

文章编号: 1004-0609(2004)10-1632-05

钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃基复合材料界面^①

王美玲, 惠希东, 董 伟, 刘雄军, 陈国良
(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 采用渗流铸造工艺制备了钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃基复合材料, 利用 X 射线衍射、扫描电镜、电子探针以及 Nano Indenter II 纳米显微力学探针考察了复合材料的界面结构以及界面微区力学性能。结果表明: 钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃基复合材料界面仅由单纯的界面溶解和扩散形成, 并未发生界面反应, 该界面应属于金属基复合材料的 II 类界面; 并且溶解和扩散的存在使界面微区的硬度和弹性模量高于基体, 界面结合较强, 没有沿界面的裂纹扩展。

关键词: 渗流铸造; 金属玻璃; 复合材料; 界面结构

中图分类号: TB 331; TB 333

文献标识码: A

Interface of W fiber reinforced ZrTiCuNiBeNb bulk metallic glass matrix composite

WANG Mei-ling, HUI Xi-dong, DONG Wei, LIU Xiong-jun, CHEN Guo-liang
(State Key Laboratory for Advanced Metal and Materials,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: W fiber reinforced ZrTiCuNiBeNb metallic glass matrix composite was prepared by melt infiltration casting. The interface structure and mechanical properties were analyzed by using XRD, SEM, EPMA and Nano Indenter MPM (mechanical properties micro probe). The results illustrate that the interface of ZrTiCuNiBeNb metallic glass matrix composite is a simply diffusion dissolution layer only and there is no interfacial reactions between W fibers and matrix. The composite is included as a class II system according to the theory of interfaces in metal matrix composites. The hardness and elastic modulus of the interface are higher than those of the matrix. The interfacial bond is very strong and there isn't propagation of the cracks along the interface.

Key words: melt infiltration casting; metallic glass; composite; interface structure

近几年来, 大块金属玻璃以其具有的优异力学性能成为结构材料领域的新热点^[1-3], 但是大块金属玻璃的断裂表现为无宏观塑性变形的脆性断裂, 这大大限制了它的应用^[4, 5]。为了调整和改善大块金属玻璃的综合性能, 人们进行了各种各样的大块金属玻璃复合材料的研究^[6-8], 采用渗流铸造工艺制备的长纤维增强金属玻璃复合材料便是其中之一^[9, 10]。同常规的晶态金属基复合材料一样, 用渗

流铸造工艺制备的钨丝增强 Zr 基大块金属玻璃复合材料也存在界面反应、界面扩散等界面结合问题。纤维和基体之间合适的扩散反应会提高复合材料的界面结合, 但是大量界面反应产物会在界面形成聚集的脆性相和界面反应产物脆性层, 使复合材料性能急剧下降^[11, 12]。同时对于金属玻璃基复合材料而言, 这种界面扩散和界面反应, 还会使基体合金的实际成分偏离其名义成分^[13], 可能导致基

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2001AA331010); 国家重点基础研究发展规划资助项目(G200067201-3); 国家自然科学基金资助项目(50071005, 50171006); 北京市重大科技资助项目(H020420030320)

收稿日期: 2004-02-24; 修订日期: 2004-05-25

作者简介: 王美玲(1976-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 王美玲, 电话: 010-62332169; E-mail: wang_meiling@sina.com.cn

体非晶形成能力的降低, 所以控制钨丝增强金属玻璃基复合材料的界面反应和界面扩散是非常重要的。作者前期的试验结果表明: 基体合金中 Nb 的加入能够有效抑制钨丝/Zr 基金属玻璃复合材料 W-Zr 界面反应的发生, 并减弱 Zr 向钨丝中扩散。本文作者选取 ZrTiCuNiBeNb 系基体合金, 利用渗流铸造工艺制备了钨丝增强的 ZrTiCuNiBeNb 基大块金属玻璃复合材料, 研究了复合材料的界面结构和界面微区力学性能。

1 实验

选用高纯金属 Zr(99.999%)、Ni(99.999%)、Cu(99.99%)、Ti(99.9%)、Nb(99.999%)、Be(99.9%), 将它们以合适的比例调配, 在高纯氩气保护条件下, 应用液态母合金纯化技术, 利用电弧熔炼制备出 ZrTiCuNiBeNb 母合金锭。

