

钛基非晶复合材料的微观结构及变形机制研究

郭振玺¹, 王永胜², 隋曼龄¹, 张 泽^{1,3}

(1. 北京工业大学, 北京 100124)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(3. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 利用 Bridgman 定向凝固技术成功制备了 β -Ti 增韧的非晶复合材料, 并使用 XRD、SEM、EBSD、TEM、EDS 以及三维组织重构方法对制备的非晶复合材料 (BMGCs) 的组织结构、相组成比例以及相化学成分进行了系统分析, 在此基础上通过对准拉伸过程 SEM、EBSD 原位观察和断口形貌 TEM 分析揭示了在变形过程中晶体相和非晶基体界面的变形协调机制。结果表明, 晶体相为枝晶形态, 二次枝晶臂为 1~3 μm , 具有很好的连接性, 非晶基体和枝晶相的化学成分分别为 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{34.8}\text{Cu}_{10.6}\text{V}_{9.6}$ 和 $\text{Ti}_{62.4}\text{Zr}_{18.4}\text{Cu}_{2.6}\text{V}_{16.6}$ (at%), 相应体积分数分别为非晶相 38% 和晶体相 62%。在变形过程中晶体相中主要为位错增殖的过程, 而非晶基体相形变主要是以多重剪切带的形式进行, 在弹性变形阶段, 位错在两相界面积累; 在塑性变形阶段, 主要通过晶体相密排面 {110} 面上形成滑移台阶进行两相间应力传递, 从而实现大的宏观塑性变形。

关键词: 非晶; 复合材料; 微观结构; 变形机制

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2558-07

块体非晶合金因其室温下高弹性应变、高强度、高断裂强度、优良的耐磨和耐腐蚀性能等优势, 具有新型结构材料的潜质^[1], 逐渐成为金属材料中关注的热点。然而, 非晶合金在室温下加载时, 易形成高度局域化的剪切带并快速扩展, 导致剪切层绝热升温软化, 进而诱发脆性断裂, 可能造成灾难性的后果, 在一定程度上限制了其工程应用。

为了提高块体非晶合金塑性, 国内外开展了较多的研究, Johnson 等人^[2]首次提出了内生非晶复合材料, 大量的研究实验证明^[3-5], 内生非晶复合材料具有良好的力学性能, 是目前提高块体非晶合金塑性的一种有效的方法。目前, 已经成功制备出了不同成分的非晶复合材料, 如: Fe-基^[6], Zr-基^[2,7], Pd-基^[8], Ti-基^[4,9,10], La-基^[11,12], Mg-基^[13,14]等。同时, 针对内生非晶复合材料塑性变形机理也进行了研究^[9], 当前研究结果表明, 在变形过程中, 杨氏模量较低的晶体相率先发生塑性变形, 通过发生枝晶破碎^[9]、相变^[15]、孪晶^[16]来有效诱导非晶基体内多重剪切带的产生, 同时还可以有效的阻挡剪切带的快速扩展, 最终使材料具有了大的宏观塑性变形能力。但是, 在两相界面如何协调晶体相和非晶相的塑性变形方法研究较少。

本实验以 Bridgman 定向凝固技术制备的 β -Ti 增韧的 $\text{Ti}_{47}\text{Zr}_{19}\text{V}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{17}$ (at%) 非晶复合材料为对象, 采用先进的电子显微学技术研究在拉伸变形过程中, 晶体相和非晶相的交互作用以及两相界面的协调作用特点, 在此基础上揭示内生非晶复合材料的变形机制。

1 实验

实验样品是文献[17]中报道的制备内生钛基非晶复合材料的方法, 以钛为主要原料, 同时加入一定量的 Zr、Cu、V、Be 元素, 主要原材料纯度和设计的名义成分配料如表 1 所示, 制备了直径为 7 mm, 长度为 100 mm 的棒状样品。

使用线切割将样品从铸锭上切割成厚度 1 mm 的圆片, 然后采用机械研磨抛光的方法制备样品, 采用 Bruker D8 Advance Cu-K α 辐射的 X 射线衍射 (XRD)

表 1 合金成分纯度及含量

Table 1 Purity of alloy composition and content percentage (at%)

Composition	Ti	Zr	Cu	V	Be
Purity	99.99	99.90	99.95	99.95	99.50
Content	47	19	5	12	17

收稿日期: 2016-10-20

基金项目: 教育部长江学者奖励计划

作者简介: 郭振玺, 男, 1986 年生, 博士, 北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124, E-mail: guozhenxi9999@163.com

