

# 一种新的具有室温大塑性的 Zr 基块体非晶合金

孙亚娟, 邢大伟, 黄永江, 沈 军

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 通过二元共晶比例法设计了一种新的具有室温大塑性的  $Zr_{51}Al_{9.96}Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  块体非晶合金。该合金室温压缩最大强度达 2356 MPa, 塑性应变达 14.6%。高分辨透射电镜(HRTEM)及热分析(DSC)结果表明, 压缩过程的变形诱发了纳米晶化。纳米晶的形成一方面诱发新的剪切带的形成, 增加了剪切带的密度; 另一方面阻碍了剪切带的进一步扩展, 使大量初始剪切带与二次剪切带的交割和分叉, 因而导致所研究非晶合金优异的塑性变形能力。

**关键词:** Zr 基块体非晶合金; 塑性; 剪切带; 纳米晶

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0054-05

块体非晶合金保持了与液态相近的微观结构, 不存在晶粒晶界、位错、析出相以及成分偏析与夹杂等缺陷, 因而具有高强度、高硬度以及高弹性应变极限等优异的力学性能<sup>[1~5]</sup>。然而正是由于缺少位错、孪晶等晶体缺陷, 块体非晶合金难以像晶态材料一样, 发生持续塑性变形和加工硬化行为, 而是产生高度局域化的剪切带, 导致灾难性的脆性断裂, 严重制约了块体非晶合金作为工程材料的应用。最近, 文献相继报道了 Zr-<sup>[6,7]</sup>、Pd-<sup>[8]</sup>、Cu-<sup>[9,10]</sup>、Pt-<sup>[11]</sup>、Ni-<sup>[12]</sup>、Ti-<sup>[13]</sup> 基块体非晶合金在室温下的大塑性, 这些研究表明, 块体非晶合金在室温下的塑性变形能力对成分存在着很大的依赖性, 因而开发新的具有大塑性的非晶合金是目前块体非晶领域研究的热点问题之一。本研究应用二元共晶比例法设计了一种新的具有大塑性的非晶合金, 并初步探讨其大塑性变形的起因。

## 1 实验方法

采用的原料为碘化法制备的锆(Zr99.5%)、电解铜(Cu 99.9%)、电解镍(Ni 99.9%)、高纯铝(Al99.99%)。合金锭的熔炼采用磁控钨极电弧炉, 电弧熔炼时采用高纯氩气保护。为了得到均匀的合金成分, 母合金反复翻转熔炼 3~4 次, 采用铜模吸铸法制备出直径为 2 mm 的非晶合金棒。

利用日本理光 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)对制备样品的相结构进行测试。透射电子显微镜(TEM)的结构分析是在 JEOL JEL-2010 型透射电镜上进行, 加速电压为 200 kV, 采用电解双喷方

式进行样品减薄。室温压缩测试是在 Instron 5500 型万能材料试验机上进行。压缩试样采用直径 2 mm 的圆柱形试样, 长径比为 2:1, 保持两端平行与垂直, 应变速率为  $4 \times 10^{-4} s^{-1}$ 。采用 Hitachi 公司的 S-570 型扫描电镜(SEM)对压缩试样的断口进行观察。非晶合金的热性能由 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris-1 型差示扫描量热仪(DSC)进行测试。DSC 工作时采用流动的高纯 Ar 气保护, 升温速率 20 K/min。变形后的 HRTEM 和 DSC 试验的取样在压缩断口位置。

## 2 实验结果

### 2.1 $Zr_{51}Al_{9.96} Ni_{14.34}Cu_{24.7}$ (at%)块体非晶合金的成分设计

首先根据二元共晶比例法设计一种新的 Zr 基块体非晶合金新成分。大量的研究表明, 在 Zr-Al-Ni-Cu 合金系中, 结晶和晶化反应的产物主要为 Zr-Cu、Zr-Ni、Zr-Al 的金属间化合物<sup>[14~16]</sup>, 因此可以认为 Zr-Cu、Zr-Ni、Zr-Al 原子对之间形成的金属间化合物为该合金系中非晶相形成的主要竞争相, 如果合金熔体中这些竞争晶体相的析出能力大致平衡, 相互之间的阻碍与牵制作用增加, 将会极大地抑制初始晶化相的析出, 从而获得高玻璃形成能力的非晶合金成分。采用二元共晶比例法, 根据二元相图,  $Zr_{38}Cu_{62}$ 、 $Zr_{51}Al_{49}$ 、 $Zr_{64}Ni_{36}$  分别为具有较低的共晶点且其共晶产物均为线性化合物, 因而选择他们作为基本的单元, 所得到的非晶成分可用下式表达:

$$C_{\text{amor}}=a(Zr_{38}Cu_{62})+b(Zr_{64}Ni_{36})+c(Zr_{51}Al_{49})$$

收稿日期: 2008-06-05

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划和国家自然科学基金(50771040)资助项目

作者简介: 孙亚娟, 女, 1978 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: sunyajuan1998@126.com;

