

# 高强韧 Ti-Ni 基块体金属玻璃复合材料 高温变形行为

赵燕春<sup>1</sup> 孙浩<sup>1</sup> 李春玲<sup>1,2</sup> 蒋建龙<sup>1</sup> 毛瑞鹏<sup>1</sup> 寇生中<sup>1</sup> 李春燕<sup>1</sup>

1 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050

2 兰州理工大学机电工程学院 兰州 730050

**摘要** 采用水冷 Cu 坩埚悬浮熔炼-Cu 模吸铸法制备了 Ti-Ni 基块体金属玻璃复合材料(BMGCs)试棒, 研究了合金的微观组织、热力学行为以及室温和高温力学性能。结果表明, 该铸态合金组织由非晶基体和过冷奥氏体及热致马氏体组成, 且晶体相尺寸由表及里增大。在室温应力加载时, 合金表现出优异的综合力学性能, 其屈服强度为 1286 MPa, 断裂强度为 2256 MPa, 且塑性应变为 12.2%。在过冷液相区应力加载时, 合金在高的变形温度和低应变速率下, 表现出近 Newtonian 流变特征, 其最佳变形温度为  $T>480$  °C 且与过冷液相区(SLR)的交集部分。温度为 560 °C、应变速率为  $5\times10^{-4}$  s<sup>-1</sup> 时, 合金应力敏感指数  $m$  和能量耗散率  $\psi$  分别为 0.81 和 0.895。

**关键词** 块体金属玻璃复合材料, 形状记忆晶相, 力学行为, 高温变形, 流变性能

中图分类号 TG139.8

文章编号 0412-1961(2018)12-1818-07

## High Temperature Deformation Behavior of High Strength and Toughness Ti-Ni Base Bulk Metallic Glass Composites

ZHAO Yanchun<sup>1</sup>, SUN Hao<sup>1</sup>, LI Chunling<sup>1,2</sup>, JIANG Jianlong<sup>1</sup>, MAO Ruipeng<sup>1</sup>,  
KOU Shengzhong<sup>1</sup>, LI Chunyan<sup>1</sup>

*I State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,  
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*

*2 College of Mechano-Electronic Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*

Correspondent: ZHAO Yanchun, associate professor, Tel: (0931)2976646, E-mail: zhaoyanchun@lut.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.516601017) and Outstanding Youth Funds of Gansu Province (No.17JR5RA108)

Manuscript received 2018-06-11, in revised form 2018-06-29

**ABSTRACT** Room-temperature brittleness and strain-softening during deformation of bulk metallic glasses, and limited processability of shape memory alloys have been stumbling blocks for their advanced functional structural applications. To solve the key scientific problems, a new shape memory bulk metallic glass based composite, through the approach using transformation-induced plasticity (TRIP) effect of shape memory alloys to enhance both ductility and work-hardening capability of metallic glasses, and superplasticity of bulk metallic glass in supercooled liquid region to realize near net forming, was developed in this work. And the Ti-Ni base bulk metallic glass composites (BMGCs) rods were prepared by the levitation suspend melting-water cooled Cu mold process. Microstructure, thermal behavior, mechanical properties and high temperature deformation behavior of the alloy were investigated. The results show that the as-cast alloy microstructure consists of amorphous matrix, undercooled austenite and thermally-induced martensite. Besides, the size of the crystal phase precipitated on the amorphous matrix in-

资助项目 国家自然科学基金项目 No.51661017 以及甘肃省杰出青年基金项目 No.17JR5RA108

收稿日期 2018-06-11 定稿日期 2018-06-29

作者简介 赵燕春, 女, 1984 年生, 副教授, 博士

通讯作者 赵燕春, zhaoyanchun@lut.cn, 主要从事块体非晶合金的开发与性能研究

DOI 10.11900/0412.1961.2018.00256

creases from the surface to the inside. The alloy exhibits excellent comprehensive mechanical properties at room temperature. The yield strength, fracture strength and the plastic strain of alloy are up to 1286 MPa, 2256 MPa and 12.2%, respectively. Under compressive loading in the supercooled liquid region, the composite exhibits approximate Newtonian behavior at lower strain rate in higher deformation temperature, and the optimum deformation temperature is  $T > 480^{\circ}\text{C}$  and the intersection part with supercooled liquid region (SLR). When the temperature is  $560^{\circ}\text{C}$  and the strain rate is  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , the stress sensitivity index  $m$  and the energy dissipation rate  $\psi$  are 0.81 and 0.895, respectively. Furthermore, the volume of activation is quantified to characterize the rheological behavior.

