

结构弛豫对 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金 硬度和剪切带特征的影响

谷建生, 魏炳忱, 李 磊, 张进军, 孙祉伟

(中国科学院力学研究所 国家微重力实验室, 北京 100080)

摘 要: 通过接近玻璃转变温度的等温退火获得不同弛豫状态的 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金样品。利用维氏显微硬度计和洛氏硬度计研究结构弛豫对合金硬度和压痕周围剪切带特征的影响规律。结果表明: 在 590 K 等温退火处理使 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金发生弛豫行为, 其维氏显微硬度随退火时间的延长较快增加后趋于稳定, 而大载荷洛氏硬度对结构弛豫不敏感。通过洛氏压痕周围剪切带特征的研究, 定量比较了结构弛豫对剪切带间距、数量的影响规律。

关键词: 块体非晶合金; 结构弛豫; 自由体积; 硬度; 剪切带

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)S4-699-05

非晶态合金由于其独特的长程无序结构, 在力学性能、电性能、磁性能和耐腐蚀性能等多方面具有独特的优势^[1]。尤其是多组元块体非晶合金的发现使非晶合金具有更广阔的应用前景而倍受物理和材料科学家的关注^[2-4]。目前, 制约块体非晶合金应用的最大瓶颈是室温非均匀塑性变形过程中剪切带快速扩展导致的低塑性^[5-7]。块体非晶合金的塑性与合金体系、制备方法、热历史等原因相关, 这都可归结于非晶结构的影响, 同时塑性变形也与测试温度、应变速率、样品几何性质和尺寸、测试方法等等多种外在因素相关。近来一些具有大塑性的非晶合金被开发出来^[8-11], 但具有显著宏观塑性变形能力的合金体系仍然很有限, 而且大塑性的合金也通常只能在小尺度 (~ $\Phi 2$ mm) 样品上获得。这表明非晶合金的结构弛豫对合金的塑性变形能力具有重要影响^[12,13]。然而, 由于绝大部分非晶合金的塑性变形能力很有限, 在弛豫后更表现出典型的脆性特征, 这使人们难以系统研究结构弛豫对非晶合金塑性变形行为的影响。本文利用不同种硬度测试方法, 探讨了结构弛豫对剪切带特征的影响规律, 这方面工作对理解剪切带形成的影响因素有一定意义。

1 实 验

$Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ ^[11] (at%) 母合金铸锭是通

过按化学计量配比的高纯 Zr, Cu, Ni, Al 金属 (纯度大 99.9%) 在高纯氩气氛的电弧炉中反复熔炼而成, 然后用铜模吸铸法得到直径约为 3 mm、长度约为 80 mm 的棒状样品。由同一根样品用金刚石切割机切成厚度约为 2 mm 左右的多个试样用于后续分析。应用 X 射线衍射 (XRD), 证实所获得的材料是典型的非晶态结构。样品的热分析是在 Perkin Elmer DSC 7 型差示扫描量热仪 (DSC) 上进行的。在连续升温扫描模式下, $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 具有明显的玻璃转变和宽的过冷液相区, 在 20 K/min 的升温速率下, 玻璃转变温度 $T_g=645$ K, 晶化温度 $T_x=746$ K, 过冷液相区 $\Delta T_x=101$ K, 这与文献报道基本一致^[11]。

结构弛豫热处理实验在 DSC 内进行, 高纯氩气氛, 首先以 20 K/min 的升温速率升高至退火温度 $T_p=590$ K, 然后在此温度下保温, 保温时间分别为 1、2、6、12 和 24 h。XRD 衍射实验证实经过 24 h 保温后的样品仍是非晶态, 没有晶化相的析出。对铸态和经热处理后的全部试样磨平后抛光, 表面粗糙度小于 1 μm 后, 用于压入实验。显微硬度测量在显微硬度计下进行, 标准维氏金刚石压头 (两相对面夹角为 136°), 所加载荷为 10 N, 保载 15 s, 结果取 5~7 个数据点的平均值。洛氏硬度的测量采用标准的 HRC 硬度测量方法, 压头为圆锥形金刚石压头 (锥角为 120°), 预加载荷 100 N, 然后加压至 1500 N, 保载约 5 s, 之后

收稿日期: 2008-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50571109, 50731008, 50771102); 国家重点基础研究发展计划资助 (2007CB613905)

