

## 块体 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ 非晶合金的低温压缩行为

姚 健, 李金山, 马卫锋, 寇宏超, 王一川, 傅恒志

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 研究块体  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  非晶合金在液氮温度下的准静态压缩力学行为, 并对不同应变速率时的低温力学性能和室温性能进行对比。结果表明: 块体  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  非晶合金在低温时的压缩强度明显高于室温时的压缩强度; 且随着应变速率的增大, 低温压缩强度增加的幅度较大, 即正应变速率敏感因子增大; 在液氮温度和低应变速率条件下, 光滑断面的出现说明低温对降低粘度起着阻碍作用, 粘度降低的量级没有达到形成脉状花样所需要的要求; 随着应变速率的增加, 剪切断面脉状花样的出现说明高应变速率能够明显降低剪切面粘度。

**关键词:** 钛基非晶合金; 压缩强度; 液氮温度; 力学性能

中图分类号: TG 139.8 文献标识码: A

## Compressive behavior of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ bulk metallic glass at cryogenic temperature

YAO Jian, LI Jin-shan, MA Wei-feng, KOU Hong-chao, WANG Yi-chuan, FU Heng-zhi

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

**Abstract:** The compressive mechanical behaviors of the  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  bulk metallic glass(BMGs) at cryogenic temperature and different strain rates were investigated, and the mechanical properties at temperature and different strain rate were compared with those at room temperature. The results show that the compressive strength at cryogenic temperature is higher than that at room temperature, the compressive strength at cryogenic temperature increases linearly with increasing strain rates, and the positive strain rate sensitivity exponent increases. The observed smooth failure surface demonstrates that the cryogenic temperature effectively restrains the decrease of the viscosity, and the decreased viscosity do not reach the requirement of forming the vein-like patterns, which is different from that of the deformation character at room temperature. With increasing strain rate, the appearance of vein-like patterns reveals that high strain rates can decrease the viscosity of shear surface.

**Key words:** Ti-based metallic glasses; compressive strength; cryogenic temperature; mechanical properties

块体非晶合金具有强度高、弹性极限大等一系列优异的力学性能和独特的电学、磁学和抗腐蚀性能, 因而具有广阔的应用前景。近年来, 其力学行为及变形机制的研究逐渐成为研究热点<sup>[1-4]</sup>。人们对温度和应变速率对非晶合金变形的影响进行了大量研究, 但温度范围一般集中在室温或更高温度(过冷液相区)<sup>[5-6]</sup>。然而对于更低温度(液氮温度77 K)下非晶

合金变形断裂的影响报道比较少。LI等<sup>[7-8]</sup>在研究块体非晶合金低温力学行为时发现,  $\text{Zr}_{57.4}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{13.4}\text{Al}_{10.3}\text{Nb}_1$ 非晶合金的强度随温度的降低而增加, 进一步分析表明, 锆基、镍、铜基和镁基非晶合金的强度和环境温度均存在线性对应关系, 而这些现象与非晶合金的自由体积有关。最近, HUANG等<sup>[9]</sup>研究了块体  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ 非晶合金在低温(123~298 K)下的

变形行为。结果表明,该合金在低温下存在明显的脆性转变,且低温强度增加。块体非晶合金具有在空间探测和液化气体储存等方面的应用潜力,但是对于非晶合金在极端条件下的应用来说,缺乏了解材料的强度和韧性等理论依据。

与Zr基非晶合金相比,块体Ti基非晶合金由于比强度高、价格低廉而逐渐受到各国学者的重视,其中,Ti-Zr-Ni-Cu-Be合金体系因具有较高的非晶形成能力、较好的室温塑性而备受关注,其晶化行为、室温力学行为及变形机制均进行了大量研究<sup>[10-12]</sup>。因此,本文作者研究了块体 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ 非晶合金在液氮温度(77 K)、不同应变速率条件下的准静态压缩变形行为,并与其室温压缩行为进行比较,分析其性能特征和断裂机制。期望通过这两方面的研究,为了解非晶合金在极端低温下的变形机制以及新型块体Ti基非晶合金的应用提供实验数据和理论基础。

