

# 非晶合金材料的变形与断裂

张哲峰\*, 伍复发, 范吉堂, 张辉

中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

\* E-mail: [zhfzhang@imr.ac.cn](mailto:zhfzhang@imr.ac.cn)

收稿日期: 2007-04-02; 接受日期: 2007-10-24

中国科学院“百人计划”、国家自然科学杰出青年基金(批准号: 50625103)和国家自然科学基金(批准号: 50401019)项目资助

**摘要** 系统地研究了不同非晶合金材料的拉伸、压缩变形与断裂特征, 总结了不同非晶合金材料拉伸与压缩断裂的不对称性, 在此基础上提出了一个新的参数  $\alpha = \tau_0 / \sigma_0$  和统一拉伸断裂准则, 将最大正应力准则、屈特加准则、莫尔-库仑准则和范米塞斯准则有机地统一起来。观察到具有剪切变形行为的非晶合金, 其压缩塑性随样品的高径比减小而逐渐增加; 提出了剪切带旋转机制来解释具有高塑性非晶合金材料压缩变形过程中剪切带的偏转, 总结了钨丝和原位析出枝晶对非晶合金复合材料韧化效果的不同作用, 讨论非晶合金材料压缩剪切断裂、劈裂和破碎的竞争关系, 采用动态断裂理论解释了某些脆性非晶合金解理断裂表面上的规则纳米尺度断裂台阶的形成; 提出了  $\alpha = \tau_0 / \sigma_0$  是控制非晶合金发生剪切变形与断裂、劈裂以及破碎失效与否的本征参数。

**关键词**  
非晶合金  
剪切变形  
塑性  
断裂与强度  
动态断裂

金属晶体材料的强化方法要么通过增加缺陷(如位错)的密度来提高, 如严重塑性变形的金属材料<sup>[1]</sup>, 要么可以通过使晶体中的缺陷(如位错)完全消除来获得, 如金属晶须<sup>[2]</sup>。20世纪60年代初美国加州理工学院Duwez研究组通过对Au-Si合金进行高速冷却, 首次制备出非晶合金材料<sup>[3]</sup>。随后人们在其他体系的合金中也制备出不同厚度的非晶合金条带<sup>[4-8]</sup>, 因此, 在20世纪70~80年代一些学者便开始了非晶合金力学性能与断裂机制的研究<sup>[5,9-17]</sup>, 这使人们对金属材料的强度以及变形与断裂行为有了新的认识。由于非晶合金内部结构为一种无序状态, 在宏观上表现出各向同性特征, 并且它不存在晶界、位错和晶体学取向效应, 因此非晶合金材料的变形与断裂通常表现出不同于金属晶体材料的特点, 如高强度、高硬度、高弹性极限等。通常在低温范围变形非晶合金主要发生剪切变形而造成应变高度局部化, 最后很容易沿单一剪切带发生准脆性断裂行为<sup>[14,15]</sup>; 而在高温变形时非晶合金则表现为一种黏滞性塑性流变, 具有比较高的塑性变形能力<sup>[14]</sup>。20世纪90年代初日本东北大学金属研究所Inoue教授研究组

和美国加州理工学院Johnson教授研究组 [18,19] 分别采用多组元合金体系, 在低冷却速率下制备出毫米甚至厘米量级尺寸的块体非晶合金, 使非晶合金的研究取得突破性进展。从 20 世纪 90 年代初至今的十几年时间里人们已经在许多合金体系中如 Pd<sup>[20,21]</sup>, Mg<sup>[22,23]</sup>, La<sup>[24,25]</sup>, Nb<sup>[26,27]</sup>, Ti<sup>[28,29]</sup>, Fe<sup>[30,31]</sup>, Co<sup>[32]</sup>, Ni<sup>[33,34]</sup>, Cu<sup>[35,36]</sup> 和 Zr<sup>[37~40]</sup> 等相继制备出块体非晶合金材料。一方面人们追求高的玻璃形成能力(GFA), 探索非晶合金形成的奥秘, 使非晶样品尺寸不断突破现有记录, 得到了许多大尺寸非晶合金样品。这些块体非晶合金的成功制备为人们全面和深入认识其力学、物理与化学性能提供了新的机会, 并为金属材料的强韧化提供了新的途径。另一方面, 人们为解决非晶合金材料的脆性提出了一系列的解决办法, 如加入第二相粒子 [41~44]、高强度纤维 [45~48]、通过原位析出纳米晶或准晶粒子 [49~51] 和枝晶固溶体 [52,53] 来制备不同非晶合金复合材料。人们发现通过加入增强相可以有效阻止单一剪切带的快速扩展, 诱发多重剪切带和造成剪切带的局部旋转或偏转, 进而提高非晶基体的塑性变形能力和宏观塑性 [54~56]。此外, 人们还发现某些非晶合金本身也具有比较高的塑性变形能力, 如 Au 基和 Cu-Zr-Al 非晶合金 [36,57]。关于非晶合金及其复合材料变形、断裂及其强韧化的研究得到越来越多的关注, 也试图提出一些新的本征参量来解释其韧性与脆性断裂的本质原因, 如以提高泊松比或降低剪切模量/体模量之比等来提高非晶的塑性 [58~60], 并在一些非晶合金中得到了初步的实验验证。但如果仔细对比便可发现以泊松比或剪切模量/体模量来衡量非晶合金韧性或脆性也存在一定的问题, 如非晶合金 Zr<sub>41</sub>Ti<sub>14</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub> 在 623 K 经不同时间退火后, 其断裂韧性从 86 MPa·m<sup>1/2</sup> 迅速降低到只有 8 MPa·m<sup>1/2</sup>, 而其泊松比和剪切模量/体模量却几乎没有变化 [58], 这说明泊松比或剪切模量/体模量并不是控制非晶合金塑性高低的决定性因素, 探索非晶合金塑性变形能力还需要更深入的研究工作。本文将首先从对非晶合金材料拉伸/压缩断裂不对称的认识开始, 进一步揭示其变形、断裂与经典强度和断裂准则之间的关系, 通过归纳不同非晶合金断裂的共同规律, 提出了新的参数  $\alpha = \tau_0 / \sigma_0$  和统一拉伸断裂准则; 随后探讨了不同非晶合金材料的剪切塑性变形和劈裂和动态破碎以及动态解理断裂行为, 提出  $\alpha = \tau_0 / \sigma_0$  是控制非晶合金发生塑性剪切变形与断裂、劈裂与破碎失效的本征参数。

## 1 非晶合金的剪切断裂规律

非晶合金作为一种宏观上各向同性材料, 它不能象金属晶体材料那样具有特定的滑移系, 通过位错在滑移面上连续滑动和交互作用发生塑性变形。这样就产生了一个力学上的问题: 非晶合金是如何发生剪切变形和随后断裂的? 或者说剪切带的取向与应力轴有何关系, 它的剪切屈服和断裂是否满足经典的断裂与强度理论。为此通过设计单向拉伸和压缩力学性能试验以及随后观察和比较剪切带的形成可以获得有意义的结果。

通过对一系列 Zr 基非晶合金进行拉伸和压缩试验发现, 对于同一种成分的非晶合金样品, 在拉伸载荷下发生脆性剪切断裂, 其剪切断裂面与拉伸轴的夹角大约是 56°<sup>[61]</sup>, 如图 1(a)。在拉伸断裂样品表面上只有 1~2 条剪切带<sup>[62]</sup>, 这表明主剪切带一旦开动便迅速沿其剪切面产生剪切断裂。而在压缩载荷下非晶合金同样也表现出脆性剪切断裂, 如图 1(c), 但其剪切断裂面与压缩轴方向夹角通常小于 45°, 如 42° 等<sup>[61]</sup>。

本实验曾选择了 3 种 Zr 基非晶合金 10 余根样品进行拉伸和压缩试验, 发现的主要规律是:

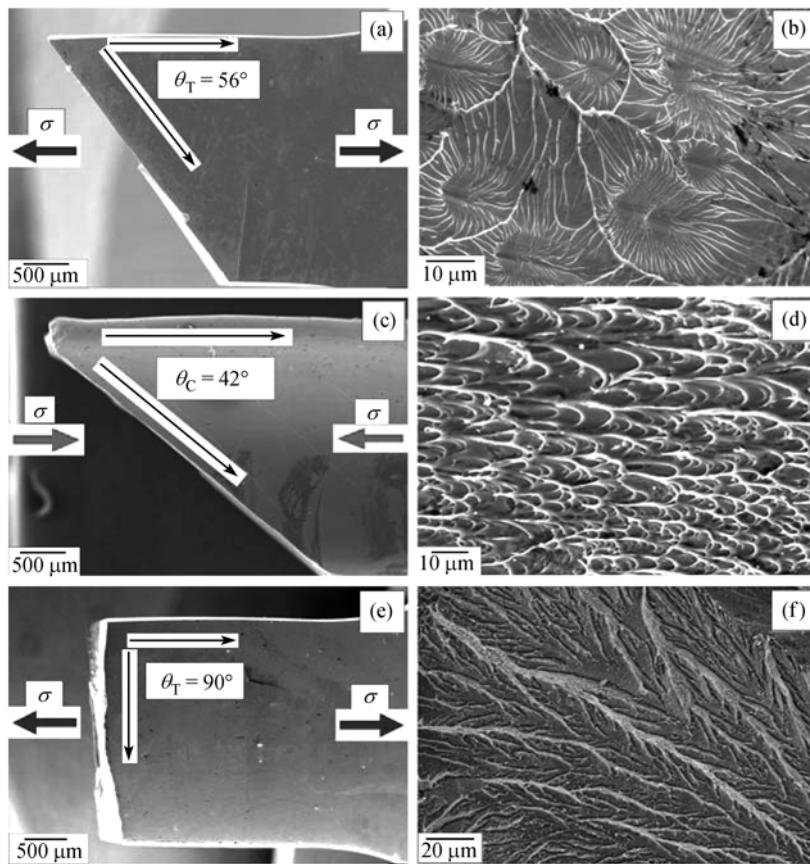


图 1 各种非晶合金材料的拉伸与压缩断裂特征

(a)和(b)为非晶合金的拉伸剪切断裂与断口表面形貌; (c)和(d)为非晶合金的压缩剪切断裂与断口表面形貌;  
(e)和(f)为经过 420℃ 退火的锆基非晶合金的拉伸正断与断口表面形貌

在拉伸载荷作用, 剪切断裂面与拉伸轴之间的夹角总是大于 45°, 一般在 55°附近<sup>[61~64]</sup>; 而在压缩载荷作用下, 剪切断裂面与压缩轴之间夹角总是小于 45°, 大约在 40°附近<sup>[61~65]</sup>. 早在上世纪 70~80 年代, 一些研究者在对非晶合金条带拉伸时, 也观察到其宏观剪切断裂面与拉伸轴的夹角大于 45°的情况<sup>[66~73]</sup>. 近年来国内外一些学者对不同成分的块体非晶合金进行了很多拉伸实验, 表 1 系统地总结了在不同非晶合金材料中目前所能收集到的典型拉伸剪切断裂角的数据<sup>[61~87]</sup>, 可以看出他们得到的结果都与图 1(a)相类似<sup>[74~87]</sup>. 关于非晶合金的压缩剪切断裂, 早期 Donovan 曾经对 Pd 基非晶合金进行过仔细的研究, 发现这种非晶合金的剪切断裂面也不发生在最大分切应力面上, 大致与压缩轴成 42°夹角<sup>[16,17]</sup>. 近年来由于国内外学者对各种不同成分的块体非晶合金材料进行了大量的压缩实验, 很多研究者都发现在压缩载荷作用下非晶合金的剪切断裂面也偏离最大剪切应力面, 即向小于 45°方向偏转, 表 2 系统地总结了在不同成分非晶合金中所能收集到的典型压缩剪切断裂角的数据<sup>[17,43,45,61,62,64,65,73,80,82,86,88~98]</sup>.