作者简介: 谷建生, 男, 1968 年生, 博士生; 通讯作者: 魏炳忱, 中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100080, 电话: 010-82544091, E-mail: weibc@imech.ac.cn

自动卸载。利用光学显微镜和扫描电子显微镜观测不同退火程度样品在压入实验后的塑性变形特征。

2 结果与讨论

图 1 所示是铸态和在 590 K 经不同时间退火后块体非晶合金 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 的 DSC 曲线 (升温速度为 20 K/min)。由图可见, 非晶合金的玻璃转变温度、玻璃转变峰温、起始晶化温度和晶化峰的峰温随预退火时间都没有发生明显变化。不同预退火处理时间样品的晶化焓也与铸态时保持一致, 这也证实了本实验中的预退火处理没有导致非晶合金的晶化。而且发现, 所有退火后样品的 DSC 曲线在玻璃转变温度附近均出现一个明显的吸热峰, 通常称为“焓弛豫峰”^[14]。焓弛豫峰的局部放大如图 1 中的插图所示, 可以看出, 随着预退火时间的增加, 吸热峰逐渐升高。与退火态 DSC 曲线不同的是, 铸态 DSC 曲线在焓弛豫峰之前有一个明显的放热峰。这是由于升温过程中原子运动被激活, 由冻结无序的高能态走向较为有序的低能态的低温弛豫过程。对于退火态样品, 这一过程已经在退火处理时完成。随着温度的继续升高, 无论铸态还是退火态, 都要在已有拓扑结构的基础上, 吸收热量达到平衡过冷液的较为无序的高能态, 在连续加热的 DSC 曲线上表现为焓弛豫峰的出现。

Van den Beukel 等人将结构弛豫直观而简洁的用自由体积模型来描述^[14], 假设单个原子的平均自由体积变化 ΔV_f 正比于弛豫焓的变化 ΔH , 即 $\Delta H = \beta \cdot \Delta V_f$, 其中 β 对于特定的合金来说是常数。最近 Eckert 等人测量了块体非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 在不同退火程度时的焓变和密度, 从实验上证实了弛豫过程中弛豫焓的变化与自由体积的减少呈线性关系^[15], 因此我们用铸

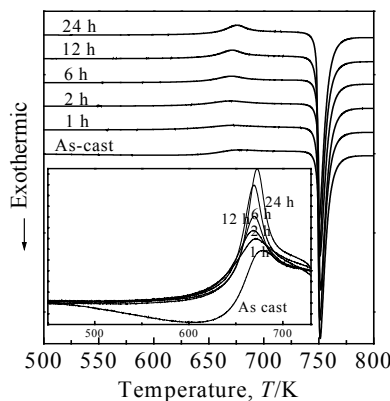


图 1 铸态和不同时间退火态 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金的 DSC 曲线

Fig.1 The DSC curves of as-cast sample and pre-annealed samples for different time of $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ BMG

态和退火态弛豫焓的相对大小来定性表征自由体积的变化趋势。参照文献[15]的方法, 我们得到块体非晶合金 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 退火态与铸态弛豫焓的差值与退火时间的关系曲线如图 2 所示(时间为零表示铸态)。可以看出, 铸态与所有退火态弛豫焓差值要远大于不同退火态之间的弛豫焓差值, 弛豫焓差值随时间比较快的趋于稳定值。根据 Van den Beukel 等人对结构弛豫的自由体积理论描述, 可以理解为铸态块体非晶合金含有大量的过剩自由体积, 退火温度 $T_p=590$ K (T_g-100 K $< T_p < T_g-20$ K) 处于大块非晶合金的高温结构弛豫区, 随退火的开始, 冻结的原子很快被热激活, 原子重排速率较快, 与之对应的自由体积会迅速进行迁移和消失。随着退火的持续进行, 原子运动重排节奏变缓, 材料中的自由体积数量逐渐减少, 最后趋于稳定值。

图 3 所示为块体非晶合金 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 的铸态和退火态的维氏显微硬度与退火时间的关系曲线 (时间为零表示铸态)。可以看出, 经过短时间的退火处理, 非晶合金的显微硬度迅速增大, 当退火时间超过 6 h 后, 非晶合金的显微硬度增大趋势变得缓慢。退火 24 h 后样品的显微硬度与铸态相比增加了约 5.3%。可以看到, 随着弛豫程度的增加, 非晶合金中自由体积逐渐减少, 对应于合金硬度的增大, 而且硬度增大的趋势与弛豫焓的变化趋势相符合。退火态样品弛豫焓要明显高于铸态样品, 退火态样品之间的弛豫焓变化不大, 说明块体非晶合金 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 退火态样品类固原子团数目随时间较快的增至一定值并保持稳定^[16,17]。合金的洛氏硬度随预退火时间的变化规律也在图 3 中给出。需要

