文章编号: 1004-0609(2007)10-1586-06

Cu 基块状非晶晶化过程的微区变形及力学性能

李春燕^{1,2},寇生中^{1,2},胡 勇^{1,2},丁雨田^{1,2},许广济¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;2. 兰州理工大学 有色金属合金省部共建教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘 要:在玻璃转变温度以下选择 350、400、475 及 600 K 进行 1 h 的等温退火,用纳米压痕仪、扫描电镜等研 究 Cu 基块状非晶晶化过程的力学性能及变形。Cu 基块状非晶在纳米压头作用下体现弹-塑性变形方式,载荷— 位移曲线和压痕周边多重剪切带的特征证明了塑性变形的存在。350 K 退火试样具有较大的压痕硬度 HV 和弹性 模量 E 值及较小的塑性变形量 d_n值;400 K 退火后,HV 和 E 值显著减小,d_n值明显增大;475 K 退火后,有少 量晶体相析出,但合金以非晶的特性为主,HV 和 E 值继续减小,d_n值继续增大;600 K 退火后,晶体相进一步 长大和析出,其固溶强化和弥散强化使合金的 HV 和 E 值有所增加,d_n值略有减小。对塑性变形机理进行了初步 分析。

关键词: Cu 基块状非晶; 晶化; 纳米压痕; 变形; 力学性能 中图分类号: TG 139.8 文献标识码: A

Deformation and mechanical properties of Cu-based bulk metallic glasses during crystallization

LI Chun-yan^{1, 2}, KOU Sheng-zhong^{1, 2}, HU Yong^{1, 2}, DING Yu-tian^{1, 2}, XU Guang-ji¹

 State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology,

Lanzhou 73005, China)

Abstract: 350, 400, 475 and 600 K below glass transition temperature were chosen for isothermal annealing for 1 h. Mechanical properties and deformation of Cu-based bulk metallic glasses(BMGs) during crystallization were studied with nanoindentation instrument and scanning electron microscope(SEM). The results indicate Cu-based BMGs deform in elastic-plastic modes under a nanoindenter. Load-displacement curve and multiple shear bands around a nanoindenter confirm the existence of plastic deformation. The sample annealed at 350 K exhibits higher microhardness(HV), elastic modulus(*E*), and lower plastic deformation(d_n); HV and *E* values decrease and d_n value increases significantly at 400 K; crystal phases exist at 475 K, but the major properties of the alloy is amorphous. HV and *E* values reduce and d_n value increases continually; with growth and precipitation of crystal phases at 600 K, solid solution strengthening and dispersion strengthening of the phases slightly augment HV and *E* values, and reduce d_n value. The plastic deformation mechanism during crystallization is preliminarily analyzed.

Key words: Cu-based bulk metallic glass; crystallization; nanoindentation; deformation; mechanical properties

20世纪 90年代以来,出现了毫米级乃至厘米级 块状非晶^[1-4],人们对块状非晶的拉伸、压缩、疲劳、

冲击等性能进行了广泛的研究[5-8]。但这些研究大都围 绕块状非晶的宏观变形及性能进行,对非晶的微观变 形及性能研究较少。纳米压痕法是近年来出现的一种 测试材料微区力学性能的新方法, 被广泛用于研究固 体材料的力学性质。与传统的显微硬度测试法不同, 纳米压痕法可测出载荷---位移曲线,根据该曲线可确 定材料某一微区的硬度、弹性模量,并且可以确定其 变形特点。此外,还可以根据压痕周边的变形情况为 分析材料的变形机理提供有价值的信息。人们对淬态 的块状非晶合金微区(压头作用区)表面所产生的塑性 变形以及压痕周围的变形情况(剪切带)已有不少研究 [9-16],但对块状非晶合金晶化过程中微区的力学性能 及其变形情况的研究相对较少。Cu 基块状非晶是准脆 性材料,单轴压缩时承受正压力,仅发生较小的塑性 变形。而用纳米压痕法研究时,试样承受多轴应力束 缚,能够发生显著的塑性变形,并提供更多的塑性变 形过程的信息,从而有助于深入研究非晶的塑性变形 机理。本文作者以 Cu₅₀Zr₄,Al₈块状非晶合金为研究对 象,采用纳米压痕法研究其晶化过程的微区变形特点 及力学性能,并对其塑性变形机理进行初步分析。

