

氢对锆基块体非晶合金形变和开裂的影响*

单广斌¹⁾ 魏炳忱²⁾ 李金许¹⁾ 乔利杰¹⁾ 褚武扬¹⁾

1) 北京科技大学腐蚀与防护中心环境断裂实验室, 北京 100083

2) 中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100080

摘要 通过充氢和未充氢缺口拉伸试样和三点弯曲试样在 SEM 下的原位加载, 研究了氢对 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 块体非晶合金形变和开裂过程的影响。结果表明, 无论是否有氢, 块体非晶的剪切带发展到临界尺寸, 剪切裂纹就沿剪切带形核、扩展, 它一旦张开就导致快速的断裂。断口边缘观察到的无特征区是剪切带, 而不是剪切裂纹断口; 剪切断口形貌和拉伸断口形貌没有本质区别。只有当长时间充氢才能形成氢鼓泡。如鼓泡很小或尚未形成, 则氢对剪切带以及裂纹的形核、扩展没有明显影响; 如存在较大的氢鼓泡, 则当剪切带尚未充分发展时微裂纹就形核, 导致低应力脆断。

关键词 锆基块体非晶合金, 氢, 剪切带, 原位拉伸

中图分类号 TG111

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)07-0689-05

EFFECTS OF HYDROGEN ON SHEAR BANDS AND CRACKING IN Zr BASE BULK AMORPHOUS ALLOY

SHAN Guangbin¹⁾, WEI Bingchen²⁾, LI Jinxu¹⁾, QIAO Lijie¹⁾, CHU Wuyang¹⁾

1) Laboratory of Environmental Fracture, Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080

Correspondent: LI Jinxu, associate professor, Tel: (010)62334493, E-mail: jlxli65@mater.ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50271006)

Manuscript received 2005-10-08, in revised form 2006-01-04

ABSTRACT The effects of hydrogen on shear bands and cracking in bulk amorphous alloy $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ have been studied through *in situ* tensile single-edge notched samples and three-point bending smooth samples in SEM. The results show that for either hydrogen-free or hydrogenated samples, shear crack will initiate and propagate along shear bands when shear bands grow to a critical condition, and open finally, resulting in rapid fracture of samples. The characterless zone on the fracture surface is the shear band instead of fracture surface of shear crack. There is no essential difference between the morphologies of tensile fracture and shear surface. Hydrogen blistering will form after charging for a long time, and if the blistering is very small or unformed, there is no evident effect for forming of shear bands and initiating of crack. If the hydrogen blistering is large enough, the shear crack will initiate at early growing stage of shear band, resulting in brittle fracture under low stress.

KEY WORDS Zr base bulk amorphous alloy, hydrogen, shear band, *in situ* tensile

对于块体非晶合金的形变 (即剪切带的形成和长大) 及其机理已经进行了广泛的研究^[1-7]。但对开裂过程的研究极少。对两类非晶合金 $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}Nb_5$ ^[8] 以及 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ ^[9] 在 SEM 下的原位拉伸发现, 当剪切带中的应变等于临界值时, 微裂纹沿剪切带边界形核、扩展。由于在断口上发现一个和剪切带

相连的无特征区 (宽度为 10—20 μm), 从而认为这个无特征区是剪切裂纹的剪切断口^[8,9], 当剪切裂纹在拉应力作用下张开形成复合裂纹后就快速扩展导致断裂, 从而产生非晶所特有的拉伸断口。因为剪切带所在的剪切面和表面成一角度, 与断裂面也成一角度, 在 SEM 下有可能同时看到剪切面和断裂面, 因而断口上的无特征区也可能是另一角度下的剪切带。若如此, 则在另一半试样的匹配断口上将找不到相同的无特征区。如果它是剪切断口, 则在匹配断口上的相同位置存在对应的无特征区。因此, 本文的第一个目的就是通过通过对所有试样匹配断口的检查来判断断口上无特征区的本质。

* 国家自然科学基金资助项目 50271006

收到初稿日期: 2005-10-08, 收到修改稿日期: 2006-01-04

作者简介: 单广斌, 男, 1979 年生, 博士生

氢能使非晶合金强度^[10,11]和断裂韧性^[12]下降,恒载荷充氢则能发生滞后断裂^[13].某些非晶合金动态充氢时能出现氢鼓泡和氢致裂纹^[14,15].为了更加准确的预测非晶合金的断裂行为,就需要进一步的研究氢对于非晶合金形变和开裂的影响.因此,本文的第二个目的就是通过预充氢试样在 SEM 下的原位拉伸和弯曲来研究氢对非晶合金形变和开裂的影响.

