

# 亚微米尺度金属玻璃的拉伸塑性\*

郭华 隋曼龄<sup>†</sup>

(中国科学院金属研究所材料科学国家(联合)实验室 沈阳 110016)

**摘要** 文章介绍了在透射电镜中原位拉伸亚微米尺度单相锆基金属玻璃的实验设计和研究进展. 研究表明, 金属玻璃呈现明显的样品尺寸效应, 微观尺度样品不仅表现出稳定可控的形变行为, 而且具有良好的拉伸塑性. 小尺寸金属玻璃具有良好拉伸塑性的发现, 不仅有助于深入理解金属玻璃室温形变的本质, 也揭示了金属玻璃在薄膜和微器件中的潜在应用价值.

**关键词** 金属玻璃, 尺寸效应, 拉伸塑性, 原位拉伸

## Tensile ductility of sub-micron scale metallic glass

GUO Hua SUI Man-Ling<sup>†</sup>

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract** We present an in-situ tensile experiment with a transmission electron microscope on monolithic Zr-based metallic glass at the sub-micron level. It was found that stable and controllable deformation occurred in the sub-micron scale samples which thus exhibited large tensile ductility. This sample-size effect has significant implications for the application of metallic glasses in thin films and micro-devices, as well as for understanding the fundamental mechanical response of amorphous metals.

**Keywords** metallic glass, size effect, tensile ductility, in-situ straining

从拓扑结构上看, 大自然中的固体物质可分为晶态( crystalline )和非晶态( amorphous )两种. 在晶体中, 原子的平衡位置形成一种平移的周期阵列, 即原子排列显示出长程有序的结构, 而在非晶体中, 原子的排列则相对混乱, 缺乏周期性, 只在几个原子的范围内有一定的有序度, 所以一般认为非晶态结构为长程无序而短程有序的结构. 非金属的非晶态材料广泛存在于自然界和现实生活中, 如: 普通窗户玻璃是工程上最常用的非晶态固体; 光纤主要由纯的或掺杂的非晶二氧化硅构成; 大部分工程塑胶制品都是非晶态的聚合物. 然而, 在自然界中我们所认识的金属及合金材料, 几乎无一例外地属于晶态材料.

自 1960 年 Duwez<sup>[1]</sup> 应用快速凝固技术以  $10^6$  K/s 的急冷速率从 Au - Si 合金熔体中制备出了非晶态合金之后, 非晶态金属材料( 又称金属玻璃( metallic glass ))才逐渐为人们所认识和关注. 20 世纪六七十年代, Chen 等在 Pd - Cu - Si<sup>[2]</sup> 和 Pd - Ni

- P<sup>[3]</sup> 合金体系中发现这些合金在较低的冷却速率下(  $10^3$  K/s )就可以形成玻璃态, 用水淬方法即可得到直径为 1 mm 的块体金属玻璃( bulk metallic glass, BMG ). 近年来, Inoue<sup>[4]</sup> 领导的研究小组发现了一系列具有强玻璃形成能力的多组元合金体系, 其临界冷却速率均在  $10^2$  K/s 甚至 1 K/s 以下, 通过各种铸造方法就可制备出毫米甚至厘米尺寸的样品; Johnson<sup>[5,6]</sup> 组在 Zr - Ti - Cu - Ni - Be 合金体系也发现了具有很强玻璃形成能力的块体金属玻璃. 随着越来越多的金属玻璃的发现和它们所具有的各种独特性能的揭示, 金属玻璃已成为一类重要的合金材料<sup>[7]</sup>.