1 实验

选用 Cu₅₀Zr₄₂Al₈(摩尔分数,%)块状非晶合金作为 实验材料,所用原材料纯度大于 99.8%。采用冷坩埚 悬浮熔炼设备熔炼母合金,用铜模吸铸法熔铸直径为 d 4 mm 的圆棒非晶试样。熔炼和吸铸过程均在氩气保 护气氛中进行。由 NETZSCH STA 449C 型差热扫描量 热计(DSC)测定出 Cu₅₀Zr₄₂Al₈ 块状非晶合金的玻璃转 变温度 T_g为 723 K,晶化温度 T_x为 773 K。退火实验 在真空退火炉中氩气保护下进行,退火温度在低于 T_g 温度选择,分别为 350、400、475 和 600K,退火时保 温时间为 1 h。由 D/max-2400 型大功率转靶衍射仪 (XRD)进行试样晶化过程的结构分析。

纳米压痕试样的尺寸为 d 4 mm×1 mm,采用金 刚石无齿锯从圆棒上截取,然后将试样磨平并抛光。 利用 NANOTEST600型纳米压痕仪分别测定试样在淬 态、350、400、475 和 600 K 退火试样的载荷—位移 曲线,由此得到试样晶化过程的硬度 HV 及弹性模量 E 值。纳米压痕仪压入深度为 1 000 nm,测量值为 5 个 点 的 平 均 值 。 压 痕 周 边 的 变 形 情 况 采 用 JSM-5600LV 型低真空扫描电子显微镜进行观察。

2 实验结果

2.1 XRD 分析

淬态、350、400、475 和 600 K 退火态试样的 XRD 分析结果如图 1 所示。可以看出,淬态、350 与 400 K 等温退火试样的衍射谱都由典型的非晶的漫散射峰组 成,没有明显的与结晶相相对应的衍射峰,说明为完 全非晶结构;475 K 等温退火试样的衍射图出现明显 的与结晶相相对应的衍射峰,该相标定为 Cu₁₀Zr₇,表 明 Cu₅₀Zr₄₂Al₈块状非晶合金在 475 K 退火后已经发生 晶化;600 K 等温退火试样的结晶相衍射峰明显增强 增多,而且同样标定为的二元相 Cu₁₀Zr₇。





Fig.1 XRD patterns of samples after annealing at different temperatures

2.2 晶化过程的微区变形及力学性能

图 2 所示为 Cu₅₀Zr₄₂Al₈ 块状非晶合金淬态样的加 载和卸载的载荷—位移曲线。可以看出,加载与卸载 曲线均具有非线性特性,但两者并没有重合。卸载时 弹性变形只恢复了一部分,表明其余部分发生了塑性 变形。为了定量地表征塑性变形的大小,以卸载曲线 和位移轴的交点与零点的距离即最大残留位移 *d*_n 为 塑性变形的表征参数。*d*_n 越大,变形回复值越小,说 明永久变形量越大。350、400、475 及 600 K 退火试 样的载荷—位移曲线也有同样的特征,表 1 列出了各 个状态试样的塑性变形量 *d*_n、硬度 HV 及弹性模量 *E* 的值。

硬度 HV 和弹性模量 E 与退火温度 T 的关系如图 3 所示。可见, Cu₅₀Zr₄₂Al₈ 块状非晶合金经过不同温度的退火处理后, HV 和 E 具有相同的变化趋势。350



Fig.2 Load-displacement curves of $Cu_{50}Zr_{42}Al_8$ BMG

表1 Cu₅₀Zr₄₂Al₈合金的纳米压痕实验参数

Table 1 Nanoindentation parameters of $Cu_{50}Zr_{42}Al_8$ alloyafter annealing at different temperatures

Annealing technology	<i>d_n</i> /nm	HV/GPa	E/GPa
Quenched state	775	8.0	148
350 K, 1 h	423	10.1	221
400 K, 1 h	828	6.3	160
475 K, 1 h	887	4.3	102
600 K, 1 h	857	4.5	105



图 3 Cu₅₀Zr₄₂Al₈合金的 HV、*E* 与 *T* 的关系 **Fig.3** HV and *E* as function of *T* of Cu₅₀Zr₄₂Al₈ alloy

K 退火试样的 HV 和 *E* 值最大;400 K 退火试样的 HV 和 *E* 值开始变小;475 K 退火试样的 HV 和 *E* 值降到 最小;600 K 退火试样的 HV 和 *E* 值稍有增加。

图 4 所示为塑性变形 d_n 与退火温度 T 的关系。可 以看出, d_n的变化趋势与 HV 和 E 的变化趋势相反。 350 K 退火试样的 d_n值最小,表明只发生很小的塑性 变形; 400 K 退火试样的 d_n值明显增大,说明此时发 生较大的塑性变形;475 K 退火试样的 d_n值继续增加, 表明发生更大的塑性变形;600 K 退火试样的 d_n值略 有减小,表明塑性变形的程度稍有减少。