1 实验方法

按设计成分 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ (原子分数, %),在高纯氩气中用电弧加热反复熔炼后,通过铜模吸铸法快冷制成厚度为 2 mm 的块状样品.经 X 射线衍射检测确认样品为非晶.线切割成 $9.8\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的缺口拉伸试样,缺口深为 1.2 mm,用磨薄的锯条打磨缺口,以去除表面杂质以及因线切割而可能产生的晶化层.弯曲试样尺寸为 $0.4\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$.所有试样在体积比为 1 : 3 的硝酸甲醇溶液中电解抛光.两种试样各取一部分在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{ g/L As}_2\text{O}_3$ 溶液中电解充氢,电流密度为 10 和 60 mA/cm^2 ,充氢时间分别为 40, 168 和 720 h.充氢后试样放入充满硅油、带有刻度的玻璃管中,根据室温放出氢的体积就可以求出试样中可扩散的氢浓度 $C_0^{[16]}$,然后把试样在定氢仪中加热至 800 $^\circ\text{C}$ 测量氢陷阱中的氢浓度,从而可求出总氢浓度.充氢和未充氢的试样分别在 JSM-5800 扫描电镜上进行原位拉伸和弯曲.用单边裂纹拉伸试样的 K_I 公式来估算缺口前端的应力场强度因子 $K_I^{[17]}$

$$K_I = \frac{P}{Bw} \sqrt{\pi a} F\left(\frac{a}{w}\right) \quad (1)$$

式中, P 为载荷, B 为样品厚度, w 为试样宽度, a 为裂纹长度.并且

$$F\left(\frac{a}{w}\right) = 1.12 - 0.23\left(\frac{a}{w}\right) + 10.6\left(\frac{a}{w}\right)^2 - 21.7\left(\frac{a}{w}\right)^3 + 30.4\left(\frac{a}{w}\right)^4.$$

2 实验结果

未充氢试样拉伸时首先从缺口前方产生剪切带,随载荷升高,剪切带不断变宽、增长,微裂纹 a, b, c 沿最宽的剪切带边界形核(图 1a).当这些微裂纹连接后就导致试样快速断裂.由于剪切面 ABCba 和表面及断裂面均不共面,故在 SEM 下显示为黑色的无特征区,如图 1b 所示.图中的 D, E, F 以及 GH 对应于图 1a 上相应的区域.断裂试样的两个匹配断口如图 1c, d 所示.在图 1c 中断口的两边均存在无特征剪切带 ABCIcba 以及 PQR;但在图 1d 所示的匹配断口上,两边均没有无特征剪切面.这表明,断口上的无特征区是剪切带,而不是 II 型剪切裂纹的断口.在其它断裂试样的匹配断口上也存在类似情