**KEY WORDS** bulk metallic glass composite, shape-memory crystalline phase, mechanical behavior, high temperature deformation, rheological property

由于块体金属玻璃(bulk metallic glass, BMG)具有原子长程无序、短程有序的独特排列方式,使其表现出高强度硬度、低弹性模量、优异的耐磨耐蚀性以及良好的储氢性能,具有作为先进结构-功能材料的潜在价值<sup>[1-5]</sup>。但是,BMG的室温脆性和应变软化制约了其在这一方面的发展。近年来,人们针对BMG的室温脆性问题做了深入细致的研究工作,提出了多种增韧方法,诸如:喷丸<sup>[6]</sup>,设计高Poisson比的BMG<sup>[7]</sup>,设计具有微观起伏结构的铸态相分离BMG<sup>[8]</sup>,引入第二相增韧<sup>[9,10]</sup>等,这些方法使得BMG的塑韧性得到有效改善<sup>[11]</sup>。例如,在Cu-Zr系与Ti-Ni系合金中,通过在非晶基体上原位自生形状记忆晶相,由应力加载过程中形变诱导马氏体相变,即相变诱发塑性(transformation-induced plasticity, TRIP)效应,改善其玻璃基体的室温脆性和应变软化行为<sup>[12]</sup>。

另一方面,BMG在过冷液相区(supercooled liquid region, SLR)具有超塑性,其黏度在玻璃转变温度( $T_g$ )为 $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,在晶化温度( $T_x$ )为 $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,在此区间 $\alpha$ 弛豫被激活,BMG保持稳定而不晶化,软化为黏稠的过冷液态,在一定的应变速率下可以均匀流动进行超塑性成形(superelastic forming, SPF)。对于BMG而言,其 $T_g$ 约为合金熔点( $T_m$ )的 $2/3$ ,可以有效避免由于液态金属铸造凝固过程中固液体积差引起的疏松、缩孔或气泡、热裂纹等缺陷<sup>[13,14]</sup>。另外,BMG内部结构的无序密堆性使其在原子层面具有均匀性,在成形过程中能够非常精确地复制模具形状,制备出高性能、高精度和大深宽比的微纳零件,实现超塑性净成形,其超塑性流变行为已成为BMG的研究热点之一<sup>[15,16]</sup>。然而,金属玻璃复合材料(BMGCs)中晶体相的析出及复合界面的出现会影响其在SLR的超塑性能。如Wang等<sup>[17]</sup>对退火态纳米晶增强的BMGCs研究发现,在SLR较低应变速率范围内,复合材料表现为非Newtonian流体行为,但应变速率敏感性参数( $m$ )随温度升高而显著增加。Bae等<sup>[18]</sup>研究发现,CuTi基BMGCs中纳米晶的聚集与塑性变形方向一致,随着塑性相的增加,流变应力也随之增

大。Guo等<sup>[19]</sup>通过研究Ta固溶体增韧的锆基BMGCs发现,复合材料的力学行为符合过渡态理论,其应变速率和流动应力的关系符合Newtonian流动和非Newtonian流动的过渡态理论模型。

上述研究证明,BMGCs在过冷液相区内与BMG一样有超塑性能,同时也表明晶体相的析出对复合材料的超塑性和BMG基体的热稳定性有一定的影响。而对于新型高强韧BMGCs在SLR的超塑性流变行为鲜见报道,亟待进一步的研究。因此,本工作选择具有优异室温力学行为的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$ BMGCs,研究其组织结构、室温力学行为以及在SLR的高温变形行为,建立微观组织与室温宏观力学性能的关系,并分析其在SLR的变形行为,解释其变形过程的本质。

## 1 实验方法

实验所用原料均为纯度99.9%的Ti、Ni和Cu,配置名义成分为 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$ 的合金,合金总质量为60 g。在JP-020S型超声波清洗仪中将各金属清洗10 min去除金属块表面的杂质。而后采用水冷Cu坩埚悬浮熔炼,利用Cu模吸铸法,将各金属元素反复熔炼3次,在功率为7 kW时负压吸铸制得直径为3 mm的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$ BMGCs圆棒状试样。采用D/max-2400型大功率转靶X射线衍射仪(XRD, Cu靶,电压40 kV,平均电流30 mA,步长0.02°,扫描角度20°~80°,扫描速率2°/min)、MeF3型金相显微镜(OM)和JEM-2010型透射电子显微镜(TEM)进行试样的物相分析及微观结构表征。采用STA-449C差示扫描量热仪(DSC,升温速率为20 °C/min)表征合金的热力学行为,得出热力学参数。利用WDW-100型万能试验机进行室温压缩实验(加载速率为0.05 mm/min,试样高径比2:1)。用Gleeble 3500型热模拟试验机在不同温度及不同应变速率下进行高温压缩实验。热模拟实验温度为480、520和560 °C,应变速率为 $5 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-3}$ 、 $5 \times 10^{-3}$ 和 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,试样高径比为2:1,真空度为53.2 Pa,变形量为55%,保

温时间 30 s, 为防止实验应力受端面摩擦力的影响, 试样打磨至两端平齐, 试样两端与压头接触处加石墨片并涂润滑剂。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$ BMGCs组织结构与室温力学性能分析