金属玻璃由于它内部原子排列的无序性而具有

\* 国家自然科学基金( 批准号: 50671104 )中国科学院“百人计划”资助项目, 合作者: 闫鹏飞, 王艳波, 谭军, 张哲峰, 马恩  
2008 - 09 - 29 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: mlsui@imr.ac.cn

均匀、各向同性的结构特征,从而消除了晶态金属中因存在晶界、位错、缺陷等带来的对材料性能的不利影响,体现出许多优异的性能,如高强度、高弹性极限、低模量<sup>[8]</sup>以及优良的耐腐蚀性能等。因为金属玻璃没有晶体中的位错和晶界等缺陷,其机械强度接近理论强度,比如 Fe 基和 Cu 基金属玻璃断裂强度分别可达 4 GPa 和 2 GPa。晶体材料的弹性应变通常约为 0.2%,而金属玻璃的弹性应变可达 2%,这意味着金属玻璃可以储存更多的弹性能。一般地讲,非晶态的模量比完全晶态的模量低 30% 左右。

尽管金属玻璃具有许多优异的性能,然而其宏观尺寸样品在室温形变时的塑性十分有限(压缩塑性一般小于 3%,拉伸塑性几乎为零),而且通常表现出瞬间灾难性脆断,这限制了其作为结构材料的潜在应用。由于在金属玻璃中缺乏排列有序的晶面,其塑性形变机制不同于晶体材料的位错机制,目前认为,室温塑性形变时,金属玻璃在应力的作用下形成原子簇重新排列的剪切转变区(shear transformation zone, STZ)<sup>[9]</sup>。随着应力的增加,更多的 STZ 被激活,并相互连接形成剪切带(shear band),剪切带一旦形成即迅速扩展,导致样品在很短时间内发生灾难性脆性断裂。通常认为金属玻璃的塑性形变完全集中于厚度约 10 nm 的剪切带中,此时单个剪切带内的局域剪切应变可以达到  $10^2\% - 10^3\%$ ,因此,室温下金属玻璃的塑性形变是不均匀的,而且是高度集中的。许多压缩实验结果表明,在金属玻璃样品中产生的剪切带越多,宏观的形变量越大,大压缩应变必然伴随着多重剪切带的出现。那么如果金属玻璃的样品尺寸接近剪切带的厚度,是否会表现出不同于宏观尺寸样品的形变行为呢?

有关样品尺寸效应的问题,在晶体材料中已受到关注。2004 年,Uchic<sup>[10]</sup>等人利用聚焦离子束技术(focused-ion-beam, FIB)成功地加工制得了微米尺度的晶体样品,并进行了原位压缩性能测试。大量的小尺寸原位压缩实验结果表明,相对于宏观尺寸的样品,微米尺度晶体材料的强度和塑性均呈现大幅度提高,表现出明显的样品尺寸效应。然而,关于金属玻璃力学行为的样品尺寸效应,特别是小尺寸金属玻璃试样的拉伸性能,由于实验上的困难,至今尚未被认知。

那么,目前公认的金属玻璃没有拉伸塑性是否为金属玻璃的本征特性?如何认识剪切带内的局域高剪切应变能力?小尺寸样品能否表现出拉伸塑性?带着这些问题我们设计了亚微米尺度单相金属

玻璃样品的单轴拉伸实验<sup>[11]</sup>。

材料选择为典型的  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$  块体金属玻璃,其宏观样品的室温拉伸塑性为零,压缩塑性为 1%,如图 1 所示<sup>[12]</sup>。图 2(a)为亚微米尺度单轴拉伸试样的设计图<sup>[11]</sup>,其中连接在基底上的 3 个  $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$  的方柱为拉伸试样,拉伸方向沿着方柱样品的轴向。试样加工制备的具体过程如下:首先用低速锯从块体样品上切割尺寸为  $45\text{ }\mu\text{m}$  (厚)  $\times 700\text{ }\mu\text{m}$  (宽)  $\times 3.3\text{ mm}$  (长)的薄板,并将其粘在用黄铜制成的原位拉伸基片上;然后利用聚焦离子束(Nova 200 Nanolab Dual - FIB System)技术在薄板边缘的中部先加工出尺寸为  $100\text{ nm}$  (厚)  $\times 500\text{ nm}$  (宽)  $\times 10\text{ }\mu\text{m}$  (长)的薄片,如图 2(b)所示;再将样品倾转 90 度,用聚焦离子束在  $100\text{ nm}$  厚的薄片上切割三对孔,每对孔之间保留的部分为试样,宽度为  $100\text{ nm}$ 。三个亚微米尺度单轴拉伸试样的尺寸为  $100\text{ nm} \times 100\text{ nm} \times 250\text{ nm}$ ,其扫描电镜照片如图 2(c)所示<sup>[11]</sup>。在用聚焦离子束加工过程中,采取了逐步减小离子束流的方法,以避免聚焦离子束在加工试样过程中可能引起的金属玻璃晶化。最终使用的束流仅为  $50\text{ pA}$ ,样品中的 Ga 注入量小于 1%,样品的非晶态结构并未改变。