通讯作者: 沈 军, 教授, 博士生导师, 电话: 0451-86403195, E-mail: junshen@hit.edu.cn

选择了  $a=b=6.375/16$ ,  $c=3.25/16$ (详细的比例系数的调整, 另文再述), 即可得到新合金成分  $Zr_{51}Al_{9.96}Ni_{14.34}Cu_{24.7}$ 。图 1a 为  $Zr_{51}Al_{9.96}Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  合金的 XRD 图谱。可见, 该合金的 XRD 谱呈典型的非晶漫散射峰, 没有可识别的晶体相所对应的 Bragg 衍射峰。为了进一步研究非晶合金的结构特征, 进行了透射电镜分析, 图 1b 为合金的高分辨透射电镜(HRTEM)及相应的选区电子衍射(SAED)图。可见, 该合金的 HRTEM 图为均匀混乱无序的非晶特征, 其 SAED 图为单一的晕环。这些结构分析都充分证明了本试验得到的  $Zr_{51}Al_{9.96}Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  为完全的非晶态结构。

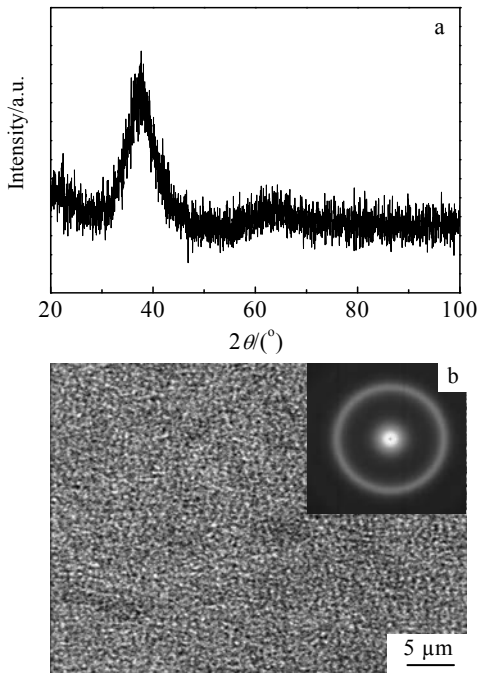


图 1  $Zr_{51}Al_{9.96} Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  合金的 XRD 图谱(a)与高分辨透射照片及相应的选区电子衍射图(b)

Fig.1 XRD pattern (a) and HRTEM image as well as corresponding SAED pattern (b) of the as-cast  $Zr_{51}Al_{9.96} Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  BMG sample with diameter of 2 mm

### 2.2 $Zr_{51}Al_{9.96} Ni_{14.34}Cu_{24.7}$ 非晶合金的室温压缩变形行为

图 2 为  $Zr_{51}Al_{9.96} Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  块体非晶合金室温压缩应力-应变曲线。该非晶合金在单向加载条件下, 最大强度达 2356 MPa, 并且塑性达到了 14.6%, 该合金在具有高强度的同时, 还拥有优异的塑性。图 3 为块体非晶合金断口 SEM 照片。可见, 试样断裂不是沿着最大剪切应力面发生, 而是沿与加载轴呈  $44^{\circ}$ 角进行(图 3a), 该非晶合金的断裂行为亦符合 Mohr-Coulomb 准则<sup>[17]</sup>。

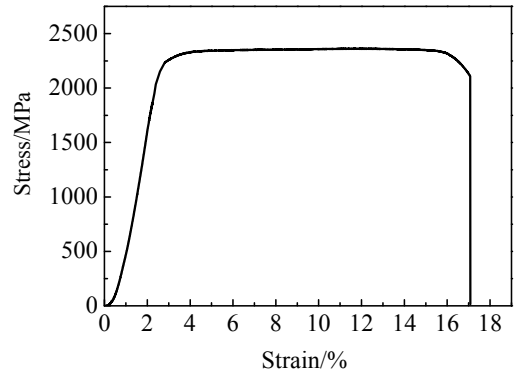


图 2  $Zr_{51}Al_{9.96} Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  块体非晶合金的室温压缩应力-应变曲线

Fig.2 Uniaxial compressive stress-strain curves tested at room temperature for as-cast  $Zr_{51}Al_{9.96}Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  alloys with strain rate of  $4 \times 10^{-4} s^{-1}$

