

压痕塑性变形诱导非晶合金的晶化^{*}

闫志杰^{1)†} 李金富¹⁾ 周尧和¹⁾ 仵彦卿³⁾

1) (上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 材料学院, 上海 200030)

2) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

3) (上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200030)

(2006 年 5 月 17 日收到, 2006 年 7 月 24 日收到修改稿)

利用透射电镜研究了 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ 非晶合金的 Vickers 压痕内微观结构的变化. 结果发现, 压痕塑性变形诱导非晶合金发生了晶化, 在压头棱角下面的区域内有尺寸大于 $1 \mu m$ 的晶体析出. 选区电子衍射分析表明, 该析出相是稳定的 $CuZr_2$ 或 $NiZr_2$ 四方晶体, 而没有析出该非晶合金在加热过程中的初生相二十面体准晶相, 说明非晶合金的机械稳定性与热稳定性是有区别的. 打压痕过程中的温度升高是可以忽略的, 本工作进一步证实了塑性变形诱导非晶合金晶化的主要动力是粘性流动而非局部热效应.

关键词: 非晶合金, 塑性变形, 粘性流动, 局部热效应

PACC: 6140, 6470K, 8140L, 0570F

1. 引 言

非晶合金具有优良的力学性能, 在工程应用中具有很大的潜力. 而非晶合金在热力学上处于亚稳态, 它们在加热过程中要发生晶化^[1-4], 因此研究非晶合金的稳定性具有重要的意义. 非晶合金在作为结构件服役时, 要不可避免地经受外力的作用而产生塑性变形. 非晶合金一般沿着高度局域化分布的剪切带发生突然断裂, 应变一般不超过 2%^[5,6]. 近来人们发现, 在球磨、折弯和轧制等塑性变形过程中, 非晶合金产生大量的剪切带, 并且在剪切带内部和附近有纳米晶粒析出^[7-10], 这种微观结构变化将会对非晶合金的力学行为产生重要的影响. 因此, 人们对非晶合金在塑性变形过程中的微观结构变化极度关注.

塑性变形诱导非晶合金发生晶化的微观机理仍然没有一个定论. 由于不能排除在塑性变形, 尤其是球磨过程中局部区域的温度升高, 而非晶合金在热力学上处于亚稳态, 因此, 很难评价局部热效应在塑性变形诱导非晶合金晶化中的作用. 压痕塑性变形可以排除变形过程中温度升高的不确定因素, 如非

晶合金在打纳米压痕时的温度升高约为 $0.05 K$ ^[11]. 因此, 压痕变形是研究塑性变形诱导非晶合金晶化的一种有效方法. 最近 Kim 等人^[11]发现在 Zr-Cu-Ni-Al-Ti 块体非晶合金的纳米压痕中也存在尺寸为数十纳米的晶粒, 这就表明, 在排除局部热效应的情况下, 非晶合金仍然发生了晶化, 有利地支持了粘性流动是主要晶化动力的观点. 而 Kim 等人在制备透射电镜 (TEM) 试样时, 采用的是离子减薄, 没有说明冷却情况. 另外, 即使在有液氮冷却的条件下, 在角度较高和能量较大的情况下, 非晶合金仍会发生晶化^[12]. 这样的话, 就不能排除减薄过程中的离子轰击试样产生的热效应. Kim 等人之所以采用离子减薄, 是因为纳米压痕的尺寸太小, 如果采用电解抛光的话, 压痕会很快被腐蚀掉, 压痕区域难以在薄区中幸存. 而 Vickers 压痕的尺寸在微米级, 采用低温电解抛光来制备 TEM 试样时, 压痕即使受到很大程度的腐蚀破坏, 仍会有部分压痕变形区域存在于 TEM 试样的薄区内. 这样就可以排除在采用离子减薄方法制备 TEM 试样过程中的温度效应. 另外, 与打纳米压痕一样, 在打 Vickers 压痕过程中的温度升高也可以忽略. 为此, 本文从 Vickers 压痕内的微观结构入手, 以探讨塑性变形诱导非晶合金晶化的微观

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50471016), 中国博士后科学基金, 山西省青年科学基金(批准号 20051032), 山西省青年学术带头人基金和太原科技大学博士基金资助的课题.

