

块体非晶合金在低温下的剪切带特征

李 磊¹, 魏炳忱¹, 张泰华², 谷建生¹, 彭 伟¹

(1. 中国科学院力学研究所 国家微重力实验室, 北京 100080)

(2. 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 通过宏观洛氏压痕实验在低温 (193 K) 下对玻璃转变温度和本征脆性具有显著差别的 5 种典型非晶合金 ($Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, $La_{55}Al_{25}Cu_{10}Ni_5Co_5$, $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{47.9}Ti_{0.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}$, $Fe_{52}Cr_{15}Mo_9Er_3C_{15}B_6$) 的剪切带特征进行了研究。考查了剪切带间距和数量与归一化温度和材料本征脆性的关联, 并根据放射状剪切带的夹角讨论了不同合金的压力敏感系数及其影响因素。

关键词: 块体非晶合金; 洛氏压痕; 剪切带; 本征脆性

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)S4-725-05

块体非晶合金的高强度、高硬度、高韧性等一系列优异力学性能,使其具有广阔的应用前景^[1~3]。然而,非晶合金室温下塑性变形高度集中在少数的剪切带中,绝大部分非晶合金不具有显著的宏观塑性变形能力,这限制了非晶合金在关键结构材料领域的应用。研究非晶合金塑性变形过程中剪切带的形成机制和控制因素,并藉此获得提高非晶合金塑性的方法是当前研究的重点问题之一。研究不同合金体系中剪切带的特征及其影响因素是理解非晶合金塑性变形机理的重要手段,但是由于多数合金体系材料的宏观塑性变形能力接近于零,而且在常规压缩等实验中,样品表面的剪切带台阶的出现和分布具有很大的随机性,这使得关于剪切带特征的系统研究结果至今仍很有限。近年来不同尺度的压入方法被越来越多的用于研究非晶合金的塑性变形行为^[4~13],这是由于压入实验所需的材料体积很小,可以在同一样品中进行大量实验,避免了常规力学测试中不同样品间可能存在的性能差异;另一方面,压入实验条件下,样品处于多轴应力状态,剪切带的扩展受到周围纯弹性变形材料的束缚,剪切带难以快速扩展并形成裂纹,一些准脆性材料在这种情况下也可以发生显著的塑性变形。这使人们有机会系统的研究不同体系非晶合金的塑性变形行为。然而在纳米压痕表面只能观察到很少量的剪切带^[4~10];使用界面粘结宏观压入方法尽管能够提供大量的压痕下方的剪切带特征信息,但软界面的存在影响了材料变形过程中的真实应力分布^[6,10~13]。而且维氏和

贝氏等压头的压痕周围表面所提供的剪切带信息很少^[5,7,9~12],尤其对于低玻璃转变温度 (T_g) 合金在室温下由于结构弛豫和粘性流动的影响样品表面基本没有剪切带出现^[7,9]。本文采用圆锥形压头的深度敏感宏观压入实验方法,研究了 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, $La_{55}Al_{25}Cu_{10}Ni_5Co_5$, $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{47.9}Ti_{0.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}$, $Fe_{52}Cr_{15}Mo_9Er_3C_{15}B_6$ 等 5 种具有不同本征脆性和不同 T_g 的典型非晶合金在压入变形后的剪切带特征,初步探讨了其影响因素和机理。

1 实 验

制备 5 种块体非晶合金样品,其中名义成分为 $La_{55}Al_{25}Cu_{10}Ni_5Co_5$, $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ 和 $Zr_{47.9}Ti_{0.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}$ 的 3 种合金利用真空电弧炉在高纯氩气环境下熔炼母合金,利用铜模吸铸法制备直径为 3 mm,长度约为 80 mm 的棒状样品。 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 和 $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ 合金用 Cu-Gd 或 Ni-P 中间合金和纯金属元素在感应电炉里熔炼,然后用喷铸法制备成直径 3 mm,长度约为 70 mm 的棒状样品。各合金元素及中间合金的纯度均高于 99.9%,成分均为原子分数。用 Siemens D5000 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha$) 进行 X 射线衍射分析 (XRD)。热分析用 Netzsch-404C 型差示扫描量热仪 (DSC),加热速率为 20 K/min。低温宏观压入测试在 MTS810 材料试验机的环境箱中进行,利用液氮喷淋使环境箱内温度稳定在 193 K,保温 5 min 后开始测试。试验所用压头为标准的金刚石圆锥形洛