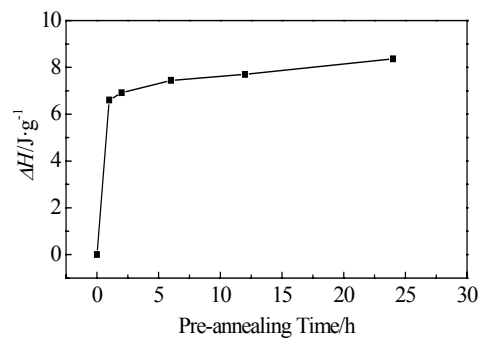


图 2 铸态与退火态 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金弛豫焓差值与退火时间的关系 (退火时间为零表示铸态)

Fig.2 Pre-annealing time dependence of the enthalpy difference between the as-cast sample and the annealed samples of $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ BMG (zero pre-annealing time represents the as-cast sample)

指出的是,洛氏硬度随预退火时间的变化规律与显微硬度有所不同,预退火处理后材料的洛氏硬度比铸态略有增大,但不同预处理时间之间硬度值基本保持不变。我们将两种硬度值与铸态样品的比值(归一化硬度)示于图 4。可以清楚地看到,洛氏硬度随预退火变化的幅度远低于显微硬度。退火 24 h 后,洛氏硬度仅增大 1.7%。本实验中,显微硬度采用的载荷为 10 N,洛氏硬度的载荷为 1500 N,压痕的尺度也相差一个数量级以上。非晶合金结构弛豫反映在不同尺度压痕实验中硬度值上变化范围的差别,可能与本文所研究材料的压力敏感性和不同尺度下变形特征的不同相关。对大载荷的洛氏压痕,合金的完全塑性变形对总的应变起主要贡

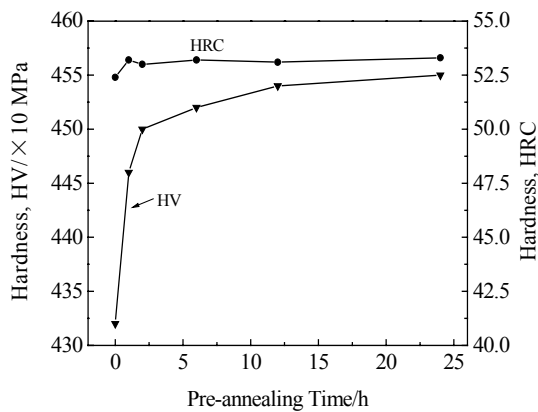


图 3 铸态与退火态 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金硬度值与退火时间的关系(退火时间为零表示铸态)

Fig.3 Pre-annealing time dependence of hardness of the as-cast sample and the annealed samples of $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ BMG (zero pre-annealing time represents the as-cast sample)

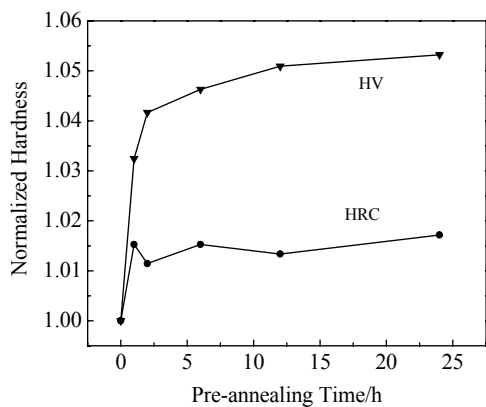


图 4 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金铸态和退火态归一化硬度与退火时间的关系(退火时间为零表示铸态)

Fig.4 Pre-annealing time dependence of normalized hardness of the as-cast sample and the annealed samples of $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ BMG (zero pre-annealing time represents the as-cast sample)