由于非晶合金具有各向同性的特点, 在拉伸或压缩载荷作用下, 若按照经典的屈特加准

表 1 不同非晶合金材料的拉伸剪切断裂角

研究者	合金成分	断裂角( $\theta_T$ )/(°)
Alpas 等人 <sup>[66]</sup>	Ni <sub>78</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>12</sub>	~55
Bengus 等人 <sup>[67]</sup>	Fe <sub>70</sub> Ni <sub>10</sub> B <sub>20</sub>	~60
Davis 和 Kavesh <sup>[68]</sup>	Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>	~50
Davis 和 Yeow <sup>[69]</sup>	Ni <sub>49</sub> Fe <sub>29</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>	~53
He 等人 <sup>[74]</sup>	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ti <sub>5</sub>	55~65
Inoue 等人 <sup>[35]</sup>	Cu <sub>60</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub>	~54
Inoue 等人 <sup>[75]</sup>	Zr <sub>65</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>7.5</sub> Cu <sub>7.5</sub> Pd <sub>10</sub>	~50
Inoue 和 Wang <sup>[76]</sup>	Fe-C-Si	~90
Inoue 等人 <sup>[77]</sup>	(Al <sub>84</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> ) <sub>0.95</sub> Sc <sub>5</sub>	~55
Kawamura 等人 <sup>[78]</sup>	Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	~53
Lee 等人 <sup>[79]</sup>	La <sub>86-y</sub> Al <sub>14</sub> (Cu, Ni) <sub>y</sub>	~90
Lewandowski 等人 <sup>[80]</sup>	Zr <sub>40</sub> Ti <sub>12</sub> Ni <sub>9.4</sub> Cu <sub>12.2</sub> Be <sub>26.4</sub>	55±3.3
Liu 等人 <sup>[81]</sup>	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ti <sub>5</sub>	53~60
Lowhaphandu 等人 <sup>[82]</sup>	Zr <sub>62</sub> Ti <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>14.5</sub> Be <sub>3.5</sub>	57±3.7
Megusar 等人 <sup>[70]</sup>	Pd <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	~50
Mukai 等人 <sup>[83]</sup>	Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	~56
Noskova 等人 <sup>[71]</sup>	Co <sub>70</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>10</sub> Fe <sub>5</sub>	~60
Sergueeva 等人 <sup>[84]</sup>	Zr <sub>41.2</sub> Ti <sub>13.8</sub> Cu <sub>12.5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22.5</sub>	~56
Takayama <sup>[72]</sup>	Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>	50~51
Wu 等人 <sup>[85]</sup>	Ti <sub>60</sub> Cu <sub>14</sub> Ni <sub>12</sub> Sn <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub>	~90
Wu 等人 <sup>[86]</sup>	Zr <sub>56.2</sub> Ti <sub>13.8</sub> Nb <sub>5.0</sub> Cu <sub>6.9</sub> Ni <sub>5.6</sub> Be <sub>12</sub>	48~51
Xiao 等人 <sup>[87]</sup>	Zr <sub>56.2</sub> Ti <sub>13.8</sub> Nb <sub>5.0</sub> Cu <sub>6.9</sub> Ni <sub>5.6</sub> Be <sub>12</sub>	~90 (退火)
Zhang 等人 <sup>[61]</sup>	Zr <sub>52.5</sub> Cu <sub>15</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>12.5</sub>	~55
Zhang 等人 <sup>[62]</sup>	Zr <sub>59</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>3</sub> (退火)	~90
Zhang 等人 <sup>[64]</sup>	Zr <sub>59</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>3</sub>	~54
Zielinski 等人 <sup>[73]</sup>	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ti <sub>5</sub>	~56
	Ni <sub>75</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>17</sub>	~53

则, 非晶合金的剪切断裂应该发生在最大剪切应力面上, 即其剪切断裂角应该总是为45°, 上述大量实验结果表明非晶合金的剪切断裂并不服从屈特加准则. 另一方面我们知道, 非晶合金通常具有极高的断裂强度, 如Zr基非晶合金的强度大约在1.5~2.0 GPa, 这样高的断裂强度使其在断裂瞬间剪切断裂面上的法向应力也非常高(0.75~1 GPa), 而在拉伸和压缩实验过程中, 剪切断裂瞬间法向应力方向刚好相反. 因此, 这样高的法向应力必然影响其断裂瞬间剪切面的取向, 使得拉伸和压缩剪切断裂角表现出明显的差别. 若考虑拉伸剪切断裂瞬间法向应力对剪切断裂具有促进作用, 则必然使剪切面从45°位置向大于45°的方向发生偏转<sup>[61,62]</sup>, 同样在压缩剪切断裂瞬间, 该法向应力对其剪切断裂将起抑制作用, 造成最后剪切断裂角略小于45°<sup>[61,62]</sup>. 通过对拉伸和压缩剪切断裂样品进行系统观察, 发现二者断裂表面形貌也明显不同. 其中在拉伸断口表面上存在着大量放射状的韧窝形貌, 这些放射状的韧窝应该是法向张应力作用的结果, 如图1(b). 而在压缩断口上则不存在这种放射状的韧窝形貌, 而是单一方向的脉纹形貌, 如图1(d). 这种单一方向的脉纹形貌是纯剪切应力作用的结果. 同样这两种脉纹形貌也是非晶合金断裂瞬间高度局部化的剪切带内温度迅速升高而导致局部熔化的一个直接反映<sup>[81,96]</sup>.

表 2 不同非晶合金材料的压缩剪切断裂角

研究者	合金成分	断裂角( $\theta_T$ ) / (°)
Bian 等人 [43]	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ti <sub>5</sub> +Nano-carbon-tubes (CNT)	~41.3
Donovan [17]	Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	41.9±1.2
Eckert 等人 [88]	Cu <sub>47.5</sub> Zr <sub>47.5</sub> Al <sub>5</sub>	~40.2
He 等人 [74]	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ti <sub>5</sub>	40~45
He 等人 [45]	(Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub> ) <sub>0.95</sub> Ta <sub>5</sub>	31~33
Inoue 等人 [89]	Co <sub>43</sub> Fe <sub>20</sub> Ta <sub>5.5</sub> B <sub>31.5</sub>	~44
Inoue 等人 [90]	[(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ]Nb <sub>4</sub>	~44
Lee 等人 [91]	Ni <sub>59</sub> Zr <sub>16</sub> Ti <sub>13</sub> Si <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> Nb <sub>7</sub>	~43
	(Zr <sub>70</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>20</sub> ) <sub>82</sub> Ta <sub>8</sub> Al <sub>10</sub>	~40
	Zr <sub>46.75</sub> Ti <sub>8.25</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>7.5</sub> Be <sub>27.5</sub>	40.5~41.0
Lewandowski 等人 [80]	Zr <sub>40</sub> Ti <sub>12</sub> Ni <sub>9.4</sub> Cu <sub>12.2</sub> Be <sub>26.4</sub>	40.4±1
Lowaphandu 等人 [82]	Zr <sub>62</sub> Ti <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>14.5</sub> Be <sub>3.5</sub>	41.6±2.1
Mukai 等人 [92]	Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	~42
Ott 等人 [93]	Zr <sub>57.4</sub> Cu <sub>16.4</sub> Ni <sub>8.2</sub> Ta <sub>8</sub> Al <sub>10</sub>	~41.5
Wang 等人 [94]	Zr <sub>41.25</sub> Ti <sub>13.75</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>12.5</sub> Be <sub>22.5</sub>	~40
Wesseling 等人 [95]	Cu <sub>60</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub>	~40.5
Wright [96]	Zr <sub>40</sub> Ti <sub>14</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>12</sub> Be <sub>24</sub>	~42
Xu 等人 [97]	Mg <sub>65</sub> Cu <sub>7.5</sub> Ni <sub>7.5</sub> Cu <sub>7.5</sub> Ag <sub>5</sub> Y <sub>10</sub> +(10~30)%TiB <sub>2</sub>	40~42
Zhang 等人 [62]	Zr <sub>59</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>3</sub>	~43
Zhang 等人 [65]	Zr <sub>59</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>3</sub> (不同高径比)	40~43
Zhang 等人 [64]	Zr <sub>52.5</sub> Cu <sub>17.9</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>14.6</sub> Ti <sub>5</sub>	~42
Zhang 等人 [98]	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>22</sub> Ni <sub>20</sub> Sn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	~32

此外, 通过对上述Zr基非晶合金样品的玻璃转变温度(400~420°C)附近退火 10~20 min后进行拉伸试验, 结果表明, 其拉伸断裂强度迅速降低到几十兆帕到几百兆帕不等, 并且全部退火样品均表现出与拉伸轴垂直的正断破坏 [61], 而不是发生剪切断裂, 如图1(e). 而在其断裂表面上几乎没有熔化的迹象, 通常表现出一种类似于“山脊”的脆性(解理)断裂特征, 如图1(f). 这表明非晶合金退火后的断裂行为与相应的机制发生了显著变化, 这种断裂行为与其他退火后的非晶合金的断裂行为是非常相似的 [99~102].

从表1给出的典型拉伸断裂角数据可以看出, 不同非晶合金材料的拉伸断裂主要有两类特征, 一是拉伸剪切断裂, 剪切断裂角一般在 50°~65°范围; 另一种是拉伸正断, 断裂面几乎垂直于应力轴, 即断裂角为 90°. 这两种典型的断裂特征是否符合传统的断裂与强度理论呢? 下面将分别加以分析说明.

材料的断裂与强度理论是判断材料在复杂应力状态下是否破坏的理论, 自从 17 世纪伽利略提出最大正应力准则以来, 近三四百年时间里各国学者提出了很多理论或模型, 其中广泛为被人们接受和使用的断裂准则包括: 最大正应力准则、最大切应力准则(屈特加准则)和莫尔-库仑准则和范·米塞斯准则 [103], 其中最大正应力准则的临界破坏条件为

$$\sigma_T \geq \sigma_0, \quad (1)$$

即外力所施加的最大拉伸正应力  $\sigma_T$  高于临界值  $\sigma_0$  时材料产生破坏, 并且其拉伸断裂面垂直于拉伸轴, 这与表 1 中某些非晶合金的断裂行为是一致的. 在单向拉伸载荷作用下, 其临界断裂线与拉伸应力莫尔圆的相互关系如图 2(a), 该准则成立所需的附加条件是其临界抗剪强度

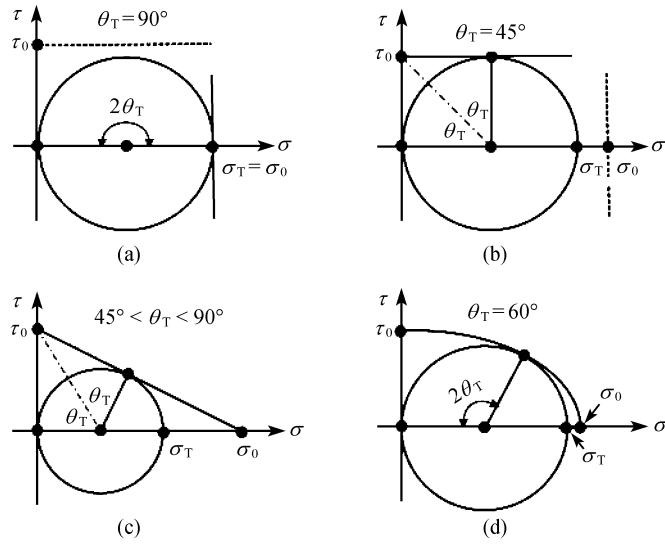


图 2 拉伸载荷下经典的断裂与强度理论示意图

(a) 最大正应力准则; (b) 最大切应力准则; (c) 莫尔-库仑准则; (d) 范·米塞斯准则

$$\tau_0 \geq \sigma_0 / 2.$$

另一个简单实用的经典断裂理论为最大切应力准则, 其临界断裂条件为

$$\tau \geq \tau_0, \quad (2)$$

即样品剪切断裂发生在最大切应力面上, 此时拉伸轴与剪切面之间的夹角为  $45^\circ$ , 如图 2(b). 该准则成立所需要的附加条件为  $\sigma_0 \geq 2\tau_0$ , 其中  $\sigma_0$  和  $\tau_0$  是材料的本征解理正断强度和剪切强度. 从表 1 中的数据来看, 最大切应力准则也不适合于解释非晶合金的剪切断裂行为. 为了考虑剪切面上法向应力  $\sigma_n$  对剪切断裂的影响, 莫尔-库仑准则给出了如下临界剪切断裂条件:

$$\tau \geq \tau_0 - \mu \sigma_n, \quad (3)$$

即外加的切应力  $\tau$  在克服材料的本征剪切强度  $\tau_0$  的同时, 其剪切面上的法向应力  $\sigma_n$  对剪切断裂起促进作用, 因此, 莫尔-库仑准则可以成功地解释单向拉伸剪切断裂角  $\theta_T$  大于  $45^\circ$  的现象 [61,62,80,81,96], 如图 2(c), 这样也就能合理解释表 1 中不同非晶合金的剪切断裂角在  $50^\circ\text{--}65^\circ$  范围的情况. 但该准则不能解释为什么非晶合金还会发生拉伸正断, 也不能解释大多数非晶合金材料的拉伸与压缩强度的不对称性并不十分明显.