直径为 250 μm 的钨丝矫直后切成 5 cm 长, 在 40% HF 中浸泡, 除去表面氧化膜, 然后通过超声波震荡分别在丙酮和酒精中清洗。渗流铸造制备复合材料的详细工艺过程见文献[9]。表 1 所列为试验所用基体合金成分以及渗流铸造工艺参数。

表 1 基体合金成分以及渗流铸造工艺参数

Table 1 Composition of matrix alloy and parameters of melt infiltration casting

Matrix alloy	Melting temperature/ K	Infiltration temperature/ K	Infiltration pressure/ kPa	Infiltration time/ min
Zr ₄₇ Ti ₁₃ Cu ₁₁ - Ni ₁₀ Be ₁₆ Nb ₃	1 100	1 000	200	10

复合材料试样沿钨丝横向、纵向切开后, 预磨抛光, 采用 PHILIPS APD-10 X 射线衍射仪分析复合材料的相组成, 利用 LEO1450 扫描电镜以及其自带的电子探针对复合材料界面形貌和界面扩散情况进行研究, 并用 Nano Indenter II 纳米显微力学探针测定复合材料界面微区的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 界面结构

图 1 所示为钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃复合材料的 X 射线衍射谱, 从中可以看出复合材料的基体完全非晶化, 除了钨丝的主峰外, 复合材料的 X 射线衍射谱中并未出现其它的峰值。图 2 所示为复合材料的背散射电子像, 从中可以看到复合材

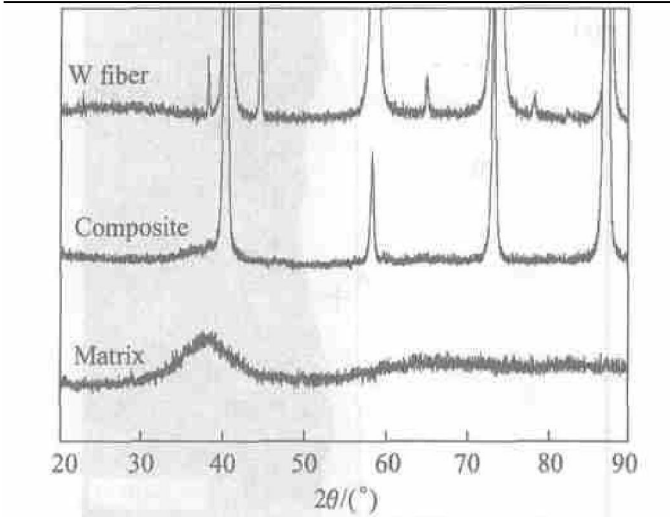


图 1 W 丝基体和金属玻璃复合材料的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of W fiber, matrix and composite

