

# 探索塑性金属玻璃<sup>\*</sup>

余 鹏 孙保安 白海洋 汪卫华<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 极端条件物理重点实验室 北京 100190)

**摘 要** 缺乏室温宏观塑性是限制金属玻璃应用,制约金属玻璃形变机理研究的主要障碍,因此探索具有室温宏观塑性的金属玻璃材料成为金属玻璃研究领域的热点.文章首先介绍了作者为提高金属玻璃室温塑性所采用的三种在实践中可行的方法,然后根据金属玻璃的弹性模量(泊松比)与塑性的关系,报道了作者在设计大塑性金属玻璃材料方面的最新进展.

**关键词** 金属玻璃,塑性,泊松比,剪切带

## Exploring plastic metallic glasses

YU Peng SUN Bao-An BAI Hai-Yang WANG Wei-Hua<sup>†</sup>

(Key Laboratory for Extreme Conditions Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** The lack of global plasticity at room temperature is the main barrier to the application of metallic glasses and to the understanding of their deformation. The improvement of this plasticity has been a hot topic in metallic glasses research. In this paper we introduce three feasible methods to enhance the plasticity. Based on the correlation between elastic moduli (Poisson's ratio) and plasticity we have designed a series of metallic glasses with large plasticity.

**Keywords** metallic glass, plasticity, Poisson's ratio, shear band

## 1 引言

理想的结构材料是高强度和大塑性的结合体,高的强度可以承载巨大的重量,良好的塑性可以保证材料的安全使用而不至于灾难性破坏.但是在一种材料中很难同时具有高强度和大塑性,这两种性能中的一个性能的提高总伴随着另一个性能的降低.金属玻璃是合金熔体在凝固过程中不发生结晶而形成的非晶态材料.由于其非晶态的结构,具有特殊的物理性能,比如极高的强度(接近理论值),良好的弹性性能(弹性极限约 2%),良好的抗腐蚀性、抗辐照能力以及耐磨性能等,是一类应用前景广泛的新型功能材料和潜在的结构材料<sup>[1-3]</sup>.然而,金属玻璃在常温下的塑性变形,是通过高度局域化的剪切带来实现的.剪切带的宽度只有 10—50 nm,却承受整个材料的宏观塑性变形.因为剪切带占整个材

料的体积分数很小,所以在宏观上,大部分金属玻璃呈现脆性,几乎没有宏观的塑性变形<sup>[4-6]</sup>.因此,金属玻璃要想成为一种广泛应用的结构材料,必须克服其脆性,实现大的宏观塑性.

剪切带的产生和扩展是金属玻璃在变形过程中释放弹性能和承载塑性变形的的主要机制<sup>[4-6]</sup>.因此要想提高金属的塑性,还得从剪切带入手.既然剪切带承载了金属玻璃在受力过程中的所有变形量,那么只要提高剪切带的密度,让其大量产生并防止金属玻璃沿着单一剪切带发生断裂,就可能克服金属玻璃的脆性.从这一线索出发,近年来我们研究组提出探索具有一定塑性金属玻璃的模量判据,发展出

<sup>\*</sup> 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

2008-05-21 收到初稿

<sup>†</sup> 通讯联系人 Email: whw@aphy.iphy.ac.cn

高压加工、包裹限制、喷丸等有效提高金属玻璃塑性的方法,并按照泊松比与金属玻璃塑性的关系(模量判据),设计出了具有超大塑性变形能力的 Zr 基金属玻璃体系. 这些结果为克服金属玻璃的脆性提供了切实可行的方法和设计思路,为研究玻璃材料的形变机理提供了模型材料.

## 2 提高金属玻璃塑性的方法

为了提高金属玻璃的塑性,研究者们最先想到的是复合材料的方法. 在非晶基体上引入第二相——晶态塑性颗粒<sup>[7,8]</sup>. 这样形成的复合材料,在变形过程中,一旦剪切局域化在非晶基体上发生,第二相塑性颗粒将把剪切带隔离开来,从而阻止剪切带的扩张,进而实现大的塑性变形. 另一方面,第二相颗粒作为一种缺陷,也可以作为剪切带的诱发点,产生更多的剪切带. 这样,样品参与塑性变形的体积分数增加,不再局限于少数剪切带内,可以引起大的塑性变形量. 但是这一方法的缺点也非常明显,首先制备工艺复杂,样品的重复性低;其次因为复合的塑性相强度低于非晶基体,从而导致材料的强度降低,在塑性提高的同时,牺牲了强度. 因此,探索新的提高金属玻璃塑性的方法就成为必要,这里我们提供了三种在实践中可行的提高金属玻璃塑性的方法.

