

非晶合金中锯齿流变动力学的研究

乔琚威, 李娇娇, 王重

(太原理工大学材料科学与工程学院, 山西太原 030024)

摘要: 非晶合金在外力场的作用下会出现间歇性的锯齿流, 锯齿具有空间和时间的无序分布性, 能够反映塑性变形过程中剪切带的演化过程。借助于混沌理论、自组织临界理论、统计分析、分形和平均场理论等数学方法进行了锯齿动力学研究。发现非晶合金的塑性流变行为与材料的本征结构、试样尺寸、加载试验机的刚度、温度和应变速率等密切相关, 揭示了非晶合金的塑性变形过程中剪切带滑移不稳定性演化特点。试样尺寸小、低温或高应变速率下加载的韧性非晶试样的塑性流变动力学呈现类自组织临界状态, 锯齿的幅值分布具有无标度性特点, 剪切带之间的交互作用强, 剪切带过程相对稳定。低温下大的分形维数说明剪切带分叉速率快, 触发了剪切带之间的交互作用。简单的平均场理论证实了非晶合金的塑性可受应变速率调控。这些结论为进一步探索非晶合金的塑性提供了新的思路。

关键词: 非晶合金; 锯齿流变; 剪切带; 本征结构; 试样尺寸; 加载条件

中图分类号: TG139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2017)03-0200-11

Serrated Flow Dynamics in Bulk Metallic Glasses

QIAO Junwei, LI Jiaojiao, WANG Zhong

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Intermittent serrated flows reflecting the evolution of shear bands, which is characterized by spatiotemporal disordered distribution, can be seen during compressive plastic deformation in amorphous alloys. Chaotic, self-organized criticality (SOC), classical statistical analysis, fractal, and mean-field theory model are used to investigate the dynamics of plastic flows in response to variant conditions. It is found that the serration dynamics significantly depends on intrinsic structural properties, sample size, stiffness of loading machine, temperature and strain rate, revealing the evolution of shear-band instability. SOC-like state can be obtained in ductile materials with small sample size under low temperatures or high strain rates. It hints about shear bands move in a scale-free intermittent fashion and the great interaction of shear bands. The largest shear-branching rate is indicated by the largest fractal dimension at low temperature, which shows an enhanced fractal behavior. Simple mean-field theory model (MFT) verifies that plasticity can be tuned by imposed strain rates. These are of great implication for the exploration of plasticity in amorphous alloys.

Key words: amorphous alloys; serrated flows; shear bands; intrinsic structure; sample size; testing condition

1 前言

边缘呈一定波浪状且非常锋利的植物叶子的发现推动了带齿的铁器—锯的发明, 从此便极大地提高了工匠的工作效率。医学上的心电图记录了电压随时间变化的

锯齿状的曲线, 曲线中的各波及波段可以具体反映人体心脏的波动情况, 能够有效地诊断心脏疾病, 像 P 波代表了心房的激动, 前半部代表右心房激动, 后半部代表左心房的激动, 当心房扩大, 两房间传导出现异常时, P 波可表现为高尖或双峰的 P 波^[1]。此外, 经研究发现, 一种阵发性的具有锯齿形包络的地球表面层电磁场的扰动是短临地震的前兆^[2]。

锯齿流变现象出现在材料当中, 反映了材料在外加载荷作用下本征结构参数的浮动, 具体表现为应力—应变曲线上材料强度在一定范围内呈锯齿状起伏波动。在晶体材料, 如铝镁合金的拉伸试验中将这种现象称作是

收稿日期: 2016-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51371122); 山西省青年自然科学基金(2015021005); 山西省高等院校创新型人才项目(2013)

第一作者: 乔琚威, 男, 1982年生, 教授, 博士生导师,

Email: qiaojunwei@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.03.07

Portevin-Le Chatelier (PLC) 效应^[3], 认为是由于位错受到溶质原子的钉扎和脱离钉扎而引起的反复性锯齿状变化^[4,5]。锯齿类型的表现受温度和应变速率的影响, 温度的升高或者应变速率的降低, 使溶质原子的钉扎能力增强, 从而促进完全钉扎阶段的形成或者抑制脱钉阶段的发生, 锯齿类型会逐渐从 A 型转变为 C 型^[4]。相比于晶体材料, 非晶合金(也称金属玻璃)在制备过程中要求冷却速度快(约为 102~103 K/s), 这就保留了液态金属原子杂乱无章排列的结构特点, 因而也就不具备晶体材料中的位错缺陷。正是由于非晶的这一结构特点使得它具备很多优异的力学性能, 比如高强度、高硬度、大的弹性极限, 以及良好的耐磨损和耐腐蚀性能^[6,7], 使得非晶有望替代传统的晶体材料而备受关注。但是, 非晶有一个致命的缺点就是室温下的低塑性。

科研工作者们为非晶塑形的探索做了大量的工作, 发现非晶的塑性变形在室温下是不均匀的, 会局域到非常窄的剪切带(~10 nm 厚)中^[8], 剪切带开启的位置难以预测, 并且演化持续时间极短暂^[9]。因此, 想要直接观察剪切带的运作来研究非晶的塑性变形机制极具挑战性。然而, 非晶的塑性变形过程中伴随着锯齿流变现象, 可以引导人们借助锯齿流变的研究以探索非晶的塑性, 科研工作者普遍认为, 锯齿流变事件是与剪切带演化密切相关的。每个锯齿都包含有应变能的集聚和耗散, 表现在应力-应变曲线上为应力的缓慢增加之后伴随着急剧的应力降低, 应力将则可以反映剪切带过程即主剪切带的扩展或多重剪切带的形成。

非晶不均匀的塑性变形机理到目前为止还不是很清楚, 但是普遍认可其机理与其结构特点密切相关。早在 1977 年, 美国哈佛大学的 Spaepen 教授建立了非晶塑性流动的“自由体积(Free-Volume)理论”^[10], 该理论本质上认为在应力驱动下, 单个原子会以扩散跳跃的方式导致自由体积的产生,“流动事件”则易于在自由体积较高的局部区域优先激活, 最终引起了宏观上的塑性流动^[11]。1979 年, 美国麻省理工学院的 Argon 教授提出了“剪切转变(ST)”的概念^[12], 认为“流动事件”中参与的原子不是单个, 而是几个到几百个, 这些原子在剪切作用力下组成团簇而发生局部性的结构重排, 以一种雪崩(Avalanche)式的方式导致了宏观上的塑性流动。后来, Falk 和 Langer 于 1998 年提出了“剪切转变区(Shear Transformation Zone, STZ)”模型^[13], 该理论认为非晶中事先存在易发生“剪切转变”的富自由体积区域, 这些区域被假定为独立的, 无相互作用的, 实际上该模型是“剪切转变”理论的一种平均场近似处理。在这些理论基础上, 人们也逐渐研究了各种不同本征韧脆性的非晶材料^[14, 15],

试样尺寸不同(从纳米量级到毫米量级)^[16-18]以及外部加载条件(如试验机刚度、温度和应变速率)^[18-20]对塑性发挥的影响, 也正是本文讨论的主要内容。

2 本征韧脆性

近十几年来, 非晶合金材料界为解决其脆性问题在成分的调制上做出了巨大的努力。最早制备出的大多数的非晶体系压缩塑性不足 2%, 2004 年 Johnson 等人在 Pt 基非晶合金中发现了 10% 的大压塑性, 他们将其归因于 Pt 基合金大的泊松比($\nu = 0.42$)^[21]。2005 年, Lewandowski, Wang 和 Greer 研究了不同体系非晶合金的泊松比和韧脆性的关系, 见图 1, 提出了泊松比的提高可以获得大塑性非晶体系的判据^[22]。2007 年, 中国科学院物理研究所 Wang 等根据这一判据, 通过对 ZrCuNiAl 体系成分进行调整, 发现了具备超大压缩塑性(应变>150%)的体系^[23]。2008 年, Pan 等给出了具有不同塑性的非晶体系受激活的剪切转变区体积与泊松比之间的正相关关系, 由于塑性较好的非晶体系应该有大的激活剪切转变区(STZ)^[24], 因此在理论上支持了泊松比作为韧脆性判别的重要依据。