仪对其物相特征进行分析，并确定晶体相与非晶相的组成比例。采用 FEI Helios NanoLab 600i 双束扫描电镜进行系列切片，然后采用 Amira 软件进行三维重构，分析 $Ti_{47}Zr_{19}V_{12}Cu_5Be_{17}$ (at%) 非晶复合材料的三维组织结构。同时，晶体相的体积分数对非晶基复合材料的性能有明显的影响，为了进一步更加准确地获得晶体相的体积分数，采用了 EBSD 技术，利用非晶和晶体图像质量 (image quality, IQ) 参数的不同快速准确的区分晶体相和非晶相。EBSD 实验在 JEOL- JSM6500F 场发射扫描电镜配备 EDAX-TSL 背散射电子衍射仪进行，测试电压为 20 kV，发射电流为 104 μA ，工作距离 WD 为 17 mm，数据处理采用 EDAX-TSL 公司的 OIM Analysis 5.0 版本。进一步使用透射电镜 (TEM) 对铸态样品的微观组织结构进行分析。透射电镜样品制备首先使用线切割将样品切割成 0.5 mm 的薄片，然后机械研磨至 25 μm ，最后使用离子减薄仪 (Gatan Model 695) 轰击至穿孔。工作电压 6~8 kV，角度 $8^{\circ}\sim 2^{\circ}$ ，温度在 $-160^{\circ}C$ 以下。透射电镜观察在 JEM-2010F 型电镜中进行，工作电压 200 kV。

准原位变形主要是采用北京恒业力拓科技发展有限公司的设计原位拉伸机，配备在 FEI Quanta 250 型扫描电镜中，在扫描电镜下进行原位拉伸。最大载荷为 500 N，变形速率在 0.1~10 $\mu m/s$ 之间可调，本研究中所用应变速率为 1 $\mu m/s$ 。在观察样品的变形过程时，样品可能发生局域变形，在某一区域内发生大的塑性变形，而导致在实验观察区域内塑性变形很小或者观

察不到塑性变形。因此，为了保证在观察区域内发生大应变塑性变形，将实验样品切割成图 1 所示的尺寸，同时采用维氏硬度计在样品上标记，保证精确地测量样品的应变。对于非晶基体的变形，采用扫描电镜 video 模式进行原位动态实时采集。使用 EBSD 技术，对晶体相拉伸过程中连续变化进行了系统的研究，主要是先拉伸至一定的应变，然后卸载，在 JEOL- JSM6500F 配备 EDAX-TSL EBSD 进行数据采集，采用 Kernel 局部取向差方法^[18]定性的研究晶体相的塑性变形。最后，利用扫描电镜和透射电镜观察拉伸变形后典型的表面形貌，并分析拉伸变形过程中两相界面塑性变形协调机制。

2 结果与分析

2.1 组织结构

制备的内生钛基非晶复合材料组织结构如图 2 所示。由图 2a 的背散射电子像 (backscattered electron imaging, BSE) 可以看出，内生晶体相 (黑色)

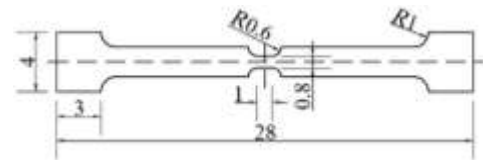


图 1 原位拉伸样品的尺寸示意图

Fig.1 Schematic map of the sample size for *in-situ* tensile deformation

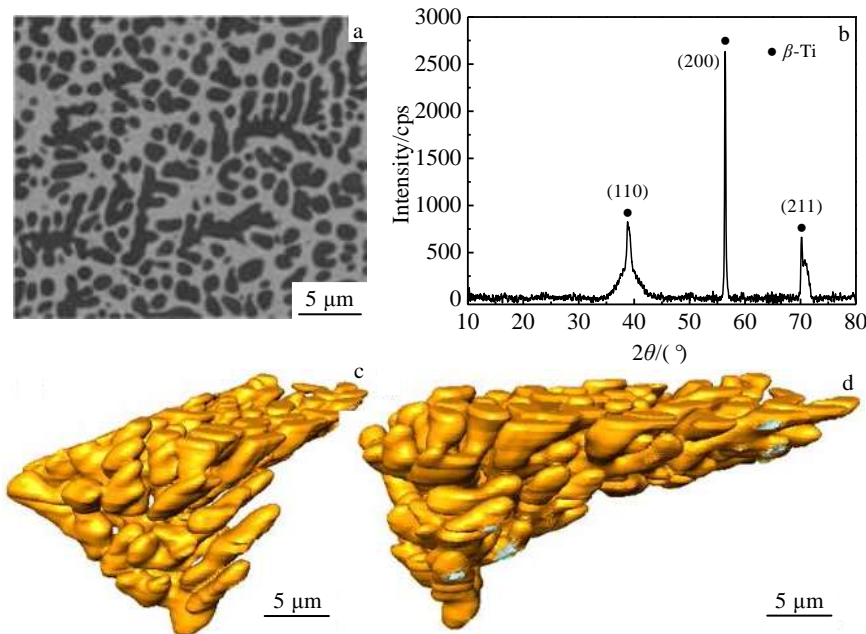


图 2 合金微观组织结构及物相

Fig.2 SEM image of the alloy (a); XRD pattern of the alloy (b); the reconstructed 3D imaging of the dendrites (c, d)