对于范·米塞斯准则, 其临界条件为

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \geq C, \quad (4)$$

其中  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  和  $\sigma_3$  为样品的三向主应力, 在单向拉伸载荷作用下, 考虑二维应力的情形, 即  $\sigma_3 = 0$ , (4)式可以简化为

$$\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - \sigma_1 \sigma_2 \geq C / 2. \quad (5)$$

若采用  $\sigma$ - $\tau$  坐标系, (5)式可以进一步整理得

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 + \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^2 = 1, \quad (6)$$

其中  $\sigma_0$  和  $\tau_0$  为材料的某一个剪切面上无正应力作用下的临界抗剪强度和无切应力作用下的临界解理正断强度, 对于范·米塞斯准则  $\tau_0/\sigma_0 = \sqrt{3}/3$  为一常数. 如图 2(d), 在拉伸载荷作用下, 该准则所预测的剪切断裂角  $\theta_T = 60^\circ$  也为一常数, 这表明范·米塞斯准则在预测非晶合金的拉伸断裂行为也有很大局限性.

从上述非晶合金的拉伸断裂方式来看, 几个经典的断裂准则只能部分解释其拉伸断裂行为, 这即产生两个很重要的问题: (i) 为什么同样是非晶合金材料其拉伸断裂方式要由不同的断裂准则来解释? (ii) 上述 4 个经典的断裂准则是否可以由一个更普遍的断裂准则来描述, 即统一为更一般性的断裂准则?

让我们再来看一下范·米塞斯准则(图 2(d)), 该准则要求  $\tau_0/\sigma_0 = \sqrt{3}/3$  总为常数, 而对于任何一个各向同性的材料, 由于材料性质的差别, 其临界抗剪切强度  $\tau_0$  与临界解理正断强度  $\sigma_0$  的比值  $\tau_0/\sigma_0$  应该是一个变值而非总是常数  $\sqrt{3}/3$ , 如果选择一个新的参数  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  为任意值, 则可以得到一个更具普遍性的断裂准则<sup>[103]</sup>, 即

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 + \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^2 = 1, \quad (7)$$

在单向拉伸载荷下的临界断裂条件如图 3(a)~(c), 其中参数  $\alpha = \tau_0/\sigma_0 \rightarrow 0$  时, 其拉伸剪切断裂可如图 3(a), 此时其临界剪切断裂角  $\theta_T \rightarrow 45^\circ$ , 这与屈特加准则是一致的; 当参数

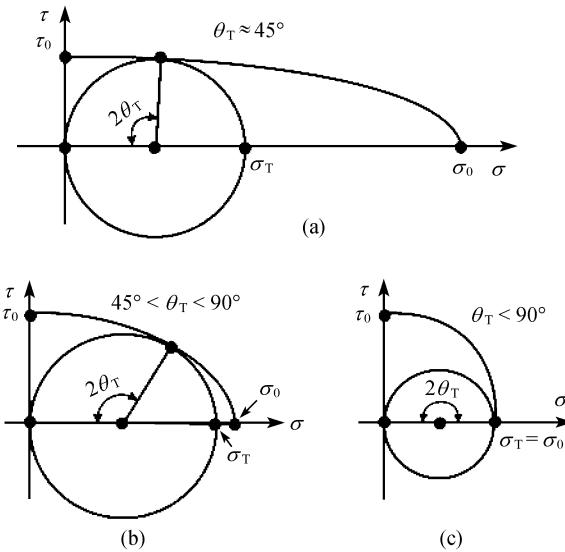


图 3 统一拉伸断裂准则示意图

(a) 当  $\alpha = \tau_0/\sigma_0 \rightarrow 0$  时状态; (b) 当  $0 < \alpha < \sqrt{2}/2$  时状态; (c) 当  $\alpha \geq \sqrt{2}/2$  时状态

$$0 < \alpha < \sqrt{2}/2 \quad (8)$$

时, 拉伸剪切断裂角  $\theta_T = 45^\circ \sim 90^\circ$ , 该断裂准则与莫尔-库仑准则预测的结果是等效的, 如图 3(b); 若  $\alpha = \sqrt{3}/3$ , 则  $\theta_T = 60^\circ$ , 即为范·米塞斯准则; 当参数  $\alpha \geq \sqrt{2}/2$ , 如图 3(c), 此时拉伸断裂总是正断, 即  $\theta_T = 90^\circ$ , 这与最大正应力准则是一致的, 也能很好地解释退火后非晶合金材料的拉伸正断行为和较低的断裂强度。由于非晶合金微观结构上可能存在一定的差别, 其临界抗剪切强度  $\tau_0$  与解理正断强度  $\sigma_0$  的比值  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  应该也是变化的。我们认为材料的抗剪切强度  $\tau_0$  与解理正断强度  $\sigma_0$  是两个不相关的基本强度, 它们的绝对值与相对大小决定了材料的强度水平与脆性程度。对于非晶合金材料, 它们的抗剪切强度  $\tau_0$  与解理正断强度  $\sigma_0$  可以先通过拉伸试验测量断裂强度  $\sigma_T$  和断裂角度  $\theta_T$ , 然后通过以下公式计算出其抗剪切强度  $\tau_0$  与解理正断强度  $\sigma_0$ <sup>[103,104]</sup>, 即

$$\tau_0 = \sigma_T / 2\sqrt{1-\alpha^2}, \quad (9a)$$

$$\sigma_0 = \sigma_T / 2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}, \quad (9b)$$

其中

$$\alpha = \sqrt{\sin^2 \theta_T - \cos^2 \theta_T} / \sqrt{2} \sin \theta_T. \quad (10)$$

根据上述提出的断裂准则, 不仅能成功地解释表 1 中各种不同非晶合金材料拉伸断裂角之间的差别, 还可以将 4 个经典的断裂准则有机地统一起来。为了更清楚地建立统一拉伸断裂准则与 4 个经典断裂准则之间的关系<sup>[104]</sup>, 图 4 给出了剪切断裂角和拉伸强度随  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  变化的趋势, 其中 A~D 4 个区域或位置分别对应于 4 个经典断裂准则所适用的范围。

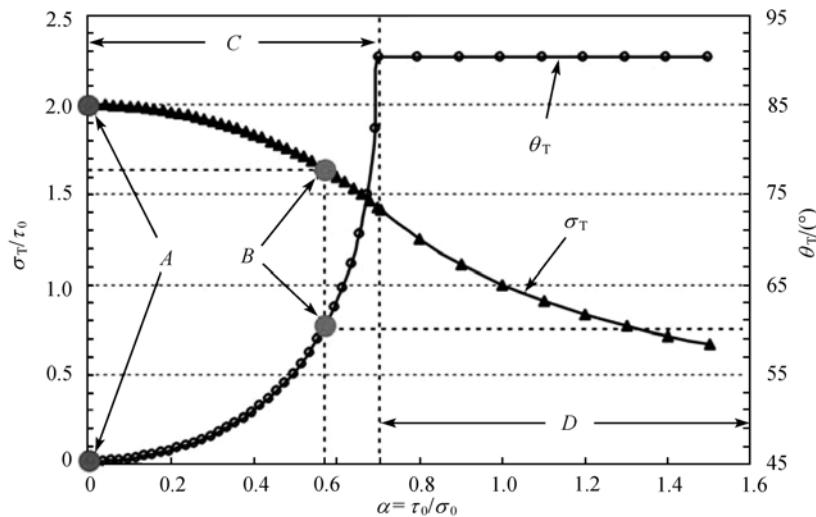


图 4 根据统一拉伸断裂准则, 参数  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  对材料的拉伸强度与剪切角的影响规律示意图

其中经典的最大正应力准则、最大切应力准则、莫尔-库仑准则和范·米塞斯准则在该统一拉伸断裂准则中的不同位置或区域

在各种不同的金属材料中, 由于微观组织的差别, 其抗剪切强度  $\tau_0$  与解理正断强度  $\sigma_0$  总是相差很大, 因此  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  值将可能相差很大。如延性单晶体材料, 其临界剪切强度通常很低(只有几兆帕或十几兆帕), 而发生解理断裂是很困难的或不可能的, 因此其  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  值很可能接近于 0。随着滑移带内位错的增殖、交互作用以及次滑移的潜在硬化作用和晶界对位错的塞积作用造成的晶粒细化所带来的晶界强化效应, 单晶体、常规粗晶体、细晶材料甚至纳米晶材料, 它们的  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  值将逐渐增加, 如图 5 所示的 A 区和 B 区 [105]。另一方面, 在理想情况下, 一个各向同性材料在受到拉伸和压缩载荷作用时, 若其拉伸剪切屈服和断裂服从统一断裂准则, 而压缩剪切屈服或断裂服从最大切应力准则, 则此时其拉伸强度  $\sigma_T$  和压缩强度  $\sigma_C$  可以分别简单地表示为

$$\sigma_T = 2\alpha\sigma_0\sqrt{1-\alpha^2}, \quad (11)$$

$$\sigma_C = 2\alpha\sigma_0. \quad (12)$$

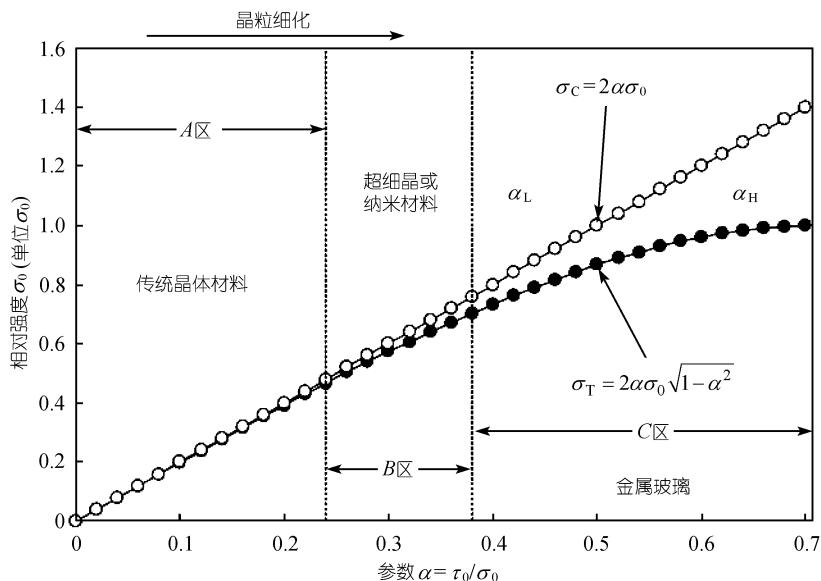


图 5 根据统一拉伸断裂准则, 参数  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  对不同材料的拉伸强度与压缩强度的影响规律示意图

这样其拉伸与压缩强度之比  $\sigma_T/\sigma_C = \sqrt{1-\alpha^2}$  将随  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  值的增加而降低, 表现出明显的不对称性, 如图 5 中 C 区部分。对于 A 和 B 两个区域将主要对应于晶体材料的特征 [105], 而 C 区开始部分  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  值相对较低, 其拉伸与压缩强度的不对称性也相对较小, 这与大多数呈剪切断裂的非晶合金的强度结果是一致的 [61,105]。随  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  值的继续增加, 非晶合金的拉伸与压缩强度的不对称性将进一步逐渐加大, 这与某些脆性非晶合金的断裂结果是完全一致的 [99-102]。近年来, 某些学者提出非晶内部微观结构的有序度是不完全相同的, 它们在宏观上可能表现出很大的塑性差异 [106-111], 这种微观结构上的差异也将导致其  $\alpha = \tau_0/\sigma_0$  值的变化。我们认为, 对于低  $\alpha$  值非晶合金材料, 由于剪切强度  $\tau_0$  相对较低, 这类非晶合金更容易发生剪切变形而表现

出良好的塑性, 如某些Zr, Cu, Au和Pd基非晶合金等<sup>[54,57,60,88,110,111]</sup>; 对于高 $\alpha$ 值非晶合金材料, 由于剪切强度 $\tau_0$ 的提高, 剪切变形相对困难, 因而很难表现出塑性, 如Mg, Co和Fe基非晶合金<sup>[58,90,97]</sup>. 此外, 非晶合金经过退火后, 其 $\alpha=\tau_0/\sigma_0$ 值也将明显提高, 造成由原来的纯剪切断裂转变为劈裂甚至是破碎成若干细小的碎块<sup>[98~102,112~115]</sup>. 正是由于各种不同非晶合金材料微观结构上的差别, 造成其 $\alpha=\tau_0/\sigma_0$ 值的明显变化, 进而使不同非晶合金材料表现出不同程度的塑性变形能力和不同的断裂方式. 表3给出了不同非晶合金材料的名义拉伸强度、剪切断裂角以及本征临界剪切和正断强度, 可以看出: 大多数发生拉伸剪切断裂的非晶合金的值大约在0.455~0.577范围.