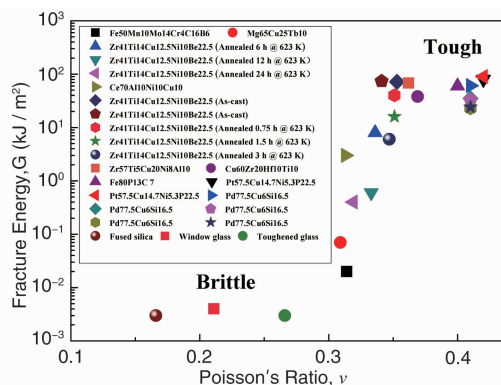


图1 不同基体断裂能和泊松比之间的关系^[22]

Fig. 1 Relationship between fracture energy G and Poisson's ratio ν ^[22]

近些年, 非晶合金锯齿流变动力学行为受塑性变形能力影响的问题广受关注, Sun 等^[15]运用统计分析方法探讨了不同塑性的非晶合金在压缩过程中的锯齿流变行为, 如图 2, 发现对于塑性变形能力较小的非晶合金 Vit105, 锯齿流呈现出峰值分布特点的混沌状态(Chaos), 见图 2a。混沌现象指的是一种确定的但不可预测的运动状态。混沌运动在动力学上是确定的, 它的不可预测性是来源于运动的不稳定性, 基本特征之一是极微小的初始条件的变化, 可能会引发相轨迹的演化呈指数分离, 可形象地用“蝴蝶效应”来描述非晶锯齿流的这种对初始值的敏感性^[22]。这种敏感性暗示压缩变形过程中极

微小的扰动,有可能导致非晶沿主剪切带发生塑性失稳。而对于塑性变形能力较强的非晶合金 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$, 塑性流变呈类自组织临界状态(Self-Organized Critical State, SOC), 自组织是指系统的形成主要取决于内部的相互作用, 临界状态则是局域性的微小变化会持续地扩展到整个系统的一种特殊的敏感状态。这一状态的重要特征是系统的动力学行为演化在时间和空间上无特征性的尺度分布(Scale-Free), 内部大量的动力学单元之间的复杂相互作用, 呈现动力学特征性的幂律分布(Power-Law), 会发生从无序到有序的转变^[25]。图 2b 中的幂律分布, 是指应力降级数这一统计量的分布在其双对数图上是一

条直线, 该统计量没有一个特征尺度, 各种大小的量都会出现。于是联系非晶塑性流变理论, 幂律分布的出现也就说明非晶合金中塑性流变单元(自由体积富集区)之间复杂的相互作用, 引发多重剪切带交互作用加强, 使其具备一定的抗干扰能力, 在加载状态下虽不能完全抑制非晶合金的断裂, 但可延缓剪切带不稳定性地快速传播, 可以提高其塑性变形能力。幂律分布不仅出现在非晶合金的塑性流变动力学中, 多孔材料在应力的作用下的雪崩事件^[26], 有着细胞结构的生物材料—木头的压缩过程中应力上升的时间分布^[27], 以及地震规模大小的分布^[28, 29], 都服从这种典型的幂律分布。

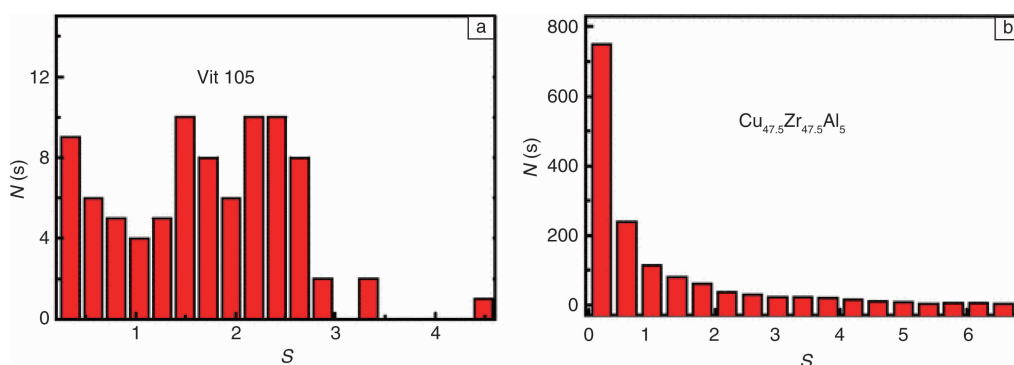


图 2 Vit105 非晶合金的应力降分布直方图(a), $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 非晶合金的应力降分布直方图(b)^[15]

Fig. 2 Number of stress drops $N(S)$ vs the normalized stress drop magnitude S for Vit105 (a) and $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ MGs (b)^[15]

此外, Thurnheer 组系统性地研究了 $\text{Zr}_x\text{Cu}_{90-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 45, 50, 55, 60, 65$) 非晶体系受成分调控的锯齿动力学响应, 发现随着 Zr 的增加: ①锯齿持续时间变长; ②剪切带速率减小; ③剪切带扩展的激活能增加; ④从锯齿到锯齿消失所需的温度及韧脆转变的温度都升高了。这些特点说明在富含 Zr 的基体中剪切带扩展动力学较稳定。联系非晶结构特点, 将其归因于 Zr 的增加使弱的 Cu-Cu 键减少, 而强的 Cu-Zr 键增加^[30]。因此, 非晶的锯齿动力学特征的研究可以反映非晶的结构参数变化, 为非晶的塑性研究提供了新方向。

3 尺寸效应

在成分调制实现了很多大块非晶合金体系(毫米级厚)具有大于 10% 的压缩塑性^[22](如 CuZr 、 Pt 、 TiCu 、 Ti 和 Zr 基等)之间, 人们还留意到随着试样尺寸的改变会发生非晶合金的韧脆转变。Hu 等人^[31]在锯齿流变影响因素的研究中得到, 在其它条件一定的情况下, 直径 d 为 1 mm 的试样发挥出了最大的塑性, 呈现出幅值小且相对不锋利的锯齿特征, 证实尺寸效应存在于非晶合金的塑性中。更为精细的长径比对非晶塑性影响的工作展示出了更加显著的尺寸效应, 见图 3, 如试样长径比很小

(处在 0.47 ~ 0.73 范围内), 当塑性应变接近 40% ~ 50% 时竟然没有断裂; 而在长径比较大的情况下(1.01 ~ 1.80), 塑性应变很小, 尤其是在 1.80 时, 几乎没有塑

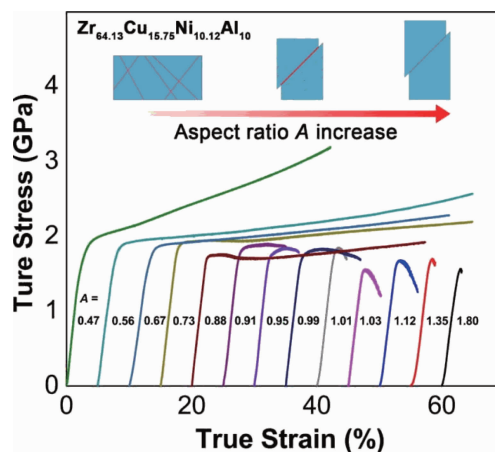


图 3 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 非晶合金在应变速率为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时, 不同长径比下的应力-应变曲线^[32]

Fig. 3 True stress-strain curves (strain rate $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) of $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ with different aspect ratios. Inset is a schematic diagram of the brittle-to-ductile transition induced by decreasing aspect ratio^[32]

