

# Fe 基块体非晶合金在纳米压入过程中的变形行为

李磊<sup>①</sup>, 刘渊<sup>①</sup>, 张泰华<sup>②</sup>, 谷建生<sup>①</sup>, 彭伟<sup>①</sup>, 魏炳忱<sup>①\*</sup>

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

\* 联系人, E-mail: weibc@imech.ac.cn

收稿日期: 2007-04-25; 接受日期: 2007-12-14

国家自然科学基金(批准号: 50731008, 50771102, 10572142)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB613905)资助项目

**摘要** Fe 基块体非晶合金具有极高的强度但通常表现出显著的宏观脆性, 因此用常规拉伸、压缩等方法对这类合金的塑性变形行为和机理的研究具有很大困难. 利用纳米压入和单轴压缩方法研究了  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  块体非晶合金的变形行为, 考查了不同加载速率和不同晶化程度对变形行为和力学性能的影响, 结果表明铸态和不同晶化程度样品在所研究的加载速率范围内的塑性变形过程中均未出现锯齿流变现象. 用剪切带的时间和空间特性探讨了这种 Fe 基块体非晶合金在纳米压入过程中的特殊变形行为及其形成机制.

## 关键词

块体非晶合金  
纳米压痕  
锯齿流变  
剪切带

铁磁性块体非晶合金在磁性功能材料方面具有重要的应用前景, 因此 Fe 基块体非晶合金一经出现便引起了非晶合金研究领域的高度关注<sup>[1]</sup>. 近十年来, 同时具有高非晶形成能力和优异磁性能的 Fe 基非晶合金被不断开发出来<sup>[1~5]</sup>. 另一方面, 非磁性(在室温下为顺磁性)Fe 基块体非晶合金的研究在最近几年也取得了重要进展, 如“非晶钢”<sup>[6~10]</sup>. 这类材料在室温下虽然不具有铁磁性, 但其超高强度和硬度使其在关键结构材料方面具有重要应用潜力, 而且其非晶形成能力也超过铁磁性块体非晶合金, 临界尺度可达 12 mm 以上, 再加上 Fe 基非晶合金的低成本特点, 这类材料引起了人们的高度重视. 尽管最近人们已发现了具有一定塑性变形能力的 Fe 基块体非晶合金<sup>[3,9]</sup>, 但大部分 Fe 基块体非晶合金是极脆的材料, 其断裂韧性仅为  $1\sim 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 接近于氧化物玻璃, 在单轴压缩条件下宏观塑性应变趋近于 0<sup>[11]</sup>. 这给 Fe 基非晶合金塑性变形机理的研究带来很大困难.

近年来, 纳米压入方法被越来越多地用于研究块体非晶合金的变形行为<sup>[12~17]</sup>. 压入实验条件下, 样品处于多轴应力状态, 剪切带的扩展受到周围纯弹性变形材料的束缚, 剪切带难以

快速扩展并形成裂纹,使得研究 Fe 基块体非晶合金这类准脆性材料的塑性变形行为成为可能;另外,由于纳米压入实验所需的材料体积很小,可以在同一样品中进行大量实验,避免了常规力学测试中不同样品间可能存在的性能差异,这一特点对脆性材料的测试尤为重要. 研究表明,很多块体非晶合金在纳米压入过程中表现出不连续的塑性变形过程(锯齿流变),锯齿流变过程与剪切带的形成和扩展直接相关,锯齿流变的强弱程度受合金体系和外加应变速率的影响<sup>[12-17]</sup>:多数非晶合金体系,在低应变速率下表现出强烈的锯齿流变特征,在高应变速率下锯齿流变特征逐渐减弱甚至消失;在具有低玻璃转变温度( $T_g$ )的 Ce 基合金中,锯齿流变特征则随着加载速率的增加而增强<sup>[15]</sup>. 而对高  $T_g$  非晶合金在纳米压入过程中锯齿流变特征的研究尚少有报道. 本文选取 Ponnambalam 等人<sup>[7]</sup>开发的具有高本征脆性和高  $T_g$  的  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  块体非晶合金<sup>[7,18]</sup>为研究对象,利用纳米压入实验方法研究了其塑性变形特征,并探讨了部分晶化对力学行为的影响.