**表3 不同非晶合金材料的拉伸强度、剪切断裂角以及本征临界剪切和正断强度**

研究者	合金成分	$\sigma_T = F_{max}/A_0/\text{GPa}$	$\theta_T/(\text{°})$	$\tau_0/\text{GPa}$	$\tau_0/\text{GPa}$	$\alpha = \tau_0/\sigma_0$
He等人 <sup>[74]</sup>	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ti <sub>5</sub>	1.66	~55	0.96	1.91	0.504
Inoue等人 <sup>[35]</sup>	Cu <sub>60</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub>	2.00	~54	1.14	2.36	0.485
Lewandowski等人 <sup>[80]</sup>	Zr <sub>40</sub> Ti <sub>12</sub> Ni <sub>9.4</sub> Cu <sub>12.2</sub> Be <sub>22</sub>	1.98	~51.6	1.11	2.44	0.455
Liu等人 <sup>[81]</sup>	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ti <sub>5</sub>	1.65	~54	0.94	1.95	0.485
Mukai等人 <sup>[82]</sup>	Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	1.65	~56	0.97	1.85	0.522
Noskova等人 <sup>[71]</sup>	Co <sub>70</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>10</sub> Fe <sub>5</sub>	1.48	~60	0.91	1.57	0.577
Xiao等人 <sup>[87]</sup>	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>15</sub> Be <sub>12.5</sub>	1.75	~55	1.01	1.96	0.504
Zhang等人 <sup>[64]</sup>	Zr <sub>52.5</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ti <sub>5</sub>	1.66	~56	0.97	1.86	0.522
Zhang等人 <sup>[62]</sup>	Zr <sub>59</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>3</sub>	1.58	~54	0.90	1.86	0.485
Zielinski等人 <sup>[73]</sup>	Ni <sub>75</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>17</sub>	1.59	~53	0.90	1.93	0.464

## 2 非晶合金塑性变形与强韧化

对于Zr, Cu, Pd和Au基非晶合金, 在单向压缩载荷作用下常常表现为剪切变形和断裂行为, 常规压缩试验样品的高度 $H$ 与直径 $D$ 之比为 $H:D = 2:1$ , 为此我们选择了具有不同高径比的Zr基非晶合金样品进行了一系列压缩试验, 其中 $H:D = 6:3, 5:3, 4:3, 3:3$ 和 $2:3$ . 实验结果表明: 随高径比的降低, 非晶合金样品的宏观塑性逐渐升高, 但其屈服强度和塑性流变强度几乎保持不变<sup>[65]</sup>. 同时, 所有断裂的样品均以剪切方式破坏, 其剪切断裂角约为 $40^\circ$ , 如图6(a)和(b). 当 $H:D = 2:3$ 时, 样品并不发生破坏而是在表面上出现相互交叉的剪切带, 如图6(c), 其中剪切带与应力轴的夹角约为 $46^\circ$ , 略大于 $45^\circ$ , 主要原因可以在高压缩塑性变形后发生了剪切带的旋转<sup>[56]</sup>. 当样品的高径比减小到 $H:D = 1:4$ 时, 发现非晶合金的屈服强度有明显的增加, 并且其应力-应变曲线表现出的明显的“加工硬化”现象. 同时发现在样品表面上形成了粗大的宏观剪切带, 如图6(d). 宏观剪切带附近出现多重剪切带<sup>[116]</sup>, 如图6(e)和(f). 这些多重剪切带发生剧烈的交互作用, 造成剪切带明显偏转和以锯齿方式扩展, 因此使低高径比非晶合金样品能表现出高的塑性变形能力. 这是由于低高径比样品两端受到夹头的强烈限制, 使整个样品大部分处于难变形区内, 造成受限的非晶合金样品中剪切带难以快速扩展而不产生突然失效, 这种现象在其他受限制变形的非晶合金中也广泛存在<sup>[117]</sup>.

非晶合金除了在限制载荷下容易萌生大量剪切带而表现出高塑性变形能力外, 还可以通过原位析出枝晶固溶体来提高其韧性和塑性变形能力. 如典型的Ti基合金复合材料, 由于内

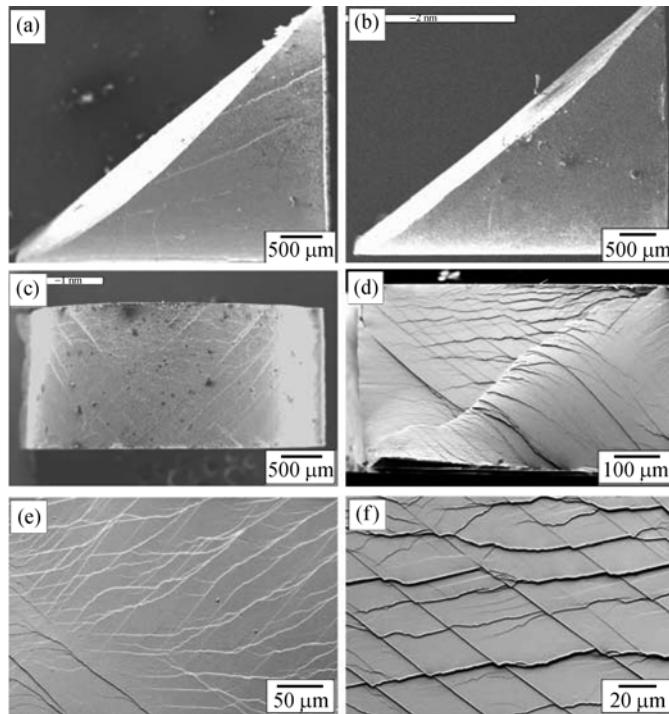


图 6 锆基非晶合金高径比对压缩剪切变形断裂行为的影响

(a) 高径比  $H:D = 6:3$ ; (b) 高径比  $H:D = 4:3$ ; (c) 高径比  $H:D = 2:3$ ; (d)~(f) 高径比  $H:D = 1:4$

部析出大量的延性枝晶固溶体, 其压缩塑性可高达 30%以上<sup>[118,119]</sup>. 如图7(a), 在压缩过程中萌生大量的主剪切带和随后形成许多次级剪切带, 然而最后断裂时其剪切断面一般是沿主剪切带发生, 如图7(b), 此时, 该剪切断面与应力轴夹角往往大于  $45^\circ$ , 通常为  $46^\circ\sim51^\circ$ <sup>[119]</sup>. 这是由于该Ti基合金复合材料具有很高的压缩塑性, 经过压缩大塑性变形后样品的高度大大降低, 其主、次剪切带都将随样品高度的降低而发生连续的旋转<sup>[56]</sup>. 如果假设样品的体积不变, 如图7(c)和(d), 样品主剪切带萌生初期的剪切角  $\theta_C^0$ 、压缩塑性变形量  $\varepsilon_p$  和最后断裂时的剪切断裂角  $\theta_C^F$  之间的关系为<sup>[56]</sup>

$$\sin \theta_C^F = \sqrt{1 - \varepsilon_p} \sin \theta_C^0. \quad (13)$$

由于  $\varepsilon_p$  高达 20%~30%,  $\theta_C^F = 46^\circ\sim51^\circ$ , 因此可以求得主剪切带萌生初期的剪切角  $\theta_C^0 \approx 40^\circ$ , 这实际与莫尔-库仑准则是一致的. 这表明延性的 Ti 基合金复合材料是一种具有良好压缩塑性的复合材料, 通过原位生成的枝晶固溶体一方面将相对脆性的合金基体连接起来, 同时还可以有效地阻止剪切带的快速扩展, 最终表现出良好的塑性变形能力.

另外一种提高非晶合金材料韧性的方法是加入高强度钨纤维<sup>[46~48]</sup>, 这些钨纤维在非晶合金复合材料变形过程中可以有效地阻止剪切带的快速扩展, 同时诱发更多剪切带的形成, 如图 8(a). 在两根平行的钨纤维之间首先萌生许多平行的主剪切带<sup>[55]</sup>, 主剪切带由于受钨纤维的

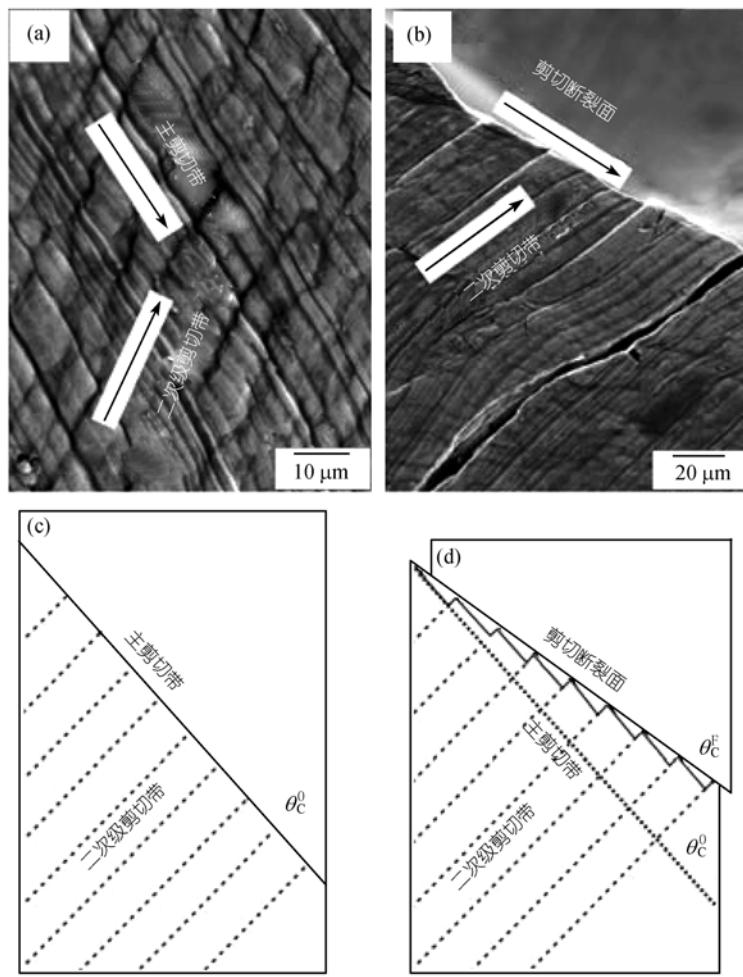


图 7 枝晶增强钛基合金复合材料的压缩剪切变形断裂行为

(a) 压缩变形表面主剪切带与次剪切带的交互作用; (b) 压缩断裂沿主剪切带; (c) 压缩变形初期的剪切变形行为;  
(d) 高塑性变形造成剪切带的旋转

强烈阻碍作用, 产生许多弯曲和无规则的剪切带。从形貌上看, 这些杂乱无章的次级剪切带非常类似于晶体中“位错”的运动和交互作用, 使整个复合材料表现出高的塑性变形。随塑性变形量的增加, 主剪切带常常撞击钨纤维使其内部产生劈裂, 如图 8(b)和(c), 并使钨纤维发生扭折变形 [55]。当钨纤维体积分数很高时(如>50%), 样品常常发生劈裂 [47,55], 在低纤维体积分数时, 样品也会发生纯剪切断裂, 将钨纤维沿剪切面完全切断 [55](图 8(d))。当钨纤维排列方向与应力轴相互垂直时, 其对复合材料几乎没有韧化作用, 样品往往发生脆性剪切失效, 如图8(e)。高强度钨丝不能有效阻碍主剪切带快速扩展, 同时也不能在非晶基体内诱发大量次剪切带, 而往往导致钨丝内部萌生局部裂纹而失效 [120], 如图8(f)。以上结果表明, 钨纤维的排列方式对复合材料的韧化效果具有至关重要的作用, 只有那些平行于加载轴方向的钨纤维才能起到很好