### 2.1 高压加工提高金属玻璃塑性的方法

在高强度的压力作用下,材料会发生不可逆转的结构变化,这导致高压作用后样品的性能会改变. 金属玻璃相对于晶态合金处于热力学的亚稳态,有较低的密度和弹性模量. 这种亚稳态的结构使其相对于晶态合金,更容易受到高压的影响. 我们选择  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (at. %) (称为 Vit1) 作为代表性的金属玻璃材料来研究高压加工对金属玻璃力学性能的影响. 高压处理是在传统的立方体砧高压装置上实现的,叶腊石被用作传压介质. 图 1 (a) 为 Vit1 样品在 4.5 GPa 压力加工后,经过腐蚀的表面扫描电镜 (SEM) 照片. 可以明显地看到,高压处理在 Vit1 金属玻璃样品上产生均匀分布的剪切带,剪切带的间距为 50—80  $\mu\text{m}$ . 固体传压介质导致的压力不均匀分布是剪切带产生的直接原因. 图 1 (b) 为高压加工样品在单轴压缩实验下的应力应变曲线. 我们可以看到,在 2.0 GPa 的高压加工下,样品的塑性应变达到 6.5%,而在 4.5 GPa 的压力处理下,塑性应变可以提高到 12%,远远高于原始样品

的 1—2%.

塑性提高的原因归结于经过高压加工处理后样品中大量均匀分布的剪切带. 由于大量预制剪切带的存在,使得塑性变形可以在广泛的区域发生,延缓主剪切带扩展成裂纹,从而有效地提高宏观塑性<sup>[9,10]</sup>. 在实验上,高压处理对金属玻璃的体系没有选择性,因此可以广泛应用于各种金属玻璃塑性的改进.

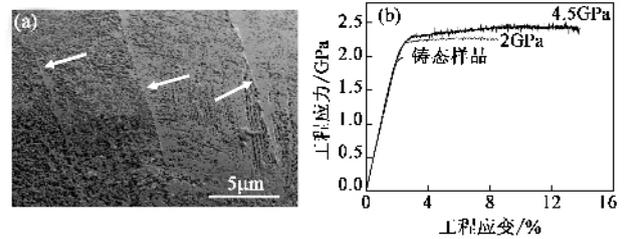


图 1 (a) 经过 4.5 GPa 高压处理,并经过 33 vol. %  $\text{HNO}_3$  甲醇溶液腐蚀的 Vit1 金属玻璃表面 SEM 照片;(b) 铸态样品和在 2 GPa、4.5 GPa 压力处理后样品的工程应力应变曲线,应变速率为  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ <sup>[11]</sup>

### 2.2 包裹限制提高金属玻璃塑性的方法

金属玻璃都是剪切断裂的,这一特征告诉我们,只要在剪切方向上施加力的限制,就有可能提高金属玻璃的塑性. 我们采用普通铜管、钢管或者其他金属管,制备出了一系列的金属管包裹的大块金属玻璃材料. 图 2 (a) 展示了 Vit1 原始铸态样品和铜管包裹样品的实物图,铜管的厚度为 1 mm, Vit1 金属玻璃的直径为 3 mm. 可以看到,铜管紧密地包裹着 Vit1 合金. 图 2 (b) 分别为铸态 Vit1 样品和铜管包裹的 Vit1 样品的工程应力应变曲线. 可以看到,原始铸态 Vit1 样品的塑性只有 0.5%,但是铜管包裹的样品的塑性却达到了 6% 以上. 从而证明包裹限制可以有效地提高金属玻璃的压缩塑性.

包裹限制的实现包括以下 4 个因素 (1) 包裹的金属管的热膨胀系数应该大于被包裹的金属玻璃材料,以产生紧密的包裹效果 (2) 包裹的金属管最好有小于被包裹金属玻璃的泊松比,这样在压缩过程中,随着应变的增加,限制作用会不断增强 (3) 对金属管内表面的处理非常重要,增加内表面的粗糙度,提高金属管和金属玻璃互相钳制的面积,有利于增加包裹的限制作用 (4) 包裹金属管的强度越大越好,不过要兼顾泊松比和热膨胀系数. 金属管包裹是从外部作用于材料,因而适合于具有一定形成能力的金属玻璃材料.

