

非晶态合金的零件成形加工技术与形变机理分析^①

赵 岩^{②*} 魏勋利^{*} 张 艳^{*} 霍德鸿^{**}

(^{*}燕山大学机械工程学院 秦皇岛 066004)

(^{**}纽卡斯尔大学机械与系统工程学院 纽卡斯尔 英国 NE1 7RU)

摘 要 简述了新型工程材料——非晶态合金独特的长程无序、短程有序的微观结构,以及由此带来的有重要应用价值的力学、物理及化学性能和成形加工上的难度,在此基础上系统地综述了现阶段国内外四类主要的非晶态合金零件成形加工技术即切削加工、特种加工、超塑性加工及焊接拼合的特点及现状;阐述了非晶态合金的重要的结构特征——自由体积的概念和作用;从局部剪切带、牛顿黏性流动以及原子跃迁的角度分析了非晶态合金加工过程中的形变物理机制;最后从工程应用的角度指出了非晶态合金加工研究今后需要解决的技术问题。

关键词 非晶态合金(金属玻璃), 剪切区, 绝热温升, 超塑性, 屈服准则

0 引 言

非晶态合金亦称金属玻璃^[1-3]。与传统晶态材料不同,非晶态合金具有在固态下长程无序、短程有序^[4]的亚稳态微观结构,其组成原子在空间内呈拓扑无序状排列,并在一定温度范围内保持这种亚稳态,该特征类似于“玻璃”的非晶态结构。非晶态合金(以下简称非晶合金)的独特的微观结构使其表现出了优异的力学、物理、化学性能,如高强度、高硬度、低弹性模量、耐腐蚀以及优异的磁学性能和一定温度下的超塑性,因而具有广泛的应用前景。目前非晶合金已在微型精密机械零件、新型变压器铁芯、体育器材(新型高弹性高尔夫球杆头)^[5]和 IT 产品(高密度磁记录介质,iphone 手机外壳)^[6]等领域得到了成功应用,另外,非晶合金的耐腐蚀、抗磨损的特性已成功应用于零件的 Fe 基非晶涂层^[7],这一技术可以显著提高重要设备关键零部件的使用寿命,国内已将其实际应用于采油柱塞的耐磨涂层,效果显著。

近年来,国内外学者对非晶合金的制备与力学性能等问题进行了广泛探索,但对非晶合金的零件成形加工缺乏研究,还有诸多问题没有解决。比如,

非晶合金微观组织细密虽然带来了好的耐腐蚀性能,但同时也带来了高硬度,从而产生了加工难的问题;还有,非晶合金在其过冷液相区具有超塑性,是否可以利用这一特征来改善其难加工的问题?与上述问题类似,与非晶合金加工相关的涉及学科交叉的诸多问题亟待解决。目前,国内外文献中还未见专门针对非晶合金各类加工技术及其相应形变机理的整体评价与分析的报道。鉴于此,本文从非晶合金机械加工的角度出发,重点分类阐述了现阶段 4 类加工非晶合金的主要方法,即切削加工、超塑性加工、特种加工以及焊接拼合技术。详细介绍了上述加工方法的国内外现状,然后从局部剪切、牛顿黏性流动及原子跃迁的角度分析了非晶合金加工过程的形变物理机制,最后探讨并指出了块体非晶合金加工领域今后值得重点关注的科学与技术问题,为非晶合金的大规模工程应用研究提供参考。

1 非晶合金研究的回顾与概况

具备相对完善且低成本的制备技术是一种新型材料得以广泛应用的前提。非晶合金从粉末到条带,再到今天的大块体,其制备研发历程对其成形加工技术的发展具有决定性的影响。

① 国家自然科学基金(51105327),河北省自然科学基金(E201203055)和中国博士后科学基金(20110490984)资助项目。

② 男,1977 年生,博士,副教授;研究方向:非晶态材料的精密与超精密加工技术;联系人,E-mail: yszhao@ysu.edu.cn
(收稿日期:2014-08-11)

非晶合金制备技术的研究最早可追溯到 20 世纪 30 年代末。1938 年, Kramer 首次报道了通过蒸发沉积技术在玻璃冷基体上制备了非晶态金属薄膜。不久 Brenner 等采用电沉积的方法制备出了 Ni-P 及 Co-P 非晶态薄膜^[2]。此时非晶态合金的制备仅限于在基体上沉积薄膜, 还不能方便、快速地制备块体非晶合金, 当然也不可能发现其优异的性能, 因而这些偶然的制备方法并未引起材料界的关注。到了 20 世纪 50 年代, 美国物理学家 Turnbull 等研究、确定了液态过冷对非晶形成的影响^[8,9]。他们通过水银的过冷实验发现, 液态金属可以冷却到远离平衡熔点以下而不产生形核与长大。随后, 他们又进一步预言, 在一定条件下, 液态金属也可以发生玻璃态转变而形成非晶合金。这为非晶合金的制备提供了理论依据, 真正揭开了非晶合金研究的序幕。

当前, 国际上以美国加州理工学院的 Johnson 教授^[10]和日本东北大学的 Inoue 教授^[11]为代表, 国内以中国科学院物理研究所^[4]、中国科学院力学研究所^[12]、中国科学院金属研究所^[13]、北京航空航天大学^[14]、华中科技大学^[15,16]、浙江大学^[17]、燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室^[18]、哈尔滨工业大学^[19]以及北京科技大学^[20]等研究机构为代表的众多研究团队针对非晶合金的制备与性能分析展开了深入研究, 各体系块体非晶合金的制备尺寸不断得到突破。

2 非晶合金的零件成形加工方法

非晶合金材料的微观结构如图 1 所示。这样的结构决定了其具有优异的力学、磁学、化学性能, 同时也决定了其特殊的成形和加工方法。如何能够高效、高精度地生产出具有复杂几何形貌的非晶合金零部件, 是其工程应用中的重要课题, 国内外众多学

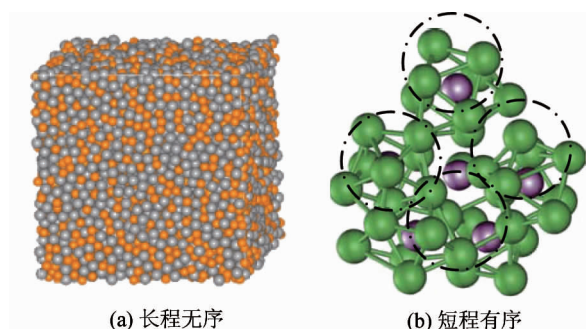


图 1 金属玻璃的微观结构

者一直致力于这方面的研究。以下将现阶段的四类非晶合金的加工技术及涉及的形变物理机制分别展开阐述。

2.1 切削加工

切削加工是当前金属材料零件制造的高效手段之一, 尤其是数控加工技术的广泛应用使其加工精度与效率提高到了一个新的水平。因此有理由认为切削加工技术研究将对推动非晶合金的工程应用起到重要作用。

