

Ce 基大块非晶合金在纳米压入过程中的变形行为

张凌晨^① 邢冬梅^{②③} 张泰华^② 魏炳忱^{①*} 李维火^① 王育人^①

① 中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100080; ② 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080; ③ 天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300074. *联系人, E-mail: weibc@imech.ac.cn

摘要 利用纳米压入技术研究了 Ce 基大块非晶合金的变形行为, 以及加载速率对塑性变形行为的影响规律. 结果表明, Ce 基大块非晶合金在纳米压入过程中表现出的变形行为与其他体系大块非晶有显著差别. Ce₆₀Al₁₅Cu₁₀Ni₁₅ 合金在低加载速率下为连续的塑性变形, 在高加载速率下表现出显著的锯齿流变特征; 而 Ce₆₅Al₁₀Cu₁₀Ni₁₀Nb₅ 合金, 在所研究的加载速率范围内均为连续的塑性变形. 但是, 这两种合金都出现了室温蠕变现象. 另外, 探讨了 Ce 基大块非晶合金的反常塑性变形行为的产生机理.

关键词 大块非晶合金 纳米压痕 锯齿流变 蠕变

大块非晶合金具有极高的强度、良好的耐磨性和优异的耐腐蚀性等特点. 近几年来, 这方面的研究受到了广泛关注^[1-7], 但是, 大块非晶合金的室温脆性严重限制了其在关键结构材料等领域的应用, 因此研究大块非晶合金塑性变形机理和探索提高塑性的途径成为当今研究的热点问题之一^[4-7]. 最近几年, 纳米压入技术已成为研究大块非晶合金塑性变形行为的有效方法. 与传统的宏观性能测试方法相比, 纳米压入方法具有显著的特点, 尤其是在这种加载条件下, 准脆性的大块非晶合金可产生显著的塑性变形, 这可为研究非晶合金的塑性变形机理提供大量有价值的信息^[8-13]. Schuh 和 Golovin 等^[8-13]在 Pd 基、Zr 基、La 基和 Mg 基等大块非晶合金体系纳米压入的载荷-位移曲线中都观察到锯齿流变现象. 锯齿流变的产生和剪切带的形成与扩展相对应, 锯齿流变的特征与样品成分、应变速率和组织结构等有关^[8-13]. 在同样的应变速率下, Pd 基合金有显著的锯齿流变, Zr 基合金则不明显. 对于同一体系, 低应变速率下锯齿流变明显, 高应变速率下锯齿流变现象减弱甚至消失. Schuh 等人^[8,9,12,13]指出, 低应变速率下单个剪切带充分扩展, 对应于显著的锯齿流变; 随着应变速率的提高, 多重剪切带同时开动, 共同对塑性变形起作用, 逐渐趋向于均匀变形. 但经典的塑性变形理论认为, 在高应变速率下非晶合金更易趋向于不均匀变形^[14,15]. Greer 等^[16]认为高应变速率下表现出的连续塑性变形可能与设备的响应时间有关. 那么, 应变速率等因素究竟是如何影响大块非晶合金的塑性变形行为, 其他体系合金表现出怎样的规律, 这方面的深入研究对理解大块非晶合金的塑性变形行为和机

理将有重要作用.

Ce 基大块非晶合金具有很低的玻璃化转变温度 (T_g)^[17], 本文利用纳米压入方法研究了 Ce 基大块非晶合金的变形行为, 以及应变速率对变形行为的影响.