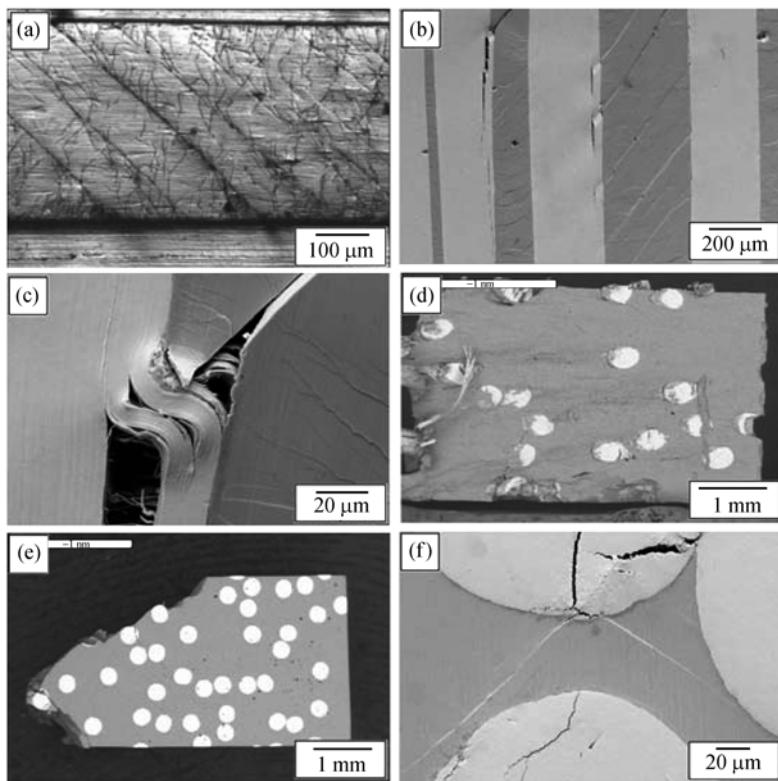


图 8 钨丝增强锆基非晶合金复合材料的压缩剪切变形与断裂行为

(a) 钨丝限制造成变形表面主剪切带与次剪切带的形成; (b) 主剪切带与钨丝的交互作用; (c) 剪切带对钨丝造成的冲击损伤与开裂; (d) 纵向钨丝复合材料的压缩剪切断口形貌; (e) 横向钨丝复合材料的压缩剪切断口形貌; (f) 横向钨丝复合材料的压缩载荷下钨丝的局部损伤与开裂

的韧化效果。

人们目前已研制出多种非晶合金材料的韧化方法, 如加入多种颗粒或第二相、钨丝、以及调整合金成分等, 这些方法都只是对于压缩样品的韧化起作用 [41-51], 而很少发现在拉伸样品中有明显的塑性变形能力的复合材料。目前似乎只有Hays等人报道了Zr基非晶合金复合材料可以通过原位析出枝晶固溶体来韧化, 该复合材料具有明显的拉伸塑性 [52], 并在以后实验中多次重复出拉伸塑性 [85,86,121]。而其他非晶合金样品虽然也报道过拉伸塑性 [79], 但都未有后续报道。图 9 所示是由Hays等制备的含有原位析出枝晶固溶体的Zr基非晶合金样品经过拉伸后的变形与断裂形貌, 其拉伸应力-应变曲线表现出3%~5%的拉伸塑性 [88]。样品最后大致呈剪切断裂方式破坏, 并在断口周围有明显的颈缩现象(图9(b)), 在颈缩区域内存在高密度的剪切带(图 9(c)和(d)), 这些剪切带的大量开动使该非晶合金复合材料样品能够具有一定拉伸塑性。以上事实说明某些非晶合金及其复合材料虽然在一定程度上解决了压缩塑性, 但拉伸塑性的彻底解决尚需重大突破, 在某种程度上这又是一项具有极大挑战性的课题, 这里简单探讨一下其主要原因。

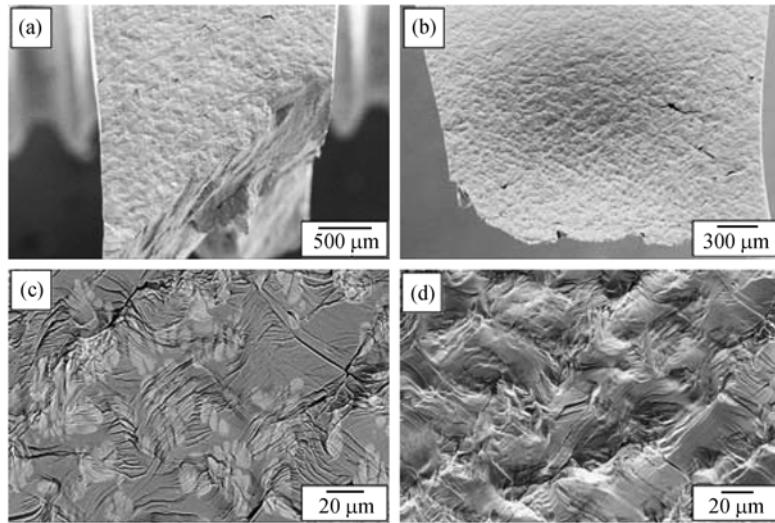


图9 枝晶增强锆基非晶合金复合材料的拉伸变形与断裂行为

(a) 宏观拉伸剪切断裂; (b) 拉伸断裂造成的局部颈缩; (c)和(d)为致密剪切带与枝晶和非晶基体的交互作用  
与拉伸塑性

我们知道非晶合金材料的屈服或断裂强度是相当高的,通常在1.5~5 GPa之间,它取决于合金体系。对于完全非晶合金或颗粒增强非晶合金复合材料,当拉伸至样品屈服时,样品所承受的拉伸张应力已经很高(1.5~5 GPa)。如果样品一旦发生塑性屈服,则必须萌生剪切带,如果要连续发生塑性变形,只有通过剪切带的继续扩展来实现。而此时施加在主剪切面法向上的正应力已经达到0.75~2.5 GPa,这样高的正应力作用在已经弱化的剪切面上必然造成剪切面之间的迅速分开,而出现突然的脆性断裂,最后表现出无拉伸塑性。对于枝晶增强Zr基非晶合金复合材料,通常枝晶固溶体的强度要低于非晶合金基体,在外力应力下内部首先产生滑移带而率先屈服,滑移带的扩展过程一方面使枝晶本身发生加工硬化,另一方面将撞击周围非晶基体激发非晶中剪切带的萌生和扩展<sup>[122]</sup>。而Zr基非晶合金材料的拉伸屈服强度相对较低,约为1400 MPa,其内部枝晶又几乎相互连接并贯穿于整个非晶合金基体,枝晶中的滑移带与非晶基体中的剪切带不在一个方向上使其不易瞬间连接成一个主裂纹而快速断裂<sup>[185,86,123]</sup>。同时在拉伸应力下枝晶固溶体本身具有很好的塑性变形能力,它们又相互连接对非晶基体起到一个很好的屏障作用,因而这种非晶合金复合材料能够表现出一定拉伸塑性。

### 3 非晶合金的劈断与动态断裂

对于Fe, Co和Mg基非晶合金,在压缩载荷作用下往往不表现出剪切断裂行为<sup>[112-115]</sup>。同时,某些Zr, Cu和Ti基非晶合金,由于制备的样品尺寸过大或经过一定温度退火处理后,也常常断裂成多个部分<sup>[99-102]</sup>。图10(a)为Zr<sub>46</sub>Cu<sub>47</sub>Al<sub>7</sub>合金样品,当其在铜模喷注条件下制备的板材样品厚度小于2 mm时,压缩破坏以典型的剪切断裂形式发生,当其厚度大于2 mm时,压缩破坏并不以纯剪切为主,而常常发生劈裂,即使发生剪切断裂其断裂路径也粗糙不平<sup>[124]</sup>。对于原位析出枝晶钛基合金复合材料,在压缩载荷作用下,也并不总是以纯剪切方式断裂,如

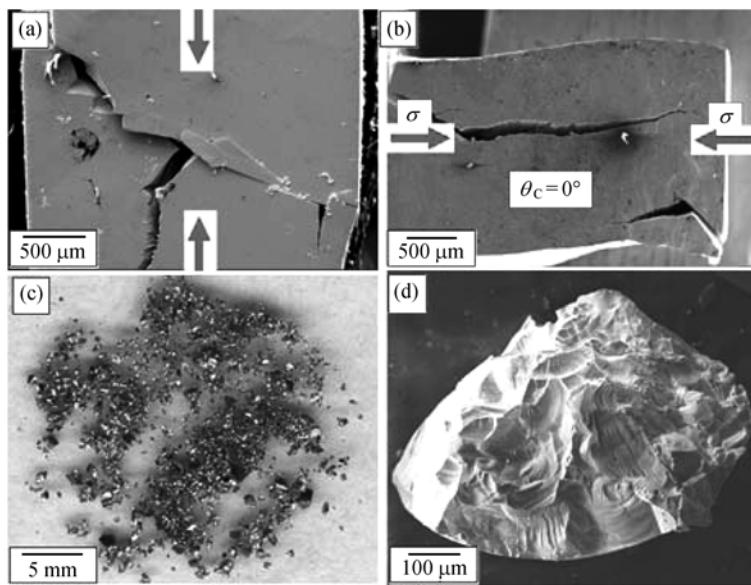


图 10 脆性非晶合金材料的压缩断裂行为

(a) 铈基非晶合金复合材料的压缩断裂裂纹分岔; (b) 钛基合金复合材料的压缩劈裂; (c) 钴基非晶合金的压缩破碎断裂; (d) 钴基非晶合金的压缩破碎断裂表面形貌

图 10(b). 主裂纹沿样品中间萌生并基本沿平行于应力轴方向扩展, 呈现出完全的劈裂失效 [61], 这与其内部的微观组织密切相关. 另外, 某些非晶合金还会以极端的破碎方式失效, 如图 10(c), Co 基非晶合金样品在压缩载荷作用下破碎成大量细小的碎块甚至粉末, 在单个碎块表面上也看不到任何熔化的迹象 [113], 如图 10(d). 这说明虽然同样为非晶合金材料, 除了典型的剪切失效方式外, 还存在其他的破坏方式, 如劈裂和破碎等, 其根本原因在于不同非晶合金材料的抗剪切强度  $\tau_0$  和抗解理正断强度  $\sigma_0$  的相对大小  $\alpha = \tau_0 / \sigma_0$  发生变化, 这种断裂现象在其他非晶合金或在具有剪切变形特征的非晶合金退火后也常常能观察到 [99-102,112-115].

在压缩载荷作用下, 假设非晶合金的压缩强度为  $\sigma_C$ , 当其临界抗剪切强度  $\tau_0 \gg \sigma_C/2$ , 则该非晶合金此时很难发生剪切变形和断裂, 而不得不表现出其他失效方式, 如劈裂或破碎. 在压缩剪切屈服前压缩应力服从虎克定律, 即

$$\sigma_C = E \varepsilon_C, \quad (14)$$

其中  $E$  为弹性模量,  $\varepsilon_C$  为临界压缩应变. 当样品压缩应变达到  $\varepsilon_C$  时, 由于泊松效应, 在样品侧向将产生一拉应变  $\varepsilon_T$ , 并且服从

$$\nu = \varepsilon_T / \varepsilon_C, \quad (15)$$

这里  $\nu$  为非晶合金的泊松比. 在侧向拉应变  $\varepsilon_T$  的作用下, 样品内部将产生一个侧向拉应力  $\sigma_T$ , 该拉应力同样服从虎克定律, 即

$$\sigma_T = E \varepsilon_T = \nu \sigma_C. \quad (16)$$

这表明侧向拉应力  $\sigma_T$  与压缩应力  $\sigma_C$  具有正比关系, 当

$$\sigma_T \geq \sigma_0 \quad (17)$$

时, 非晶合金样品将产生垂直于侧向拉应力方向的裂纹, 即侧向解理正断, 如图 10(a)和(b)所示, 而不是产生剪切断裂。根据(14)~(17)式可得

$$\sigma_0 \leq \sigma_T = \nu \sigma_C \quad (18)$$

和

$$\alpha = \tau_0 / \sigma_0 \geq 1/2\nu. \quad (19)$$

由于大多数非晶合金的泊松比在 0.3~0.42<sup>[58]</sup>, 则可以大致估计对于那些容易产生压缩劈裂的非晶合金样品的  $\alpha = \tau_0 / \sigma_0 \geq (1.2 \sim 1.7)$ , 这即是前面所提到统一拉伸断裂准则中具有高  $\alpha$  值的非晶合金材料, 如典型的 Mg, Fe 和 Co 基非晶合金材料<sup>[58,90,97,112~115]</sup>。可以认为是这些非晶合金材料的临界抗剪切强度与临界正断强度的相对大小  $\alpha = \tau_0 / \sigma_0$  发生了变化, 才造成了其容易劈裂甚至破碎, 而这种脆性的出现似乎与其泊松比的大小关系不大。

对于那些容易发生破碎的非晶合金样品, 其断裂表面在宏观上呈现一种放射状形貌, 如图 11(a)。并且放射状断裂区源头也很光滑, 呈现出一种很理想的解理断裂特征。然而采用高分辨扫描电镜观察(通常在 1~5 万倍的观察倍数)其断裂表面发现, 在微观上, 这些光滑区域是布满了十分均匀和排列整齐的台阶, 如图 11(b)~(e)所示。可以看出图 11(a)中 A~D 4 个位置的台阶平均间距也各不相同, 分别为 64, 50, 40 和 37.5 nm。这种断裂台阶在 Mg, Ni 和 Fe 基非晶合金的断裂表面也被观察到<sup>[111~114]</sup>。

