

# 样品尺寸对 Pd 基块体非晶合金内部剪切带的影响

刘 丽, 宋 贺, 赵相金, 刘 伟

(烟台大学, 山东 烟台 264000)

**摘 要:** 以  $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$  块体非晶合金为对象, 研究了不同尺寸合金的塑性变形行为及其内部剪切带特征。结果表明, 直径为 1, 2 和 3 mm 的该非晶合金都具有良好的塑性变形能力, 其塑性变形量随着试样尺寸的增大而降低, 分别约为 13%, 10%, 8%。不同尺寸试样的应力-应变曲线有明显不同的锯齿流变, 2 mm 试样锯齿振幅最大, 3 mm 试样锯齿振幅最小, 而且 1 和 3 mm 试样的应力-应变曲线的锯齿间隔都比 2 mm 试样的小。金相显微镜的观察结果表明, 随着试样尺寸的增加, 其内部主剪切带密度降低, 次生剪切带密度增加。在扫描电镜下能明显看到内部主剪切带厚度随着试样尺寸的增加而增加。

**关键词:** Pd 基块体非晶合金; 塑性变形; 尺寸效应; 内部剪切带

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1522-05

块体非晶合金具有一系列优异的机械性能、化学性能和物理性能<sup>[1-6]</sup>, 在结构和功能材料领域展现出广泛的应用前景<sup>[7,8]</sup>, 成为当今世界材料研究的热点。但是, 由于块体非晶合金的塑性变形被限制在高度局域化的剪切带中<sup>[9,10]</sup>, 使其应用受到了极大的限制。因此, 块体非晶合金的塑性变形能力成为研究者最为关心的热点话题之一。研究表明<sup>[11-14]</sup>, 块体非晶合金的塑性变形能力具有“尺寸效应”。Huang 等<sup>[11]</sup>在研究 Ti 基非晶合金系时, 发现试样尺寸越小, 其塑性越大。Wu 等<sup>[12]</sup>在研究 Zr 基体系时, 发现在 Zr 基非晶合金体系中存在一个临界尺寸, 大于这个临界尺寸材料表现出脆性断裂, 小于该临界尺寸材料具有一定塑性。Wu 等<sup>[13]</sup>发现即使在压缩过程中表现出宏观脆性断裂的 Fe 基非晶合金, 当试验尺寸变小时也具有一定塑性。Kou<sup>[14]</sup>在研究 Ti 基非晶合金时, 发现其塑性变形能力随试样长径比的降低而增大, 同时, 还发现存在一个临界长径比, 低于这个临界值, 脆性断裂的块体非晶也表现出一定的塑性。

块体非晶合金的塑性变形被限制在高度局域化的剪切带中<sup>[9,10]</sup>, 因此剪切带是块体非晶合金发生塑性变形的宏观表现形式。Song 等<sup>[15]</sup>研究发现在剪切面上规则排列的间隔条纹和载荷-位移曲线上的锯齿间隔相对应, 在原位压缩实验中, 他发现剪切带的一个间歇扩展和载荷-位移曲线上一个完整的锯齿流变

具有一一对应的关系。正是由于表面剪切带与载荷-位移曲线之间存在着这种对应关系, 很多研究者通过对表面剪切带观察和研究来探索块体非晶合金的“尺寸效应”。譬如, Wu<sup>[16]</sup>研究发现  $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$  块体非晶合金的压缩塑性变形能力随着试样尺寸的降低而增大, 同时试样表面存在不同的剪切带形貌, 其中 2 mm 试样中表面存在少量的剪切带, 1 mm 试样表面存在着大量次生剪切带并且分布错综复杂, 而 0.5 mm 试样表面存在更为丰富的剪切带。目前, 通过块体非晶合金内部剪切带研究其塑性变形的“尺寸效应”还未见报道。