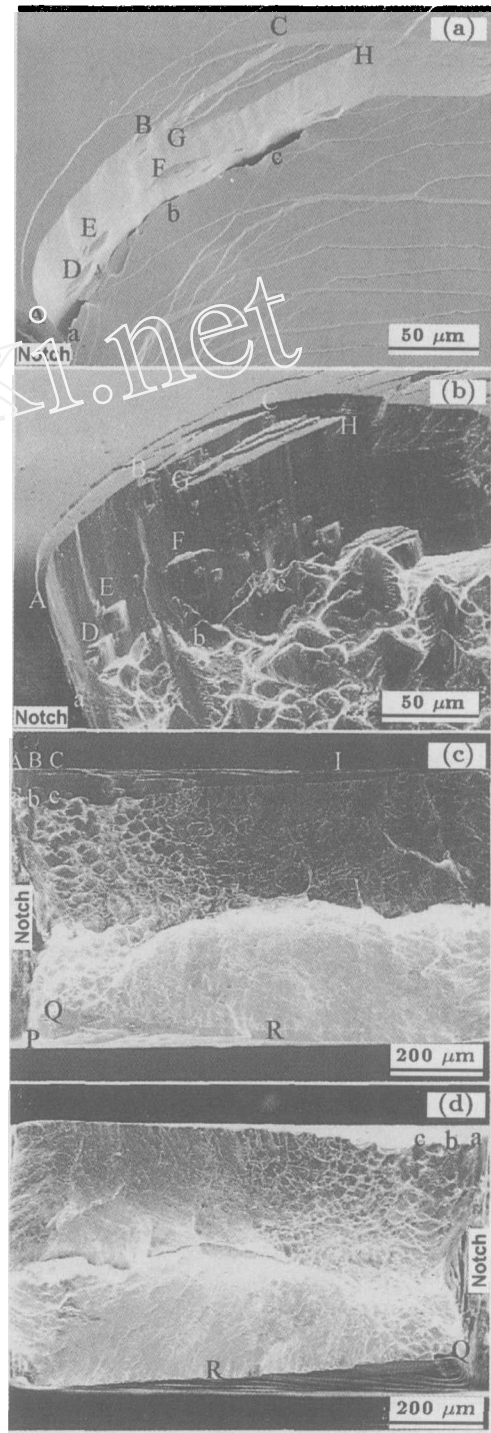


图 1 未充氢 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 块体非晶合金拉伸断口形貌

Fig.1 High (a,b) and low (c,d) magnified micrographs of uncharged $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ bulk amorphous alloy

- (a) shear cracks a, b, and c initiated along the main shear band AH
- (b) characterless zone ABGHcba on the fracture surface corresponding to the shear band ABGHcba in Fig.1a
- (c) two characterless zones ABCIcba and PRQ
- (d) matching fractograph of Fig.1c

况,即在某一断口上出现无特征区,则在另一半断口的相同位置不存在.文献[9]也获得相同结论.

