

脆性金属玻璃断面上的奇妙图案*

夏兴祥 王永田 汪卫华[†]

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

摘要 文章简要介绍了脆性块体金属玻璃(简称 BMG)断裂面上几种主要的图案花样:河流花样、“韧窝”结构花样和自组装条纹结构花样,并总结了目前对上述各种形貌形成机理的可能的物理解释.对 BMG 断裂面上形貌的研究可以揭示材料的断裂机理,有助于更深刻地理解材料的力学性能,开发高性能金属玻璃材料,并为工程选材提供安全标准.

关键词 金属玻璃,断裂形貌,韧窝,条纹

Magical patterns on the fracture surface of brittle bulk metallic glasses

XIA Xing-Xiang WANG Yong-Tian WANG Wei-Hua[†]

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract A series of characteristic patterns on the fracture surface of brittle bulk metallic glasses, including river-like patterns, dimple structures and self-organized corrugations, are briefly described and possible explanations for their formation are summarized. Studies of these patterns can reveal and further our understanding of the fracture mechanism and mechanical behavior of the material. Moreover, this will be helpful for the design of high-performance metallic glasses and for defining safety criteria when selecting materials for engineering purposes.

Keywords metallic glasses, fracture morphology, dimple, stripe

1 引言

当伽利略从比萨斜塔上扔下金属球和木球后,他看到了落体运动的秘密.试想如果他扔下一个玻璃球,他又能得到什么呢?在人们使用各种材料的长期实践中,曾观察到了大量的断裂现象.自上个世纪以来,世界上不断发生的许多灾难性的破坏事件,很多都是由低应力脆断造成的.同时,地质学等学科上也存在大量的脆性断裂现象,如地层的开裂和山体的滑坡等.因此材料的断裂问题始终是工程结构设计主要关注的问题,对断裂特征及断裂机理的研究能够加深人们对材料力学性能的理解以及充分提高材料的性能.同时其相关理论对地质演变过程和对地震、火山、泥石流等自然灾害的研究有重要意义.

研究断裂行为和断裂机理的最直接和最有效的方法是观察其断裂面,因为材料在断裂面上保留着

材料断裂过程中的各种信息.关于材料脆性断裂问题最早可以追溯到上个世纪 20 年代 Griffith 进行的氧化物玻璃断裂实验.尽管人们已经对氧化物玻璃的断裂问题进行了细致深入的研究,但对在其断裂的微观机理还存在着争议^[1,2,3]. Kelly 等人^[4]的研究认为,金属材料断裂时裂纹尖端存在塑性变形,而氧化物玻璃等非金属材料属于理想脆性断裂. Rice 和 Thomson^[5]对这种理想脆性断裂进行了理论上的描述,并由 Guin 和 Wiederom^[3]通过实验证实. Celarie 等人^[2]认为,玻璃材料在发生断裂时,裂纹前端出现纳米级的孔洞并可能存在该尺度上非常局域的塑性变形,而随后 Guin 等人^[3]利用 AFM 进一步研

* 国家自然科学基金(创新群体项目,批准号:50621061;重点项目,批准号:50731008)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB613904)资助项目

2007-11-29 收到初稿,2007-12-11 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: whw@iphy.ac.cn

究,并未发现该纳米级孔洞,并认为玻璃材料的断裂过程是理想脆性断裂.传统的氧化物玻璃和有机玻璃导电性很差,难以使用高分辨扫描电镜(HRSEM)来观察其断裂面在纳米尺度上的结构特征,不利于深入地研究材料的断裂问题.在上个世纪60年代,金属玻璃的诞生进一步拓宽了断裂行为的研究领域.目前已开发出的各种块体金属玻璃(BMG),其断裂韧性从镁基BMG的 $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [6,7],到锆基BMG的 $86\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [8],基本上跨越了从氧化物玻璃(其断裂韧性为 $\sim 1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)到合金钢等常规金属材料(其断裂韧性为 $\sim 100\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)的整个区间.同时金属玻璃具备氧化物玻璃和有机玻璃不具备的良好导电性,为深入研究材料的断裂行为和断裂机理提供了理想的材料.