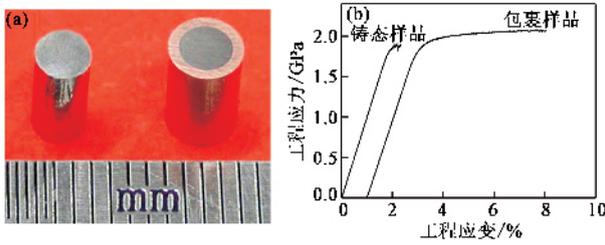


图 2 (a) 原始铸态 Vit1 金属玻璃样品和铜管包裹的 Vit1 金属玻璃样品实物照片 (b) 铸态 Vit1 金属玻璃样品、铜管包裹的 Vit1 样品的工程应力应变曲线, 应变速率为  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [12]

### 2.3 喷丸提高金属玻璃塑性的方法

喷丸处理是利用高速喷射的沙丸或铁丸,对样品表面进行强烈的冲击,使其表面发生塑性变形,从而达到强化表面和改变表面状态的一种工艺方法,该方法在工业上被广泛地用来进行材料改性[13]. Vit1 金属玻璃经过喷丸处理后,其结构和力学性能发生了显著改变.首先是在结构上,喷丸处理造成了粗糙度达  $1.3 \mu\text{m}$  的粗糙表面,并且产生大量从表面延伸至内层  $80 \mu\text{m}$  的剪切带.因为结构的改变,在样品横断面上产生了从外到内巨大的硬度差距,表面层硬度相对于内部下降了 10%.而且,喷丸对样品表面的冲击造成了大量残余应力在样品表面不均匀分布,这势必会影响材料的塑性.

图 3 对比了铸态样品、表面刮擦样品、喷丸样品的压缩应力应变曲线.结果表明,经过表面刮擦处理的样品其塑性相对于铸态样品没有明显提高,说明样品表面粗糙度的改变并不是塑性提高的根本原因.然而,可以明显地看到,喷丸样品的塑性得到了大幅度的提高,喷丸处理把 Vit1 的塑性提高到了 22%.这一结果说明,残余应力造成的样品内外硬度的差异是大塑性产生的根本原因.图 3(a)和(b)分别为铸态和喷丸样品断裂后的 SEM 照片,可以看出喷丸样品相对于铸态样品表面有致密的剪切带分布.这一结果说明,喷丸造成的残余应力的分布有利于形成众多的剪切带,从而耗散变形过程中积聚的能量.喷丸的方法在工业上已经非常成熟,用这一方法可以对各种金属玻璃进行批量加工处理,有工业推广价值.

## 3 泊松比与塑性的关系——模量判据

泊松比反映了在受力过程中剪切变形相对于体积变化的相对值,与材料的化学键和结构密切相关

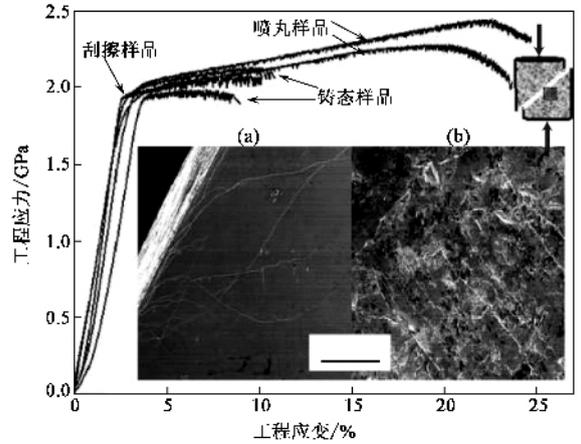


图 3 原始铸态、表面刮擦处理样品和喷丸处理样品的应力应变曲线.插图(a)和(b)分别为铸态和喷丸处理样品断裂后的侧面 SEM 照片[14]

关[15-17].研究和统计结果证明,金属玻璃的塑性变形能力与样品的泊松比紧密相关,泊松比越大,意味着有更大的室温变形能力.因此,如果找到对应于最大泊松比的成分点,就可以得到具有良好塑性的金属玻璃[18,19].通过大量的实验数据和研究工作的总结,发现金属玻璃的模量和其组分之间的模量值符合如下的简单公式[20-22]:

$$M^{-1} = \sum f_i M_i^{-1}$$

式中  $M$  表示金属玻璃合金的弹性模量值,  $f_i$  表示元素组分的百分比,  $M_i$  对应于单元素的模量值.这一公式的物理意义在于,对于一个多元素合金体系,它的模量基本上是各组元模量的加权平均.金属玻璃合金体系无序密堆的原子状态,以及金属键无方向性的特性,是这一公式基本成立的结构条件.因此,我们可以通过连续改变某组分的含量,得到连续变化体系的模量值,从而找出具有最大泊松比的成分点.