有关非晶合金切削加工的国内外报道目前相对较少。美国学者 Bakkal 在 2004 年首先对 Zr 基金属玻璃进行了车削研究, 分析了不同切削参数下的切屑形态、切削力和刀具磨损等^[21-23]。通过对比实验研究, 观察到了在较高的切速下由于大块金属玻璃 (bulk metallic glass, BMG) 的低热导率 (4W/k-s) 而导致的火花现象, 并伴随着氧化产生, 如图 2 所示。

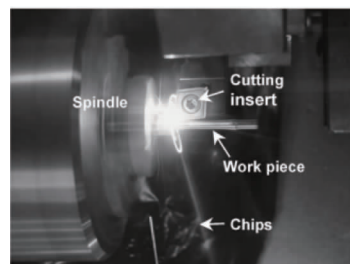


图 2 Zr 基金属玻璃车削加工中的火花现象^[21]

Bakkal 指出, 氧化是金属玻璃中的 Zr 元素所引发的, 氧化生成了 ZrO_2 晶体。通过理论计算, Zr 氧化成 ZrO_2 的放热温升, 将其与近红外光谱仪测量的切屑闪温相比较, 所得数据较吻合, 在 2400K 与 2700K 间。通过对切屑进行 X 射线衍射分析, 发现了 ZrO_2 晶体, 但由于氧化层的厚度正好接近 X 射线衍射的深度, 因此未能分辨出其它晶体的成分。切屑带走了大部分热量, 使得加工表面仍为非晶态。加工产生的切屑为连续的韧性切屑, 这与其高断裂韧性相符, 并认为连续切屑的形成与机械加工所形成的约束加载条件有关。切屑形态在局部剪切区表现出明显的剪切薄层分隔。随着温度的升高, 粘性流动的增加控制了切屑的形成, 产生了由高温熔化形成的带有圆边的切屑。在低切削速度下, 切屑中发现有 $0.5 \sim 2\mu m$ 直径的空洞, 在高切速下并没有观察到, Bakkal 认为这是由于高切速下高温弱化了可引发大量剪切带的弹性驱动力。

图 3 为有/无火花时切屑的形态,图 4 为有火花切屑横截面的 SEM 形貌。加工出的最好的表面粗糙度达到了 $0.35\mu\text{m}$ 。图 5 为 BMG、Al6061 以及

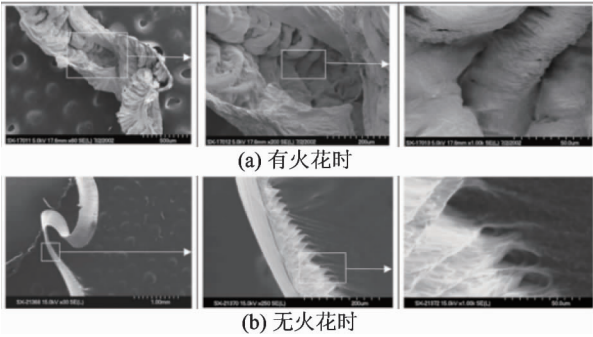


图 3 大块金属玻璃(BMG 切屑形态^[22])

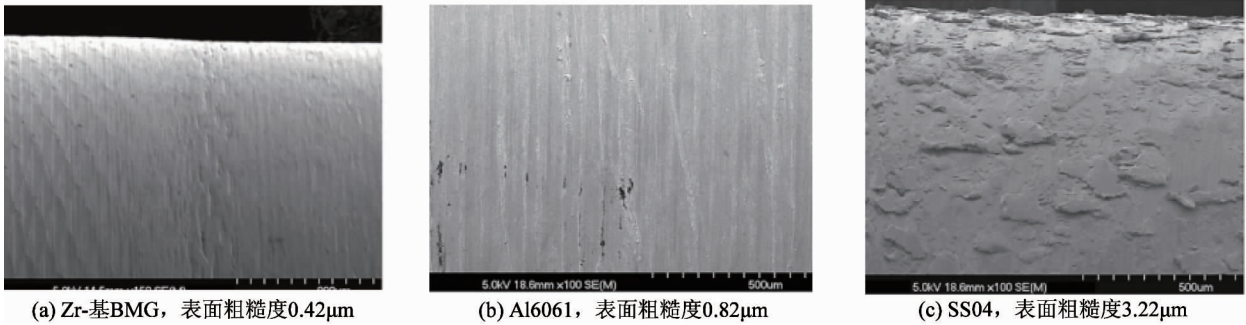


图 5 Zr 基 BMG、Al6061、SS304 加工后的表面微观形貌^[22]

随后日本学者 Fujita 和 Inoue 等在 Bakkal 研究工作的基础上对金属玻璃的切削特性又进行了进一步的研究,并作出了适当的比较^[24]。采用金刚石、立方氮化硼和金属陶瓷刀具分别对 Zr 基、Pd 基非晶合金,常规钢材及黄铜进行了车削实验。研究发现,在低速下,切削 BMG 所需的 F_H (主应力) 仅约为钢的一半,随后切削温度的升高软化了钢材,使得二者的 F_H 近似相等。关于表面粗糙度,用金属陶瓷刀具加工时 R_a 为 $0.2\mu\text{m}$,比 Bakkal 试验中的最小值 R_a ($0.35\mu\text{m}$) 更低,分析认为,可能是由于其切深更小的缘故 (Fujita 的切深 d 为 0.05mm ,Bakkal 的切深 d 为 0.5mm)。试验中得到的最好 R_a 为 $0.08\mu\text{m}$,已达到通常晶态金属的精加工水平。基于上述实验结果,Fujita 认为非晶合金是一种可加工性良好的新型材料。

在随后的一段时间里,Bakkal 等又对非晶合金进行了钻削、铣削与磨削实验^[25-28]。他们总结认为,连续加工方法,如车削、钻削、磨削,当切削速度超过一定值后,都会发生由于 BMG 的低热导率所引发的切屑高温,从而导致切屑氧化并伴随有火花现象的发生。氧化放热产生的高温会引起切屑的晶