图 1 为  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  铸态试样和加载断裂后试样的 XRD 谱。结果表明, 试样在  $2\theta=35^\circ \sim 50^\circ$  之间均存在非晶漫散峰, 且有尖锐的晶体衍射峰叠加在漫散射峰上, 因此该材料为非晶和晶体的复合结构。析出的晶体相主要为 B2-Ti(Ni, Cu) 奥氏体相和 B19'-Ti(Ni, Cu) 热诱发马氏体相。 $\text{Ti}^{2+}$ 半径 0.086 nm,  $\text{Ni}^{2+}$ 半径 0.069 nm,  $\text{Cu}^{2+}$ 半径 0.073 nm,  $\text{Cu}^{2+}$ 半径大于  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 代替  $\text{Ni}^{2+}$  形成 B19'-Ti(Ni, Cu) 和 B2-Ti(Ni, Cu) 固溶体会引起晶面间距增大, 因此所对应的 XRD 峰向低角度偏移。从加载断裂后试样  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  的 XRD 谱可以看出, 压应力加载断裂后各试样的马氏体衍射峰比铸态增强, 与断裂前相比, 应力加载后部分奥氏体向马氏体转变, 马氏体析出量明显增加, 即应力诱发马氏体相变。

图 2 是  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  铸态试样的 TEM 和 HRTEM 像。由 TEM 像可知, 其铸态试样的基体相为非晶相, 其 SAED 谱为弥散的非晶晕环, 其晶体相分别为 B2-Ti(Ni, Cu) 和 B19'-Ti(Ni, Cu) (图 2a)。由 HRTEM 像可以明显观察到试样的复合结构和组织演变(图 2b)。图 3 是铸态试样在不同区域的 OM 像。由图可见, 由表及里, 试样边缘区域主要有 B19'-Ti(Ni, Cu) 热致马氏体相析出在无序密堆结构的非晶基体之上, 即其组织为非晶+B19'-Ti(Ni, Cu) (图 3a); 亚表面在非晶基体上除了大量热致马氏体相同时有少量 B2-Ti(Ni, Cu) 过冷奥氏体相析出, 即过渡区域的组织为非晶+B19'-Ti(Ni, Cu)+B2-Ti(Ni, Cu) (图 3b); 心部区域析出了大量过冷奥氏体相, 且

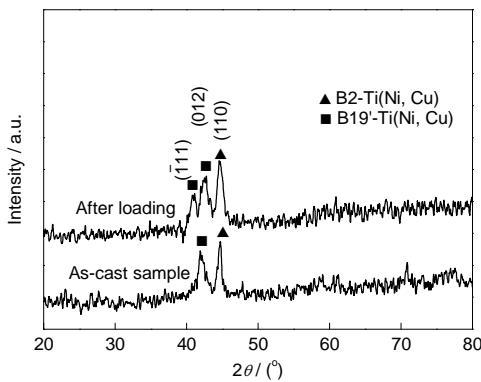


图 1  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  铸态和加载断裂后试样的 XRD 谱  
Fig.1 XRD spectra of as-cast  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample and fractured sample after loading

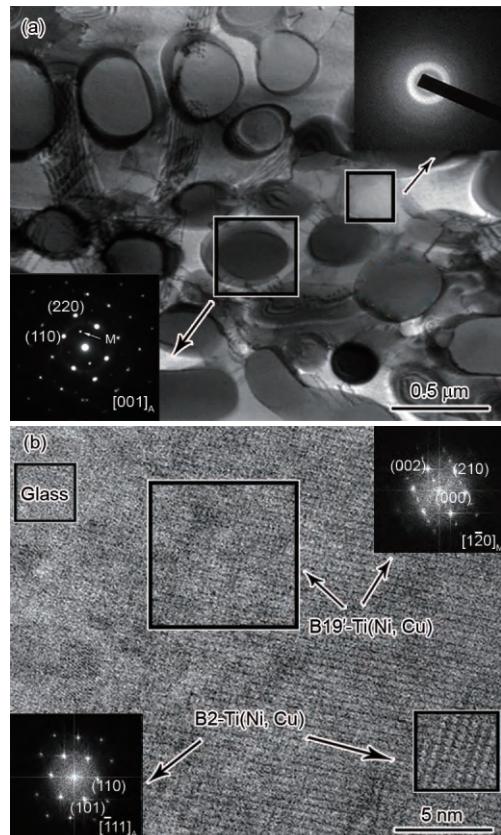


图 2  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  铸态试样的 TEM 和 HRTEM 像  
Fig.2 TEM (a) and HRTEM (b) images of the as-cast  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample (Insets show the SAED patterns)

晶体相的尺寸逐渐增大, 其组织为 B2-Ti(Ni, Cu)+B19'-Ti(Ni, Cu)+非晶(图 3c)。合金在 Cu 模凝固过程中, 随着冷却速率提高, 发生 B2-Ti(Ni, Cu)→B19'-Ti(Ni, Cu) 马氏体相转变, 而枝晶间隙中排出的 Cu 原子提高了剩余熔体的非晶形成能力, 当冷却速率大于非晶固体形成的临界冷却速率时, 马氏体界面失去共格性, 形成了非晶/马氏体界面; 而非晶相的存在, 降低了马氏体 B19'→奥氏体 B2 的逆转变温度, 使得 B2 母相稳定化, 因此在近表面区域中仍有片状的奥氏体存在, 且表现出更高的奥氏体转变温度( $A_s$ )。

试样的室温工程应力-应变曲线如图 4 所示。由图可知, 该材料的屈服强度、断裂强度和塑性应变分别为 1286 MPa、2256 MPa 和 12.2%。由图 1 可知, 压应力加载断裂后试样的马氏体衍射峰比铸态增强, 与断裂前相比, 应力加载后部分奥氏体向马氏体转变, 马氏体析出量明显增加。加载过程中压应力越大, TRIP 效应越显著, 合金同时表现出高强高韧, 并伴随强烈的加工硬化行为<sup>[20,21]</sup>。