图 4 $Cu_{50}Zr_{42}Al_8$ 合金的 d_n 与 T 的关系 Fig.4 d_n as function of T of $Cu_{50}Zr_{42}Al_8$ alloy

图 5 所示为 Cu₅₀Zr₄₂Al₈ 块状非晶合金试样 400 K 的纳米压痕及周围变形的 SEM 像,可以看出三角形 压痕一边存在多个圆环,每个圆环高低不平表现为"堆 起(pile-up)"。这种堆起应看作是在压头作用下压痕周 围形成的剪切带,并且这些剪切带高度局域化(仅在压 痕周围形成)。堆起还呈现波纹状,这是非晶在变形过 程中的粘性流动行为,粘性流动行为越强表明发生的 塑性变形越明显。这些在纳米压痕条件下的变形行为 与拉伸、压缩等变形行为不同的是,后者表现为单一 剪切带及弹性-断裂行为,而前者表现为多重剪切带 及弹-塑性行为^[15]。

图 6 所示为 Cu50Zr42Al8 块状非晶合金在 475 K 退



图5 Cu₅₀Zr₄₂Al₈块状非晶合金400 K 退火后的压痕周边形貌 Fig.5 Deformation morphology around indent of Cu₅₀Zr₄₂Al₈ BMG after annealing at 400 K



图 6 Cu₅₀Zr₄₂Al₈块状非晶合金 475 K 退火后的压痕周边形 貌

Fig.6 Deformation morphology around indent of $Cu_{50}Zr_{42}Al_8$ BMG after annealing at 475 K

火后的压痕形貌,从图 6 可以观察到三角形压痕两侧 存在明显的堆起或波纹,即三角形两侧都产生明显的 剪切带,表明 475 K 退火试样与 400 K 退火试样相比 较发生了更大的塑性变形,与图 4 结果吻合。

3 分析与讨论

3.1 晶化过程的硬度变化

研究表明^[17-18], 在 *T*_g以下退火(未发生晶化), 非 晶合金的热、磁、电及力学性能等几乎所有的性能都 发生改变。就力学性能而言,硬度随退火温度的提高 而提高,这在薄带及块状非晶中的研究中已得到证明。 本研究表明:试样在 *T*_g以下不同温度进行保温 1 h 的 退火处理后, HV 值在 350 K 退火后(未发生晶化)是增 大的,而在 400 K 退火后(未发生晶化)又是减小的, 与人们的研究结果不符。

Cu₅₀Zr₄₂Al₈ 块状非晶在 350 K 退火时发生了结构 弛豫,研究表明:结构弛豫过程中原子发生的聚集重 排大大提高了非晶中的有序度,从而产生更多更大的 有序原子团簇(cluster)。Chen 等^[19]提出,非晶是由具 有大自由体积且高局域自由能的类液区及具有小自由 体积且低局域自由能的类固区所组成。Cohen 等^[20-21] 根据逾渗理论并结合自由体积的概念提出了非晶的平 衡相变理论,认为非晶合金中的每个原子均具有一定 的自由体积,自由体积小于某一临界值的原子团称为 类固体胞,而大于临界值的原子团称为类液体胞。所 以非晶合金实际上是由两个部分组成:一部分是具有 大自由体积且高局域自由能的类液体胞,另一部分是 嵌入类液体胞结构内的具有小自由体积且低局域自由 能的类固体胞,即有序原子团簇。当 Cu₅₀Zr₄₂Al₈块状 非晶合金在 350 K 进行退火时,合金中原子发生长程 集聚重排,同时产生更多更复杂的有序原子团簇,即 具有大自由体积且高局域自由能的类液体胞逐步被具 有小自由体积且低局域自由能的类固体胞所代替,从 而使得类固原子团数目不断增加,而类液体胞数目不 断减少,因此整个体系的自由体积不断减小。伴随着 自由体积的减小,造成变形过程中粘度的增加。 Doolittle 方程^[10]揭示出粘度与自由体积间存在以下关 系:

$$\eta = A \exp(\frac{\beta V_0}{V_{\rm f}}) \tag{1}$$

式中 $A 和 \beta$ 为常数, η 为粘度, V_f 为分子的平均自 由体积, V_0 为绝对零度时的分子体积。由式(1)可以看 出,粘度 η 随 V_f 的减小增长很快,而粘度 η 的增加提 高了非晶抵抗变形的能力,从而使 HV 值增大。

