

非晶态合金高强度的微观机理探讨

刘 让 苏

(湖南大学应用物理系,长沙)

摘 要

本文对于由液态淬火制备的金属-类金属非晶态合金,首先从统计热力学观点,提出先形成以类金属原子为中心的化学短程序小原子团、再进行拓朴填充的结构缺陷形成机制,并利用“双层单元结构模型”使缺陷的分布状态具体化。再从小原子团内已不存在可滑动的“微位错元”组态出发,比较合理地解释了非晶态合金具有高强度的微观机理。最后利用 Bailey-Hirsch 关系式外推,具体估算了非晶态 Fe 基合金的强度,其数量级与已有的实验结果相当吻合,并进一步指出了提高非晶态合金强度的具体途径。

关键词: 金属-类金属非晶态合金,非晶态合金,结构缺陷,合金微观机理

一、引 言

众所周知,非晶态合金具有许多优良的物理性能,其中特别引人注目的性能之一是其玻璃转变温度 T_g 以下所具有的特高强度^[1-5]。再加上韧性好,几乎无加工硬化,以及耐腐蚀等优良综合性能,已迅速发展成为材料科学的一个重要新领域。

为要进一步研究和提高非晶态合金的高强度及其它力学性能,必须对其宏观性能与微观结构的关系有更深入的理解。由于目前的实验条件还不能完全确定非晶态合金的具体结构组态,因而对于非晶态合金具有高强度的微观机理,目前也尚未作出合理的理论解释。虽然 Pampillo 和 Gilman 等人^[6-8]已认为非晶态合金中也存在着“位错”缺陷,变形就是由“位错”的运动所控制的。Pampillo 并认为宏观位错是由原子尺度的“位错”塞积而成。但他们却未能描绘出这种缺陷的具体形成机制,更未能将缺陷与高强度统一起来。

为此,本文试图运用统计热力学的观点,来探讨由液态淬火制备的金属-类金属非晶态合金结构的具体形成过程,并提出按合金系统中原子运动速度来分类,即先形成以类金属原子为中心的金属-类金属化学短程序原子团,再进行拓朴填充的结构缺陷(即“微位错元网络”)形成机制。再利用文献[9-11]中提出的“非晶态合金中的双层单元结构模型”,使这种结构缺陷的分布状态更加具体化。进一步将在晶态中应用相当成功的 Bailey-Hirsch 关系式^[12]比较合理地推广到非晶态,具体估算出非晶态 Fe 基合金的强度,得到的强度数量级与已有的实验结果甚为相符。文中比较合理地解释了非晶态合金具有高强度的微观机理,并进一步指出了提高非晶态合金强度的具体途径。

二、非晶态合金的结构缺陷

大量的实验结果表明,非晶态结构是长程无序、短程有序的,因而关于非晶态结构缺陷的概念,无论从理想的完全有序还是从理想的完全无序这样两种完全相反的基本组态出发来加以定义,都是同样可行的。但我们认为,由于在非晶态金属-类金属合金中,其短程有序区所占有的体积远大于完全无序区,同时为了更好地利用晶态中已有的重要研究成果,故在下面的讨论中,仍将采用晶态中关于结构缺陷的概念。

1. 非晶态合金结构缺陷的形成机制

从统计热力学的观点来看,对处于熔态的金属-类金属原子组成的合金系,可以认为是由其气态原子凝聚而成。无论在气态还是液态中,其原子的平动速度和围绕瞬时平衡位置的振动频率,都应分别遵从 Maxwell-Boltzmann 分布。在一定温度下,动能为 E 的原子在系统中的浓度应为:

$$C = \frac{n}{N} = A e^{-\frac{E}{kT}} = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (1)$$

式中 N 为系统中总原子数, n 为能量为 E 的原子数, A 为一定温度和原子质量下的常数, K 为 Boltzmann 常数, T 为系统的绝对温度。

由于金属原子一般比类金属原子的质量大,因而在能量相同时,金属原子比类金属原子的运动速度慢,即在一定温度下,它们将有不同的速度和频率分布曲线。对于其速度分布曲线,我们又可以相对比较而区分为慢速、中速和快速三个区间,如图 1 所示。

