

# The Effect of Nanocrystals on the Plastic Deformation Ability of CuZr-Based BMG

Lincai Zhang<sup>1,2</sup>, Zhenya Song<sup>3</sup>, Xiaodong Guo<sup>1</sup>, Yanhua Hou<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jiangsu Provincial Key Laboratory for Intervental Medical Devices, Huai'an

<sup>2</sup>State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an

<sup>3</sup>Shaoxing University, Shaoxing

Email: [vicande@hotmail.com](mailto:vicande@hotmail.com)

Received: Sep. 30<sup>th</sup>, 2014; revised: Oct. 15<sup>th</sup>, 2014; accepted: Oct. 30<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The CuZr-based fully amorphous alloy and composites containing *in-situ* nanocrystals with large size were prepared. Without the influence of specimen geometry, their mechanical behaviors under compression were systematically studied and compared, confirming the important role of *in-situ* nanocrystals on the plastic deformation ability. At the same time, the coexistence of free volume and small nanocrystals can efficiently enhance the plastic deformation ability, providing a useful guideline for large plasticity in BMG composites with nanocrystalline prepared from fully amorphous alloy.

## Keywords

Nanocrystals, Free Volume, Mechanical Behaviors, Fracture Morphology

---

# 纳米晶对CuZr基非晶合金变形行为的影响

张临财<sup>1,2</sup>, 宋振亚<sup>3</sup>, 郭啸栋<sup>1</sup>, 侯彦华<sup>1</sup>

<sup>1</sup>江苏省介入医疗器械研究重点实验室, 淮安

<sup>2</sup>西安交通大学, 金属材料强度国家重点实验室, 西安

<sup>3</sup>绍兴文理学院, 绍兴

Email: [vicande@hotmail.com](mailto:vicande@hotmail.com)

收稿日期: 2014年9月30日; 修回日期: 2014年10月15日; 录用日期: 2014年10月30日

## 摘要

本文制备了较大尺寸的CuZr基完全非晶合金以及含有原位析出纳米晶组织的非晶复合材料,在排除试样几何尺寸影响的基础上,研究了上述两种材料在压缩加载下的变形行为,证实了原位析出纳米晶对CuZr基非晶合金的塑性变形能力具有重要作用。同时提出了自由体积和细小纳米晶的共同存在可以有效的提高非晶合金的塑性变形能力,为从非晶合金中制备具有良好塑性的纳米晶非晶复合材料的韧化提供了思路。

## 关键词

纳米晶, 自由体积, 变形行为, 断口形貌

## 1. 引言

非晶合金的独特性能和应用前景得到了广泛的关注。研究者们相继开发了一系列高强度的 Cu 基大块非晶合金体系[1]-[4], 这些 Cu 基大块非晶合金具有很高的屈服强度, 同时也有着很好的塑性, 是目前大块非晶合金研究的一个热点。

最近许多研究报道发现一些非晶合金体系具有大的塑性断裂应变, 某些情况甚至有大于 50% 的压缩塑性应变, 其中 Cu-Zr 基块体非晶如  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  [5],  $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$  [6] [7],  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$  [8]。这些 CuZr 基非晶合金表现出与传统完全非晶合金迥异的力学性能。如含有纳米晶的  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  非晶合金的室温压缩塑性超过 50% [5],  $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$  非晶合金的塑性变形也达到 18%, 并且变形过程中伴随着“加工硬化”。同时, Lee 等人[9]也发现  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7$  非晶合金具有大的压缩塑性, 认为变形过程中导致的纳米晶化是主要原因, 并提出了激活能的概念来衡量纳米晶化的难易。与此同时, Kumar [10]也进一步研究了 CuZr 基非晶合金的压缩变形能力及其变形机制, 发现纳米晶化是这些 CuZr 基非晶合金具有大塑性应变的原因。可见, 究竟是变形导致的纳米晶化[9] [10]还是原位生成的纳米晶[5]-[8]是 CuZr 基非晶合金具有大塑性的主要原因, 目前尚存在争议。很明显, 尽管目前这些细小纳米晶提高塑性的作用机制尚存在争论, 但可确定是这些细小纳米晶提高了材料的塑性。然而最近的报道表明, 非晶合金的宏观试样的室温压缩塑性具有“越小越软”的趋势[11]。不幸的是, 所有上述报道的 CuZr 基非晶的压缩试样尺寸都不大于 2 mm, 因此就不能排除试样尺寸对非晶合金的影响。这就迫切需要澄清上述多种因素对于 CuZr 基非晶合金塑性变形能力的影响, 为获得大塑性的非晶合金提供思路。

