



## 非晶合金专题

## Zr基与Ti基非晶合金的不同划痕变形行为

卢通<sup>①②</sup>, 夏雷<sup>①</sup>, 胡铮<sup>②</sup>, 邢建硕<sup>②</sup>, 胡燕萍<sup>②</sup>, 徐光跃<sup>②</sup>, 魏炳忱<sup>②\*</sup>

①上海大学材料学院, 上海 200072;

②中国科学院力学研究所, 北京 100190

\*联系人, E-mail: weibc@imech.ac.cn

收稿日期: 2012-03-20; 接受日期: 2012-04-10; 网络出版日期: 2012-05-16

国家自然科学基金(批准号: 51071166, 50731008, 51171100)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB613905)资助项目

**摘要** 采用划痕法研究了  $Zr_{47.9}Ti_{0.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}$  与  $Ti_{40}Zr_{25}Be_{30}Cr_5$  两种非晶合金的塑性变形特征, 考查了载荷与划痕速度对塑性变形特征的影响. 结果表明两种铸态非晶合金样品的剪切带表现出不同的特征: Ti基非晶合金在划痕两侧剪切带呈现分枝特征, 随着载荷和划痕速度的增加, 出现多重分枝和混乱分布特征; 而Zr基非晶合金的剪切带特征以一次剪切带为主, 随载荷和划痕速度增加, 剪切带特征向单一、平滑趋势转变. 进一步研究了弛豫对Zr基非晶合金划痕变形特征的影响, 发现弛豫使Zr基非晶合金剪切带向分枝型特征转变. 从自由体积观点探讨了两种合金中不同剪切带特征的形成和演化机制.

**关键词** 非晶合金, 划痕, 剪切带, 塑性变形**PACS:** 62.20.Fe, 81.05.Kf, 62.20.Qp, 81.40.Pq**doi:** 10.1360/132012-293

与传统工程金属合金材料相比, 大块非晶合金具有高强度、高耐磨性、高断裂强度等许多优异的力学性能, 使其具有重要的应用前景<sup>[1-5]</sup>, 但是, 非晶合金在低温和高应变速率条件下发生不均匀的剪切变形并通过剪切带的形核与迅速扩展来适应塑性变形. 这种独特变形机制使其在室温下表现为宏观脆性, 限制了其在结构材料方面的发展. 因此, 非晶合金的塑性变形机制和增韧方法的研究引起了广泛关注<sup>[6]</sup>. 压入方法由于其多轴应力束缚的特点, 易产生大的塑性变形量, 可系统研究静态压痕下的的剪切带形貌与特征<sup>[7-11]</sup>. 而对于如摩擦、切削、冲击加载等动态条件下的变形研究, 静态压入法就有一定的

局限性. 在大量的非晶态合金的摩擦磨损的实验工作中, 报道了非晶合金在不同方式、不同磨损环境下的耐磨损性能以及摩擦磨损机制, 却较少地提及到摩擦磨损过程中的塑性变形<sup>[12-14]</sup>. 划痕法具有动态加载的特性, 同时又具有摩擦磨损的特性. 通过纳米压针、原子力探针等非晶合金微观划痕变形的研究发现, 载荷与速度对非晶合金的摩擦系数、磨屑形貌以及磨损量有一定的影响<sup>[15,16]</sup>. 利用维氏压头以及贝氏压头进行的宏观划痕变形研究中观察到了磨痕两侧以及下方的不规则剪切带形貌<sup>[17]</sup>. 然而载荷与划痕速度对划痕剪切变形特征的影响仍未有相关报道. 本文选取具有近似力学性能的非晶合金体系,

**引用格式:** 卢通, 夏雷, 胡铮, 等. Zr基与Ti基非晶合金的不同划痕变形行为. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 603-608

Lu T, Xia L, Hu Z, et al. Deformation patterns in Zr-based and Ti-based metallic glasses under scratch processes (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 603-608, doi: 10.1360/132012-293