## 1 实验方法

将纯度高于 99.9% 的 Fe, Cr, Mo, Er, C, B 原料按照原子百分比  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  的名义成分配比,利用真空电弧炉在高纯氩气环境下熔炼母合金,利用铜模吸铸法制备直径为 3 mm,长度约为 80 mm 的棒状非晶合金样品. 用 Siemens D5000X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ )进行 X 射线衍射分析. 热分析用 Netzsch-404C 型差示扫描量热仪(DSC),加热速率为 20 K/min. 通过过冷液相区不同时间的等温退火处理获得不同晶化程度的部分晶化样品. 纳米压痕测试所用仪器为 Nano Indenter XPTM 型(MTS), 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 100 s 后完全卸载. 测试采用 4 种加载速率(0.075, 0.2, 0.5 和 1 mN/s). 测试温度为室温(296 K),热漂移控制在 0.05 nm/s 以下,同一实验条件至少进行 5 次实验. 纳米压入实验前,样品经研磨和抛光到镜面光洁度. 单轴压缩实验在 Instron 8562 仪器上进行,所测位移为上、下压头间的净位移. 压缩样品直径为 3 mm,高约为 6 mm,初始应变速率约为  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . 压痕表面形貌特征和断口形貌观测使用 JSM-6460 扫描电子显微镜(SEM).

## 2 结果和讨论

铸态  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  合金在 20 K/min 升温速率下的 DSC 曲线示于图 1, 其  $T_g$  为 810 K, 晶化温度( $T_x$ )为 900 K, 过冷液相区宽度( $\Delta T_x = T_x - T_g$ )为 90 K, 与文献中结果相吻合<sup>[7]</sup>. 铸态  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  块体非晶合金在过冷液相区内进行等温退火,通过控制不同保温时间获得不同晶化程度的样品,其晶化程度通过 DSC 实验中晶化放热峰的焓变值与铸态合金的比较获得晶化程度的表征. 不同晶化程度合金的晶态相含量为 5%~38%, 其中典型的退火后样品(5%和 18%晶态相)的 DSC 曲线也示于图 1 中. 由图 1 可见,随着晶化程度的增加,不仅晶化焓逐渐减小,而且  $T_x$  也逐渐降低,反映了残余非晶相的热稳定性降低,但  $T_g$  变化不明显.

用纳米压入法研究了铸态和不同晶化程度  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  非晶合金的变形行为. 图 2 所示为不同加载速率下铸态合金在纳米压入实验过程中的典型载荷-位移曲线(为清晰区分各条曲线,部分曲线进行了水平平移). 实验结果表明合金的硬度和模量值对应变速率的改变不

敏感, 无明显对应关系, 测得的平均硬度值约为 15.9 GPa, 平均模量值约为 281 GPa. 从图 2 中加载段的载荷-位移曲线可见,  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  非晶合金在不同加载速率的纳米压入过程中均表现出连续的塑性变形特征, 无不连续流动现象(锯齿流变)出现, 即使在局域放大图(图2中插图)中也观察不到锯齿流变特征. 此特征与其他块体非晶合金体系在纳米压入过程中的变形行为有显著区别: Mg, Zr 和 Pd 等非晶合金体系在纳米压入的加载段都表现出明显的锯齿流变特征, 尤其是在低加载速率下更为显著<sup>[12-17]</sup>. 锯齿流变特征的出现与非晶合金在塑性变形过程中剪切带的形成和扩展密切相关. 在压入过程中当局域的应力集中达到一定程度, 剪切带开始形核和扩展, 而剪切带的快速扩展导致其周围材料中弹性能的迅速释放, 从而形成了可见的不连续变形特征, 在载荷控制加载条件下表现为位移的突进(pop-in). 在低的加载速率下, 单一剪切带的开动足以容纳整体的塑性变形, 在载荷-位移曲线上呈现清晰的 pop-in; 而在高的加载速率下, 由于单一剪切带的扩展在时间尺度上难以容纳材料整体的塑性变形, 可能导致多个剪切带的同时开动, 而多个 pop-ins 的平均效果, 使锯齿流变特征减弱<sup>[12,13]</sup>. 但是, 在本文中的 Fe 基非晶合金, 即使在很低的加载速率下(0.075 mN/s), 加载曲线上仍然观测不到明显的锯齿流变现象. 为了解 Fe 基非晶合金在纳米压入过程中的剪切带特征, 我们观测了纳米压入后压痕周围的塑性变形特征.