### 2.2 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$ BMGCs 高温变形行为研究

图 5 为  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  试样的 DSC 曲线。由图可知,  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  BMGCs 的  $T_g=468\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_x=570\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m=960\text{ }^\circ\text{C}$ , 过冷液相区  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x=T_x-T_g$ )=102  $^\circ\text{C}$ , 其

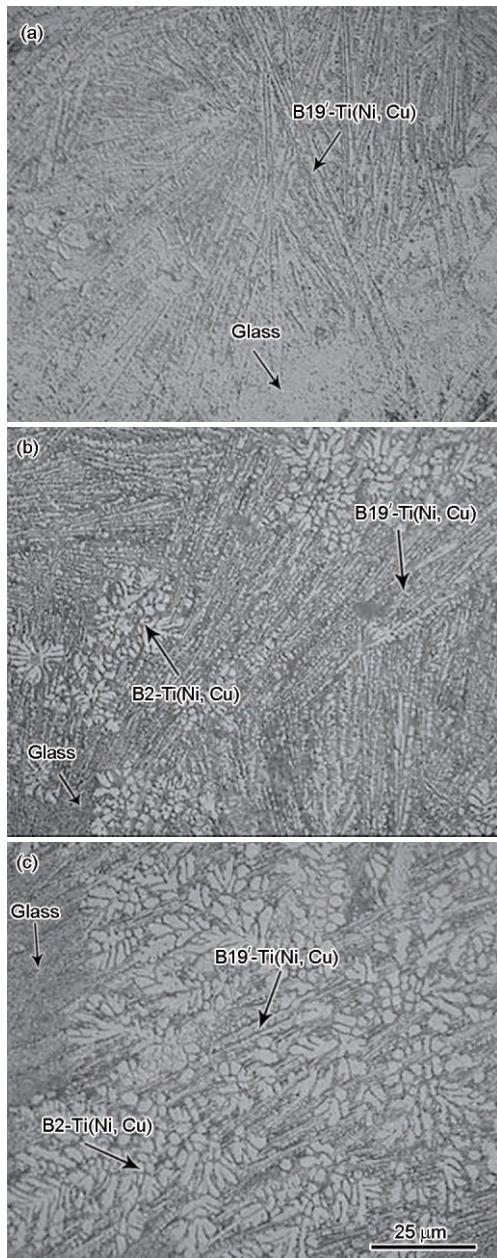


图3  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  铸态试样不同区域的OM像  
**Fig.3** OM images of  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample at margin (a), transition (b) and center (c)

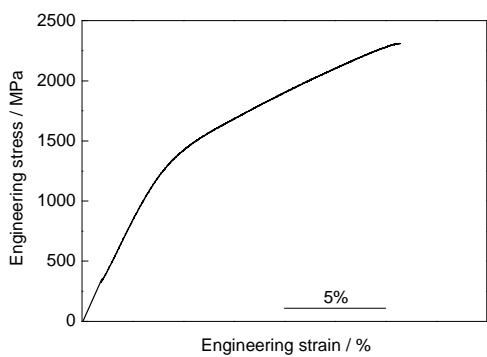


图4  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  试样室温工程应力-应变曲线  
**Fig.4** Engineering stress-strain curve of  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample at room temperature

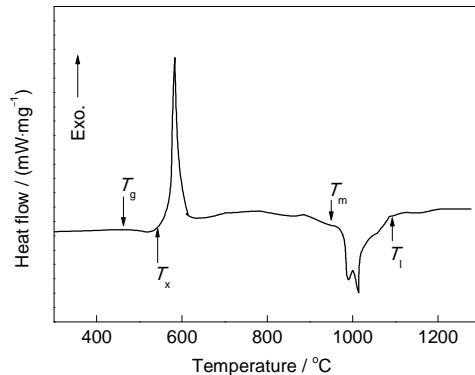


图5  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  试样的DSC曲线  
**Fig.5** DSC curve of the as-cast  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample at  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ( $T_g$ —glass transition temperature,  $T_x$ —crystallization temperature,  $T_m$ —melting point,  $T_l$ —liquids temperature)

过冷液相区较宽,适合于超塑性成形。同时,约化玻璃转变温度( $T_{rg}=T_g/T_l$ )为0.468,说明试样具有一定的非晶形成能力与良好的热稳定性。

图6为不同应变速率、不同温度下进行高温压缩的真应力-真应变曲线,该BMGCs的应力-应变行为的变化显著依赖于变形温度和应变速率。在变形的初始阶段,真应力突然增加,此过程为弹性变形阶段。而后出现明显的应力过冲现象,应力达到峰值后迅速下降,即应变软化,再下降到最小值时出现应力平台,即应力随应变增加而不发生变化。随着应变继续,部分试样随温度的增加产生应变硬化现象。此外,最小应力值随着应变速率的减小和温度的升高而减小,在过冷液相区的应力值普遍低于室温压缩的应力值1256 MPa。同时,随着应变速率的增加,应力过冲的幅值也明显增加,且最大应力随着测试温度的升高而不断变低。研究<sup>[22-24]</sup>表明,很多非晶合金在高温压缩或拉伸时都会产生应力过冲、应变软化与应变硬化现象。Jiang等<sup>[25]</sup>通过研究发现,应力过冲主要是由于系统内自由体积不足导致的剪切转变的延时激活,高应力激活的剪切转变反过来引起自由体积的快速产生,引起应变软化(或者应力下降),而应变硬化是由于屈服后热转变导致的自由体积的持续弛豫。