## 2. 实验材料和方法

实验所需的 Zr, Cu, Al 等均来自北京翠柏林公司, 其原料纯度都在 99.9% 以上。本实验用的成分(原子百分比)主要为  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$ , 铜模吸铸法分别制备直径 3, 3.5, 4 mm 的圆柱形试样。室温单向压缩在 MTS 810 实验机上进行, 应变速率为  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 每组试样至少有 3 件, 压缩试样的尺寸按高径比 2:1 进行加工。

本次实验 XRD 分析选用的机型为 D/MAX-YA 型, Cu/K $\alpha$  靶, 电压 45 KV, 电流 80 mA, 扫描角度 20°~80°。场发射高分辨电镜(HRTEM)的型号为 JEM2100 F, 利用双喷减薄的方法制备透射试样。双喷所选用的腐蚀液是甲醇和硝酸的混合溶液, 浓度配比为 4:1。双喷时, 严格控制实验条件, 并使试样的温度维持在-40℃以下。采用 JSM-6700 F 型扫描电子显微镜进行断口观察。退火处理为把铸态直径 3.5 mm 试

样封装到真空(小于  $6 \times 10^{-3}$  Pa)石英管中在 673 K, 保温 15 分钟后空冷。本次实验的差热分析在法国 SETATAM 公司的 Labsys TG/DSC 上进行, 测试升温速率为 0.33 K/s。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 非晶样品的组织确定

如图 1 所示, 所有尺寸和退火后的试样的 XRD 曲线均呈现很宽的慢散射峰而没有出现任何尖锐的晶化峰, 这是非晶态合金典型的 XRD 衍射特征。然而要注意的是, 由于 XRD 的精度较低, 如果非晶合金中晶态析出相的尺寸在几个纳米以下, 特别是析出量也很少时, 普通的 XRD 很难检测到这样的结构变化 [12], 因此需要进一步的结构观察。