预充氢 168 h 后,试样中可扩散氢浓度为 50×10^{-6} ,

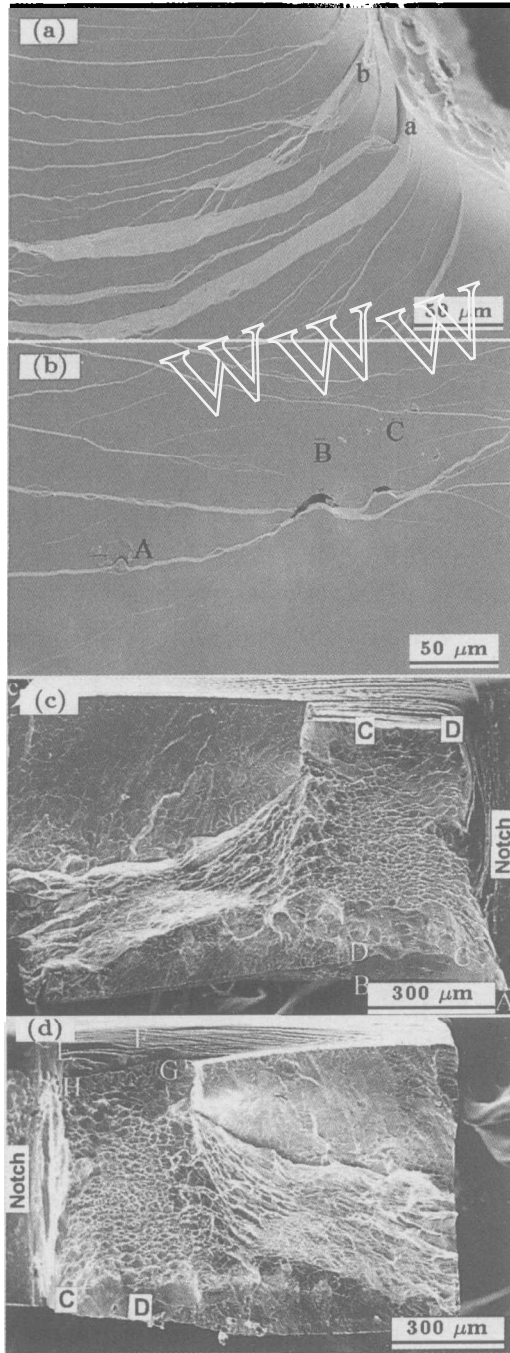


图 2 预充氢 ($i=10 \text{ mA/cm}^2$, 168 h) 非晶合金中剪切带和沿小氢鼓泡裂纹及试样匹配断口的形貌

Fig.2 Fractographs of the sample precharged at $i=10 \text{ mA/cm}^2$ for 168 h

- (a) cracks a and b initiated along main shear band
- (b) small hydrogen blisterings A, B and C
- (c) low magnified image, ABCD is characterless zone
- (d) matching fracturograph of Fig.2c, EFGH is characterless zone

总氢浓度为 550×10^{-6} . 充氢试样拉伸时也是先形成剪切带,但随着载荷升高,剪切带变宽变长,微裂纹 a, b 也沿剪切带形核、长大(图 2a). 在试样表面偶尔可以看到一些直径小于 $5 \mu\text{m}$ 的氢鼓泡. 某些鼓泡(如 A, B, C)上已出现微裂纹(图 2b). 匹配断口如图 2c,d 所示. 在图 2c 的下部存在一个很宽的无特征 ABCD,它是剪切带,最大宽度约 $60 \mu\text{m}$,与图 1c 上的剪切带宽度相近. 在图 2d 的上部存在另一个无特征区 EFGH,但在匹配断口的相同位置均不存在无特征区. 这也表明,无特征区并不是剪切断口,而是与断口倾斜成一定角度的剪切带.

当 $i=10 \text{ mA/cm}^2$ 充氢 40 h 时,无论在试样表面还是断口上均没有发现氢鼓泡. 但当充氢时间延长至 168 h,这时偶尔可以在试样表面看到小的氢鼓泡(图 2b),但在断口上看不到大鼓泡. 如果延长充氢时间至 720 h,这时小鼓泡通过原子氢的不断扩散进入而长大,在断口上可观察到约 $100 \mu\text{m}$ 的大鼓泡,如图 3a 中的 A 和 B. 如果增大充氢电流密度至 $i=60 \text{ mA/cm}^2$,氢鼓泡很容易长大,如图 3b 上的 U,其尺寸约 $200 \mu\text{m}$. 即便存在氢鼓泡,加载时仍然是先形成剪切带,并不断加宽变长,但在剪切带长大的早期阶段,裂纹就沿剪切带形核,并导致低应力脆断(图 3c, d).

所有试样出现剪切带的临界应力强度因子 K_{init} 以及试样断裂时的 K_{C} 值示于表 1. 可以看出,即使出现大的氢鼓泡对 K_{init} 也没有影响,但它使裂纹形核以及试样断裂的 K_{C} 值明显下降. 由于试样尺寸很小,缺口半径相对较大,故按式(1)算出的 K_{C} 值显然比厚试样的 K_{IC} 要高. 因为 10 mA/cm^2 充氢 720 h 以及 60 mA/cm^2 充氢 40 h 后在断口上已出现很大的氢鼓泡,从而 K_{C} 急剧下降. 断口上无特征区的最大宽度就是断裂前剪切带的最大宽度,测量结果也列在表 1 中.

对三点弯曲试样,由于上端面有最大拉应力,下端面有最大压应力,故剪切带发源于上、下端面并向中心扩展,在试样中心无应力区则不出现剪切带(图 4a). 继续加载,裂纹从上、下端面沿剪切带形核,并沿剪切带向中心扩展(图 4b). 对预充氢试样 (10 mA/cm^2 , 168 h),情况完全相同,加载时剪切带发源于上、下端面,并向中心扩展;继续加载则裂纹从上、下端面处沿剪切带形核,并沿剪切带向中心扩展(图 4c). 继续加载,压缩区的裂纹并不张开,但拉伸区的裂纹张开,并向前扩展导致试样断裂(图 4d).

