

退火态 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金在轧制过程中的自由体积演化*

胡勇¹⁾²⁾ 闫红红²⁾ 林涛¹⁾ 李金富^{1)†} 周尧和¹⁾

1) (上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

2) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(2011年8月9日收到; 2011年9月14日收到修改稿)

将 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金在 715 K 等温退火 30 min, 引入少量纳米晶, 然后于室温以不同的应变速率进行轧制, 用差示扫描量热仪考察不同应变率样品的热稳定性和自由体积演化. 结果表明: 即使轧制到 95% 的最大应变率, 样品的热稳定性也几乎没有发生改变. 在各种应变速率下, 随着应变量的增加, 自由体积含量持续上升. 但随着应变速率的增加, 相同应变率下自由体积的含量先上升后降低, 该规律与单一非晶态结构合金在塑性变形过程中自由体积的变化情况截然不同.

关键词: 块体非晶合金, 塑性变形, 自由体积

PACS: 71.23.Cq, 62.20.F-

1 引言

与原子密堆排列同时保持无序态结构的理想非晶合金相比, 相同成分的实际非晶合金总是包含一些多余的自由体积^[1,2]. 依据 Spaepen^[3] 给出的非晶合金塑性变形的自由体积模型, 非晶合金的宏观流变是一个个原子在外加应力作用下发生定向跃迁进入邻近位置的结果, 当原子被挤入小于其体积的邻近位置后, 就会产生一定量的自由体积. 由此可知, 塑性变形会引起非晶合金自由体积含量的变化.

我们知道, 非晶合金在远低于玻璃转变温度条件下进行压缩或拉伸变形时, 通常会沿着个别主剪切带发生突然断裂, 这就意味着在这两种变形方式下很难获得较大的变形量^[4,5]. 采取轧制的方式对块体非晶合金进行变形, 最大变形量可以达到 95% 甚至更高, 并且变形后的样品仍具有很好的延性^[6]. 因此, 目前人们常采用轧制变形来研究非晶合金塑性变形过程中自由体积的演变规律, 由此发现单一结构的非晶合金塑性变形过程中自由体积的演变不仅与变形温度和变形量有关^[7], 而且受

应变速率和样品初始状态的影响^[8,9]. 如果在非晶合金中引入少量晶体形成非晶基复合材料, 伴随着晶体/非晶界面的出现, 塑性变形过程中自由体积的生成和湮没方式必然会有所改变. 目前, 对于非晶合金基复合材料在塑性变形过程中自由体积演变的报道还很少. 本文以 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金作为研究对象, 在经部分晶化退火后, 再采用不同应变速率对其进行室温轧制, 研究材料在塑性变形过程中的自由体积的演变情况.

2 实验方法

实验用 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金铸锭由纯度大于 99.9% 的纯金属块在真空电弧炉中熔配而成. 为保证成分均匀, 每个铸锭都反复重熔 6 次. 熔炼好的铸锭在同一电弧炉上吸铸成为 $1\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的非晶片, 将其中一些非晶片在 715 K 退火 30 min, 然后切割成 $1\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的小片, 夹于两个原始厚度为 1 mm 的不锈钢片间, 室温下在双辊轧机上反复进行轧制, 直至达到想

* 国家自然科学基金 (批准号: 50771064) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20060248022) 资助的课题.

† E-mail: jli@sjtu.edu.cn

要的应变变量. 应变变量 ε 用样品厚度的变化来表示, 即 $\varepsilon = (h_0 - h)/h_0$, 其中 h_0 和 h 分别为轧制前后样品的厚度. 应变速率有 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 和 $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 三种, 下面分别用低速率 (LR)、中速率 (MR) 和高速率 (HR) 表示.

样品变形前后的结构用 Thermo ARL 型 X 射线衍射 (XRD) 仪和 JEOL JEM-2100F 型高分辨电子显微镜 (HRTEM) 进行检测. 热分析实验在 Perkin-Elmer Pyris Diamond 型差示扫描量热 (DSC) 仪上进行, 保护气氛为高纯氩, 扫描速率为 20 K/min.

3 实验结果

无论是铸态样品, 还是退火态样品, 其 XRD 谱均只由漫散射峰组成; 当用 HRTEM 进行结构观察时, 二者均不存在明显的晶格条纹, 选区电子衍射花样上也看不到反映晶态相的斑点 (见图 1), 似乎两种样品都是非晶态结构.