图 2 给出了不同直径柱状试样的 TEM 明场相和相应的选区衍射图。对于 3 mm 的试样, 高分辨相表

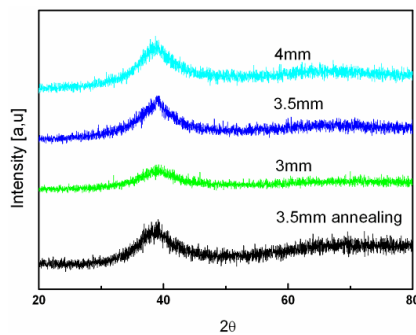


Figure 1. XRD patterns of rod samples with different diameters

图 1. 不同直径柱状试样的 XRD 图

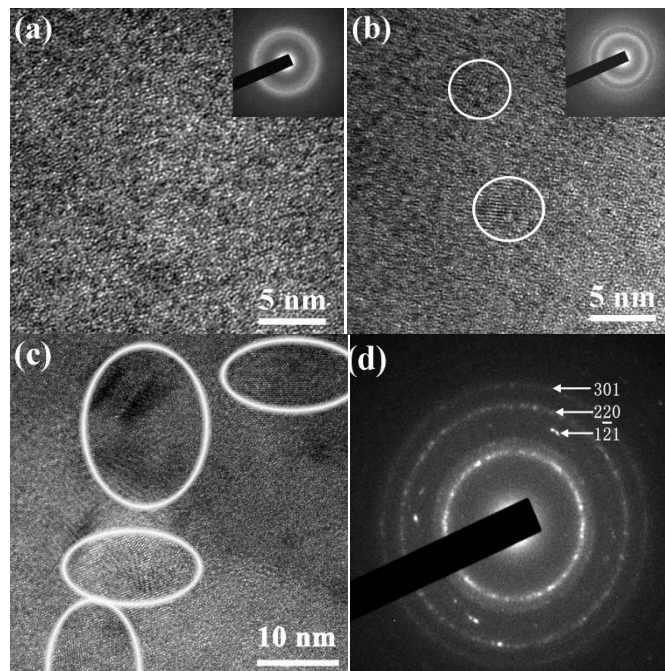


Figure 2. HRTEM images and the corresponding SAD patterns of rod samples with different diameters; (a)  $\Phi 3$  mm; (b)  $\Phi 3.5$  mm; (c)  $\Phi 4$  mm; (d) SAED patterns of  $\Phi 4$  mm

图 2. 不同直径试样的高分辨(HRTEM)图片和相应的选区衍射; (a)  $\Phi 3$  mm; (b)  $\Phi 3.5$  mm; (c)  $\Phi 4$  mm; (d)  $\Phi 4$  mm 试样的选区衍射(SAED)

现出很均匀的结构，没有任何纳米晶、相分离等结构的出现，相应的选区衍射也证实了其完全非晶的组织结构，如图 2(a)所示。对于 3.5 mm 的试样，在高分辨相上可以观察到有 3~5 nm 的纳米晶粒的析出，选区衍射也出现了相应的纳米晶环，如图 2(b)所示。对于 4 mm 的试样，可以明显的看到有许多晶粒的析出，高分辨相说明这些晶粒的尺寸已经在 20 nm 以上，如图 2(c)所示。通过对选区衍射斑点的标定，可以得知，析出的晶体相为 B2 结构的 CuZr 相，晶格常数为 0.3254 nm，如图 2(d)。需要注意的是，3.5 mm 的退火试样并没有发现其组织结构与铸态有明显不同，其高分辨图与铸态试样类似，在此没有给出。这说明退火处理并没有改变合金的非晶本质。

通过对晶化之前结构弛豫放热峰的积分可以间接得到样品内部自由体积的含量。对于同一成分的非晶态合金，非晶合金中的自由体积变化与 DSC 上第一个放热峰面积之间存在着一定的关系[13]。通过对比退火前后的试样，如图 3 所示，可以明显的发现，其自由体积有显著的不同，其中退火试样中，几乎没有任何自由体积的存在。

上述的结果表明，退火处理只改变了非晶合金的自由体积含量，而对其非晶结构没有影响。

### 3.2. 非晶样品的压缩变形

图 4 给出了不同直径的  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  非晶合金在  $2 \times 10^{-4}$  的应变速率进行室温单轴压缩试验的工程应力应变曲线。 $\Phi 3$  mm 的完全非晶试样表现出有限的塑性，这与传统的非晶合金的压缩塑性是类似的。值得注意的是， $\Phi 3.5$  mm 的样品表现出明显塑性变形，其塑性应变量达到 13.6%。在如此大的尺寸展现出如此大的塑性，这是以往报道所不曾有的。然而，经过退火处理后，其塑性急剧降低至 1%，如图 3 所示，说明自由体积严重影响了非晶合金的变形行为。与此同时，随着试样尺寸的增大， $\Phi 4$  mm 样品的塑性应变急剧减少至 1%。并且我们发现含有纳米晶的  $\Phi 3.5$  mm 的样品具有最高的屈服强度为 1930 MPa，而  $\Phi 4$  mm 样品的屈服强度就已经下降到 1841 MPa，与  $\Phi 3$  mm 完全非晶的屈服强度 1796 MPa 相差不大。