2 脆性金属玻璃断裂面上的典型图案

许多大块金属玻璃在简单拉伸和弯曲载荷下的宏观应力应变关系,表现出接近理想脆性变形行为,而从断裂的微观形貌来看,却具有许多高度局域化的塑性断裂特征.图1为 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ BMG单边缺口试样在低应变速率加载条件下弯曲断裂的断口形貌[6]. $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ 的断裂韧性(约为 $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)接近脆性的氧化物玻璃(断裂韧性约为 $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$),脆性的氧化物玻璃如窗户玻璃的断面是典型的镜面区.从 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ 金属玻璃断裂面上可以清晰地观察到如下典型特征区:镜面区(I区)、模糊区和裂纹分叉区(II区).在低应变速率加载条件下,该Mg基金属玻璃断裂面非常平整,尤其是镜面区在低倍SEM下也没有特征结构(见图1(b)),和脆性的氧化物玻璃的镜面区类似.在临近缺口附近的II区内,SEM可观察到平行于裂纹扩展方向的河流花样,远离缺口时,这些河流花样开始出现分叉现象(图1(c)).河流花样的形成主要是由于金属玻璃在受载时局部软化和切变失稳造成的[9],在这些剪切带内,材料在极短时间内发生非常高的应变,常称为绝热剪切带.剪切带的出现预示着材料发生破坏的可能,所以对材料中剪切带的研究一直是材料学和力学领域中重要课题之一.

非常重要的发现是当图1中的镜面区在高倍高分辨扫描电镜下可以观察到 100nm 左右大小的类似“韧窝”结构的脉纹状破坏孔洞,如图2(a)所示. AFM结果表明,这些脉纹结构是峰对峰的对应关系.这种结构产生的原因是裂纹扩展时会在裂纹前

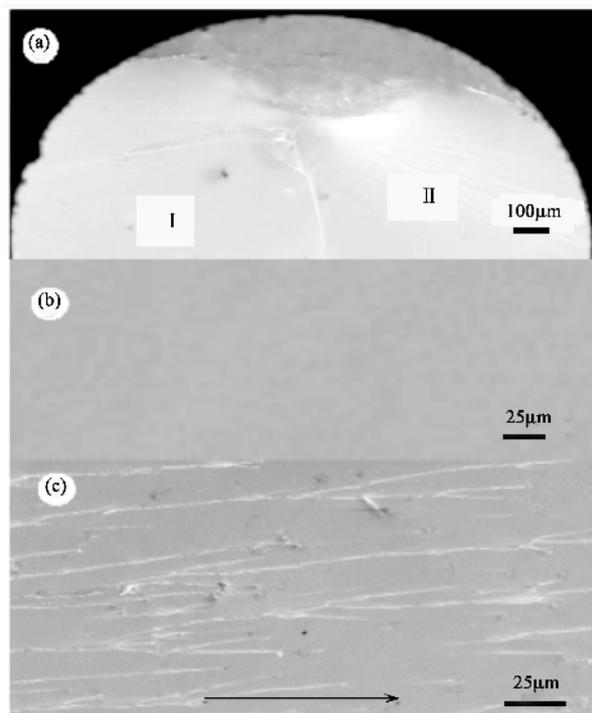


图1 (a) Mg基BMG断裂面形貌 (b) 镜面区 I 区 (c) 模糊区 II 区, 箭头表示裂纹扩展方向[6]

