

上海大学出版社

2006年上海大学博士学位论文 16



块体非晶合金及其复合材料微观力学性能研究

- 作者：李维火
- 专业：材料学
- 导师：董远达 魏炳忱



G643/209

001289194

上海大学出版社

2006年上海大学博士学位论文 16



块体非晶合金及其复合材料微观力学性能研究

- 作者：李维火
- 专业：材料学
- 导师：董远达 魏炳忱



贵阳学院图书馆



GYXY1289194

图书在版编目(CIP)数据

2006 年上海大学博士学位论文. 第 1 辑/博士学位论文编辑部编. —上海:上海大学出版社,2009. 12

ISBN 978 - 7 - 81118 - 511 - 9

I. 2... II. 博... III. 博士—学位论文—汇编—上海市—2006 IV. G643.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 162521 号

2006 年上海大学博士学位论文
——第 1 辑

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路 99 号 邮政编码 200444)

(<http://www.shangdapress.com> 发行热线 66135110)

出版人: 姚铁军

*

南京展望文化发展有限公司排版

上海华业装潢印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 890×1240 1/32 印张 264.75 字数 7 376 千

2009 年 12 月第 1 版 2009 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—400

ISBN 978 - 7 - 81118 - 511 - 9/G · 513 定价: 1000.00 元(50 册)

Shanghai University Doctoral Dissertation (2006)

上海大学

Micro-mechanical properties of bulk metallic glasses and metallic glass based composites

答辩委员会签名:

主任: 周邦新 院士, 上海大学

委员: 万晓春

Candidate: Li Weihuo

Major: Material Science

Supervisor: Dong Yuanda

Wei Bingchen

章增国 教授级高工, 上海钢铁研究所

曹金富 教授, 上海交通大学

导师: 董远达 教授, 上海大学

魏炳忱 副研究员, 中科院力学研究所

答辩日期: 2005.12.28

Shanghai University Press

• Shanghai •

答辩委员会 上海大学 的评语

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会签名:

主任:周邦新 院士,上海大学

委员:万晓景 教授,上海大学

柳襄怀 研究员,中科院上海微系统与信息技术研究所

章靖国 教授级高工,上海钢铁研究所

李金富 教授,上海交通大学

导师:董远达 教授,上海大学

魏炳忱 副研究员,中科院力学研究所

答辩日期: 2005.12.28
文笔流畅、图表清晰,理论分析深入,创新性强,并在博士期间发表了多篇高质量的学位论文,是一篇优秀的博士学位论文。

学大商工

合替人商,查审员委村全会员委辑答登文新本

。求要量现文新立学士制学大商工

评阅人名单:

万晓景 教授,上海大学

吴建生 教授,上海交通大学

汪卫华 研究员,中科院物理研究所

;各答会员委辑答

陈韩周:王主

学大商工,野雄 景野可:员委

册本封息前已选系册商工调择中,员交册 孙军伟

视资

视资册封附商工,工高野雄 田秋章

学大商工,野雄 富金春

学大商工,野雄 彭野章:聊号

视资册学代调择中,员交册 孙敬庭

85.11.2008: 期日辑答

答辩委员会对论文的评语

李维火同学在攻读博士学位期间对整个非晶合金领域及国内外发展状况有广泛的了解,阅读了大量的文献,对这一前沿领域有深入的见解。论文利用多种检测分析手段,选择了性能各异的多种块体非晶合金,获得了大量有助于说明变形机制的实验结果,实验数据真实可靠,机制分析清晰合理。论文无论在选题、研究思路、研究方法和结果上都具有创新性。全文总结了应变速率、玻璃转变温度以及结构弛豫及晶化程度的连续变化对变形行为的影响规律;利用深度敏感宏观压痕方法,通过对合金压痕变形过程中塑性变形区剪切带特征的直接观测,建立大块非晶合金微观变形行为与宏观力学性能之间的关系;利用纳米压痕方法再 La 基和 Ce 基非晶合金中观测到明显的室温蠕变现象,并对其蠕变行为和机理进行了探讨。这对深入了解非晶合金的塑性变形本质和设计高强、高韧新型大块非晶合金并推动其在关键结构材料的应用具有重要的意义。论文反映出作者具有扎实的知识基础和实验动手能力,具备创新性的分析和解决问题。论文写作条理清晰、层次分明,文笔流畅、图表清晰,理论分析深入,创新性强,并在博士期间发表了多篇高质量的学位论文,是一篇优秀的博士论文。