1 实验方法

用电弧炉熔炼法在高纯氩气气氛内炼制成分为 Ce₆₀Al₁₅Cu₁₀Ni₁₅ 和 Ce₆₅Al₁₀Cu₁₀Ni₁₀Nb₅ 的母合金. 在氩气气氛下重熔母合金, 注入宽约 5 mm, 厚约 2 mm, 长约 55 mm 的铜模中, 制备成板状大块非晶合金样品. 用 Siemens D5000 X 射线衍射仪(CuK α)进行 X 射线衍射分析, 热分析采用 Perkin-Elmer 7 热分析仪, 加热速率为 20 K/min. 纳米压入测试所用仪器为 MTS Nano Indenter XP, 载荷控制的方式用金刚石 Berkovich 压头. 首先以设定的加载速率压入样品, 直到达到最大压入深度(1000 nm), 保载 10 s, 然后以同样的速率卸载至最大荷载的 10%, 保载 10 s 后完全卸载. 测试采用 5 种加载速率(0.03, 0.075, 0.2, 0.5 和 1 mN/s), 测试温度为室温(296 K), 压痕表面形貌用 Olympus BX61 型光学显微镜观察.

2 结果和讨论

图 1 是 Ce₆₀Al₁₅Cu₁₀Ni₁₅ 和 Ce₆₅Al₁₀Cu₁₀Ni₁₀Nb₅ 合金的差示扫描热量(DSC)实验结果. 由图可见, 两种样品都表现出玻璃化转变引起的吸热现象, 随后是晶化引起的放热峰. Ce₆₀Al₁₅Cu₁₀Ni₁₅ 合金的玻璃化转变温度 (T_g), 晶化温度(T_x)和过冷液相区宽度($\Delta T=T_x-T_g$)分别为 410.3, 478.3 和 68 K, Ce₆₅Al₁₀Cu₁₀Ni₁₀Nb₅ 合金的 T_g , T_x 和 ΔT 分别为 355.2, 389.1 和 33.9 K. 对于内图中两

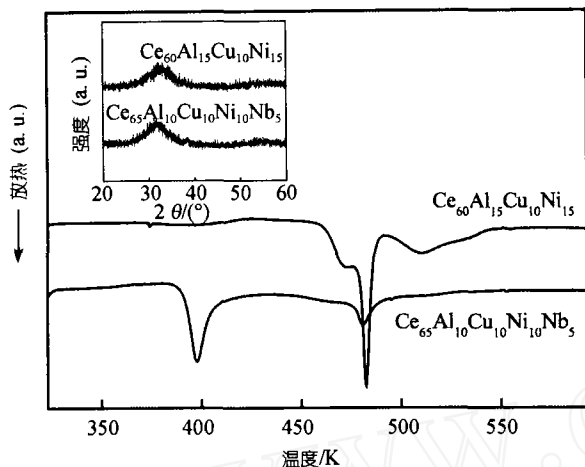


图1 $Ce_{60}Al_{15}Cu_{10}Ni_{15}$ 和 $Ce_{65}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Nb_5$ 大块非晶合金的 DSC 结果
内图为两合金的 XRD 结果

种合金的 X 射线衍射(XRD)结果, 则没有显著的晶态布拉格峰, 证实了两种合金的非晶结构。

$Ce_{60}Al_{15}Cu_{10}Ni_{15}$ 和 $Ce_{65}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Nb_5$ 非晶合金在不同加载速率下的纳米压入试验的荷载-位移($P-h$)曲线如图 2 所示. 为了区分开各个曲线, 图中曲线做了水平方向的平移. 由图 2(a)可见, 随着加载速率的增加, $Ce_{60}Al_{15}Cu_{10}Ni_{15}$ 合金的变形行为发生显著变化: (1) 在低加载速率下, 加载曲线光滑连续, 而随着加载速率的增大, 加载曲线上逐渐出现不连续的台阶, 即锯齿流变现象, 台阶的尺度随加载速率的增加而逐渐增大, 连续变形向不连续变形转变的临界加载速率约为 0.2 mN/s. (2) 在荷载达到最大值后的保载阶段, 加载速率为 1 mN/s 的加载曲线出现了一个宽约 30 nm 的蠕变平台, 这个蠕变平台的宽度随着加载速率的减小逐渐减小, 在 0.03 mN/s 速率下已无明显蠕变平台. (3) 在不同加载速率下压入 1000 nm