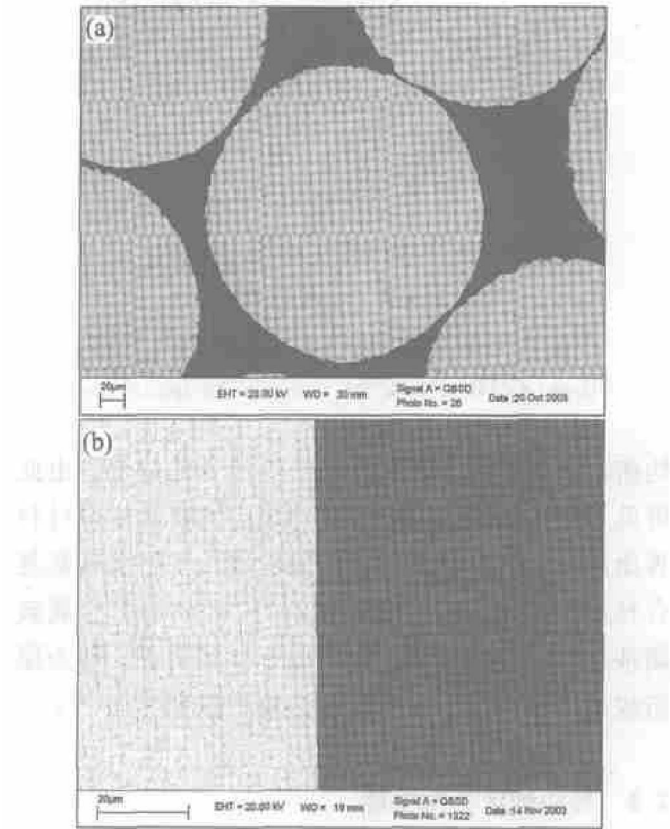


图 2 W 丝/ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃复合材料的界面形貌
Fig.2 SEM images of W fiber/matrix interface
(a)—Cross section; (b)—Longitudinal section
(Light zone—fibers; Dark zone—matrix)

料具有非常清晰的界面, 无界面反应相生成。图 3 所示为复合材料界面处元素的线扫描结果, 渗流时, 界面处不仅存在基体合金元素向钨丝中的固相扩散, 而且同时存在着固相 W 向基体合金中溶解扩散, 这种双向扩散在复合材料的界面处形成了大约 2 μm 的扩散层。而且由于渗流时双向扩散的不

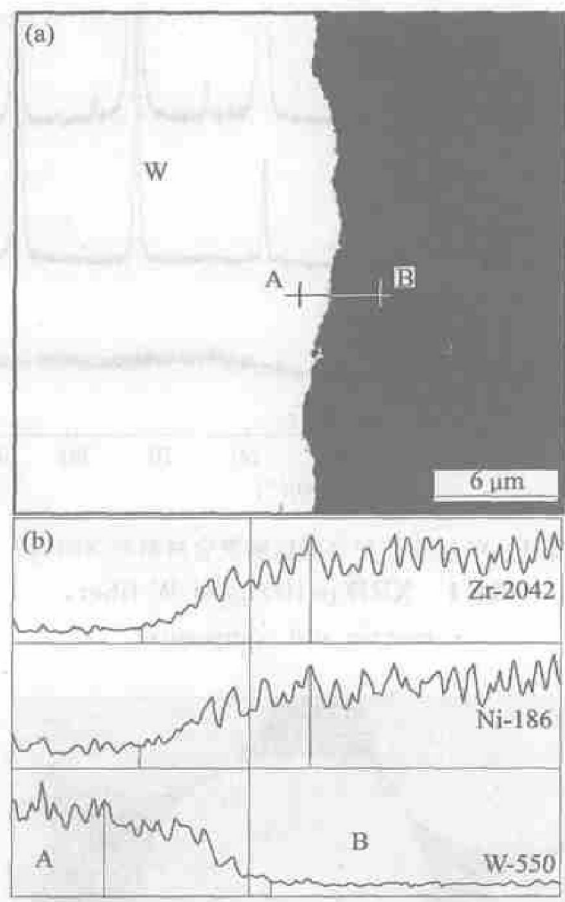


图3 W 丝/ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃复合材料界面元素线扫描图

Fig. 3 FPMA line scanning across W fiber/ZrTiCuNiBeNb composite interface

均衡, 复合材料的界面中心向钨丝方向移动。由此可见, 钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃复合材料界面由单纯的界面溶解、扩散构成, 按照金属基复合材料界面理论, 钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃基复合材料的界面结构应属于 II 类界面, 即为原组成成分构成的犬牙交错的溶解扩散型界面^[11]。

2.2 界面微区力学性能

图 4(a) 所示为 1 000 倍光学显微镜下观察到的钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃复合材料 Nano Indenter 压痕在界面的分布。试验时, 设定的压入深度为 100 nm, 压痕间距为 1.88 μm , 在这种加载条件下, 复合材料基体、增强体以及界面的变形都处于塑性变形阶段, 放大的压痕周围清晰可见材料由于塑性变形被挤出的痕迹(如图 4(a) 中左下图)。图 4(a) 各点的硬度和弹性模量分布曲线如图 4(b) 所示, 复合材料界面处的弹性模量和硬度值都介于基体和钨丝之间, 而且越靠近钨丝, 弹性模量和硬度越高。