### 3.3. 非晶样品的压缩断口观察

图 5 给出了室温压缩变形后的断裂表面形貌。 $\Phi 3$  mm 试样在达到屈服后，沿着单一的剪切带迅速扩

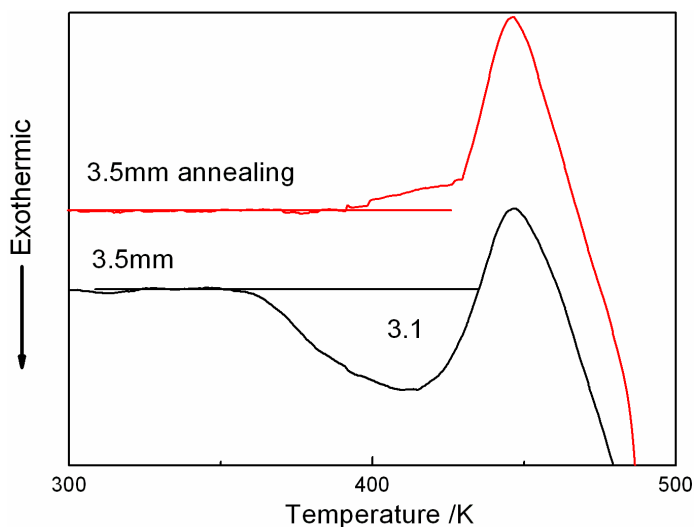
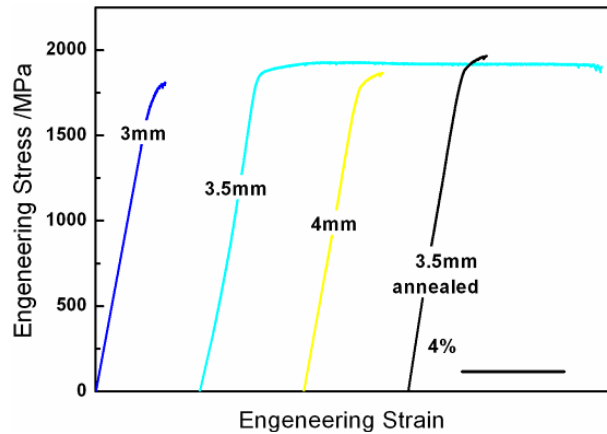
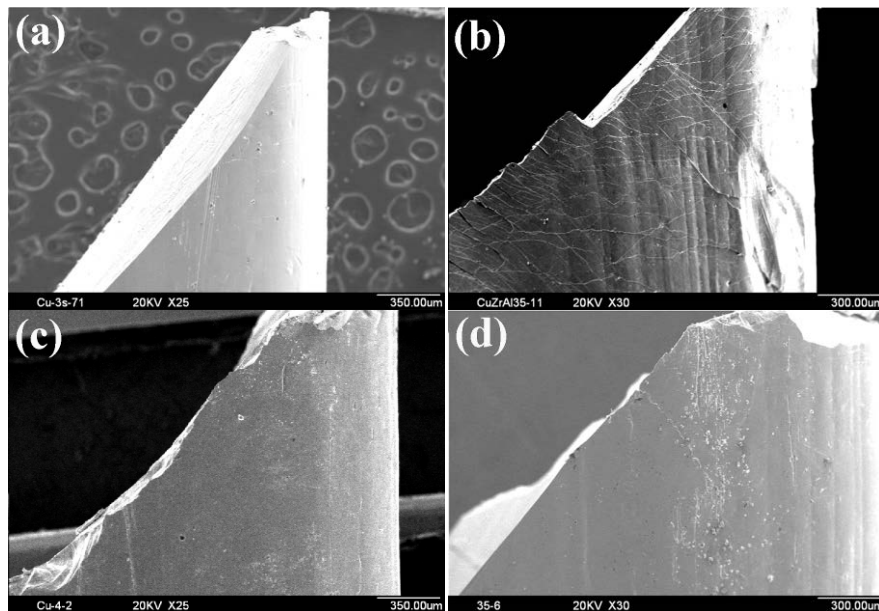