SS304 切削后的已加工表面形貌。可以看出,正确选择工艺参数和刀具,能加工出高质量的 BMG 工件。

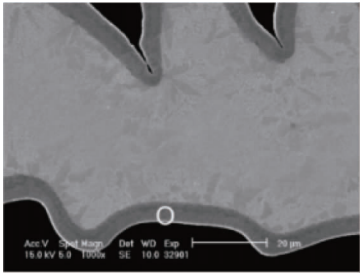


图 4 有火花时切屑横截面的 SEM 显微照片^[21]

化,观察切屑的形态发现,逐渐增加的粘塑性流动控制着切屑的排出过程。同时,高切速下,由于热软化会大大减小加工 BMG 的切削力。

之后国内也开展了非晶合金切削的研究。如中科院力学研究所的蒋敏强博士等对非晶合金切削的物理机制进行了模拟、分析与解释^[29]。他们发展了一种热力耦合的正交切削模型来定量表征片状切屑的形成,认为周期性剪切带导致的片状切屑是一种自我维持的极限环失稳现象,这一过程可以理解为在主剪切区内应力、自由体积和温度的自动反馈,其背后的物理机制是自由体积流和源的对称破缺,而不是热失稳,理论预测的周期剪切带间距与实验观测值一致。

另外燕山大学的张卫国博士通过实验测试和模拟计算相结合的方法,在多种的切削速度(v)、背吃刀量(a_p)和进给量(f)下,研究了 Vit1 型 BMG 切削温度的分布及其对加工表面非晶态结构的影响^[30],此种非晶合金的成分组元为 $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$,是目前普遍认为的非晶成形能力强,综合力学性能优良的一种 BMG。在 $v = 1.06\text{m/s}$, $a_p = 0.3\text{mm}$, $f = 0.12\text{mm/r}$ 的条件下,测得 WC-Co 硬质

合金刀具、PCBN 和 PCD 刀具在刀-屑接触区的温度分别为 535.5°C 、 470.1°C 和 437.3°C 。通过对加工表面和切屑的结构组织分析发现,在给定的实验条件下 Vit1 型 BMG 的已加工表面和切屑断面均没有发生晶化,消除了人们对切削温升导致晶化的担心。另外,张卫国博士还定性分析了工艺参数对切削力、加工表面粗糙度及刀具磨损的影响,并对钻削进行了初步研究,发现当钻削速度为 $2000\text{r}/\text{min}$ 时,在孔口边缘发现了熔融钻屑和毛刺。当钻削速度低于 $800\text{r}/\text{min}$ 时,钻孔精度得到了显著的提高。

上述学者的工作是对非晶合金机械切削加工的有益探索,初步打开了非晶合金切削加工的大门,可以预见,通过对其切削形变机理的深入研究,合理的控制切削用量,切削加工会成为非晶合金零件成形的重要加工手段之一。

2.2 特种加工

2.2.1 飞秒激光加工

非晶合金特殊的微观结构,使其组织均匀,各向同性,在微细加工中不存在结构缺陷问题,因此也得到了微机电系统领域学者们的关注。激光加工是微细加工的重要手段,但非晶合金是一种亚稳态材料,与人们担心切削温升会带来晶化现象一样,激光加工所带来的热效应是否会使非晶合金产生结构弛豫而发生晶化还有待验证,因此有学者在这一领域进行了系列研究。

飞秒激光因其热影响区很小而得到了微细加工领域科研人员的青睐。2006 年,天津大学的 Wei 等就采用了飞秒激光加工 FeCuNbSiB 金属玻璃,研究了其烧蚀表面的特点及其亚表层微结构^[31]。在轻微烧蚀区观察到了三种类型的波纹结构,通过 X 射线衍射分析,烧蚀区仍保持为非晶态。华中科技大学的王新林等采用飞秒激光对 Zr 基金属玻璃在空气中进行了表面烧蚀、微打孔与微细切割的工艺实验^[32,33]。结果表明,加工区域周围无熔融和液滴溅射现象,热影响区小,并且无晶化现象发生,但飞秒激光微细加工金属玻璃时存在极薄的表面氧化层。

图 6 和图 7 分别为采用飞秒激光对非晶合金进行打孔、切割等微纳加工后的形貌^[32]。研究结果表明,在适当选择参数的条件下,飞秒激光烧蚀是一种具有前途的金属玻璃无晶化微细加工方法。当然,目前的激光加工在加工效率和精度上与切削加工相比还有差距,但是它们的侧重点与应用领域不同。如,飞秒激光切割非晶合金时,选择参数为能量密度 $20\text{J}/\text{cm}^2$,相应的扫描速度为 $50 \sim 150\mu\text{m}/\text{s}$,对厚

$200\mu\text{m}$ 的非晶合金进行了 7 道扫描,切缝宽 $30\mu\text{m}$,实现了非晶合金微米化的无晶化微细切割。而传统切削中的速度(如前切削加工所述的 $0.38\text{m}/\text{s}$, $0.76\text{m}/\text{s}$, $1.52\text{m}/\text{s}$)要远大于此,且切厚较大($0.05 \sim 0.5\text{mm}$)。目前,飞秒激光虽然通过调节焦斑加工尺度可达微米级,但由于其本身加工的特点,即以极快的速度将能量注入到很小的区域来蚀除材料,因此其加工精度与切削加工相比还有差距。

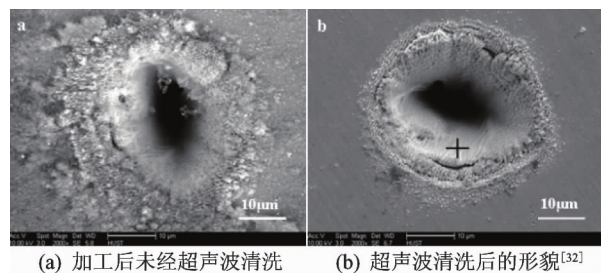
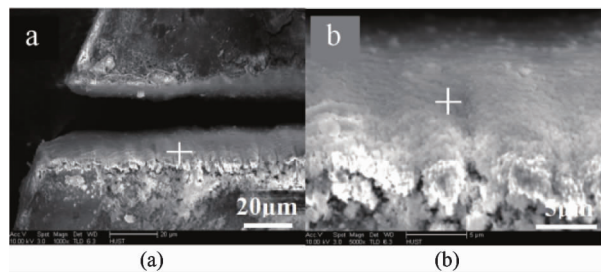


图 6 非晶合金飞秒激光微细打孔的烧蚀形貌



(b) 为 (a) 的区域放大图^[32]

