 李金山, 王一川, 周廉, 傅恒志. W 纤维增强 Zr 基非晶复合材料的界面研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 64-66.
MA Wei-feng, KOU Hong-chao, LI Jin-shan, WANG Yi-chuan, ZHOU Lian, FU Heng-zhi. The present status of interface study of W fiber reinforced Zr-based metallic glass matrix composite[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 64-66
[5] 程明, 张士宏, WERT J A. 镁基大块非晶合金在过冷液相区流变行为与本构关系[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1682-1686.
CHENG Ming, ZHANG Shi-hong, WERT J A. Constitutive equation for viscous flow behavior of Mg-based bulk metallic glass in supercooled liquid region[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2005, 15(11): 1682-1686.
[6] 邱克强, 王爱民, 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. 用渗流铸造法制备 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶复合材料[J]. 材料研究学报, 2002, 16(4): 389-394.
QIU Ke-qiang, WANG Ai-min, ZHANG Hai-feng, DING Bing-zhe, HU Zhuang-qi. Melt infiltration casting of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic-glass matrix composite[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(4): 389-394.
[7] QIU K Q, WANG A M, ZHANG H F. Mechanical properties of tungsten fiber reinforced ZrAlNiCuSi metallic glass matrix composite[J]. Intermetallic, 2002, 10: 1283-1288.
[8] HEILMAIER M. Deformation behavior of Zr-based metallic glass[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117: 374-380.
[9] BIAN Z, HE G, CHEN G L. Investigation of shear bands under compressive testing for Zr-based bulk metallic glasses containing nanocrystals[J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 407-412.
[10] DANDLIKER R B, CONNER R D, JOHNSON W L. Melt infiltration casting of bulk metallic-glass matrix composites[J]. J Mater Res, 1998, 13(10): 2898-2901.
[11] CONNER R D, DANDLIKER R B, SCRUGGS V, JOHNSON W L. Dynamic deformation behavior of tungsten-fiber/metallic-glass matrix composites[J]. International Journal of Impact Engineering, 2000, 24: 435-444.
[12] CONNER R D, JOHNSON W L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced ZrTiCuNiBe metallic composites[J]. Acta Mater, 1998, 46(17): 6089-6102.
[13] 王美玲, 惠希东, 寇宏超, 陈国良. 钨丝/Zr 基金属玻璃复合材料的界面反应与扩散[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(7): 1102-1105.
WANG Mei-ling, HUI Xi-dong, KOU Hong-chao, CHEN

- Guo-liang. The interface reaction and diffusion of tungsten fiber/Zr-based bulk metallic-glass matrix composites[J]. *Rear Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(7): 1102-1105.
- [14] MUKAI T, NIEH T G, KAWAMURA Y, INOUE A, HIGASHI K. Effect of strain rate on compressive behavior of a Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1071-1077.
- [15] 张国定, 赵昌正. 金属基复合材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996: 476-479.
- ZHANG Guo-ding, ZHAO Chang-zheng. *Metallic matrix composites*[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1996: 476-479.
- [16] 刘伟华, 王 鲁, 程焕武, 张海峰, 王爱民, 李树奎. SiC/Zr 基非晶复合材料的动态断裂特性研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2005, 28(3): 14-16.
- LIU Wei-hua, WANG Lu, CHENG Huan-yong, ZHANG Hai-feng, WANG Ai-min, LI Shu-kui. Dynamic mechanical characteristics of SiC skeleton/Zr based metallic glass matrix composites[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2005, 28(3): 14-16.
- [17] 王 鲁, 王富耻, 程焕武, 李树奎, 才鸿年, 胡壮麒, 张海峰. 钨丝/锆基非晶合金复合材料的动态力学特征[J]. *北京理工大学学报*, 2003, 23(2): 165-167.
- WANG Lu, WANG Fu-chi, CHENG Huan-wu, LI Shu-kui, CAI Hong-nian, HU Zhuang-qi, ZHANG Hai-feng. Dynamic mechanical characteristics of W fiber/Zr-based metallic glass matrix composites[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2003, 23(2): 165-167.

(编辑 何学锋)