答辩委员会表决结果

本论文利用纳米压痕等手段,研究了多种块体非晶合金的力学性能和变形机制。探讨了应变速率、玻璃转变温度以及结构弛豫及晶化程度的连续变化对变形行为的影响规律;利用深度敏感宏观压痕方法,通过对合金压痕变形过程中塑性变形区剪切带特征的直接观测,建立大块非晶合金微观变形行为与宏观力学性能之间的关系;利用纳米压痕方法在La基和Ce基非晶合金中观测到明显的室温蠕变现象,并对其蠕变行为和机理进行了探讨。以上研究内容对深入了解非晶合金的塑性变形本质并对推动其实际应用具有重要的意义。论文反映出作者具有扎实的基础理论知识和较强的独立开展科研工作的能力。论文写作层次清楚,数据翔实,理论分析深入,具有创新性,并在博士期间发表了多篇高质量的学位论文,是一篇优秀的博士论文。

答辩过程中,表述清晰,能很好地回答提出的问题,经答辩委员会投票表决,建议授予其博士学位。

答辩委员会主席:周邦新

2005年12月28日

本论文工作的主要创新点

1. 本文利用纳米压痕方法,首次系统研究了具有显著力学和热学性能差异的多种块体非晶合金的塑性变形行为及其影响因素,总结了应变速率、玻璃转变温度以及结构改变对变形行为的影响。在此基础上,根据剪切转变区模型探讨了锯齿流变现象的形成机理。

2. 采用跨尺度的压痕方法,通过对合金压痕变形过程中的塑性变形区剪切带特征的直接观测,建立大块非晶合金微观变形行为与宏观力学性能之间的关系。

3. 首次采用纳米压痕的方法在具有低玻璃转变温度的La基和Ce基非晶合金中观测到明显的室温蠕变现象,计算出几种非晶合金的蠕变速率敏感指数,建立了非晶合金的黏弹性本构方程,探讨了非晶合金的蠕变的物理机制。

形行为的关系,通过研究结构弛豫和部分晶化对变形的影响,讨论了非晶基复合材料微观变形特征;利用纳米压痕手段研究了几种具有低玻璃转变温度的非晶合金的室温蠕变行为及其机制。主要实验结果和结论如下:

1. 通过铜模铸造方法制备出 $\text{Co}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Nb}_5$, $\text{Mg}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}\text{P}_{20}$, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$, $\text{Pt}_{51.5}\text{Cu}_{14.5}\text{Ni}_{5.5}\text{P}_{22.5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{37}\text{Sn}_5$ 和 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 七种体系的具有显著力学和热力学性能差异的块体非晶合金。

2. 在Mg基、Pd基、Zr基和Cu基非晶合金的纳米压入过

摘 要

块体非晶合金由于具有优异的力学性能在基础科学和实际应用领域越来越受到人们的关注。然而,块体非晶合金室温下缺乏显著的塑性变形从而限制了其在结构材料领域内的应用。因此,研究非晶合金的塑性变形机理和寻找提高塑性的途径是目前研究的热点问题。宏观性能测试过程中(比如压缩和弯曲实验),尽管一些合金成分表现出较好的塑性变形能力,但更多合金体系的宏观塑性变形量接近于零,这对系统地研究非晶合金的塑性变形机理造成很大困难。本文利用深度敏感纳米压痕、深度敏感显微压痕等微尺度力学性能测试手段,并结合宏观压缩性能研究,系统地、跨尺度地研究了多种块体非晶合金体系的塑性变形行为。探讨了非晶合金在塑性变形过程中的锯齿流变特征及其影响因素;深入研究了剪切带特征与变形行为的关系;通过研究结构弛豫和部分晶化对变形的影响,讨论了非晶基复合材料的微观变形特征;利用纳米压痕手段研究了几种具有低玻璃转变温度的非晶合金的室温蠕变行为及其机制。主要实验结果和结论如下:

1. 通过铜模铸造方法制备出 $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Nb}_5$, $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$, $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$, $\text{Pt}_{57.5}\text{Cu}_{14.7}\text{Ni}_{5.3}\text{P}_{22.5}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{37}\text{Sn}_3$ 和 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 七种体系的具有显著力学和热力学性能差异的块体非晶合金。