金属材料具有金属键结构,往往具有大的泊松比,显示了其良好的塑性变形能力.金属玻璃材料相对于传统的晶态金属合金,保持了金属键的无方向性,但是其原子结构是长程无序的.传统的金属变形是靠位错和晶界的滑移进行的,缺陷在变形中起了决定性作用.而金属玻璃却没有类似于位错的这种缺陷,在变形过程中,主要表现为塑性变形局域化,应变主要集中在尺度只有几十纳米左右的剪切带内.但这并不妨碍泊松比对金属玻璃塑性的预测.统计表明,泊松比与金属玻璃材料的断裂韧性  $K_{IC}$  值成正比关系[18,23].说明泊松比越大的金属玻璃体系韧性越好.而塑性和韧性是相关的,一般来说,韧性

好的材料塑性也比较好. 根据剪切传动区( STZ )理论, 非晶合金在变形过程中, 塑性应变主要发生在所谓的 STZ 区域, 并这些区域扩展传递而形成剪切带<sup>[24-26]</sup>. 对于那些 STZ 容易传递的金属玻璃材料, 往往具有大的塑性. STZ 的传动与剪切模量  $G$  密切相关,  $G$  越小, STZ 越容易传动, 塑性也越好<sup>[27]</sup>. 而  $G$  越小, 泊松比越大, 这说明 STZ 理论是支持泊松比与塑性的对应关系的.

为了验证泊松比与塑性的关系, 我们对(  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  ) $_{100-x}\text{Al}_x$  体系进行了压缩和超声实验, 得到了塑性和泊松比随着 Al 成分变化的演化规律. 从图 4 ( a )和( b )的结果, 我们可以看出, 随着 Al 含量的变化,  $\text{CuZrAl}$  体系的塑性应变和泊松比有着一致的变化趋势. 随着 Al 含量的变化, 泊松比和塑性都是先增大后减小, 存在一个峰值, 在 Al 含量为 5% 的时候塑性达到了 16%. 塑性和泊松比的对应关系不是巧合, 大的泊松比值反映了材料在受力的时候, 较小的力就可以开动剪切变形, 意味着强的变形能力.  $\text{CuZrAl}$  体系塑性与泊松比的对应关系直接证明了大的泊松比对应着良好的塑性变形能力.

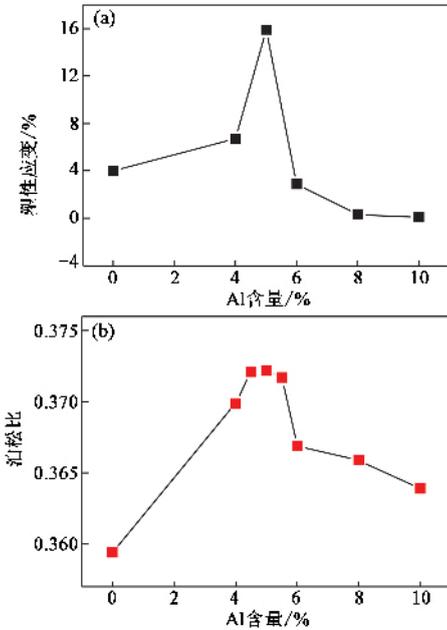


图 4 ( a ) (  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  ) $_{100-x}\text{Al}_x$  金属玻璃体系随着 Al 含量的改变塑性应变的变化规律 ; ( b ) 泊松比与 Al 含量的关系<sup>[28]</sup>

根据泊松比和塑性关系, 我们系统地研究了  $\text{Zr-CuNiAl}$  体系泊松比和塑性的关系, 找到了泊松比较大的 3 个成分点 :  $\text{Zr}_{61.88}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{10.32}\text{Al}_{10}$  ( S1 ),  $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.32}\text{Al}_{10}$  ( S2 ) 和  $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{10}$  ( S3 ). 它