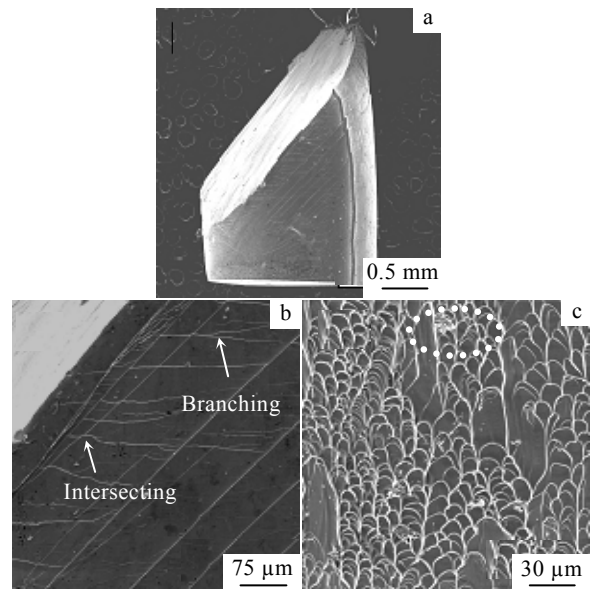


图 3  $Zr_{51}Al_{9.96} Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  块体非晶合金断口的 SEM 照片  
Fig.3 Fracture feature of the fractured  $Zr_{51}Al_{9.96} Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  BMG sample: (a) the fracture angle, (b) multiple shear bands, and (c) the vein pattern on the fracture surface

试样侧面靠近断口区域, 可以看到高密度的剪切带形成, 且呈波浪状分布。一次剪切带与二次剪切带之间彼此相互交割, 同时剪切带的分支清晰可见, (如图 3b 箭头所示)。剪切带的这种分布状态对非晶的塑性起着至关重要的作用。该样品的压缩断口呈现典型的脉状花样(图 3c)。非晶材料在剪切断裂过程中, 剪切带内储存了较大的应变能, 断裂瞬间应变能释放造

成剪切带内合金产生局部熔化，熔化后的非晶合金容易发生流动从而形成脉络状的特征。同时，断口表面存在着重新凝固后留下的熔滴状特征<sup>[18,19]</sup>(如图 3c 的圆圈位置所示)。

### 2.3 微观结构观察

材料的塑性变形能力与其微观结构密切相关<sup>[20]</sup>。为了深入了解所研究合金发生大的塑性变形的起因，采用高分辨透射电镜(HRTEM)观察了变形后的样品内部结构(见图4)。变形后其断口附近出现了6~10 nm的纳米晶，并分布于非晶基体上，如图4圆圈所示。而未变形前的铸态样品(图1b)，则表现出混乱无序的非晶特征，观察不到纳米晶的存在。这种微观结构上的变化与绝热升温及流动应力的作用相关。本研究的实验结果与Kim K B<sup>[21]</sup>和Zhang T<sup>[22]</sup>等人报道TiCu基和Cu基非晶合金变形后的结果相类似。

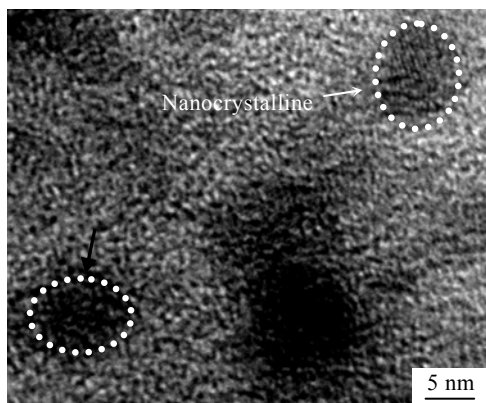


图 4 Zr<sub>51</sub>Al<sub>9.96</sub> Ni<sub>14.34</sub>Cu<sub>24.7</sub> 铸态的样品及变形后的样品断口附近 HREM 图  
Fig.4 HRTEM image near fracture surface, revealing the presence of nanocrystallites in the amorphous matrix

### 2.4 铸态样品与断裂试样断口区域样品的热分析

为了进一步证实变形引入了纳米晶化现象的发生。采用DSC研究了样品变形前后晶化焓的变化，如图5所示。结果表明，与铸态样品相比，变形后的样品的晶化放热峰的面积明显减小，即晶化焓减小，再次证实了变形过程中纳米晶的析出。