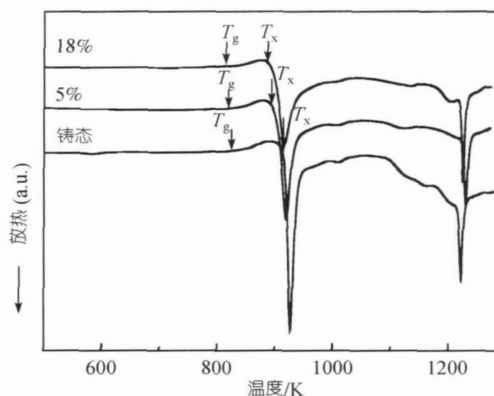


图 1 铸态和退火态  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  合金的 DSC 曲线图

数字代表晶态相的含量

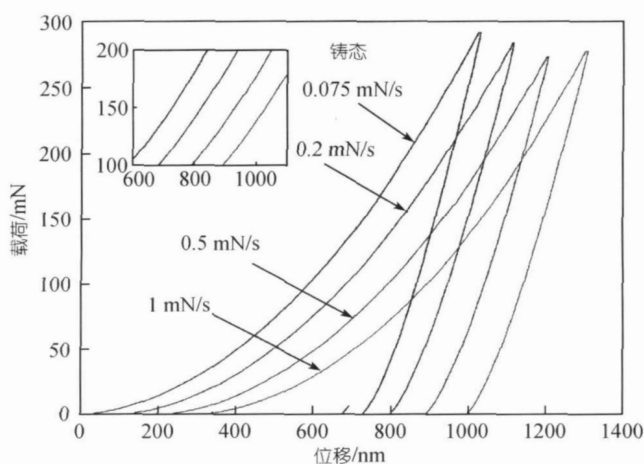


图 2 铸态非晶合金在不同加载速率下纳米压入过程中的载荷-位移曲线图

插图为不同速率下加载曲线的局部放大图

图 3 为  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  非晶合金在加载速率分别为 0.075(图 3(a))和 0.5 mN/s(图 3(b)) 纳米压入后压痕表面典型特征的 SEM 图像. 由图 3 可见, 不但其压痕周围存在明显的半圆形剪切带特征, 而且剪切带的数目随加载速率的增大而增加. 压痕周围的这种剪切带特征以及剪切带数量与加载速率的关系与其他非晶合金体系的结果相吻合<sup>[12,13]</sup>. 这一结果表明, 尽管在纳米压入的载荷-位移曲线中(图 2), 合金并不表现出明显的锯齿流变特征, 但其压痕形貌特征表明, 在这种 Fe 基非晶合金的塑性变形过程中仍然是以剪切带的形成和扩展为主要特征. 由于晶化相的存在对剪切带的形成和扩展具有重要作用, 我们也考查了不同晶化程度对这种 Fe 基非晶合金在纳米压入过程中变形行为的影响.