400 K 退火试样的 XRD 谱显示为完全非晶,但在 同样的退火工艺条件,与 350 K 退火试样相比,其 HV 值却是减小的(图 3)。这可能是因为试样在压头作用下 产生了新的自由体积^[14],此时整个体系的自由体积是 增加的。伴随着自由体积的增加,变形过程中的粘度 减小。由式(1)可以看出:粘度 η 随 V_f的增加减小很快, 而粘度 η 的减小降低材料抵抗变形的能力,从而使 HV 值减小。

475 K 退火试样的 HV 值达到最小,是因为在晶 化初期,析出相 Cu₁₀Zr₇的体积分数较少,整个体系的 特性还是以非晶的特性为主。在压头作用下,产生新 的自由体积,在新的自由体积与析出相 Cu₁₀Zr₇的共同 影响下,合金具有很差的抵抗变形的能力,因此体现 出很低的 HV 值。

600 K 退火试样的 HV 值又开始增大,这是因为 经过该温度退火后,原有的 Cu₁₀Zr₇相不断长大,而且 新的 Cu₁₀Zr₇相不断形成,而且弥散分布于非晶基体 上,因此试样为非晶和晶体的复合相。此时整个体系 以晶体的特性为主,析出相 Cu₁₀Zr₇的固溶强化和弥散 强化作用使得合金具有较强的抵抗变形的能力,从而 使合金的 HV 值增大^[22]。

3.2 晶化过程的塑性变形及其机理

从实验结果可以看出:在纳米压头作用下,Cu 基块状非晶在压痕周围可产生较大的塑性变形,这完 全不同于其在单向拉伸或压缩条件下塑性变形极小的 结果。

塑性变形量 d_n 在很大程度上取决于原始自由体 积量和其移动及再分配的速度^[23]。另外,应力状态或 几何约束条件也是影响塑性变形的重要因素^[11]。当纳 米压头作用于非晶合金表面时,紧靠其区域内的一部 分原子被压入自由体积区。一方面,这些区的结构将 发生偏振,同时伴随着一些不可恢复的变形,即在剪 切带形成之前所产生的塑性变形;另一方面,在压头 作用下将产生新的自由体积,这些自由体积被聚集到 和压头具有一定方向的狭窄区域内。新的自由体积被 聚集到狭窄的区域内后,由于压头周围的几何约束, 使该区域未达到断裂所需足够软化程度就发生滑移。 在压力的连续作用下,压痕周围会同时产生多个自由 体积局域化的区域并产生滑移形成变形。这种渐进的 变形过程形成了压痕周围的表面形貌,即多重圆环或 多重剪切带,塑性变形过程即为:剪切带形成之前的 塑性变形、自由体积的局域化和多重剪切带的形成和 发展。这几个阶段塑性变形的积累构成了由载荷—位 移曲线所反映的塑性变形量 dn。由以上塑性变形过程 可看出自由体积与塑性变形的关系,即平均自由体积 越多,粘性流动单元就越多,塑性变形量 d_n就越大。

基于上述理论,本研究中试样经350K等温退火 后整个体系的自由体积减少很快,因此具有很小的 d_n 值;试样经400K等温退火后,整个体系的自由体积 是增加的,此时的粘性流动单元也是增多的,因此 d_n 值是增加的(图 4),从压痕形貌也可以看出较大的塑性 变形(图 5); 试样经 475 K 等温退火后, 虽然有晶体相 Cu10Zr7 析出,但因为晶体相体积分数较小,整个体系 的特性还是以非晶的特性为主。在压头作用下,产生 新的自由体积,在新的自由体积与析出相 Cu₁₀Zr₇的共 同影响下,合金具有很差的抵抗变形的能力,因此体 现出很大的 d_n 值(图 4),从压痕形貌也可以看出试样 在压头作用下发生了很大的塑性变形(图 6); 试样经 600 K 等温退火后, 析出相 Cu₁₀Zr₇ 的固溶强化和弥散 强化等作用使得合金具有较强的抵抗变形的能力,因 此在压头作用下体现出较小的 d, 值。非晶在晶化过程 中在多轴应力状态下的塑性变形是一个复杂的过程, 因此建立塑性变形和自由体积间更完善的关系是今后 亟待解决的问题。

4 结论

 Cu 基块状非晶晶化过程在纳米压头作用下体 现弹—塑性变形方式,载荷位移曲线和压痕周边多重 剪切带的特征证明了塑性变形的存在。 2) 350 K 退火试样具有较大的压痕硬度 HV 和弹 性模量 E 值及较小的塑性变形量 d_n值;400 K 退火后, HV 和 E 值显著减小, d_n值明显增大;

