

纳米压入下镁基非晶合金的间歇性塑性流动

卞西磊, 李 洁, 王 刚

(上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

摘 要: 镁基非晶合金通常表现出显著的宏观脆性, 因此用常规拉伸、压缩等方法对该合金的变形行为进行研究具有很大困难。本研究利用具有高时间分辨率和高空间分辨率的纳米压痕技术观察了不同加载速率下镁基非晶合金的锯齿流变行为。结果表明, 低加载速率促进锯齿的形成, 而高加载速率则抑制锯齿的形成。其原因是在低加载速率下, 单一剪切带足以耗散外加应变; 而在高加载速率条件下, 由于单一剪切带不能将应变耗散掉, 因此需要更多的剪切带参与变形。为进一步解释这一锯齿流变行为, 本研究采用遍历处理对每个锯齿的应变突变进行了统计分析。结果表明, 在不同的加载速率下, 小的应变突变服从幂律分布, 且幂指数为 1.45; 而大的应变突变则呈现指数衰减规律。最后, 借助硬度对应变速率的敏感性, 估算了镁基非晶合金在纳米压入条件下剪切转变区的体积, 为 4.5 nm^3 。

关键词: 非晶合金; 纳米压痕; 应变突变; 遍历处理; 应变速率敏感指数; 剪切转变区

中图分类号: TG 146.2⁺2; TG139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)05-0265-05

Intermittent Plastic Flow of Mg-Based Metallic Glass under Nanoindentation

BIAN Xilei, LI Jie, WANG Gang

(Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Mg-based bulk metallic glass under tension test or compression test will show significant brittleness in macro-scope, leading to the difficulty to study the plastic deformation behavior. With high spatial and temporal resolution instrumented nanoindentation, an experimental investigation into the serrated flow of Mg-based metallic glass at different loading rate was conducted. The results showed that low loading rate promotes conspicuous pop-in events and high loading rate suppresses pop-in behavior. The reason is that a single shear band is sufficient to render the plastic strain at low loading rate but multiple shear bands are required at high loading rate. To gain a better understanding of the mechanism despite the characteristic lack of periodicity in the intermittent pop-in events, ergodic processing was introduced to demonstrate the statistic distributions of the strain burst size. The results showed that the smaller strain bursts are more probable and follow a power-law distribution and the exponent is constantly about 1.45 at all experimental loading rates. For a given loading rate, with the strain burst size increasing, the distributions of the strain burst sizes do not follow a power-law distribution but decrease exponentially in probability. Finally, based on the strain rate sensitivity on hardness, we estimated the volume of the shear transformation zone, its value is 4.5 nm^3 .

Key words: metallic glass; nanoindentation; strain bursts; ergodic processing; strain rate sensitivity; shear transformation zone

1 前 言

晶体材料的塑性变形在小尺度上表现出一系列的间歇性应变突变, 即微观上无尺度分布的滑移崩塌^[1-3]。

而在宏观变形中出现的大尺度剪切崩塌将严重影响材料的力学性能^[3-4]。剪切崩塌的发生与材料本身的硬化、晶粒尺寸及几何尺寸等因素有关^[3-5]。在非晶合金中, 虽然不存在晶粒尺寸与硬化行为的影响, 但与晶体材料相似, 非晶合金塑性变形中也会出现时空上分布大小不一, 类似于地震的间歇性剪切崩塌^[6-8], 这与剪切带的形成与扩展相对应。剪切带在时空上的非线性动力学行为势必会受到外加应变速率的影响^[9-13], 而对外加应变速率的响应则是由非晶合金本身变形单元体的结构所决定。因此, 有必要从外加应变速率和非晶合金变形单

收稿日期: 2014-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(51171098; 51222102)

第一作者: 卞西磊, 男, 1987年生, 博士研究生

通讯作者: 王 刚, 男, 1977年生, 教授, 博士生导师,

Email: g. wang@shu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.05.02

元体结构上来理解非晶合金的间歇性剪切崩塌行为。

在本文中,选取压缩条件下无塑性行为的 $\text{Mg}_{65}\text{-Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶合金作为研究对象。利用高时空分辨率的纳米压痕技术探究不同加载速率对不连续锯齿流变的影响规律,并采用统计方法研究了应变突变的分布规律。最后,估算了 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶合金在纳米压入条件下的剪切转变体积。