## 1 实验

金属原材料采用Ti(99.5%)、Zr(99.6%)、Ni(99.99%)、Cu(99.99%)、Be(99.9%),按照名义成分 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ (摩尔比)进行配制,在Ti吸收的高纯氩气保护下使用电弧熔炼制4次,使母合金成分均匀,然后利用真空吸铸法制备出 $d\ 3\ \text{mm}\times 50\ \text{mm}$ 的棒状非晶合金试样。将试样线切割成 $d\ 3\ \text{mm}\times 6\ \text{mm}$ 的圆柱试样、两端磨平后用于压缩实验,并采用液氮作为低温介质。采用SHT4000微机控制电液伺服万能试验机进行静态压缩实验,试样放置在特制的液氮保温箱。实验时先将压缩试样在液氮环境中浸泡5 min(同时测量系统温度,并不断向保温箱中添加液氮),以保证试样达到液氮温度,随后以一定的应变速率进行压缩,应变速率范围为 $10^{-4}\sim 10^{-2}\ \text{s}^{-1}$ 。压缩后利用LEO1450扫描电镜对断口形貌进行观察分析。为便于对比,实验中还对 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ 块体非晶合金的室温压缩性能进行研究。

## 2 结果与分析

### 2.1 块体 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ 非晶合金在液氮温度和室温条件下的力学性能

图1所示为直径为3 mm块体 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$

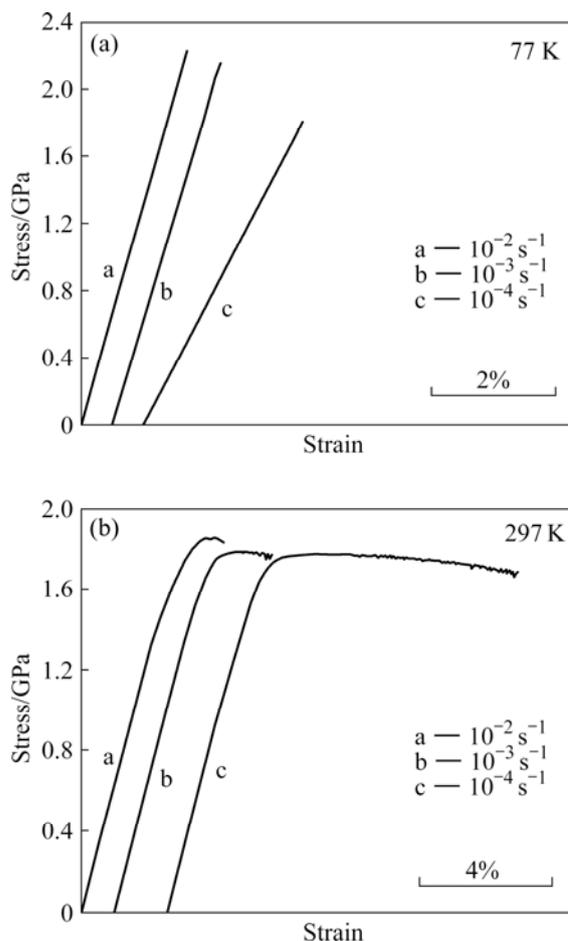


图1  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  块体非晶合金在液氮温度和室温下以不同应变速率压缩时的应力—应变曲线

Fig.1 Compressive stress—strain curves of  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  BMGs under different strain rates at 77 K (a) and 297 K (b)

非晶合金分别在液氮温度和室温不同应变速率条件下的压缩应力—应变曲线。从图1可看出,在室温压缩载荷作用下,块体 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ 非晶合金在发生1.8%的弹性变形之后表现出明显的屈服;且随着应变速率的增大,屈服后的塑性应变降低;但在液氮温度区即77 K时,该合金表现为典型的脆性断裂特征,随着应变速率的增大,合金的断裂强度有增大趋势。同时可以看出, $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ 块体非晶合金在压缩载荷作用下的力学性能与环境温度和应变速率存在较强的依赖关系,结果列于表1。且在室温条件下,随着应变速率的增加,材料屈服之后进入塑性变形的锯齿流变现象趋于消失。SCHUH和NIEH<sup>[13]</sup>及XING等<sup>[14]</sup>在非晶合金的纳米压痕实验中也观察到随着应变速率的增加,锯齿消失。许多学者认为,锯齿流变