献;而小载荷的维氏压入中弹塑性变形起主要作用。压力的存在可能对前者有更重要的作用。

研究结构弛豫对剪切带特征的影响对理解非晶合金的塑性变形机制有重要作用,但通常弛豫导致非晶合金进一步脆化,这使得用常规的单轴压缩等方法难以提供不同弛豫态下的剪切带特征。而压入方法中由于多轴应力的束缚,可以使准脆性的非晶合金发生显著的塑性变形,这使我们有机会直接对比在同样的塑性变形量下不同状态非晶合金的剪切带特征。为此我们研究不同弛豫状态下 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 非晶合金在不同显微硬度(维氏压头)和洛氏硬度(洛氏压头)测试后压痕周围的塑性变形区特征。图 5a 和图 5b 分别是铸态与 24 h 退火后的材料在显微硬度实验后的压痕形貌,可以看到四棱锥压痕的周围形成了少量半圆型剪切带,这与其它非晶合金在三棱锥和四棱锥压头周围形成的剪切带特征相一致^[18,19]。与铸态合金相比,弛豫样品的剪切带数量略有减少,而单一剪切带台阶的尺度增加。棱锥形压头周围的形貌所提供的剪切带信息很有限,而且锥角处的应力状态非常复杂,表面剪切带的特征受样品平行度等因素的影响显著。本文重点研究了不同弛豫态材料在圆锥形洛氏压痕周围的变形特征。

图 6a 和图 6b 分别是铸态和经过退火 24 h 后 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金在洛氏硬度实验后压痕周围的剪切带特征。由图可见压痕周围样品表面上高度发展的剪切带形貌。这些剪切带主要呈现以从压痕边缘向外发散的两组接近于正交的放射状,扩展方向接近于最大剪应力方向。由图 6 可以清楚地看到,退火 24 h 后,剪切带的数量与铸态相比明显减少。通过仔细的图像分析,计算了不同状态非晶合金在压痕周围的剪切带特征,包括剪切带数量、间距,结果列于表 1。结果显示,铸态样品的剪切带数量和平均间距分别为 106 和 19.2 μm ,弛豫态样品的剪切带数量显著降低、间距增大,退火 1 h 样品的数量和间距

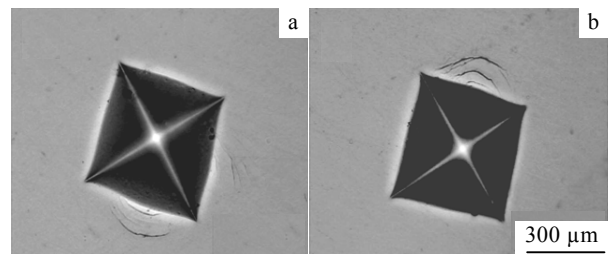


图 5 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 块体非晶合金显微压痕形貌
Fig.5 Optical micrograph morphologies around indents after Vickers indentation of $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ BMG: (a) the as-cast sample, and (b) the 24 h pre-annealed sample

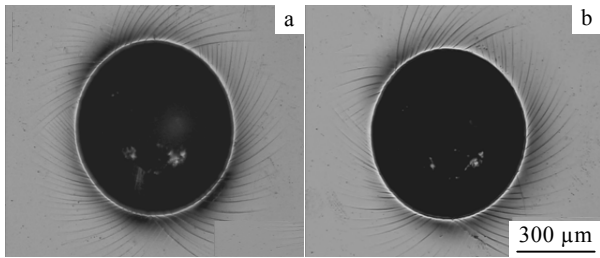


图 6 Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀ 块体非晶合金洛氏压痕形貌图
Fig.6 Optical micrograph morphologies around indents after Rockwell indentation of Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀ BMG: (a) the as-cast sample, and (b) the 24 h pre-annealed sample

分别为 85 μm 和 23.3 μm，与铸态相比剪切带间距增大了约 21%。随着退火时间的增加，剪切带间距继续增加，但增加的幅度减小。24 h 退火样品的剪切带间距为 24.8 μm，与铸态相比增大了约 29%。根据结构弛豫的自由体积模型观点，在结构弛豫过程中非晶合金的自由体积湮灭，缺陷浓度降低，材料致密度增加，但剪切带开动需要临界的自由体积增加^[20]。在这种情况下，剪切带的形核需要更大空间范围内原子的扩散以满足剪切带形核的自由体积需求，造成剪切带形核困难，且剪切带间距增大。而铸态样品中由于具有高自由体积浓度和低的临界剪切带浓度，趋向于多重剪切带的开动。在同样塑性应变条件下，弛豫态合金中由于剪切带数量相对较少，单一剪切带所承载的局域塑性应变增大（如图 5），剪切带更容易扩展并形成裂纹，导致材料宏观塑性的降低。