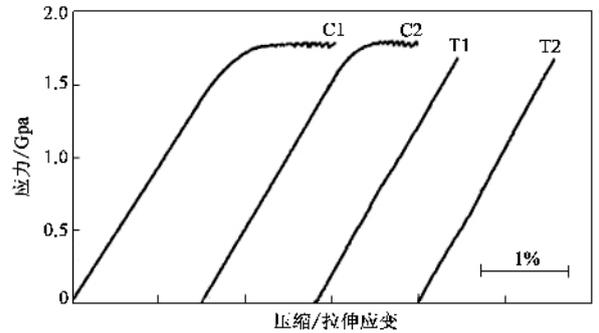


图 1 宏观尺寸  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$  金属玻璃在不同应变速率下压缩(C)和拉伸(T)的应力应变曲线。(C1)  $10^{-3}/s$  (C2)  $10^{-4}/s$  (T1)  $3 \times 10^{-3}/s$  (T2)  $3 \times 10^{-4}/s$ <sup>[11]</sup>

利用单倾样品拉伸台(型号为 Gatan Model 654)在透射电镜(型号为 Tecnai G<sup>2</sup> F30)中进行室温原位拉伸实验,并采用视频记录拉伸的动态过程。原位拉伸时的应变速率约为  $5 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ ,与宏观样品加载时的应变速率相当。实验结果表明,亚微米尺度的单相金属玻璃具有良好的拉伸塑性。图 3(a)是样品 I 原位拉伸实验过程中不同应变率情况下的视频截图<sup>[11]</sup>。通过测量图中白色虚线所示的标距可以发现,单轴拉伸状态下亚微米尺度金属玻璃的均匀延伸率可达 15%。当延伸率超过 15% 时,萌生出一

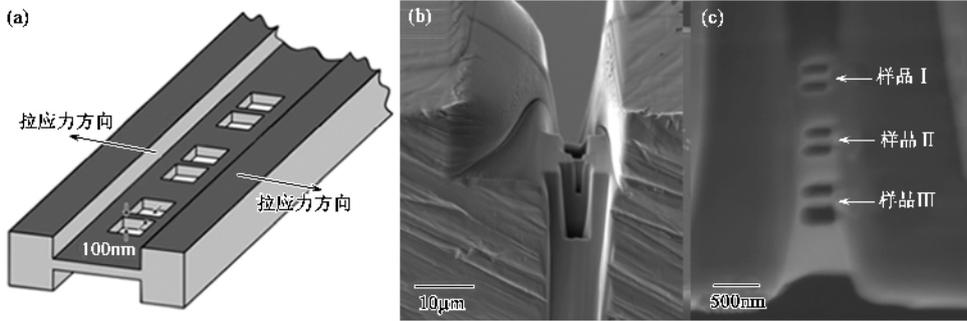


图2 (a)利用聚焦离子束技术加工亚微米尺度拉伸样品的设计图 (b)和(c)为制备样品的扫描电镜照片

个剪切带,该剪切带逐步发展,最终导致样品断裂,断裂前总的拉伸应变可达45%。值得注意的是,在剪切带形成后,应变随剪切台阶的长大稳定地增加,这意味着形变依然是而稳定可控的,并没有发生如块体样品中剪切带迅速扩展并瞬间导致样品失效的情况。