性^[32]。因此,长径比的变化调控了非晶合金的韧脆性转变。这一结论也被 Wang 等人^[33]通过不同长径比下应力状态的分析得以阐明,见图4。

韧脆转变的同时伴随有锯齿流变行为特征的变化(用应力降 S 表征),统计分析(见图5)得出:大长径比(1.12)时塑性应变为5%,其应力降呈现峰值分布,大多数的值处于35~65 MPa,意味存在特征性尺度,这正符合混沌的重要特征,单个主剪切带形貌的观察也说明峰值分

布下合金塑性较差,主剪切带不稳定滑移而失稳;小长径比(0.73)则对应出现了幂律分布,与大长径比情况相反,此时的锯齿较为复杂,并且应力降级数较小,对应多重剪切带出现,即不仅有成熟的主剪切带,也有微小而细的次级剪切带,更有剪切带之间强烈的交互作用,这些复杂而不定大小的特性正迎合了类 SOC 的特点^[34]。所以,反映出剪切带不稳定性的锯齿流变动力学受测试试样尺寸控制。

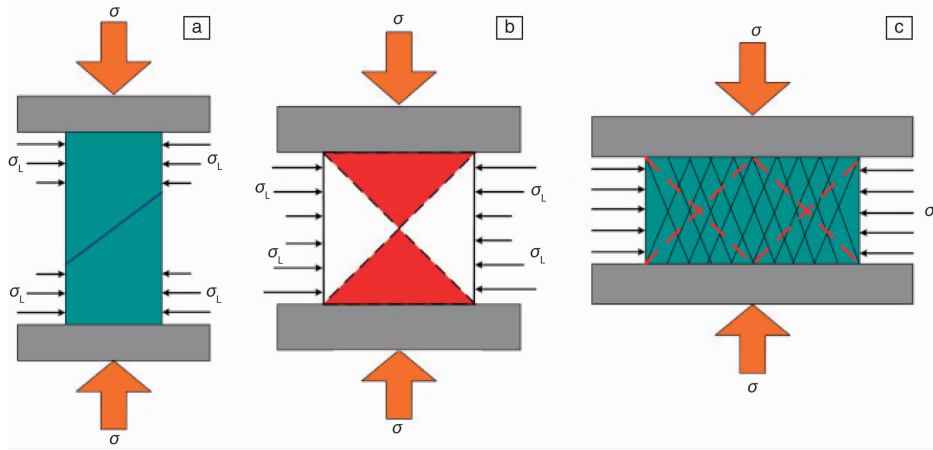


图4 试样长径比为2:1(a), 1:1(b), 1:2(c)的横向约束示意图^[34]

Fig. 4 The illustration of the lateral constraint of the aspect ratio of sample 2:1 (a), 1:1 (b), and 1:2 (c)^[34]

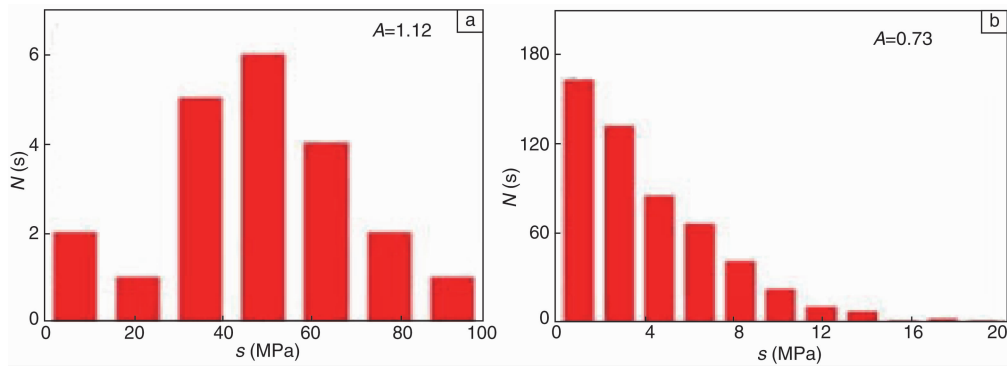


图5 试样长径比为1.12时应力降的分布直方图(a)和试样长径比为0.73时应力降的分布直方图(b)

Fig. 5 Number of stress drops $N(S)$ vs the normalized stress drop magnitude S for $A=1.12$ (a), and $A=0.73$ (b)

Han 等人^[18]用“机器-试样串联”系统弹簧模型来研究剪切带不稳定性,见图6。在这个模型中,上边紫色的弹簧和下边金属色部分分别代表机器和试样,整个模型可以近似代替实际的测试系统。当位移 u 加载到这个系统时,储存的弹性能 U 变化为式(1):

$$U = \frac{u^2}{2(c_M + c_s)} \quad (1)$$

其中, c_M 和 c_s 分别是试验机及测试试样的柔度。若用 ξ 这个内部变量(像剪切带的长度或密度)来衡量剪切带的演化。那么,在剪切带形成过程中能量的释放率为式(2):

$$G = -\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{u^2}{2(c_M + c_s)^2} c'_s \quad (2)$$

在这里, $F = u/(c_s + c_M)$ 代表加载到试样的力, $c'_s = \partial c_s / \partial \xi > 0$, 这是由于试样的柔度在不稳定塑性变形过程中应该是增加的。从能量准则方面讲,剪切带开始扩展的临界条件为式(3):

$$G - G_c = 0 \quad (3)$$

其中, G_c 代表材料对剪切带的固有阻力。而且,剪切带过程开始不稳定条件为式(4):

$$\left. \frac{\partial (G - G_c)}{\partial \xi} \right|_u > 0 \quad (4)$$

若 $\frac{1}{2}Fc'_s = G_c$, 可以得到式(5):

$$\frac{\partial(G-G_c)}{\partial\xi} \Big|_u = G_c \frac{c'_s}{c_s} \left(\frac{c''_s c_s}{c'^2_s} - \frac{2}{1+\frac{c_M}{c_s}} \right) = G_c \frac{c'_s}{c_s} \left(\frac{c'_s c_s}{c'^2_s} - \frac{2}{1+S} \right) \quad (5)$$

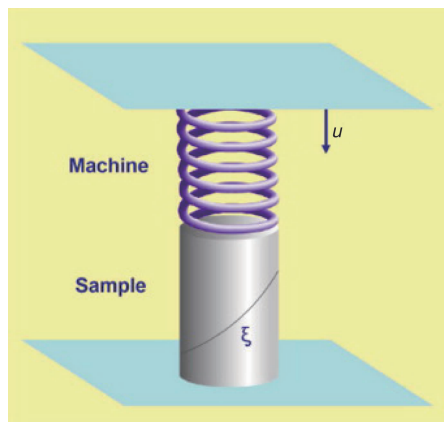


图6 弹簧-机器系统示意图, u 表示加载到系统上的位移, ξ 是一个内部参量(例如剪切带的长度和密度)衡量剪切带的演化^[18]

Fig. 6 Schematic representation of the sample-machine system, with u denoting a displacement imposed on the system, and ξ being an internal variable (e. g. the length or density of shear band) measuring the shear banding progress^[18]

进而得到了剪切带不稳定指数 SBI, $S = c_M/c_s$, 从式(5)中可以看出剪切带的不稳定性完全受 SBI 及试测试样性质控制。 $c'_s c_s/c'^2_s$ 只取决于试样的材料和几何性质, 而且在不稳定性演化过程中始终是正值; $2/1+S$ 说明 SBI 是控制剪切带不稳定性开启的单一参数。所以, $c'_s > 0$, $c'_s > 0$ 。那么就存在临界的 SBI, 见式(6):

$$S_{cr} = \left(\frac{2c'^2_s}{c''_s c_s} \right) - 1 \quad (6)$$

于是, 不稳定性条件 $\frac{\partial(G-G_c)}{\partial\xi}$ 等价于式(7):

$$S > S_{cr} \quad (7)$$

而又有 SBI 的表达式, 见式(8):

$$S = \frac{c_M}{c_s} = \frac{k_s}{k_M} = \frac{\pi E_Y d}{4 A k_M}$$

其中, $k_s = 1/c_s$, $k_M = 1/c_M$ 分别是试样和试验机的刚度; E_Y , d 和 A 分别是试样的杨氏模量, 直径和长径比。

长径比 A 、机器刚度 k_M 一定时, d 越小, 满足 $S < S_{cr}$, 可以预测试样越小, 剪切带扩展稳定性越好, 则塑性变形稳定性越好; 反之, 则出现剪切带不稳定性扩展。一系列精细的试验之后确实验证了这一预测, 见图 7。在试样的长径比一定的情况下, 随着 d 从 1 mm 增加到 4 mm, 断裂之前的塑性应变逐渐减小, 伴随着塑性阶段