在由气态冷凝成为液态的过程中,系统中运动速度相同或相近的原子,其聚集的几率将大于运动速度相差较远的原子。又由于类金属原子与金属原子之间,电负性差别较大,具有较强的吸引相互作用,因而如图 1 中所示,系统中运动速度较慢的少数类金属原子与小部分金属原子之间将会发生优先聚集,形成少数以类金属原子为中心,以金属原子为最近邻的化学短程序小原子团。其余绝大多数原子则冷凝为相应的游离液态。

当温度突然急冷,下降到玻璃转变温度 T_g 附近时,系统将发生雪崩式的协同效应。不论这种协同效应多么迅速,过程多么短促,但总不能避免下述程序。即原有的少数化学短程序小

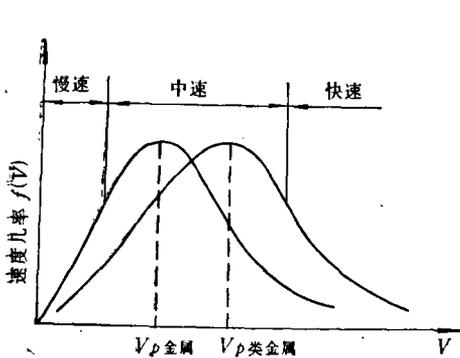


图 1 合金系统中金属原子和类金属原子的速度分布示意图

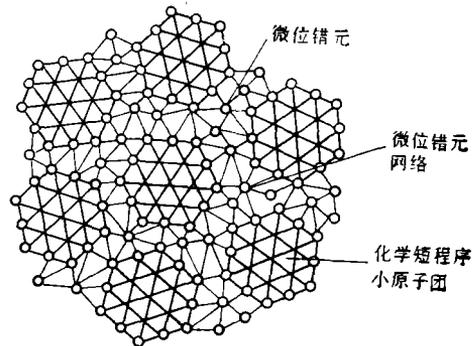


图 2 非晶态合金结构缺陷“微位错元网络”示意图

原子团将有细微的长大(根据大量的实验结果,其最大尺寸约在 15 \AA 左右^[3]);大量原来处于中速的金属原子和类金属原子,由松散无序的游离状态迅速聚集成化学短程序原子团,充满绝大部分空间,并彼此相互接触;极少数原来处于高速的金属原子和类金属原子,却仍呈游离态而被大量的化学短程序小原子团所驱赶,最后被包围在小原子团所留下的间隙中,它们就在继续满足化学短程序的条件下,尽量满足拓扑短程序的要求而被冻结下来,使整个系统形成非晶态结构。

由此清楚可见,正是这最后才能被冻结下来的能量最高的极少数原子,填充了被小原子团所留下的较为宽阔的间隙中,才使得最后形成的非晶态结构,其密度较晶态为小。一般非晶态合金的密度要比成分相同的晶态合金约低 1—2%,除了处于小原子团内的类金属原子在高温时占有较大体积而急冷时来不及收缩外,其主要原因应来源于此。也正是由于这极少数原子占有了较大的体积,亦即相对而言,有一部分体积是自由的,成为通常所谓的“自由体积”。同时,也由于这极少数原子可以比较自由地移动,导致此处及其附近的原子排列极不规则,亦即造成较大的畸变。

综上所述,我们认为,在 Bernal 无序密堆硬球结构模型中,三种为非晶态结构所特有的多面体结构,主要应存在于此处。因为这些特殊多面体还可以被分解成为畸变的四面体和八面体^[4]。因此,我们完全可以认为,这极少数原子所在的区间,相对于占有绝大部分空间的短程有序区而言,就是非晶态合金的结构缺陷所在。如图 2 所示。

由图 2 明显可见,在三维空间里,各个化学短程序原子团之间的畸变区即“原子团界”(简称为“团界”)与晶态中的“晶界”完全类似,只不过前者的尺寸范围远较后者为低而已(相差几个数量级)。正是这种尺寸范围的数量级变化引起了许多物理性质特别是力学、电学和磁学性质的重大变化。为讨论方便起见,我们将借用晶态中的“位错”概念,把只有几个原子间距范围的畸变区域理解为“微位错元”,则“原子团界”可理解为由一定数目的“微位错元”相互平行或交织而成。在三维空间里,这些“团界”将构成一个彼此连通的、无规分布的“微位错元网络”。