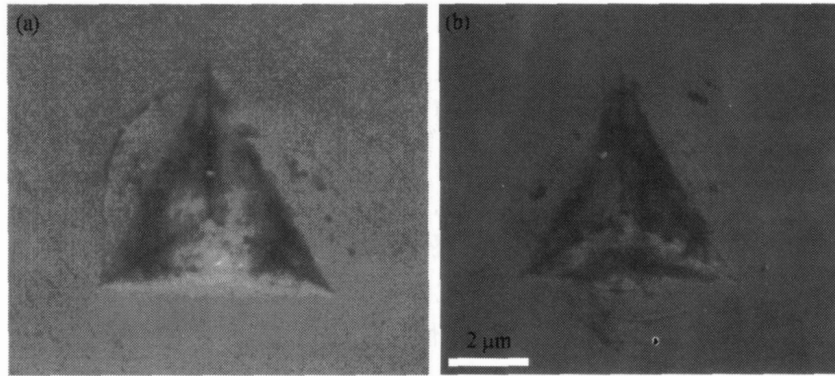


图 3 不同加载速率下压痕表面的形貌特征  
(a) 0.075 mN/s; (b) 0.5 mN/s

图 4(a)和(b)分别为晶化 5%和晶化 18%合金在 0.075~1.0 mN/s 加载速率下典型的纳米压入过程中的载荷-位移曲线. 测试结果表明, 晶化 5%的合金的硬度和弹性模量分别为 16.2 和 299 GPa, 与铸态合金相比分别增加了 1.9%和 6.4%; 而当晶化程度继续增加到 18%时, 合金的硬度继续增加, 而弹性模量值基本保持不变, 分别为 16.5 和 299 GPa, 此时的硬度和模量与铸态合

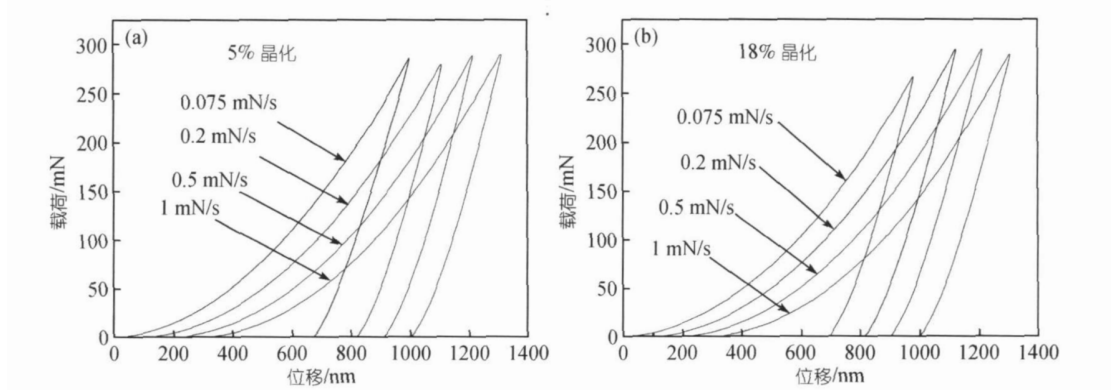


图 4 不同晶化程度合金在纳米压入过程中的典型载荷-位移曲线  
(a) 晶化 5%; (b) 晶化 18%

金相比分别增加了 3.8% 和 6.4%。从图 4 中纳米压入过程中的载荷-位移曲线的形态可见, 在不同程度晶化后, 这种 Fe 基非晶合金的复合材料在不同加载速率下的加载曲线光滑而连续, 仍未发生明显的锯齿流变现象。

为进一步研究这种 Fe 基非晶合金的室温变形行为, 我们也研究了单轴压缩条件下合金的变形行为。图 5 为铸态和不同晶化程度合金在初始应变速率为  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  条件下的应力-应变曲线。铸态和不同晶化程度的合金在压缩过程中都未发生明显的宏观塑性变形, 在屈服之前发生脆性断裂, 其中铸态合金的断裂强度约为 3883 MPa, 弹性应变为 1.95%, 而随着晶化程度的提高, 在晶态相分数在 38% 之前, 合金的断裂强度与铸态合金相比均有所提高, 在晶态相占 30% 时, 断裂强度达到 4487 MPa, 比铸态的断裂强度提高了 15.6%。断裂强度随晶化相体积分数的增加而增大, 这与前面的硬度随晶化分数增加而增大的结果相符合<sup>[11]</sup>。但需要注意的是, 由于析出金属间化合物相, 晶化处理通常导致非晶合金的脆性进一步增加, 从而使合金过早失效, 引起断裂强度的降低。而这里当晶化相的体积分数小于 38% 时, 材料的断裂强度比铸态提高, 间接表明晶化并未导致材料的过早失效, 相反细小晶态相的存在可能在一定程度上抑制了单一剪切带的充分扩展。这一点可以从晶态合金纳米压入后的压痕表面剪切带特征得到证实, 图 6 为晶态相占 5% 合金在 0.075 mN/s 加载速率下压痕表面形貌特征的 SEM 照片, 由图可见, 压痕周围形成了典型的剪切带特征, 与铸态合金(图 3(a))相比, 在相同加载速率条件下, 部分晶化的合金压痕周围剪切带数量略有增加, 尤其是剪切带的错开(upset)尺度明显减小。这表明单一剪切带的充分扩展受到了抑制。