为了描述其在高温变形过程中的流变行为,引入应变速率敏感指数 $m$ 以及黏度 $\eta$ 来对该过程进行分析<sup>[26]</sup>:

$$\sigma_{\text{flow}} = K \dot{\varepsilon}^m \quad (1)$$

其中,  $\sigma_{\text{flow}}$  是流变应力,  $K$  为常数,  $\dot{\varepsilon}$  为应变速率。对上式两边取对数得:

$$\ln \sigma_{\text{flow}} = m \ln \dot{\varepsilon} + \ln K \quad (2)$$

因此,

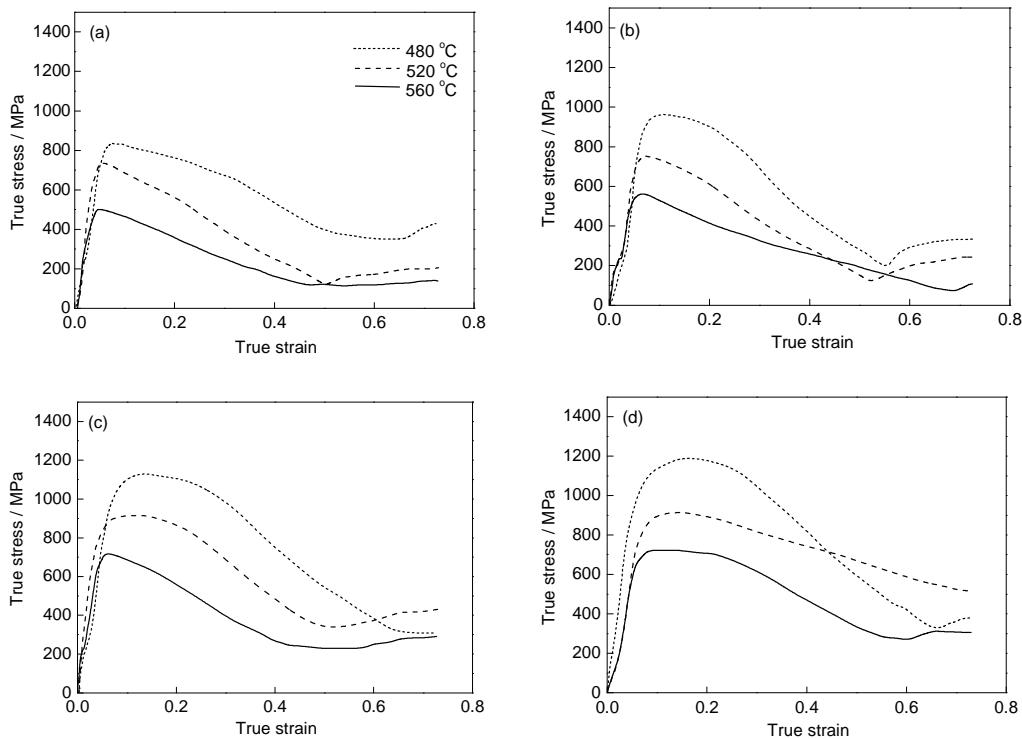


图6  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$ 试样不同应变速率不同变形温度的压缩真应力-真应变曲线

**Fig.6** Compressive true stress-true strain curves of  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample tested under various strain rates ( $\dot{\varepsilon}$ ) at different test temperatures

(a)  $\dot{\varepsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (b)  $\dot{\varepsilon} = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (c)  $\dot{\varepsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (d)  $\dot{\varepsilon} = 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

$$m = \frac{\partial \ln \sigma_{\text{flow}}}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} \quad (3)$$

由于峰值应力处的弹性应变速率 ( $\dot{\varepsilon}/E$ , 其中,  $E$  为弹性模量) 为 0, 计算过程中的  $\sigma_{\text{flow}}$  应选择峰值应力<sup>[27~29]</sup>。表 1 为合金在不同变形条件下的峰值应力。由表可知, 随  $\dot{\varepsilon}$  的增加峰值应力也不断增大; 同时, 在  $\dot{\varepsilon}$  不变的情况下, 随温度的升高峰值应力逐渐减小。

图 7 为  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  试样在不同温度时的流变应力-应变速率双对数曲线图。由图 7 可知, 在同一温度下材料的流变应力与应变速率之间呈现正比例单调递增函数关系。流变应力-应变速率双对数关系曲线中的斜率表征了应变速率敏感指数  $m$ <sup>[30]</sup>。表 2 为  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  合金不同变形条件下根据式(3)计算得到的  $m$ 。在 560 °C, 应变速率为  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  时,  $m=0.81$ , 接近于 1, 表明 BMGCs 形变机理属于近 Newtonian 流变, 其超塑性流动过程为应变速率硬化效应占主导地位的变形过程, 即其流变类似于黏性流动, 几乎不存在应变硬化效应, 但对变形速度敏感, 变形速度增加时材料的变形抗力增大<sup>[31]</sup>。而在 560 °C, 应变速率提高到  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  数量级时,  $m$  降低到 0.30, 这表明 BMGCs 变形行为转变为非 Newtonian 流变。因此, BMGCs 在低应变速率或高温度测试, 形变呈现出黏滞流变(viscous flow)特点, 即近