Zr<sub>47.9</sub>Ti<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.1</sub>Cu<sub>39.3</sub>Al<sub>9.4</sub> 与 Ti<sub>40</sub>Zr<sub>25</sub>Be<sub>30</sub>Cr<sub>5</sub>, 用划痕法对比研究了两种体系合金在不同的实验载荷与划痕速度下的剪切带特征, 并进一步研究了结构弛豫对剪切带特征的影响。

## 1 实验方法

将纯度高于 99.9% 的 Zr, Ti, Ni, Cu, Al, Cr 和 Be 原料分别按照两种合金相应的原子百分比进行配料. 利用真空电弧炉在高纯氩气环境下反复熔炼 5–7 次, 利用铜模吸铸法制备成尺寸为 190 mm×20 mm×2 mm 的板状块体非晶合金. 用 X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$ )进行 X 射线衍射结构分析, 热分析用 Netzsch-404c 型高温差示扫描热量仪(DSC). 两种非晶合金力学性能参数示于表 1<sup>[1,18,19]</sup>. 将非晶板切割成截面为 20 mm×20 mm 的试样块, 并进行研磨、抛光制成镜面. 划痕实验在涂层/材料表面形貌性能测试仪上进行, 划痕压头顶端夹角为 120°并镶有直径 200  $\mu$ m 的金刚石球. 首先以 100 N min<sup>-1</sup> 的加载速率压入样品, 保载 3 s 后在设定的载荷和速度下进行划痕. 不同载荷实验所采取的条件分别为 10–100 N, 划痕速率为 10 mm·min<sup>-1</sup>. 不同划痕速率实验测试条件分别为 10–80 mm·min<sup>-1</sup>, 划痕载荷为 50 N. 非晶样品的弛豫过程是在 DSC 仪器中进行的, 分别在低于玻璃化转变温度 50 K 的温度下恒温退火 3 和 6 h. 重复 50 N, 80 mm·min<sup>-1</sup> 条件下的划痕实验. 划痕表面形貌特征观测使用 JSM-6460 扫描电子显微镜(SEM).

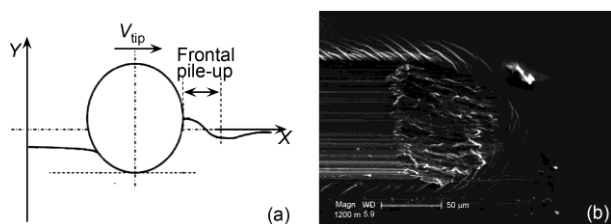


图 1 划痕过程压头与材料接触(a)和划痕前方剪切带扩展形貌(b)

Figure 1 The diagram of contact surface in scratch (a) and the shear bands morphology in front of scratch (b).

表 1 Zr 基和 Ti 基非晶合金力学性能参数

Table 1 Mechanical properties of Zr- and Ti-based BMGs

	泊松比 $\nu$	剪切模量 $G$ (GPa)	屈服强度 $\sigma_y$ (GPa)	体模量 $K$ (GPa)	塑性应变 $\epsilon_p$ (%)	$G/K$
Zr 基 BMG	0.397	32.1	1.50	106.8	3.51	0.301
Ti 基 BMG	0.352	35.2	1.72	103.1	5.36	0.341

## 2 实验结果

划痕过程中压头与材料接触形貌如图 1(a)所示<sup>[20]</sup>. 在压头的前方存在一堆积区, 储存大量变形能, 成为剪切带的发源地. 如图 1(b)所示为划痕前方剪切带扩展形貌. 压头前方的剪切带为围绕压头的圆弧, 当剪切带扩展到压头两侧时, 开始变直并向外发散.