3 讨论

对无裂纹三点弯曲试样,下端面受压应力,但沿 45° 方向上存在剪应力,故剪切带沿剪应力方向产生,沿剪切带的微裂纹(如图 4b 中的 a, b, c)与压应力成 45° ,故为剪切裂纹. 只有拉应力区的剪切裂纹才能张开成 I 型或混合型裂纹,它扩展导致试样断裂(图 4d). 由此可知,无

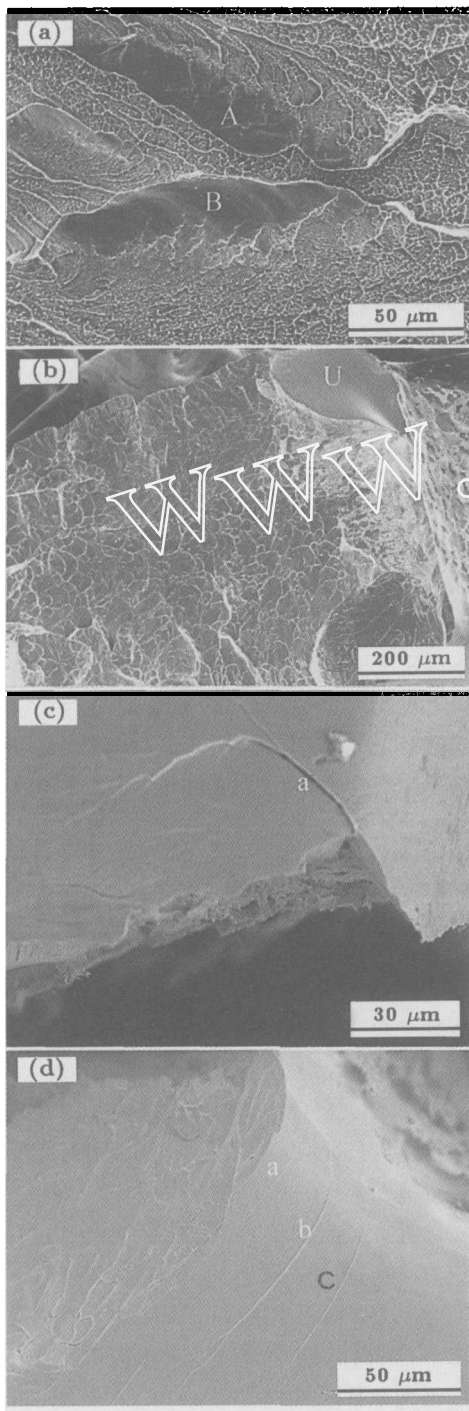


图3 含氢鼓泡(A, B, U)试样的断口及裂纹沿剪切带形核导致断裂的断口形貌

Fig.3 Fractographs of the charged sample, crack initiated along the shear bands at early stage of deformation, resulting in brittle fracture under lower stress

- (a) charging at 10 mA/cm² for 720 h, hydrogen blisterings A and B
 (b) charging at 60 mA/cm² for 40 h, larger blistering
 (c) charging at 10 mA/cm² for 720 h, shear band a formed
 (d) charging at 60 mA/cm² for 40 h, shear band a, b and c formed

表1 剪切带出现以及试样断裂的临界应力强度因子以及剪切带宽度

Table 1 Critical stress intensity factors for forming shear band, K_{init} , and for fracture, K_C , as well as the maximum width of shear band under different charging conditions

Current mA/cm ²	Time h	K_{init} MPa·m ^{1/2}	K_C MPa·m ^{1/2}	Width μm
0	0	24	78	60
10	40	25	88	44
10	168	48	108	60
10	720	25	35	6
10	720	-	46	5
60	40	37	67	8

论是拉伸或弯曲,沿剪切带形核、长大的是剪切裂纹,由于拉应力的存在,它们张开成混合型裂纹后就会快速扩展导致试样断裂.

图1b表明,断口上无特征区是剪切带,与无特征区相邻的是剪切断口形貌,它和其它部位的拉伸断口没有本质区别.对大量充氢和未充氢匹配断口的观察表明,和无特征剪切带相连的剪切断口和拉伸断口无本质区别.