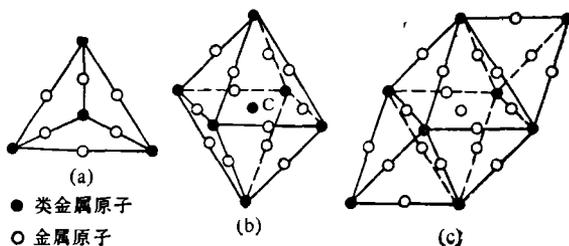


图 3 双层单元结构模型^[9]

((a) 双层四面体单元; (b) 双层八面体单元,
(c) 双面组合单元(1 双八+2 双四))

2. 非晶态合金结构缺陷的模型描述

从上述结构缺陷的形成过程和图 2 所示的示意图明显可见,对于非晶态结构缺陷的模型描述的确是一件相当复杂而艰巨的工作。为简单起见,我们利用文献[9—11]中提出的、适用于

液态淬火制备的非晶态合金的“双层单元结构模型”(如图 3 所示)来对上述结构缺陷作初步的讨论。

在图 3 所示的“双层单元结构模型”中,我们可以认为,其“双层八面体”就是一个以类金属原子占有体心 C 为中心,以 12 个金属原子为最近邻、再以 6 个类金属原子为次近邻所构成的两个球面壳层的化学短程序小原子团。其尺寸范围约为 4—5 个原子间距。当继续增大至三、四个球面壳层时(仍以金属-类金属原子相间为序),其尺寸将增至 7—8 个原子间距。这种结构应是非晶系统处于 T_g 时大量形成的化学短程序结构。而附着于“双层八面体”旁边的“双层四面体”结构(如图 3(c) 所示的组合单元),当其处于“原子团界”时,即可认为主要是由前述系统中运动速度快、能量高的少数原子在满足化学短程序的前提下,尽量满足拓扑短程序的要求而被冻结下来的。显然,由于这少数原子排列不规则,造成较大的畸变,特别是在“双层四面体”的不与“双层八面体”共面的另一个顶点位置,其畸变度最大,即为非晶态合金的结构缺陷所在。

三、非晶态合金高强度的微观机理

根据上述非晶态合金的结构缺陷即“微位错元网络”类比于多晶体中的晶界,化学短程序小原子团类比于多晶体中的晶粒的观点,可以相当清楚地解释非晶态合金之所以具有高强度的微观机理。

在多晶体范性形变的研究中已经得知,由于晶界的存在,使多晶体的屈服应力和流变应力均远较单晶体为高。其原因在于多晶体中各个晶粒的位向不同,因而在外力作用下,不是所有晶粒内部的位错都同时得到启动而发生宏观的范性形变,而是只有一些位向适当的晶粒内部位错首先发生滑移,且这种滑移常终止于晶界,直到大量的位错塞积于晶界附近,造成很大的应力集中时,才能启动相邻晶粒内部的滑移系统,使形变得到扩展和传播。同时,即使在一个晶粒内部,由于各个部分所邻接的晶粒的形状和形变程度不同,导致各部分本身的形变程度和形变方式(滑动或转动)也各不相同。大晶粒多晶体拉伸后呈竹节状以及屈服过程中的 Lüders 带,都是晶界作用的最好实验例证。

而在非晶态合金中,虽然各个小原子团之间的相互关系与多晶体中各个晶粒之间的关系完全相似,但二者却有一个重要的本质上的差别:小原子团的尺寸不仅远较晶粒为小,而且小至内部已不可能存在可以滑动的“微位错元”了。这正是非晶态合金具有许多特殊力学性能的根本原因所在,即由量变发生了质变。由于小原子团内不存在可滑动的“微位错元”,因而在受到外力作用时,小原子团内部的原子一般只能发生弹性位移;只有当外力大至可破坏原子键合的理论强度时,才可能发生屈服和范性流变。然而由于小原子团间的“微位错元网络”的某些取向在外力低于理论强度时即可被启动,使小原子团之间发生移动(包括滑动和转动),从而导致非晶态合金的屈服和范性流变。

