

# 局部塑性变形下铁基金属玻璃的致密化和非均匀性增强\*

江双双<sup>1)</sup> 朱力<sup>1)</sup> 刘思楠<sup>2)</sup> 杨詹詹<sup>1)</sup> 兰司<sup>2)</sup> 王寅岗<sup>1)†</sup>

1) (南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

2) (南京理工大学材料科学与工程学院, 格莱特纳米科学研究所, 南京 210094)

## 摘要

本文研究了经局部塑性变形后,  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在原子尺度上的结构演变及其对合金显微硬度的影响。借助砂纸作为传力的媒介, 作用于带材表面上的等效压力被充分放大, 发生塑性变形后合金表面产生了大量的剪切带。基于倒空间和实空间的同步辐射 X 射线衍射分析, 在塑性变形后, 合金结构的致密度增大, 过剩自由体积被排出, 并由此揭示了  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在短程及中程尺度上原子协同重排行为。结合高分辨透射电子显微观察的结果,  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在发生塑性变形后, 结构不均匀的程度将会加剧。此外, 不同于单轴加载下金属玻璃的加工软化,  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在发生局部塑性变形后, 维氏硬度增大, 表现出局部的加工硬化行为。从自由体积的角度看, 合金表面的大量剪切带可能是由于剪切带影响区域的重叠和交叉发生相互作用, 并加速原子迁移, 使自由体积湮灭的速率大于产生速率。

关键词: 金属玻璃, 力学性能, 短/中程有序, 同步辐射

PACS: 81.05.Kf, 62.20.F-, 75.40.-s, 41.60.Ap

基金: 国家自然科学基金(批准号: 51571115, 51871120)和江苏高校优势学科建设工程项目资助的课题。

† 通讯作者.E-mail: [yingang.wang@nuaa.edu.cn](mailto:yingang.wang@nuaa.edu.cn)

第一作者.E-mail: [jiangsswyl@163.com](mailto:jiangsswyl@163.com)

## 1 引言

与晶体不同，金属玻璃的塑性变形是以局部模式发生的，而应变则主要通过剪切带承载<sup>[1]</sup>。在大多数情况下，剪切带会很快发展成裂纹，并导致金属玻璃灾难性的破坏。同时，金属玻璃在塑性变形前后的力学性能也会表现出明显的差异。Li 等人<sup>[2]</sup>发现剪切带中的结构膨胀，会导致自由体积的突变，从而引起应变软化现象。然而，研究表明当金属玻璃的特征长度足够小<sup>[3]</sup>或处于三轴应力约束下时<sup>[4]</sup>则会表现出应变硬化行为，此外，相分离结构的形成也有利于金属玻璃变形后的硬化<sup>[5]</sup>。Spaepen<sup>[6]</sup>指出，当金属玻璃受到压力时，存在着自由体积相互竞争的过程：一方面，压力促进自由体积的产生，使材料趋于软化行为，而另一方面，类似于扩散的原子重排反过来又会导致自由体积的湮灭。因此，金属玻璃是否软化或硬化取决于变形过程中自由体积的产生和湮灭之间的相互作用。由于变形高度局限于剪切带中，材料的其他部分基本保持不变形<sup>[7]</sup>，因此伴随的结构变化是微弱的，难以通过实验手段进行检测，目前大多数的研究主要还是围绕剪切带周围或内部进行<sup>[8]</sup>。然而，最近的一些研究结果显示，对于金属玻璃来说，受剪切带影响的区域远远超出了剪切带本身<sup>[9, 10]</sup>。

目前，金属玻璃的结构不均匀性被普遍认为与合金的力学性能紧密关联<sup>[11, 12]</sup>，通过对结构不均匀性的合理调控，可以改变剪切带周围的应力场，从而改善金属玻璃的力学行为<sup>[13-15]</sup>。除了热处理<sup>[16, 17]</sup>和微合金化<sup>[18, 19]</sup>之外，塑性预变形也可以作为一种很有效的方法来调整金属玻璃的结构不均匀性<sup>[20]</sup>。Bian 等人<sup>[21]</sup>发现，Zr-Cu-Ni-Al-Ti 金属玻璃的结构不均匀性通过高压扭转（HPT）的严重塑性变形得到加强，并最终提高了材料的拉伸应变。然而，Zr-Ti-Cu-Ni-Be 金属玻璃在玻璃转化温度（ $T_g$ ）附近经 HPT 处理后，纳米压痕测量的结果表明合金硬度得到显

著提高，硬度分布变得更广泛<sup>[22]</sup>。鉴于此，塑性变形如何影响金属玻璃的力学性能和结构不均匀性仍不清楚。

本文我们采用了一种简单有效的途径，通过砂纸作为传力的媒介来产生大量的剪切带，即通过宏观的剪切变形来调节合金的结构不均匀性，研究局部塑性变形产生的大量剪切带对金属玻璃在变形前后整体结构（而不仅限于剪切带周围或内部）的变化；同时，探究了这些结构的变化对非晶合金的热响应和机械响应的影响。结果表明变形后的  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的释放焓降低，结构趋于致密化，不均匀性增强，但材料却呈现出局部硬化现象。因此，该局部塑性变形产生的独特结构异质性为理解非晶合金力学行为的结构起源提供证据。

## 2 材料与amp;方法

通过我们以前报道的单辊旋淬工艺<sup>[23]</sup>制备了厚度约 30  $\mu\text{m}$  的  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃带材。我们将得到的非晶带材剪成 2 mm 宽和 40 mm 长的小段，放于两片金相砂纸（粒度 W28）之间，形成一个三明治结构；然后采用电动液压机(型号：DY-60)分别在 0、1、3、5 和 7 tf 的载荷下加压 3 min，即施加的压强分别为 0、4.9、14.7、24.5 和 34.3 MPa（样品简记为 FSB-0、FSB-5、FSB-15、FSB-25 和 FSB-35），随后我们在低于居里温度（即 623 K）约 50 K 的温度下将样品退火 60 min，以释放残余应力。

样品的热行为通过差示扫描量热法（DSC，型号：Netzsch DSC404F3）来测量，采用 20 K/min 的加热速率和 30 mL/min 的氩气流速。样品的同步辐射 X 射线测量是在美国阿贡国家实验室先进光子源的 11-ID-C 线站上进行，测试所用 X 射线的能量为 105.7 keV，对应于 0.1173 Å 的波长，光斑大小为 0.5 mm×0.5 mm，使用 Perkin Elmer 非晶 Si 探测器获取二维衍射图谱，可获得波矢  $q$  高达 30 Å<sup>-1</sup> 的