收稿日期: 2008-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50731008, 50771102 和 10572142) 及国家重点基础研究发展计划 (2007CB613905) 资助

作者简介: 李 磊,女,1982 年生,博士生;通讯作者: 魏炳忱,中国科学院力学研究所国家微重力实验室,北京 100080,电话: 010-82544091, E-mail: weibc@imech.ac.cn

氏压头，锥角为 120°。测试时采用载荷控制的方式，以恒定的加载速率压入样品，直到达到设置的最大载荷，保载 10 s 后完全卸载。实验前，样品经研磨和抛光到镜面光洁度。压痕表面形貌特征使用光学显微镜和 JSM-6460 扫描电子显微镜 (SEM) 观测。

2 结果和讨论

5 种块体非晶合金样品 (Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀, La₅₅Al₂₅Cu₁₀Ni₅Co₅, Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀, Zr_{47.9}Ti_{0.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}, Fe₅₂Cr₁₅Mo₉Er₃C₁₅B₆) 的 XRD 结果显示各合金均为典型的非晶结构，在 XRD 分辨范围内没有晶态相存在。另外，5 种合金在 20 K/min 升温速率下的典型 DSC 曲线中都表现出明显的玻璃转变过程和尖锐的晶化放热峰，这进一步证实了其非晶结构。它们的玻璃转变温度 (T_g)、晶化温度 (T_x) 和过冷液相区宽度 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 分别在表 1 中列出。这些特征数值与文献中报道的相同合金的结果相符合^[14]。由表 1 还可以看到这 5 种非晶合金的特征温度 (T_g , T_x) 按照 Mg 基、La 基、Pd

基、基合金的 T_g 最高，为 810 K。5 种材料在 193 K 下 Zr 基、Fe 基的顺序连续增高，并分布在一个很宽的温度范围内，其中 Mg 基合金的 T_g 最低，为 409 K；Fe 的归一化温度 (T/T_g , T 为测试温度) 也在表 1 中列出。

在低温 (193 K) 下，用深度敏感的宏观洛氏压入实验研究了这 5 种典型块体非晶合金的塑性变形特征。图 1 是 5 种非晶合金样品在宏观洛氏压入实验后的典型压痕表面形貌图。从图中可以观察到不同合金在压痕周围的塑性变形特征有明显区别，Mg 基和 Fe 基合金在圆形压痕周围发生了断裂，裂纹沿着径向扩展，在球形和圆锥形压头周围，径向为拉应力方向。Fe 基合金的压痕周围没有观察到明显的剪切带特征，但值得注意的是本征脆性的 Mg 基合金^[15,16]周围可以观察到大量细小的放射状剪切带。La 基、Pd 基和 Zr 基非晶合金的压坑周围有两种剪切带特征：近相互正交的两组放射状剪切带 (剪切力方向)，和沿圆周方向 (压应力方向) 的环形剪切带。其中 La 基和 Pd 基合金具有大量的环形剪切带，而 Zr 基合金中环形剪切带数量相对很少。这种环形剪切带与棱锥形的维氏和贝氏压头周围非晶合金的塑性变形特征接近^[5,7,9-12]，可能源自压头底部材料被挤到样品表面过程中材料的不均匀流动 (沿剪切面的不均匀滑移)，而放射状剪切带的扩展方向则非常接近于最大剪应力方向，因此能够更直接反映非晶合金剪切变形的过程。本文中主要探讨放射状剪切带的特征。通过细致的图像分析和测量，我们比较了在压痕周围塑性变形区显示剪切带特征的 Mg 基、La 基、Pd 基、Zr 基 4 种合金的剪切带平均间距 (压痕边缘位置)，结果如图 2 所示。Mg 基合金的剪切带平均间距远低于其它 3 种合金，为约 12 μm ，

表 1 5 种块体非晶合金的特征温度及 G/B , 2θ , α 和剪切带间距值

Table 1 Characteristic temperature, G/B , 2θ , α and shear band spacing of five BMGs

Item	Mg-based	La-based	Pd-based	Zr-based	Fe-based
T_g/K	409	461	566	701	810
T_x/K	486	543	663	763	900
T/T_g	0.472	0.419	0.341	0.275	0.238
G/B	0.428	0.354	0.221	0.301	0.47
$2\theta/(\text{°})$	76	80	84	87	-
α	0.249	0.176	0.105	0.052	-
Spacing/ μm	12	40	38	36	-