2 实验方法

将纯度高于 99.9% 的 Mg, Cu, Gd 原料按照 $\text{Mg}_{65}\text{-Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 的名义成分(原子百分比)配制。首先利用真空电弧炉在高纯 Ar_2 环境下熔炼 Cu-Gd 中间合金,重复熔炼 4 次以使其组织均匀,然后将 Mg 与 Cu-Gd 合金混合,利用感应熔炼法制备直径为 2 mm,长度约为 50 mm 的棒状非晶合金样品。采用水冷金刚锯从棒状样品上切下 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的片状样品,将上下两平行平面研磨至粗糙度小于 $10\text{ }\mu\text{m}$,然后将一平面机械抛光至镜面。采用 D/MAX2200 V PC X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线)对所制备非晶合金进行结构分析。纳米压入实验所用仪器为 Hysitron Triboindenter,采用载荷控制的方式,使用金刚石 Berkovich 压头(尖端曲率半径为 200 nm),并按照设定的加载速率压入样品,直到最大载荷 9 mN,并保持载荷 5 s,然后以同样的速率卸载。实验加载速率分别为 0.06, 0.45, 3, 9 mN/s。同一加载速率条件下至少进行 3 次实验,所有压入实验的热漂移控制在 0.05 nm/s 以下。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

X 射线衍射结果如图 1 所示,仅有一个漫散峰,没有明显的晶化峰,表明所制备的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 的结构为典型的非晶结构。

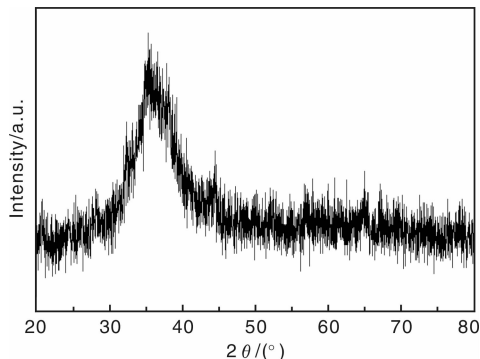


图 1 非晶合金 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of the as-cast $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ BMG

3.2 加载速率对锯齿的影响

图 2 为不同加载速率下镁基非晶合金在纳米压入实

验过程中加载阶段的载荷-位移曲线。为清晰区分各条曲线,曲线的起点位置被水平平移。从图 2 中可见,在低加载速率下,载荷-位移曲线上有很多不连续的位移突变(或者称为锯齿)。对于晶体材料而言,锯齿的出现与裂纹或者位错的形核与开动有关^[14-15]。非晶合金在纳米压入实验中出现的这种位移突变行为与压缩试验中观察到的锯齿现象相似,具体表现为材料屈服后发生的塑性变形行为伴随着多次的应力突降现象。在位移控制的压缩试验条件下,每个锯齿对应单一剪切带的形成与扩展,进而耗散外加应变能量,产生应力突降现象。在载荷控制的纳米压入试验条件下,每一个位移突变对应一个剪切带的开动。如图 2 所示,镁基非晶合金锯齿的特点是强烈依赖于加载速率:低加载速率情况下,产生更多、更大的不连续性位移突变;高加载速率情况下,表现为很多小的锯齿,且每个锯齿出现在一定的载荷范围内^[10-11]。低加载速率下,塑性应变被单一剪切带所耗散,从而产生一个位移突变。当加载速率达到单一剪切带的弛豫速率时,应力水平达到屈服点。此时,新形成的剪切带与屈服之前形成的剪切带之间相互作用,使两个剪切带甚至多个剪切带同时开动。继续增大加载速率,每个锯齿就会对应多条剪切带开动来耗散塑性应变,从而形成很多小的锯齿。此外,还可以直观地观察到,同一加载速率下锯齿随着压入深度的增加而增大。