对于 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 非晶合金,当 $i=10$ mA/cm² 充氢 48 h 时未发现氢鼓泡,但当 $i \geq 20$ mA/cm² 充氢 48 h 后,在试样表面就观察到氢鼓泡^[15].我们的工作表明,对 $Zr_{57}Al_{10}Ni_{12.6}Cu_{15.4}$ 非晶合金,充氢 48 h,出现氢鼓泡的临界电流密度为 $i_C=300$ mA/cm².对本文所用的非晶合金,即使在 $i=300$ mA/cm² 下充氢 48 h,在表面仍观察不到氢鼓泡.但由图2b可知,当 $i=10$ mA/cm² 充氢 168 h 后,表面就存在小于 5 μm 的氢鼓泡.由于它们已开裂,故可确认是氢鼓泡.图3a表明,充氢 720 h 后,试样内部存在约 100 μm 的大鼓泡.这就表明,由于氢在非晶中的扩散很慢,故形成氢鼓泡需要很长的时间.一旦试样内部形成大的鼓泡,断裂韧性就会急剧下降.由表1可知,2个10 mA/cm² 充氢 720 h 的试样,其 K_C 值仅是未充氢的一半.可以想象,在恒载荷 $K_I \geq 0.5K_C$ 下充氢 720 h,就有可能通过氢鼓泡的富集长大而发生滞后断裂.非晶恒载荷下充氢时,原子氢通过应力诱导扩散、富集后就能使原子键合力明显下降,从而导致低应力下的滞后断裂,这是非晶氢致滞后断裂的一种机理^[15].很显然,氢鼓泡的形核、长大导致承载能力的急剧下降也会发生氢致滞后断裂.表1还表明,当充氢 168 h,形成小于 5 μm 的氢鼓泡后并不会使 K_C 明显下降.本文曾用厚为 2 mm 的三点弯曲缺口试样,加载至 $K_I = 0.9K_C$,用 $i=10$ mA/cm² 充氢 240 h,但试样并没有滞后断裂.很可能到截止时间时仍然低于形成大鼓泡所需要的时间.