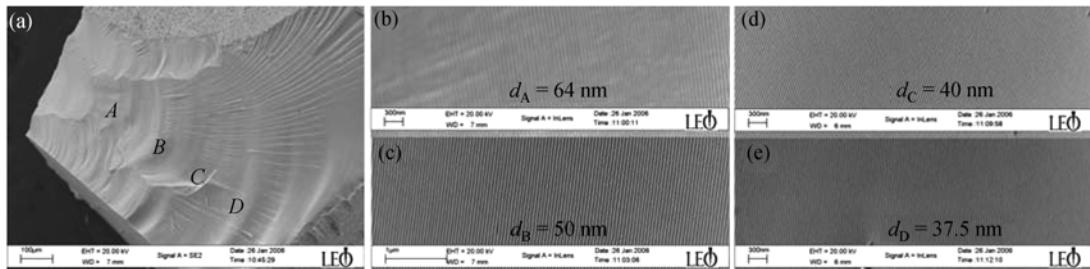


图 11 钴基非晶合金的压缩破碎断裂表面形貌

(a) 宏观断口; (b)~(e) 不同位置断裂表面上不同间距的断裂台阶

传统的解理断裂理论认为<sup>[125~132]</sup>: 在晶体、氧化物或脆性材料中发生解理断裂时其断裂表面通常是比较光滑的, 甚至是原子级光滑的(如硅晶体<sup>[133,134]</sup>), 其中光滑区被称作镜面区(mirror region)。随着解理裂纹的逐渐扩展, 开始发生不稳定而形成断裂台阶, 在镜面区的边缘区域被称作模糊区(mist region)。而裂纹发生明显断裂不稳定性区域则被称作粗糙区(hackle region), 该区域形成粗糙的断裂解理台阶(如河流花样等)。通常认为这种粗糙的断裂台阶是动态裂纹在快速扩展过程中发生动态不稳定性所致<sup>[135,136]</sup>。那么脆性非晶合金材料为什么在宏观上看起来光滑的区域会形成规则的微观断裂台阶呢?

对于脆性的非晶合金材料, 在断裂前瞬间通常承受很高的应力(2~5 GPa), 由于其  $\alpha = \tau_0 / \sigma_0$  比较大, 使其难以以剪切方式变形来形成剪切带, 因而在高压应力作用下非晶合金样品以快

速解理断裂方式破碎成许多小块, 其中裂纹常常以几百米每秒的速度高速扩展而发生动态断裂 [126~136]. 当非晶合金样品所受到的拉应力达到其静态解理断裂强度  $\sigma_0$  时, 非晶合金所储存的弹性能密度可以表示为

$$U_S = \sigma_0^2 / 2E_S, \quad (20)$$

其中  $E_S$  为静态弹性模量, 此时非晶合金将发生静态解理断裂. 而当非晶合金样品瞬间破碎过程中, 在样品的局部区域破碎的粒子将受到高速的拉伸应力作用, 产生动态断裂. Tubler 和 Butcher [127] 曾经提出材料的动态断裂强度  $\sigma_D$  与静态断裂强度  $\sigma_0$  满足:

$$\int_0^{t_0} (\sigma_D - \sigma_0)^\beta dt = \text{const} \tan t. \quad (21)$$

其中  $t_0$  为断裂时间、 $\beta$  是材料常数. 由于动态断裂所发生的断裂时间非常短, 因此, 实验上发现动态断裂强度  $\sigma_D$  要远远高于静态断裂强度  $\sigma_0$  [137], 即  $\sigma_D \geq \sigma_0$ . 因此, 非晶合金样品局部破碎的粒子表面在断裂瞬间所受到的动态拉应力  $\sigma_D$  将是非常高的, 此时, 非晶合金样品的局部区域在断裂瞬间所储存的动态弹性能密度可以表示为

$$U_D = \sigma_D^2 / 2E_D, \quad (22)$$

其中  $E_D$  为动态弹性模量. 近年来一些学者认为动态断裂的弹性模量要远远小于静态断裂的弹性模量, 在裂纹尖端发生超弹性(hyper-elasticity)行为 [138,139], 即  $E_D \ll E_S$ . 因此发生动态断裂与静态断裂瞬间解理裂纹尖端所储存的弹性能密度差可以表示为

$$\Delta U = U_D - U_S = (\sigma_D^2 / 2E_D - \sigma_0^2 / 2E_S). \quad (23)$$

因此在动态解理断裂裂纹尖端将有大量过剩的弹性能, 在这些过剩弹性能的驱动下, 动态裂纹一方面将尽可能加速前进而尽快消耗能量 [140,141], 另一方面以动态不稳定方式扩展形成一个曲折路径, 即曲曲(curving), 来产生更多断裂表面来消耗过剩的能量 [142]. 结合图11 中的观察和上述分析, 可以认为对于非晶合金样品, 其解理断裂表面上的镜面区、模糊区和粗糙区的形貌可如图12所示. 在解理断裂的镜面区, 仍然不是原子级光滑的, 而是存在许多平行

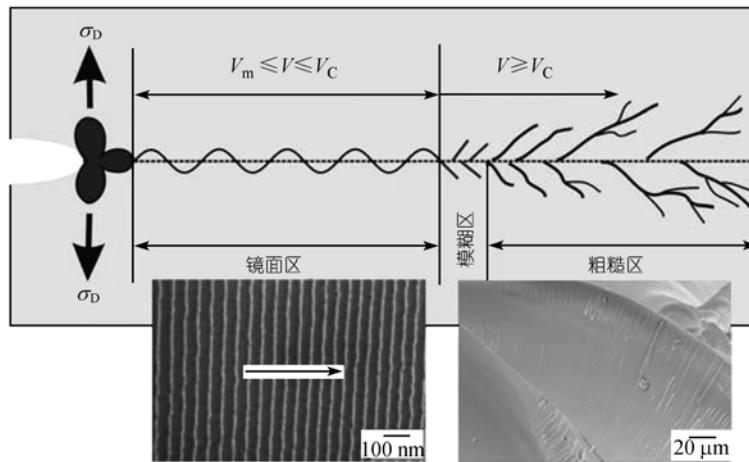


图 12 非晶合金材料动态断裂表面镜面区、模糊区和粗糙区示意图

规则的断裂台阶。由于非晶合金在结构上具有各向同性的特点，原则上其动态解理裂纹在任何一个方向上扩展都是等同的，这为其动态裂纹的失稳扩展和产生断裂台阶提供了可能。这些规则的断裂台阶在本质上是由动态裂纹快速扩展过程中的失稳所形成的曲折断裂表面轮廓，随着动态裂纹扩展速率的进一步升高，当达到临界值 $v_c$ 时，则产生动态分叉(bifurcation)而进一步形成模糊区和粗糙区(图12)。某些非晶合金材料的动态解理断裂行为为进一步揭示其断裂与强度的本质提供了新的视角。

## 4 结论

与传统晶体材料相比，非晶合金是一种非常特殊的材料，它的许多力学性能都处于晶体材料的极端状态；如强度、硬度和塑性等。这些极端的性能使非晶合金材料既有可能作为一种极端的材料而得到应用，同时它特殊的微观结构特征又使其成为一类理想的模型材料，为揭示材料的物理、化学和力学问题提供新的思路。块体非晶合金作为一种高强度亚稳态结构材料，其断裂行为不完全遵循传统的断裂与强度准则，通常表现出一定的拉伸与压缩断裂不对称性 [61-89]。通过对非晶合金材料变形、断裂和强度的研究与总结，提出了一个新的参数 $\alpha = \tau_0 / \sigma_0$  将4个经典的断裂准则有机地统一起来 [104,105]。非晶合金材料的高强度和高硬度得到人们的广泛关注，而其脆性断裂行为又使其应用受到一定的限制。最近国际上提出了一些外在和内在的方法来改善或提高非晶合金材料的塑性变形能力，外在方法包括：几何限制法 [65,116,117]，表面残余应力法等 [143]。这两种方法原则上不能改变非晶合金材料脆性断裂的本质，只是在外部宏观上对其快速断裂具有一定的抑制作用。内在方法包括：加入第二相粒子或纤维、原位析出第二相或固溶体等 [41-54]，这是在微观上通过对剪切带的形成与发展进行控制，避免发生快速断裂而提高非晶合金的韧性。最近又进一步提出通过微区成分控制，在理论上提出改变其泊松比或调整其剪切模量/体模量比值来从根本上改变非晶合金的塑性变形能力 [58,106,107]，并在一些非晶合金中得到了成功的应用 [57,60,110]。虽然这种以弹性模量为代表的理论得到了一定的认可，但其本质原因似乎仍需要进一步思考，如泊松比或剪切模量/体模量的相对大小均是反映非晶合金材料的弹性变形过程的行为，而塑性变形的开始则必须对应于剪切屈服，剪切带能否继续开动取决于非晶合金材料的剪切强度 $\tau_0$  和解理正断强度 $\sigma_0$  两个重要的参数，这似乎与非晶合金材料的一些弹性参数关系不大。

对于金属晶体材料，比较常见的晶体结构包括：面心立方、体心立方和密排六方。而这3种晶体结构所构成的金属材料的塑性变形能力也存在着明显的差别，通常从强到弱的趋势是：面心立方(如金、银、铝、铜等)、体心立方(如纯铁、铌等)和密排六方(如钛、锆、锌、镁等)，其中面心立方和体心立方金属具有比较多的滑移系，很容易发生滑移变形。而密排六方金属的滑移系比较复杂，而且容易孪生和解理断裂，因此大多数密排六方金属塑性变形能力相对较差。这说明，同样是晶体材料，由于滑移系或滑移面的不同可以造成它们塑性变形能力的明显差别。而对于非晶合金材料，其微观结构同样是无定形态，但不同体系非晶合金材料的塑性变形能力也往往存在巨大的差别。如果通过成分的合理设计和微观结构调整，使非晶合金材料在微观上保证不发生解理正断的前提下更容易发生剪切变形，有可能获得具有高塑性变形能力的非晶合金材料。因此，最根本的途径是如何适度降低非晶合金材料的抗剪切强度 $\tau_0$  和提

高其抗解理正断强度  $\sigma_0$ , 使剪切屈服更容易在非晶合金内部更多位置产生或者使剪切带曲折扩展<sup>[144,145]</sup>, 这都需要非晶合金具有一个低的  $\alpha=\tau_0/\sigma_0$  值, 即发展易剪切型非晶合金材料以更好地提高其塑性变形能力, 获得具有高强韧性的非晶合金材料.

**致谢** 感谢德国德累斯顿莱布尼兹固体与固态材料研究所 Eckert 教授和上海交通大学何国教授的有益讨论和帮助以及德国洪堡基金会的资助; 感谢日本东北大学金属研究所 Inoue 教授和沈宝龙博士提供的部分非晶合金样品.

## 参考文献

- 1 Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Prog Mater Sci*, 2000, 45(2): 103—189 [[DOI](#)]
- 2 Honeycombe R W K. Plastic Deformation of Metals. London: Cambridge Press, 1984
- 3 Clement W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. *Nature*, 1960, 187(4740): 869—870 [[DOI](#)]
- 4 Chen H S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metall*, 1974, 22(12): 1505—1511 [[DOI](#)]
- 5 Masumoto T, Maddin R. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals. *Mater Sci Eng*, 1975, 19(1): 1—24 [[DOI](#)]
- 6 Berry B S. Metallic Glasses. Ohio: American Society of Metals, 1978
- 7 Drehman A L, Greer A L, Turnbull D. Bulk formation of a metallic glass:  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ . *Appl Phys Lett*, 1982, 41(8): 716—717 [[DOI](#)]
- 8 Johnson W L. Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials. *Prog Mater Sci*, 1986, 30(2): 81—134 [[DOI](#)]
- 9 Pampillo C A, Polk D E. The strength and fracture characteristics of Fe, Ni-Fe and Ni-base glasses at various temperatures. *Acta Metall*, 1974, 22(6): 741—749 [[DOI](#)]
- 10 Gilman J J. Mechanical behavior of metallic glasses. *J Appl Phys*, 1975, 46(4): 1625—1633 [[DOI](#)]
- 11 Pampillo C A. Review: Flow and fracture in amorphous alloys. *J Mater Sci*, 1975, 10(7): 1194—1227 [[DOI](#)]
- 12 Davis L A. Fracture of Ni-Fe base metallic glasses. *J Mater Sci*, 1975, 10(9): 1557—1564 [[DOI](#)]
- 13 Ast D G, Krenitsky D. Fracture toughness and yield strength of annealed Ni-Fe base metallic glasses. *Mater Sci Eng*, 1976, 23(2-3): 241—246 [[DOI](#)]
- 14 Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall*, 1977, 25(4): 407—415 [[DOI](#)]
- 15 Argon A S. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall*, 1979, 27(1): 47—58 [[DOI](#)]
- 16 Donovan P E, Stobbs W M. The structure of shear bands in metallic glasses. *Acta Metall*, 1981, 29(8): 1419—1436 [[DOI](#)]
- 17 Donovan P E. A yield criterion for  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  metallic glass. *Acta Mater*, 1989, 37(2): 445—456 [[DOI](#)]
- 18 Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Mater Trans JIM*, 1989, 30(12): 965—972
- 19 Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic-glass:  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ . *Appl Phys Lett*, 1993, 63(17): 2342—2344 [[DOI](#)]
- 20 Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. Preparation of bulk glassy  $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$  alloy of 40 mm in diameter by water quenching. *Mater Trans JIM*, 1996, 37(2): 181—184