均匀分布在非晶基体（灰色）上，枝晶直径 1~2 μm 。图 2b XRD 图谱显示有很尖锐的衍射峰叠加在 1 个明显的漫散射峰上面，说明合金是由非晶相和晶体相组成的。经进一步对衍射峰位置标定发现，该材料晶体相为体心立方结构的 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体相，晶格常数约为 0.331 nm。另外根据非晶相和晶体相峰面积的比例，计算出材料中的晶体相含量约为 60%，基体非晶相含量约为 40%。图 2c, 2d 显示了晶体相的 3D 结构，可以清楚的看到第二相呈网状结构，二次枝晶臂在 1~3 μm ，具有很好的连接性，这种连接性也使得晶体相在变形过程中起到良好的增韧作用。

为了进一步研究两相的结构，使用透射电镜(TEM)对铸态样品的组织结构进行分析。图 3 是铸态 Ti 基非晶复合材料的 TEM 照片及 SAED 花样。图 3a 显示因晶体取向不同而呈现白色或黑色衬度的枝晶相均匀的分布在非晶基体（灰色）上。图 3b 是枝晶内部的 HRTEM 照片，可以观察到清楚的原子级的晶体结构，晶体相内没有发现位错，说明枝晶内部没有显著的应力集中；插图中的选区电子衍射花样 (SAED) 说明该晶体相为体心立方结构 (bcc) 的 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体，晶带轴为 [111]。图 3c 是基体的 HRTEM 照片，没有观察

到有序结构或者纳米晶，插图为基体的 SAED 图，仅观察到漫散衍射环，说明是完全的无序非晶结构。尽管晶体相和非晶基体的热膨胀系数和弹性模量不同，在凝固过程中可能会产生内应力，导致两相界面处应力集中现象。但从图 3d 两相界面附近的 HRTEM 照片，没有观察到位错，也没有明显的晶格畸变，同时图中发现晶体相有清晰的界面原子结构，多数以 bcc 结构 {110} 密排面堆垛的界面结构。晶体相与非晶相通过 {110} 面结合，使界面能最低，界面更强更稳定。

2.2 晶体相的体积分数

晶体相的体积分数对非晶基复合材料的性能有明显的影响，随着第二相的体积分数的增加，材料的塑性越来越好^[7,12]，因此寻找精确的统计第二相含量的方法显得尤为重要。目前统计晶体相含量的方法主要是图像衬度法^[9]和 DSC 算法^[19]。图像衬度法主要是依靠图像的黑白衬度计算的，主要是依赖图像的质量，难度较大，而 DSC 算法容易引进计算误差，只可以估算。本研究中前面已经利用 XRD 测试了晶体相的体积分数大约是 60%，非晶相的体积分数大约 40%。为了进一步更加准确地获得晶体相的体积分数，采用了 EBSD 技术。在 EBSD 的测试过程中，电子束与样品表面相互作用产生背散射电子入射到某些晶面，在每一个作用点产生相互交错的菊池带 (Kikuchi pattern)^[20]。图像质量 (image quality, IQ) 参数主要是用来描述代表衍射晶体点阵菊池带的质量。非晶的图像质量 IQ 是趋向于零的，因此使用这个参数可以快速准确的区分晶体相和非晶相。图 4a 所示的是晶体相的取向图，而非晶相体现出来的全是噪音，图 4b 所示是对应的 IQ 图，由图 4 可以快速准确获得非晶基体的体积分数是 38% 和晶体的体积分数是 62%，与图 1 XRD 分析结果一致。