## 3 讨论

对于块体非晶合金塑性变形机理尚处在探索阶段，还没有定论。研究者相继提出了几种不同的变形机制<sup>[23]</sup>：(1)非晶合金的大塑性与高的泊松比有关；(2)非晶合金的相分离导致其产生较大塑性；(3)非晶基体上大量1~2 nm尺度中程序的存在增强了块体非晶合金

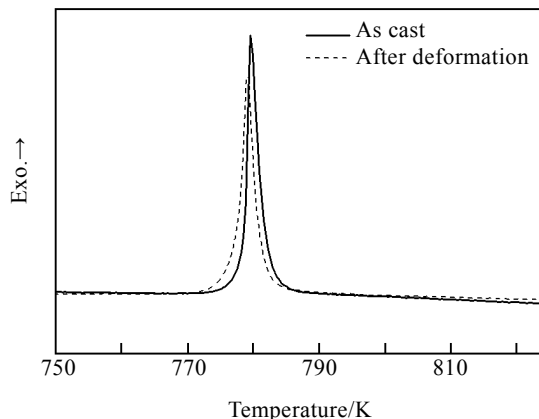


图 5 Zr<sub>51</sub>Al<sub>9.96</sub> Ni<sub>14.34</sub>Cu<sub>24.7</sub> 铸态的样品及变形后的样品断口附近的 DSC 曲线  
Fig.5 DSC traces of as-cast sample as well as deformed near fracture surface

的塑性；(4)变形诱发纳米晶化导致塑性增强；(5)软区与硬区模型<sup>[6]</sup>等。本工作所研究的 Zr<sub>51</sub>Al<sub>9.96</sub> Ni<sub>14.34</sub>Cu<sub>24.7</sub> 非晶合金也具有优异的塑性变形能力。在试验中，发现变形后的合金断口附近出现了尺度为6~10 nm 纳米晶分布于非晶基体上。变形中引入的这些纳米尺度晶体有效地阻碍了剪切带的扩展，并诱发新的剪切带形成，使得剪切带发生分支，进而导致材料体现大的宏观塑性。图 6 为剪切带的初始扩展及其在遇到纳米晶后的扩展状况。在变形的初始阶段，纳米晶尚未形成，剪切带沿最大剪切面方向形成并沿此方向扩展，如图 6a 所示。随着变形的加剧，在绝热升温及剪切流动应力的作用下，原子的结构发生重排，从而引入了少量的纳米晶化，这些纳米晶的形成极大地改变了非晶合金自由体积的分布，它们作为钉扎点会影响剪切带的进一步扩展<sup>[24]</sup>。这种钉扎效应使得剪切带的扩展方向由沿最大剪切面方向转变为复杂的多重方向，这些受阻剪切带与初始剪切带之间会发生交割，同时受阻剪切带彼此之间也会发生交割，如图 6b 和 6c 所示。这些细小纳米晶在有效地阻碍了剪切带扩展的同时，还会诱发新的剪切带形成，块体非晶合金在应力作用下，产生应力集中，会形成一些原子尺度的个体流变缺陷。在更高的应力作用下，受阻的流变缺陷会在纳米晶周围发生变向运动而产生分支甚至增殖，进而形成数量很多、弯折的剪切带(如图 6d 所示)。剪切带发生交割与分支能将塑性应变分散，且在任意一个分支里的剪切应力都大于单个的、没有分支的剪切带，这使得剪切带发展成为贯穿整个试样的裂纹非常困难，从而使材料的塑性得到增强。

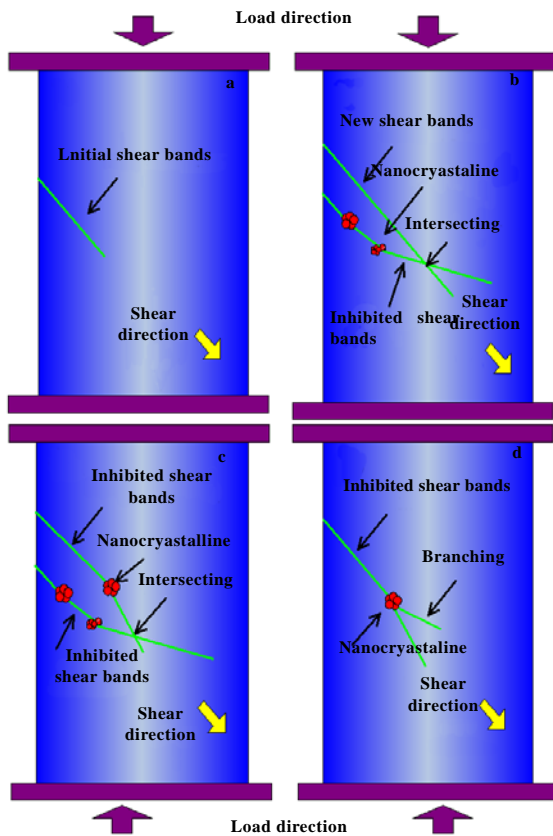


图 6 剪切带的初始扩展及其遇到纳米晶阻碍后的扩展图

Fig.6 Schematic diagrams of shear band propagation for the studied glass alloy: (a) initial shear bands propagation, (b) the inhibited shear bands intersect with the new activated shear bands, (c) the inhibited shear bands intersect with each other, and (d) branching of shear bands