最近作者在研究具有塑性变形的 Pd 基块体非晶合金时, 观察到腐蚀后试样内部存在厚度为 1~8  $\mu\text{m}$  的“剪切带”, 这就为通过内部剪切带研究非晶合金塑性变形能力的“尺寸效应”提供了可能。由于  $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$  块体非晶合金在压缩实验中表现出较好的塑性变形<sup>[17]</sup>, 因此选取该合金为研究对象, 对不同直径的样品进行压缩实验, 通过其内部剪切带研究塑性变形的“尺寸效应”。

## 1 实 验

采用高纯度的原料 Pd、Cu、Au、Si、P (纯度为 99.99%) 按照原子配比 ( $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$ ) 在高频炉中熔炼预合金, 然后在电弧炉中反复熔炼 4 次,

收稿日期: 2014-06-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51101133, 51101134); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金 (BS2012CL036); 山东省自然科学基金 (ZR2011EL025)

作者简介: 刘 丽, 女, 1980 年生, 博士, 副教授, 烟台大学环境与材料工程学院, 山东 烟台 264005, 电话: 0535-6706038, E-mail: zl2915@ytu.edu.cn

得到成分均匀的母合金，质量损失比小于 0.1%。利用快速凝固装置将母合金喷铸，得到直径为 1, 2 和 3 mm 的圆棒状样品，试验样品分别从圆棒状样品上截取。利用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶，扫描速度是 1°/min) 对试样分析，X 衍射图谱上显示只有 1 个馒头峰，表明合金为非晶态结构。采用单向压缩模式在 SANS CMT5504 型万能试验机进行不同尺寸 (1, 2 和 3 mm) 样品的压缩实验，试样长径比为 2~2.5:1，应变速率为  $4.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。压缩实验结束之后，将试样沿着纵向切开，冷镶样打磨、抛光后用王水腐蚀，采用金相显微镜 (DM4000M) 和扫描电镜 (JSM-6010LA) 进行内部剪切带观察。

## 2 实验结果

图 1 为不同尺寸  $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$  块体非晶合金样品的应力-应变曲线，其中图 1a 为整体的压缩曲线，图 1b 为塑性变形量在 4%~6% 之间的局部放大图。由图 1a 可知，所有的样品在达到屈服极限后，都伴随着明显的塑性变形，没有明显的加工硬化现象，压缩断裂强度随着试样尺寸变化无明显的变化。随着试样尺寸从 1 mm 增大到 3 mm，塑性变形量分别约为 13%，10%，8%。需要指出的是，在 3 mm 样品中，当塑性变形达到 8% 时，试样断裂成两半，而 1 与 2 mm 试样压缩达到上述塑性量后仍然粘结到一起。从图 1b 可知，该合金塑性变形产生的锯齿流变随着试样尺寸不同发生了明显的变化。试样尺寸为 2 mm 时振幅比较均匀，锯齿间隔最大，试样尺寸为 1 mm 时锯齿振幅不均匀而且比 2 mm 试样小，锯齿与锯齿之间间隙小，当试样尺寸为 3 mm 时，锯齿振幅和锯齿间间距都达到最小。

图 2 为  $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$  块体非晶合金压缩实验后经过纵向剖开、抛光、王水腐蚀后的金相照片，其中图 2a 和 2b 分别为直径为 1, 2 mm 试样的金相照片，图 2c 为直径为 3 mm 试样的金相照片。由图 2 可以看出，所有试样内部都分布大量的剪切带，表明这些试样具有良好的塑性变形能力，这与上面的压缩试验结果相一致。进一步分析可知，剪切带的数量和分布与试样尺寸有密切关系。1 和 2 mm 试样内部分布着大量的主剪切带，次生剪切带的数量相对较少，而 3 mm 试样内部的主剪切带较少，但是内部存在着大量错综复杂的次生剪切带。

采用扫描电镜进一步研究了不同尺寸试样内部剪切带的形貌特征。图 3 为 1~3 mm 试样内部剪切带的扫描电镜图。图 3a 和 3b 分别为 1 mm 试样内部的主剪切带和次生剪切带，图 3c 和 3d 分别为 2mm 试样内部主剪切带和次生剪切带，图 3e 为 3 mm 试样内部剪