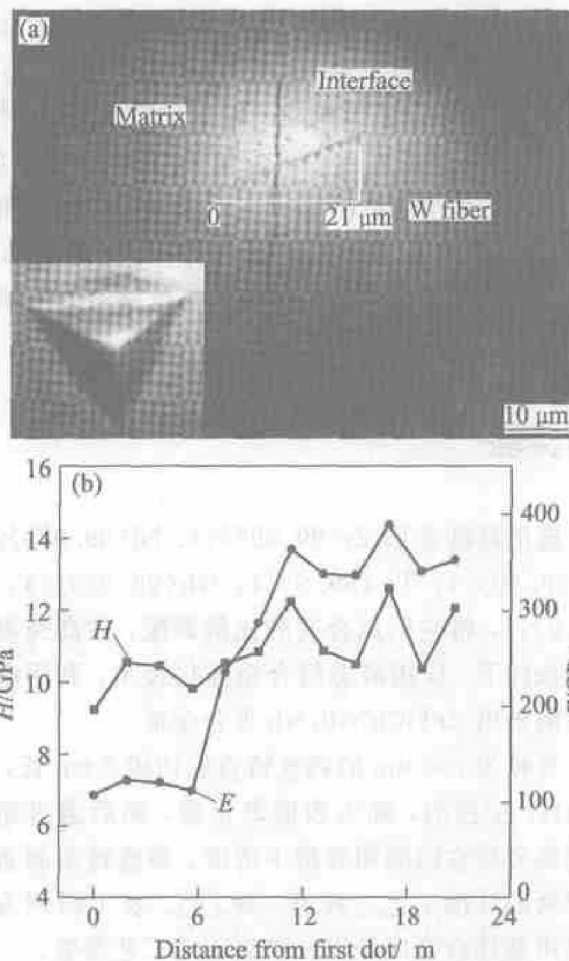


图4 复合材料界面微区力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of W fiber/matrix composite

(a) —Impression;
(b) —Hardness and elastic modulus distributions

图 5 所示为用 Nano Indenter II 纳米显微力学探针采用最大给定载荷 750 mN 压入靠近界面的基体时的压痕形貌。在 750 mN 给定载荷下, 界面处的基体不仅发生了很大的塑性变形, 而且沿着压痕

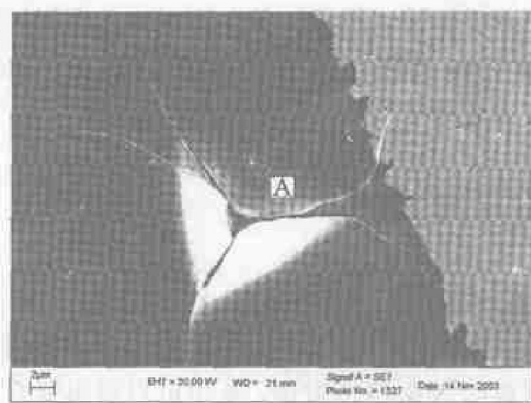


图5 复合材料界面裂纹扩展情况

Fig. 5 Expanding of crack through W fiber/matrix interface

的尖角有裂纹的产生和扩展, 可以看到裂纹 A 由基体进入界面区后, 贯穿界面进入钨丝内部, 而并没有沿着界面扩展, 造成界面开裂。

2.3 讨论

Ishida 提出^[14]: 当固液二相接触时, 熔融的液态原子向固态金属中的扩散以及固态金属向液态金属中的溶解这 2 个过程同时发生, 这样在靠近固态金属的界面处会形成液态原子的固溶层; 而在靠近液态金属的界面处, 由于固态金属在液相中溶解, 在随后的冷却过程中会出现固态原子的过饱和溶液层, 在该层析出相图中存在的稳定金属间化合物, 形成界面反应层。作者前期的试验结果表明: 用渗流铸造工艺制备钨丝增强 Zr 基金属玻璃复合材料时, 渗流过程中钨丝和熔融基体之间确实存在着扩散和溶解, 但是界面反应却是通过 W-Zr 之间的包晶反应来完成的, 而不是 Ishida 提出的溶解析出机制, 而且基体合金中 Nb 的存在能有效地抑制界面包晶反应的发生(见图 6)。钨丝增强 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{30}$ 金属玻璃复合材料的界面处存在由于 W-Zr 包晶反应而生成的 W_5Zr_3 界面反应相, 而含 Nb 的 $(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{30})_{0.98}\text{Nb}_2$ 以及 $\text{Zr}_{57}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{15.4}\text{Nb}_5$ 基复合材料具有非常清晰的界面, 并无界面反应相存在, 钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃复合材料的界面结构也证实了这一点。

钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃基复合材料的界面结构属于由溶解扩散构成的 II 类界面, 在这种形式下, 液态金属和纤维之间的浸润或局部互溶有利于界面结合力的提高^[15]。Schroers 关于 Zr 基金属玻璃和纯 W 的界面特性研究表明: 液态金属玻璃对 W 的浸润角 $\theta < 5^\circ$, 二者之间完全润湿^[16]。表 2 列出了钨丝增强 Vit 1^[17] 金属玻璃和本实验所用的 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃复合材料靠近基体的界面平均成分, 可以看到基体合金中 Nb 的加入提高了 W 在基体合金中的溶解, 这种液态

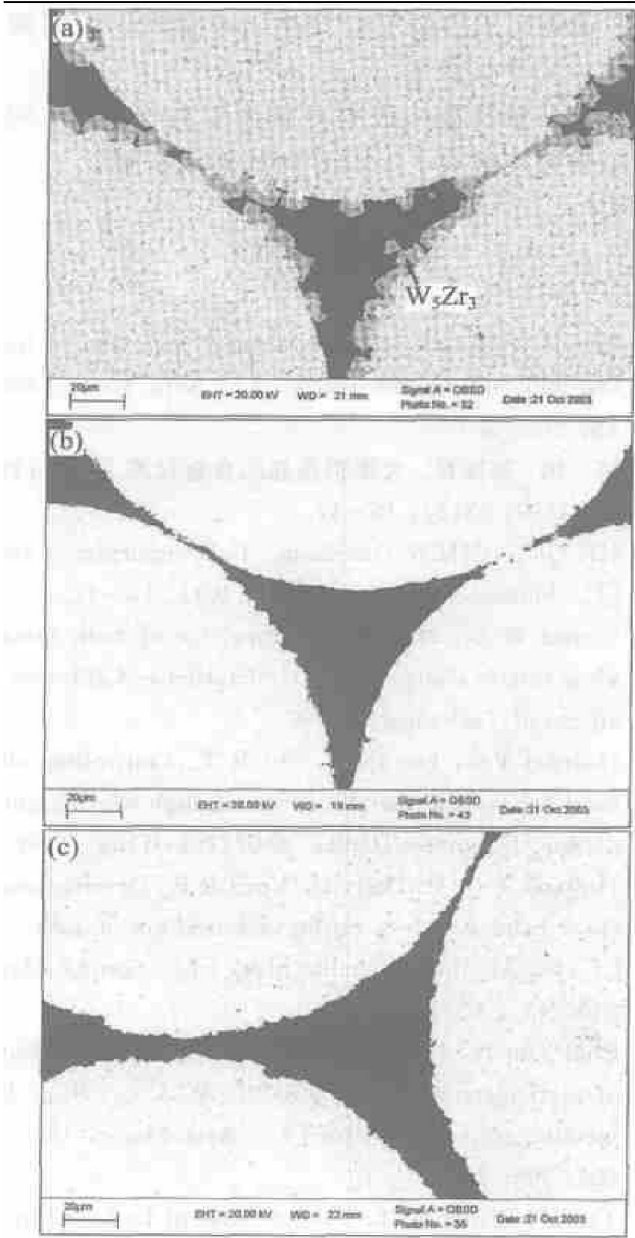


图 6 渗流温度为 1 205 K, 时间为 10 min 时复合材料的界面形貌
Fig. 6 SEM images of W fiber/matrix interface
(a) $-\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{30}$; (b) $-(\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{30})_{0.98}\text{Nb}_2$;
(c) $-\text{Zr}_{57}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{15.4}\text{Nb}_5$
(Infiltration temperature 1 205 K and time 10 min;
Light zone—fibers; Dark zone—matrix)