图 7 非晶合金微细切割形貌

2.2.2 微细电火花加工

在各种微细加工手段之中,电火花加工是发展较早且相对成熟的微细加工技术。早在 1978 年, Boswell 就对 $\text{Pd}_{78.1}\text{Cu}_{5.5}\text{Si}_{16.4}$ 和 $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{8}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶合金进行了电火花加工的实验研究,提出所加工的非晶合金形成的火山口形态明显不同于晶态金属^[34],其原因源于非晶合金在过冷液相区独特的粘塑性变形。另外,北京科技大学的 Zhang 等对 $\text{La}_{62}\text{Al}_{14}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{12}$, $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 和 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{44}\text{Al}_7\text{Y}_3$ 进行了微细电火花加工^[35],观察了重铸层、热影响区及所加工孔的表面质量,通过对比加工孔周围的杨氏模量与硬度值的变化,发现并没改变金属玻璃的非晶结构。Zhang 采用的输入能为 $199.7\mu\text{J}$ 和 $237.6\mu\text{J}$,大于一般典型的微细电火花加工所采用的输入能,于是在 2009 年, Yeo 等对 Zr 基金属玻璃采用更低的输入能进行了微电火花加工^[36],采用输入能 $13.4\mu\text{J}$ 和 $0.9\mu\text{J}$ 及四种不同的电极材料。实验结果表明,较低

的输入能可以减少 43% ~ 51% 的表面粗糙度及 63% 的毛边宽度。进一步研究发现,在较低的输入能下,管状电极比棒状电极损耗更低。图 8 为用微电火花加工块体非晶合金的 SEM 显微照。

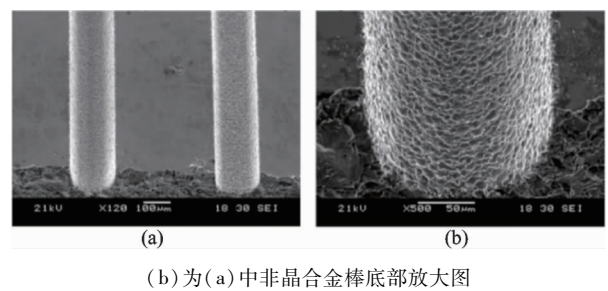


图 8 微电火花加工块体非晶合金的 SEM 显微照片^[36]

2.3 超塑性加工

利用非晶合金在一定温度区间具有超塑性对其进行精密热成形加工是非晶合金加工技术研究的又一个重要方向^[37]。

在针对非晶合金的超塑性工艺实验方面,学者们采用了模锻、挤压、冲压、轧制和弯曲成形等多种塑性加工工艺方法来制造非晶合金精细零部件。最早对块体非晶合金超塑性成形工艺技术进行研究的是日本的 Saotome 和 Inoue 教授。他们在 20 世纪 90 年代,利用自行设计的非晶合金挤压、锻造加工系统,发现了多个具有超塑性的大块非晶合金系,并成功制备出了齿轮轴、微型挤压型材、光学部件等,所获得的光学精密部件表面光洁,达到了纳米级精度^[38]。图 9 为 Saotome 所设计的微型加工系统。图 10 为加工出的纳米级表面的精密光学部件。图 11 为微型挤压加工出的齿轮型材。

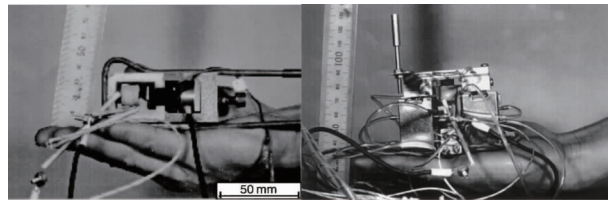


图 9 Saotome 设计的微型加工系统^[39,40]

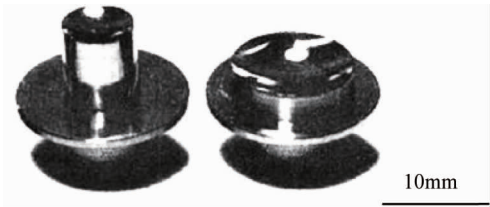


图 10 纳米级表面的精密光学部件^[41]

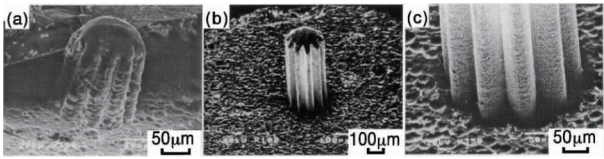


图 11 微型挤压加工出的微齿轮^[39]

在国内,张志豪、谢建新等对 Zr 基大块非晶合金进行了精密零部件超塑性成形的实验研究^[42-45],分析了大块非晶合金的过冷温度区域范围、时间-温度转变曲线、过冷温度区域的力学行为及其成形工艺。通过对 Vit1 型 BMG 进行超塑性模锻,分析了不同温度和应变速率对其成形结果的影响,得出在温度 668K、应变速率 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的工艺条件下,非晶合金可成形时间大于 1000s,最大流动应力小于 70MPa,并获得了轮廓清晰、尺寸精密的凸轮零件。图 12 为其制备出的齿轮。张轶波在此基础上又获得了形状完整、轮廓清晰的块体非晶合金不对称精密棘轮,如图 13 所示^[46]。在非晶合金的超塑性变形行为方面^[19,47],沈军等认为非晶合金的流变形态会随着应变速率的升高由牛顿型向非牛顿型转变,考虑到晶化的影响,沈军等提出超塑性流变是一种非晶相-晶化相的复相结构变形机制,并加工出了毫米级的 Vit1 非晶合金零件。



图 12 超塑性模锻成形齿轮^[43]

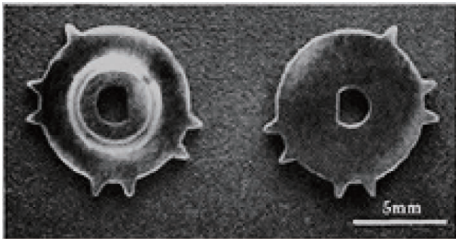


图 13 非晶合金棘轮^[46]

另外,日本的 Masumot 教授还对 La-Al-Ni 非晶圆板进行了超塑性吹塑实验^[48,49],结果发现非晶样品可以被吹成球状而不发生破裂。而近期,耶鲁大学的学者 Schroers 等采用吹塑的方法获得了几乎净尺寸的非晶合金零件^[50]。

以上我们可以看出非晶合金超塑性加工虽然研

究的时间不长,但取得了可喜的进步,制备出了较高精度的微型零部件,为非晶合金的精密加工开创了先河。目前关于非晶合金超塑性成形机理的研究尚不完善,制备工艺、加工设备仍不成熟,要使非晶合金超塑性加工走出实验室并得到广泛的工业化应用还有相当长的一段路要走。