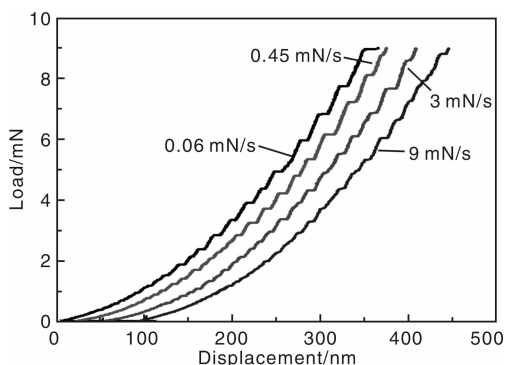


图 2 镁基非晶合金在纳米压入实验加载阶段不同加载速率下的载荷-位移曲线

Fig. 2 Representative nanoindentation load-displacement curves for the loading segment of four indents with different loading rates for Mg-based metallic glass

3.3 应变突变的统计分析

为了进一步表征锯齿的特点,有必要消除压入深度对锯齿大小的影响。采用多项式拟合法对载荷-位移曲线的加载阶段进行拟合,如图 3 所示。以加载速率为 0.06 mN/s 的曲线为例,以拟合曲线为基线,用实验数据减去基线数据,就可以得到一系列的锯齿事件随着压

入深度的变化关系(见图3插图)。每一个锯齿事件代表一个或多个剪切带的形成与扩展^[16]，因此压入深度突降， Δh ，也就是峰值与谷值之差(见图3插图)，对应于剪切台阶的大小。

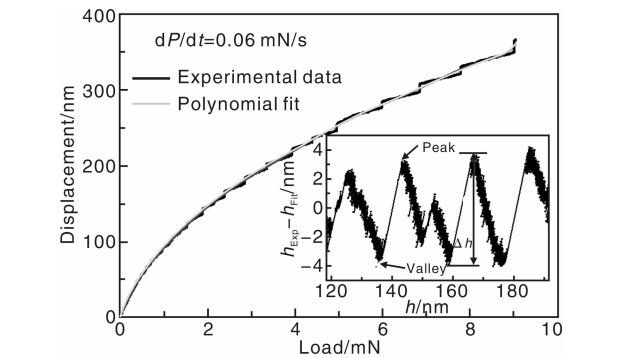


图3 多项式拟合载荷-位移曲线的加载阶段，插图为一系列的锯齿

Fig. 3 Polynomial function fitting curve of the displacement-load for the loading segment at the loading rate of 0.06 mN/s. The inset shows the serration events

由于实验设备的背景噪音也将载荷-位移曲线上引发锯齿波动，因此必须将噪音去掉。噪音产生的锯齿可以由最大载荷保载5 s的数据得来。首先对保载5 s的数据点进行线性拟合而得到基线(见图4a)，然后用实验数据点减去基线数据点便可得到锯齿随时间的变化关系，如图4b所示。由图4b插图可见，噪音产生的锯齿大小为2 nm，本研究中没有考虑剪切台阶小于2 nm的数据。

去除噪音之后，对剪切台阶 Δh 进行归一化处理，便可得到应变突变 $S(S = \Delta h/h)$ 以消除统计误差^[16]。统计各实验加载速率下的应变突变 S 值，结果如图5a所示。由图5a可见，各加载速率下的应变突变的大小随着压入深度的增大呈无规律的随机分布。鉴于此，本实验对应变突变的大小进行了遍历统计分析，以期获得无规律分布的间歇性锯齿流变统计分布规律。图5b给出了应变突变的累积概率分布图，即在一定加载速率下，大于给定应变突变值的个数占总应变突变数的百分数。不难发现，小的应变突变更容易发生，且呈幂律分布；大的应变突变发生的概率较小，其分布不再遵循幂律关系，而是呈指数衰减的规律^[17]。不同加载速率的应变突变累积概率分布可以用经验公式进行拟合^[18]，如式(1)：

$$P(>S) = AS^{-\beta} \exp(BS - CS^2)$$

(1)

式中， A 、 B 、 C 为拟合常数， S 为应变突变， β 为幂指数。拟合参数 β 对于研究非晶合金剪切崩塌的行为非常重要。如图5b所示，公式(1)能很好地拟合各加载速率