表 1  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  试样不同变形条件下的峰值应力  
**Table 1** Peak stresses of  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample under different deformation conditions

| Strain rate / $\text{s}^{-1}$ | 480 °C | 520 °C | 560 °C |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| $5 \times 10^{-4}$            | 807.1  | 694.0  | 490.0  |
| $1 \times 10^{-3}$            | 974.2  | 782.0  | 579.5  |
| $5 \times 10^{-3}$            | 1105.8 | 894.0  | 700.0  |
| $1 \times 10^{-2}$            | 1177.6 | 941.0  | 760.0  |

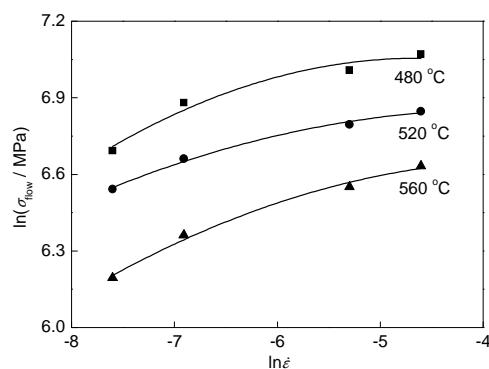


图7  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$ 试样不同温度时的流变应力-应变速率双对数关系

**Fig.7** Flow stress( $\sigma_{\text{flow}}$ )-strain rate logarithmic curves of  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample at various temperatures

表2  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  试样不同变形条件下的应变速率敏感指数  $m$

Table 2 Strain rate sensitivity exponent ( $m$ ) of  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample under different deformation conditions

| Strain rate / $\text{s}^{-1}$ | 480 °C | 520 °C | 560 °C |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| $5 \times 10^{-4}$            | 0.65   | 0.70   | 0.81   |
| $1 \times 10^{-3}$            | 0.58   | 0.63   | 0.69   |
| $5 \times 10^{-3}$            | 0.34   | 0.41   | 0.51   |
| $1 \times 10^{-2}$            | 0.21   | 0.25   | 0.30   |

Newtonian流变行为;但在高应变速率或低的测试温度则由均匀变形逐渐转变为非均匀变形,表现为非Newtonian流变。

此外,能量耗散率  $\psi$  ( $\psi=J/J_{\max}=2m/(m+1)$ ),其中,  $J$  为塑性变形过程中组织结构发生变化所引起的能力耗散,  $J_{\max}$  为塑性变形过程中组织结构发生变化所引起的能力耗散的最大值)反映了材料的可加工性<sup>[32,33]</sup>。该值越高表明塑性变形过程中消耗的能量越多,材料的可加工性越优异。由表2可知,试样在应变速率为  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 温度为 560 °C 的变形条件下,  $m=0.81$ , 能量耗散效率接近 1 ( $\psi=0.895$ ), 试样适合大变形超塑性加工。

Kawamura 等<sup>[34]</sup>研究证实,黏度、流变应力和应变速率之间存在以下规律:

$$\eta = \frac{\sigma_{\text{flow}}}{3\dot{\epsilon}} \quad (4)$$

图8为不同温度黏度-应变速率关系曲线。由图可知,应变速率一定时,黏度随温度升高而降低。在温度为 560 °C, 且在低的应变速率( $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  之间), 黏度不随应变速率的增加而发生明显变化, 因而此时发生了近Newtonian流变。温度一定时,随着应变速率的增加黏度下降,表明由从近Newtonian流变行为转变为非Newtonian流变行为,且与  $m$  变化趋势一致。因此,温度为 560 °C, 应变速率为  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  变形条件下, 材料具有最佳的超塑性加工性能。对于晶态金属而言,其超塑性的最佳温度通常  $T > 0.5T_m$ , 此时原子热运动的能量增加为扩散性质明显的塑性变形机构的作用创造了条件, 同时再结晶回复也使得金属软化。而对于BMGCs, 其在SLR表现出Newtonian或近Newtonian黏性流变行为。由前所述,  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  为 BMGCs, 其  $0.5T_m$  为 480 °C, 而  $T_g$ 、 $T_x$  分别为 468 和 570 °C, 因此其最佳变形温度为  $T > 480$  °C 且与 SLR 的交集部分。

为了进一步解释该材料在高温的流变行为,引入自由体积理论模型来描述该现象。Spaepen<sup>[35]</sup>认为,在单轴压缩实验稳定形变历程之中的有效切应变速率(等效应变速率)以及有效切应力(等效切应