### 2.1 不同载荷实验

Ti<sub>40</sub>Zr<sub>25</sub>Be<sub>30</sub>Cr<sub>5</sub> 非晶合金在 30–80 N, 10 mm·min<sup>-1</sup> 条件下的划痕剪切带分别示于图 2 中(a)–(c); Zr<sub>47.9</sub>Ti<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.1</sub>Cu<sub>39.3</sub>Al<sub>9.4</sub> 非晶合金在相对应载荷条件下的划痕剪切带分别示于图 2 中的(d)–(f)(划痕方向均为从左至右). Ti 基非晶合金在 50 N 和 80 N 载荷下划痕形貌中, 每条主剪切带上都会衍生出 3–5 条细小的剪切带分支(如图 2(b)和(c)). 从剪切带形貌变化趋势可以看出, 随着加载载荷的增大, Ti 基非晶合金剪切带由一次剪切带主导, 逐渐向相互交错的树枝状转变. 对于 Zr 基非晶剪切带形貌变化: 载荷在 30 N 时剪切带呈单一直条状, 并随着载荷增大, 剪切带弯曲程度减小. 如图 2(e)中 Zr 基剪切带后半段与前半段基本成 160°夹角. 图 2(f)剪切带两段基本成 180°. 实验结果表明, 随着载荷的增加, 两种非晶合金剪切带形貌均发生了显著的变化, 且 Ti 基试样剪切带形貌变化不同于 Zr 基试样.

### 2.2 不同划痕速度实验

如图 3 所示分别为 Ti 基与 Zr 基非晶在 50 N, 30–80 mm·min<sup>-1</sup> 条件下的剪切带形貌. 实验结果表明: 随着划痕速度的增加, Ti 基非晶与 Zr 基非晶剪切带形貌变化呈现了不同的趋势. 图 3(c)所示 Ti 基非晶主剪切带之间存在枝杈状细小剪切带, 且排列杂乱无章, 每条剪切带无一定的规律性. 图 3(e)和(f)所示随着划痕速度的增加, Zr 基非晶剪切带分支减少且呈单一的一次剪切带, 剪切带与划痕夹角基本固定为 26°.

### 2.3 Zr 基 BMG 弛豫态的划痕实验

非晶合金在弛豫过程中原子迁移、扩散, 体系向

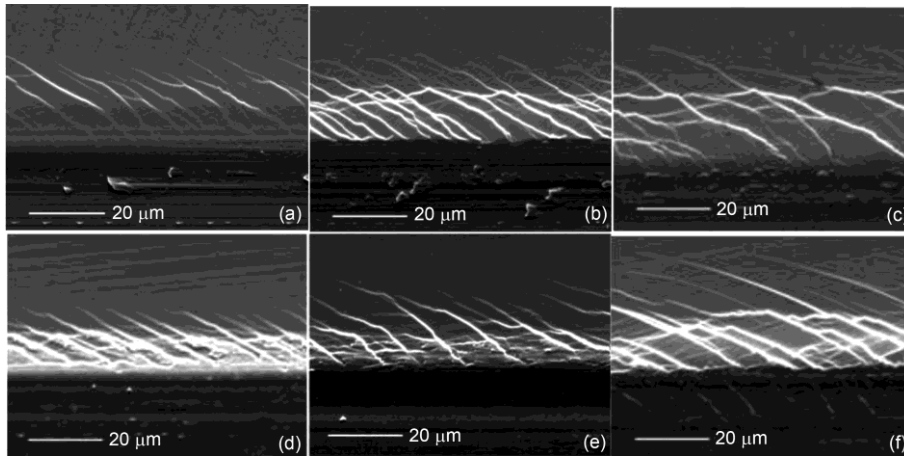


图2 Ti基与Zr基非晶合金在不同载荷下的剪切带划痕

(a) Ti-based 30 N; (b) Ti-based 50 N; (c) Ti-based 80 N; (d) Zr-based 30 N; (e) Zr-based 50 N; (f) Zr-based 80 N

Figure 2 The scratch shear bands of Ti- and Zr-based BMG under different applied load. (a) Ti-based 30 N; (b) Ti-based 50 N; (c) Ti-based 80 N; (d) Zr-based 30 N; (e) Zr-based 50 N; (f) Zr-based 80 N.