3) 475 K 退火后,有少量晶体相析出,但合金以 非晶的特性为主, HV 和 *E* 值继续减小,*d*_n值继续增 大; 600 K 退火后,晶体相进一步长大和析出,其固 溶强化和弥散强化使合金的 HV 和 *E* 值有所增加,*d*_n 值略有减小。

REFERNECES

- Inoue A, Nishiyama N, Amiya K, et al. Ti-based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. Mater Lett, 1994, 19(3/4): 131–135.
- [2] 门 华, 徐 坚. Mg-Cu-Zn-Y 块状金属玻璃的形成[J]. 金属 学报, 2001, 37(12): 1243-1246.
 MEN Hua, XU Jian. Formation of Mg-Cu-Zn-Y bulk metallic glass[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(12): 1243-1246.
- [3] Calin M, Eckert J, Schultz L. Improved mechanical behavior of Cu-Ti-based bulk metallic glass by in situ forming of nanoscale precipitates[J]. Scripta Mater, 2003, 48(6): 653–658.
- [4] Kim Y C, Lee J C, Cha P R, et al. Enhanced glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses[J]. Materials Science and Engineering, 2006, A437(2): 248–253.
- [5] Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology[J]. MRS Bull, 1999, 10(3): 42–56.
- [6] Yokoyama Y, Fukaura K, Sunada H. Fatigue properties and microstructures of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk glassy alloys[J]. Mater Trans JIM, 2000, 41(6): 675–680.
- [8] Bruck H A, Rosakis A J, Johnson W L. The dynamic compressive behavior of beryllium bearing bulk metallic glasses[J]. J Mater Res, 1996, 11(2): 503–511.
- [9] Vaidyanathan R, Dao M, Ravichandran G, et al. Study of mechanical deformation in bulk metallic glass through instrumented indentation[J]. Acta Mater, 2001, 49(18): 3781–3789.
- [10] Schuh C A, Nieh T G. A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses[J]. Acta Mater, 2003, 51(1): 87–99.
- [11] 武晓峰,张海峰,李 宏,等. Zr 基大块非晶合金的微区变形及力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1369-1373.
 Wu X F, Zhang H F, Li H, et al. Deformation and mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses under nanoindenter[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1368-1373.
- [12] Greer A L, Castellero A, Madge S V, et al. Nanoindentation

studies of shear banding in fully amorphous and partially devitrified metallic alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A375/377: 1182–1185.

- [13] Drozdz D, Kulik T, Fecht H J. Nanoindentation studies of Zr-based bulk metallic glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 441(1/2): 62–65.
- [14] Jiang Q K, Nie X P, Jiang J Z, et al. Room-temperature nanoindentation measurements of La-based bulk metallic glass[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(2): 149–152.
- [15] Bhowmick R, Raghavan R, Chattopadhyay K, et al. Plastic flow softening in a bulk metallic glass[J]. Acta Materialia, 2006, 54(16): 4221–4228.
- [16] Liu L, Chan K C. Plastic deformation of Zr-based bulk metallic glasses under nanoindentation[J]. Materials Letters, 2005, 59(24/25): 3090–3094.
- [17] Lubhorsky F E. 非晶态合金[M]. 柯 成, 唐与湛, 罗阳, 等译. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 250-340.
 Luborsky F E. Amorphous metallic alloys[M]. KE Chen, TANG Yu-zhan, LUO Yan, et al, transl. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1989: 250-340.

- [18] Xing L Q, Bertrand C, Dallas J D. Nanocrystal evolution in bulk amorphous Zr₅₇Cu₂₀Al₁₀Ni₈Ti₅ alloy and its mechanical properties[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 241: 216–225.
- [20] Cohen M H, Grest G S. Liquid-glass transition, a free-volume approach[J]. Phys Rev B, 1979, 20(3): 1077–1098.
- [21] Grest G S, Cohen M H. Liquid-glass transition: Dependence of the glass transition on heating and cooling rates[J]. Phys Rev B, 1980, 21(9): 4113–4117.
- [22] 苏 勇, 无 炜, 陈翌庆, 等. 非晶 Al-Y-Nd-Ni 合金的晶化行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2004, 1: 24-25.
 Su Y, Wu W, Chen Y Q, et al. Crystallization behavior of amorphous Al-Y-Nd-Ni alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2004, 1: 24-25.
- [23] Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses[J]. Acta Metall, 1982, 30(7): 447–452.

(编辑 陈爱华)