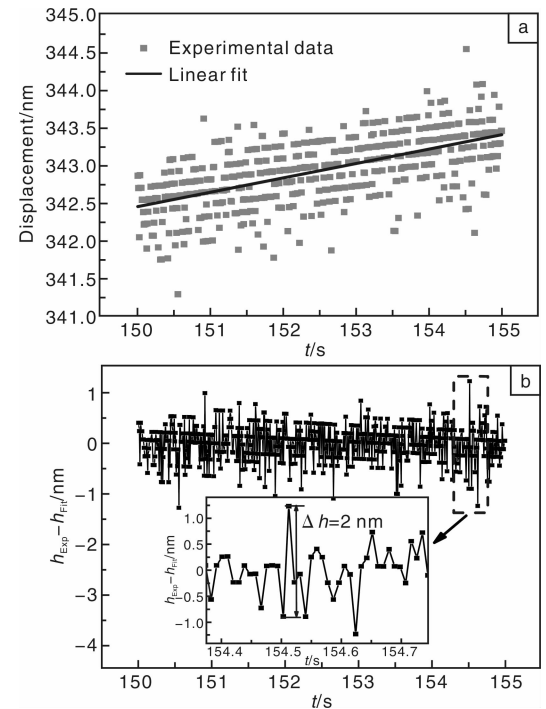


图4 (a) 线性拟合加载速率为0.06 mN/s保载5 s过程的数据点，(b) 实验数据与拟合数据的差值表示噪音锯齿的大小

Fig. 4 Linear fitting curve of displacement plotted against time for the holding segment(a) and the difference between the raw displacement datas and the fitted datas is the noise size(b)

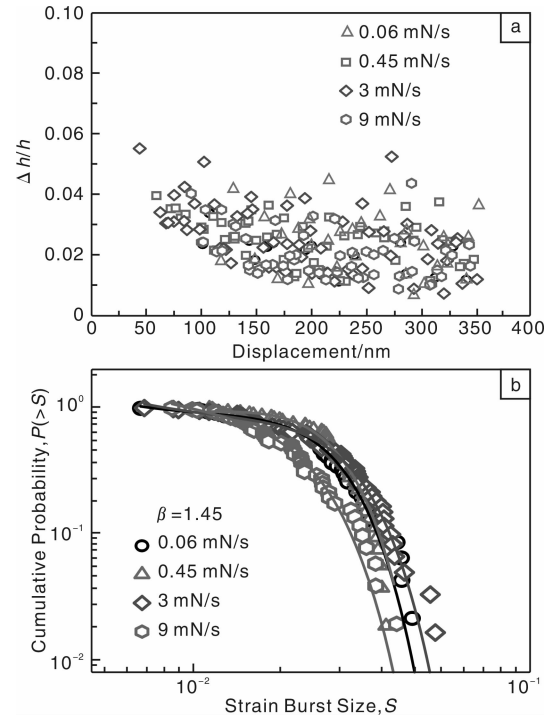


图5 应变突变大小随压入深度的变化关系(a)，应变突变的累积概率分布(b)

Fig. 5 Strain burst size distributions as a function of depth(a) and cumulative probability distributions of strain burst size(b)

下的应变突变累积概率分布, 拟合数 $\beta = 1.45$, 并且保持恒定, 对加载速率不敏感。

对于晶体材料而言, 塑性变形是一个复杂而非均匀的过程, 是伴随着一系列位错运动的无标量、间歇性的剪切崩塌行为。这些剪切崩塌行为有一个共同存在的特征, 即不同尺寸的剪切崩塌事件出现的概率服从幂律关系: $P(>S) \sim S^{-\beta}$, 并且 β 值在 1.5 ~ 2 之间^[19-20]。而对于塑性好的非晶合金而言, 在压缩条件下, 其剪切崩塌尺寸服从幂律关系, 而且 β 值在 1.5 左右^[16,21]。这从另一方面证实了幂律关系的高度普适性, 并且证明了非晶合金的间歇性塑性变形动力学行为遵循自组织极限状态。在纳米压入实验条件下, 由于压痕周围材料的限制, 即使断裂韧度极低的脆性非晶合金也会发生塑性剪切变形^[22], 这一间歇性剪切崩塌的特征也符合幂律关系(如图 5b 所示)。纳米压入过程中的幂指数 β 值在不同的加载速率下保持恒定, 对加载速率不敏感。这表明本实验结果与之前的工作是一致的^[17]。此外, 本文中的纳米压入实验所获得的 β 值相对于文献报道略微增大, 可能的原因是本实验的统计点较少, 小尺度的应变突变发生的概率较小, 进而造成了 β 值的增大。