沿处产生微孔,随着微孔的长大,孔洞间的材料发生局域剪切断裂.金属玻璃断裂过程中这种强烈的局域剪切塑性流变,伴随着裂纹的萌生和扩展,随后在断裂面上留下金属玻璃的特征脉纹状图案.这种断裂面形貌特征早在上个世纪70年代已经被 Argon 和 Salama[10]使用油脂模型进行了模拟和计算.“韧窝”的存在说明金属玻璃的断裂在纳米尺度上是塑性的,即在断裂过程中,裂纹尖端的局域在纳米尺度范围内的塑性流变对裂纹的扩展起重要作用.图2(b)(c)分别为 Ce 基和 Ti 基金属玻璃断口形貌,其断裂韧性分别为 $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $50\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.从图中可以清晰地看到,不同体系金属玻璃断裂面上具有相似的韧窝状结构,只是在尺度上不同.通过对不同体系不同断裂韧性金属玻璃断裂面的进一步分析(如图2所示),Xi 等人发现金属玻璃断裂面上韧窝尺寸大小(w)与材料的断裂韧性存在幂律关系[6]: $w = 0.025 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_Y} \right)^2$.这里 σ_Y 是材料的屈服强度.所研究的体系包含了从断裂韧性仅为 $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的 Mg 基 BMG 到断裂韧性为 $86\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的 Zr 基 BMG.金属玻璃的断裂韧性越大,韧窝特征尺寸越大,材料塑性断裂特征越明显.不同断裂韧性的金属玻璃发生断裂时,断面上韧窝尺寸和材料参数存在着统一的定量关系,说明这些材料的微观断裂过

程遵守着同一个断裂机理——局域软化的塑性机制。该结果说明,脆性的金属玻璃在微观尺度上是塑性的。这对于认识 BMG 的断裂机理,设计开发大塑性 BMG 材料具有意义。

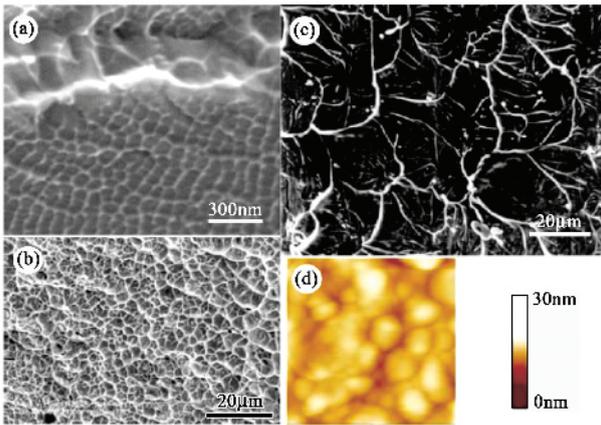


图2 断面的高分辨 SEM 像 (a)Mg 基 BMG 纳米级脉纹状结构,上部有河流状剪切带 (b)Ce 基 BMG (c)Ti 基 BMG (d)为图(a)的 AFM 像,500nm × 500nm^[6]

更有趣的结果是,当外载的应变速率增加时,在高分辨扫描电镜下发现镜面区中的韧窝结构出现了神奇的自组装现象,即原来的无序排列的独立韧窝结构形成周期性的排列,其周期或条纹间距为 60nm 左右,如图 3 所示^[11-13]。自组装现象是普遍存在于自然界中的一种非常奇妙而重要的现象,尤其在自然生命体系中显得尤为重要,自组装现象是目前贯穿于多学科领域中的研究热点。这一发现丰富了非晶合金研究的内容,促进人们对 BMG 的断裂行为进行更深入的研究。

利用 AFM 对 BMG 断裂面上自组装条纹结构进行观察,可以显示该条纹的三维形貌特征。图 4 为 Wang 等人^[13]对 Dy 基金属玻璃和 Mg 基金属玻璃断面条纹结构进行 AFM 扫描结果。取裂纹面为 xz 平面,且裂纹扩展方向为 x 方向,如图 4 所示。从 AFM 扫描结果可以看出,对于两种金属玻璃同时在 x 方向和 z 方向上均存在周期性,但 Mg 基金属玻璃周期性比 Dy 基金属玻璃周期性规则, x 方向比 z 方向周期性规则。从图 4 我们可以清楚地看出,对于 Mg 基金属玻璃, x 方向和 z 方向的周期分别为 64nm 和 92nm,而对于 Dy 基金属玻璃,对应的值分别为 32nm 和 65nm 左右。同时,两种金属玻璃断裂面上条纹的高度起伏即 y 方向上的高度都为几个 nm 左右。