衍射数据；获得的同步辐射数据使用 Fit2D 和 PDFgetX2 软件确定结构因子（即  $S(Q)$ ， $Q_{\max} \sim 30 \text{ \AA}^{-1}$ ），然后通过傅里叶变换得出相应的约化对分布函数（PDF）。此外，采用高分辨透射电子显微镜（HRTEM，型号：FEI Talos F200X）来表征样品变形前后的微观结构。采用数字显微硬度计（型号：HVS-1000A）来测量样品的硬度变化，载荷的大小为 1.96 N，加载时间为 10 s。通过金相显微镜（型号：LWD200-4XC）和扫描电子显微镜（SEM，型号：Hitachi S-4800）观察非晶带材变形前后的表面形貌。

### 3 实验结果与讨论

如图 1(a)所示为在电动液压机设备上对  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  非晶带材施加压力的示意图，为了保证样品和砂纸的良好接触，每一次加压前先用手轮进行预压。图 1(b)为选用的金相砂纸的金相显微图，可发现嵌入在砂纸中的氧化铝颗粒的尺寸在直径 10 到  $30\mu\text{m}$  之间，当对样品施压时，每个颗粒相当于一个微型压头，根据加压的不同，在样品表面的等效压力可以达到几兆帕到几十兆帕，从而导致局部塑性变形。如图 1(c)所示，变形前的非晶带表面光滑有金属光泽，变形后非晶条出现了轻微的褶皱，说明产生了明显的塑性应变。

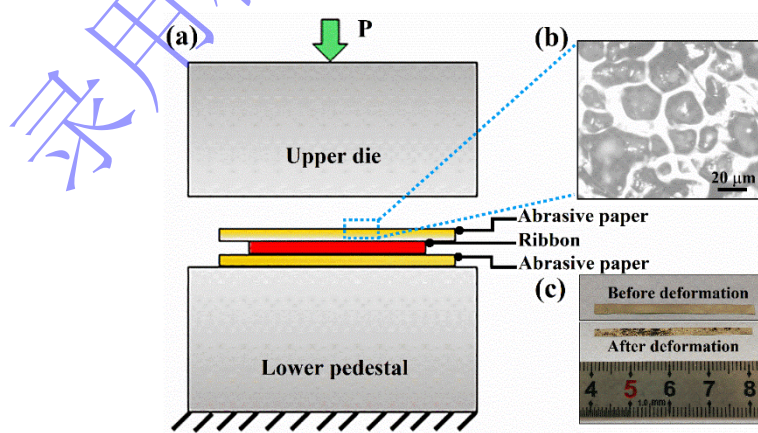


图 1 (a)  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  非晶带施加载荷的示意图；(b)砂纸的金相显微图像；

(c)样品变形前后的光学图片

**Fig. 1.** (a) Schematic diagram for the stress applying procedure of the  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$

amorphous ribbon. (b) Metallographic microscope images of the abrasive paper.

(c) Optical picture of samples before and after deformation.

图 2(a)-(c)为施加不同压力后  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃带表面的金相显微镜图像，图中的绿色箭头标出了剪切带的位置。FSB-0 样品表面平整且光亮，随着所施加载荷的增大，剪切带数量密度增大的同时，单条剪切带也不断向两端延伸。这表明我们的工艺提供了一种简单易行但却十分有效的方法，能够在条带状金属玻璃中同时生成大量剪切带，为探究剪切带诱导的金属玻璃结构演变提供了契机。与单轴压缩金属玻璃棒材的情况不同，图 2(a)-(c)所示的剪切带遍布整个金属玻璃带表面并且单条剪切带总是局限在特定的区域，而前者产生的剪切带沿着一个方向传播并跨越整个样品截面<sup>[2, 24]</sup>。我们利用 SEM 进一步观察带材表面的形貌差异，相应结果如图 2(d)-(f)所示。当  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃受到 5 MPa 的较低压力时（即 FSB-5 样品），剪切带均匀分布，各剪切带的间距约为 2-3  $\mu\text{m}$ 。随着所施加载荷的增大至 15 MPa，样品的剪切带开始出现分支，如图 2(e)中的插图所示。当压力进一步增大到 35 MPa 后，可以在金属玻璃带材的表面观察到主剪切带与次生剪切带间明显的相互作用与交叉，而主剪切带之间仍保持相对平行的分布。上述剪切带形貌随所施加载荷的逐渐变化意味着  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在发生塑性变形后，局域结构也处于不断演变的过程中。



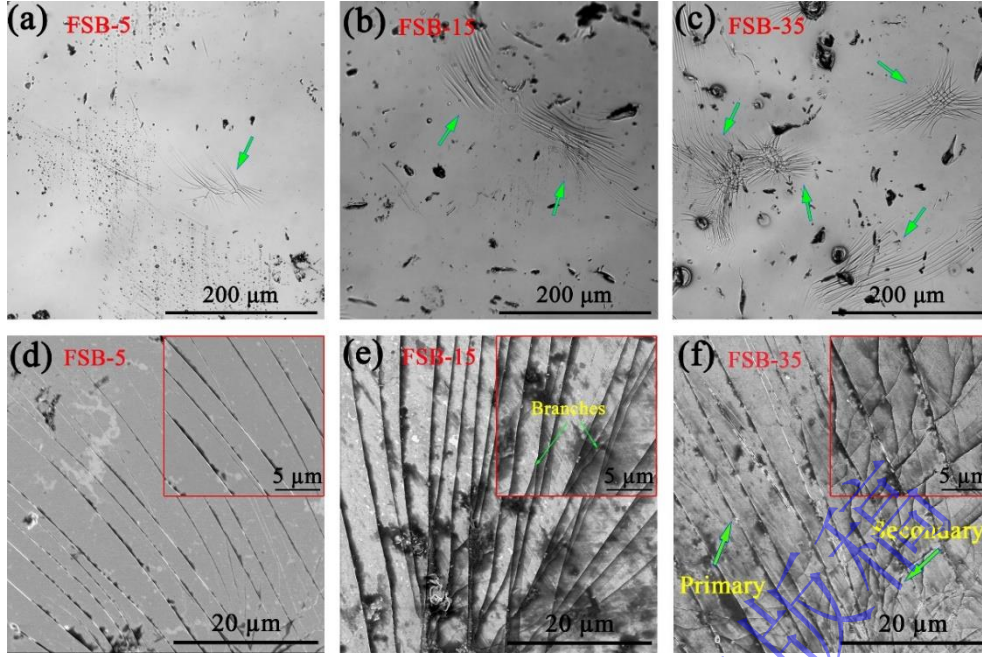


图 2 (a-c)  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在约 5、15 和 35 MPa 载荷下的金相显微图像和(d-f) 扫描电镜图像，插图为高倍放大的扫描电镜图像。

**Fig. 2.** (a-c) Metallographic microscope images and (d-f) SEM images of the  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glasses subjected to about 5, 15, and 35 MPa, respectively.