可是,在多晶体中,晶粒间的相互移动(包括滑动和转动)只有在高温下发生粘滞性蠕变时才可能出现。然而在一般的拉伸、轧制、挤压、拉拔等单向冷加工条件下,为了满足晶界上形变的协调性要求,往往需要晶粒内部的多个滑移系统同时动作,特别是交滑移的出现,促进位错网络的形成,导致晶粒碎化而成为亚晶粒,再在亚晶粒间发生偏转和滑移,最后满足整个形变的要求。随着形变度的不断增加,晶粒被粉碎得愈细,构成亚晶界的位错网络愈密,位错相互

间的作用愈强,使进一步的形变愈难,即为加工硬化,从而提高了合金材料的屈服和流变强度。

然而,在非晶态合金中,各小原子团之间的“微位错元网络”彼此相距只有几个原子间距,远较一般亚晶界的位错网络为密,因而其相互间的作用更强,故其屈服和流变强度也较加工硬化后的晶态合金更高。

四、非晶态合金高强度的定量估算

对于晶态合金, J. C. M. Li 曾采用简化模型对形变中形成的胞状组织的胞壁位错网络的应力场进行了确切的计算^[15], 得到由两组螺型位错组成的交叉网络(其夹角 ω 不等于 90°)对壁外的螺型位错单位长度的作用力为:

$$f = \left(\frac{\mu b^2}{h}\right) \cos \omega \cos(2\phi - \omega), \quad (2)$$

式中 h 为位错网络的间距, ϕ 为壁外螺位错与壁内一组螺位错的夹角。由(2)式可得移动壁外位错所需的应力为:

$$\tau = \frac{f}{b} = \alpha' \mu b \rho_c^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

式中 $\alpha' = \cos \omega \cos(2\phi - \omega)$ 为常数, $\rho_c^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{h}$ 为胞壁位错密度。当考虑到胞壁位错密度约为平均位错密度 ρ 的 5 倍时(即 $\rho_c = 5\rho$), 则 $\alpha' = \alpha/(5)^{\frac{1}{2}}$ 。(3)式则为著名的 Bailey-Hirsch 关系

$$\tau = \tau_0 + \alpha \mu b \rho^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

当 τ_0 可以略去不计的情况。

对于非晶态合金而言,虽然“微位错元网络”的形成机理和具体分布状态与晶态的胞壁位错网络有很大的区别,但在具有应力场这一点上却是十分相同的。因而在我们研究位错应力场对合金强度的影响机理时,在一定的近似范围内,是可以略去上述区别把无规分布的“微位错元网络”简化成以小原子团的平均尺寸为平均间距的网络,而将上述关系式(3)外推应用到非晶态合金,以进行粗略的定量估算。

为了使上述理论分析能与实验结果进行比较,我们以 Fe 基非晶态合金为例来加以讨论。

我们已知,对于 α -Fe 单晶体,其位错密度 ρ 与形变应力 τ 之间的关系完全符合 Bailey-Hirsch 关系式,其实验曲线如图 4 所示^[16]。且曲线斜率的倒数即(4)式中的

$$\alpha \mu b = \frac{10 \text{ kg/mm}^2}{1.2 \times 10^{-5}} = 8.3 \times 10^5 \text{ kg/mm}^2.$$

对于非晶态纯 Fe 金属而言,其“微位错元”密度可估算如下:

$$\begin{aligned} 1 \text{ g 原子 Fe 的体积} &= 7.1052 \text{ cm}^3 \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ 中含 Fe 原子数} &= 8.4755 \times 10^{22} \text{ 个} \\ &= (4.3926 \times 10^7)^3 \text{ 个} \end{aligned}$$

为使“微位错元”的密度计算和表示更为简明起见,我们就以 4.3926 个原子间距为计算单元,

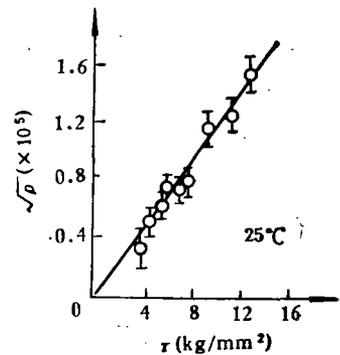


图 4 α -Fe 的位错密度和形变应力的关系^[16]