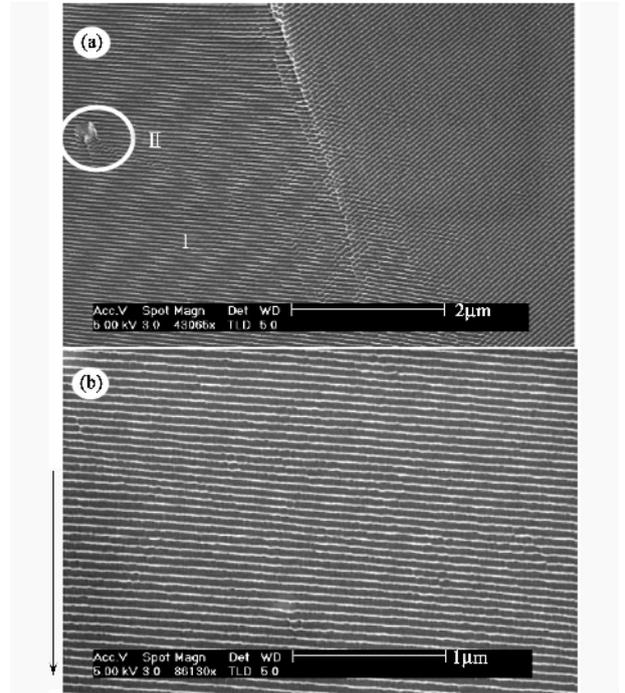


图3 Mg 基 BMG 动态断面上的周期条纹 (a)低倍 SEM 像中两个相交线系 (b)I 区放大像,箭头代表裂纹扩展方向^[11]

3 可能的机理

人们对脆性非金属玻璃材料裂纹动态扩展问题已经进行了长期、大量的研究,尤其是对于动态扩展的裂纹和弹性波的相互作用已经进行了深入的研究^[14-16]。在脆性氧化物玻璃和有机玻璃断裂面上,曾观察到典型的条纹结构^[13-15],并对其形成机理进行了长期的研究和探讨。对这些周期性条纹的产生机理有两种不同的解释:即华纳线(Wallner Line)解释和裂纹前端波(Crack front wave)解释。华纳线解释认为,裂纹动态扩展时会以发射声波的形式来释放能量,产生的声波在材料体内和材料的裂纹面传播,后者又名瑞利波。当这些波遇到样品边界时将发生反射,发射的应力波与裂纹尖端相互作用,会引起裂纹前沿的动态应力强度因子在静态应力强度因子 K_{IC} 附近周期性波动,从而导致扩展中的裂纹时而传播时而停止,并最终在断裂面上留下周期性条纹,这些周期性条纹称为 Wallner Line^[14],根据其条纹

间距(λ)可以计算裂纹的扩展速度, $\lambda = \frac{2hv}{C_L}$
 $\sqrt{1 - \left(\frac{v}{C_L}\right)^2}$,其中 h 为裂纹尖端到样品边界的距离, v 为裂纹传播速度, C_L 为纵波速度。对图 3 所示

的 $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ 金属玻璃 h 为 4.5 mm, 剪切波速率为 2220 m/s, 纵波速率为 4255 m/s^[11]. 裂纹传播速率为 (0.3—0.6) 倍瑞利波速^[17], 而瑞利波速一般为 0.9225 倍剪切波速, 因此通过计算可以得到 Wallner Line 的周期为 (1.313—2.626) mm. 由此可见, 实验观察到的条纹的周期远小于计算 Wallner Line 的周期, 因而实验中观察到的周期条纹并非 Wallner Line. 裂纹前端波解释^[14]认为, 周期性条纹的形成是由于材料本身非均匀结构对扩展中的裂纹产生周期性扰动, 从而在断裂面上留下对应周期的条纹结构. 然而, 大块金属玻璃在透射电镜中观察到的典型的衍射晕环表明, 其结构在纳米尺度上是均匀的, 并没有规则的周期性结构, 因此上述断面上的纳米级周期条纹也不是裂纹前端波.