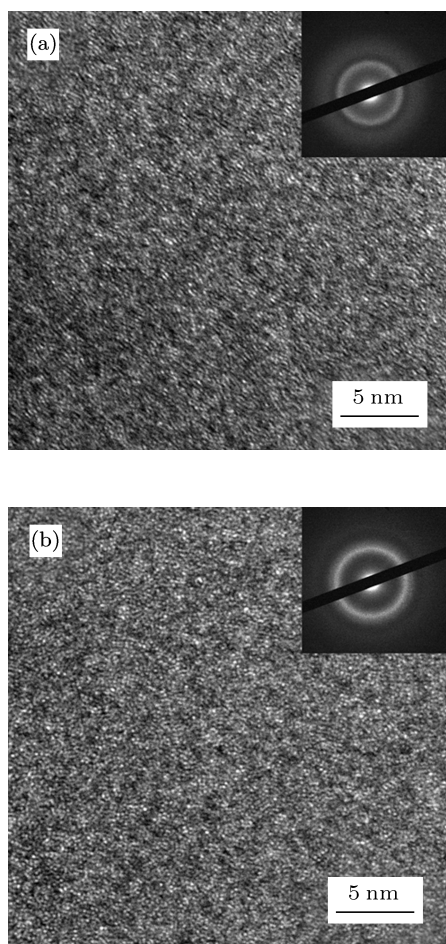


图 1 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 样品的 HRTEM 像 内插图是光栅直径为 100 nm 时的选区衍射花样. (a) 铸态; (b) 退火态

当进行 DSC 分析时, 铸态和退火态样品表现出明显的差别, 如图 2 所示. 715 K 等温预退火使 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 块体非晶合金样品的玻璃转变温度 T_g 向高温方向移动, 晶化开始温度 T_x 和峰值温度 T_p 向低温方向移动, 过冷液相区宽度 ΔT_x 和晶化焓 ΔH 明显减小, 表明预退火后样品的稳定性显著降低, 相关热学数据列于表 1. 晶化焓的减小意味着样品在退火过程中发生了一定程度的晶化, 透射电子显微镜观察时没有发现晶体, 可能是形成的晶体小且数量又较少, 在有限的 HRTEM 视场中不容易被观察到. 晶化相的体积分数 V_f 可以通过下式计算:

$$V_f = (\Delta H_{\max} - \Delta H) / \Delta H_{\max}, \quad (1)$$

式中 ΔH_{\max} 为完全非晶转变为完全晶态时释放的总的热焓, 可用铸态样品的晶化焓来表示. 据此求得退火态样品的晶化体积分数为 2.6%, 样品为非晶基体上分布有少量晶化相的复合材料.

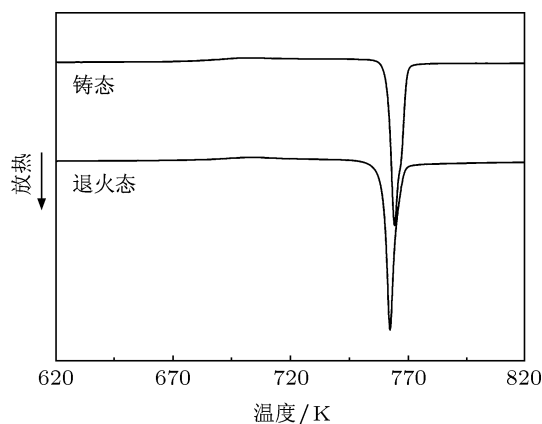


图 2 铸态及退火态 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 样品在 20 K/min 加热速率下的 DSC 曲线

表 1 铸态及退火态 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 块体非晶合金在加热速率为 20 K/min 时的 DSC 数据

样品	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/\text{K}$	T_p/K	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
铸态	675	761	86	764	53.2
退火态	678	759	81	762	51.8

退火态样品在用 LR, MR 和 HR 三种应变速率进行轧制时, 最大应变变量均达到了 95%, 并且在经历这样大的变形后样品可以弯曲 180° 而不发生断裂, 说明该预退火工艺处理后的样品仍具有较好的延性. 图 3(a)–(c) 为退火态样品在不同应变速率下轧制后以 20 K/min 的加热速率加热时的 DSC 曲线. 无论是哪种应变速率, 轧制后样品晶化峰的峰值温度与变形前相比都没有发生变化, 如图中虚线所示.

图 3(d) 给出了晶化焓随应变量的变化趋势, 从中也很难看出晶化焓因变形而发生变化. 由此可断定,

以退火态 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金轧制过程中并没有进一步发生晶化, 热稳定性维持不变.