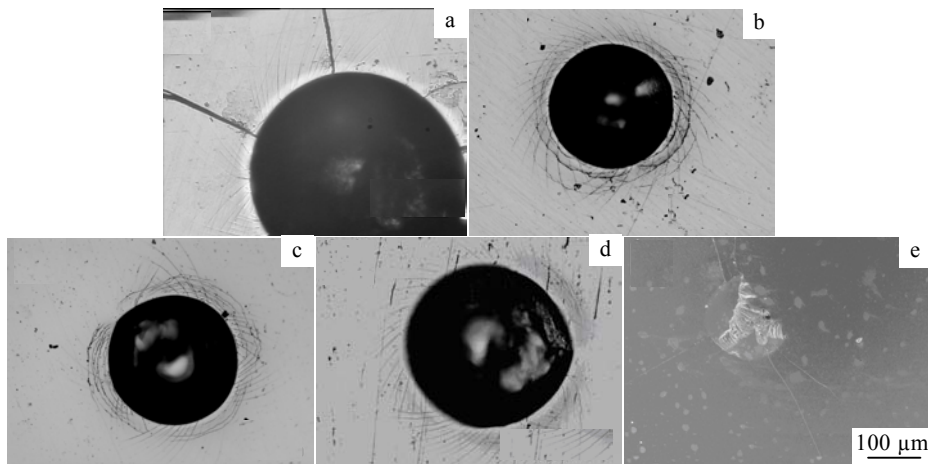


图 1 非晶合金在相同的加载速率下压痕表面形貌典型特征

Fig.1 Typical morphologies around the indents after macroindentation at the same loading rate of five BMGs: (a) Mg-based, (b) La-based, (c) Pd-based, (d) Zr-based, and (e) Fe-based

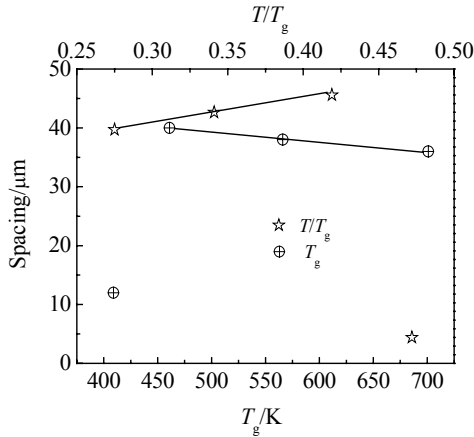


图 2 5 种非晶合金的剪切带平均间距

Fig.2 The average spacing of shear bands of $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, $La_{55}Al_{25}Cu_{10}Ni_5Co_5$, $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{47.9}Ti_{0.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}$ and $Fe_{52}Cr_{15}Mo_9Er_3C_{13}B_6$ BMGs

而 La 基、Pd 基和 Zr 基合金的剪切带间距分别约为 40、38、36 μm 。最近 Nieh 等人利用线性不稳定性理论探讨了剪切带空间分布与归一化温度的关系，提出在低归一化温度下，剪切带的数量密度增加（间距减小），即在相同测试温度下高 T_g 合金在塑性变形过程中剪切带数量多于低 T_g 合金（剪切带间距减少）^[17]。本文中 La 基、Pd 基、Zr 基 3 种非晶合金的剪切带间距表现出随 T_g 增高（ T/T_g 降低）而单调减小的特征（图 1，表 1），与此预测相符。而 Mg 基合金显著偏离了这一对应关系，主要因为 Mg 基合金在压入过程中发生了径向断裂，裂纹对宏观塑性变形的贡献显著，使压入试验的有效位移显著降低，造成剪切带间距与其它 3 种合金不可比。

还需要指出的是，Mg 基、La 基、Pd 基、Zr 基和 Fe 基非晶合金的本征塑性变形能力具有显著差别。Greer 和 Johnson 等人分别提出剪切模量和体模量的比值 (G/B) 和泊松比 (ν) 可以作为评价非晶合金本征脆性，对于非晶合金而言，高的 G/B 值或低的 ν 表明材料高的本征脆性^[15,18]。表 1 中列出了从文献中获得的 G/B 值^[19]，对比其剪切带间距可以看到，剪切带间距与 G/B 值没有明确的对应关系，例如 G/B 值最低的 Pd 基合金的剪切带间距大于 Zr 基的间距。一般认为非晶合金的塑性变形能力与剪切带的数目直接相关，韧性材料对应于多重剪切带的开动，反之脆性材料中单一剪切带容易迅速扩展并导致裂纹的形成。在本文中的宏观压入实验使我们能够比较不同本征脆性材料在同样塑性变形量下的剪切带特征。结果显示 Mg 基合金在压入过程中发生了断裂，但仍然可以看到压痕周围大量细密的剪