金属玻璃和 W 纤维之间的完全浸润以及相互溶解扩散使得 ZrTiCuNiBeNb 金属玻璃复合材料界面的硬度和弹性模量相对于基体都有所增加, 同时界面结合力提高, 基体中裂纹贯穿界面进入增强相, 没有造成界面开裂。

3 结论

1) 渗流铸造制备的钨丝增强 ZrTiCuNiBeNb 金属

表 2 ZrTiCuNiBe(Nb) 基复合材料钨丝
周围基体的平均成分

Table 2 Average components of
ZrTiCuNiBe(Nb) matrix near
W fiber(mole fraction, %)

Matrix alloy	W	Zr	Ti	Ni	Cu	Nb
Vit 1 ($\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{23}$)	0.42	51.85	17.91	13.11	16.72	
$\text{Zr}_{47}\text{Ti}_{13}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{17}\text{Nb}_3$	1.19	55.08	15.57	11.13	13.04	3.99

玻璃复合材料的界面只存在钨丝和基体之间的双向扩散,而无界面反应发生,界面属于由溶解和扩散构成的 II 类界面。

2) 由溶解扩散构成的界面强度高于基体,同时界面结合强度较高,无沿界面的裂纹扩展。

REFERENCES

- [1] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 279 - 306.
- [2] 何 国, 陈国良. 大体积非晶态合金材料 [J]. *材料导报*, 1999, 13(3): 15 - 17.
HE Guo, CHEN Guo-liang. Bulk amorphous alloys [J]. *Materials Review*, 1999, 13(3): 15 - 17.
- [3] Conner R D. Mechanical properties of bulk metallic glass matrix composites [D]. Pasadena: California Institute of Technology, 1997.
- [4] Hufngel T C, Fan Cang, Ott R T. Controlling shear band behavior in metallic glass through microstructure design [J]. *Intermetallics*, 2002(10): 1163 - 1166.
- [5] Hufngel T C, EF-Deiry P, Vinci R P. Development of shear band structure during deformation of a $Zr_{57}Ti_{15}Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ bulk metallic glass [J]. *Scripta Mater*, 2000(43): 1071 - 1075.
- [6] Cho Yim H, Busch R. Synthesis and characterization of particulate reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites [J]. *Acta Mater*, 1999, 47(8): 2455 - 2465.
- [7] Tan H, Zhang Y, Li Y. Synthesis of La-based in-situ bulk metallic glass matrix composite [J]. *Intermetallic*, 2002(10): 1203 - 1205.
- [8] 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.
- [9] Dandliker R B, Conner R D, Johnson W L. Melt infiltration casting of bulk metallic-glass matrix [J]. *J Mater Res*, 1998, 13(10): 2898 - 2901.
- [10] Qiu K Q, Wang A M, Zhang H F. Mechanical properties of tungsten fiber reinforced $ZrAlNiCuSi$ metallic glass matrix composite [J]. *Intermetallics*, 2002(10): 1283 - 1288.
- [11] 赵玉庭, 姚希曾. 复合材料基体与界面 [M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991. 224 - 226.
ZHAO Yu-ting, YAO Xi-zeng. Matrix and Interface of Composites [M]. Shanghai: East China Institute of Chemical Technology Press, 1991. 224 - 226.
- [12] 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. 49 - 86.
ZHANG Guo-ding, ZHAO Chang-zheng. Metallic Matrix Composites [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1996. 49 - 86.
- [13] 邱克强, 王爱民, 张海峰. 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. 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.
- [14] Ishida T. The interaction of molten copper with solid iron [J]. *Journal of Materials Science*, 1986(21): 1171 - 1179.
- [15] 王荣国. 复合材料概论 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999. 66 - 69.
WANG Rong-guo. An Introduction to the Composites [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1999. 66 - 69.
- [16] Schroes J. Characterization of interface between the bulk glass forming alloy $ZrTiCuNiBe$ with pure metals and ceramics [J]. *J Mater Res*, 2000, 15(7): 1617 - 1621.
- [17] Busch R, Masuhr A, Johnson W L. Thermodynamics and kinetics of $Zr-Ti-Cu-Ni-Be$ bulk metallic glass forming liquids [J]. *Mater Sci and Eng*, 2001, A304 - 306: 97 - 102.

(编辑 吴家泉)