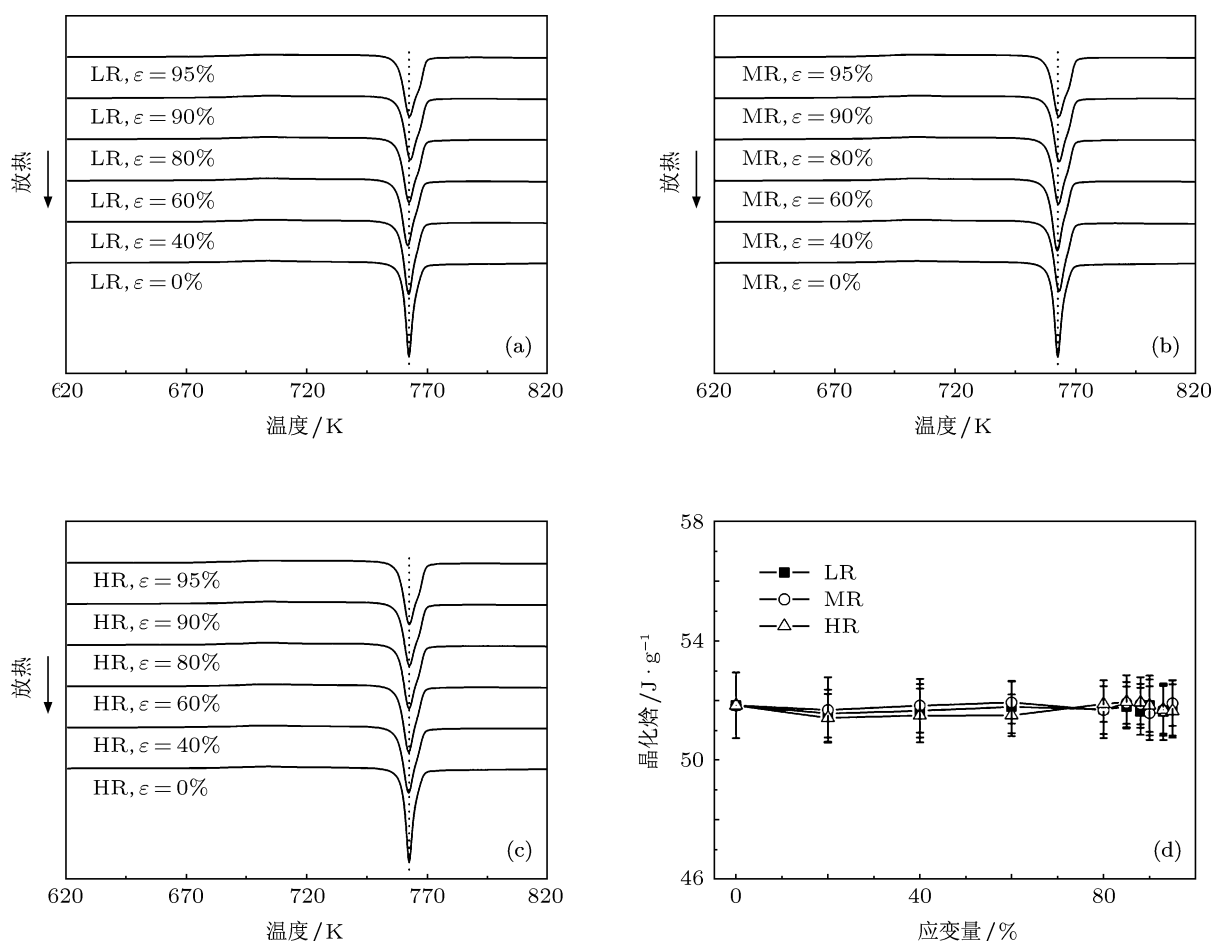


图 3 退火态样品以不同应变速率轧制后的 DSC 曲线及晶化焓随应变量的变化 (a) LR 轧制; (b) MR 轧制; (c) HR 轧制; (d) 晶化焓的变化