The insets are the SEM images with high magnification.

图 3(a)所示为  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在施加不同压力后的 DSC 曲线，其中插图 为  $T_c$  的局部放大，可发现，变形前后样品的特征温度，包括起始晶化温度 ( $T_x$ ) 和居里温度 ( $T_c$ )，在实验误差内几乎保持不变，这与低温退火诱导铁/钴基金属 玻璃弛豫所观察到的  $T_c$  向高温方向移动截然不同<sup>[25, 26]</sup>。然而，如图 3(b)所示，总 的释放焓 ( $\Delta H$ ) 随着压力的增加呈现出轻微的下降趋势，相对于 FSB-0 样品的  $\Delta H$  值 (-110.8 J/g)，变形后样品的  $\Delta H$  依次降低，从 FSB-5 样品的-107.5 J/g，分 别降为 FSB-15 的-101.6 J/g、FSB-25 的-99.4 J/g 和 FSB-35 的-97.9 J/g。在金属玻 璃中，较低的能量通常对应于原子较密排的状态<sup>[27]</sup>，在这种情况下，较小的总释 放焓意味着样品结构上的致密化得到增强。此外，放热峰的位置受基体材料结构

变化的影响很大<sup>[22]</sup>，可发现，随着压力的增加，第二放热峰的位置向低温方向移动（如图 3(c)所示），这些预示了样品在受到不同载荷的变形过程中，发生了短程或/和长程的原子扩散现象。

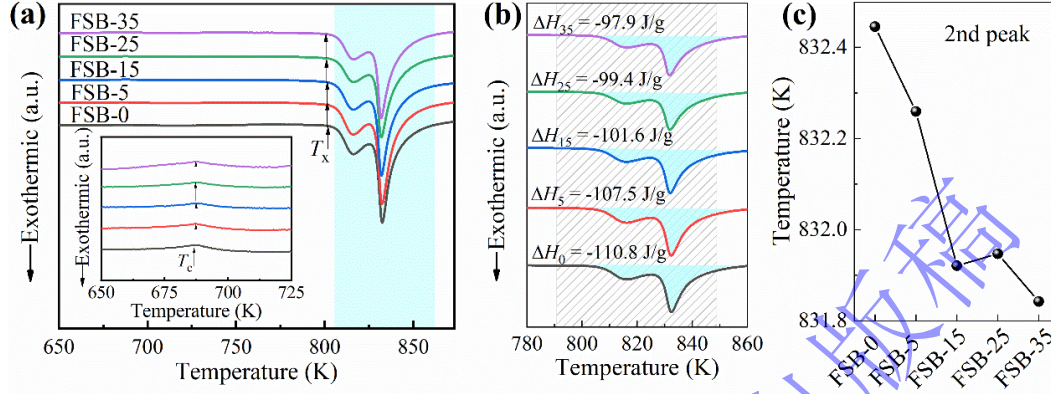


图 3 (a)样品变形前后的 DSC 曲线，插图是样品居里温度( $T_c$ )附近的放大图；  
(b)不同样品总的释放焓的比较；(c)各样品上所对应第二峰的位置。

**Fig. 3.** (a) DSC curves of the samples before and after deformation. The inset is the enlargement near the Curie temperature ( $T_c$ ) of samples. (b) Comparison of the total enthalpy release on various samples. (c) The position of the corresponding second peak on various samples.

为进一步确定样品结构随压力的演变，我们采用了同步辐射 XRD 分析。图 4(a)所示为在不同压力下  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的结构因子  $S(q)$ 。可发现， $S(q)$  曲线在  $q=3.3$  Å 附近出现主峰，随着  $q$  值的增大，出现一个劈裂的第二峰，在高  $q$  区域，曲线则在  $S(q)=1$  附近振荡，表明所有样品均处于非晶态。当样品发生塑性变形后，第一峰的峰位值  $q_1$  向右移动，如图 4(a)插图中第一峰周围的放大曲线所示。

我们用 pseudo-Voigt 函数拟合  $S(q)$  的第一峰，据此获取峰位值  $q_1$  与半高宽(FWHM)随压力的变化，如图 4(b)所示。由于  $q_1$  与金属玻璃的平均原子体积成幂次率关系<sup>[28, 29]</sup>， $q_1$  的单调递增表明变形后  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的结构变得致密，然而，

FWHM（与玻璃/液体的相关长度有关<sup>[30]</sup>）在实验误差范围内几乎没有变化。

此外，我们通过傅里叶变换将  $S(q)$  转换为约化对分布函数（PDF），在实空间内对结构演变进行更为深入的研究。图 4(c)显示了  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的约化对分布函数  $G(r)$  曲线，其中虚线标注了特征峰的位置，通过将所有的峰位  $r_i (i = 2-7)$  归一到  $r_1$ ，我们计算出  $r_i/r_1$  的比率分别为 1.65、1.97、2.50、3.35、4.15 和 4.92，这些值与在体心立方结构中发现的值相吻合，表明铁基金属玻璃具有隐藏的拓扑序<sup>[31]</sup>。当  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃塑性变形后， $G(r)$  曲线的变化十分细微，为了获取样品结构演变更为直观的图像，通过减去未变形的 FSB-0 样品的数据得到  $\Delta G(r)$  的相对变化，如图 4(d)所示。可发现， $\Delta G(r)$  中的峰的高度随着压力的增加呈现出上升的趋势；此外，这种变化并不局限于最近邻的原子壳层，而是通过团簇间的连接不断拓展到更高的配位层。对比 FSB-0 和 FSB-35 样品， $G(r)$  第一峰的差异拥有最大的绝对值（即  $\sim 0.24 \text{ \AA}^{-2}$ ），这相当于第一峰峰高的  $\sim 2.53\%$ 。然而，对应于  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的中程有序结构的特征峰峰强度的变化幅度事实上更为明显，以箭头标记的  $r_4$  处的峰值为例，其高度达到参考数据的 6.05%，换言之，是短程和中程尺度的原子协同重排促成了  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃变形后的致密化。