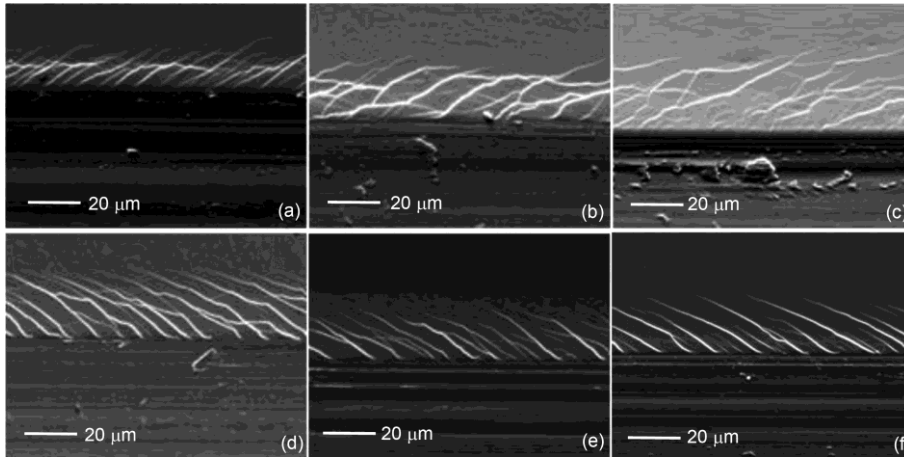


图3 Ti基非晶与Zr基非晶不同划痕速度下的剪切带形貌

(a) Ti-based 30 mm·min<sup>-1</sup>; (b) Ti-based 50 mm·min<sup>-1</sup>; (c) Ti-based 80 mm·min<sup>-1</sup>; (d) Zr-based 30 mm·min<sup>-1</sup>; (e) Zr-based 50 mm·min<sup>-1</sup>; (f) Zr-based 80 mm·min<sup>-1</sup>

Figure 3 The scratch shear bands of Ti- and Zr-based BMG under different scratch velocity. (a) Ti-based 30 mm·min<sup>-1</sup>; (b) Ti-based 50 mm·min<sup>-1</sup>; (c) Ti-based 80 mm·min<sup>-1</sup>; (d) Zr-based 30 mm·min<sup>-1</sup>; (e) Zr-based 50 mm·min<sup>-1</sup>; (f) Zr-based 80 mm·min<sup>-1</sup>.

内能较低的状态转变,其自由体积浓度随弛豫时间增加而减少. Zr基非晶合金在  $T_g$  点附近弛豫 6 h 后,自由体积浓度可降低约 2 个数量级<sup>[21,22]</sup>. 如图 4 所示分别为铸态和不同弛豫态 Zr 基样品在 50 N, 80 mm·min<sup>-1</sup> 条件下的划痕剪切带. 图 4(a)所示铸态样品剪切带基本成 180°且平滑. 图 4(c)所示为 Zr 基非晶弛豫 6 h 样品,可以看到剪切带发生 20°-30°偏转,剪切带相互交错贯穿. 这与前面所述 Ti 基剪切带形貌非常相似.

### 3 讨论

室温下,非晶态合金的塑性变形主要是以剪切变形的方式进行. 剪切带的形成和扩展是非晶态合金发生非均匀变形的显著特征之一. 根据自由体积模型认为,自由体积浓度对剪切带的形成和扩展有很大影响<sup>[6]</sup>. 本实验中,选取的Ti基与Zr基两种非晶合金体系的宏观力学性能差别不大(表 1),表现出相近的屈服强度和宏观塑性应变, Zr 基非晶合金具有较