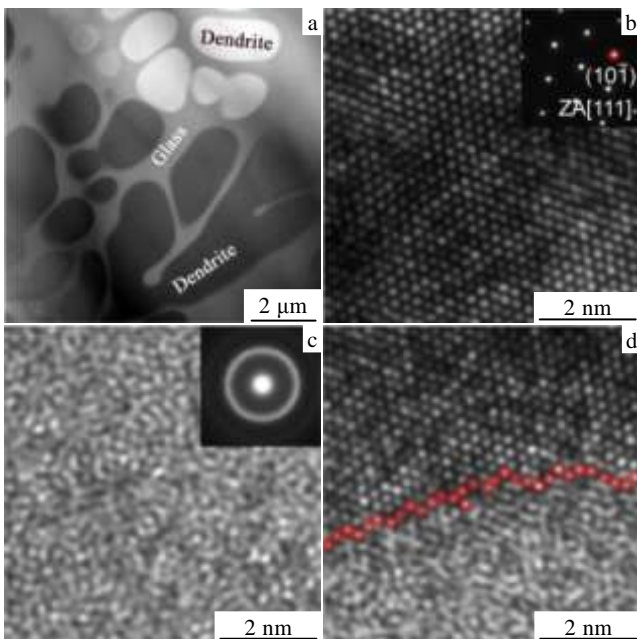


图 3 铸态合金组织结构

Fig.3 TEM images of as-cast ingots: (a) bright-field TEM typical morphology of the alloy; (b) HRTEM image of the dendrite with a SAED pattern from [111] zone axis inserted as the inset; (c) HRTEM image of the amorphous matrix with a SAED pattern in the inset; (d) HRTEM image of the interface between amorphous matrix and the dendrite

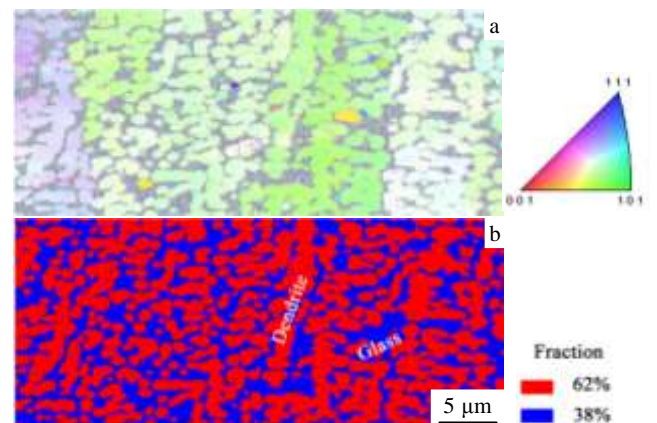


图 4 两相体积分数分析

Fig.4 IPF color map (a) and IQ map of the composites (b)

2.3 元素分布

制备的内生钛基非晶复合材料 (BMGCs) 的元素分布如图 5 所示。由图 5a 可以清楚地看出枝晶相均匀的分布在非晶基体上, 图 5b 中蓝线是图 5a 中成分的平均谱线, 红线是图 5a 中的基体位置, 黑线是图 5a 中的基体位置, 显示 Ti、V 元素在晶体相内富集, Zr 和 Cu 元素在非晶基体内富集。图 5c~5f 为 EDS 元素面分布, 同样表现出 Ti 和 V 元素主要存在于晶体相中, 而 Zr 和 Cu 元素主要分布于非晶集体区域, 结果与图 5b 一致。由于 EDS 检测范围的限制^[2,9], 无法获得 Be 元素的分布, 因此除了 Be 元素, 非晶基体和枝晶相的化学成分分别为 $Ti_{45}Zr_{34.8}Cu_{10.6}V_{9.6}$ 和 $Ti_{62.4}Zr_{18.4}Cu_{2.6}V_{16.6}$ (at%)。

2.4 拉伸变形机制分析

图 6 是材料在不同拉伸应变下的连续变化过程, 图 6a 是该区域的取向分布图, 可以看出枝晶相具有不同的取向特征, 图 6b 显示为样品的初始状态, 样品平滑, 在变形过程中, 当应变达到 1.2% 时 (图 6c), 没有发现变化, 当形变量达到 2.1% 时 (图 6d), 主要剪切带开始萌生, 然后随着应变的增加, 主要剪切带快速增殖 (图 6e, 6f), 直至最后材料完全断裂。最后形成了丰富的主要剪切带, 剪切方向是 65°, 这与非晶材料拉伸过程中剪切角度一般在 45°~90°^[21]是一致的。同时, 可以看出拉伸过程中形成的主要剪切带相互平行,

考虑到枝晶的取向不同, 晶体滑移系也不相同, 因此主要剪切带的剪切方向可以确定为主要由杨氏模量较大的非晶基体主导产生的, 与晶体相无关, 这一点与复合材料中硬脆相主导变形行为的结果是一致的^[22]。

图 7 给出了不同应变下晶体相的取向分布图和 kernel 图。图 7a 是原始样品的取向分布图和 kernel 图, 局部取向差主要分布在 0°~1°。对于非晶复合材料, 宏观弹性应变一般在 1.8 左右^[9], 图 7b 是当材料拉伸变形 1.2% 时, 晶体相内部已经发生了明显塑性变形, 而此时宏观上非晶复合材料依然表现为弹性阶段。随着应变的增加, 晶体相样品内部的应变逐步增加, 非晶复合材料的塑性变形阶段, 应变达到 12.4% 时, 晶体相内部发生严重塑性变形, 而非晶基体相形变主要是以多重剪切带的形式主导 (图 6e)。图 7k~7o 清楚的显示晶体相在变形过程中, 主要是位错增殖的过程。