[†] E-mail: zjyan@sjtu.edu.cn

机理.

2. 实验方法

名义成分为 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ 的合金铸锭是在电弧炉内将纯度不低于 99.9% (重量百分比) 的金属 Zr, Al, Ni, Cu 和 Ag 在水冷铜坩锅中混合熔炼而成, 熔炼气氛为经钛耗氧的高纯氩. 为了防止成分偏析, 经反复熔炼 4 次获得合金铸锭. 随后, 在高纯氩气氛中, 合金铸锭通过电磁感应熔化后采用单辊甩带技术制备得到截面为 $0.04 \times 3 \text{ mm}^2$ 的薄带试样. 薄带试样的非晶态通过 X 射线衍射 (XRD) 和 TEM 来表征. Vickers 压痕塑性变形在 HXD-1000 仪器上进行, 载荷为 500 g, 加载时间为 15 s. 非晶合金压痕内的微观结构变化通过透射电镜 (JEOL JEM-2100F) 观测, 加速电压为 200 kV. 直径为 3 mm 的 TEM 试样首先从薄带试样上截取, 然后在其一面打压痕. 随后, 用直径同样为 3 mm 的金属薄片 (未打压痕) 覆盖在有压痕的那一面进行电解减薄, 这样能尽可能保护试样的压痕区域不被破坏. 电解减薄在一双喷减薄仪上进行, 温度为 243 K, 电解液为 5% (体积百分比) 高氯酸和 95% 无水乙醇的混合溶液.

3. 实验结果与分析

XRD 图和 TEM 图像 (这里没有给出) 都表明 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ 薄带试样是单一的非晶相. 关于非晶合金的塑性变形机理, 人们通过理论探讨和计算机模拟做了不少的研究工作^[13-15]. 一般来说, 在玻璃化转变温度附近和低的应变速率下, 非晶合金发生均匀塑性变形, 而在低温和高应变速率下, 将发生非均匀塑性变形, 其特征是产生局域化分布的剪切带. 图 1 是一典型的 Vickers 压痕形貌, 压痕周围有不连续层状材料的堆积, 与 Ramamurty 等人^[16]的结果一致, 表明压痕塑性变形为非均匀塑性变形.

图 2 为压痕变形区域的一部分 (相对应于图 1 中的区域 A) 的 TEM 图像. 压痕的深度大约有 $6 \mu\text{m}$ (相应的 Vickers 硬度约 5 GPa), 而 TEM 试样能够成像的典型薄区厚度只有 80—100 nm^[10], 因此, 在 TEM 图像中不可能存在一个完整的压痕变形区域. 从图 2 可以看出, 有尺寸大于 $1 \mu\text{m}$ 的晶体 (椭圆标注的区域) 析出.