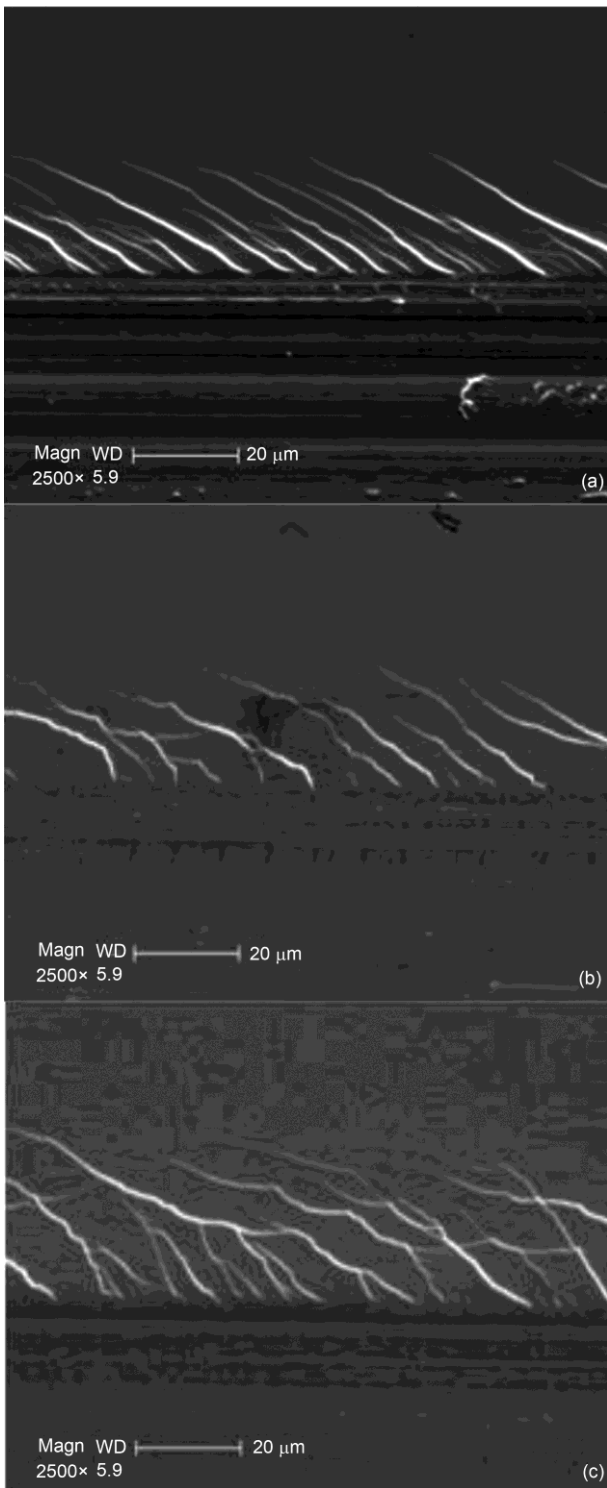


图 4 Zr 基不同结构弛豫态非晶样品划痕形貌  
(a) 铸态; (b) 弛豫 3 h; (c) 弛豫 6 h

Figure 4 The scratch shear bands of Zr-based BMG in different relaxation states (a) as-cast; (b) relaxation 3 h; (c) relaxation 6 h.

高的泊松比, 而 Ti 基非晶合金具有较高的剪切模量和体模量的比值. 尽管两者的宏观塑性变形能力接近, 但在划痕实验条件下, 塑性变形区中剪切带的扩展特征表现出很大差别. 图 2 和 3 表明, 随着载荷和划痕速度的增大, Zr 基非晶合金呈单一条状剪切带且越来越直. 而 Ti 基非晶合金剪切带多呈现曲折甚至密集的枝杈状. 剪切带扩展过程的显著差别可能与两种合金自由体积浓度的差别有关. 为此, 利用 DSC 研究了两种非晶合金在玻璃转变温度附近的热力学行为. 图 5 为 Zr 基与 Ti 基非晶合金在  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率下的 DSC 曲线的局部放大图. 曲线分别在两种合金的  $T_g$  点附近有一个明显的吸热峰, 这个吸热峰代表了损失的自由体积在玻璃转变开始阶段的重新获得. Zr 基非晶合金的吸热峰远远低于 Ti 基非晶合金, 说明 Zr 基非晶合金在玻璃化转变过程中, 重新获得了较低浓度的自由体积. 这也间接表明, Zr 基非晶合金在铸态具有相对高的自由体积浓度. 通过研究弛豫对 Zr 基非晶合金划痕塑性变形特征的影响, 进一步证实了这一点. 在本文实验条件下, 弛豫 6 h 可使 Zr 基非晶合金的自由体积浓度降低~2 个数量级, 而划痕两侧的剪切带特征研究表明, 随着弛豫时间的延长, 自由体积浓度逐渐降低, 对应的剪切带特征从平直的一次剪切带主导, 向剪切带分支和偏转发展, 这与自由体积浓度较低的 Ti 基非晶合金的结果相吻合.