3.4 剪切转变区体积的估算

非晶合金中出现的锯齿状现象与剪切带的形成与扩展有着不可分割的关系^[9]。应变突变的产生正是由于剪切带的协同开动、剪切崩塌造成的。从非晶合金结构上考虑, 非晶合金并没有晶体缺陷的开来传递塑性应变, 而是通过其本身结构存在的变形单元体(比如剪切转变区等)的开来完成塑性变形。当受到剪切应力时, 材料内部不稳定的原子团簇之间发生相对滑动而形成剪切转变区。随着剪切转变区的聚集, 就会形成一种堵塞的状态, 应力进一步增大, 剪切作用增强, 这种堵塞状态就会失稳, 剪切带形成进而扩展, 从而造成间歇性的剪切崩塌, 在载荷-位移曲线上就会表现出剪切台阶。间歇性剪切崩塌现象的出现表明了材料宏观塑性的不稳定性。Johnson 和 Samwer 借助势能形貌(Potential Energy Landscape)理论和剪切转变区理论, 建立了非晶合金变形单元体和能量之间的模型, 发现非晶合金的力学性能依赖于自身剪切转变区的大小^[23]。因此估算剪切转变区的大小对于理解非晶合金的力学性能有着至关重要的作用。

最近, 基于 Johnson-Samwer 模型, 潘登等人^[24]利用不同加载速率的纳米压入实验定量地计算了非晶合金的剪切转变区的体积。文中剪切转变区 Ω 作为一个动态变量, 其表达式如式(2):

$$\Omega = \frac{kT}{(G_0\gamma_c^2)6R\zeta} \frac{1}{\delta(\frac{\tau}{\tau_c})(1 - \frac{\tau}{\tau_c})^{1/2}} \quad (2)$$

其中, k 是波尔兹曼常数, T 是温度, G_0 和 τ_c 分别是 0 K 时的剪切模量和临界剪切抗力, 平均弹性极限 γ_c 约为 0.0267, δ 是应变速率敏感指数, 常数 R 约为 0.25, ζ 约为 3。在 Johnson-Samwer 模型中, 一定温度下的流变应力存在一个通用的比例关系^[23]: $\tau_{CT}/G_T = \gamma_{CO} - \gamma_{CI} (T/T_g)^m$, 其中 τ_{CT} 和 G_T 分别是温度 T 时的临界剪切强度和剪切模量, $\gamma_{CO} = 0.036$, $\gamma_{CI} = 0.016$, $m = 0.62$ 。因此, 0 K 时的临界剪切强度 $\tau_{CO} = 0.036G_0$ 。对于纳米压入实验而言, 硬度 $H \approx 3\sigma_y = 3\sqrt{3}\tau_y$ 。重写公式(2), 可得式(3):

$$\Omega = \frac{0.018\sqrt{3}kT}{\delta HR\zeta\gamma_c^2(1 - \frac{\tau}{\tau_c})^{1/2}} \quad (3)$$

式中比值 τ_{CT}/τ_{CO} 可以通过参考文献[23]中的公式(8)及图 2 进行估算。而公式(3)中的应变速率敏感指数 δ 将通过下述分析求出。

研究表明, 无论采用速率跳跃纳米压入方法, 还是采用不同加载速率法获得的硬度来表征非晶合金硬度的应变速率敏感性, 所得结果没有任何区别^[24]。在本工作中采用了不同加载速率得到的硬度来表征应变速率敏感指数。等效应变速率可通过式(4)求出^[24]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{P}}{2P} = \frac{1}{2P} \frac{dP}{dt} \quad (4)$$