们的泊松比分别是 0.377、0.377 和 0.378. 图 5 ( a ) 为这 3 个样品的真实应力应变曲线, 可以看到这 3 个样品展示了完美的压缩塑性, 真实应变超过 160%. 图 5 ( b ) 为这三个样品发生超大塑性变形后的形貌. 样品可以被压缩成薄片, 这反映了样品具有理想的压缩塑性. 因为良好的塑性, 样品可以被弯曲成各种图案, 如图 5 ( c ) 所示. 图 5 ( d ) 反映了样品在不同应变量的形貌, 可以看到, 随着应变量的增加, 样品逐渐变扁, 这均匀的形变过程是良好塑性的直接反映.

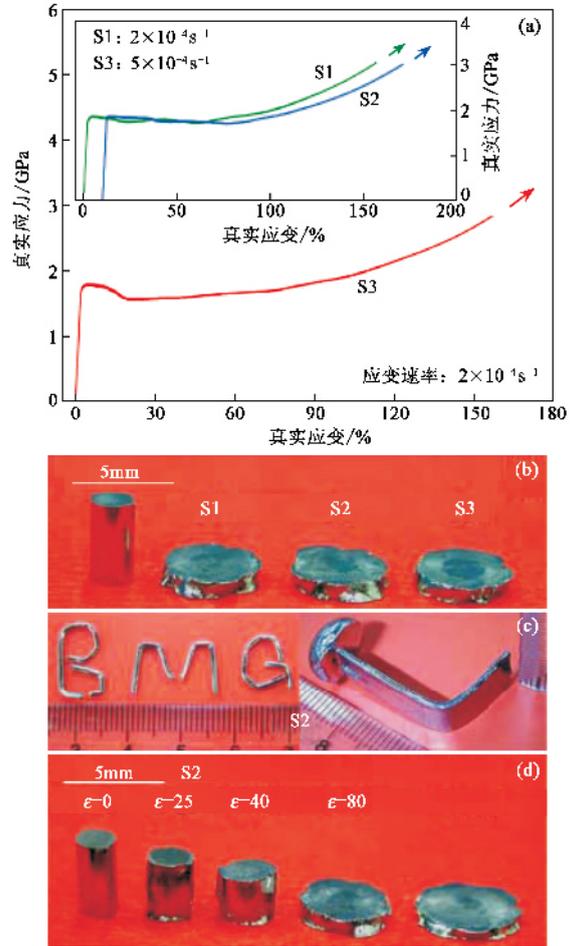


图 5 ( a ) S2 样品的真实应力应变曲线, 插图为 S1 和 S3 的真实应力应变曲线 ( b ) 压缩成薄片的 S1, S2 和 S3 样品 ( c ) 弯曲成各种形状的 S2 样品 ( d ) S2 样品在不同应变量的形貌<sup>[29]</sup>

结构分析发现这类具有超大塑性的金属玻璃材料具有非均匀的结构特征: 即这种材料在微观尺度上存在硬度不同的两种区域. 硬区的尺寸大小在 2—5 $\mu\text{m}$  之间, 呈孤立的岛状, 被连续分布的软区所包围, 软区的厚度约为 0.5—1 $\mu\text{m}$ . 同时化学分析表明, 这两种区域的成分基本相同, 并不存在相分离的特征. 它们之间的差别在于所含自由体积的不同. 在

变形过程中,剪切带最先在软区开动,又在硬区被阻止,在这样的机制下,样品滋生了大量均匀分布的剪切带,导致了样品的超大塑性.这种软硬结合的独特微观结构正是造成 S1, S2 和 S3 金属玻璃样品具有室温超大塑性的原因.我们通过模量判据设计的具有室温超大塑性的 Zr 基金属玻璃,充分证明了模量判据在设计大塑性金属玻璃上的可行性.

## 4 结束语

金属玻璃的塑性与其结构密切相关,同时也与外部环境因素紧密相关.高压加工、包裹限制和喷丸处理等外部因素可以有效地提高金属玻璃的塑性.这 3 种简单方法不受材料体系的限制,可以推广到所有金属玻璃体系.同时,我们根据模量判据设计的具有超大塑性的金属玻璃材料,将激发本领域的科技工作者探索更多具有大塑性的金属玻璃,引起人们对金属玻璃塑性机理研究的关注.泊松比与塑性的对应关系为找寻大塑性的金属玻璃提供了一条新的思路.