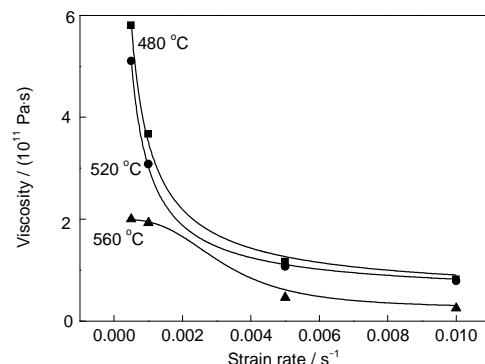


图8  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  试样在不同温度的黏度-应变速率关系曲线

Fig.8 Strain rate dependence of the viscosity of  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  sample at various test temperatures

力)存在如下规律:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma_{\text{flow}} V_{\text{act}}}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (5)$$

式中,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为测试温度,  $V_{\text{act}}$  为激活体积,  $\dot{\epsilon}_0$  为随温度变化的应变速率。对于给定测试温度的  $V_{\text{act}}$  可由式(5)拟合应力和  $\dot{\epsilon}$  的实验值得到。 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  合金在  $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 变形温度分别为 480、520 和 560 °C 时, 其  $V_{\text{act}}$  分别为 0.3923、0.3810、0.3794 nm<sup>3</sup>。由此可知, 材料在该应变速率下, 其  $V_{\text{act}}$  基本不随变形温度发生变化, 而在  $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{13}$  BMGCs 中也发现了同样的现象<sup>[36]</sup>。 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  合金中 Ti 的原子半径为 0.146 nm, Ni 的原子半径为 0.124 nm, Cu 的原子半径为 0.128 nm, 根据球形体积公式求出每个原子体积, 最后计算出每个原子的平均原子体积为 0.01 nm<sup>3</sup>, 因此在 SLR 超塑性变形过程大约包括 40 个原子。而钛合金的  $V_{\text{act}}=0.97 \text{ nm}^3$ , 其相对应的平均原子体积为 0.003 nm<sup>3</sup>, 其超塑性变形过程需要的原子数为 320 个<sup>[36-38]</sup>。因此 BMGCs 的激活自由体积远小于钛合金。

### 3 结论

(1)  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  BMGCs 的铸态组织结构为非晶基体+形状记忆晶体相, 其中形状记忆晶相是过冷奥氏体 B2-Ti(Ni, Cu) 相和热致马氏体 B19'-Ti(Ni, Cu) 相, 且试样边缘为无序密堆非晶结构, 亚表面在非晶基体上主要析出热致马氏体相, 心部主要析出相为过冷奥氏体相, 且晶体相的尺寸逐渐增加。在室温压缩实验中由于合金的 TRIP 效应, 表现出优异的综合力学性能, 其屈服强度为 1286 MPa, 断裂强度为 2256 MPa 且塑性应变为 12.2%。

(2)  $(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{Cu}_{20}$  BMGCs 在高的变形温度且低应变速率下, 表现出近Newtonian流变特征。在高温

压缩温度为560 °C,应变速率为 $5\times10^{-4}$  s<sup>-1</sup>时,合金应力敏感指数m和能量耗散率ψ分别为0.81和0.895,该材料在此变形条件下具有良好的加工性能,且这一温度介于T>480 °C与SLR的交集部分。