式中, P 为实验最大载荷, dP/dt 为加载速率。图 6 给出了各等效应变速率与其硬度的双对数关系, 其斜率便是应变速率敏感指数。

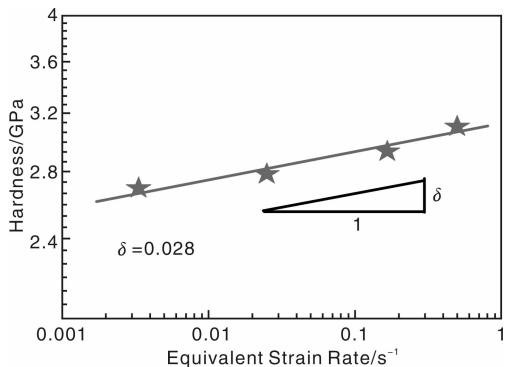


图6 等效应变速率与硬度的双对数关系

Fig. 6 Double logarithmic plot of the equivalent strain rate versus hardness, where the slope of the straight line is the strain rate sensitivity

从图 6 可见, 硬度的应变速率敏感指数小于 0.03, 这表明非晶合金非线性且非均匀的变形很容易发生^[24-25]。应变速率敏感指数确定后, 可通过公式(3)计算得到剪切转变区的体积, 约为 4.5 nm^3 。非晶合金 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 的平均原子半径 R 可通过 $R = (\sum_i^n A_i r_i^3)^{1/3}$

计算得出, 其中, A_i 和 r_i 分别为各原子百分数和各元素原子半径。然后根据硬球密堆模型, 估算出该剪切转变区体积内包含 283 个原子, 此结果在文献报道范围内^[24]。

前面已经提到, 非晶合金发生塑性变形正是由于剪切转变区的协同运动造成的。剪切转变区作为一种短暂的不稳定的介质, 它的运动不仅能影响原子的局部重排, 而且还对非晶合金的结构演化起着很重要的作用。当非晶合金受到外界应力时, 剪切转变区在原子排列疏松的位置优先激活。在纳米压入条件下, 应力的增大促使更多的原子参与重排, 进而在原剪切转变区附近形成更多的剪切转变区。继续增大应力, 更多的剪切转变区聚集, 进而造成应力集中。当应力集中达到屈服剪切应力时, 剪切带就会形核和扩展。如果形成的单一剪切带足以耗散外加应变, 该剪切就会终止; 如果不能, 多重剪切带就会形成。这样, 剪切带将经历形核、扩展和终止过程。表现在载荷-位移曲线上, 便是一系列间歇性锯齿流变现象。同时也就不难理解, 为什么加载速率越小, 剪切台阶越大, 而加载速率越大, 剪切台阶反而越小的现象了。

4 结 论

利用纳米压入技术研究了镁基非晶合金在不同加载速率下的锯齿流变现象。结果表明, 锯齿大小强烈依赖于加载速率。低加载速率促进锯齿的形成, 高加载速率抑制锯齿的形成, 但是加载速率对应变突变的累积概率分布没有影响。借助硬度对应变速率的敏感性, 计算了镁基非晶合金在纳米压入条件下的剪切转变体积, 约为 4.5 nm^3 。

参考文献 References

- [1] Dimiduk D M, Woodward C, Lesar R, *et al.* Scale-Free Intermittent Flow in Crystal Plasticity [J]. *Science*, 2006, 312: 1 188 - 1 190.
- [2] Miguel M C, Vespignani A, Zapperi S, *et al.* Intermittent Dislocation Flow in Viscoplastic Deformation [J]. *Nature*, 2001, 410: 667 - 671.
- [3] Zaiser M, Moretti P. Fluctuation Phenomena in Crystal Plasticity-a Continuum Model[J]. *J Stat Mech*, 2005: P08 004.
- [4] Richeton T, Weiss J, Louchet F. Breakdown of Avalanche Critical Behaviour in Polycrystalline Plasticity [J]. *Nat Mater*, 2005, 4: 465 - 469.
- [5] Zaiser M, Nikitas N. Slip Avalanches in Crystal Plasticity: Scaling of the Avalanche Cut-Off [J]. *J Stat Mech*, 2007: P04 013.
- [6] Dahmen K A, Ben-Zion Y, Uhl J T. A Simple Analytic Theory for the Statistics of Avalanches in Sheared Granular Materials[J]. *Nature Phys*, 2011, 7: 554 - 557.
- [7] Sun B A, Pauly S, Eckert J, *et al.* Serrated Flow and Stick-Slip Deformation Dynamics in the Presence of Shear-Band Interactions for a Zr-Based Metallic Glass [J]. *Acta Mater*, 2012, 60: 4 160 - 4 171.