Van den Beukel 等^[10] 研究发现, 非晶合金在线性加热过程中结构弛豫所释放的热量 $(\Delta H)_r$ 与在此过程中自由体积的变化 Δv_f 成正比, 即

$$(\Delta H)_r = \beta' \Delta v_f, \quad (2)$$

式中 β' 是一个与合金有关的常数. 在不知道 β' 具体数值的情况下, 我们难以通过 (2) 式计算非晶合金中自由体积的绝对值, 但可用 $(\Delta H)_r$ 的变化来间接表征自由体积的变化^[7,11]. 图 4 为退火态样品以不同应变速率轧制变形后 DSC 曲线上结构弛豫峰的放大图. 考虑到晶体不含有所谓的自由体积, 计算 $(\Delta H)_r$ 时应去除样品中晶态相的体积分数. 假定残余非晶相的体积分数与质量分数相同, $(\Delta H)_r$ 值就等于单位质量样品的结构弛豫热除以残余非晶相的体积分数, 本文预

退火样品及其在的轧制后的非晶相的体积分数为 97.4%.

图 5 为单位质量非晶相的结构弛豫焓 $(\Delta H)_r$ 随应变变量 ε 的变化趋势. 由图 5 可以看出, 无论在何种应变速率下, $(\Delta H)_r$ 都随着 ε 的增加而升高, 这表明自由体积含量在轧制过程中持续增加, 没有出现自由体积的饱和. 在不同的应变速率下, 样品中的自由体积含量呈现相似的变化趋势: 应变变量小于 80% 时, 自由体积增加较缓慢; 应变变量大于 80% 后, 自由体积增加较快. 同时还可以看到, 随着应变速率的增加, 自由体积的增加速度先上升后下降, 导致自由体积含量的最大值先增大后减小, 在 LR, MR 和 HR 三种应变速率下 $(\Delta H)_r$ 的最大值分别为 15.4, 17, 13.7 J/g.