研究人员发现对金属玻璃进行变形（无论是弹性还是塑性）可以诱发结构不均匀性的变化<sup>[32, 33]</sup>。如图 4(e)所示，通过在  $\pm 5^\circ$  的圆弧上对二维图谱进行方位角  $\theta$  平均，获得了一系列随方位角  $\theta$  变化的衍射图谱。同样的，我们使用 pseudo-Voigt 函数拟合结构因子  $S(q)$  的第一峰，获得峰位值  $q_1$  随方位角  $\theta$  变化的信息，结果见图 4(f)。 $q_1$  与  $\theta$  的曲线似乎是波浪形的， $q_1$  在  $90^\circ$  左右达到最小值，在  $270^\circ$  左右达到最大值，表明存在原子级的结构不均匀性（或各向异性）。我们引入正弦函数  $q_1(\theta) = k + A \sin[\pi/\omega(\theta - \theta_c)]$  来拟合曲线，其中  $k$  是一个反映  $q_1$  平均值的



常数,  $\theta_c$  为相位角,  $A$  和  $\omega$  表示振动的振幅和频率, 拟合结果如图 4(f)中插图所示, 除 FSB-15 样品外, 拟合得到的振幅  $A$  和施加的压力大小整体上呈正相关性, 这表明局部塑性变形加剧了  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的结构不均匀性。

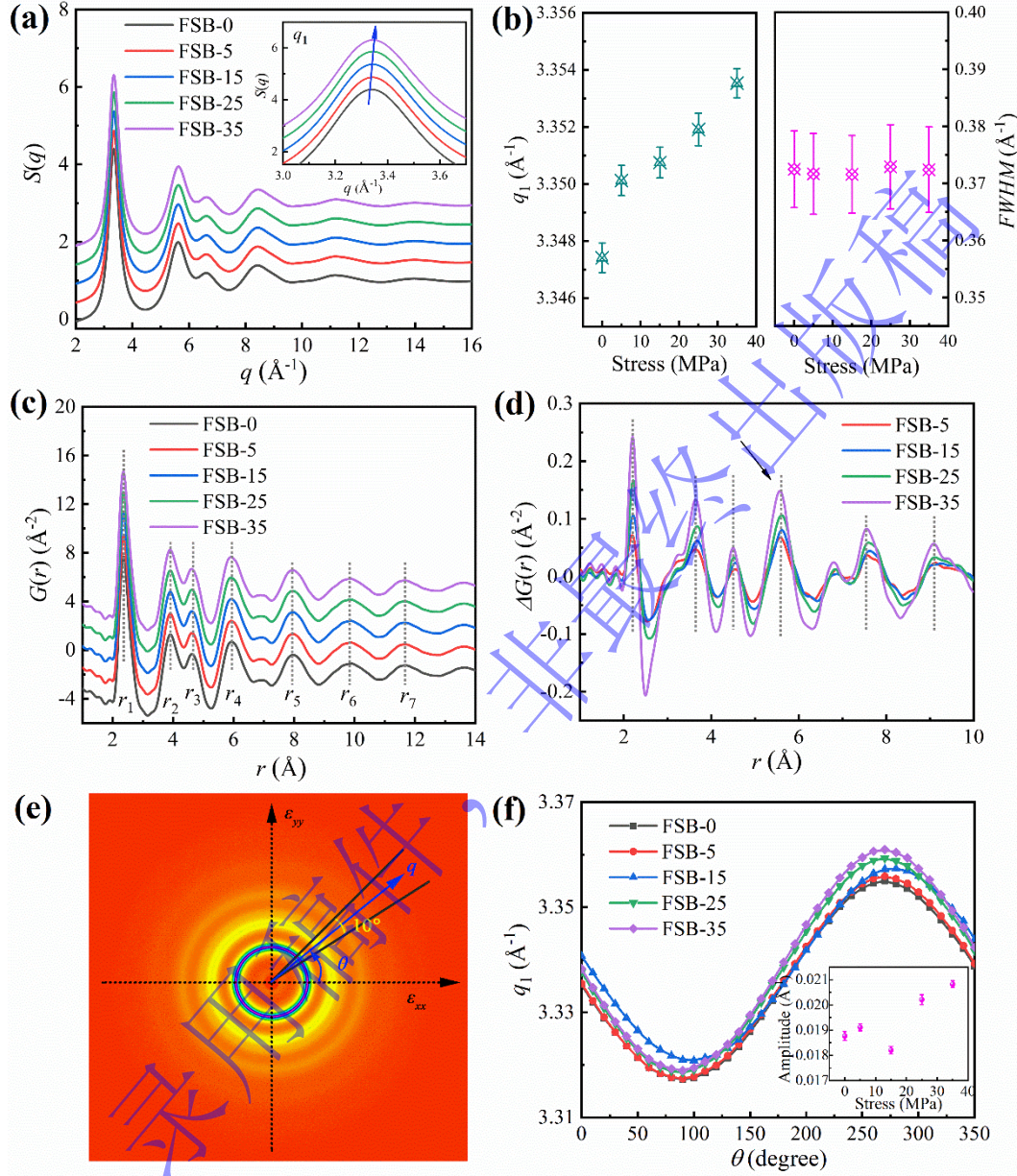


图 4. (a)  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的结构因子  $S(q)$ , 插图是第一峰附近的局部放大曲线 (为了清楚起见, 数据沿  $S(q)$  轴进行了移动); (b)  $S(q)$  中第一个峰的峰位和 FWHM; (c)  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的约化对分布函数  $G(r)$ , 其中虚线标记了特征峰的位置; (d) 通过减去未变形样品的数据得到的  $G(r)$  的差异; (e) 说明获取随方位角

变化的衍射图谱的示意图；(f)由 pseudo-Voigt 函数拟合  $S(q)$  中第一个峰的峰位与方位角的函数。插图是由正弦函数拟合得出的振幅

**Fig. 4.** (a) Structure factor  $S(q)$  of the  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glasses. Inset is the enlarged curves around the first peak. The data is shifted along  $S(q)$  axis for clarification. (b) Peak position and FWHM of the first peak in  $S(q)$ . (c) Reduced pair distribution function  $G(r)$  of the  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glasses, in which the dashed lines label the positions of characteristic peaks. (d) The difference in  $G(r)$  obtained by subtracting the data of the undeformed sample as a reference. (e) A schematic diagram illustrating the acquisition of angular-dependent diffraction patterns. (f) Position of the first peak in  $S(q)$  obtained from pseudo-Voigt function fitting as a function of angle. Inset is the amplitude of oscillation derived from the sinusoidal function fitting.