### 参 考 文 献

[ 1 ] Greer A L. *Science*, 1995, 267 :1947  
 [ 2 ] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater. Sci. Eng. R*, 2004, 44 :45  
 [ 3 ] Inoue A. *Acta Mater.*, 2000, 48 :279  
 [ 4 ] Spaepen F. *Acta Metall.*, 1977, 25 :407  
 [ 5 ] Zhang Y, Greer A L. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89 :071907  
 [ 6 ] Donovan P E, Stobbs W M. *Acta Metall.*, 1981, 29 :1419

[ 7 ] Hays C C, Kim C P, Johnson W L. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84 :2901  
 [ 8 ] Bei H, Xie S, George E P. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96 :105503  
 [ 9 ] Schroers J, Johnson W L. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93 :255506.  
 [ 10 ] Yao K F, Ruan F, Yang Y Q. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88 :122106  
 [ 11 ] Yu P, Bai H Y, Zhao J G. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90 :051906  
 [ 12 ] Yu P, Liu Y H, Wang G. *J. Mater. Res.*, 2007, 22 :2384  
 [ 13 ] Evans E B. *Enc. Mater. Sci. Eng.*, 1986, 6 :4187  
 [ 14 ] Zhang Y, Wang W H, Greer A L. *Nat. Mater.*, 2006, 5 :857  
 [ 15 ] Bossuyt S, Gimenez S, Schroers S. *J. Mater. Res.*, 2007, 22 :533  
 [ 16 ] Pineda E. *Phys. Rev. B*, 2006, 73 :104109  
 [ 17 ] Wang W H. *J. Non-Crystal. Solids*, 2005, 351 :148  
 [ 18 ] Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L. *Philos. Mag. Lett.*, 2005, 85 :77  
 [ 19 ] Gu X J, McDermott A G, Poon S J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88 :211905  
 [ 20 ] Wang W H. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99 :093506  
 [ 21 ] Zhang B, Wang R J, Wang W H. *Phys. Rev. B*, 2004, 70 :224208  
 [ 22 ] Zhang Z, Wang W H. *J. Phys. :Condens. Matter*, 2003, 15 :4503  
 [ 23 ] Xi X K, Zhao D Q, Pan M X *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94 :125510  
 [ 24 ] Falk M L. *Phys. Rev. B*, 1999, 60 :7062  
 [ 25 ] Lemaitre A. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89 :195503  
 [ 26 ] Langer J S. *Phys. Rev. E*, 2004, 70 :041502  
 [ 27 ] Demetriou M D, Harmon J S, Tao M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97 :065502  
 [ 28 ] Yu P, Bai H Y. *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, 485 :1  
 [ 29 ] Liu Y H, Wang G, Wang R J *et al.* *Science*, 2007, 315 :1385



# 北京欧普特科技有限公司

光学元件库—欧普特科技

欢迎访问:

[www.goldway.com.cn](http://www.goldway.com.cn)

北京欧普特科技有限公司严格参照国际通常规格及技术指标,备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考)供国内各大专院校、科研机构、试验室随时选用,我公司同时可为您的应用提供技术咨询.我公司可以提供美国及欧洲产的优质红外光学材料,如硒化锌,硫化锌,多光谱硫化锌等.



- 光学透镜:平凸、双凸、平凹、双凹、消色差胶合透镜等.
- 光学棱镜:各种规格直角棱镜,及其他常用棱镜.
- 光学反射镜:各种尺寸规格的镀铝、镀银、镀金,及介质反射镜.直径 5mm—200mm.
- 光学窗口:各种尺寸规格,材料的光学平面窗口,平晶.直径 5mm—200mm.
- 各种有色玻璃滤光片:规格为直径 5mm—200mm.(紫外,可见,红外)及窄带干涉滤片.
- 紫外石英光纤:进口紫外石英光纤, SMA 接口光纤探头,紫外石英聚焦探头.

地址 北京市海淀区知春路 49 号希格玛大厦 B 座#306 室

电话 010-88096218/88096217 传真 010-88096216 网址 [www.goldway.com.cn](http://www.goldway.com.cn)

联系人 陈镛先生 施楠小姐 曾安小姐

E-mail [kevinchen@goldway.com.cn](mailto:kevinchen@goldway.com.cn) [shinan@goldway.com.cn](mailto:shinan@goldway.com.cn) [zengan@goldway.com.cn](mailto:zengan@goldway.com.cn)