锯齿数目减少, 锯齿流变现象不明显。为了研究锯齿流变行为特点, 图 8 给出了单个锯齿的应力降级数 $\Delta\sigma$, 单个锯齿应力降持续时间 t_L , 及相邻两个锯齿间的延迟时间 t_w 。 $\Delta\sigma$ 可以用来衡量锯齿的大小, 而锯齿的形状特点则用 t_L/t_w 表征。大的 t_L/t_w 表明锯齿不锋利。从图 9a 及图 9b 看到, 小直径试样其平均应力降级数 $\Delta\sigma_s$ 总体来说有着较小的值, 且 t_L/t_w 较大意味着锯齿不锋利。这些都表明小直径试样的剪切稳定性较好^[31]。非常有趣的一个问题是: 如果持续减小试样尺寸到 10 ~ 20 nm (即剪切带厚度大小) 的话, 会发生什么呢? 会出现塑性变形模式的改变吗? Shan 等人探索了这一问题, 区别于毫米级非晶合金的塑性应变局域化, 此时的塑性变形确实呈列出一一定程度的均匀分布, 对剪切带过程有更强的抵抗力^[16]。

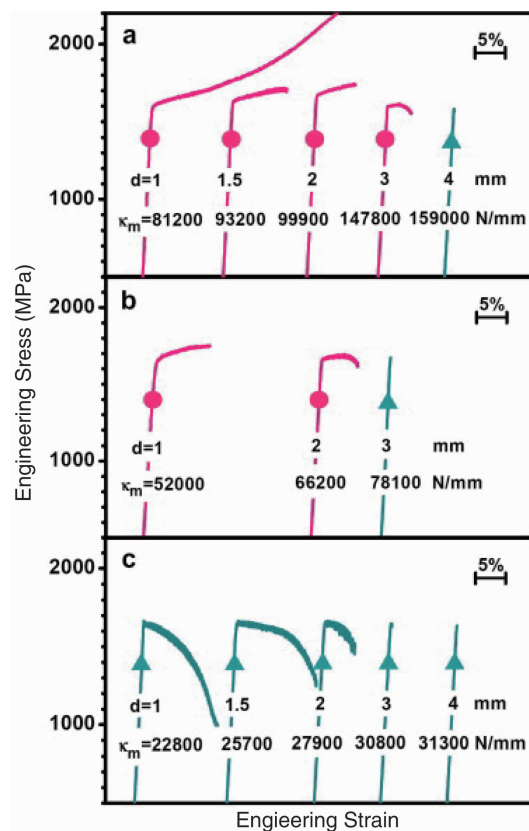
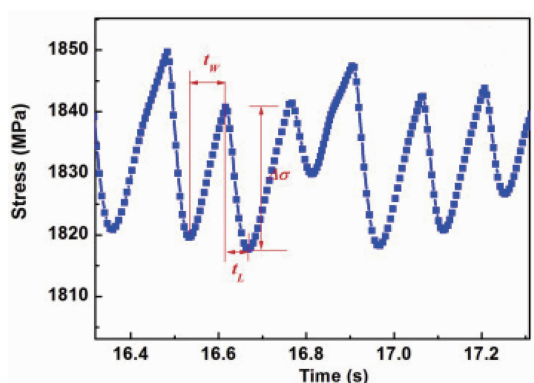


图7 控制试样直径和机器刚度得到的工程应力-应变曲线。带有实心圆圈的曲线代表剪切带稳定, 而带有三角的曲线表示剪切带行为不稳定。具体的试样直径大小和机器刚度在图中已给出^[18]

Fig. 7 Engineering stress-strain curves of 2 : 1 samples measured for a range of controlled values of sample size and machine stiffness. The curves with full circles represent stable behaviors, while curves with triangles represent unstable behaviors of shear banding. The sample diameter (d), and testing machine stiffness (k_M), are both indicated in each curve^[18]

图8 应力-时间曲线上锯齿的放大图^[31]Fig. 8 Enlarged view for serrations in the stress-time curves^[31]

4 加载条件的影响

4.1 试验机刚度

具体来讲, 非晶合金的塑性流变不稳定性是以剪切转变区的集聚开始, 最终以剪切带的形成并扩展而结束的^[10, 12]。通过上述剪切带不稳定性 SBI 表达式(8)的给出, 有必要讨论机器刚度对塑性流变行为的影响。根据

式(8), 当同一基体, 同样大小直径 d 和长径比 A 的非晶合金试样在机器刚度 k_M 较大的情况下压缩时会减小 S , 储存在试样中的能量减少, 不足以形成成熟的主剪切带, 抑制了主剪切带的形成从而促进多重剪切带的同时演化。相反, k_M 较小时会增大 S , 大部分的能量储存在试样中, 促使主剪切的形成及不稳定扩展。许多研究可能忽略了机器刚度对塑性变形的影响, Han 等人^[18]注意到最为理想的状态即 S 最小, 此时, 1 mm 的试样在机器刚度最大 $k_M = 81200 \text{ N/mm}$ 的装置下服役, 储存在机器的能量占到储存在试样中能量的 38%。而对于 4 mm 试样在较低的机器刚度 $k_M = 31300 \text{ N/mm}$ 压缩时, 储存在机器的能量竟是储存在试样中能量的 4 倍。

此外, Hu 等人^[31]还探究了机器刚度对锯齿流变行为的影响, 见图 9c。对于 Zr 基非晶, 在 $k_M = 1.752 \times 10^7 \text{ N/m}$ 时, 从应力-应变曲线可以看到进入宏观屈服后只有少数零散而规则的几个锯齿, 且幅值较大。当 k_M 增加到 $9.4655 \times 10^7 \text{ N/m}$ 时, 锯齿数量变多, 且锯齿周期短, 相应断裂前的塑性应变增大。类似的结果^[31]出现在图 9c 中, 而且从图 9d 中得到大的试验机刚度下锯齿的平均幅值 $\Delta\sigma_S$ 减小, 且大的 t_L/t_W 也证实对应试验机刚度大的情况