图 3 (a) 和 (b) 是图 2 中析出晶体在同一区域不

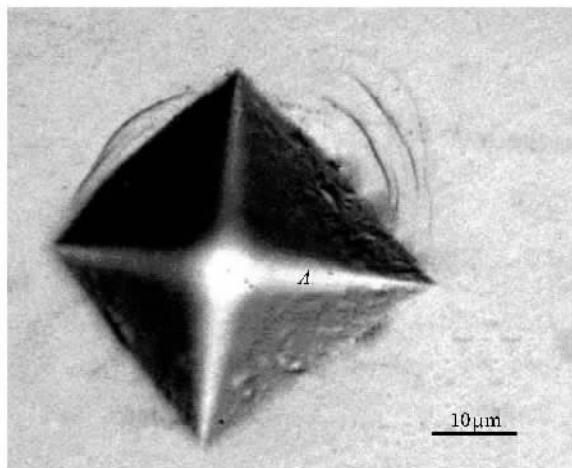


图 1 一个典型的压痕形貌. 载荷为 500 g, 加载时间为 15 s

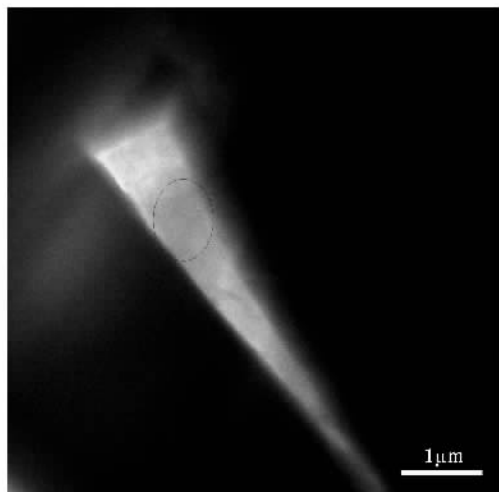


图 2 Vickers 压头棱角下面部分变形区域 (对应于图 1 中的区域 A) 的 TEM 图像. 表明有晶体 (椭圆标注的区域) 析出

同方向得到的平行四边形电子衍射 (SAED) 斑点, 表明析出的晶体是四方结构的 $CuZr_2$ 或 $NiZr_2$ 相. 图 3 (c) 是没有变形区域的 SAED 图, 表明为单一的非晶相. 这进一步说明了变形区域内的晶体是压痕塑性变形诱导生成的, 并非人为因素所致. $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ 非晶合金在加热速率为 10 K/min 的 DSC 曲线上由一个表征玻璃化转变的吸热峰和随后的三个表征晶化的放热峰组成^[17]. 第一个放热峰对应的是二十面体准晶相的析出, 在随后较高的温度下, 残余非晶相和二十面体准晶相继续分解为稳定相 $CuZr_2$ 和 $NiZr_2$ ^[17]. 从图 3 (a) 和 (b) 可见, $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ 非晶合金在塑性变形过程中没有析出二十面体准晶相, 而直接析出稳定相, 说明

非晶合金的热稳定性和机械稳定性有一定的区别。

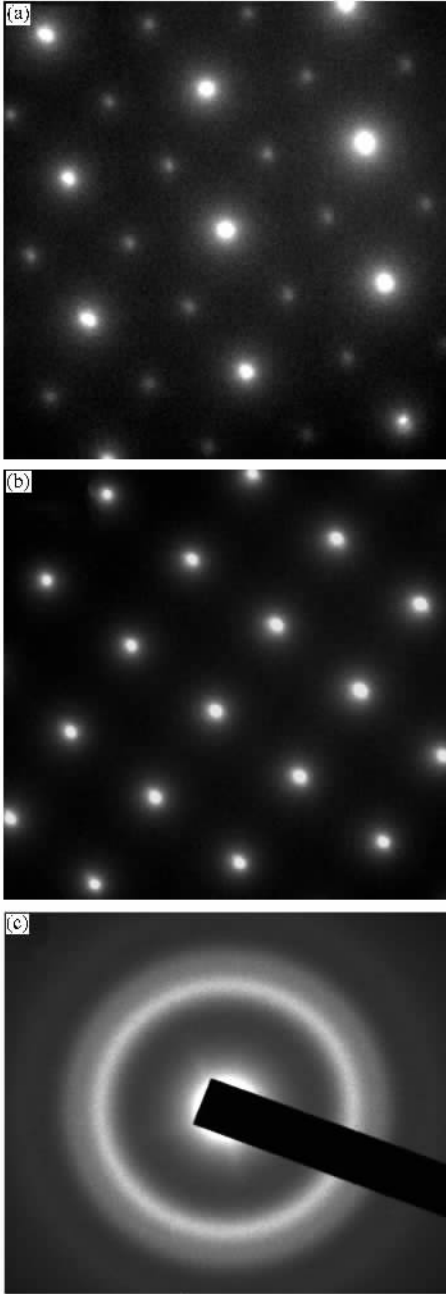


图3 (a)和(b)为析出晶体的 SAED 图,表明为四方结构相,(c)为非变形区域的 SAED 图,表明为单一的非晶相

非晶合金的热力学亚稳态决定了其机械稳定性的复杂性。Chen^[18]利用绝热模型估算了 Al 基非晶合金在球磨过程中的局部温度可达 2500 K,如此高的温度足以诱导非晶合金发生晶化。然而,塑性变形产生的热一般都会在纳秒级的时间内扩散至其他部位^[18]。因此,很难评价热效应在塑性变形诱导非晶合金晶化中的作用。Trudeau 等人^[7]发现