2.4 焊接拼合

因受到现有技术水平的限制,制备大尺寸的非晶合金还存在困难。迄今,已经报道过的具有较大的玻璃形成能力、较宽过冷液相区的合金系有:Al-La 基、Cu 基、Ti 基、Fe 基等。这些合金系的共同特点是在较低的临界冷却速率下即可制备出玻璃态合金,但是其几何尺寸基本还处于毫米量级,这在很大程度上限制了其工程应用的进程。为此,科学家们除了一方面努力开发具有更高玻璃形成能力的金属玻璃之外,另一方面正在寻求利用焊接技术将小尺寸的块体非晶合金连接成更大尺寸的非晶合金而不改变其非晶态结构。由于焊接工艺本身的特点,其并不适于精密零件的成形加工,但可作为大尺寸非晶零件成形工艺的前期准备环节。

目前对非晶合金焊接研究最多的是日本学者 Kawamura,他对金属玻璃的焊接作了很多尝试,采用的方法包括摩擦焊、爆炸焊、电子束焊及脉冲电流焊等,焊接的材料除了同种非晶合金,还可进行异种及非晶和晶态金属的焊接^[51]。

我们可以将 Kawamura 焊接非晶合金的工艺方法分为两类:熔焊和固相焊。熔焊包括爆炸焊、脉冲电流焊、电子束焊、激光焊、储能焊等,它们采用高密度能量快速加热焊缝附近的非晶合金使其迅速熔化和冷却,块体非晶合金来不及晶化而实现连接。固

相焊包括超声波焊、摩擦焊、搅拌焊等,它们利用机械装置在接触表面产生高速相对运动产生的摩擦热来加热被焊接表面到过冷液相区,在外加压力下,接触表面间原子紧密接触,产生较大的塑性变形从而实现连接。采用熔焊和固相焊能够实现一些同质或异质块体非晶合金的连接以及块体非晶合金和晶态合金的连接^[52-54]。

熔焊能成功的关键是块体非晶合金具有高的玻璃形成能力并采用高能量密度的焊接方法。固相焊能实现的关键一是块体非晶合金在过冷液态是否具有高的热稳定性和超塑性,二是被连接材料是否能在块体非晶合金超塑性区同时发生变形。因此,具有宽过冷液相区和好的热稳定性的非晶形成能力强的非晶合金,如 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ 等,能较好地实现焊接。非晶合金能否成功焊接也与采用的焊接方法有直接关系,例如 Kagao 等人用电子束焊焊接 $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 和 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金板材时,只有前者成功,若采用脉冲电流焊,都可被焊接成功。在非晶合金焊接过程中,面临的最大问题就是焊缝处的晶化,晶化将导致连接处力学性能下降。为防止晶化,除选取具有强非晶形成能力的合金及合适的焊接工艺外,人们一直在寻求具有更高能量密度的熔焊及具有较低温度的固相焊接新方法。

除了上述提及的四类非晶合金加工技术之外,诸如铸造直接成形等工艺也已经引起了人们的关注,相信随着人们对非晶合金认识的深入,不断会有新的、适应不同领域需求的非晶合金零件成形方法出现。最后,为了更好地理解非晶合金的各种加工方法,表 1 给出了非晶合金的四种加工方法的加工现象、加工结果及其应用领域。

表 1 非晶合金的加工方法、现象及结果

加工分类	加工方法	加工现象及结果		应用领域
切削加工	车削、钻削、铣削、磨削	切速高时有火花现象,切屑发生氧化,形状为圆边形	切屑发生晶化、已加工表面无晶化	简单形状零件的加工
		切速低时无火花现象,切屑为锯齿状,无氧化发生	切屑未发生晶化、已加工表面无晶化	
特种加工	飞秒激光	加工区域周围无熔融和液滴溅射现象,热影响区小	无晶化现象发生,存在极薄的表面氧化层	微细加工
	微电火花	加工中有毛边形成	无晶化发生	
超塑性加工	模锻、挤压	所需应力较小	通过控制好温度与成型时间,获得了无晶化的微型精密零部件	复杂微型精密零部件
焊接拼合	熔焊、固相焊	实现了同质、异质块体非晶合金的焊接及非晶态-晶态合金的焊接		大尺寸合金的制备

3 非晶合金加工的形变物理机制分析

对材料加工形变机理的理解是其从实验室走向工程应用的科学前提。块体非晶合金的加工形变分为两种,一种是室温下的非均匀形变(局部剪切),另一种是过冷液相区附近的均匀形变(塑性流动)。在对非晶合金加工的形变机制讨论之前,需要引入一个重要概念——自由体积。

3.1 自由体积模型

在金属玻璃中,自由体积是用于表征其结构的无序程度的非常重要的结构特征。

自由体积的概念与理想金属玻璃态有关,美国哈佛大学的 Spaepen 认为系统原子按照硬球无规密堆模型排列的结构状态为理想的金属玻璃态^[55]。人们把自由体积定义为“金属玻璃系统平均每个原子所占有的体积与系统所对应的理想金属玻璃态中平均每个原子所占有的体积之差”。

研究表明,金属玻璃由一些相对致密的原子团簇和自由体积构成^[56]。因而对材料的力学性能有着明显的影响。在金属玻璃的变形、断裂过程中,自由体积对剪切带的形成与发展起着至关重要的作用。

自由体积模型最早由 Cohen 和 Turnbull 提出^[57,58],而后由 Spaepen 将其发展并应用于金属玻璃的形变机理研究。Spaepen 认为金属玻璃的宏观塑性变形是由材料内部一系列高自由体积点附近的单原子跳跃引起的(见图 14),并给出了其表达式

$$\eta = A \exp\left[\frac{\gamma V_f}{V_f}\right] \exp\left[\frac{\Delta G^m}{kT}\right] \tag{1}$$

现在该模型已被广泛应用于有关金属玻璃的微观结构表征及变形机制的研究中。



图 14 Spaepen 提出的单原子跳跃模型

从结构上来看,非晶合金室温下处于相对稳定的状态,此时自由体积可被看作原子自由移动的物理空间。自由体积的增大会显著增强非晶合金系统的塑性。而自由体积的减小,如等温退火,会导致自由体积的湮灭,往往会使非晶合金系统变脆。非晶合金的某些物理性质也与自由体积密切相关,如自

由体积的改变会导致非晶合金的粘滞系数发生数量级的变化。非晶合金在变形过程中自由体积聚集,形成剪切与拉伸转变区,引起材料的局部软化(粘度下降),造成由自由体积主控的剪切带的形成^[59]。图 15 所示为 Argon 提出的剪切转变区模型,公式