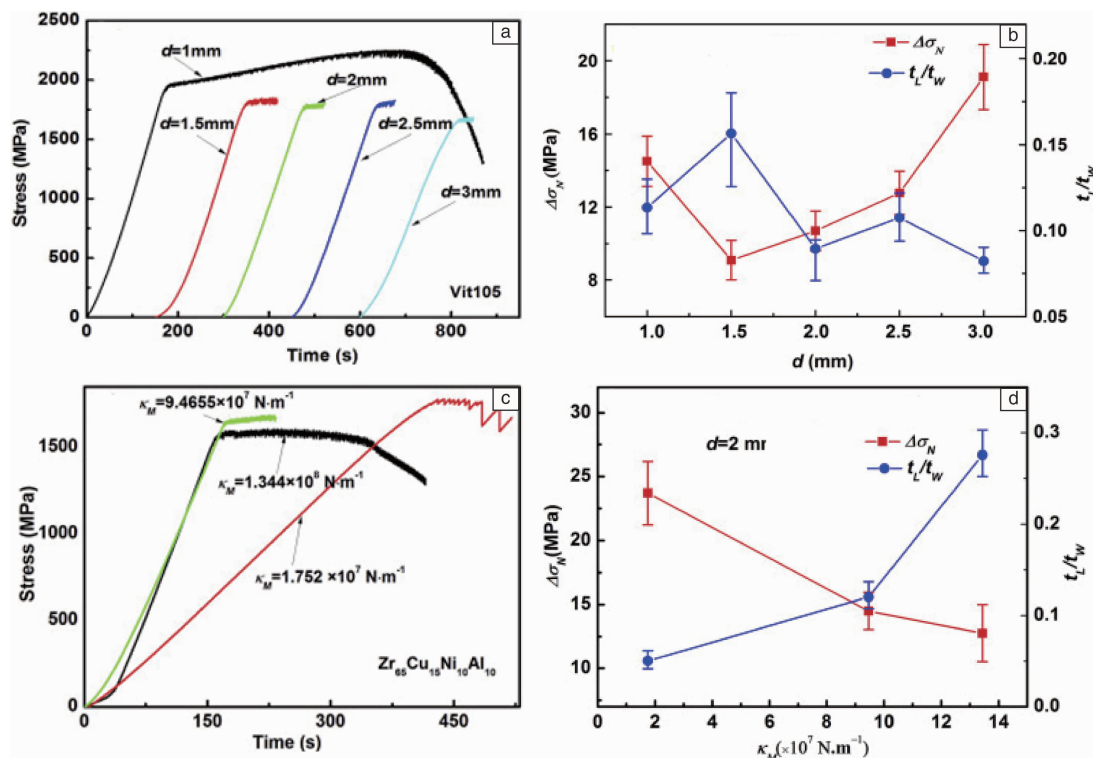
图9 不同直径试样的应力-时间曲线(a), 不同直径试样锯齿平均应力降级数 $\Delta\sigma_S$ 和 t_L/t_W 的变化(b), 不同机器刚度加载下的应力-时间曲线(c), 以及不同机器刚度加载下试样锯齿平均应力降级数 $\Delta\sigma_S$ 和 t_L/t_W 的变化(d)^[31]

Fig. 9 Stress-time curves for different sample diameters (a), variation of the mean stress drop magnitude $\Delta\sigma_S$ and the ratio of t_L/t_W with the different sample diameters (b), stress-time curves for testing machines with different stiffness of machine (c), variation of the mean stress drop magnitude $\Delta\sigma_S$ and the ratio of t_L/t_W with different stiffness of machine (d)^[31]

下剪切带较为稳定。当 k_m 增加到最大值 1.344×10^8 N/m 时, 锯齿数目明显最多, 并且锯齿类型不具备规律性, 塑性应变也最大。这就符合之前报道过的大机器刚度加载的试样易于出现剪切稳定演变^[18]。虽然机器刚度对锯齿流变动力学有影响这一观点已被证实, 但是确切计算出其影响的大小目前还是空白, 有待探索与证实。

4.2 测试温度

2007 年, Dubach 组^[35]借助于 Zr 基非晶合金塑性流变动力学特点对测试温度的响应研究了非晶合金塑性变形过程中原子级结构的变化, 如受激活的 STZ 的大小。基于这些发现, 提出非晶的不均匀流变是一种热激活过程, 因此对测试温度很敏感。将样品一个置于 300 K 温度下压缩, 一个在 77 K 温度下压缩, 令人惊奇的是 77 K 下测试的样品相比于 300 K 下测试的样品的塑性应变要大, 更为有趣的是 77 K 下的塑性变形阶段没有锯齿流变现象, 应力-应变曲线变得平滑。通过扫描电镜对其断裂面形貌分别观察发现, 在 77 K 下试样的断裂面呈现出典型的脉络花纹状, 并且还有小液滴附着。人们对研究不同温度下非晶塑性变形机理产生了兴趣。2010 年, Qiao 等人^[20]报道了 Cu 基非晶合金分别在 298 K 和 77 K 温度下的力学行为, 相比于 298 K, 77 K 下的断裂应变略微有提高, 锯齿现象消失。基于对剪切带内的温升及热影响区的热传导的理论分析, 得出剪切层内瞬时的温升很高能够迎合不均匀的塑性变形, 并且热影响区快速地热传导导致了锯齿的消失。

自然界和社会中的现象通常是非常复杂的, 一般通过非线性方程表述系统的运动规律。但是对一部分非线性系统, 是无法得到其非线性方程的, 而只能观测到随时间变量变化的某一或某些变量的值, 即时间序列。非线性系统的理论已广泛地应用到许多领域, 比如材料、生物、医学等。Ren 课题组^[36]采用混沌时间序列分析研究了 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 大块非晶不同温度下的复杂的非线性的锯齿流变的时间序列动力学, 把时间-应力序列 $\{\sigma(t), t=1, 2, \dots, N\}$ 进行相空间重构以分析原塑性流变的锯齿行为。在相空间重构的过程中最关键的两个参数是时间延迟 τ 和嵌入维 m , 但是这两个参数不能任意取值, 太大或太小都不能通过相空间的性质判断原时间序列的特征。使用互信息法选择了合适的 τ , 并用 Cao 方法计算出最佳的 m , 得到相空间之后, 通过 Lyapunov 指数谱方法计算出了 Lyapunov 指数^[37]。

第二部分中介绍过, 混沌运动的基本特征之一是对初值的敏感性, 相轨迹的演化分离, Lyapunov 指数描述轨

道的分离速度, 并刻画系统的长期演化行为。所以, Lyapunov 指数的计算和预测是判断系统混沌的重要方法。若最大 Lyapunov 指数 λ_1 是负数, 那么相空间中相邻的两个临近点的演化将是越来越靠近的, 最后收敛到一点, 对应稳定状态。相反, 如果 λ_1 是整正数, 那么相空间中相邻的两个临近点随着时间的演化将会指数地分离, 是不稳定的, 对于时间序列来说是与混沌对应的^[37]。表 1 是应变率为 $2.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ 时不同温度下的 τ , m , 最大 Lyapunov 指数 λ_1 。可以发现随着温度从 293 K 降低到 213 K, λ_1 从正值变为负值。所以, 较高温度下有正的 Lyapunov 指数, 表明锯齿流变动力学行为是混沌的; 较低温度下负的 Lyapunov 指数暗示锯齿流的类 SOC 状态的出现。为了证实这一结论, 对锯齿应力降 S 做了统计分析如图 10, 较高温度 293 K 时, S 的分布呈现为峰值分布 (见图 10a); 而在低温 213 K 下, 显示出 S 单调下降的趋势 (见图 10b), 而表现为幂律关系, 符合 SOC 的重要特征, 证实了 Lyapunov 指数的预测。

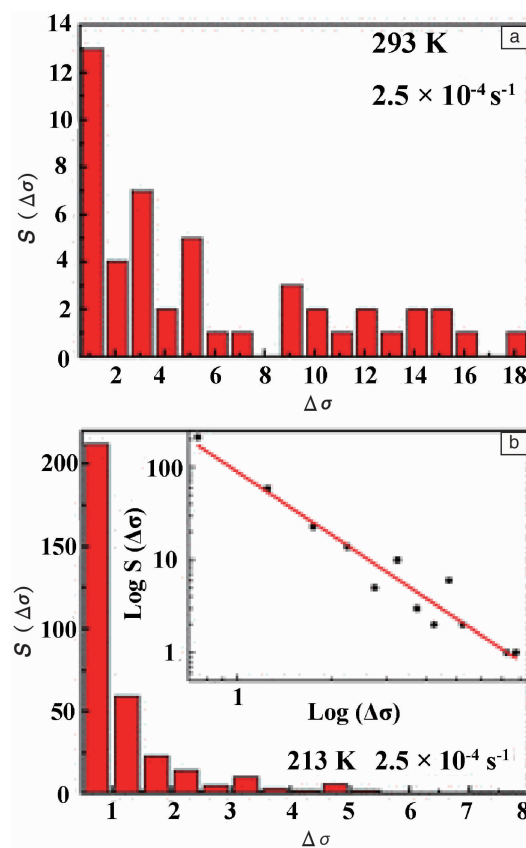


图 10 试样分别在 293 K (a) 和 213 K (b) 下加载的分布直方图^[36]