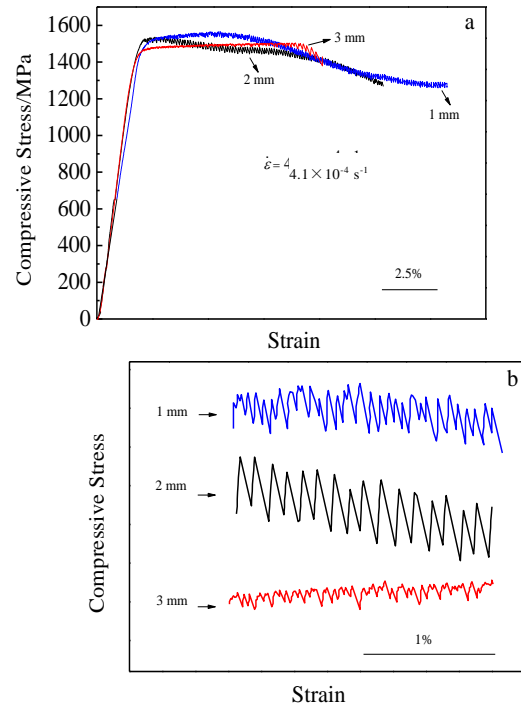


图 1 不同尺寸  $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$  块体非晶合金的应力-应变曲线

Fig.1 Compressive stress-strain curves of  $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$  bulk metal glass with different diameters: (a) overall stress-strain curves and (b) enlarged portions

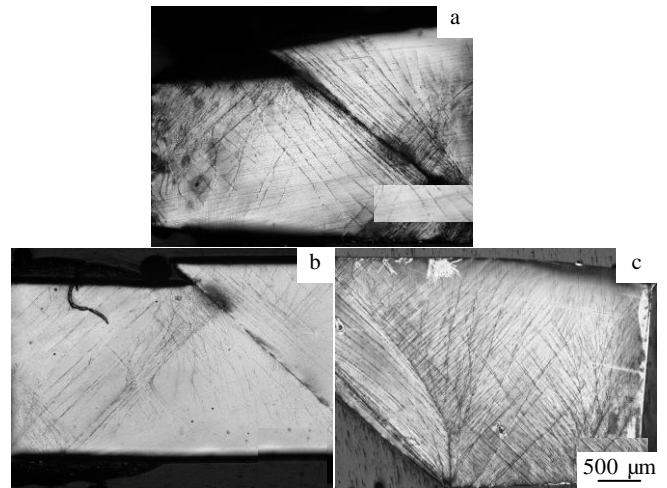


图 2  $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$  块体非晶合金样品压缩后经腐蚀金相照片

Fig.2 OM images of deformed  $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_4\text{Au}_2\text{Si}_{10}\text{P}_5$  bulk metal glasses with different diameters: (a) 1 mm, (b) 2 mm, and (c) 3 mm

切带，其中虚线箭头所指为主剪切带，实线箭头所指为次生剪切带。从图可以得知，1 mm 试样中内部主剪

切带厚度为 2~3.5  $\mu\text{m}$ ，次生剪切带厚度为 1~2  $\mu\text{m}$ ；2 mm 试样主剪切带为 3.5~6  $\mu\text{m}$ ，次生剪切带厚度为 1.5~3  $\mu\text{m}$ ；而在 3 mm 试样中的主剪切带的最大厚度约为 8  $\mu\text{m}$ ，次生剪切带的厚度为 1~2.5  $\mu\text{m}$ 。另外，3 mm 试样中次生剪切带的形貌和大小差别明显，剪切带扩展区域内部形貌杂乱无章，如图 3e 实线箭头所示。