表 1 在压缩载荷作用下  $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$  块体非晶合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of  $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$  bulk metallic glass under compression loading

Strain rate/s <sup>-1</sup>	Liquid nitrogen temperature			Room temperature				
	$\sigma_b$ /MPa	$E$ /GPa	$\epsilon_e$ /%	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_f$ /MPa	$\sigma_y$ /MPa	$E$ /GPa	$\epsilon_p$ /%
$10^{-2}$	2 220	130.8	1.6	1 861	1 829	1 823	97.8	1.1
$10^{-3}$	2 153	123.2	1.7	1 795	1 763	1 753	95.1	1.7
$10^{-4}$	1 804	70.2	2.1	1 772	1 669	1 706	88.2	7.2

$\sigma_b$  is tensile strength;  $\sigma_f$  is compressive strength;  $\sigma_y$  is yield strength;  $E$  is elastic modular;  $\epsilon_e$  is elastic strain;  $\epsilon_p$  is plastic strain

的出现与单个剪切带的产生和扩展具有密切联系, 表现为低应变速率下单个剪切带的离散产生控制材料塑性变形, 而高应变速率下多剪切带的连续产生控制材料变形。

### 2.2 块体 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金的应变速率敏感因子

从图 1 可以看出, 在液氮温度和室温条件下, 随着应变速率增加, 块体 Ti 基非晶合金断裂强度均呈上升趋势。本文作者对比不同基体非晶合金压缩强度对应变速率的响应, 其结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着应变速率的增加, Zr 基和 Pd 基非晶合金应变率敏感因子分别为 0 或者负数<sup>[15-17]</sup>, 即对应变速率不敏感或者强度随应变速率增加而增加, 而本实验中 Ti 基非晶合金却表现出正的应变速率敏感因子, 这与 ZHANG 等<sup>[18]</sup>报道的块体  $Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$  非晶合金具有正的应变率敏感因子的实验现象一致。

同时, LIU 等<sup>[19]</sup>研究发现, Nd 基非晶合金也具有正应变率敏感因子的非晶材料。这主要是因为块体 Ti 基非晶合金中存在不同程度的中程有序结构, 这些大量的中程有序结构被认为是形成正应变速率敏感因子的主要原因。

同时, 本文作者进一步研究发现, 块体 Ti 基非晶合金在液氮温度下, 其应变率敏感因子比室温有所增大, 表现为随着应变速率的增加, 压缩强度增加的幅度增大, 即图 2 中液氮温度下强度曲线的斜率增大。一般认为, 非晶合金中保留的自由体积作为一种结构缺陷决定其力学性能, 且程明等<sup>[5]</sup>证明非晶合金越小越软, 其原因在于小试样的冷却速率更大, 保留了更多的自由体积。HUANG 等<sup>[20]</sup>研究认为, 自由体积浓度的改变是一个由扩散方程控制的过程。自由体积的扩散是一个热过程, 在低温条件下扩散慢, 而高温下扩散快。而剪切带通常在自由体积聚集区域形核并扩展。因此, 在本实验液氮温度时, 自由体积扩散慢, 需要更大的外力才能产生足够的自由体积以满足剪切带的形核与扩展, 导致非晶合金强度增加的幅度增大, 即正应变速率敏感因子增大。

### 2.3 液氮温度下块体 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ 非晶合金的断裂机制

图 3 所示为块体 Ti 基非晶合金在液氮温度应变速率为  $10^{-3}s^{-1}$  时的断口形貌。由图 3(a)可以看出, 此时材料断口并不是室温时的平整剪切面, 而是表现为粗糙的两个剪切断裂面, 其中左下角的剪切面为脉状花样区, 而另一个剪切面明显可以分为 3 个区域, 分别为裂纹扩展区、过渡区和快速断裂区域。两个剪切面的交接脊背处为裂纹形成区域。图 3(b)~(d)所示分别为不同区域的典型放大形貌照片。由图 3(b)~(d)可看出, 在液氮温度时, 脉状花样区域仅在占试样剪切面总面积约为 1/6(见图 3(b)); 在其余面积均未发现脉状