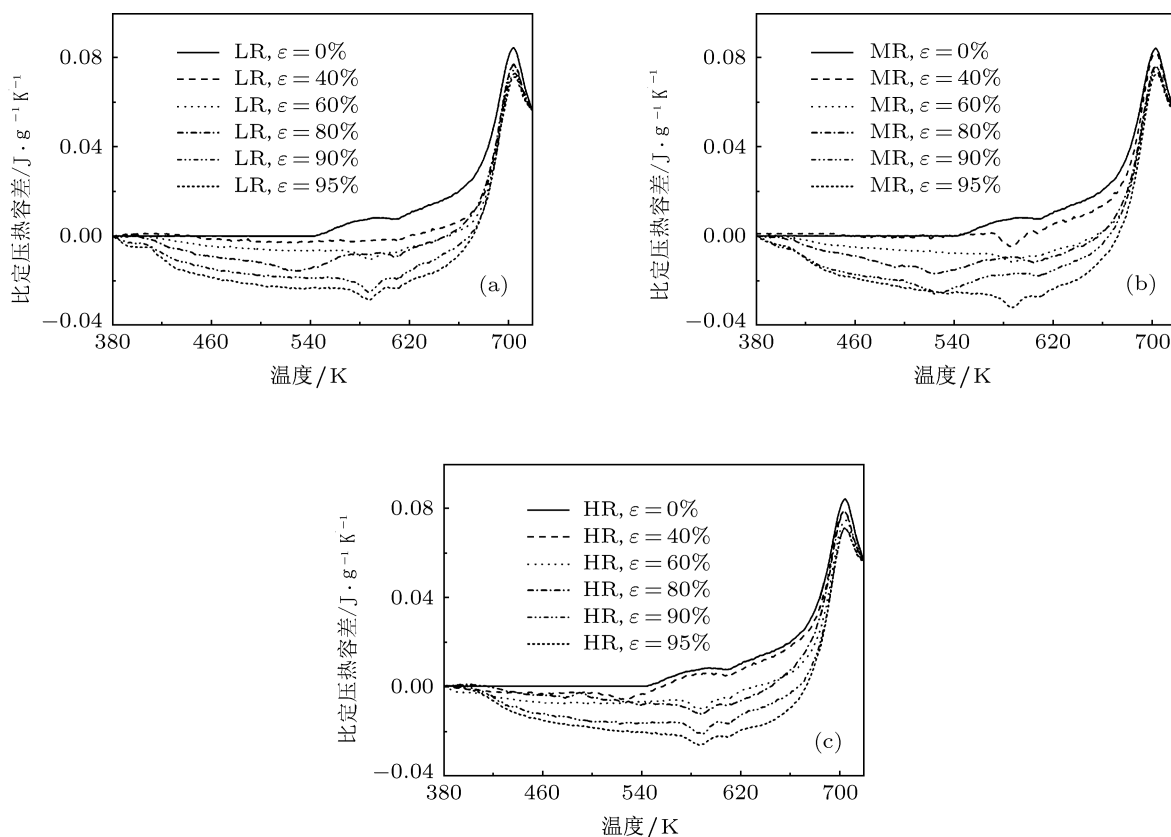


图4 退火态样品在以不同应变速率轧制后 DSC 曲线上结构弛豫峰的放大 (a) LR 轧制; (b) MR 轧制; (c) HR 轧制

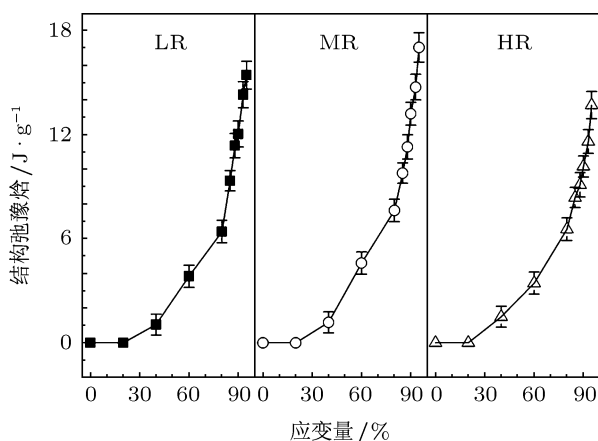


图5 退火态样品以不同的应变速率轧制时结构弛豫焓随应变量的变化趋势

4 讨论

Spaepen^[3] 指出, 非晶合金的塑性变形是通过流动缺陷上一系列原子的跃迁来完成的, 相应也就影响到了非晶合金中自由体积的含量. 应力可以促使自由体积产生, 但由此增强的原子移动性也会加速自由体积的湮没, 塑性变形后非晶合金的自由体积含量是变形过程中自由体积的产生和湮没之间

竞争的结果. 根据 Spaepen 的自由体积理论, 非晶合金中缺陷的浓度可以表示为

$$c_f = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right), \quad (3)$$

式中, γ 为几何交迭因子 ($\gamma = 0.5-1$), v^* 为原子跃迁所需的临界尺寸.

非晶合金在结构弛豫过程中, 缺陷浓度的湮没速度可以表示为^[12]

$$\left.\frac{dc_f}{dt}\right|^- = -k_r c_f (c_f - c_{eq}), \quad (4)$$

式中, k_r 为结构弛豫时的速度因子, c_{eq} 为某一温度下的平衡缺陷浓度.

非晶合金在发生不均匀塑性变形时缺陷浓度的生成速度可以表示为^[12]

$$\left.\frac{dc_f}{dt}\right|^+ = a_x \dot{\epsilon} c_f (\ln c_f)^2, \quad (5)$$

式中, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率; a_x 为比例因子, 它可以表示为

$$a_x = \frac{k_B T}{S} \frac{\Omega}{v_f \epsilon_0 v_0}. \quad (6)$$

这里, k_B 为玻尔兹曼常数, Ω 为原子体积, ϵ_0 为局部应变, v_0 为发生应变区域的体积, S 为刚度.

由于 c_f 与 v_f 之间的指数关系, 缺陷浓度和自由体积含量之间有着相同的变化趋势. 由 (4) 和 (5) 式可知, 自由体积的产生速度与自由体积含量和应变速率有关, 而自由体积的湮没只与自由体积含量有关. 因此, 非晶合金中的自由体积含量会随着应变速率的增加而增加, 并且已得到了实验验证 [8,13]. 然而, 我们的实验结果却与 (5) 式不完全一致, 即相同应变量下, 随着应变速率的增加预退火样品轧制后自由体积的含量先增加后降低.

Li 等 [14] 采用 Miller 和 Gibson 提出的技术对变形后非晶合金的 HRTEM 像进行了处理, 发现在剪切带中出现了大量的纳米孔洞, 并认为多余自由体积的崩溃是纳米孔洞形成的主要原因. 随后, Wright 等 [15] 通过理论计算发现, 非晶合金在塑性变形过程中, 任何剪切带中的自由体积都是不稳定的, 它们的崩溃会导致纳米孔洞的自发形核和长大. 最近, Cao 等 [8] 采用相同的 HRTEM 像处理技术在轧制变形后的 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ 样品中也观察到了纳米孔洞, 并且纳米孔洞的密度随着应变量的增加而增加. 塑性变形过程中, 纳米孔洞的出现在一定程度上减少了剪切带中自由体积的含量, 但它并不能抵消由于剪切带密度增加而引起的自由体积增加. 因此, 本文预退火样品轧制后自由体积的净含量还是随着应变量的增大而增加, 在实验所考察的应变范围内没有出现自由体积的饱和.