非晶合金变形的剪切转变区(STZ)的微观模型认

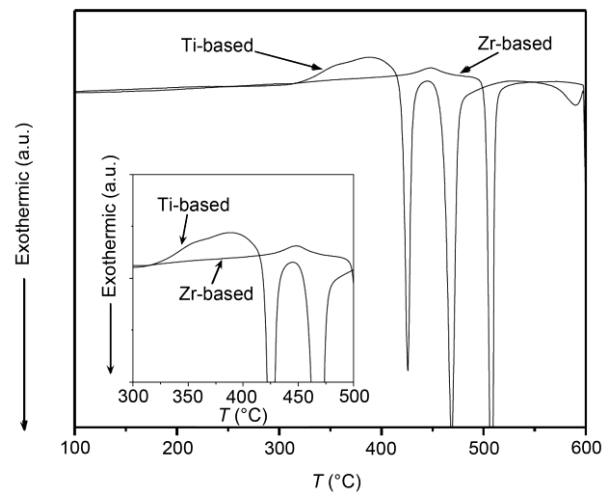


图 5 Zr 基与 Ti 基非晶合金在  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率下的 DSC 曲线的局部放大图

Figure 5 The DSC analysis of Zr- and Ti-based BMG in  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

为<sup>[23,24]</sup>, 塑性变形的基本单元 STZ 并不是自由的, 而是被周围没有发生 STZ 的弹性介质约束着. STZ 的流动过程需要一定的激活能. 因此 STZ 依赖于材料的局部微观结构, 易于在自由体积较高的局部区域首先激活. 本实验中 Ti 基非晶合金自由体积浓度较小, 只有少部分区域的自由体积浓度满足 STZ 的开动条件, 且不均匀分布在未变形区域周围. 由于 STZ 的流动优先寻找周围自由体积浓度较高处, 导致 Ti 基非晶剪切带形貌曲折扩展. 而对于 Zr 基非晶合金, 其自由体积浓度远高于 Ti 基, 在剪切带的扩展过程中, 未发生变形区域周围的绝大部分区域的自由体积都达到 STZ 激活体积, 其剪切带扩展较为顺利呈平直状. 随着载荷和划痕速度的增加, 非晶合金基体发生塑性变形的程度以及应变率都增加, 剪切带扩展速度也越快, Zr 基非晶合金的剪切形貌越直. 因此对比

两种体系的非晶合金, 自由体积的浓度对剪切带形貌有重要影响.

## 4 结论

通过对  $Zr_{47.9}Ti_{0.3}Ni_{3.1}Cu_{39.3}Al_{9.4}$  与  $Ti_{40}Zr_{25}Be_{30}Cr_5$  两种不同体系块体非晶合金进行了不同载荷与速度的划痕实验, 研究了其塑性变形和剪切带特征. 在对比两种非晶合金的剪切带形貌发现, Ti 基非晶合金的剪切带易发生偏转, 随着载荷和划痕速度的增加, 剪切带分支增多, 而 Zr 基非晶合金以一次剪切带为主导, 随载荷和速度增加, 剪切带向更平直趋势发展. 通过 DSC 分析和对弛豫样品剪切带特征的研究, 表明自由体积浓度是影响两种非晶合金划痕两侧的剪切带特征的主要因素.