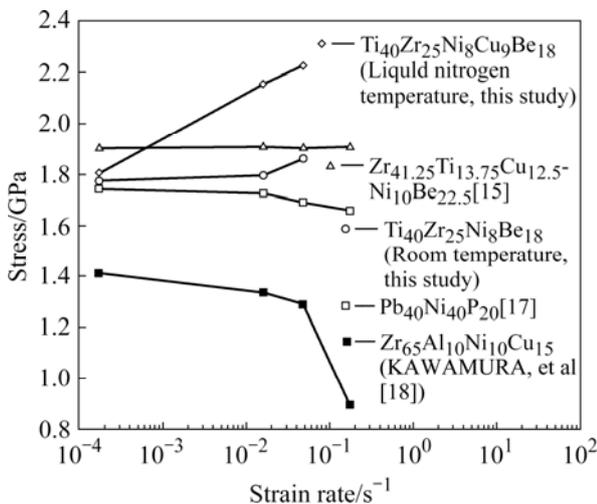


图 2 不同基体非晶合金压缩强度和应变速率关系

Fig.2 Relationship between compressive strength and strain rate of four bulk metallic glasses

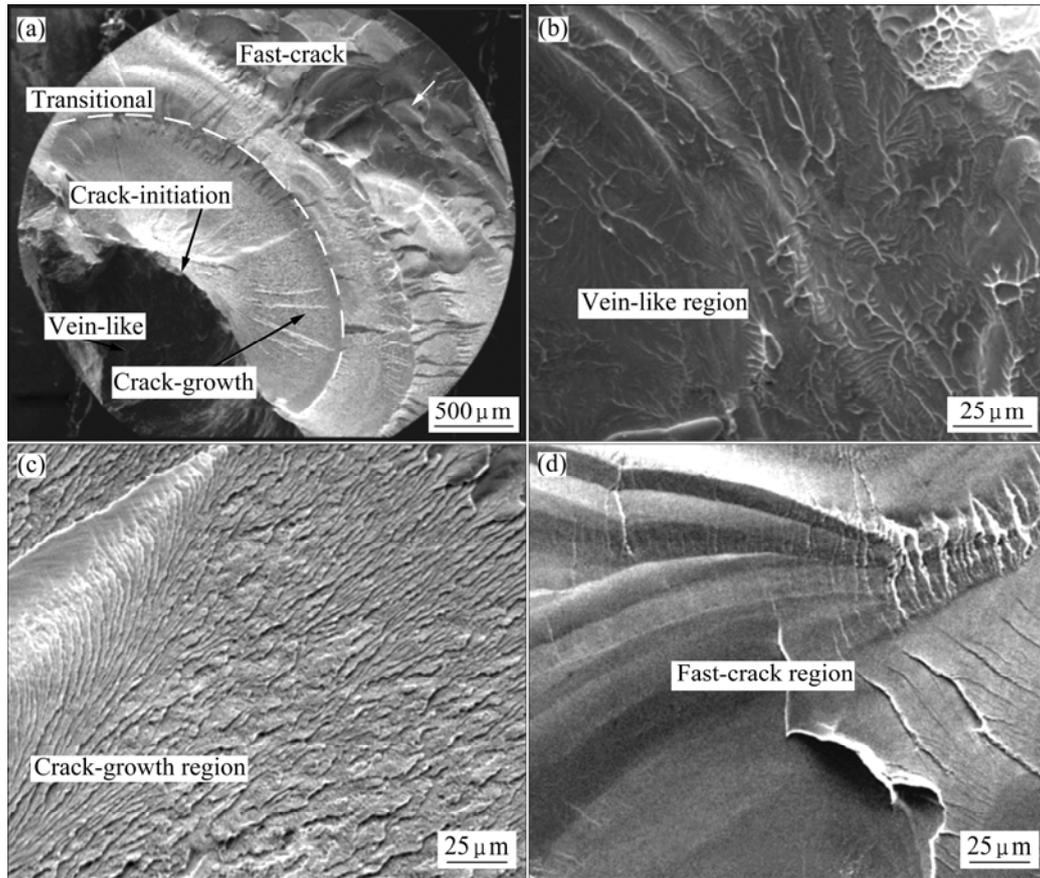


图3 液氮温度下应变速率为  $10^{-3}\text{s}^{-1}$  时块体  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  非晶合金的压缩断口形貌