Fig. 10 Number of stress drops $N(S)$ vs the normalized stress drop magnitude S for 293 K (a) and 213 K (b)^[36]

表1 应变速率为 10^{-4} s^{-1} 时,不同温度下的时间延迟 τ ,嵌入维数 m 和最大的 *Lyapunov* 指数 λ_1 [36]

Table 1 The time delay τ , the embedding dimension m , and the largest *Lyapunov* exponents λ_1 vs the temperature at strain rate of $\sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [36]

| | 293 K | 273 K | 253 K | 223 K | 213 K |
|-------------|-------|-------|-------|-------|---------|
| τ | 4 | 14 | 11 | 33 | 26 |
| m | 7 | 10 | 8 | 10 | 8 |
| λ_1 | 0.268 | 0.198 | 0.050 | 0.002 | -0.0008 |

以上的混沌分析和数学统计分析的直接对象都是锯齿的幅值 S , 这就出现了一个问题是: 当温度降低到某一值时锯齿消失了, S 为零, 上边的那些方法就不再适用了。Mandelbrot 在 20 世纪 70 年代引入分形这一概念, 表征具有复杂结构的图形。分形结构是不同于欧几里得几何学中规则图形的结构, 它可以描述具有无限多精细结构的图形, 比如海岸线、云彩、树枝等。这里精细的结构指的是自相似结构, 即部分与整体或者部分与部分之间的相似性, 也是把局部放大后与整体具有相同的结

构。分形可分为规则分形和不规则分形, 规则分形具有一种无限多层次自相似结构的图形, 是严格意义上的自相似性。而不规则分形只有统计意义上的自相似性, 这种相似性是近似的, 只存在于标度不变区域内, 也称无标度区域 [38]。透过上述分析, 已经明确非晶合金锯齿流变动力学表现为: 随着温度的降低会出现从混沌过渡到自组织临界状态。注意到自组织临界状态的锯齿流变特点复杂且无标度性, 这就暗示了随着温度的改变, 存在剪切分支结构的演化, 是由大量剪切带的聚集成核和相互作用引发的。为了探讨剪切分支过程, 采用求分形维的方法研究应力信号中存在的信息。

对于应力变化率信号 $\{x(i) = d\sigma(i)/dt, i=1, 2, \dots, N\}$, 见图 11。使用盒子计数法计算了不同温度下该信号的分形维数 D , 计算结果见表 2 [39], 塑性变形过程中的剪切分支的分形维反映了主剪切带到二级剪切带的分支率。分形的形成可以解释为不同层级不同位置和方向的剪切带相互作用的结果 [39]。表 2 表明 D 随着温度的降低而增大, 在 183 K 下的分形维数最大, 分形行为加强, 而且此温度下存在最大的剪切分支率, 伴随着

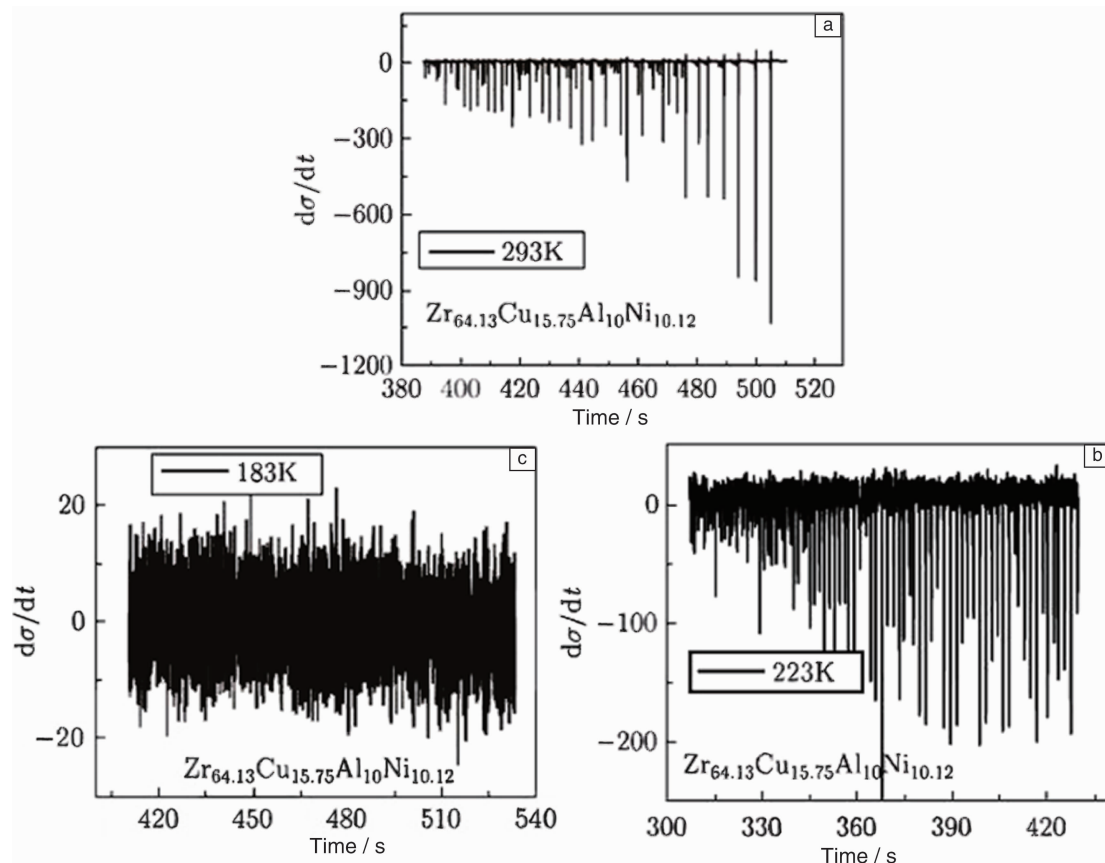


图 11 应变速率为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 下, 温度分别为 293 K (a)、223 K (b)、183 K (c) 时, 压缩变形的应力变化率信号图 [38]

Fig. 11 Plots of stress rate signal $\{x(i) = d\sigma(i)/dt, i=1, 2, \dots, N\}$ curves at a strain rate of $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at different temperatures: (a) 293 K, (b) 223 K, and (c) 183 K [38]

剪切带大量的层级结构, 剪切带的分支以无标度的几何结构蔓延, 产生剪切带的十字相交作用。另外暗示塑性应变需要更多的激活能, 有助于提高非晶合金的塑性。表 2 是应变速率为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 应力变化率信号 $\{x(i) = d\sigma(i)/dt, i = 1, 2, \dots, N\}$, 在不同温度 183 K、223 K 及 293 K 下的分形维^[38]。

表 2 应变速率为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 应力变化率信号 $\{x(i) = d\sigma(i)/dt, i = 1, 2, \dots, N\}$, 在不同温度 183 K、223 K 及 293 K 下的分形维

Table 2 Fractal dimension D of the signal $\{x(i) = d\sigma(i)/dt, i = 1, 2, \dots, N\}$ at different temperatures 183 K, 223 K, and 293 K with the strain rate of $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ^[38]

| Temperature K | 183 K | 223 K | 293 K |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| Fractal dimension D | 1.74 | 1.54 | 1.35 |