- [8] Wang G, Chan K C, Xia L, *et al.* Self-Organized Intermittent Plastic Flow in Bulk Metallic Glasses [J]. *Acta Mater*, 2009, 57: 6 146 - 6 155.
- [9] Klaumünzer D, Lazarev A, Maass R, *et al.* Probing Shear-Band Initiation in Metallic Glasses [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 185 502.
- [10] Schuh C A, Nieh T G, Kawamura Y. Rate Dependence of Serrated Flow during Nanoindentation of a Bulk Metallic Glass[J]. *J Mater Res*, 2002, 17: 1 651 - 1 654.
- [11] Schuh C A, Nieh T G. A Nanoindentation Study of Serrated Flow in Bulk Metallic Glasses [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 87 - 99.
- [12] Burgess T, Laws K J, Ferry M. Effect of Loading Rate on the Serrated Flow of a bulk Metallic Glass during Nanoindentation [J]. *Acta Mater*, 2008, 56: 4 829 - 4 835.
- [13] Jang J, Yoo B G, Kim J Y. Rate-Dependent Inhomogeneous-to-Homogeneous Transition of Plastic Flows during Nanoindentation of Bulk Metallic Glasses: Fact or Artifact? [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 211 906.
- [14] Pang M, Bahr D F. Thin-Film Fracture During Nanoindentation of a Titanium Oxide Film-Titanium System [J]. *J Mater Res*, 2001, 16: 2 634 - 2 643.
- [15] Gouldstone, Andrew, Vliet V, *et al.* Nanoindentation: Simulation of Defect Nucleation in a Crystal [J]. *Nature*, 2001, 411: 656.
- [16] Sun B A, Wang W H, Yu H B, *et al.* Plasticity of Ductile Metallic Glasses: A Self-Organized Critical State [J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 035 501.
- [17] Bian X L, Wang G, Chan K C, *et al.* Shear Avalanches in Metallic Glasses under Nanoindentation: Deformation Units and Rate Dependent Strain Burst Cut-Off [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 101 907.
- [18] Budrikis Z, Zapperi S. Avalanche Localization and Crossover Scaling in Amorphous Plasticity [J]. *Phys Rev E*, 2013, 88: 062 403.
- [19] Zaise M. Scale Invariance in Plastic Flow of Crystalline Solids [J]. *Advances in Physics*, 2006, 55: 185 - 245.
- [20] Argon A S. Strain Avalanches in Plasticity [J]. *Philosophical Magazine*, 2013, 93: 3 795 - 3 808.
- [21] Ren J L, Chen C, Wang G, *et al.* Plastic Dynamics Transition between Chaotic and Self-Organized Critical States in a Glassy Metal Via a Multifractal Intermediate [J]. *Phys Rev B*, 2012, 86: 134 303.
- [22] Schuh C A, Mason J K, Lund A C. Quantitative Insight into Dislocation Nucleation from High-Temperature Nanoindentation Experiments [J]. *Nat Mater*, 2005, 4: 617 - 621.
- [23] Johnson W L, Samwer K. A Universal Criterion for Plastic Yielding of Metallic Glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ Temperature Dependence [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 195 501.
- [24] Pan D, Inoue A, Sakurai T, *et al.* Experimental Characterization of Shear Transformation Zones for Plastic Flow of Bulk Metallic Glasses [J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2008, 105: 14 769 - 14 772.
- [25] Wu Y, Lu Z P, Li H X, *et al.* Nonlinear Tensile Deformation Behavior of Small-Sized Metallic Glasses [J]. *Ser Mater*, 2009, 61: 564 - 567.