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left[-\frac{\Delta\epsilon + \Omega_f \gamma \tau_0}{kT}\right] \sinh\left[\frac{\sigma \gamma_0 \Omega_f}{kT}\right] \tag{2}$$

为该模型表达式。非晶合金无论是以拉伸、压缩还是切削等方式进行加载,其变形行为在微观上都是一个自由体积总量及其分布的变化过程,最终通过自由体积对原子的输运完成。因此,自由体积的研究对非晶合金而言有着重要的实际意义。

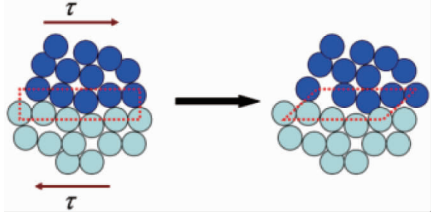


图 15 Argon 的剪切转变区模型^[2]

3.2 室温下的非均匀形变

在低温、高应力或高应变率条件下,非晶合金的宏观塑性变形极易发生局部剪切,最终剪切带快速扩展导致突然断裂。与对应的晶态材料相比呈现出低塑性和脆性。一般认为,金属玻璃中局部某处粘度的降低导致塑性变形能力急剧下降是形成局部化剪切带的主要机制。但是粘度的降低的原因目前还存在争议,有两种不同的观点:自由体积软化^[60]与绝热软化^[61]。第一种观点认为,应力驱动的原子的剪胀导致局部自由体积的聚集,是引起材料粘度降低从而诱发局部化剪切带的主要原因。第二种观点认为,金属玻璃中局部粘度降低是由变形能转化为热引起的绝热温升超过玻璃态转变温度甚至熔点所导致材料热膨胀软化而引起的。然而受到实验设备中时间与空间分辨率的限制,上述观点中的理论都不能得到很好的验证。最近越来越多的研究表明,金属玻璃中剪切带的形成是一种热力耦合的失稳过程^[62]。剪切失稳前自由体积软化和热软化是一个相互促进的过程。相比于绝热软化,自由体积软化导致了剪切带局部化失稳要快且更加容易,起主控作用,局部温升是剪切带形成的结果,绝热软化对剪切失稳起辅助作用。当然关于金属玻璃中剪切带的形成机理或者物理起源仍然只是初步探索,还需进行大量深入的研究。

3.3 过冷液相区的均匀形变

非晶合金在其过冷液相区间内处于高温、低应力以及低应变率环境,此时其形变表现为均匀流动行为,其内部的每个体积单元都参与变形。合金内的自由体积不断产生、扩散、湮灭,达到一种平衡状态,并保持恒定。

在过冷液相区内,非晶合金可以得到大于1000%的延伸率。同时只要控制好成形时间,就可避免晶化的发生,因而使得非晶合金具有优异的塑性加工性能。例如,直径1.5mm的La-Al-Ni非晶试样的延伸率可达15000%。当断面尺寸增加到直径为5mm时,其延伸率也随之增加到 $10^6\%$ ^[63]。目前研究较多的Zr基大块非晶合金,延伸率最大也可达1625%,而且塑性变形抗力仅几十兆帕^[64],图16展示了Vit1型非晶合金的超塑性拉伸试样。

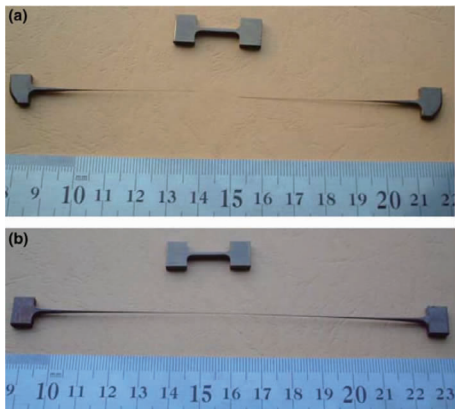


图16 Vit1 非晶样件在过冷液相区进行的拉伸试验:
(a) 656K, (b) 676K^[65]

研究表明,在过冷液相区内的高温和低应变率条件下,非晶合金的应变率敏感指数 m 值接近1。其塑性变形呈现牛顿粘性流动特征,粘度不随应变速率的改变而改变。而在低温、高应变率条件下,非晶合金的应变率敏感指数值小于1,其塑性变形呈现非牛顿粘性流动特征,粘度随应变速率的增大而减小。随着变形条件的改变,大块非晶合金的超塑性流变行为在牛顿和非牛顿之间发生连续性转变。

文献[66]运用自由体积模型对非晶合金超塑性变形机理进行了解释。该理论认为,在过冷液相区内,原子都会受到热激活作用而发生扩散。若在合金内部存在原子跃迁所需要的足够大的自由体积与能量积聚,或有足够大的应力作用时,合金原子就能发生跃迁,产生塑性变形。一方面,随着温度的升

高,原子跃迁能力也会增强,自由体积迅速增加,使得能够同时跃迁的原子数量增加,材料所能承受的变形速率相应加大。另一方面,当应力增加时,应力驱动更多的原子向自由体积处移动,自由体积周围原子受挤向外膨胀,产生更多的自由体积以支持原子的持续跃迁,所以变形速率也随之增加。因此,适当地控制温度和变形速率,自由体积的产生和湮灭就能达到平衡,非晶合金的塑性变形就可以表现出牛顿粘性流动行为。

最后为了便于理解非晶合金的变形,图17示出了非晶合金的变形及其机理。

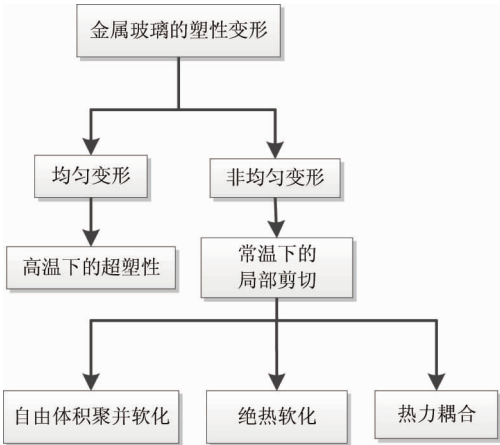


图17 金属玻璃的变形及其主要机理

4 结 论

近十几年来材料领域的科学家们对非晶合金的玻璃形成能力、制备技术、形变机理等进行了广泛的研究,陆续发现了大量的可以制备出厘米等级块体的非晶合金体系;机械工程领域的学者们利用切削加工、超塑性加工、焊接、飞秒激光和微细电火花等技术尝试将块体非晶合金制备成各种工程器件。他们的研究为具有优异的力学、物理和化学性能的非晶合金的工程应用奠定了理论与工艺基础。