为了更加清楚地认识晶体相与非晶相的协调作用, 对拉伸变形后表面形貌进行了细致的扫描电镜观察。图 8a 是样品拉伸变形后典型的表面形貌, 拉伸应力轴沿水平方向, 在端口处发现了明显的塑性变形, 很少发现从两相界面开始失效。图 8b 显示了大量的主要剪切带, 主要剪切带的间距在 5~15 μm, 与图 6 中的主要剪切带间距是一致的。图 8c 显示了晶体相内出现了大量的滑移带, 非晶基体内出现了大量的间距为

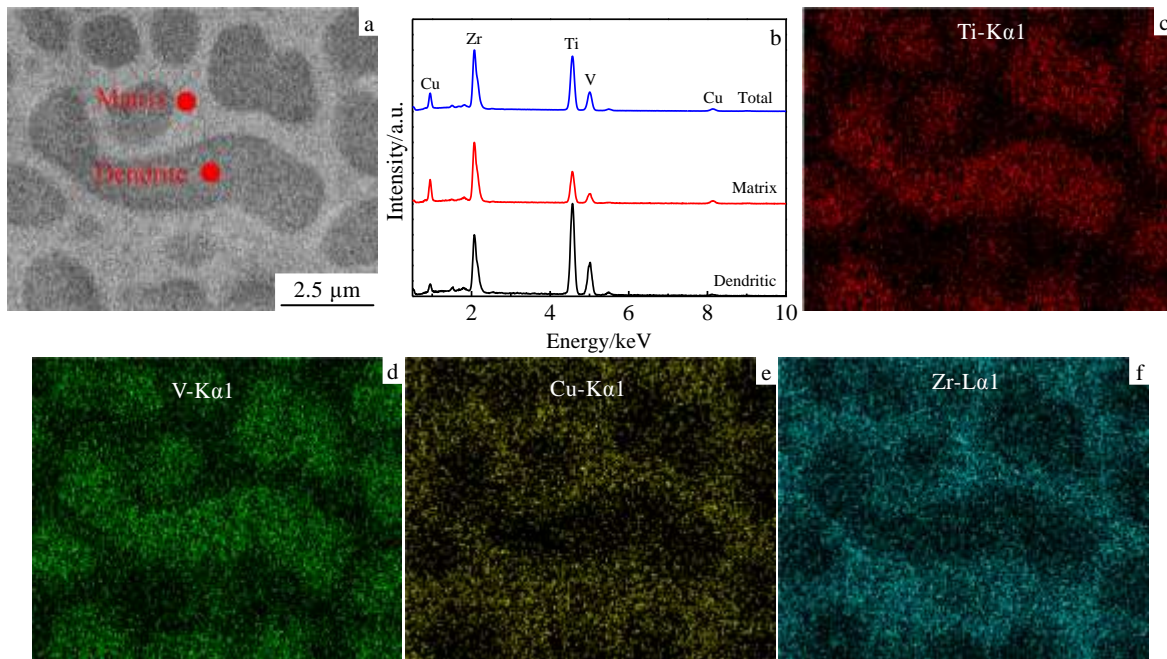


图 5 BMGCs 的 SEM-EDS 面扫描结果

Fig.5 SEM-EDS compositional maps: (a) SEM image of the BMGCs, (b) EDS spectra, (c~f) SEM-EDS compositional maps of the area in (Fig.5a) (It can be seen that the dendrite (dark contrast) is enriched by Ti and V, and the amorphous matrix (bright contrast) is enriched by Cu and Zr; Be is below EDS detection limit)