最近, Wang 等人^[13]在 Argon 的油脂模型^[10]基础之上对金属玻璃断面形貌给出了一种新的物理解释. 裂纹扩展过程中由于裂纹尖端的塑性流变引起局域升温^[18—20], 在裂纹尖端处出现了一个多变量的月牙形粘性介质区, 如图 5(a) 所示. 在裂纹向前扩展过程中, 该月牙形粘性介质区中将出现无限小的扰动. 如果该扰动波长满足:

$$\frac{d\sigma}{dx} \geq \chi \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2,$$

则该扰动将长大并在断裂面内沿 z 方向上形成周期性起伏结构, 否则该扰动将湮灭. $\frac{d\sigma}{dx}$ 为裂纹前端处负压力梯度, χ 为表面能. z 方向上形成的周期性起伏结构同时还要受到裂纹前端塑性区大小的限制, 因为形成周期起伏结构所必需的局域塑性流变必须限制在一个塑性区内. 如果裂纹前端塑性区小于

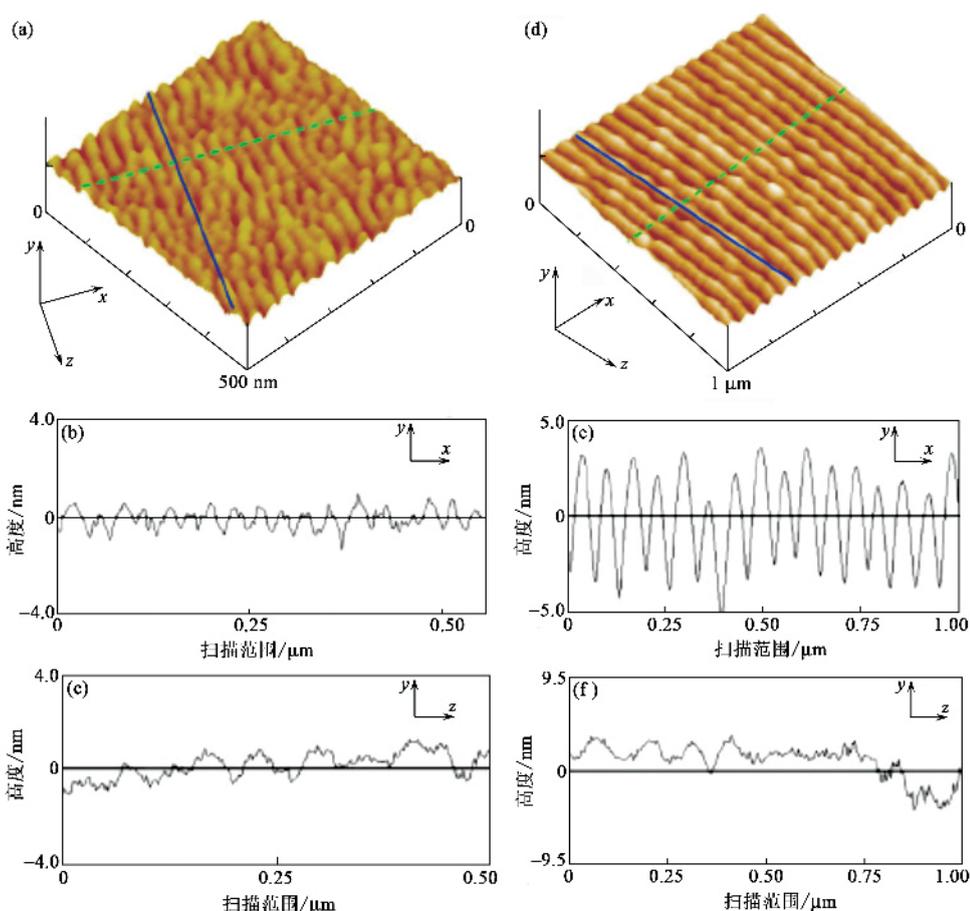


图4 Dy基BMG[(a)(b)(c)]和Mg基BMG[(d)(e)(f)]断裂面条纹结构AFM扫描结果^[12] (xz 为裂纹面, x 方向为裂纹扩展方向)