4.3 应变速率

在研究非晶合金塑性流变机制时注意到, 在某些加载应变速率 (在这只探讨准静态压缩) 下会出现大的塑性应变, 也表现出了锯齿动力学特点的不同。Qiao 等人^[40]研究了 Zr 基非晶合金在 4 种加载应变速率 5×10^{-5} , 2×10^{-4} , 1×10^{-3} 和 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 下的力学行为, 发现锯齿的幅值 S 随应变速率的增加而减小, 并且当应变速率为 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 时锯齿消失了, 类似于 4.2 部分讨论的低温加载的情况。Ren 等^[41]借助于统计学分析法对 Cu 基非晶合金在 4 种加载应变率下的锯齿流变动力学做了详细的研究, 所研究的直接对象是代表宏观屈服之后到断裂所有的锯齿事件的应变能集聚的弹性能密度 $\Delta\sigma$, 统计结果显示在 2.5×10^{-5} , 2.5×10^{-4} 和 $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 较低应变速率下, $\Delta\sigma$ 符合峰值分布; 而在 $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 时出现了幂律分布, 说明随着应变速率的增加, 锯齿的动力学特点由混沌转变为类 SOC 状态。同样为了进一步揭示塑性流变变形过程中暗含的信息, 应用相空间重构的方法对应变能密度随时间变化的信号进行了处理, 最后得到了负的 $Lyapunov$ 指数, 这与类 SOC 状态同样吻合。此外, 还总结出随着应变速率的增加, 锯齿应力降的幅值逐渐减小。这一结论出现在许多报道中, 但是并没有给出一个定量的关系来衡量平均应力降幅值 \bar{S} 和加载应变速率 $\dot{\epsilon}$ 之间的关系, Li 等人^[42]总结了 5 种加载系统的结果, 见图 12, 并给出了 $\bar{S} = a - b \log(\dot{\epsilon})$ 的关系式。其中 a, b 都是正常数, 通过线性拟合得到 b 值。

在非晶合金塑性变形特点的研究过程中, 出现了一种简单却很明智的平均场理论 (MFT)^[43-45]。这一理论假设: ①材料有软点 (Weak Spot), 缓慢增加的剪切应力及低应变速率会触发软点滑移; ②软点被钉扎, 当这些软点区的局域应力超过某一局域断裂应力时摆脱钉扎

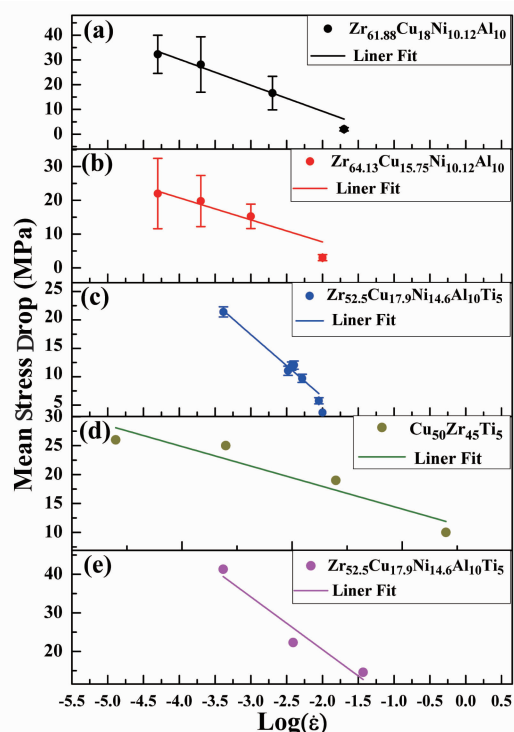


图 12 5 种非晶合金系统中平均应力降幅值与加载应变速率的对数的相关性^[42]

Fig. 12 Linear relationships between the mean stress drops and the logarithm of applied strain rates for several BMG systems^[42]

进而滑移, 从而释放局域应力低于其局域断裂应力; ③软点之间是弹性耦合的, 所以一个滑移的软点会触发另一个软点进行滑移, 最终引发滑移雪崩。在非晶合金中将滑移雪崩大小通过应力应变曲线上的应变突进或者应力降大小衡量, 美国香槟大学的 Dahmen 教授课题组^[43]就应用这一理论给出了不同应变速率下应力降 S 的普遍规律, 对于低应变速率 $\dot{\epsilon}$, MFT 预测进入稳定塑性流变阶段 S 的分布函数见式 (9):

$$D(S) \sim S^{-k} D'(S \dot{\epsilon}^\lambda) \quad (9)$$

这一标度函数形式被预测是普遍统一的, 其中 $k = 1.5$ 。 $D'(S \dot{\epsilon}^\lambda)$ 是一个普遍的指数衰减函数标度函数, 暗示最大滑移雪崩尺寸, S_{\max} 取决于应变速率, 有 $S_{\max} = \dot{\epsilon}^{-\lambda}$ 。在平均场中认为, 稳定状态下普遍指数 $\lambda = 2$ 。对应的补偿累积分布函数 $C(S, \dot{\epsilon})$, 给出了观察到的实验值大于 S 的概率, 适用于系统中锯齿个数较少的情况:

$$C(S, \dot{\epsilon}) = \int_S^\infty D(S', \dot{\epsilon}) dS' = \dot{\epsilon}^{\lambda(k-1)} C'(S \dot{\epsilon}^\lambda) \quad (10)$$

其中, $C'(S \dot{\epsilon}^\lambda)$ 是另外一个统一的标度函数, 在平均场理论中, $\lambda(k-1) = 1$ 。

具体的做法是, 摘取出各自应变速率下所有的 S , 求出 S 的补偿累积分布函数, 见图 13。用 $S \dot{\epsilon}^\lambda$ 作为新的

横坐标, $C(S) \dot{\epsilon}^{-\lambda(k-1)}$ 作为纵坐标, 重新调节 λ 和 κ 直到 3 种应变速率下的 3 条曲线彼此置于对方之上, 见图 11 插图。得到 $k = 1.42 \pm 0.20$, $\lambda = 0.22 \pm 0.02$ 。通过对比平均场模型的预测 $k = 1.5$ 处于 $k = 1.42 \pm 0.20$ 误差范围内, 因此与理论预测吻合的很好。而 $\lambda = 0.22 \pm 0.02$, 与理论预测 $\lambda = 2$ 出现了偏离, 可能是低应变速率未能达到塑性稳定流变的原因。最后给出了统一的标度函数 $C'(x)$, 这样, 根据普遍规律函数的给出预测同一系统其它应变速率下的 S , 证实非晶合金的塑性是受应变速率可调的。

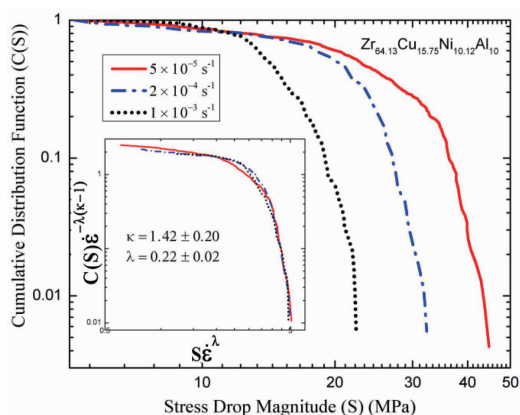


图 13 直径为 2 mm, 高是 4 mm 的 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 非晶合金试样在 3 种应变速率下加载的应力降补偿累积分布图, 插图展示的是大统一的补偿累积分布图

Fig. 13 Complementary cumulative distribution functions (CCDFs), or survival functions, of stress drops for samples of $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$, 2 mm in diameter and 4 mm in length, compressed at various constant strain rates at 298 K. The inset shows the CCDFs and stress-drop sizes rescaled by appropriate $\dot{\epsilon}$ -dependent scaling expressions

5 结 语

非晶合金锯齿流变动力学研究推动了塑性机制的发展, 时空性的锯齿流揭示了非晶合金结构的时空性的演化问题, 不仅可以反映非晶结构的变化, 还可以表征非本征结构对塑性的影响, 如尺寸效应、外部加载条件 (机器刚度、温度和应变速率)。研究者们借助于数学统计方法、混沌理论、分形理论、平均场理论和弹簧模型系统性地研究了非晶塑性流变的演化问题。得出如下结论: ①本征韧性的非晶合金其锯齿动力学复杂、无标度, 呈类 SOC 状态, 而脆性材料表现为混沌状态; ②尺寸小的试样剪切不稳定指数 SBI 低于其临界值, 塑性流变稳定性, 因而具有大的塑性应变; ③试验机刚度大有利于触发多重剪切带的产生, 延缓试样沿着主剪切带灾难性地断裂, 从而提高塑性; ④低温或高的应变速率下, 锯