据报道，可以利用  $G(r)$  曲线峰位置的移动来描述体积应变  $\varepsilon$ （即  $\varepsilon = (r/r_0)^3 - 1$ ）<sup>[34, 35]</sup>。当塑性变形后， $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃从短程到中程尺度范围内的应变均为负的体积应变，这与图 5(a)中基于结构因子分析所得的材料结构致密化相吻合。此外， $\varepsilon$  的绝对值随着所施加压力的增大而增大，并且所有数据点整体上都落在同一条直线上，即不具有长度尺度依赖性，如图 5(b)所示。尽管  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在更大的尺度范围内以不均匀的模式开展塑性变形（图 2），但在短程及中程尺度，其结构上的响应是相对均匀的，这与热激发下的结构演化略有不同，在热激发下，金属玻璃的短程有序结构对热弛豫更为敏感<sup>[23]</sup>。因此，结合  $G(r)$  曲线的分析结果，我们认为  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在发生塑性变形后的致密化是由发生在短程以及中程尺度的原子协同重排引起的。

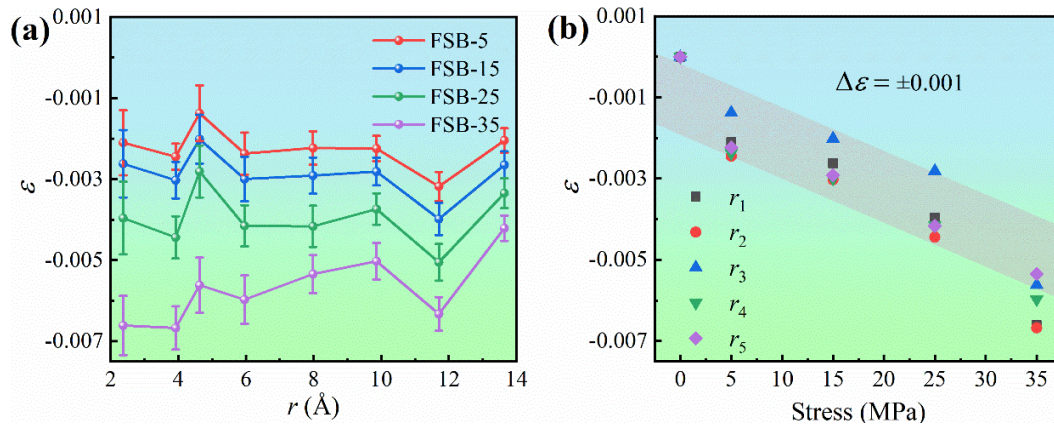


图 5 (a)由  $G(r)$  曲线峰位置的相对位移确定的不同压力下  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的体积应变  $\varepsilon$ ; (b)体积应变  $\varepsilon$  随压力的变化

**Fig. 5.** (a) Volume strain  $\varepsilon$  of  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glasses at various pressures

determined from the relative displacement of the peak position of the  $G(r)$ . (b) The variation of the volume strain  $\varepsilon$  with pressure.

图 6 所示为  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃塑性变形前后的 HRTEM 图像，插图是相对应的快速傅里叶变换（FFT）图案，进一步说明样品处于非晶态。图 6(a)所示，未变形 FSB-0 样品的 HRTEM 图像呈现“迷宫状”的均匀图案，而 FSB-35 样品中，观察到大量特征尺寸约为 3 nm 的暗区，如图 6(b)中黄色圆圈所标注；同时，嵌入的放大图像显示没有晶格条纹，这排除了由塑性变形引起的微小晶粒的存在。因此，我们认为图像中的暗区对应于样品中密度较高的区域，从拓扑结构的角度看，此处含有较少的自由体积<sup>[36]</sup>。此外，我们也进行了 FSB-0 和 FSB-35 样品的环形暗场扫描 TEM（ADF-STEM）测量，如图 6(c)和(d)所示，在纳米尺度上检测到由暗区和亮区交替形成的不均匀对比<sup>[37]</sup>；可发现，与 FSB-0 样品相比，FSB-35 样品的明暗区清晰可辨，呈现出尺寸约 2~3 nm 的暗区，这进一步表明塑性变形后样品的结构不均匀性程度增加。



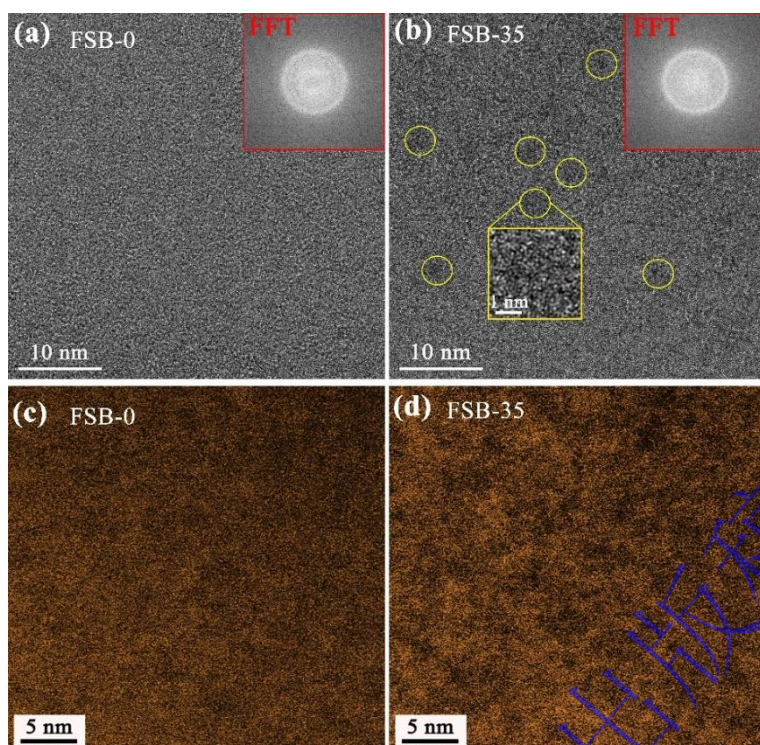


图 6  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃未变形(a)和变形(b)的 HRTEM 图像，插图的是相对应的快速傅里叶变换(FFT)模式，黄色的圆圈标出了低亮度的区域； $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃未变形(c)和变形(d)的环形暗场扫描 TEM (ADF-STEM)图像。