通过对上述研究的归纳与分析,本文认为今后的非晶合金研究需注意以下问题:

(1)在机械加工领域:

- 切削加工应当完善加工工艺系统,提高加工质量,力争将非晶合金工件已加工表面的Ra值降低到10nm以下,形成针对非晶合金的微细加工、精密/超精密加工及其复杂形貌精密成型新技术,从而为航空航天、生物医疗等领域引入一种重要的新型工程材料;

• 对非晶合金的形变机理研究,鉴于当前实验条件受精度与尺度空间分辨率的限制,应开展基于第一性原理与分子动力学技术的仿真研究,从高应变、大应变速率的切削加载的角度去理解并得到非晶合金微观塑性与宏观脆性之间转变的临界判据;

• 因为非晶合金室温下具有高强度、高硬度,如何提高其可加工性是一个重要问题。可以利用非晶合金在其过冷液相区具有超塑性的特点,尝试在其过冷液相区或者之前的某一温度区间内对其进行超精密切削加工,以降低非晶合金的高硬度对其可加工性的干扰。对于这一研究领域而言,如何使待加工的非晶合金工件表层温度处于理想的温度区间在工艺上有许多工作要完成;

• 开展非晶合金切削加工机理的相关研究工作。针对非晶合金的拉压不对称性,选择适合于表征非晶合金切削形变过程的屈服准则,并基于此来研究非晶合金切削力波动性、应力晶化、自由体积演变以及切削绝热软化之间的相互关系。

(2)在材料科学领域:

• 在非晶合金的制备上,通过成分设计继续探索具有更高玻璃形成能力的非晶合金体系;

• 为了更加准确地描述非晶合金的形变过程,需要针对非晶合金的微观结构特性,确立能够更准确反映其形变过程的屈服准则;

• 建立能够被材料科学领域大多数学者认可的非晶合金极薄剪切带形成机制模型;

• 鉴于非晶合金的室温脆性问题,找到改善非晶合金宏观塑性的切实可行的工艺方法,为其作为结构材料在航空航天等极端工况条件下的工程应用奠定基础。

参考文献

[1] Luborsky F E. Amorphous Metallic Alloys. London: Butterworths Monograph in Materials, 1983. 1-30

[2] 惠希东, 陈国良. 块体非晶合金. 北京: 化学工业出版社, 2006. 1-7

[3] 王一禾, 杨膺善. 非晶态合金. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 28-30

[4] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特征. 物理学进展, 2013, 33(5): 177-350

[5] Inoue A, Nishiyama N. New bulk metallic glasses for application as magnetic-sensing, chemical, and structural materials. *Mrs Bulletin*, 2007, 32(08): 651-658

[6] Yuan S M. Liquid metal: magical material coruscate new life. <http://news. sciencenet. cn/htmlnews/2013/8/>

280890. shtm; ScienceNet. cn, 2013

[7] Inoue A, Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Materialia*, 2011, 59(6): 2243-2267

[8] Turnvull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 1952, 20(3): 411-424

[9] Turnbull D, Cohen M H. Concerning reconstructive transformation and formation of glass. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 29(5): 1049-1054

[10] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(17): 2342-2344

[11] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 2000, 48(1): 279-306

[12] Dai L H, Bai Y L. Basic mechanical behaviors and mechanics of shear banding in BMGs. *International Journal of Impact Engineering*, 2008, 35(8): 704-716

[13] Xu J, Ramamurty U, Ma E. The fracture toughness of bulk metallic glasses. *Jom*, 2010, 62(4): 10-18

[14] Zhang L, Li R, Xu T, et al. Ternary La-Al-C bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2014, 52: 92-96

[15] Li N, Chen Y, Jiang M Q, et al. A thermoplastic forming map of a Zr-based bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 2013, 61(6): 1921-1931

[16] Li N, Xia T, Heng L, et al. Superhydrophobic Zr-based metallic glass surface with high adhesive force. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(25): 251603

[17] Lou H B, Fang Y K, Zeng Q S, et al. Pressure-induced amorphous-to-amorphous configuration change in Ca-Al metallic glasses. *Scientific Reports*, 2012

[18] Liang S X, Ma M Z, Jing R, et al. Preparation of the Zr-TiAlV alloy with ultra-high strength and good ductility. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 539: 42-47

[19] 沈军, 孙剑飞, 王刚等. 大块非晶合金过冷液相区的超塑性流变行为. 材料导报, 2004, 18(7): 22-25

[20] Hui X, Lin D Y, Chen X H, et al. Structural mechanism for ultrahigh-strength Co-based metallic glasses. *Scripta Materialia*, 2013, 68(5): 257-260

[21] Bakkal M, Liu C T, Watkins T R, et al. Oxidation and crystallization of Zr-based bulk metallic glass due to machining. *Intermetallics*, 2004, 12(2): 195-204

[22] Bakkal M, Shih A J, Scattergood R O. Chip formation, cutting forces, and tool wear in turning of Zr-based bulk metallic glass. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2004, 44(9): 915-925