齿幅值会减小, 易于出现类 SOC 状态, 分形维数大, 剪切带演化稳定, 塑性应变大, 平均场理论 (MFT) 证实非晶合金的塑性受应变速率调控。

参考文献 References

- [1] Kligfield P, Gettes L S, Bailey J J, et al. *Heart Rhythm* [J], 2007, 49: 1109–1127.
- [2] Hao J G, Tang T M, Li D. *Acta Seismologica Sinica* [J], 1998, 11: 121–131.
- [3] Portevin A, Châtelier F Le, Acad C R. *Sci Paris* [J] 1923, 176: 507–510.
- [4] Wang W H, Wu D, Shah S S A, et al. *Materials Science & Engineering A* [J]. 2016, 649: 214–221.
- [5] Wang W H, Wu D, Chen R S, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J]. 2015, 25: 3611–3617.
- [6] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Materialia* [J], 2007, 55: 4067.
- [7] Gilman J J. *Journal of Applied Physics* [J], 1975, 46: 1625–1633.
- [8] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E. *Materials Science & Engineering R Reports* [J], 2013, 74: 71–132.
- [9] Thurnheer P, Haag F, Löffler J F. *Acta Materialia* [J], 2016, 115: 468–474.
- [10] Spaepen F. *Acta Metallurgica* [J], 1977, 25: 407–415.
- [11] Jiang M Q, Ling Z, Meng J X, et al. *Philosophical Magazine* [J], 2008, 88: 407–426.
- [12] Argon A S. *Acta Metallurgica* [J], 1979, 27: 47–58.
- [13] Falk M L, Langer J S. *Phys Rev E* [J], 1998, 57: 7192–7205.
- [14] Schroers J, Johnson W L. *Physical Review Letters* [J], 2004, 93: 255506.
- [15] Sun B A, Yu H B, Jiao W, et al. *Physical Review Letters* [J], 2010, 105: 035501.
- [16] Shan Z W, Li J, Cheng Y Q, et al. *Physical Review B Condensed Matter* [J], 2008, 77: 761–768.
- [17] Liu Y H, Wang G, Wang R J, et al. *Science* [J], 2007, 315: 1385–1388.
- [18] Han Z, Wu W F, Li Y, et al. *Acta Materialia* [J], 2009, 57: 1367–1372.
- [19] Mukai T, Nieh T G, Kawamura Y, et al. *Scripta Materialia* [J], 2002, 46: 43–47.
- [20] Qiao J W, Jia H L, Chuang C P, et al. *Scripta Materialia* [J], 2010, 63: 871–874.
- [21] Xu D, Lohwongwatana B, Duan G, et al. *Acta Materialia* [J], 2004, 52: 2621–2624.
- [22] Jiang Weihua (汪卫华). *Progress in Physics* (物理学进展) [J], 2013, 33: 177–351.
- [23] Liu Y H, Wang G, Wang R J, et al. *Science* [J], 2007, 315: 1385–8.
- [24] Pan D, Chen M W. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2008, 105: 14769–72.

- [25] Bak P, Tang C, Wiesenfeld K Bak, et al. *Physical Review Letters* [J], 1987, 59: 381–384.
- [26] Salje E K H, Dahmen K A. *Annual Review of Condensed Matter Physics* [J], 2014, 5: 233–254.
- [27] Mäkinen T, Miksic A, Ovaska M, et al. *Physical Review Letters* [J], 2015, 115: 055501.
- [28] Utsu T. *Pure & Applied Geophysics* [J], 1999, 155: 509–535.
- [29] Niccolini G, Durin G, Carpinteri A, et al. *Journal of Statistical Mechanics Theory & Experiment* [J], 2009, 2009: 579–597.
- [30] Thurnheer P, Maaß R, Laws K J, et al. *Acta Materialia* [J], 2015, 96: 428–436.
- [31] Hu J, B. A. Sun, Yang Y, et al. *Intermetallics* [J], 2015, 66: 31–39.
- [32] Wang C, Sun B A, Wang W H, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2016, 119: 487.
- [33] Wang Z, Qiao J W, Wang G, et al. *Materials Science & Engineering A* [J], 2015, 639: 663–670.
- [34] Wang G, Chan K C, Xia L, et al. *Acta Materialia* [J], 2009, 57: 6146–6155.
- [35] Dubach A, Dalla Torre F H, Lüffler J F. *Philosophical Magazine Letters* [J], 2007, 87: 695–704.
- [36] Ren J L, Chen C, Liu Z Y, et al. *Physical Review B Condensed Matter* [J]. 1985, 16: 285–317.
- [38] Ren Jingli (任景莉), Chen Cun (陈存). *Mathematical Methods in the Study of Amorphous Alloys' Plastic* (非晶合金塑性研究中的数学方法) [M]. Beijing: Tsinghua University Press (清华大学出版社), 2016: 90–140.
- [39] Chen C, Ren J L, Wang G, et al. *Physical Review E* [J], 2015, 92: 012113.
- [40] Qiao J W, Zhang Y, Liaw P K. *Intermetallics* [J], 2010, 18: 2057–2064.
- [41] Ren J L, Chen C, Wang G, et al. *Aip Advances* [J], 2011, 1: 232–234.
- [42] Li J J, Wang Z, Qiao J W. *Materials & Design* [J], 2016, 99: 427–432.
- [43] Antonaglia J, Xie X, Schwarz G, et al. *Scientific Reports* [J], 2014, 4: 4382.
- [44] Dahmen K, Ben-Zion Y, Uhl J. *Nature Physics* [J], 2011, 7: 554–557.
- [45] Brinkman B A W, Leblanc M, Ben-Zion Y, et al. *Nature Communications* [J], 2015, 6: 6157.

(编辑 盖少飞)

青年园地



特约撰稿人吴玉胜

吴玉胜:男,1978年生,博士,教授,博士生导师。2006年毕业于东北大学有色金属冶金系获博士学位,2011~2013年在沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司做博士后研究。沈阳市优秀教师,入选辽宁省优秀人才第一层次、沈阳工业大学学科带头人。主要从事氧化铝生产



特约撰稿人乔珺威

新技术、无机粉体材料制备与表征等方面的研究。先后主持国家自然科学基金、国家科技重大专项子课题、省市级课题及企业委托课题等各类研究项目20余项。获省部级科技奖励2项,授权国家发明专利7项,发表学术论文40多篇,出版教材1部。

乔珺威:男,1982年生,教授,博士生导师,中国材料研究学会理事,山西省学术技术带头人,山西省青年拔尖人才。目前在太原理工大学材料学院材料加工工程系从事教学和科研工作,为材料加工工程系书记,亚稳金属材料研究团队负责人。主要从事亚稳金属材料的力学与物理性能的研究。主持/参与了国家“863”计划、国家自然科学基金、人社部择优资助、山西省优秀青年基金等项目。获得2010年教育部高校自然科学奖二等奖、作为第一完成人荣获2014年山西省自然科学奖二等奖、“非晶复合材料动态冲击”入围了2014年度非晶材料十大进展

基础研究候选名单、2014年获得Who's Who in the World知名科学家提名、2016年获得由美国液态金属公司颁发的首届青年科学家奖。已在Scientific Report、Acta Materialia、Applied Physics Letters等发表SCI论文100篇,论文被Nature Communications等引用约900次;参与编写Heat Treatment – Conventional and Novel Application、High-Entropy Alloys两部专著;兼任Journal of Iron and Steel Research、International、《钢铁研究学报》等杂志编委;授权国家发明专利6项。主要研究方向:非晶合金的塑性变形,特种高熵合金,材料中的锯齿流变行为。