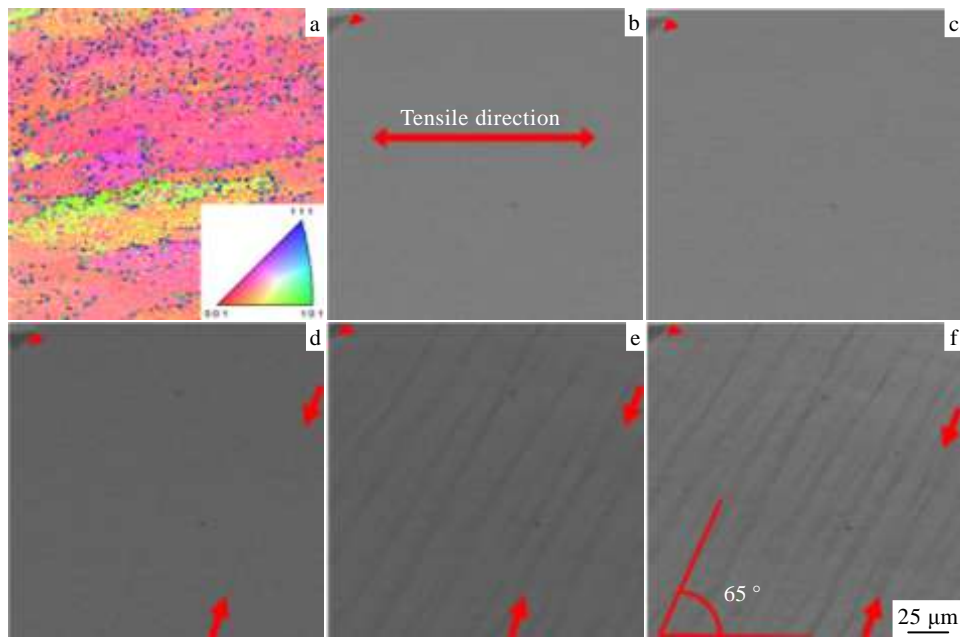


图 6 不同应变下非晶复合材料的变形行为

Fig.6 Morphological change on the surface of the specimens undergoing uniaxial tensile deformation: (a) IPF map, (b) 0%, (c) 1.2%, (d) 2.1%, (e) 12.4%, and (f) 14.5%

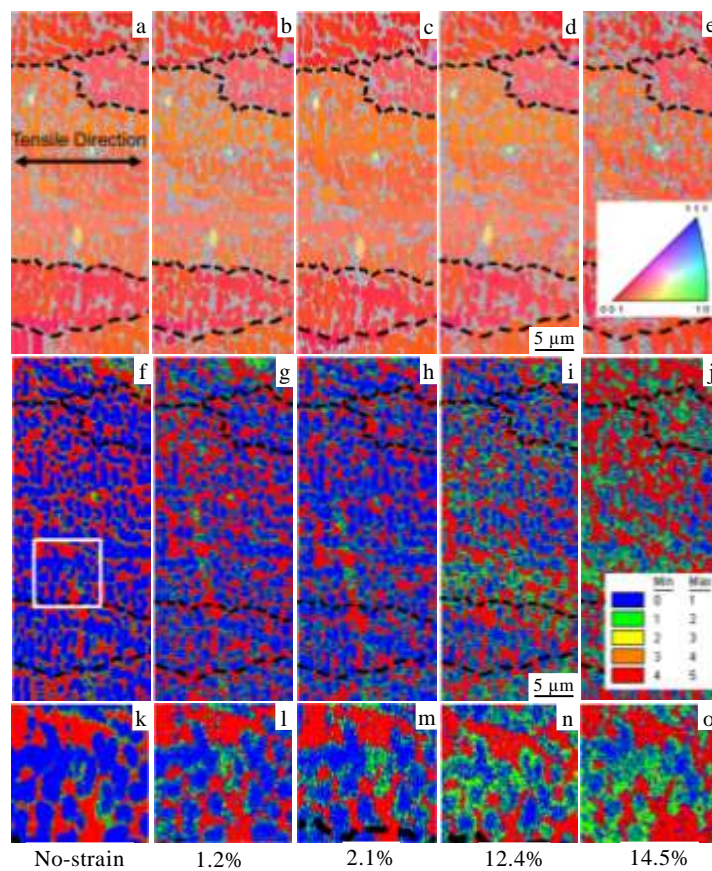


图 7 准原位拉伸变形条件下样品的演化规律

Fig.7 Morphological change on the surface of the specimens undergoing uniaxial tensile deformation: (a~e) inverse pole figure maps, (f~j) Kernel maps, (k~o) the corresponding enlarged view of white area in Fig.7f

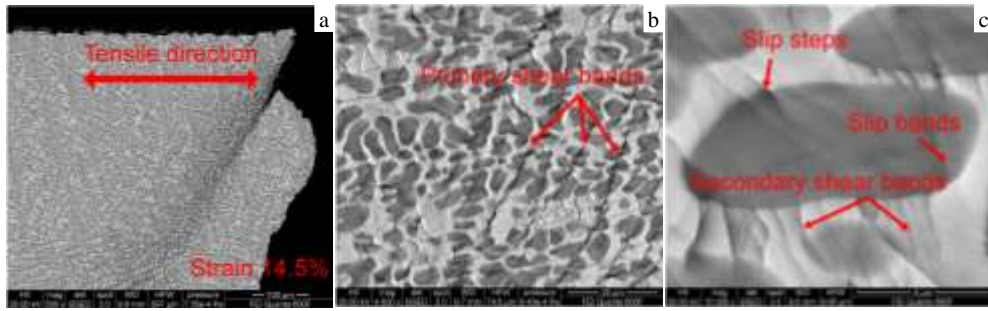


图 8 拉伸形变样品的结构变化

Fig.8 Tensile test fracture morphology (a); primary shear bands (b); secondary shear bands and the slip steps (c) (the red arrows in (b) and (c) indicate the primary shear bands, the secondary shear bands and the slip steps)