2. 在 Mg 基、Pd 基、Zr 基和 Cu 基非晶合金的纳米压入过

程中观测到明显的锯齿流变特征。在这几种合金体系中,锯齿流变行为受加载速率的影响:低加载速率促进锯齿流变而在高加载速率下抑制锯齿流变。Ni基、Fe基以及Ce基非晶合金在整个加载速率范围内都没有锯齿流变特征。

3. 非晶合金在纳米压入过程中的锯齿流变现象与合金体系的玻璃转变温度有关:具有适中玻璃转变温度的合金体系表现出显著的锯齿流变特征。

4. 通过深度敏感压痕方法并采用表面粘接技术研究了非晶合金压痕下方塑性变形区的形貌。结果表明,压痕下方的剪切带的尺度和密度与合金体系以及加载速率紧密相关:高的加载速率通常导致高的剪切带密度;具有高密度和细小尺度剪切带特征的合金体系在压入过程变形为连续的塑性变形。

5. 结构弛豫和原位形成及晶化形成的纳米晶削弱Nd基和Zr基块体非晶合金的锯齿流变趋势。

6. 具有低玻璃转变温度的La基和Ce基非晶合金在室温表现出蠕变变形特征。根据蠕变曲线得到材料压痕的蠕变速率和蠕变速率敏感指数,其结果很好地符合了广义的Kelvin模型。

关键词 块体非晶合金,剪切带,锯齿流变,纳米压痕,蠕变

Abstract

Bulk metallic glasses (BMGs) have attracted a great attention on fundamental science and practical applications due to their promising mechanical properties. However, in the area of structural applications, they are often limited by the lack of any significant plastic deformation at room temperature. Extensive effort have been devoted to the study of the plastic deformation mechanism and the to the finding of new method for improving the ductility in BMGs. Some BMGs show prominent ductility in constrained loading modes (e. g., compression or bending), while more BMG systems are quite brittle showing nearly zero plasticity during macroscopic mechanical measurements. Thus, the understanding of the plastic deformation mechanism is limited by lack of valuable information. In this thesis, we systematically studied the plastic deformation behavior in various BMG systems using depth-sensing nanoindentation and microindentation in microscopic scale, combined with uniaxial compression in macroscopic scale. The serrated flow feature at different loading condition in various systems was characterized by nanoindentation measurements, and the plastic deformation behavior was correlated with the shear band pattern underneath the indent after indentation.

Moreover, the effect of structural relaxation and partial crystallization on the plastic deformation behavior in two BMG systems is investigated for understanding the microscopic deformation mechanism in BMG based composites. In addition, the creep behavior and its mechanism in the BMGs with quite low glass transition temperature were also studied using nanoindentation. Some of the main results and conclusions are listed following:

1. Seven typical BMGs, $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Nb}_5$, $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$, $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$, $\text{Pt}_{57.5}\text{Cu}_{14.7}\text{Ni}_{5.3}\text{P}_{22.5}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{37}\text{Sn}_3$ and $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ differing strongly in mechanical and thermal properties have been prepared by copper casting method.

2. Serrated flow is observed in Mg-, Pd-, Zr, and Cu-based BMGs during nanoindentation, where rapid loading rate suppresses and slower loading rate promotes prominent serrations. No distinct serrated flow was observed in Ni-, Fe-, and Ce-based BMGs at the loading rate from 0.075 to 5.0 mN/s.

3. Serrated flow during nanoindentation is related to the glass transition temperature of BMGs. Prominent serrated flow is only observed at low loading rates during nanoindentation for the alloys with moderate glass transition temperature.

4. The subsurface plastic deformation zone of typical alloys after indentation was investigated through bonded interface technique using depth-sensing microindentation.

The size and density of shear bands in the alloys is related to the chemical composition and the loading rate. The alloys with high density and fine size of shear bands exhibit the smooth loading curves during indentation.

5. The structural relaxation and the presence of nanocrystals will suppress the serrated flow in Nd-and Zr-based BMGs.

6. The La- and Ce-based BMGs with quite low glass transition temperature exhibit a creep deformation at room temperature during nanoindentation. The creep rate and creep rate sensitivity are obtained, which can be well described by a generalized Kelvin model.