**Fig. 6** HRTEM images of the undeformed (a) and deformed (b)  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glasses. The insets are the corresponding Fast-Fourier-Transform (FFT) patterns. The yellow circles mark the regions with low brightness. Annular dark-field scanning TEM (ADF-STEM) images of the undeformed (c) and deformed (d)  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glasses.

上述倒空间和实空间的分析表明， $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃不仅使塑性变形样品的结构不均匀性得到增强，而且结构趋于致密化，这暗示材料此时将表现为加工硬化行为。图 7(a)和(c)分别显示了变形前后样品的维氏硬度压痕阵列的金相显微镜图，可发现，在压头区域周围存在两种类型的局部塑性变形行为，即半圆形的剪切带以及沿径向传播的裂纹<sup>[38]</sup>。与未变形的 FSB-0 样品相比，FSB-35 样品的局



部塑性变形可以抑制径向裂纹，使半圆形的剪切带占据主导。此外，我们将从 36 个不同位置获取的维氏硬度绘制成二维等值线图，如图 7(b)和(d)所示，每个压痕之间的距离为 50  $\mu\text{m}$ 。可发现，未变形的  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的硬度在 580 ~ 680 HV 之间波动，反映样品在微米尺度的不均匀性，相类似的现象在  $\text{FeNiPC}$  非晶合金中也有报道<sup>[39]</sup>，相比之下，FSB-35 样品的维氏硬度的波动范围则增大，表明合金的不均匀程度加剧。此外，未变形的 FSB-0 样品的平均硬度值为~628 HV，而发生塑性变形的 FSB-35 样品，维氏硬度增大到~720 HV，平均硬度提高了 14.6%，表现出了加工硬化行为。

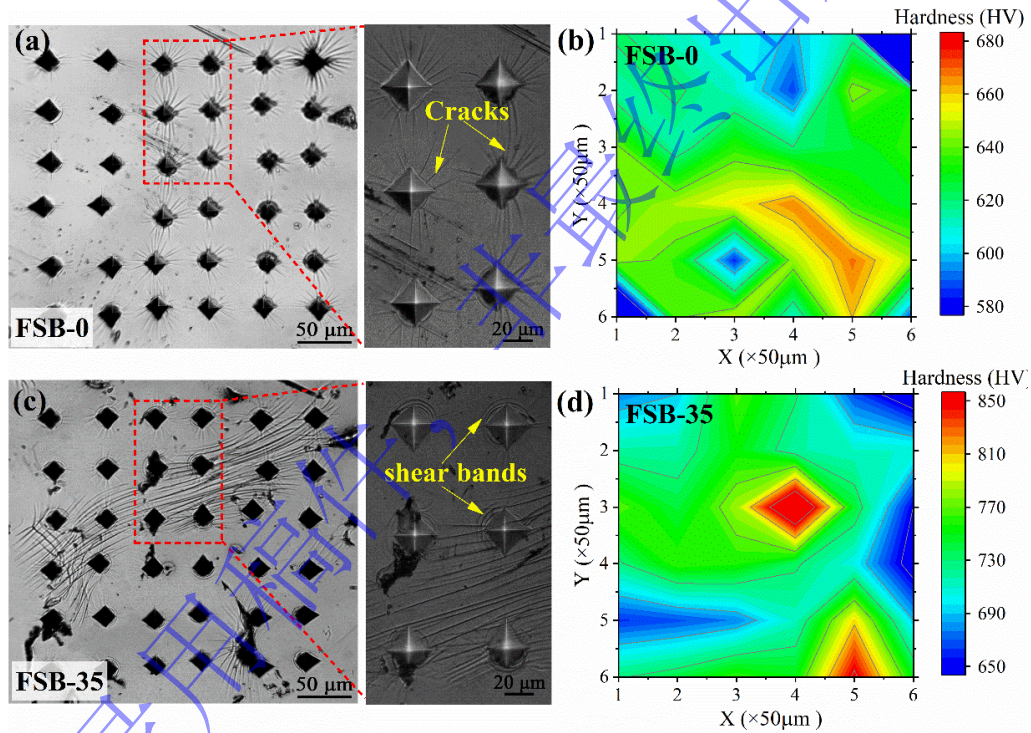


图 7 未变形(a)和变形(c)  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃压痕的金相显微镜图像；未变形

FSB-0 试样(b)和 FSB-35 试样(d)的维氏硬度等值线图

**Fig. 7.** Metallographic microscope images of the indentations for the undeformed (a) and deformed (c)  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glasses. Vickers hardness contour plots of the undeformed FSB-0 sample (b) and the FSB-35 sample (d).