根据 Wright 模型 [15], 纳米孔洞的长大速度与

自由体积含量和原子的移动性有关, 其中纳米孔洞的长大速度与自由体积含量的关系可以简单比作溶液中的过饱和析出. 应变速率过高时, 自由体积含量的增加以及原子移动性的增强都有利于孔洞的形成与长大, 从而抑制自由体积的增加速度. 特别是对于本文所考察的预退火 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ 非晶合金而言, 少量纳米晶的出现大幅度降低了非晶合金的结构均匀性, 塑性变形过程中纳米孔洞很容易在晶体/非晶界面处形核和长大, 这将进一步强化自由体积的湮没过程. 应变速率越高, 晶体/非晶界面触发纳米孔洞形成的概率越大, 因此塑性变形过程中自由体积含量的增加速度降低.

5 结论

本文以预退火 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 块体非晶合金作为研究对象, 以 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 和 $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率进行室温轧制, 研究了材料在塑性变形过程中自由体积的演变情况. 研究表明: 随着应变量的增加, 热稳定性几乎没有变化, 但自由体积含量持续增加. 随着应变速率从 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 到 $3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 变化, 相同应变量下自由体积的含量先升高后降低. 高应变速率下纳米晶/非晶界面对纳米孔洞形成的促进作用是导致塑性变形过程中自由体积含量增加速度降低的主要原因.

- [1] Trnbull D, Cohen M H 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 3038
- [2] Li G, Sun Y N, Gao Y P, Zhang X Y, Luo C J, Liu R P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5394 (in Chinese) [李工, 孙懿楠, 高云鹏, 张新宇, 罗丛举, 刘日平 2006 物理学报 **55** 5394]
- [3] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [4] Chen M W 2008 *Annu. Rev. Mater. Res.* **38** 445
- [5] Liu L, Sun M, Chen Q, Liu B, Qiu C L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1930 (in Chinese) [柳林, 孙民, 谌祺, 刘兵, 邱春雷 2006 物理学报 **55** 1930]
- [6] Cao Q P, Li J F, Zhou Y H, Horsewell A, Jiang J Z 2006 *Acta Mater.* **54** 4373
- [7] Cao Q P, Li J F, Zhou Y H, Horsewell A, Jiang J Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 101901
- [8] Cao Q P, Li J F, Jiang J Z, Zhou Y H 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 5353
- [9] Liu H B, Li J F, Cao Q P, Zhou Y H 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 3443
- [10] Van den Beukel A, Sietsma J 1990 *Acta Metall. Mater.* **38** 383
- [11] Slipenyuk A, Eckert J 2004 *Scripta Mater.* **50** 39
- [12] Heggen M, Spaepen F, Feuerbacher M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 033506
- [13] Cao Q P, Li J F, Zhou Y H, Jiang J Z 2008 *Scripta Mater.* **59** 673
- [14] Li J, Wang Z L, Hufnagel T C 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144201
- [15] Wright W J, Hufnagel T C, Nix W D 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1432

Free volume evolution of pre-annealed $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass during rolling*

Hu Yong¹⁾²⁾ Yan Hong-Hong²⁾ Lin Tao¹⁾ Li Jin-Fu^{1)†} Zhou Yao-He¹⁾

1) (State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

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

(Received 9 August 2011; revised manuscript received 14 September 2011)

Abstract

Traces of nanocrystals are introduced into $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass through isothermally annealing the glass at 715 K for 30 min. The pre-annealed samples are rolled at different strain rates up to 95% thickness reduction at room temperature. The thermal stability and the free volume of the deformed sample are examined by differential scanning calorimetry. It is found that the thermal stability does not change with deformation degree. At any strain rate, free volume content increases continuously with the increase of deformation degree without saturation. As strain rate increases, however, the free volume content with the same deformation degree first increases and then decreases, which is significantly different from the case of the metallic glass with monolithic amorphous structure under plastic deformation.

Keywords: bulk metallic glass, plastic deformation, free volume

PACS: 71.23.Cq, 62.20.F–

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50771064) and the Specialized Research Foundation for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20060248022).

† E-mail: jfli@sjtu.edu.cn