而以其倍数 n 作脚标来表示“微位错元”间距 h_n 和密度 $\rho_{微n}$ 时,则有

$$h_n = n \times 4.3926 \text{ 个原子间距.} \quad (5)$$

$$\rho_{微n} = \left(\frac{1}{n} \times 10^7\right)^2. \quad (6)$$

再根据由图 4 所示曲线得到的 $\alpha\mu b$ 值外推,可得 α -Fe 的形变强度 τ 与位错密度 ρ (“微位错元”密度 $\rho_{微}$)及位错线(“微位错元”)间距 h 之间的对应关系如表 1 所示。

表 1 α -Fe 的形变强度 τ 与位错(“微位错元”)密度 ρ ($\rho_{微}$)及位错线(“微位错元”)间距 h 的关系

位错(“微位错元”)间距 h_n (原子间距)	位错(“微位错元”)密度 ρ ($\rho_{微}$) (cm^{-2})	形 变 强 度 τ (kg/mm^2)
$h_{200} = 878.520$	$\rho \begin{cases} 2.5 \times 10^9 \\ 1 \times 10^{10} \end{cases}$	4.2
$h_{100} = 439.260$		8.3
$h_{20} = 87.852$	2.5×10^{11}	41.6
$h_{10} = 43.926$	$\rho_{微} \begin{cases} 1 \times 10^{12} \\ 2.5 \times 10^{13} \\ 1 \times 10^{14} \\ 4 \times 10^{14} \end{cases}$	83.3
$h_2 = 8.784$		416.5
$h_1 = 4.392$		833.3
$h_{\frac{1}{2}} = 2.196$		1666.6

虽然 α -Fe 的非晶态强度实验目前尚缺,但非晶态 Fe 基合金的高强度数据已有大量实验结果,现选择几个主要结果以供比较,如表 2 所示。

表 2 几种 Fe 基非晶态合金的强度

非晶态合金	σ_f (kg/mm^2)	H_v (DPN)	H_v/σ_f	参考文献
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	310	760	2.5	[2]
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	370	1100	2.97	[1]
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$	385	850	2.21	[2]
$\text{Fe}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{20}$	400	1092	2.73	[5]
$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{M}_{10}\text{B}_{24}$	456	—	—	[3]

在比较分析以前,有一点必须说明。“微位错元”概念的引入是以形成大量的短程序小原子团、产生大量的只有几个原子间距范围的畸变区为前提的。至于小原子团的形成,既可以是由于有异类原子的存在并作为成团中心来形成,也可以是由于同类原子通过热涨落产生成团中心来形成。因而本文通过对金属-类金属非晶态合金的形成过程的讨论而引入的“微位错元”概念,对于纯 Fe 的非晶态应同样适用。

由表 1 和表 2 明显可见,Fe 基非晶态合金的断裂强度 σ_f (310—456 kg/mm^2) 所对应的“微位错元”密度正好在数量级为 $2.5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 左右(正负 0.5 个数量级),此时所对应的“微位错元”间距(即化学短程序小原子团的尺寸)约为 8.784 个原子间距左右(正负 1—2 个原子间距)。当考虑到 Fe, P, Si, C 和 B 等原子的具体尺寸以及在“双层单元结构模型”中的具体排列时,以 $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{20}$ 为例,可得壳层结构顺序为 $\text{B}_0\text{Fe}_1\text{Si}_2\text{Fe}_3\text{B}_4$ 等四个以上壳层的化学短程序原子团^[11],其尺寸约为 15 Å 左右,与已有的大量实验结果是相当吻合的^[13]。

必须指出,目前 Fe 基非晶态合金所已达到的高强度,并非全由位错密度的增加所致,其中还应包含有合金元素的固溶强化等合金化效应在内。不同的合金元素或同一合金元素的不同含量都会对非晶合金的强度产生不同程度的影响。由表 2 可见,合金元素对非晶态合金强化

作用的程度较在晶态合金中弱得多。因为在非晶态合金中,其化学短程序小原子团已不复存在可滑动的“位错”,因而那种在晶粒内部形成点缺陷,使位错周围形成各种气团(如柯氏气团、Snock 气团和铃木气团等)阻碍位错运动的固溶强化机制,已难于存在;只有那些处于“原子团界”及缺陷处的合金元素才对原子团的移动(包括滑动和转动)起着一定的阻碍作用。其详细情况有待于进一步研究。