上文观察到的  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的局部加工硬化可以归因于结构致密化<sup>[40]</sup>和均匀性增强<sup>[42]</sup>，它提高了剪切强度并阻碍了剪切带的径向传播，这与之前文献报道的 Zr 基金属玻璃在单轴压缩的情况下，出现应变软化<sup>[43]</sup>和原子堆积致密度减小的现象<sup>[44]</sup>截然不同。如图 8 所示的塑性变形前后原子结构排列示意图，变形前，合金的原子排列相对松散，少量原子移动能力较强，存在大量的自由体积；施加压力则加速了原子迁移，使自由体积湮灭的速率大于产生速率，原子的排列变得更加密集，降低了原子的移动能力，结构趋于致密化。此外，由于局部塑性变形的不均匀性作用，虽然整体原子排列密集，但仍然存在少量原子相对松散的排列（即红色虚线区域），使得不同区域的原子的移动能力差异增大，从而导致图 8 中塑性变形后样品的结构不均匀性加强。最近的磁力显微镜观察<sup>[9]</sup>和高能纳米束 X 射线衍射<sup>[10]</sup>的结果显示剪切带的影响区域可以延伸至距离剪切带中心几十乃至上百个微米的区域，并且剪切带周围存在应变梯度，多个剪切带之间正是通过各自周围影响区域的叠加发生相互作用，我们预计，遍布整个表面的多个剪切带将引起剪切带影响区的明显重叠，造成类似于晶态合金中的位错堆积的效果，在局部塑性变形之后，径向的变形将受到阻碍。另一方面，研究发现在 Zr-Cu-Al 金属玻璃中，与未变形的样品相比，变形样品剪切带周围的松弛动力学速度提高 10 倍<sup>[45]</sup>。所以，本塑性变形使得样品中多个剪切带同时激活和传播，自由体积湮灭的速率预计将超过产生速率，如同步辐射 XRD 已证明变形后样品的整体结构致密度增加，从而导致了硬度的增加。

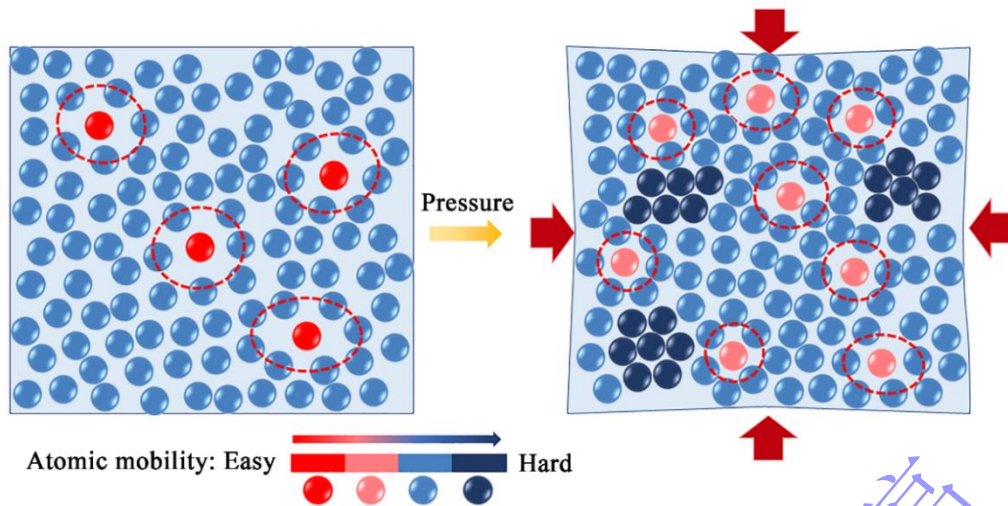


图 8 施加压力前后  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃的原子结构示意图

**Fig. 8** Schematic of atomic structure for  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  metallic glass before and after applying pressure.

#### 4 结 论

本研究中，我们采用了一种简单而有效的方法，通过砂纸作为介质来传输并放大作用在  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃带材表面的等效压强，可以在合金表面产生大量的剪切带并诱发局域塑性变形，为探究剪切带诱导的非晶合金结构演变提供了契机。通过同步辐射 XRD 分析，我们观察到变形后样品的结构因子  $S(q)$  上第一峰位置随着压力的增大不断向高  $q$  方向移动，表明合金的结构致密度逐渐增大，过剩自由体积湮灭，实空间上的分析结果表明，合金的致密化源于短程及中程尺度上的原子协同重排。同时，我们还发现  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃在发生塑性变形后，结构不均匀程度增大，这一点可以通过  $S(q)$  第一峰峰位值随方位角的正弦波动以及 HRTEM 和 ADF-STEM 图像中明暗区对比的出现加以证明。此外，与单轴加载下非晶合金的加工软化不同，上述结构演变有助于增强合金后续变形的抗力，维氏硬度测试的结果显示，相对于未变形的  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  金属玻璃带，塑性变形的 FSB-35 样品的维氏硬度提高了约 14.6%，样品表现为加工硬化行为。

感谢美国能源部(DOE)科学办公室的先进光子源设施资源, 由阿贡国家实验室运营 (合同号: DE-AC02-06CH11357)。

## 参考文献

- [1] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mat. Sci. Eng. R* **74** 71
- [2] Pan J, Chen Q, Liu L, Li Y 2011 *Acta Mater.* **59** 5146
- [3] Jang D, Greer J R 2010 *Nat. Mater.* **9** 215
- [4] Pan J, Ivanov Y P, Zhou W H, Li Y, Greer A L 2020 *Nature* **578** 559
- [5] Wang T, Si J J, Wu Y D, Lv K, Liu Y H, Hui X D 2018 *Scripta Mater.* **150** 106
- [6] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [7] Dmowski W, Yokoyama Y, Chuang A, Ren Y, Umemoto M, Tsuchiya K, Inoue A, Egami T 2010 *Acta Mater.* **58** 429
- [8] Rosner H, Peterlechner M, Kubel C, Schmidt V, Wilde G 2014 *Ultramicroscopy* **142** 1
- [9] Shen L Q, Luo P, Hu Y C, Bai H Y, Sun Y H, Sun B A, Liu Y H, Wang W H 2018 *Nat. Commun.* **9** 4414
- [10] Shahabi H S, Scudino S, Kaban I, Stoica M, Escher B, Menzel S, Vaughan G B M, Kühn U, Eckert J 2016 *Acta Mater.* **111** 187
- [11] Ma E, Ding J 2016 *Mater. Today* **19** 568
- [12] Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M, Kato H, Casalini R, Crespo D, Pineda E, Yao Y, Yang Y 2019 *Prog. Mater. Sci.* **104** 250
- [13] Cubuk E D, Ivancic R J S, Schoenholz S S, Strickland D J, Basu A, Davidson Z S,