- 21 Inoue A, Nishiyama N, Kimura H. Preparation and thermal stability of bulk amorphous  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Mater Trans JIM*, 1997, 38(2): 179—183
- 22 Gyoo K S, Inoue A, Matsumoto T. High mechanical strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y amorphous alloys with significant supercooled liquid region. *Mater Trans JIM*, 1990, 31(11): 929—934
- 23 Ma H, Shi L L, Xu J, et al. Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(18): 181915[\[DOI\]](#)
- 24 Lu Z P, Goh T T, Li Y, et al. Glass formation in La-based La-Al-Ni-Cu-(Co) alloys by Bridgman solidification and their glass forming ability. *Acta Mater*, 1999, 47(7): 2215—2224[\[DOI\]](#)
- 25 Tan H, Zhang Y, Ma D, et al. Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic coupled zone in the La based La-Al-(Cu,Ni) pseudo ternary system. *Acta Mater*, 2003, 51(15): 4551—4561[\[DOI\]](#)
- 26 Inoue A, Zhang T, Zhang W, et al. Bulk Nd-Fe-Al amorphous alloys with hard magnetic properties. *Mater Trans JIM*, 1996, 37(2): 99—108
- 27 Zhao Z F, Zhang Z, Wen P, et al. A highly glass-forming alloy with low glass transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(26): 4699—4701[\[DOI\]](#)
- 28 Zhang T, Inoue A. Thermal and mechanical properties of Ti-Ni-Cu-Sn amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization. *Mater Trans JIM*, 1998, 39(10): 1001—1006
- 29 Kim Y C, Kim W T, Kim D H. A development of Ti-based bulk metallic glass. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375-377: 127—135[\[DOI\]](#)
- 30 Inoue A, Shinohara Y, Cook J S. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting. *Mater Trans JIM*, 1995, 36(12): 1427—1433
- 31 Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, et al. Structural amorphous steels. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(24): 245503[\[DOI\]](#)
- 32 Inoue A, Shen B L, Koshiba H, et al. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties. *Nat Mater*, 2003, 2(10): 661—663[\[DOI\]](#)
- 33 Xu D H, Duan G, Johnson W L, et al. Formation and properties of new Ni-based amorphous alloys with critical casting thickness up to 5 mm. *Acta Mater*, 2004, 52(12): 3493—3497[\[DOI\]](#)
- 34 Lee J K, Bae D H, Yi S, et al. Effects of Sn addition on the glass forming ability and crystallization behavior in Ni-Zr-Ti-Si alloys. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 333(2): 212—220[\[DOI\]](#)
- 35 Inoue A, Zhang W, Zhang T, et al. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. *Acta Mater*, 2001, 49(14): 2645—2652[\[DOI\]](#)
- 36 Das J, Tang M B, Kim K B, et al. “Work-hardenable” ductile bulk metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(20): 205501[\[DOI\]](#)
- 37 Inoue A, Shibata T, Zhang T. Effect of additional elements on glass transition behavior and glass formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys. *Mater Trans JIM*, 1995, 36(12): 1420—1426
- 38 Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Preparation of bulky amorphous Zr-Al-Co-Ni-Cu alloys by copper mold casting and their thermal and mechanical-properties. *Mater Trans JIM*, 1995, 36(3): 391—398
- 39 Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. *MRS Bull*, 1999, 24(10): 42—56
- 40 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48(1): 279—306[\[DOI\]](#)
- 41 Conner R D, Choi-Yim H, Johnson W L. Mechanical properties of  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  metallic glass matrix particulate composites. *J Mater Res*, 1999, 14(8): 3292—3297[\[DOI\]](#)
- 42 Choi-Yim H, Conner R D, Szucs F, et al. Processing, microstructure and properties of ductile metal particulate reinforced  $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$  bulk metallic glass composites. *Acta Mater*, 2002, 50(10): 2737—2745[\[DOI\]](#)
- 43 Bian Z, Pan M X, Zhang Y, et al. Carbon-nanotube-reinforced  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  bulk metallic glass composites. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(25): 4739—4741[\[DOI\]](#)
- 44 Calin M, Eckert J, Schultz L. Improved mechanical behavior of Cu-Ti-based bulk metallic glass by in situ formation of nanoscale precipitates. *Scripta Mater*, 2003, 48(6): 653—658[\[DOI\]](#)

- 45 He G, Zhang Z F, Loser W, et al. Effect of Ta on glass formation, thermal stability and mechanical properties of a  $Zr_{52.25}Cu_{28.5}Ni_{4.75}Al_{9.5}Ta_5$  bulk metallic glass. *Acta Mater.*, 2003, 51(8): 2383—2395 [[DOI](#)]
- 46 Conner R D, Dandliker R B, Johnson W L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced  $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  metallic glass matrix composites. *Acta Mater.*, 1998, 46(17): 6089—6102 [[DOI](#)]
- 47 Qiu K Q, Wang A M, Zhang H F, et al. Mechanical properties of tungsten fiber reinforced  $ZrAlNiCuSi$  metallic glass matrix composite. *Intermetallics*, 2002, 10(11-12): 1283—1288 [[DOI](#)]
- 48 Bae D H, Lee M H, Kim D H, et al. Plasticity in  $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$  metallic glass matrix composites containing brass fibers synthesized by warm extrusion of powders. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(12): 2312—2314 [[DOI](#)]
- 49 Inoue A, Zhang T, Kim Y H. Synthesis of high strength bulk amorphous  $Zr-Al-Ni-Cu-Ag$  alloys with a nanoscale secondary phase. *Mater Trans JIM*, 1997, 38(9): 749—755
- 50 Inoue A, Kimura H. High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles. *Mater Sci Eng A*, 2000, 286(1): 1—10 [[DOI](#)]
- 51 Eckert J, Kuhn U, Mattern N, et al. Bulk nanostructured  $Zr$ -based multiphase alloys with high strength and good ductility. *Scripta Mater.*, 2001, 44(8-9): 1587—1590 [[DOI](#)]
- 52 Hays C C, Kim C P, Johnson W L. Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(13): 2901—2904
- 53 He G, Eckert J, Loser W, et al. Novel Ti-base nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity. *Nature Mater.*, 2003, 2(1): 33—37 [[DOI](#)]
- 54 Saida J, Setyawan A D H, Kato H, et al. Nanoscale multistep shear band formation by deformation-induced nanocrystallization in  $Zr-Al-Ni-Pd$  bulk metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(15): 151907 [[DOI](#)]
- 55 Zhang H, Zhang Z F, Wang Z G, et al. Effects of tungsten fiber on failure mode of  $Zr$ -based bulk metallic glassy composite. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(8): 2459—2469 [[DOI](#)]
- 56 Zhang Z F, He G, Zhang H, et al. Rotation mechanism of shear fracture induced by high plasticity in Ti-based nano-structured composites containing ductile dendrites. *Scripta Mater.*, 2005, 52(9): 945—949 [[DOI](#)]
- 57 Schroers J, Johnson W L. Ductile bulk metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(25): 255506 [[DOI](#)]
- 58 Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philos Mag Lett*, 2005, 85(2): 77—87 [[DOI](#)]
- 59 Gu X J, McDermott A G, Poon S J, et al. Critical Poisson's ratio for plasticity in Fe-Mo-C-B-Ln bulk amorphous steel. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(21): 211905 [[DOI](#)]
- 60 Liu Y H, Wang G, Wang R J, et al. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature. *Science*, 2007, 315(5817): 1385—1388 [[DOI](#)]
- 61 Zhang Z F, He G, Eckert J, et al. Fracture mechanisms in bulk metallic glassy materials. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(4): 045504 [[DOI](#)]
- 62 Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of  $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$  bulk metallic glass. *Acta Mater.*, 2003, 51(4): 1167—1179 [[DOI](#)]
- 63 Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Tensile and fatigue fracture mechanisms of a  $Zr$ -based bulk metallic glass. *J Mater Res*, 2003, 18(2): 456—465 [[DOI](#)]
- 64 Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Fatigue and fracture behavior of bulk metallic glass. *Metall Mater Trans A*, 2004, 35(11): 3489—3498 [[DOI](#)]
- 65 Zhang Z F, Zhang H, Pan X F, et al. Effect of aspect ratio on the compressive deformation and fracture behaviour of  $Zr$ -based bulk metallic glass. *Philos Mag Lett*, 2005, 85(10): 513—521 [[DOI](#)]
- 66 Alpas A T, Edwards L, Neid C N. Fracture and fatigue crack propagation in a Nickel-base metallic glass. *Metall Mater Trans A*, 1989, 20(8): 1395—1409 [[DOI](#)]
- 67 Bengus V, Diko P, Csach K, et al. Fracture crack orientation at ductile shear fracture of  $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$  metallic glass ribbons. *J Mater Sci*, 1990, 25(3): 1598—1602 [[DOI](#)]
- 68 Davis L A, Kavesh S. Deformation and fracture of an amorphous metallic alloy at high pressure. *J Mater Sci*, 1975,

- 10(3): 453—459[\[DOI\]](#)
- 69 Davis L A, Yeow Y T. Flow and fracture of a Ni-Fe metallic glass. *J Mater Sci*, 1980, 15(1): 1557—1564[\[DOI\]](#)
- 70 Megusar J, Argon A S, Grant N J. Plastic flow and fracture in  $Pd_{80}Si_{20}$  near  $T_g$ . *Mater Sci Eng*, 1979, 38(1): 63—72[\[DOI\]](#)
- 71 Noskova N I, Vildanova N F, Filippov Y I, et al. Strength, plasticity, and fracture of ribbons of  $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$  amorphous alloy. *Phys Status Solidi A-Appl Mat*, 1985, 87(2): 549—557[\[DOI\]](#)
- 72 Takayama S. Serrated plastic flow in metallic glasses. *Scripta Metall*, 1979, 13(6): 463—467[\[DOI\]](#)
- 73 Zielinski P G, Ast D G. Slip bands in metallic glasses. *Philos Mag A*, 1983, 48(5): 811—824[\[DOI\]](#)
- 74 He G, Lu J, Bian Z, et al. Fracture morphology and quenched-in precipitates induced embrittlement in a Zr-base bulk glass. *Mater Trans JIM*, 2001, 42(2): 356—364[\[DOI\]](#)
- 75 Inoue A, Kimura H M, Zhang T. High-strength aluminum- and zirconium-based alloys containing nanoquasicrystalline particles. *Mater Sci Eng A*, 2000, 294-296: 727—735[\[DOI\]](#)
- 76 Inoue A, Wang X M. Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties. *Acta Mater*, 2000, 48(6): 1383—1395[\[DOI\]](#)
- 77 Inoue A, Sobe S, Louzguine D V, et al. Ultrahigh strength Al-based amorphous alloys containing Sc. *J Mater Res*, 2004, 19(5): 1539—1543[\[DOI\]](#)
- 78 Kawamura Y, Ohno Y. Superplastic bonding of bulk metallic glasses using friction. *Scripta Mater*, 2001, 45(3): 279—285[\[DOI\]](#)
- 79 Lee M I, Li Y, Schuh C A. Effect of a controlled volume fraction of dendritic phases on tensile and compressive ductility in La-based metallic glass. *Acta Mater*, 2004, 52(14): 4121—4131[\[DOI\]](#)
- 80 Lewandowski J J, Lowhaphandu P. Effects of hydrostatic pressure on the flow and fracture of a bulk amorphous metal. *Philos Mag A*, 2002, 82(17-18): 3427—3441
- 81 Liu C T, Heatherly L, Easton D S, et al. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys. *Metall Mater Trans A*, 1998, 29(7): 1811—1820[\[DOI\]](#)
- 82 Lowhaphandu P, Ludrosky L A, Montgomery S L, et al. Deformation and fracture toughness of a bulk amorphous Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloy. *Intermetallics*, 2000, 8(5-6): 487—492[\[DOI\]](#)
- 83 Mukai T, Nieh T G, Kawamura Y, et al. Dynamic response of a  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  bulk metallic glass in tension. *Scripta Mater*, 2002, 46(1): 43—47[\[DOI\]](#)
- 84 Sergueeva A V, Mara N A, Kuntz J D, et al. Shear band formation and ductility in bulk metallic glass. *Philos Mag*, 2005, 85(23): 2671—2687[\[DOI\]](#)
- 85 Wu F F, Zhang Z F, Peker A, et al. Strength asymmetry of ductile dendrites reinforced Zr- and Ti-based composites. *J Mater Res*, 2006, 21(9): 2331—2336[\[DOI\]](#)
- 86 Wu F F, Zhang Z F, Peker A, et al. Effect of annealing temperature on the mechanical properties and fracture mechanisms of a  $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$  bulk metallic glass composite. *Phys Rev B*, 2007, 75(13): 134201 [\[DOI\]](#)
- 87 Xiao X S, Fang S S, Xia L, et al. Thermal and mechanical properties of  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$  bulk metallic glass. *J Alloys Compd*, 2003, 351(1-2): 324—328[\[DOI\]](#)
- 88 Eckert J, Das J, Kim K B, et al. High strength ductile Cu-base metallic glass. *Intermetallics*, 2006, 14(8-9): 876—881[\[DOI\]](#)
- 89 Inoue A, Shen B L, Koshiba H, et al. Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys. *Acta Mater*, 2004, 52(6): 1631—1637[\[DOI\]](#)
- 90 Inoue A, Shen B L, Chang C T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in  $[Fe_{1-x}Co_x]_{(0.75)}B_{0.2}Si_{0.05}Nb_4$  system. *Acta Mater*, 2004, 52(14): 4093—4099[\[DOI\]](#)
- 91 Lee J Y, Han K H, Park J M, et al. Deformation and evolution of shear bands under compressive loading in bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2006, 54(18): 5271—5279[\[DOI\]](#)
- 92 Mukai T, Nieh T G, Kawamura Y, et al. Effect of strain rate on compressive behavior of a  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2002, 10(11-12): 1071—1077[\[DOI\]](#)
- 93 Ott R T, Sansoz F, Jiao T, et al. Yield criteria and strain-rate behavior of  $Zr_{57.4}Cu_{16.4}Ni_{8.2}Ta_8Al_{10}$  metallic glass ma-