**Fig.3** Fracture morphologies of  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  BMGs deformed at liquid nitrogen temperature and strain rate of  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ : (a) Whole fracture morphology; (b) Vein-like region; (c) Crack-growth region; (d) Fast-crack region

花样特征,而是沿着裂纹扩展方向依次发现明显的台阶状特征形貌(裂纹扩展区)和与晶态金属脆性断裂相似的解理光滑断面(快速断裂区)。液氮温度条件下出现该台阶状形貌和光滑形貌在以前的非晶合金压缩断口中还未见报道。台阶形貌和光滑形貌的出现说明此时非晶合金在液氮条件下断裂更为迅速。一般认为,脉状花样是由于粘度下降使得剪切带区域软化所造成,该观点主要得到自由体积理论和绝热升温理论支持<sup>[21]</sup>,但本实验结果证明剪切带在很少脉状花样产生的条件下也能形成,也就是说剪切带的形成不一定需要粘度降低。XIE 和 GEOREG<sup>[21]</sup>最近在块体  $\text{ZrCuNiAlTi}$  非晶合金小试样(直径 1.35 mm,高 2.7 mm)的压缩过程中也没有发现脉状花样的光滑剪切面,认为应变软化有可能也是一种剪切带产生的本质原因。而本实验中液氮温度下,非晶合金变形过程中粘度的降低明显被低温所阻碍,过低的环境温度造成剪切面附近合金粘度降低幅度较小,粘度降低的量级

明显没有达到形成脉状花样所需要的要求。

图4所示为  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  块体非晶合金在液氮温度和应变速率为  $10^{-2}\text{s}^{-1}$  时的压缩断裂特征。由图4可以看出,与室温压缩断裂相似,断面与加载方向呈  $41^\circ$  夹角(见图4(a))。在图4(b)所示的剪切面上发现了大面积的如室温条件下的脉状花样,脉状花样的出现说明应变速率和温度一样改变了非晶合金的断裂机制。DAI 等<sup>[22]</sup>通过建立模型研究发现,自由体积合并速率随着应变速率的增加呈增加趋势,而LIU 等<sup>[23]</sup>通过实验证明了这种模型的正确性。在高应变速率载荷条件下,试样剪切带区域大量网格化的自由体积将形成,且这些独立的自由体积网格将迅速合并而形成剪切带,促进了材料的断裂,高自由体积合并速率将降低试样剪切面区域粘度并使得剪切带软化,从而形成这种典型的脉状花样形貌。这也是在高应变速率时( $10^{-2}\text{s}^{-1}$ )观察到破坏试样剪切面出现脉状花样的原因。

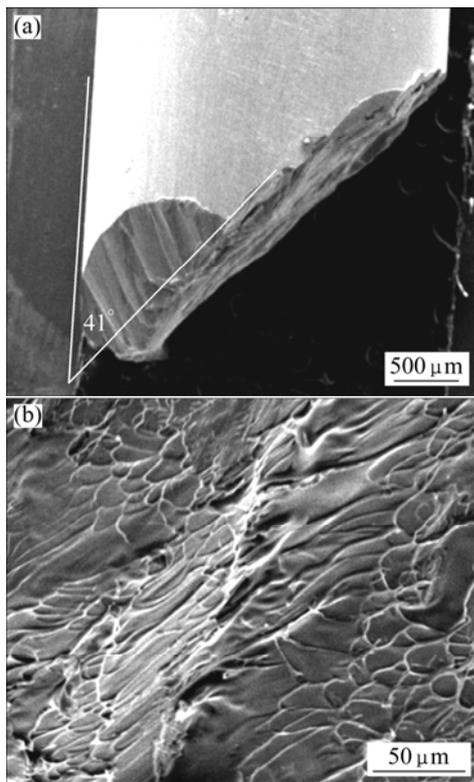


图 4 液氮温度下应变速率为  $10^{-2}\text{s}^{-1}$  时  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  块体非晶合金压缩断口的形貌

**Fig.4** Fracture morphology of  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  BMGs deformed at liquid nitrogen temperature and strain rate of  $10^{-2}\text{s}^{-1}$ : (a) Shear fracture; (b) Vein-like on shear surface