## 4 结 论

新的  $Zr_{51}Al_{9.96}Ni_{14.34}Cu_{24.7}$  非晶合金具有优异的室温力学性能，其最大室温压缩强度达 2356 MPa，塑性应变达到 14.6 %。

### 参考文献 References

[1] Greer A L. *Science* [J], 1995, 267: 1947

- [2] Johnson W L. *MRS Bull* [J], 1999, 24: 42
- [3] Inoue A. *Acta Mater* [J], 2000, 48: 279
- [4] Telford M. *Mater Today* [J], 2004, 7: 36
- [5] Ashby M F, Greer A L. *Scripta Mater* [J], 2006, 54: 321
- [6] Liu Y H, Wang G, Wang R J *et al. Science*[J], 2007, 315:1385
- [7] Das J, Tang M B, Kim K B, Theissmann R *et al. Phys Rev Lett* [J], 2005, 94: 205501
- [8] Yao K F, Ruan F, Yang Y Q, Chen N. *Appl Phys Lett* [J], 2006, 88: 122106
- [9] Oh J C, Ohkubo T, Kim Y C *et al. Scripta Mater* [J], 2005, 53: 165.
- [10] Chen L Y, Fu Z D, Zhang G Q *et al. Phys Rev Lett* [J], 2008, 100: 075 501
- [11] Schroers J, Johnson W L. *Phys Rev Lett* [J], 2004, 93: 255 506
- [12] Wang K, Fujita T, Pan D *et al. Acta Mater* [J], 2008, 2: 47
- [13] Huang Y J, Shen J, Sun J F. *Appl Phys Lett* [J], 2007, 90: 081 919
- [14] Shen J, Zou J, Ye L *et al. J Non-Crys Solids* [J], 2005, 351: 2519
- [15] Lu Z P, Shen J, Xing D W *et al. Appl Phys Lett* [J], 2006, 89: 071 910
- [16] Chen W, Wang Y, Qiang J *et al. Acta Materialia* [J], 2003, 51: 1899
- [17] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. *Acta Mater* [J], 2003, 51: 1167
- [18] Liu C T, Heatherly L, Eaton D S *et al. Metall Mater Trans A* [J], 1998, 29: 1811
- [19] Wright W J, Schwarz R B, Nix W D. *Mater Sci Eng A* [J], 2001, 319~321: 229
- [20] Dong Wei(董伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 728
- [21] Kim K B, Das J, Venkataraman S *et al. Appl Phys Lett* [J], 2006, 89: 071 908
- [22] Zhang T, Men H. *J Alloys Compd*[J], 2007, (434~435): 10
- [23] Eckert J, Das J, Pauly S *et al. J Mater Res* [J], 2007, 22(2): 285
- [24] Guo F Q, Poon S J, Shiflet G J. *Appl Phys Lett* [J], 2003, 83: 2575

## A New Type of Zr-Al-Ni-Cu Bulk Metallic Glass with High Plasticity at Room Temperature

Sun Yajuan, Xing Dawei, Huang Yongjiang, Shen Jun  
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** In present work, a new type of bulk metallic glass quaternary alloy,  $Zr_{51}Al_{9.96}Ni_{14.34}Cu_{24.7}$ , was designed by using binary eutectic clusters method. The new alloy displays a high strength up to 2356 MPa and a large plastic strain of 14.6% at room temperature according to compression test. The excellent ductility of the present glassy alloy is attributed to the deformation to induce the nanocrystalline, which can induce the formation of numerous new shear bands and enhance the density of shear bands; on the other hand, to influence the propagation of shear bands to intersect and to branch during deformation process, as a result, the plasticity of alloy is improved.

**Key words:** bulk metallic glass; plasticity; shear band; nanocrystalline

---

Biography: Sun Yajuan, Candidate for Ph.D., School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: sunyajuan@1998@126.com; Corresponding Author: Shen Jun, Professor, Tel: 0086-451-86403195, E-mail: junshen@hit.edu.cn