- trix composites. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(11): 3251—3258 [[DOI](#)]
- 94 Wang G, Shen J, Sun J F, et al. Compressive fracture characteristics of a Zr-based bulk metallic glass at high test temperatures. *Mater Sci Eng A*, 2005, 398(1-2): 82—87 [[DOI](#)]
- 95 Wesseling P, Nieh T G, Wang W H, et al. Preliminary assessment of flow, notch toughness, and high temperature behavior of Cu<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>10</sub>Ti<sub>10</sub> bulk metallic glass. *Scripta Mater*, 2004, 51(2): 151—154 [[DOI](#)]
- 96 Wright W J, Saha R, Nix W D. Deformation mechanisms of the Zr<sub>40</sub>Ti<sub>14</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>12</sub>Be<sub>24</sub> bulk metallic glass. *Mater Trans*, 2001, 42(4): 642—649 [[DOI](#)]
- 97 Xu Y K, Ma H, Xu J, et al. Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and gigapascal strength. *Acta Mater*, 2005, 53(6): 1857—1866 [[DOI](#)]
- 98 Zhang Z F, He G, Eckert J. Shear and distensile fracture behaviour of Ti-based composites with ductile dendrites. *Philos Mag*, 2005, 85(9): 897—915 [[DOI](#)]
- 99 Bian Z, He G, Chen G L. Investigation of shear bands under compressive testing for Zr-base bulk metallic glasses containing nanocrystals. *Scripta Mater*, 2002, 46(6): 407—412 [[DOI](#)]
- 100 Ramamurty U, Lee M L, Basu J, et al. Embrittlement of a bulk metallic glass due to low-temperature annealing. *Scripta Mater*, 2002, 47(2): 107—111 [[DOI](#)]
- 101 Concstell A, Alcala G, Mato S, et al. Effect of relaxation and primary nanocrystallization on the mechanical properties of Cu<sub>60</sub>Zr<sub>22</sub>Ti<sub>18</sub> bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2005, 13(11): 1214—1219 [[DOI](#)]
- 102 Sun Y F, Cheung T L, Wang Y R, et al. Effect of quasicrystalline phase on the deformation behavior of Zr<sub>62</sub>Al<sub>9.5</sub>Ni<sub>9.5</sub>Cu<sub>14</sub>Nb<sub>5</sub> bulk metallic glass. *Mater Sci Eng A*, 2005, 398(1-2): 22—27 [[DOI](#)]
- 103 Yu M H. *Unified Strength Theory and Applications*. Berlin: Springer, 2001
- 104 Zhang Z F, Eckert J. Unified tensile fracture criterion. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(9): 094301 [[DOI](#)]
- 105 Zhang Z F, Eckert J. The physical nature of materials strength. *Adv Eng Mater*, 2007, 9(3): 143—146 [[DOI](#)]
- 106 Ashby M F, Greer A L. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Mater*, 2006, 54(3): 321—326 [[DOI](#)]
- 107 Lewandowski J J, Shazly M, Nouri A S. Intrinsic and extrinsic toughening of metallic glasses. *Scripta Mater*, 2006, 54(3): 337—341 [[DOI](#)]
- 108 Conner R D, Johnson W L. Composition dependent ductility in the amorphous Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloy system. *Scripta Mater*, 2006, 55(7): 645—648 [[DOI](#)]
- 109 Wang G, Liu Y H, Yu P, et al. Structural evolution in TiCu-based bulk metallic glass with large compressive plasticity. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(25): 251909 [[DOI](#)]
- 110 Yao K F, Ruan F, Yang Y Q, et al. Superductile bulk metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(12): 122106 [[DOI](#)]
- 111 Wakeda M, Shibutani Y, Ogata S, et al. Relationship between local geometrical factors and mechanical properties for Cu-Zr amorphous alloys. *Intermetallics*, 2007, 15(2): 139—144 [[DOI](#)]
- 112 Zhang Z F, Zhang H, Shen B L, et al. Shear fracture and fragmentation mechanisms of bulk metallic glasses. *Philos Mag Lett*, 2006, 86(10): 643—650 [[DOI](#)]
- 113 Zhang Z F, Wu F F, Gao W, et al. Wavy cleavage fracture of bulk metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(25): 251917 [[DOI](#)]
- 114 Wang G, Wang Y T, Liu Y H, et al. Evolution of nanoscale morphology on fracture surface of brittle metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(12): 121909 [[DOI](#)]
- 115 Xi X K, Zhao D Q, Pan M X, et al. Periodic corrugation on dynamic fracture surface in brittle bulk metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(18): 181911 [[DOI](#)]
- 116 Wu F F, Zhang Z F, Mao S X. Compressive properties of bulk metallic glass with small aspect ratio. *J Mater Res*, 2007, 22(2): 501—507 [[DOI](#)]
- 117 Lu J, Ravichandran G. Pressure-dependent flow behavior of Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub> bulk metallic glass. *J Mater Res*, 2003, 18(9): 2039—2049 [[DOI](#)]
- 118 He G, Loser W, Eckert J. In situ formed Ti-Cu-Ni-Sn-Ta nanostructure-dendrite composite with large plasticity. *Acta Mater*, 2003, 51(17): 5223—5234 [[DOI](#)]
- 119 He G, Eckert J, Loser W, et al. Composition dependence of the microstructure and the mechanical properties of

- nano/ultrafine-structured Ti-Cu-Ni-Sn-Nb alloys. *Acta Mater.*, 2004, 52(10): 3035—3046 [[DOI](#)]
- 120 Zhang H, Liu L Z, Zhang Z F, et al. Deformation and fracture behavior of tungsten fiber-reinforced bulk metallic glass composite subjected to transverse loading. *J Mater Res.*, 2006, 21(6): 1375—1384 [[DOI](#)]
- 121 Szucs F, Kim C P, Johnson W L. Mechanical properties of  $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$  ductile phase reinforced bulk metallic glass composite. *Acta Mater.*, 2001, 49(9): 1507—1513 [[DOI](#)]
- 122 Zhang H, Pan X F, Zhang Z F, et al. Toughening mechanisms of a Ti-based nanostructured composite containing ductile dendrites. *Z Metallkd.*, 2005, 96(6): 675—680
- 123 Zhang Z F, Wu F F, He G, et al. Mechanical properties, damage and fracture mechanisms of bulk metallic glass materials. *J Mater Sci Technol.*, 2007, 23: 747—767
- 124 Fan J T, Wu F F, Zhang Z F, et al. Effect of microstructure on the deformation and fracture behavior of  $Cu_{47}Zr_{40}Al_3$  bulk metallic glass composites. *J Non-Cryst Solid.*, 2007, 353: 4707—4717 [[DOI](#)]
- 125 Yoffe E H. The moving Griffith crack. *Philos Mag.*, 1951, 42(330): 739—750
- 126 Johnson J W, Holloway D G. On the shape and size of the fracture zones on glass fracture surfaces. *Philos Mag.*, 1966, 14: 731—743 [[DOI](#)]
- 127 Tuler F R, Butcher B M. A criterion for the time dependence of dynamic fracture. *Int J Fract Mech.*, 1968, 4(4): 431—437
- 128 Fineberg J, Gross S P, Marder M, et al. Instability in dynamic fracture. *Phys Rev Lett.*, 1991, 67(4): 457—460 [[DOI](#)]
- 129 Marder M, Liu X M. Instability in lattice fracture. *Phys Rev Lett.*, 1993, 71(15): 2417—2420 [[DOI](#)]
- 130 Adda-Bedia M, Arias R, Amar M B, et al. Dynamic instabilities of brittle fracture. *Phys Rev Lett.*, 1999, 82(11): 2314—2317 [[DOI](#)]
- 131 Oleaga G E. Remarks on a basic law for dynamic crack propagation. *J Mech Phys Solids.*, 2001, 49(10): 2273—2306 [[DOI](#)]
- 132 Sherman D, Beery I. From crack deflection to lattice vibration macro to atomistic examination of dynamic cleavage fracture. *J Mech Phys Solids.*, 2004, 52(8): 1743—1761 [[DOI](#)]
- 133 Pérez R, Gumbsch P. Directional anisotropy in the cleavage fracture of silicon. *Phys Rev Lett.*, 2000, 84(23): 5347—5350 [[DOI](#)]
- 134 Hauch J A, Holland D, Marder M P, et al. Dynamic fracture in single crystal silicon. *Phys Rev Lett.*, 1999, 82(19): 3823—3826 [[DOI](#)]
- 135 Adda-Bedia M. Brittle fracture dynamics with arbitrary paths, III. The branching instability under general loading. *J Mech Phys Solids.*, 2005, 53(1): 227—248 [[DOI](#)]
- 136 Abraham F F. Unstable crack motion is predictable. *J Mech Phys Solids.*, 2005, 53(5): 1071—1078 [[DOI](#)]
- 137 Nyougne A, Azari Z, Abbadi M, et al. Glass damage by impact spallation. *Mater Sci Eng A.*, 2005, 407(1-2): 256—264 [[DOI](#)]
- 138 Abraham F F. Dynamics of brittle fracture with variable elasticity. *Phys Rev Lett.*, 1996, 77(5): 869—872 [[DOI](#)]
- 139 Buchler M J, Gao H J. Dynamical fracture instabilities due to local hyperelasticity at crack tips. *Nature*, 2006, 439(7074): 307—310 [[DOI](#)]
- 140 Sharon E, Gross S P, Fineberg J. Energy dissipation in dynamic fracture. *Phys Rev Lett.*, 1996, 76(12): 2117—2120 [[DOI](#)]
- 141 Cramer T, Wanner A, Gumbsch P. Energy dissipation and path instabilities in dynamic fracture of silicon single crystals. *Phys Rev Lett.*, 2000, 85(4): 788—791 [[DOI](#)]
- 142 Ramulu M, Kobayashi A S, Kang B S J. Dynamic crack curving and branching in line-pipe. *Exp Mech.*, 1983, March: 317—322
- 143 Zhang Y, Wang W H, Greer A L. Making metallic glasses plastic by control of residual stress. *Nature Mater.*, 2006, 5(11): 857—860 [[DOI](#)]
- 144 Das J, Kim K B, Xu W, et al. Ductile metallic glasses in supercooled martensitic alloys. *Mater Trans.*, 2006, 47(10): 2606—2609 [[DOI](#)]
- 145 Kim K B, Das J, Yi S, et al. Propagation of shear bands in  $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$  bulk metallic glasses. *J Mater Res.*, 2008, 23: 6—12 [[DOI](#)]