Key words bulk amorphous alloy, shear band, serrated flow, nanoindentation, creep

1.5 本论文的主要内容和意义	16
1.5.1 本论文工作主要内容	16
1.5.2 本论文工作主要意义	16
参考文献	17
第二章 实验原理和方法	23
2.1 本论文工作所选用大块非晶合金的体系	23
2.2 本论文工作所用的主要设备	23
2.3 非晶样品的制备	24
2.4 测试样品的制备	25
2.4.1 结构测试样品的制备	25
2.4.2 力学性能测试样品的制备	25
2.5 实验原理和方法	26

目 录

第一章 绪论	1
1.1 非晶合金及其发展历史	1
1.2 大块非晶合金的制备方法和应用前景	4
1.2.1 大块非晶合金的制备方法	4
1.2.2 大块非晶合金的性能	5
1.2.3 大块非晶合金的应用前景	8
1.3 块体非晶合金的力学性能	9
1.3.1 块体非晶合金的变形和屈服	10
1.3.2 块体非晶合金的断裂	12
1.4 纳米压痕方法及其在大块非晶合金变形行为 研究中的应用	13
1.5 本论文的主要内容和意义	16
1.5.1 本论文工作主要内容	16
1.5.2 本论文工作主要意义	16
参考文献	17
第二章 实验原理和方法	23
2.1 本论文工作所选用大块非晶合金的体系	23
2.2 本论文工作所用的主要设备	23
2.3 非晶样品的制备	24
2.4 测试样品的制备	25
2.4.1 结构测试样品的制备	25
2.4.2 力学性能测试样品的制备	25
2.5 实验原理和方法	26

2.5.1 纳米压痕实验原理和方法	26
2.5.2 显微深度压痕测试原理和方法	31
2.5.3 原子力显微镜的原理和方法	32
2.5.4 超声测量原理和方法	32
参考文献	33

第三章 块体非晶合金在纳米压入过程中的变形行为

研究	35
3.1 合金体系的选择及合金的结构和热稳定性	35
3.1.1 合金体系的选择	35
3.1.2 非晶合金的结构和热稳定性	35
3.2 大块非晶合金在纳米压入过程中的塑性变形行为	38
3.3 分析和讨论	42
3.3.1 加载速率对锯齿流变的影响	42
3.3.2 玻璃转变温度对压痕锯齿流变的影响	49
3.3.3 压痕锯齿流变的机理	52
3.4 本章小结	56
参考文献	57

第四章 大块非晶合金宏观力学性能与微观变形特征的研究

研究	60
4.1 序言	60
4.2 Mg 基、Zr 基非晶合金的宏观力学特性	61
4.3 非晶合金压痕下方剪切带的扩展	64
4.3.1 加载速率对非晶合金压痕下方剪切带扩展的影响	65
4.3.2 非晶合金体系对压痕下方剪切带扩展的影响	69
4.3.3 非晶合金宏观塑性与其压痕下方剪切带的	

4.3.3	关系	70
4.3.4	非晶合金宏观塑性与非晶合金原子结构的 关系	73
4.4	本章小结	75
	参考文献	75
第五章 结构改变对非晶合金微观变形行为的影响		77
5.1	Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni _{10.0} Be _{27.5} 非晶合金结构弛豫和 微观力学性能	77
5.1.1	Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni _{10.0} Be _{27.5} 非晶合金 弛豫引起自由体积变化	78
5.1.2	Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni _{10.0} Be _{27.5} 非晶合金结构 弛豫的微观力学特性	82
5.2	Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni _{10.0} Be _{27.5} 非晶合金部分晶化对 微观力学性能影响	84
5.3	Nd 基非晶合金及其复合材料的锯齿流变特征	88
5.3.1	Nd-Al-Ni-Cu-Fe 非晶合金的微结构	88
5.3.2	纳米压痕研究 Nd-Al-Ni-Cu-Fe 非晶合金的塑性变形行为	92
5.4	本章小结	96
	参考文献	97
第六章 La 基和 Ce 基块体非晶合金室温压痕蠕变特性		99
6.1	序言	99
6.2	线性黏弹性材料的本构关系	100
6.3	测试样品的制备和试验方法	103
6.4	非晶合金的结构和热稳定性	103
6.5	La 基和 Ce 基块体非晶合金的室温纳米压痕 蠕变特性	105