300 nm~1 μm 的二次剪切带，在剪切带与滑移带之间可以观察到明显的台阶。

为了进一步研究样品内部的形变结构，对拉伸变形后表面形貌进行了透射电镜分析。在 TEM 照片中，没有发现与图 8 中非晶基体中剪切带对应的结构，可能是因为剪切带的数量非常有限，而且剪切带的宽度非常小，使得在制备透射电镜样品过程很难定位到这种结构细节。然而，晶体相内大量的变形结构在 TEM 下很容易被观察到。图 9a 所示为变形量为 1.2% 的复合材料，图 9b 是与其相对应的选区电子衍射花样，可以看出在

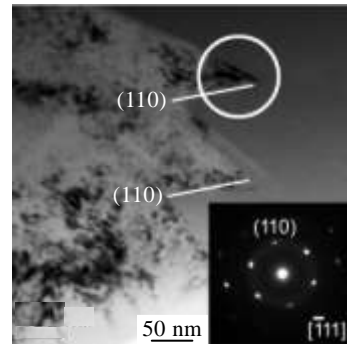


图 10 形变样品中的滑移台阶，插图是白色圆圈区域内的电子衍射花样

Fig.10 Slip step in the deformation sample, and the inset is SAED pattern of white circle

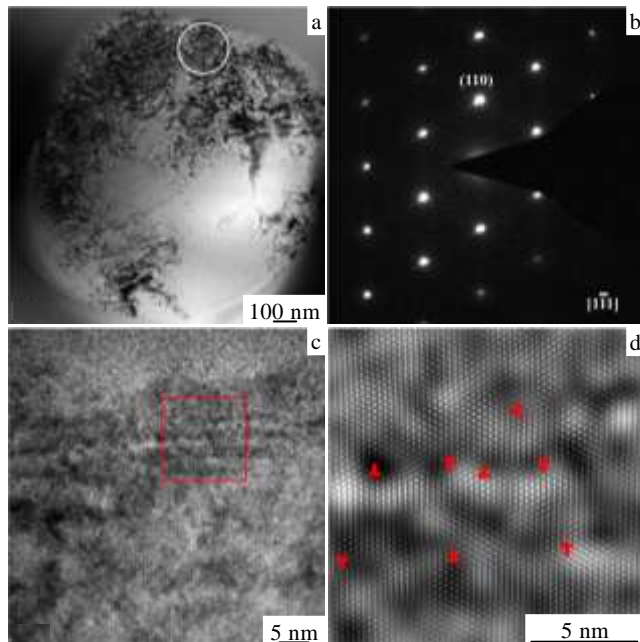


图 9 变形样品界面的 TEM 照片

Fig.9 Low magnification TEM image (a); SAED pattern of white circle in Fig.9a (b); HRTEM image of near the white circle in Fig.9a (c); the corresponding Fourier filtered image of the red rectangle in Fig.9c (d)

两相界面附近存在大量的位错积累，形成高密度的位错墙(图9c)。从图9d可以更加清楚的看到高密度的位错墙。

图 10 为断口区域的透射明场像，可以很清楚地观察到两相结构，其中灰色部分为非晶基体，白色部分为枝晶相，同时可以看到明显的滑移台阶，通过大量实验证明滑移台阶的间距在 50~500 nm，这与原位扫描电镜下观察到的结果一致，而且该滑移台阶的滑移面是{110}面，{110}面是体心立方中的密排面，容易滑移，因此在界面从晶体相塑性变形到非晶相传递过程中，主要是通过{110}面上的滑移台阶实现的，插图是白色圆圈内相对应的选区电子衍射花样。综上所述，非晶复合材料在弹性变形阶段，主要是位错在两相界面积累，在塑性变形阶段，主要是通过晶体相密排面{110}面上形成滑移台阶进行两相间应力传递，从而实现大的宏观塑性变形。

3 结 论

1) 利用 Bridgman 定向凝固技术成功制备了 β-Ti

增韧的非晶复合材料, 晶体相均匀的分布在非晶基体上, 对晶体相三维重构分析表明晶体相组织结构为枝晶形态, 二次枝晶臂为 1~3 μm , 具有很好的连接性, 非晶基体和枝晶相的化学成分标定结果分别为 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{34.8}\text{Cu}_{10.6}\text{V}_{9.6}$ 和 $\text{Ti}_{62.4}\text{Zr}_{18.4}\text{Cu}_{2.6}\text{V}_{16.6}$ (at%), 采用 EBSD 技术精确的计算出晶体相和基体相的体积分数分别为 62% 和 38%。