切带（图 1a）；Fe 基合金在本文的实验中并没有观察到剪切带，但前面利用界面粘接方法在维氏压头下方，也能够观察到大量细密的剪切带^[10]；相反本征韧性的 Pd 基和 Zr 基合金的剪切带数量相对较少，而且也与本征脆性指标相对应。这表明，剪切带开动的数量并不能单独反映非晶合金的塑性变形能力。

对于 Mg 基、La 基、Pd 基和 Zr 基合金，压痕周围存在两组相互接近于正交的放射状剪切带（图 1），这 2 组径向剪切带的内括角 (2θ) 从圆形压痕边缘向外发散，对于纯剪切状态下，2 个剪切带的夹角 2θ 应是 90° 。对于压力敏感材料， 2θ 在正应力的影响下发生偏转，小于 90° 。目前越来越多的实验和计算结果表明^[20,21]，非晶合金的屈服准则符合 Mohr-Coulomb 准则，根据这一准则：

$$\tau_y = \tau_0 - \alpha \sigma_n \tag{1}$$

其中， τ_y 为有效剪切屈服应力， τ_0 为常量， α 为压力敏感因子， σ_n 为剪切区域正应力。由公式（1）可以看出，剪切平面上的正应力对非晶合金的变形和断裂过程起着重要的作用，而正应力的贡献则由压力敏感系数 α 控制。对于本实验中的压头几何特征， α 可以由下式计算：

$$\alpha = \frac{\cos(2\theta)}{\sin(2\theta)} \tag{2}$$

图 3 中给出了 4 种块体非晶合金的两组放射状剪切带特征的局部放大图以及夹角 2θ 。各非晶合金体系的剪切带夹角 2θ 和压力敏感系数 α 的结果列于表 1 和图 4。

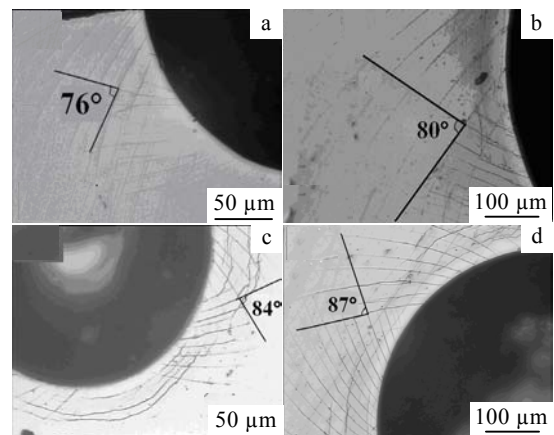


图 3 4 种非晶合金的放射状剪切带特征的局部放大图以及夹角 2θ

Fig.3 Local enlarged morphologies and the included angles 2θ of shear bands emanating from the edge of Rockwell indents for four BMGs: (a) Mg-based, (b) La-based, (c) Pd-based, and (d) Zr-based

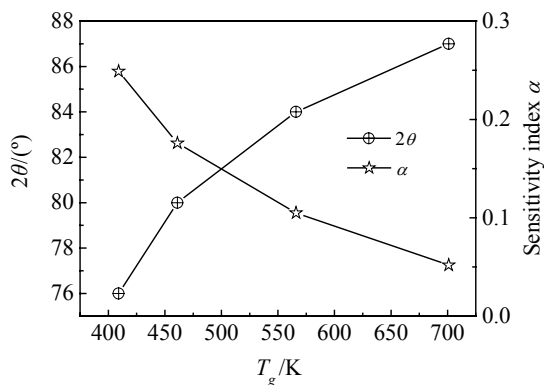


图 4 Mg 基、La 基、Pd 基和 Zr 基非晶合金的剪切带间夹角 2θ 和压力敏感系数 α

Fig.4 The included angles between shear bands (2θ) and sensitivity index (α) of Mg-based, La-based, Pd-based and Zr-based BMGs