$\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{17}\text{Si}_7\text{B}_{11}$ 非晶合金在球磨过程中的抗晶化能力明显比 $\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{Si}_8\text{B}_{12}$ 非晶合金强,而前者的热稳定性却比后者低。这个发现首先从实验上证实了非晶合金的机械稳定性与热稳定性有一定的区别,促使人们探索塑性变形诱导非晶合金晶化的微观机理。当非晶合金折弯时,如果是热效应诱导非晶合金发生晶化,那么折弯两侧的晶化动力学应该一致,因为两侧的温度升高应该相同。但实验结果却发现, $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$ 非晶合金折弯后,纳米晶优先在压应力区域内析出^[19],这在一定程度上表明热效应并不是塑性变形诱导非晶合金晶化的主要因素,但需要更多的直接实验证据。本文发现,在不超过 15 s 的加载时间内,在 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Ag}_5$ 非晶合金的 Vickers 压痕内直接析出尺寸大于 $1\ \mu\text{m}$ 的稳定晶体。而打压痕过程中的温度升高可以忽略,因此,本文的工作提供了塑性变形诱导晶化的主要动力并非热效应的直接证据。

实验发现,非晶合金在玻璃化转变温度 T_g 附近发生塑性流变时,合金的粘度急剧降低,表明合金原子之间的作用力明显弱化,原子的扩散能力急剧增大^[20-22]。在非晶合金发生非均匀塑性变形时,高度局域化的剪切带内的原子组态与其在 T_g 温度附近相似^[9]。因此,塑性变形时,剪切带内的材料也发生了粘性流动(viscous flow),原子的扩散能力大幅提高。在剪切应力的作用下,剪切带内形成大量的开口体积缺陷(open-volume defects)^[23],破坏了有利于二十面体准晶相形成的 Bernal 基本结构,促使合金原子直接重组形成稳定的晶体结构,这种抑制二十面体准晶相析出的现象在 Zr-Al-Ni-Cu-Pd 非晶合金的非牛顿型粘性流动过程中也曾发现过^[22]。从这个角度来讲,非晶合金塑性变形诱导非晶合金的根本动力是剪切应力导致的粘性流动。

认识剪切带内粘度急剧下降的原因是从原子尺度揭示塑性变形诱导非晶合金晶化的关键。从自由体积模型来说,非晶合金发生塑性变形时,剪切带内的自由体积大幅增大^[24],从而导致粘度急剧降低^[25]。推填子理论认为,非晶合金的粘性流动特性主要是由推填子浓度所决定的,即推填子浓度越高,粘度越低^[26]。然而,还没有非晶合金塑性变形过程中推填子浓度变化的直接实验证据,需要进一步的工作加以佐证。另外,非晶合金的原子扩散主要是原子团簇(由约 10 个原子组成)的迁移^[27],这种扩散特点有助于理解在塑性变形过程中非晶合金在很

短时间内(一般在秒级)就发生晶化的实验事实.

4. 结 论

本文通过透射电镜研究发现了 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ 非晶合金在压痕塑性变形过程中发生了晶

化,直接析出稳定相,而没有析出该非晶合金加热过程中析出的初生相二十面体准晶相,表明非晶合金的机械稳定性与热稳定性有一定的区别.压痕变形过程中的剪切应力导致的塑性流动是发生晶化的动力所在,并非热效应.