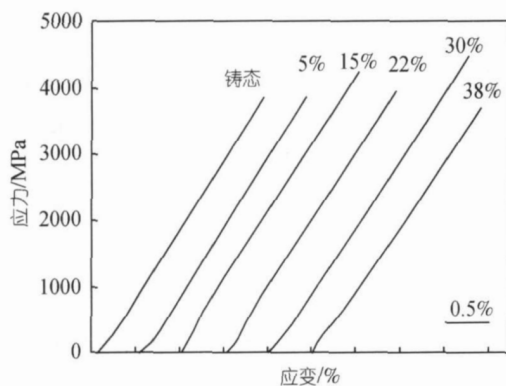


图 5 铸态和不同晶化程度合金的单轴压缩应力-应变曲线

图中数字为晶态相所占体积分数

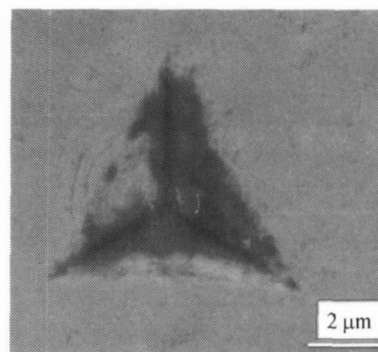


图 6 晶化 5% 合金在 0.075 mN/s 纳米压入后的压痕表面形貌

Schuh 等人<sup>[12]</sup>关于 Zr, Pd, Mg 等合金体系在纳米压入过程中的锯齿流变现象及其与加载速率的关系已进行了大量研究, 认为高应变速率下的锯齿流变现象减弱与多重剪切带的同时开动直接相关, 而且由于剪切带的形核受时间尺度限制, 在足够高的应变速率下, 剪切带的形核可能受到抑制, 表现出一种“均匀”的整体变形特征<sup>[12,13]</sup>。然而目前并没有直接的实验证据表明, 在高应变速率下剪切带的数量出现非常显著的增加, 以至于发生变形模式的质的变化。最

近 Nieh 等人利用线性不稳定性理论探讨了剪切带空间分布与归一化温度( $T/T_g$ ,  $T$  为测试温度)和加载速率的关系, 提出在低归一化温度条件下, 剪切带的数量密度增加(间距减小)<sup>[17]</sup>. 这与我们前面关于利用宏观压痕方法研究不同合金体系的剪切带特征的实验结果相符合, 在相同应变速率时室温下高  $T_g$  合金(如 Ni 基非晶合金)的压痕下方的剪切带数量显著多于低  $T_g$  合金<sup>[19]</sup>. 这表明, 尽管纳米压痕表面和宏观断口附近并未观测到本文所研究的 Fe 基非晶合金在塑性变形过程中出现大量的剪切带, 但压痕下方仍可能存在大量细小的剪切带. 另外根据基于自由体积模型建立起来的 STZ(剪切转变区)模型<sup>[20,21]</sup>, STZ 内部周围材料的剪切应变速率的比值也与归一化温度相关, 在低的归一化温度下(即本文中的室温下高  $T_g$  合金情况), STZ 区域内的局域剪切应变速率可比周围材料的高约 5 个数量级; 而在高的归一化温度下, STZ 内部应变速率与周围材料的相接近, 在最极端的情况下, 即均匀变形范畴, 两者的应变速率相等. 由此可见, 在室温下, Fe 基非晶合金中, 剪切带内部的局域应变速率极高, 再加上其剪切带数量密度远高于其他合金体系, 这两者的综合作用使得剪切带的扩展时间尺度和空间尺度均远小于 Zr, Mg, Pd 等非晶合金体系, 在这样的条件下, 剪切带扩展导致的周围材料弹性能的瞬时释放难以被纳米压入设备所探测, 因而形成了连续的整体塑性变形特征. 而且部分晶化使剪切带扩展的空间尺度受到进一步限制, 因此在部分晶化样品中不同加载速率下也观测不到锯齿流变现象的出现, 但使材料的断裂强度提高.