扰动波长时, 即使扰动波长满足上式要求, 但由于塑性区的限制, 该扰动也不能长大, 相反, 如果塑性区相对于扰动波长很大时, 该扰动将长大并在断裂面上留下“韧窝”状结构. “韧窝”的形成局限在一个塑性变形区内, 当裂纹前端的应力达到材料的屈服极限时, 将在裂纹前端产生微孔洞, 如图 5(b) 所示. 当塑性区在某一特征值附近时, 该“韧窝”结构在声波的作用下将发生自组装现象, 整齐排列为规则的纳米条纹结构. 但目前塑性区的该特征尺寸和声波韧窝自组装的作用仍不清楚, 有待于进一步研究.

4 结束语

块体金属玻璃具有非常高的强度, 但其宏观脆性却限制了其在工程实际中的应用. 为了克服其宏观脆性, 有必要研究其断裂行为和断裂机理. 金属玻璃中金属键的存在为其研究过程提供了天然的优势. 通过对金属玻璃断裂面上典型图案花样的研究, 我们可以得出金属玻璃在纳米尺度上的断裂是塑性

们解开玻璃材料的断裂之谜,有助于设计和开发出更强、更安全的高性能材料,造福于人类!

参考文献

- [1] Lawn B R , Hockey B J , Wiederhorn S M . J. Mater. Sci. , 1980 , 15 :1207
- [2] Celarie F , Prades S , Bonamy D *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2003 , 90 :075504
- [3] Guin J P , Wiederhorn S M . Phys. Rev. Lett. , 2003 , 92 : 215502
- [4] Kelly A , Tyson W R , Cottrell A H . Philos. Mag. , 1967 , 15 : 567
- [5] Rice J R , Thomson R . Philos. Mag. , 1974 , 29 :73
- [6] Xi X K , Zhao D Q , Pan M X *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2005 , 94 :125510
- [7] Lewandowski J J , Wang W H , Greer A L . Philos. Mag. Lett. , 2005 , 85 :78
- [8] Lowhaphandu P , Lewandowski J J . Scr. Mater. , 1998 , 38 : 1811
- [9] Spaepen F A . Acta Metall. , 1977 , 25 :407
- [10] Argon A S , Salama M . Mater. Sci. Eng. , 1976 , 23 :219
- [11] Xi X K , Zhao D Q , Pan M X *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2006 , 89 :181911
- [12] Wang G , Wang Y T , Liu Y H *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2006 , 89 :121909
- [13] Wang G , Zhao D Q , Bai H Y *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2007 , 98 :235501
- [14] Rabinovitch A , Frid V , Bahat D . J. Appl. Phys. , 2006 , 99 : 076102
- [15] Sharon E , Cohen G , Fineberg J . Phys. Rev. Lett. , 2002 , 88 : 085503
- [16] Sharon E , Cohen G , Fineberg J . Phys. Rev. Lett. , 2004 , 93 : 099601
- [17] Rice J R , Ben-Zion Y , Kim K S . J. Mech. Phys. Solids , 1994 , 42 :813
- [18] Spaepen F . Acta Metall. , 1977 , 25 :407
- [19] Argon A S . Acta Metall. , 1978 , 27 :47
- [20] Lewandowski J J , Greer A L . Nature Mater. , 2006 , 5 :15