深度时达到的最大载荷是不同的, 随加载速率的增加最大载荷递增, 这反映了合金的硬度随加载速率的增加而增大, 从 0.03 mN/s 时的 38.8 GPa 逐渐增加到 1 mN/s 的 46.7 GPa. 图 2(b)为 $Ce_{65}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Nb_5$ 合金在不同加载速率下的 $P-h$ 曲线. 在所研究的加载速率范围内加载曲线均比较光滑连续, 没有锯齿流变现象. 同样在荷载达到最大值处出现蠕变平台, 且宽度随加载速率的增加逐渐增加. 合金的硬度也随加载速率的增加而增大。

Zr 基、Pd 基、Mg 基和 La 基等体系大块非晶合金, 在纳米压入实验的加载曲线上也出现了明显的锯齿流变现象^[8-13], 但在这些体系中, 低应变速率下加载曲线的台阶尺度大, 锯齿流变现象显著, 随着应变速率的增加, 锯齿流变现象逐渐减弱和消失. Schuh 等人认为, 锯齿与剪切带的形成和扩展相对应, 低应变速率下单一剪切带可以充分扩展, 对应于明显的锯齿; 而高应变速率下, 多重剪切带同时作用, 不能充分扩展, 锯齿不明显, 直至出现均匀的变形. 而在 $Ce_{60}Al_{15}Cu_{10}Ni_{15}$ 合金的加载曲线中, 锯齿流变与应变速率的关系恰恰相反, 在低加载速率下表现为连续的塑性变形, 高加载速率下出现显著的锯齿流变. 这一方面证实设备响应的误差不是导致锯齿流变消失的主要原因, 另一方面表明锯齿流变行为的转变在不同体系中存在不同机制。

$Ce_{60}Al_{15}Cu_{10}Ni_{15}$ 合金的锯齿流变现象也可能与大块非晶合金在接近 T_g 温度的屈服下降(yield drop)现象有关. Kawamura, Chen 和 Nieh 等人^[18-21]在 Zr 基和 Pd 基等大块非晶合金 T_g 温度附近(0.6~1.0 T_g)的压缩实验中都观察到了屈服下降现象, 即合金屈服变形后应力 σ_{yield} 迅速下降, 随后达到稳态值 σ_{flow} . 这种屈服下降现象与温度和应变速率密切相关. 在相对

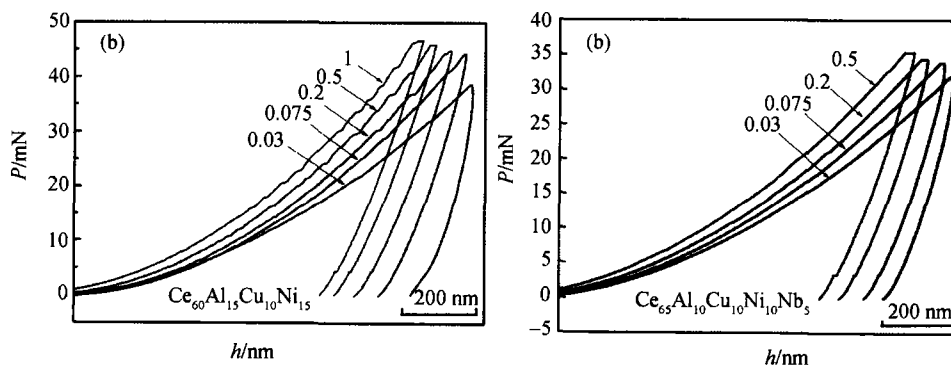


图 2 不同加载速率(mN/s)下, $Ce_{60}Al_{15}Cu_{10}Ni_{15}$ (a)和 $Ce_{65}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Nb_5$ (b)大块非晶合金纳米压入荷载-位移曲线