## 参 考 文 献

- [1] Greer A L. Metallic glasses [J]. Science, 1995, 267: 1947
- [2] Löffler J F. Bulk metallic glasses [J]. Intermetallics, 2003, 11: 529
- [3] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys [J]. Acta Mater., 2007, 55: 4067
- [4] Wang W H. Bulk metallic glasses with functional physical properties [J]. Adv. Mater., 2009, 21: 4524
- [5] Schroers J. Processing of bulk metallic glass [J]. Adv. Mater., 2010, 22: 1566
- [6] Cao Q P, Liu J W, Yang K J, et al. Effect of pre-existing shear bands on the tensile mechanical properties of a bulk metallic glass [J]. Acta Mater., 2010, 56: 1276
- [7] Liu Y H, Wang G, Wang R J, et al. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature [J]. Science, 2007, 315: 1385
- [8] Chen L Y, Fu Z D, Zhang G Q, et al. New class of plastic bulk metallic glass [J]. Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 075501
- [9] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, et al. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility [J]. Nature, 2008, 451: 1085
- [10] Hofmann D C. Shape memory bulk metallic glass composites [J]. Science, 2010, 329: 1294
- [11] Gargarella P, Pauly S, Song K K, et al. Ti-Cu-Ni shape memory bulk metallic glass composites [J]. Acta Mater., 2013, 61: 151
- [12] Jiang M Q, Dai L H. On the origin of shear banding instability in metallic glasses [J]. J. Mech. Phys. Solids, 2009, 57: 1267
- [13] Sun J F, Huang Y J, Shen J, et al. Superplastic formability of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass [J]. J. Alloys Compd., 2006, 415: 198
- [14] Liu M C, Du X H, Lin I C, et al. Superplastic-like deformation in metallic amorphous/crystalline nanolayered micropillars [J]. Intermetallics, 2012, 30: 30
- [15] Yao K F, Ruan F, Yang Y Q, et al. Superductile bulk metallic glass [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 122106
- [16] Ferenc J, Erenc-Sędziak T, Kowalczyk M, et al. The supercooled liquid region span of Fe-based bulk metallic glasses [J]. J. Alloys Compd., 2010, 495: 327
- [17] Wang Q, Wang D K, Fu T, et al. High temperature homogeneous plastic flow behavior of a Zr based bulk metallic glass matrix composite [J]. J. Alloys Compd., 2010, 495: 50
- [18] Bae D H, Lim H K, Kim S H, et al. Mechanical behavior of a bulk Cu-Ti-Zr-Ni-Si-Sn metallic glass forming nano-crystal aggregate bands during deformation in the supercooled liquid region [J]. Acta Mater., 2002, 50: 1749
- [19] Guo S F, Chan K C, Chen Q, et al. Tensile plastic deformation of a Zr-based bulk metallic glass composite in the supercooled liquid region [J]. Scr. Mater., 2009, 60: 369
- [20] Wu Y, Ma D, Li Q K, et al. Transformation-induced plasticity in bulk metallic glass composites evidenced by in-situ neutron diffraction [J]. Acta Mater., 2017, 124: 478
- [21] Wu Y, Bei H, Wang Y L, et al. Deformation-induced spatiotemperal fluctuation, evolution and localization of strain fields in a bulk metallic glass [J]. Int. J. Plast., 2015, 71: 136
- [22] Huang Y J, Shen J, Sun Y, et al. High temperature deformation behaviors of Ti<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>Ni<sub>3</sub>Cu<sub>12</sub>Be<sub>20</sub> bulk metallic glass [J]. J. Alloys Compd., 2010, 504(suppl.1): S82
- [23] Chen G, Hao Y F, Chen X W, et al. Compressive behaviour of tungsten fibre reinforced Zr-based metallic glass at different strain rates and temperatures [J]. Int. J. Impact Eng., 2017, 106: 110
- [24] Cheng S R, Wang C J, Ma M Z, et al. Mechanism for microstructural evolution induced by high temperature deformation in Zr-based bulk metallic glasses [J]. J. Alloys Compd., 2016, 676: 299
- [25] Jiang M Q, Wilde G, Dai L H. Origin of stress overshoot in amorphous solids [J]. Mech. Mater., 2015, 81: 72
- [26] Kim W J, Ma D S, Jeong H G. Superplastic flow in a Zr<sub>65</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>15</sub> metallic glass crystallized during deformation in a supercooled liquid region [J]. Scr. Mater., 2003, 49: 1067
- [27] Nieh T G, Wadsworth J, Liu C T, et al. Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region [J]. Acta Mater., 2001, 49: 2887
- [28] Yuan X Y, Chen L Q. Hot deformation at elevated temperature and recrystallization behavior of a high manganese austenitic TWIP steel [J]. Acta Metall. Sin., 2015, 51: 651  
(袁晓云, 陈礼清. 一种高锰奥氏体TWIP钢的高温热变形与再结晶行为 [J]. 金属学报, 2015, 51: 651)
- [29] Wang T, Wan Z P, Sun Y, et al. Dynamic softening behavior and microstructure evolution of nickel base superalloy [J]. Acta Metall. Sin., 2018, 54: 84  
(王涛, 万志鹏, 孙宇等. 镍基变形高温合金动态软化行为与组织演变规律研究 [J]. 金属学报, 2018, 54: 84)
- [30] Ghidelli M, Idrissi H, Gravier S, et al. Homogeneous flow and size dependent mechanical behavior in highly ductile Zr<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> metallic glass films [J]. Acta Mater., 2017, 131: 246
- [31] Liu Q, Xia C, Liu X D. The m-C-δ or m-k-δ relations of superplasticity of Zn-5% Al eutectic alloy [J]. Acta Metall. Sin., 1985, 21: 111  
(刘勤, 夏锄, 刘晓东. Zn-5% Al合金超塑性的m-C-δ(或m-k-δ)关系 [J]. 金属学报, 1985, 21: 111)
- [32] Yao Z F, Qiao J C, Pelletier J M, et al. High temperature deformation behaviors of the Zr<sub>63.56</sub>Cu<sub>14.52</sub>Ni<sub>10.12</sub>Al<sub>12</sub> bulk metallic glass [J]. J. Mater. Sci., 2016, 51: 4079
- [33] Zhang X Y, Yuan Z Z, Feng X L, et al. Homogeneous viscous flow behavior of a Cu-Zr based bulk metallic glass composites [J]. Mater. Sci. Eng., 2015, A620: 352
- [34] Kawamura Y, Nakamura T, Inoue A. Superplasticity in Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> metallic glass [J]. Scr. Mater., 1998, 39: 301
- [35] Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses [J]. Acta Metall., 1977, 25: 407
- [36] Cui J, Li J S, Wang J, et al. Deformation behavior of a Ti-based bulk metallic glass composite in the supercooled liquid region [J]. Mater. Des., 2015, 90: 595
- [37] Hajlaoui K, Yavari A R, Lemoulec A, et al. Plasticity induced by nanoparticle dispersions in bulk metallic glasses [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2007, 353: 327
- [38] Inoue A, Fan C, Saida J, et al. High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles [J]. Sci. Technol. Adv. Mater., 2000, 1: 73

(责任编辑:毕淑娟)