图 4 为 1 和 3 mm 试样在断裂面附近的扫描电镜照片。从图中可以看到 1 mm 样品在断裂面附近出现大量主剪切带，扩展方向接近一致，而主滑移区中剪切带粗大形貌复杂，杂乱无章，如图 4a 所示。3 mm 样品在达到最大塑性之后样品发生断裂，从图可知，断裂面附近分布着大量的次生剪切带，主剪切带较少，而且，次生剪切带扩展方向不一致，彼此相互交联，密度大，而主滑移区界限不明显，但是其内部形貌没有 1 mm 试样复杂，如图 4b 所示。

### 3 讨论

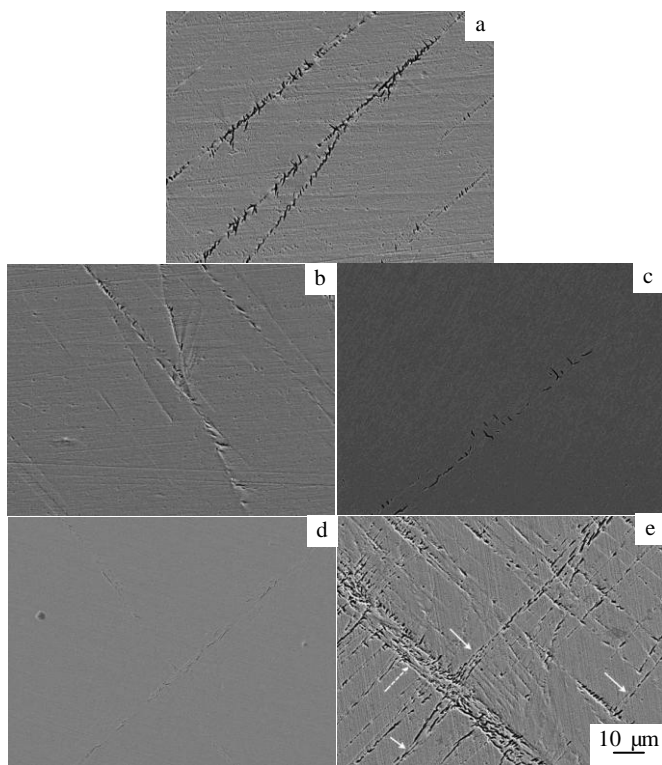


图 3 样品内部剪切带扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of internal shear bands: (a) and (b) show primary shear bands and secondary shear bands of the sample with diameter of 1 mm, respectively; (c) and (d) show primary shear bands and secondary shear bands of the sample with diameter of 2 mm, respectively; (e) shows shear bands of the sample with diameter of 3 mm

J. C. Ye 等<sup>[18]</sup>在研究 Mg 基块体非晶合金时指出，Mg 基块体非晶合金的塑性变形行为是由 2 个相互竞争的变形机制导致的，软化机制和恢复机制，这两个机制都是由剪切带的形成和扩展引起的，并且这 2 个竞争机制与弹性变形能释放相关。“软化机制”指在剪切诱导扩展过程中使剪切带内的自由体积不断积累，自由体积的积累削弱了剪切带扩展的阻力，导致了块体非晶合金应力应变曲线上应力降低；“恢复机制”指剪切带继续扩展，当剪切带从自由体积积累的部分穿过之后，扩展阻力增大，剪切带扩展受到束缚，导致了块体非晶合金应力应变曲线上应力升高，正是由于这 2 种机制的存在导致了块体非晶合金应力应变曲线上的锯齿流变现象。在尺寸小的试样中，自由体积小，导致压缩塑性变形过程中自由体积积累的少，而且自由体积在试样中大小不均匀分布，由于竞争机制相互作用，导致锯齿间隔不均匀、振幅高低不等的应力应变曲线，如图 1b 中 1 mm 试样的压缩曲线所示。随着试样尺寸增大，自由体积也随着增多，导致压缩塑性变形过程中自由体积积累的变大，并且在剪切带扩展的途径上分布集中，压缩过程中发生竞争机制时，导致了锯齿间隔均匀，振幅一致的应力应变曲线，另外由于自由体积增大，应力降低幅度大，应力补偿幅度也大，导致锯齿振幅较大，如图 1b 中 2 mm 试样的压缩曲线所示。当试样尺寸小时，这种竞争机制能够保持平衡，使得剪切带能够稳定的扩展，所以，块体非晶合金表现出大的宏观压缩塑性。但是当试样尺寸变大时，这个竞争机制平衡被打破，由于自由体积积累变大，导致软化机制占主导地位，恢复机制不能平衡应力降低导致的软化机制，因此剪切带不能够稳定的扩展造成塑性降低，如图 1a 中 3 mm 试样的压缩曲线所示。