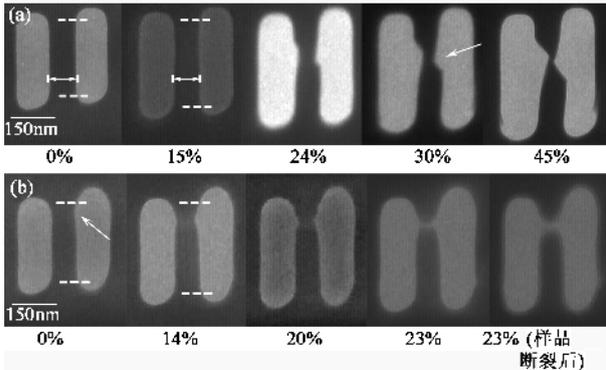


图3 原位拉伸实验过程中样品 I (a)和样品 II (b)在不同变形量时的透射电镜形貌视频截图<sup>[11]</sup>。

实验发现,显微加工过程中的一些不可控因素会在试样表面留有凹槽,而且表面凹槽的存在对样品的拉伸行为有明显的影 响。图3(b)为样品 II 原位拉伸实验过程中不同应变率情况下的视频截图<sup>[11]</sup>。从图中可以清楚地看到,颈缩起始于样品表面的加工凹槽处,拉伸应变随着颈缩区的缓慢扩大而稳定增大,样品最终以颈缩模式失效,拉伸塑性应变达23%,断面收缩率达80%。在颈缩形变过程中没有产生剪切带。

在剪切形变和颈缩形变过程中以及断裂后,样品始终保持非晶态,未发现前人报道过的形变导致晶化的现象<sup>[13]</sup>。这意味着本实验中所表现的形变完全来自于单相金属玻璃的原子尺度剪切流变。由于在小尺寸样品体积内包含的导致应力集中的缺陷很

少,在应力作用下,原子尺度的剪切流变首先均匀地发生在整个样品内,因此,在形成剪切带之前,表现出很好的均匀形变的能力。当出现应力集中的局部剪切或颈缩时,由于样品尺寸小于裂纹尖端的塑性区尺寸(约为 $1\mu\text{m}$ )<sup>[14]</sup>或剪切台阶小于临界长度<sup>[15]</sup>,因而不会发生裂纹迅速扩展导致的脆性失稳。另一方面,由于样品体积越小,比表面积越大,当样品尺寸小到裂纹扩展需要克服的表面能(与样品表面积成正比)与弹性应变能(与样品体积成正比)相当时,裂纹的扩展也将会受到抑制。

小尺寸金属玻璃具有良好拉伸塑性的发现,不仅有助于深入理解金属玻璃室温形变的本质,而且也揭示了金属玻璃在薄膜和微器件中的潜在应用价值。

## 参 考 文 献

- [1] Clement W, Willens R H, Duwez P. *Nature*, 1960, 187 : 869
- [2] Chen H S, Turnbull D. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48 : 2560
- [3] Chen H S. *Mater. Sci. Eng.*, 1976, 25 : 59
- [4] Inoue A. *Acta Mater.*, 2000, 48 : 279
- [5] Peker A, Johnson W L. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63 : 2342
- [6] Lin X H, Johnson W L. *J. Appl. Phys.*, 1995, 78 : 6514
- [7] 潘明祥,汪卫华. *物理*, 2002, 31 : 453. [Pan M X, Wang W H. *Wuli (Physics)*, 2002, 31 : 453 (in Chinese)]
- [8] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Mater.*, 2007, 55 : 4067
- [9] Argon A S. *Acta Mater.*, 1979, 27 : 47
- [10] Uchic M D, Dimiduk D M, Florando J N *et al.* *Science*, 2004, 305 : 986
- [11] Guo H, Yan P F, Wang Y B *et al.* *Nature Mater.*, 2007, 6 : 735
- [12] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. *Metall. Mater. Trans. A*, 2004, 35 : 3489
- [13] Kim J J, Choi Y, Suresh S *et al.* *Science*, 2002, 295 : 654
- [14] Ashby M F, Greer A L. *Ser. Mater.*, 2006, 54 : 321
- [15] Wu F F *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90 : 191909