低的温度范围内, 屈服下降程度明显, 而在同一温度下, 随着应变速率的提高, $\Delta\sigma = \sigma_{\text{yield}} - \sigma_{\text{flow}}$ 值越大, 即屈服下降的程度越明显^[19]. 本文中 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 合金在高加载速率下的锯齿流变行为可能与屈服下降现象的机制相近. 随着塑性变形的开始, 在应力集中区域形成大量自由体积的聚集, 使应力迅速下降; 随后, 应变产生的自由体积密度增加和扩散导致的自由体积湮灭到达平衡状态, 进入稳态变形过程. 由于扩散与时间参数密切相关, 在高加载速率下, 扩散控制的自由体积湮灭受到抑制, 因而表现出的屈服下降现象更加显著, 即 $\Delta\sigma$ 增大. 由于纳米压入加载过程中弹性变形和塑性变形是连续进行的, 因此形成多次屈服下降, 导致多个锯齿的出现. 而且屈服下降现象与温度有强烈的依赖关系^[18-21]. $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 合金的 T/T_g 值为 0.73 (T 为室温), 表现出强烈的屈服下降现象; $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Nb}_5$ 合金的 T/T_g 值为 0.83, 在更高的温度下扩散控制的自由体积湮灭现象起主导作用, $\Delta\sigma$ 值小, 因此在纳米压入过程中未表现出明显的锯齿流变现象. 而 Zr 基和 Pd 基等大块非晶合金在室温下的 T/T_g 值一般为 0.3 ~ 0.5. 在这样低的 T/T_g 值下, 非晶合金的塑性变形完全集中在剪切带中进行, 不出现均匀变形过程及屈服下降现象, 因此在高加载速率下未出现锯齿流变现象.

图 3 所示为不同加载速率下, 纳米压入实验后 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 合金压痕表面的典型光学形貌. 可以看出, 不同加载速率下的压痕周围均有突起 (pile-up) 现象. 在较低的加载速率下 (图 3(a)), 在压痕周围的凸起部分可以观察到少量的半圆型剪切带; 但在较高的加载速率下 (图 3(b)), 在压痕周围观察不到剪切带的形成. 这表明, 在高应变速率下, 加载曲线中的锯齿流变现象并不与压痕周围的多重剪切带形成相对应. 这进一步证实, $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 合金在高加载速率下的锯齿流变现象, 不是剪切带形成和

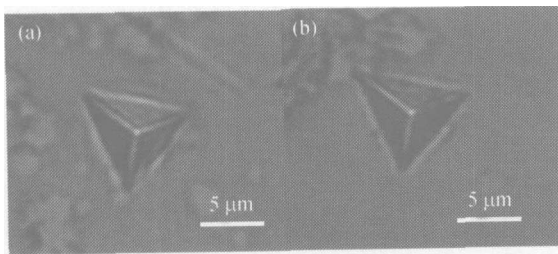


图 3 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 大块非晶合金纳米压痕形貌
加载速率分别为 0.075 mN/s (a) 和 1 mN/s (b)

扩展的结果, 而主要是由于高应变速率下合金的不均匀流动过程 (非牛顿流体). 而这种不均匀流动现象与 T/T_g 有密切关系^[19-21]. 与 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Nb}_5$ 合金相比, $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 合金的 T/T_g 值更低, 更易于发生显著的不均匀变形, 这是后者室温下出现不同于前者的高应变速率锯齿流变特征的根本原因.