2) HRTEM 结果表明晶体相与非晶相通过 {110} 面结合, 界面能最低, 界面更强更稳定, 因此非晶复合材料中晶体相内部很少有位错存在, 在两相界面上没有应力集中。

3) 在准拉伸变形过程中晶体相中主要为位错增殖的过程, 而非晶基体相形变主要是以多重剪切带的形式进行。

4) 准拉伸过程中两相界面处协调作用表现为: 在弹性变形阶段, 位错在两相界面积累; 在塑性变形阶段, 主要是通过晶体相密排面 {110} 面上形成滑移台阶进行两相间应力传递, 从而实现大的宏观塑性变形。

参考文献 References

- [1] Guo H, Yan P F, Wang Y B *et al. Nat Mater*[J], 2007, 6: 735
 [2] Hays C C, Kim C P, Johnson W L. *Phys Rev Lett*[J], 2000, 84(13): 2901
 [3] Qiao J W, Chu M Y, Cheng L *et al. Mater Lett*[J], 2014, 119: 92
 [4] Wang Y S, Guo Z X, Ma R *et al. Prog Nat Sci*[J], 2014, 24: 121
 [5] Zhao Y Y, Men H, Estevez D *et al. Scripta Mater*[J], 2014, 78-79: 21
 [6] Guo S F, Liu L, Lia N *et al. Scripta Mater*[J], 2010, 62: 329
 [7] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A *et al. Nature*[J], 2008, 451: 1085
 [8] Hu X, Ng S C, Feng Y P *et al. Acta Mater*[J], 2003, 51: 561
 [9] Qiao J W, Sun A C, Huang E W *et al. Acta Mater*[J], 2011, 59: 4126
 [10] Wang Y S, Hao G J, Lin J P. *Int J Min Met Mater*[J], 2013, 20(6): 582
 [11] Tan H, Zhang Y, Li Y. *Intermetallics*[J], 2002, 10: 1203
 [12] Lee M L, Li Y, Schuh C A. *Acta Mater*[J], 2004, 52: 4121
 [13] Hui X, Dong W, Chen G L *et al. Acta Mater*[J], 2007, 55: 907
 [14] Xu Y K, Ma H, Xu J *et al. Acta Mater*[J], 2005, 53: 1857
 [15] Wu Y, Xiao Y H, Chen G L *et al. Adv Mater*[J], 2010, 22: 2770
 [16] Pauly S, Gorantla S, Wang G *et al. Nat Mater*[J], 2010, 9: 473
 [17] Wang Y S, Hao G J, Zhang Y *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2014, 45A: 2357
 [18] Wright S I, Nowell M M, Field D P. *Microsc Microanal*[J], 2011, 17: 316
 [19] Nagendra N, Ramamurty U, Goh T T *et al. Acta Mater*[J], 2000, 48(10): 2603
 [20] Chen P, Mao S C, Liu Y *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2013, 580: 114
 [21] Zhang Z F, He G, Eckert J *et al. Phys Rev Lett*[J], 2003, 91(4): 045 505
 [22] Fu X L, Li Y, Schuh C A. *Scripta Mater*[J], 2007, 56: 617

Microstructure and Deformation Mechanism of Titanium-Based Metallic Glass Matrix Composites

Guo Zhenxi¹, Wang Yongsheng², Sui Manling¹, Zhang Ze^{1,3}

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: *In-situ* β -Ti toughening Ti-based bulk metallic glass matrix composites (BMGCs) have been synthesized by the Bridgman solidification, and the microstructure, phase composition and chemical composition of this material has been studied by XRD, SEM, EBSD, TEM, EDS and three-dimensional reconstruction method. Based on these, the deformation process was studied by *in-situ* SEM, EBSD and TEM. The results show that the crystal phase is dendritic morphology, which has the very good connectivity and the secondary dendrite arm of 1~3 μm . The chemical composition of dendritic crystal phase is $\text{Ti}_{62.4}\text{Zr}_{18.4}\text{Cu}_{2.6}\text{V}_{16.6}$ (at%) and the amorphous matrix is $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{34.8}\text{Cu}_{10.6}\text{V}_{9.6}$. The volume fractions of the dendrites and the amorphous are 61.5% and 38%, respectively. The crystal phase deformation is mainly for dislocation multiplication, and the amorphous matrix deformation is mainly in the form of multiple shear bands. In the elastic deformation stage, the dislocation accumulates in two phase interface; in the plastic deformation stage, the {110} slip step forms to transfer stress, making the good plasticity.

Key words: amorphous; composites; microstructure; deformation mechanism

Corresponding author: Guo Zhenxi, Ph. D., Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67396644, E-mail: guozhenxi9999@163.com