在应力应变曲线上，能够看到 3 mm 样品的锯齿流变现象明显与 1 和 2 mm 样品不同，由于竞争机制与弹性变形能有关，因此下边通过弹性变形能分析试验样品。

块体非晶合金在压缩变形时，产生弹性变形能，样品尺寸越大其能量也增大，样品尺寸小弹性变形能小密度也小<sup>[16]</sup>，能够通过主剪切带的扩展将弹性性能耗散殆尽，不用借助次生剪切带形成和扩展消耗能量，所以，1 和 2 mm 样品中存在大量主剪切带，次生剪切带很少，如图 2a 和 2b 所示。3 mm 样品由于尺寸大，弹性能量也大，在塑性变形过程中，主剪切带首先形成并扩展，由于试样尺寸大，主剪切带扩展迅速，所以大部分弹性能量并没有完全释放，为了弹性能量的快速耗散，在主剪切带扩展的同时形成了大量次生剪切带，剩余的弹性能量得到耗散。随着次生剪切带

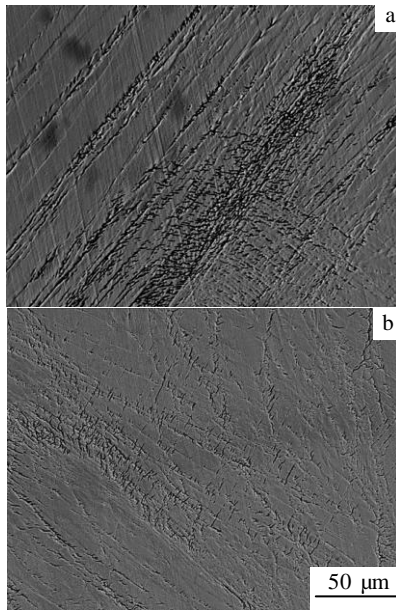


图4 直径为1和3 mm 试样在断裂面附近的扫描电镜照片  
Fig.4 SEM images of the region of fracture plane in the samples with different diameters: (a) 1 mm and (b) 3 mm

的扩展贯穿整个样品, 弹性变形能并没有完全耗散, 在达到最大塑性之后, 样品发生断裂, 弹性变形能转变成光能的形式耗散殆尽, 因此, 3 mm 样品内部出现大量的次生剪切带并且达到最大塑性后断裂成两半, 如图 2c 所示。

试样尺寸小, 剪切带内部自由体积积累少, 造成剪切带扩展区域小, 如图 3a 所示。随着试样尺寸的增加, 剪切带内部自由体积增大, 剪切带扩展区域也增大, 如图 3c 和 3e 所示。1 和 2 mm 试样通过主剪切带扩展就能耗大部分压缩塑性变形时产生的弹性变形能, 而 3 mm 试样要借助次生剪切带才能帮助其协同消耗弹性变形能, 所以, 在 1 和 2 mm 试样内部能够观察到大量明显的主剪切带, 而 3 mm 试样中则存在着大量次生剪切带。另外, 由于试样尺寸越大, 自由体积、弹性变形能和剪切带的扩展速度越大, 所以 3 mm 试样的剪切带扩展最迅速, 次生剪切带最多、方向杂乱、相互交联, 如图 4b 所示, 而 1 mm 试样的主剪切带多且扩展方向接近一致, 如图 4a 所示。