在室温下, Zr 基和 Pd 基等大块非晶合金体系的强度 (硬度) 与应变速率无关^[22-24]. 但是, $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 和 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Nb}_5$ 两种大块非晶合金都表现出硬度随压入速率增加而增大的趋势. 这与两种材料的高 T/T_g 值相关, 在接近 T_g 的温度下, 变形行为包含了黏弹性和黏性流动因素. 这两种变形模式都是与时间相关的变形行为, 在高加载速率下, 黏弹性行为和黏性流动受到抑制, 达到预定压入深度所需的载荷高, 因而材料表现为相对较高的硬度; 而在较低的加载速率下, 黏弹性和黏性流动行为可以充分发生, 因而达到预定深度所需的载荷显著降低, 表现为较低的硬度值. Ce 基大块非晶合金在室温下的这种硬度与加载速率的依赖关系与其他非晶合金在高温下 (接近 T_g 温度) 的变形行为是一致的^[19-21].

从两种 Ce 基合金的加载曲线中还能看到, 在高加载速率下, 当载荷达到最大值时, 保载阶段有一段蠕变平台, 而在低加载速率下这种蠕变不明显. 这一现象的产生也与材料的黏弹性和黏性流动直接相关. 高加载速率下, 在加载过程中黏弹性和黏性流动受到抑制, 而主要集中在最大载荷处的保载阶段, 表现为最大载荷处的明显蠕变变形; 在低加载速率下, 黏性流动和黏弹性变形在缓慢的加载过程中已基本完成, 在最大载荷处的蠕变不明显.

应变率敏感指数 m 是研究塑性变形的一个重要指标, 它的定义式为

$$m = \frac{\Delta \log \sigma}{\Delta \log \dot{\epsilon}}$$

图 4 给出了两种 Ce 基合金的应力 (σ) 和应变率 ($\dot{\epsilon}$) 的双对数曲线, 斜率即为应变率敏感指数. 计算得出 $\text{Ce}_{60}\text{Al}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}$ 和 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Nb}_5$ 的 m 值分别为 0.075 和 0.085. 虽然两种 Ce 基合金的变形包含蠕变和黏性流动, 但这两种合金的 m 值都较低, 这表明塑性变形仍然是高度不均匀的塑性变形, 主要集中在剪切带内部. 对于 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Nb}_5$ 合金, 尽管其 T/T_g 值高达 0.83, 但其 m 值也仅有 0.085, 表明塑性变形仍然由剪切带的形成和扩展承担, 这一点可

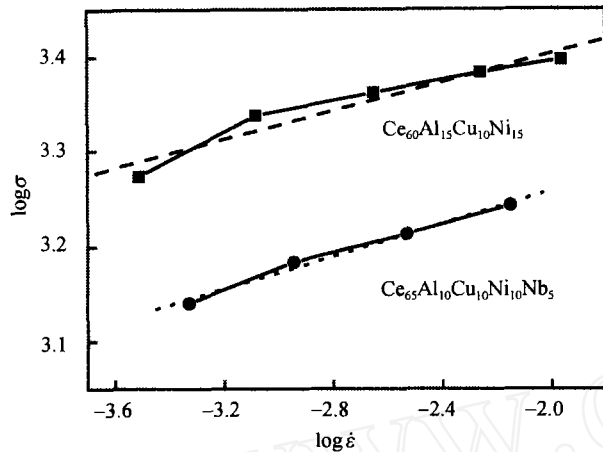


图4 $Ce_{60}Al_{15}Cu_{10}Ni_{15}$ 和 $Ce_{65}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Nb_5$ 大块非晶合金应力-应变速率双对数曲线

通过压痕下方塑性变形区剪切带形貌的观测得到证实¹⁾。

3 结论

在纳米压入加载过程中, $Ce_{60}Al_{15}Cu_{10}Ni_{15}$ 大块非晶合金在低加载速率下表现出连续的塑性变形, 随着加载速率的增大, 出现锯齿流变现象。而 $Ce_{65}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}Nb_5$ 合金在所研究的加载速率范围内没有锯齿流变现象的产生。这两种 Ce 基大块非晶合金的独特变形行为, 与大块非晶合金在接近于 T_g 温度处的屈服下降现象有关, T/T_g 值对这一现象有显著影响。两种合金都在室温出现蠕变, 以及硬度值随加载速率的增加而增大的现象, 这表明 Ce 基大块非晶合金的塑性变形包括黏性流动和黏弹性等因素。但这两种大块非晶合金的应变速率敏感指数都很低, 表明它们的塑性变形主要以高度局域化的变形为主, 集中在剪切带内部。