本实验表明,如果不存在大鼓泡,则氢对剪切带的形成以及裂纹沿剪切带的形核乃至断裂均没有明显的影响.剪

切带的形成和自由体积有关,自由体积使剪切面粘度下降(局部软化),剪切面上、下的粘滞性滑动产生塑性变形,

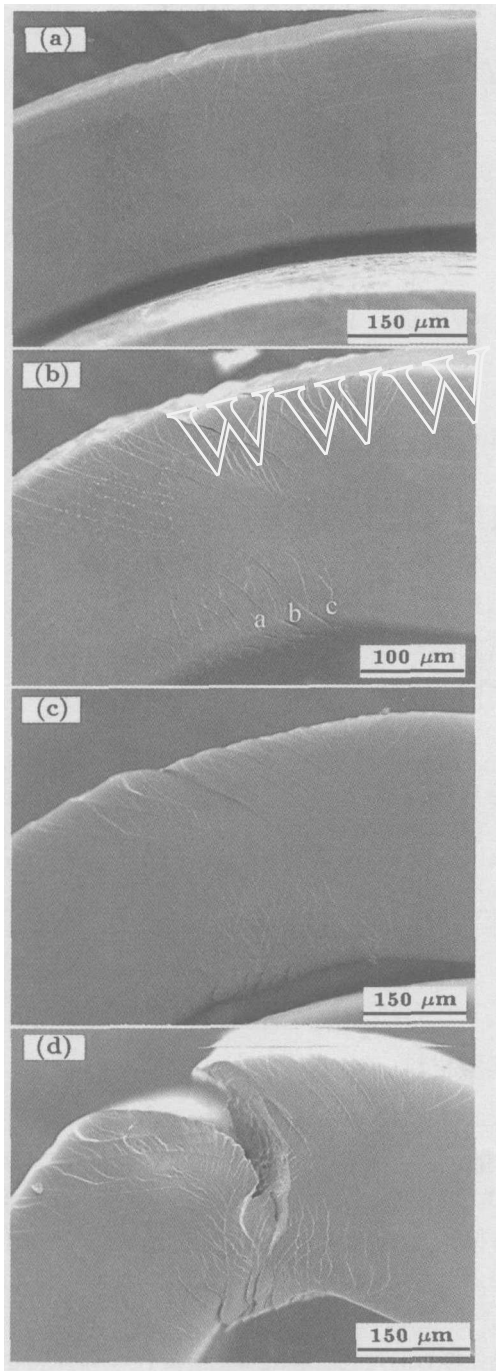


图4 三点弯曲时裂纹分别沿拉、压区的剪切带形核、扩展
Fig.4 Initiating and propagating of cracks along the shear bands in the tensile and compressive zone respectively for three-point bending samples
(a) hydrogen-free sample, loaded at earth stage
(b) hydrogen-free, loaded at late stage, a, b and c are cracks
(c) sample charged at 10 mA/cm² for 168 h, loaded at earth stage
(d) charged at 10 mA/cm² for 168 h, loaded at late stage

在表面出现剪切带;形变使自由体积升高,粘度进一步下降,从而使相继的应变集中在原来的剪切面内,剪切带变宽、变长^[3,6].恒载荷下动态充氢实验表明,原子氢进入后能促进剪切带的形成和长大^[18].但正电子湮灭实验表明,氢能降低自由体积,从而抑制剪切带的形成^[14].本文试图通过有氢和无氢试样的对比来研究氢对非晶局部塑性变形(即剪切带)的影响,但没有成功,因为无法排除不同试样本身的差异.因此只有通过同一恒应力试样充氢前后的对比研究才能确认氢对非晶剪切带的影响.

4 结论

(1) 无论是否有氢,块体非晶的剪切带发展到临界尺寸剪切裂纹就沿剪切带形核、扩展,它一旦张开就导致快速的断裂.

(2) 断口上的无特征区是剪切带而不是剪切裂纹断口;剪切断口形貌和拉伸断口形貌没有本质区别.

(3) 对 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} 块体非晶合金,只有当长时间充氢才能形成氢鼓泡,如鼓泡很小或尚未形成,则氢对剪切带以及裂纹的形核、扩展没有明显影响;如存在较大的氢鼓泡,则当剪切带尚未充分发展时,微裂纹就形核,导致低应力脆断.

参考文献

- [1] Vaidyanathan R, Dao M, Ravichandran G, Suresh S. *Acta Mater*, 2001; 49: 3781
- [2] Flores K M, Dauskardt R H. *Scr Mater*, 1999, 41: 937
- [3] Spaepen F. *Acta Metall*, 1977; 25: 407
- [4] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. *Acta Mater*, 2001; 49: 2645
- [5] Xing L Q, Li Y, Ramesh K T, Li J, Hufnagel T L. *Phys Rev*, 2001; 64B: 180201
- [6] Wright W J, Schwarz R B, Nix W D. *Mater Sci Eng*, 2001; A319-321: 229
- [7] Flores K M, Dauskardt R H. *Acta Mater*, 2001; 49: 2527
- [8] Li J X, Chu W Y, Gao K W, Qiao L J. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 359
(李金许, 褚武扬, 高克玮, 乔利杰, 金属学报, 2003; 39: 359)
- [9] Li J X, Shan G B, Gao K W, Qiao L J, Chu W Y. *Mater Sci Eng*, 2003; A354: 337
- [10] Namboodhiri T K, Ramesh T A, Singh G, Seghal S. *Mater Sci Eng*, 1983; 61: 23
- [11] Lin J J, Perng T P. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 197
- [12] Suh D, Dauskardt R H. *Scr Mater*, 2000; 42: 233
- [13] Guo J X, Li J X, Qiao L J, Gao K W, Chu W Y. *Corros Sci*, 2003; 45: 735
- [14] Eliaz N, Banks-Sills L, Ashkenazi D, Eliasi R. *Acta Mater*, 2004; 52: 93
- [15] Shan G. B, Wang Y W, Chu W Y, Li J X, Hui X D. *Corros Sci*, 2005; 47: 2731
- [16] Peng X, Su Y J, Gao K W, Qiao L J, Chu W Y. *Mater Lett*, 2004; 58: 2073
- [17] Creager M, Paris P C. *Int J Fract Mech*, 1967; 4: 247
- [18] Wang Y W, Chu W Y, Li J X, Su Y J, Gao K W, Qiao L J. *Mater Lett*, 2004; 58: 2393