### 3 结论

1) 块体  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$  非晶合金的压缩强度均随应变速率的增加而增大, 且其力学性能与变形行为与环境温度存在较强的依赖关系。

2) 在液氮温度下, 需要更大的外力才能满足剪切带的形核与扩展, 导致非晶合金强度增加的幅度增大, 即正的应变速率敏感因子增大。

3) 在液氮温度和低应变速率条件下, 光滑断面的出现说明低温对粘度降低起阻碍作用, 粘度降低的量级没有达到形成脉状花样所需要的要求; 随着应变速率的增加, 剪切断口脉状花样的出现说明较高的应变速率能够明显降低剪切面粘度。

### 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 Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1321-1331.

[2] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glasses[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 44: 45-89.

[3] INOUE A, TAKEUCHI A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 375/377: 16-30.

[4] PEKER A, JOHNSON W L. A highly processable metallic glass:  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ [J]. Applied Physics Letters, 1993, 63(17): 2342-2344.

[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]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(11): 1682-1686.

[6] LU J, RAVICHANDRAN G, JOHNSON W L. Deformation behavior of the  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 3429-3443.

[7] LI H Q, TAO K X, FAN C, LIAW P K, CHOO H. Effect of temperature on mechanical behavior of Zr-based bulk metallic glasses[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 041921-1-041921-3.

[8] LI H Q, FAN C, TAO K X, CHOO H, LIAW P K. Compressive behavior of a Zr-based metallic glass at cryogenic temperature[J]. Advanced Materials, 2006, 18(6): 752-754.

[9] HUANG Y J, SHEN J, SUN J F, ZHANG Z F. Enhanced strength and plasticity of a Ti-based metallic glass at cryogenic temperatures[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 498: 203-207.

[10] KIM Y C, KIM W T, KIM D H. A development of Ti-based bulk metallic glass[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 375/377: 127-135.

[11] ZHANG T, INOUE A. Ti-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 304/306: 771-774.

[12] PARK J M, CHANG K J, HAN K H. Enhancement of plasticity in Ti-rich Ti-Zr-Be-Cu-Ni bulk metallic glasses[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 1-6.

[13] SCHUH C A, NIEH T G. A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 87-99.

[14] XING D M, ZHANG T H, LI W H, WEI B C. The

- characterization of plastic flow in three different bulk metallic glass systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 433: 318–323.
- [15] SUBHASH G, DOWDING R J, KECSKES L J. Characterization of uniaxial compressive response of bulk amorphous Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 334: 33–40.
- [16] KAWAMURA Y, SHIBATA T, INOUE A, MASUMOTO T. Superplastic deformation of  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  metallic glass[J]. *Scripta Materialia*, 1997, 37: 431–436.
- [17] ZHANG J, PARK J M, KIM D H, KIM H S. Effect of strain rate on compressive behavior of  $Ti_{45}Zr_{16}Ni_9Cu_{10}Be_{20}$  bulk metallic glass[J]. *Mater Sci and Eng A*, 2007, 449/451: 290–294.
- [18] MUKAI T, NIEH T G, KAWAMURA Y, INOUE A, HIGASHI K. Effect of strain rate on compressive behavior of a  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  bulk metallic glass[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1071–1077.
- [19] LIU L F, DAI L H, BAI Y L, WEI B C, YU G S. Strain rate-dependent compressive deformation behavior of Nd-based bulk metallic glass[J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 827–832.
- [20] HUANG R, SUO Z, PREVOST J H, NIX W D. Inhomogeneous deformation in metallic glasses[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, 50: 1011–1027.
- [21] XIE S, GEORGE E P. Size-dependent plasticity and fracture of a metallic glass in compression[J]. *Intermetallics*, 2008, 16: 485–489.
- [22] DAI L H, YAN M, LIU L F, BAI Y L. Adiabatic shear banding instability in bulk metallic glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 141916-1-141916-3.
- [23] LIU L F, DAI L H, BAI Y L, WEI B C. Initiation and propagation of shear bands in Zr-based bulk metallic glass under quasi-static and dynamic shear loadings[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 3259–3270.

(编辑 龙怀中)