### 3 结论

通过纳米压入实验和压缩实验对  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{Er}_3\text{C}_{15}\text{B}_6$  块体非晶合金的塑性变形和剪切带特征进行了研究. 在纳米压入实验中, 这种合金表现出与其他非晶合金体系不同的变形特征, 在宽的加载速率范围内均不发生锯齿流变现象; 合金的部分晶化导致材料硬度和弹性模量的增加, 但在不同加载速率下仍然无锯齿流变现象. 一定程度的部分晶化使材料的断裂强度提高, 用剪切带的时间和空间特性探讨了这种 Fe 基块体非晶合金的变形机制.

### 参考文献

- 1 Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM = IV—VIII group transition metal) system. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 464—466
- 2 Pang S J, Zhang T, Asami K, et al. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance. *Acta Mater*, 2002, 50: 489—497
- 3 Shen B L, Akiba M, Inoue A. Excellent soft-ferromagnetic bulk glassy alloys with high saturation magnetization. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 131907
- 4 Chang C T, Shen B L, Inoue A. FeNi-based bulk glassy alloys with superhigh mechanical strength and excellent soft-magnetic properties. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 051912
- 5 Hu Y, Liu L, Chan K C, et al. The effect of crystallization on microstructure and magnetic properties of  $\text{Fe}_{61}\text{Co}_7\text{Zr}_{9.5}\text{Mo}_5\text{W}_2\text{B}_{15.5}$  bulk metallic glass. *Mater Lett*, 2006, 60: 1080—1084
- 6 Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, et al. Structural amorphous steels. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 245503
- 7 Ponnambalam V, Poon S J, Shiflet G J. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. *J Mater Res*, 2004, 19: 1320—1323

- 8 Shen J, Chen Q J, Sun J F, et al. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 151907
- 9 Yao K F, Zhang C Q. Fe-based bulk metallic glass with high plasticity. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 061901
- 10 Gu X J, McDermott A G, Poon S J, et al. Critical poisson' s ratio for plasticity in Fe-Mo-C-B-Ln bulk amorphous steel. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 211905
- 11 Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng R*, 2004, 44: 45—89
- 12 Schuh C A, Lund A C, Nieh T G. New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses. *Acta Mater*, 2004, 52: 5879—5891
- 13 Schuh C A, Nieh T G. A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2003, 51: 87—99
- 14 Xing D M, Zhang T H, Li W H, et al. Characterization of plastic flow in two Zr-based bulk metallic glasses. *Sci China Ser E-Tech*, 2006, 49: 414—424
- 15 Wei B C, Zhang L C, Zhang T H, et al. Strain rate dependence of plastic flow in Ce-based bulk metallic glass during nanoindentation. *J Mater Res*, 2007, 22: 258—263
- 16 Dai L H, Liu L F, Yan M, et al. Serrated plastic flow in a Zr-based bulk metallic glass during nanoindentation. *Chin Phys Lett*, 2004, 21: 1593—1595
- 17 Gao Y F, Yang B, Nieh T G. Thermomechanical instability analysis of inhomogeneous deformation in amorphous alloys. *Acta Mater*, 2007, 55: 2319—2327
- 18 Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philo Mag Lett*, 2005, 85: 77—87
- 19 Li W H, Zhang T H, Xing D M, et al. Instrumented indentation study of plastic deformation in bulk metallic glasses. *J Mater Res*, 2006, 21: 75—81
- 20 Argon A S. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall*, 1979, 27: 47—58
- 21 Falk M L. Molecular-dynamics study of ductile and brittle fracture in model noncrystalline solids. *Phys Rev B*, 1999, 60: 7062—7070