## 4 结 论

1) Pd<sub>79</sub>Cu<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>P<sub>5</sub> 块体非晶合金的塑性变形量随着试样尺寸的减小而增大, 试样尺寸为 1 mm 时, 塑性变形约 13%。试样尺寸为 2 mm 时应力应变曲线上锯齿的振幅比较均匀, 锯齿间隔最大, 而试样尺寸为

1 和 3 mm 时锯齿的振幅不均匀, 锯齿与锯齿之间间隙小。尺寸为 3 mm 试样的锯齿振幅和锯齿间距都达到最小。

2) 采用王水腐蚀的方法能够显现 Pd<sub>79</sub>Cu<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>P<sub>5</sub> 块体非晶合金的内部剪切带。金相照片表明, 试样内部分布着大量的剪切带, 随着试样尺寸的增加, 主剪切带减少, 次生剪切带增多, 其中 1 和 2 mm 试样以主剪切带扩展为主, 3 mm 试样则拥有大量的次生剪切带。

3) 通过扫描电镜观察到 Pd<sub>79</sub>Cu<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>P<sub>5</sub> 块体非晶合金的内部剪切带厚度到达了微米级。

## 参考文献 References

- [1] Greer A L. *Science*[J], 1995, 267(5206): 1947
- [2] Johnson W L. *MRS Bulletin*[J], 1999, 24(10): 42
- [3] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279
- [4] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Materials Science and Engineering Reports*[J], 2004, 44(2-3): 45
- [5] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(12): 4067
- [6] Trexler M M, Thadhani N N. *Progress in Materials Science*[J], 2010, 55(8): 759
- [7] Inoue A, Takeuchi A. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(6): 2243
- [8] Wang W H. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(45): 4524
- [9] Spaepen F. *Acta Metallurgica*[J], 1977, 25(4): 407
- [10] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E. *Materials Science and Engineering R*[J], 2013, 74(4): 71
- [11] Huang Y J, Shen J, Sun J F. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(8): 081 919
- [12] Wu W F, Han Z, Li Y. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(6): 061908
- [13] Wu F F, Zhang Z F, Shen B L *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(8): 727
- [14] Kou Hongchao(寇宏超), Wang Jun(王 军), Ma Weifeng(马卫峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(3): 0399
- [15] Song S X, Bei H, Wadsworth J *et al.* *Intermetallics*[J], 2008, 16(6): 813
- [16] Wu F F, Zheng W, Wu S D *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2011, 27(4): 560
- [17] Liu L, Pang S J, Ma C L *et al.* *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2945
- [18] Ye J C, Lu J, Yang Y *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57(20): 6037

## Effect of Specimen Size on Internal Shear Bands in Pd-based Bulk Metallic Glasses

Liu Li, Song He, Zhao Xiangjin, Liu Wei  
(Yantai University, Yantai 264000, China)

**Abstract:** Plastic deformation behavior and the features of internal shear bands in Pd<sub>79</sub>Cu<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>P<sub>5</sub> bulk metallic glasses were investigated. The results show that the samples with diameters of 1 mm, 2 mm and 3 mm all have larger plastic deformation and the plastic strain is about 13%, 10% and 8%, respectively. In addition, the samples with different diameters have distinctly different serrated flows on the engineering stress-strain curves. The serrated-flow amplitude of the specimen with diameter of 2 mm is the largest, and the smallest serrated-flow amplitude is obtained in the specimen with diameter of 3 mm. The serrated-flow space of the specimens with diameters of 1 and 3 mm is smaller than that of the specimen with diameter of 2 mm. The results observed by optical microscopy show that, with the increase of sample size, the density of the internal primary shear bands decreases, but the density of the secondary shear bands increases. Further studies by scanning electron microscopy show that the thickness of primary shear band increases with the increase of sample size.

**Key words:** Pd-based bulk metallic glass; plastic deformation; size effect; internal shear band

---

Corresponding author: Liu Li, Ph. D., Associate Professor, School of Environment and Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005, P. R. China, Tel: 0086-535-6706038, E-mail: zl2915@ytu.edu.cn