致谢 本工作由国家自然科学基金(批准号: 50571109, 10572142 和 10372103)及湖南省杰出青年科学基金(批准号: 02JJYB010)资助。

参 考 文 献

- Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 279—306
- Guo F Q, Poon S J, Shiflet G J. Metallic glass ingots based on yttrium. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 2575—2577
- Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng R*, 2004, 44: 45—89
- Schroers J, Johnson W L. Ductile bulk metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 255506
- Wright W J, Saha R, Nix W D. Deformation mechanisms of the $Zr_{40}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12}Be_{24}$ bulk metallic glass. *Mater Trans JIM*, 2001, 42: 642—649
- Hufnagel T C, El-Deiry P, Vinci R P. Development of shear band structure during deformation of a $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ bulk metallic glass. *Scripta Mater*, 2000, 43: 1071—1075
- Zhang Z F, He G, Eckert J, et al. Fracture mechanisms in bulk metallic glassy materials. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 045505
- Schuh C A, Nieh T G. A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2003, 51: 87—99
- Schuh C A, Argon A S, Nieh T G, et al. The transition from localized to homogeneous plasticity during nanoindentation of an amorphous metal. *Philos Mag A*, 2003, 83: 2585—2597
- Wei B C, Zhang T H, Li W H, et al. Serrated plastic flow during nanoindentation in Nd-based bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2004, 12: 1239—1243
- Golovin Y I, Ivolgin V I, Khonik V A, et al. Serrated plastic flow during nanoindentation of a bulk metallic glass. *Scripta Mater*, 2001, 45(8): 947—952
- Wang J G, Choi B W, Nieh T G, et al. Crystallization and nanoindentation behavior of a bulk Zr-Al-Ti-Cu-Ni amorphous alloy. *J Mater Res*, 2000, 15: 798—807
- Nieh T G, Schuh C A, Wadsworth J, et al. Strain rate-dependent deformation in bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2002, 10: 1177—1182
- Argon A S. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall*, 1979, 27: 47—58
- Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall*, 1977, 25: 407—415
- Greer A L, Castellero A, Madge S V, et al. Nanoindentation studies of shear banding in fully amorphous and partially devitrified metallic alloys. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375: 1182—1185
- Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, et al. Properties of Ce-based bulk metallic glass-forming alloys. *Phys Rev B*, 2004, 70: 224208
- Schuh C A, Lund A C, Nieh T G. New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses. *Acta Metall*, 2004, 52: 5879—5891
- Kawamura Y, Shibata T, Inoue A. Stress overshoot in stress-strain curves of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glass. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 779—781
- Chen H S, Kato H, Inoue A. A fictive stress model and nonlinear viscoelastic behaviors in metallic glasses. *Mater Trans JIM*, 2001, 42: 597—605
- Nieh T G, Wadsworth J, Liu C T, et al. Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region. *Acta Mater*, 2001, 49: 2887—2896
- Mukai T, Nieh T G, Kawamura Y, et al. Dynamic response of a $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ bulk metallic glass in tension. *Scripta Mater*, 2002, 46: 43—47
- Subhash G, Dowding R J, Kecskes L J. Characterization of uniaxial compressive response of bulk amorphous Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloy. *Mater Sci Eng A*, 2002, 334: 33—40
- Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Tensile and fatigue fracture mechanisms of a Zr-based bulk metallic glass. *J Mater Res*, 2003, 18: 456—465

(2005-06-10 收稿, 2006-01-23 接受)

1) Zhang L C, Xiang D M, Zhang T H, et al. The characterization of plastic deformation in Ce-based bulk metallic glass. *Intermetallics* (in press)