## 参考文献

- 1 Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng R*, 2004, 44: 45–89
- 2 Greer A L, Ma E. Bulk metallic glasses: At the cutting edge of metals research. *MRS Bull*, 2007, 32: 611–619
- 3 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 279–306
- 4 Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. *MRS Bull*, 1999, 24: 42–56
- 5 Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, et al. Structural amorphous steels. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 245503
- 6 Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater*, 2007, 55: 4067–4109
- 7 Jana S, Ramamurt U, Chattopadhyay K, et al. Subsurface deformation during Vickers indentation of bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375-377: 1191–1195
- 8 Keryvin V, Hoang V H, Shen J. Hardness, toughness, brittleness and cracking systems in an iron-based bulk metallic glass by indentation. *Intermetallics*, 2009, 17: 211–217
- 9 Zhang H, Jing X, Subhash G, et al. Investigation of shear band evolution in amorphous alloys beneath a Vickers indentation. *Acta Mater*, 2005, 14: 3849–3859
- 10 Ramamurty U, Jana S, Kawamura Y, et al. Hardness and plastic deformation in a bulk metallic glass. *Acta Mater*, 2005, 53: 705–717
- 11 Wei B C, Zhang L C, Zhang T H, et al. Strain rate dependence of plastic flow in Ce-based bulk metallic glass during nanoindentation. *J Mater Res*, 2007, 22: 258–263
- 12 Prakash B. Abrasive wear behavior of Fe, Co and Ni based metallic glasses. *Wear*, 2005, 258: 217–224
- 13 Togashi N, Ishida M, Nishiyama N, et al. Wear resistance of metallic glass bearings. *Rev Adv Mater Sci*, 2008, 18: 93–97
- 14 Matthews D T A, Ocelik V, Hosson J Th M. Tribological and mechanical properties of high power laser surface-treated metallic glasses. *Mater Sci Eng A*, 2007, 471: 155–164
- 15 Ma M Z, Zong H T, Wang H Y, et al. Indentation and friction of Zr-based bulk metallic glasses on nano-scale. *Mater Lett*, 2008, 62: 4348–4350
- 16 Ampere A, Tseng A A. A comparison study of scratch and wear properties using atomic force microscopy. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 4246–4256
- 17 Keryvin V, Crosnier R, Lanie R. Indentation and scratching mechanisms of a ZrCuAlNi bulk metallic glass. *J Phys D-Appl Phys*, 2008, 41: 1–7
- 18 Duan G, Wiest A, Lind M L, et al. Lightweight Ti-based bulk metallic glasses excluding late transition metals. *Scripta Mater*, 2008, 58: 465–468
- 19 Park J M, Wang G, Pauly S, et al. Ductile Ti-Based bulk metallic glasses with high specific strength. *Metal Mater Trans A*, 2011, 42: 1456–1462
- 20 Herve P, Christian G, Robert S. Relationship between contact geometry and average plastic strain during scratch tests on amorphous

- polymers. Tribol Int, 2010, 43: 796–809
- 21 Wen P, Zhao D Q, Pan M X, et al. Relaxation behaviors of bulk metallic glass forming. Intermetallics, 2004, 12: 1245–1249
- 22 Zhou X, Kou H C, Wang J, et al. Enthalpy recovery and its effect on homogeneous flow stress during supercooled liquid region for  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{18}\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  bulk metallic glass. J Non-Cryst Solids, 2011, 357: 3049–3052
- 23 Argon A, Salama M. The mechanism of fracture in glassy materials capable of some inelastic deformation. Mater Sci Eng, 1976, 23: 219–230
- 24 Falk M L, Langer J S. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. Phys Rev E. 1998, 57: 7192–7205

## Deformation patterns in Zr-based and Ti-based metallic glasses under scratch processes

LU TONG<sup>1,2</sup>, XIA Lei<sup>1</sup>, HU Zheng<sup>2</sup>, XING JianSuo<sup>2</sup>, HU YanPing<sup>2</sup>,  
XU GuangYao<sup>2</sup> & WEI BingChen<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of materials Shanghai University, Shanghai 200072, China;

<sup>2</sup> Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

The plastic deformation features of Zr- and Ti-based bulk metallic glasses (BMGs) are investigated by scratch method under different applied load and scratch velocity. The results show that the two BMG systems exhibit quite different shear band features during scratch processes. Shear band branching are found in Ti-based BMG, and the branching are more prominent at high applied load and rate during the scratch process. In contrast, the Zr-based BMG shows primary shear band dominating pattern, which becomes more straight and regular at high load and rate. Furthermore, the effect of structural relaxation on the shear band feature during scratch tests is studied. It is found that relaxation gives rise to a distinct transition from primary shear band dominating pattern to a branching and irregular pattern in the Zr-based BMG. The mechanism of change of the shear band pattern is discussed in the view of free volume theory.

**metallic glass, scratch, shear band, plastic deformation**

**PACS:** 62.20.Fe, 81.05.Kf, 62.20.Qp, 81.40.Pq

**doi:** 10.1360/132012-293