- Fontaine J, Hor J L, Huang Y R, Jiang Y, Keim N C, Koshigan K D, Lefever J A, Liu T, Ma X G, Magagnosc D J, Morrow E, Ortiz C P, Rieser J M, Shavit A, Still T, Xu Y, Zhang Y, Nordstrom K N, Arratia P E, Carpick R W, Durian D J, Fakhraai Z, Jerolmack D J, Lee D, Li J, Riggelman R, Turner K T, Yodh A G, Gianola D S, Liu A J 2017 *Science* **358** 1033
- [14] Wei D, Yang J, Jiang M Q, Wei B C, Wang Y J, Dai L H 2019 *Phys. Rev. B* **99** 014115
- [15] Zhu F, Song S X, Reddy K M, Hirata A, Chen M W 2018 *Nat. Commun.* **9** 3965
- [16] Li B S, Xie S H, Kruzic J J 2019 *Acta Mater.* **176** 278
- [17] Wakeda M, Saida J 2019 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **20** 632
- [18] Kim H K, Ahn J P, Lee B J, Park K W, Lee J C 2018 *Acta Mater.* **157** 209
- [19] Luo L S, Wang B B, Dong F Y, Su Y Q, Guo E Y, Xu Y J, Wang M Y, Wang L, Yu J X, Ritchie R O, Guo J J, Fu H Z 2019 *Acta Mater.* **171** 216
- [20] Ebner C, Escher B, Gammer C, Eckert J, Pauly S, Rentenberger C 2018 *Acta Mater.* **160** 147
- [21] Bian X L, Zhao D, Kim J T, Sopu D, Wang G, Pippan R, Eckert J 2019 *Mater. Sci. Eng. A* **752** 36
- [22] Kovács Z, Schafler E, Kis V K, Szommer P J, Révész Á 2018 *J. Non-Cryst. Solids* **498** 25
- [23] Dai J, Wang Y G, Yang L, Xia G T, Zeng Q S, Lou H B 2017 *Scripta Mater.* **127** 88
- [24] Wang J G, Hu Y C, Guan P F, Song K K, Wang L, Wang G, Pan Y, Sarac B,

Eckert J 2017 *Sci. Rep.* **7** 7076

[25] Taghvaei A H, Shirazifard N G, Ramasamy P, Bednarčik J, Eckert J 2018 *J. Alloy.*

*Compd.* **748** 553

[26] Yüce E, Sarac B, Ketov S, Reissner M, Eckert J 2021 *J. Alloy. Compd.* **872**

159620

[27] Huang B, Ge T P, Liu G L, Luan J H, He Q F, Yuan Q X, Huang W X, Zhang K,

Bai H Y, Shek C H, Liu C T, Yang Y, Wang W H 2018 *Acta Mater.* **155** 69

[28] Ma D, Stoica A D, Wang X L 2009 *Nat. Mater.* **8** 30

[29] Zeng Q S, Kono Y, Lin Y, Zeng Z D, Wang J Y, Sinogeikin S V, Park C, Meng Y,

Yang W G, Mao H K, Mao W L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 185502

[30] Micoulaut M, Bauchy M 2013 *Phys. Status Solidi B* **250** 976

[31] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6035

[32] Dmowski W, Iwashita T, Chuang C P, Almer J, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.*

**105** 205502

[33] Liu S N, Wang L F, Ge J C, Wu Z D, Ke Y B, Li Q, Sun B A, Feng T, Wu Y,

Wang J T, Hahn H, Ren Y, Almer J D, Wang X L, Lan S 2020 *Acta Mater.* **200** 42

[34] Taghvaei A H, Shahabi H S, Bednarčik J, Eckert J 2015 *J. Appl. Phys.* **117**

044902

[35] Scudino S, Stoica M, Kaban I, Prashanth K G, Vaughan G B M, Eckert J 2015 *J.*

*Alloy. Compd.* **639** 465

[36] Chen Z Q, Huang L, Wang F, Huang P, Lu T J, Xu K W 2016 *Mater. Design* **109**

179

- [37] Zhu F, Hirata A, Liu P, Song S X, Tian Y, Han J H, Fujita T, Chen M W 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 215501
- [38] Jaafari Z, Seifoddini A, Hasani S 2019 *Metall. Mater. Trans. A* **50** 2875
- [39] Sarac B, Ivanov Y P, Chuvilin A, Schoberl T, Stoica M, Zhang Z L, Eckert J 2018 *Nat. Commun.* **9** 1333
- [40] Wang Z T, Pan J, Li Y, Schuh C A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 135504
- [41] Stolpe M, Kruzic J J, Busch R 2014 *Acta Mater.* **64** 231
- [42] Das J, Tang M B, Kim K B, Theissmann R, Baier F, Wang W H, Eckert J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205501
- [43] Bhowmick R, Raghavan R, Chattopadhyay K, Ramamurty U 2006 *Acta Mater.* **54** 4221
- [44] Tong Y, Iwashita T, Dmowski W, Bei H, Yokoyama Y, Egami T 2015 *Acta Mater.* **86** 240
- [45] Küchemann S, Liu C Y, Dufresne E M, Shin J, Maaß R 2018 *Phys. Rev. B* **97** 014204

# Densification and heterogeneity enhancement of a Fe-based metallic glass under local plastic flow<sup>\*</sup>

S.S. Jiang<sup>1)</sup>, L. Zhu<sup>1)</sup>, S.N. Liu<sup>2)</sup>, Z.Z. Yang<sup>1)</sup>, S. Lan<sup>2)</sup>, Y.G. Wang<sup>1)</sup><sup>†</sup>

1) (College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and

Astronautics, Nanjing 211106, China)

2) (Herbert Gleiter Institute of Nanoscience, School of Materials Science and Engineering, Nanjing

University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

## Abstract

After local plastic flow, the atomic-scale structure and concomitant mechanical property evolution are investigated for a ribbon-shaped Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> metallic glass. By serving abrasive papers as a medium to transport the pressure, the equivalent pressure on the ribbon surface is sufficiently magnified. Multiple shear bands pervading along their surface generate simultaneously after deformation. We revealed a densification process triggered by the cooperative atomic rearrangements in the short and medium-range by analyzing the synchrotron diffraction patterns in reciprocal and real spaces. Meanwhile, the local plastic flow enhances the structural heterogeneity. In contrast to the strain-softening under uniaxial loading, these structural changes contribute to improved resistance to subsequent deformation. As a result, the Vickers hardness of the deformed Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> metallic glass increases compared to the undeformed sample, manifesting a local strain-hardening behavior.

**Keywords:** Metallic glass, Mechanical properties, Short/Medium-range order, Synchrotron radiation.



\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51571115, 51871120) and a Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

录用稿件，  
非最终出版稿