- [1] Inoue A 2000 *Acta mater.* **48** 279
- [2] Wang H R, Ye Y F, Zhang J Y, Teng X Y, Min G H, Shi Z Q, Tian X L 2002 *Chin. Phys.* **11** 592
- [3] Rong R C, Zhao Y H, Cheng L Z, Xu M, He K Y, Zhao H H 2002 *Chin. Phys.* **11** 77
- [4] Jin S F, Wang W M, Zhou J K, Guo H X, Webb J F, Bian X F 2005 *Chin. Phys.* **14** 2565
- [5] Leamy H J, Chen H S, Wang T T 1972 *Metall. Trans.* **3** 699
- [6] Inoue A 1999 *Bulk Amorphous Alloys-Preparation and Fundamental Characteristics* (Zurich: Trans. Tech. Publications) p1
- [7] Trudeau M L, Schulz R, Dussault D, Neste A V 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 99
- [8] He Y, Shiflet G J, Poon S J 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 83
- [9] Chen H, He Y, Shiflet G J, Poon S J 1994 *Nature* **367** 541
- [10] Hebert R J, Perepezko J H 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** 728
- [11] Kim J J, Choi Y, Suresh S, Argon A S 2002 *Science* **295** 654
- [12] Sun B B, Wang Y B, Wen J, Yang H, Sui M L, Wang L Q, Ma E 2005 *Scripta Mater.* **53** 805
- [13] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47
- [14] Kobayashi S, Maeda K, Takeuchi S 1980 *Acta Metall.* **28** 1641
- [15] Srolovitz D, Vitek V, Egami T 1983 *Acta Metall.* **31** 335
- [16] Ramamurty U, Jana S, Kawamura Y, Chattopadhyay K 2005 *Acta Mater.* **53** 705
- [17] Tong Y Q, Shen B C, Gan Y S, Yan Z J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4556 (in Chinese) [同育全、申宝成、甘玉生、闫志杰 2005 物理学报 **54** 4556]
- [18] Chen H 1992 *Microstructure, mechanical properties and phase transformations of aluminum-based metallic glasses, thesis* (Charlottesville: Univ. Virginia)
- [19] Jiang W H, Atzmon M 2003 *Acta Mater.* **51** 4095
- [20] Reger-Leonhard A, Heilmaier M, Eckert J 2000 *Scripta Mater.* **43** 459
- [21] Nieh T G, Wadsworth J, Liu C T, Ohkubo T, Hirotsu Y 2001 *Acta Mater.* **49** 2887
- [22] Saida J, Ishihara S, Kato K, Inoue A, Chen H S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4708
- [23] Flores K M, Suh D, Dauskardt R H, Asoka-Kumar P, Sterne P A, Howell R H 2002 *J. Mater. Res.* **17** 1153
- [24] Steif P S, Spaepen F, Hutchinson J W 1982 *Acta Metall.* **30** 447
- [25] Cohen M H, Grest G S 1979 *Phys. Rev. B* **20** 1077
- [26] Granato A V, Khonik V A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 155502
- [27] Ehmler H, Heesemann A, Rätzke K, Faupel F, Geyer U 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4919

Indentation-induced crystallization in a metallic glass^{*}

Yan Zhi-Jie^{1,2,†} Li Jin-Fu¹⁾ Zhou Yao-He¹⁾ Wu Yan-Qing³⁾

1) *State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China*

2) *School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*

3) *School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China*

(Received 17 May 2006 ; revised manuscript received 24 July 2006)

Abstract

The microstructure change in the Vickers indent of the $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$ metallic glass at room temperature is investigated by transmission electron microscopy. It is found that the indentation-induced crystallization occurs namely underneath the indenter edges, where viscous flow is involved and crystals with the size larger than $1\ \mu\text{m}$ appear. The selected area electron diffraction shows that the crystalline phases are stable tetragonal $CuZr_2$ or $NiZr_2$, but not the icosahedral one that grows as metastable phase on heating. The local temperature rise during indentation can be ignored, which further suggests that the mechanically induced crystallization in a metallic glass is attributed to the viscous flow rather than the local heating effect.

Keywords : amorphous alloys, plastic deformation, viscous flow, local heating effect

PACC : 6140, 6470K, 8140L, 0570F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50471016), National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China, the Youth Science Foundation of Shanxi Province of China (Grant No.20051032), the Youth Science Promotional Foundation of Shanxi Province and the Doctoral Foundation of Taiyuan University of Science and Technology, China.

[†] E-mail : zjyan@sjtu.edu.cn