由图 4 可以看到几种非晶合金在此实验条件下表现出明显不同的压力敏感特性：Mg 基合金的压力敏感系数最高，为 0.24；Zr 基合金的 α 最低，为 0.052，接近于非压力敏感材料。另外，非晶合金的压力敏感系数（或 2θ ）在本文的 4 种合金中表现出与 T_g （或 T/T_g ）具有对应关系， α 随 T_g 的降低（或 T/T_g 的增高）而增加，表明压力敏感性的增强。换言之，对高 T_g 或低 T/T_g 合金，压力对剪切变形的贡献较小。关于这方面的机制还有待于进一步研究，一种可能的原因是低 T_g 和高 T/T_g 合金的粘度相对较低，原子活动能力高，在压力作用下能够发生一定的粘性流动，从而影响合金的剪切流动；而高 T_g 和低 T/T_g 合金的原子活动能力低，受压力的影响相对较小。

3 结 论

低温 (193 K) 下 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, $La_{55}Al_{25}Cu_{10}Ni_5Co_5$, $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{47.9}Ti_{0.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}$, $Fe_{52}Cr_{15}Mo_9Er_3C_{15}B_6$ 5 种非晶合金在宏观压入过程中表现出不同的剪切带特征，剪切带的数量和间距不与材料的本征脆性相对应，但对于 La 基、Pd 基和 Zr 基 3 种合金剪切带间距与归一化温度成正比。所研究的 Mg 基、La 基、Pd 基和 Zr 基合金屈服和塑性流动均具有压力敏感性，压

力敏感系数与材料的玻璃转变温度或归一化温度相关。

参考文献 References

[1] Johnson W L. *MRS Bull*[J], 1999, 10: 42
 [2] Inoue A. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 1383
 [3] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng R*[J], 2004, 44: 45
 [4] Schuh C A, Lund A C, Nieh T G. *Acta Mater*[J], 2004, 52: 5879
 [5] Schuh C A, Nieh T G. *Acta Mater*[J], 2003, 51: 87
 [6] Xing D M, Zhang T H, Li W H *et al. Science in China E*[J], 2006, 49: 414
 [7] Wei B C, Zhang L C, Zhang T H *et al. J Mater Res*[J], 2007, 22: 258
 [8] Dai L H, Liu L F, Yan M *et al. Chin Phys Lett*[J], 2004, 21: 1593
 [9] Peng W, Wei B C, Zhang T H *et al. Mater Trans*[J], 2007, 48: 1759
 [10] Li W H, Wei B C, Zhang T H *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15: 706
 [11] Jana S, Bhowmick R, Kawamura Y *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12: 1097
 [12] Jana S, Ramamurty U, Chattopadhyay K *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2004, 375: 1191
 [13] Ramamurty U, Jana S, Kawamura Y *et al. Acta Mater*[J], 2005, 53: 705
 [14] Liu W Y, Zhang H F, Wang A M *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2007, 459: 196
 [15] Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L. *Philo Mag Lett*[J], 2005, 85: 77
 [16] Zhang Y, Greer A L. *J Alloys Compounds*[J], 2007, 434: 2
 [17] Gao Y F, Yang B, Nieh T G. *Acta Mater*, 2007, 55: 2319
 [18] Schroers J, Johnson W L. *Phys Rev Lett*[J], 2004, 93: 255 506
 [19] Wang W H. *J Appl Phys*[J], 2006, 99: 093 506
 [20] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. *Acta Mater*[J], 2003, 51: 1167
 [21] Donovan P E. *Acta Mater*[J], 1989, 37: 445

Shear Band Features of Bulk Metallic Glasses During Indentation at Cryogenic Temperature

Li Lei¹, Wei Bingchen¹, Zhang Taihua², Gu Jiansheng¹, Peng Wei¹

(1. National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2. State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: In this work, shear band features of five typical bulk metallic glasses (BMGs) were investigated through instrumented macroindentation at cryogenic temperature (193 K). These materials include $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, $La_{55}Al_{25}Cu_{10}Ni_5Co_5$, $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{47.9}Ti_{10.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}$, $Fe_{52}Cr_{15}Mo_9Er_3C_{15}B_6$, which show remarkable difference in glass transition temperature and intrinsic brittleness. The correlation of the spacing and numbers of shear band with the normalized temperature and intrinsic brittleness of the materials were examined. Moreover, pressure sensitivity index of the BMGs was discussed based on the included angles between the shear bands.

Key words: bulk metallic glass; instrumented macroindentation; shear band; intrinsic brittleness

Biography: Li Lei, Candidate for Ph. D.; Corresponding Author: Wei Bingchen, National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China, Tel.: 0086-10-82544091, E-mail: weibc@imech.ac.cn