- [23] Bakkal M, Shih A J, Scattergood R O, et al. Machining of a Zr-Ti-Al-Cu-Ni metallic glass. *Scripta Materialia*, 2004, 50(5): 583-588
- [24] Kazutaka F, Yasuo M, Nobuyuki N, et al. Cutting characteristics of bulk metallic glass. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2856-2863
- [25] Bakkal M, Shih A J, Mcspadden S B, et al. Light emission, chip morphology, and burr formation in drilling the bulk metallic glass. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2005, 45(7-8): 741-752
- [26] Bakkal M, Shih A J, Mcspadden S B, et al. Thrust force, torque, and tool wear in drilling the bulk metallic glass. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2005, 45(7-8): 863-872
- [27] Bakkala M, Nakliser V. Cutting mechanics of bulk metallic glass materials on meso-end milling. *Materials and Manufacturing Processes*, 2009, 24(12): 1249-1255
- [28] Serbest E, Bakkal M, Karipcin I, et al. The effect of cutting speed in metallic glass Grinding. In: Proceedings of International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies, Paris, France, 2011. 967-972
- [29] Jiang M Q, Dai L H. Formation mechanism of lamellar chips during machining of bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 2009, 57(9): 2730-2738
- [30] 张卫国. Vit1 块体金属玻璃的切削性能研究: [博士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学材料科学与工程学院, 2012
- [31] Wei J, Zhi N P, Zhi J W, et al. The effect of femtosecond laser micromachining on the surface characteristics and subsurface microstructure of amorphous FeCuNbSiB alloy. *Applied Surface Science*, 2006, 253(3): 1299-1303
- [32] 王新林. 飞秒激光烧蚀金属材料特性与微零件制备研究: [博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学激光技术国家重点实验室, 2007
- [33] 王新林, 戴能利, 李玉华等. 金属玻璃飞秒激光烧蚀特性. *中国激光*, 2007(09): 1297-1302
- [34] Boswell P G. The spark machining of metallic glasses. *Journal of Materials Science*, 1978, 13(3): 675-677
- [35] Zhang X C, Zhang Y, Tong H, et al. Micro-electro-discharge machining of bulk metallic glasses. In: Proceedings of International Symposium on High Density Packaging and Microsystem Integration, Shanghai, China, 2007. 1-4
- [36] Yeo S H, Tan P C, Aligiri E, et al. Processing of Zirconium-based bulk metallic glass (BMG) using micro electrical discharge machining (Micro-EDM). *Materials and Manufacturing Processes*, 2009, 24(12): 1242-1248
- [37] Kumar G, Tang H X, Schroers J. Nanomoulding with amorphous metals. *Nature*, 2009, 457(7231): 868-872
- [38] 程明, 张士宏. 大块非晶合金在过冷液相区微塑性成形的研究进展. *材料导报*, 2007, 21(1): 4-8
- [39] Saotome Y, Lwazaki H. Superplastic backward microextrusion of microparts for microelectro-mechanical systems. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 119(1-3): 307-311
- [40] Satome Y, Lwazaki H. Superplastic extrusion of microgear shaft of 10 μ m in module. *Microsystem Technologies*, 2000, 6(4): 126-129
- [41] Akihisa I, Koji H. Amorphous and Nanocrystalline Materials: Preparation, Properties, and Applications. Tokyo: Springer, 2001
- [42] 谢建新, 周成, 张志豪. 非晶合金精细零部件的超塑性成形技术. *材料导报*, 2003, 17(2): 8-11
- [43] 张志豪, 刘新华, 谢建新. Zr 基非晶合金精密直齿轮超塑性成形试验研究. *机械工程学报*, 2005, 41(3): 151-154
- [44] 张志豪, 刘新华, 周成等. Zr 基大块非晶合金的超塑性成形性能. *中国有色金属学报*, 2004, 14(7): 1073-1077
- [45] 张志豪, 周成, 谢建新. Zr₍₅₅₎Al₍₁₀₎Ni₍₅₎Cu₍₃₀₎ 大块非晶合金的超塑性挤压成形性能. *中国有色金属学报*, 2005(1): 33-37
- [46] 张轶波, 张志豪, 谢建新. 块体非晶合金精密模锻成形流动行为. *塑性工程学报*, 2008, 15(5): 37-41
- [47] 沈军, 王刚, 孙剑飞等. Zr 基块体非晶合金在过冷液相区的超塑性流变行为. *金属学报*, 2004, 40(5): 518-522
- [48] Masumoto T. Recent progress in amorphous metallic materials in Japan. *Materials Science and Engineering*, 1994, 179-180: 8-16
- [49] Zhang T, Tsai A P, Inoue A, et al. Production of amorphous alloy balloons by utilizing viscous flowability. *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, 1992, 36(2): 261-271
- [50] Schroers J, Hodges T M, Golden K. Thermoplastic blow molding of metals. *Materials Today*, 2011, 14(1-2): 14-19
- [51] 王小京. Zr 基块体金属玻璃的制备与焊接: [博士学位论文]. 大连: 大连交通大学材料科学与工程学院, 2005
- [52] 何鹏, 柴戡, 林铁松. 非晶合金连接的进展现状. *焊接*, 2012, (10): 19-24
- [53] 苏超, 牛玉超, 黄国威等. 非晶合金焊接技术进展.

- 焊接技术, 2011, 40(3): 1-5
- [54] 王丽, 熊建钢, 李志远. 块体非晶合金的应用与连接. 电焊机, 2007, 37(4): 29-37
- [55] Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 1977, 25(4): 407-415
- [56] Liu X J, Chen G L, Hui X, et al. Ordered clusters and free volume in a Zr - Ni metallic glass. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(1): 011911-011914
- [57] Cohen M H, Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 1959, 31(5): 1164-1169
- [58] Polk D, Trunbull D. Flow of melt and glass forms of metallic alloys. *Acta Metallurgica*, 1972, 20(4): 493-498
- [59] Jiang M Q, Dai L H. On the origin of shear banding instability in metallic glasses. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2009, 57(8): 1267-1292
- [60] Falk M L, Langer J S. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Physical Review E*, 1998, 57(6): 7192-7205
- [61] Liu C T, Heatherly L, Hroton J A, et al. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29(7): 1811-1820
- [62] Jiang M Q, Dai L H. Shear-band toughness of bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 2011, 59(11): 4525-4537
- [63] Akihisa I. Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 267(2): 171-183.
- [64] Shen J, Wang G, Sun J F, et al. Superplastic deformation behavior of $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ bulk metallic glass in supercooled liquid region. *Intermetallics*, 2005, 13(1): 79-85
- [65] Wang G, Shen J, Sun J F, et al. Superplasticity and superplastic forming ability of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass in the supercooled liquid region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 209-217
- [66] Shen J, Wang G, Sun J. Superplastic flow behavior of Zr base bulk metallic glass in supercooled liquid region. *Acta Metallurgica Sinica-Chinese-Edition*, 2004, 40(5): 518-522

A review of the manufacturing technologies and deformation mechanisms of amorphous alloys

Zhao Yan^{*}, Wei Xunli^{*}, Zhang Yan^{*}, Huo Dehong^{**}

(^{*} School of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

(^{**} School of Mechanical and Systems Engineering, Newcastle Upon Tyne, UK, NE1 7RU)

Abstract

The following are described and interpreted briefly: the advanced amorphous alloys' unique microstructure characterized by long-range disorder and short-range in order of the nearest-neighbor atoms, their very useful mechanical, physical, chemical properties brought by the microstructure, and the difficulties in manufacturing and machining bulk amorphous alloys caused by their excellent properties. Then, the characteristics and current application situations of four main state-of-the-art technologies for manufacturing of bulk amorphous alloys, namely, cutting, non-traditional machining, superplastic forming and welding, are reviewed systematically; the concept of free volume mode, one of the important structural features of bulk amorphous alloys, as well as its importance, are summarized theoretically; and the deformation mechanisms of amorphous alloys under manufacturing and machining are analyzed from the angles of local shear zone, Newtonian viscous flow and atomic transition. Finally, future research trends in manufacturing of amorphous are concluded, and some techniques needing solving are proposed.

Key words: amorphous alloys (metallic glasses), shear zone, adiabatic temperature rise, super plasticity, yield criterion