由表 1 还可见到,当“微位错元”密度增加到 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 时,其化学短程序原子团的尺寸就减少到 4.392 个原子间距左右,即相当于原子团只有 2—3 个原子壳层了。这在一般情况下是难以出现的,但从进一步提高熔体温度和加快冷却速率所制备的非晶态合金中,是完全可能存在的。然而,对于更高的“微位错元”密度 $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 其原子团尺寸将只有 2.196 个原子间距左右,此时实际上已不存在什么化学短程序了,因而在金属-类金属非晶态合金中,这种情况是很难出现的。

根据上述估算可知,对于非晶态 $\alpha\text{-Fe}$ 而言,按最小原子团尺寸为 2~3 个原子壳层计算,其最大强度可达 800kg/mm^2 左右。而对于非晶态 Fe 基合金,由于合金化效应,其最大强度还可以更高一些。

五、讨 论

通过上述非晶态合金结构缺陷的形成机制、具有高强度的微观机理以及定量估算结果的分析,我们可以十分清楚地总结出以下几点:

1. 非晶态合金的强度之所以远高于晶态合金,其主要原因在于构成二者的独立微粒(即小原子团和晶粒)的内部组态不同:晶态中晶粒内部具有可滑动的位错组态,在远低于理论强度的应力作用下即可启动而产生形变;非晶态中的小原子团内部已不存在可滑动的组态,因而在低于其理论强度的应力作用下,内部不可能发生滑移形变,其强度决定于类似“晶界”的“原子团界”的强度,因而使得非晶态合金的屈服强度较未经过冷加工的晶态合金提高 1—2 个数量级以上。

2. 非晶态合金具有高强度的微观机理与晶态合金通过深度冷加工硬化来提高强度的微观机理是一致的。二者都是通过位错或“微位错元”的相互交割,形成致密的、无规分布的“(微)位错(元)网络”,来阻碍滑移形变而提高其强度的。虽然二者的“网络”的形成机理和具体分布状态有很大不同,但效果却是一致的。真可谓是异途同归。

3. 只要能设法使“微位错元网络”分布得更密、更均匀无序,非晶态合金的强度仍可望进一步提高。为达此目的,在保证能形成非晶态的前提下,可以有两途径:一是尽可能增加类金属的含量,即增加作为小原子团成核的中心,使其能同时形成更多的小原子团;二是尽可能提高熔体温度和急淬的冷却速率,使小原子团更来不及长大而体积更小些。实际上,无论是类金属的含量还是熔体的温度,都不可能任意提高,否则将不利于形成非晶态。第一条途径已为大量的实验研究所证实^[2]。至于第二条途径,目前尚未见到系统的实验研究,有待于进一步探讨。

本文所述非晶态金属-类金属合金结构缺陷“微位错元网络”的形成机制,对于进一步研究非晶态合金的范性流变、结构弛豫和晶化过程等问题,都是十分有用的。我们将另有专文讨论。

参 考 文 献

- [1] Davis, L. A., *Proc. 2nd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, Section I, MIT. Press, 1976, 369.
- [2] Masumoto, T., *Sci Rep. Res. Inst. Tohoku U.*, 26A(1977), 246.
- [3] Ray, R., *U. S. Patent*, 4, 140, 525 (1979).
- [4] Hagiwara, M. et al., *Mater. Sci. Eng.*, 54(1982), 197.
- [5] Inoue, A., et al., 同文献[2], 31A(1983), 124.
- [6] Pampillo, C. A., *J. Mater. Sci.*, 10(1975), 194.
- [7] Li, J. C. M., *Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, Sendai, 1981, 1335.
- [8] Gilman, J. J. *J. Appl. Phys.*, 44(1973), 675; 46(1975), 1625.
- [9] 刘让苏, *科学通报*, 29(1984)19:1169.
- [10] 刘让苏, *湖南大学学报*, 11(1984)2:56.
- [11] 刘让苏, *科学通报*, 30(1985), 14:1059.
- [12] 冯端等, *金属物理(下册)*, 科学出版社, 1975, 676.
- [13] Waseda, Y. et al., *J. Mater. Sci.*, 12 (1977), 1927.
- [14] Finney, J. L. et al., *J. Non-Crys. Sol.*, 43 (1981), 165.
- [15] 冯端等, 同文献[12], 684.
- [16] 俞德刚等, *钢的组织强度学*, 上海科学技术出版社, 1983, 9.