表 1 Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀ 块体非晶合金压坑半径、剪切带数量和剪切带平均间距随退火时间的变化（退火时间为零表示铸态）

Table 1 The radius of indents, the number of shear bands and the average shear-band spacing of samples for different annealing time of Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀ BMG (zero represents as-cast sample)

Pre-annealing time/h	0	1	2	6	12	24
Radius of indents/μm	325	315	318	317	316	316
Number of shear bands	106	85	84	81	82	80
Average shear-band spacing/μm	19.2	23.3	23.8	24.6	24.2	24.8

3 结 论

1) Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀ 块体非晶合金在 590 K 退火时发生显著的焓弛豫，弛豫焓的变化趋势与显微硬度的变化趋势相符合。但大载荷的洛氏硬度对这种结构变化不敏感。

2) 铸态和弛豫态 Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀ 块体非晶合金样品在大载荷洛氏压入作用下，得到充分发展的剪切带形貌。与铸态样品相比，弛豫态样品表面的剪切带数量显著减少，剪切带间距增大。在 590 K 退火 24 h 后，剪切带间距增大约 29%。

参考文献 References

[1] Luborsky L E. *Amorphous Metallic Alloys*[M]. London: Butterworths, 1983

[2] Noue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans JIM*[J], 1990, 31: 104

[3] Johnson W L. *MRS BULL*[J], 1999, 10: 42

[4] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng R*[J], 2004, 44: 45

[5] Spaepen F. *Acta Metall*[J], 1977, 25: 407

[6] Argon A S. *Acta Metall*[J], 1979, 27: 47

[7] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Mater*[J], 2007, 55: 4067

[8] Schroers J, Johnson W L. *Phys Rev Lett*[J], 2004, 93: 255 506

[9] Yao K F, Ruan F, Yang Y Q, Chen N. *Appl Phys Lett*[J], 2006, 88: 122 106

[10] Qiang J B, Zhang W, Xie G Q, Inoue A. *Appl Phys Lett*[J], 2007, 90: 231 907

[11] Liu Y H, Wang G, Wang R J *et al. Science*[J], 2007, 315: 1385

[12] Wu T, Spaepen F. *Phil Mag B*[J], 1990, 61: 739

[13] Murali P, Ramamurty U. *Acta Mater*[J], 2005, 53: 1467

[14] Van den Beukel A, Sietsma J. *Acta Metall Mater*[J], 1990, 38: 383

[15] Slipenyuk A, Eckert J. *Scripta Mater*[J], 2004, 50: 39

[16] Zou Hui(邹 辉), Wang Jingfeng(王敬丰), Liu Lin(柳 林). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(6): 996

[17] Chen H S. *J Non-Cryst Solids*[J], 1981, 46: 289

[18] Li W H, Wei B C, Zhang T H *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15: 706

[19] Keryvin V. *Acta Mater*[J], 2007, 55: 2565

[20] Liu Y, Zhang T H, Wei B C *et al. Chin Phys Lett*[J], 2006, 23: 1868

Effect of Structural Relaxation on Hardness and Shear Band Features of $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ Bulk Metallic Glass During Indentation

Gu Jiansheng, Wei Bingchen, Li Lei, Zhang Jinjun, Sun Zhiwei

(National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Structural relaxation of $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ bulk metallic glass (BMG) was conducted through isothermal annealing at the temperature near glass transition. Vickers hardness and Rockwell hardness tests were used to study the structure relaxation effect on the hardness and shear band features of the BMG. The results show that $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ BMG underwent enthalpy relaxation due to pre-annealing at 590 K. Vickers hardness increases quickly upon pre-annealing and tends to grow slowly with further increasing the pre-annealing time. In contrast, the Rockwell hardness of the BMG is insensitive to the pre-annealing time. Well developed shear band pattern is also found around the Rockwell indents after indentation. The shear band number and spacing are correlated quantitatively with the pre-annealing time.

Key words: bulk metallic glass; structural relaxation; free volume; hardness; shear band

Biography: Gu Jiansheng, Candidate for Ph. D.; Corresponding Author: Wei Bingchen, National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China, Tel: 0086-10-82544091, E-mail: weibc@imech.ac.cn