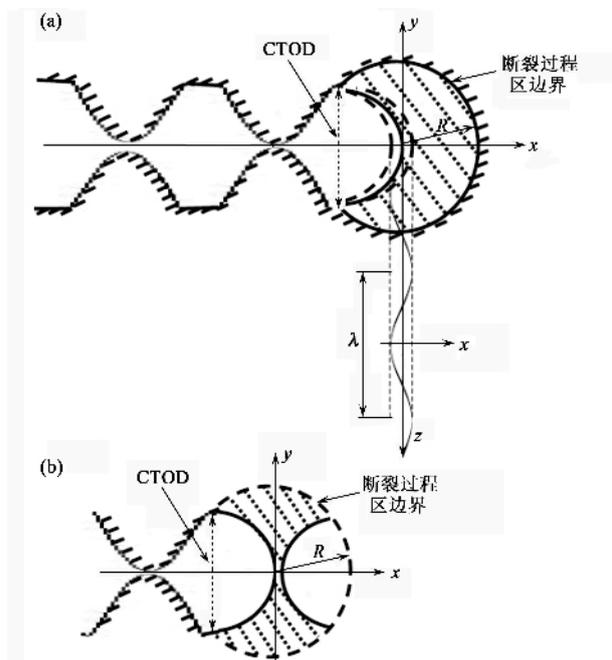


图5 裂纹尖端结构示意图 (a)沿 x 方向传播的裂纹尖端出现粘性介质层及介质层内的扰动(λ 为扰动波长)(b)裂纹前沿塑性区内微孔洞的形成^[13].图中的 R 为塑性区半径,CTOD 为裂纹尖端张口位移

的,裂纹前端的塑性区在裂纹扩展过程中起着非常重要的作用.裂纹的扩展过程是通过裂纹前端塑性区内微孔洞的形成、长大及其连接而完成的,并在其断裂面上留下典型的“韧窝”状花样.同时,在高应变速率加载条件下,“韧窝”出现神奇的自组装现象,形成规则的纳米周期条纹花样.对这些断面上奇妙图案和条纹花样的细致和深入的研究,将帮助人

· 物理新闻和动态 ·

粒子物理探测器侦察森林火灾

人造卫星可以观测覆盖 30acre(英亩,1acre=0.405hm²,hm²为公顷,1hm²=10⁴m²)左右的森林大火,而小面积的火焰通常可以用烟雾扫描器来探测.这种扫描器可以捕捉被烟雾散射的红外光.但是在刮风的天气烟雾被驱散,或火焰在刚刚燃起的时候,唯一可靠的办法是采用能够直接发现火焰的探测器.为避免阳光与火焰混淆,这种探测器必须对波长小于 185nm 的紫外光灵敏.来自太阳的这种波长的紫外光被臭氧层所吸收,而所有的火焰都会发射这种光线.

两位在欧洲工作的科学家 Peskov 和 Zichich 将高能物理探测器加以改造使之可以直接探测火焰.这种探测器最初是为了将来在大型强子对撞机上进行高能强子实验而研制的.改造后的装置只有自来水笔那么长,是一个直径约为自来水笔直径 3 倍的管子,里面充有感光蒸气.管子的一端是阴极,中心是高压阳极丝.当来自火焰的紫外光打到阴极上时,便会产生电子,在电场作用下,这些电子向着阳极加速.在通向阳极的路途上,电子将蒸气原子中的电子击出,被击出的电子又使更多的原子离子化,最终形成电子“雪崩”,在阳极上产生一个电流脉冲,作为火焰的信号被电子学仪器记录下来.

关于紫外光探测器的最高的欧盟标准要求一台探测器能够在 25m 的距离处鉴别 30cm² 的火焰.而 Pekov 和 Zichichi 宣称,他们的探测器基于每 10s 钟记录到的脉冲数,能够在 30m 处探测到一个打火机发出的火焰.这比目前市场上的紫外光火焰探测器要灵敏 1000 倍.此外,这种新探测器的响应时间只有几微秒,因此特别适于探测石油钻井台上的火花或闪电等.

(树华 编译自 Physics World News 7 Oct. 2007)