Figure 3. DSC curves of as-cast and as-annealed samples of  $\Phi 3.5$  mm (free volume)

图 3.  $\Phi 3.5$  mm 的铸态和退火态试样 DSC 曲线(自由体积)



**Figure 4.** Compressive engineering stress-strain curves of  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  samples with different diameters and the annealing  
**图 4.**  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  不同尺寸和退火试样的非晶合金的压缩工程应力应变曲线



**Figure 5.** Fracture morphology of  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  bulk metallic glass with different diameters; (a) 3 mm; (b) 3.5 mm; (c) 4 mm; (d) 3.5 mm as annealed  
**图 5.** 不同直径的  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  压缩断裂后的表面形貌; (a) 3 mm; (b) 3.5 mm; (c) 4 mm; (d) 3.5 mm 退火

展，从而导致失效，表现为典型非晶的断裂方式图 5(a)。而  $\Phi 3.5\text{ mm}$  含有细小纳米晶的试样则表现出完全不同的断裂方式。试样的表面呈现出密集的剪切带，且这些剪切带相互连接并且交割，从而有效的阻碍了单一剪切带的扩展，提高了试样的塑性变形能力[14]。最后，当沿着某一条剪切带的滑移位移过大时，试样就沿着该剪切带发生断裂，如图 5(b)所示。对于  $\Phi 4\text{ mm}$  和  $\Phi 3.5\text{ mm}$  退火试样，如图 5(c)和图 5(d)所示，其变形方式类似于完全非晶合金，均沿着一条主剪切带滑移形成裂纹导致迅速失效，试样的表面没有其它任何剪切带的存在，这与其力学性能是一致的。对于  $\Phi 4\text{ mm}$  的试样来说，由于析出晶体尺寸的增大，导致晶体和基体界面处存在大的应力集中。在外加载荷作用下，裂纹易于在此界面处形成，从而导致快速失效[15]。

### 3.4. 纳米晶化的影响

早期的研究表明, 在外加应力的帮助下, 非晶合金也会发生纳米晶化[16]。德国 Revesz 等学者[17]通过对  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$  非晶薄带高压扭转后的微观组织观察发现, 少量的塑性变形可以导致一种纳米晶的析出, 而严重的塑性变形会导致两种纳米晶的析出。Lee 等人[9]在 Cu 基块体非晶的室温压缩变形过程中也观察到了纳米晶的析出, 利用热力学和动力学观点揭示了压缩变形导致的纳米晶化机理, 提出了激活能是控制纳米晶化的主要因素[9], 晶化激活能越低, 相应的相变速率就越快, 越容易形成晶体。这种应力驱动纳米晶化的产生使得在加压过程中形变集中, 促进了剪切带的产生, 从而提高了合金的塑性。Chen 等人[18]对  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  非晶薄带弯曲后观察到变形的剪切带内产生 5~20 nm 的纳米晶, 他们认为这能是由于析出的 CuZr 晶相与母相成分类似, 不需要原子的长程重新分布, 另外弯曲时局部塑性应变达到  $10^2\% \sim 10^3\%$ , 给纳米晶化提供了足够的能量, 从而导致纳米晶化的出现。通过 CuZrAl 非晶合金压缩性能的进一步研究, Kumar 认为压缩过程中的纳米晶化是塑性提高的主要原因[10]。

本文通过选取直径 3 mm 的完全非晶的试样进行了大的塑性变形。由于完全非晶的塑性很差, 如图所示, 在此采用高径比为 1:1 的压缩试样以获得大的压缩塑性。 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  完全非晶合金在  $1 \times 10^{-4}$  的应变速率下的发生大的塑性应变而不发生失效, 当应变超过 30%时, 人为停止压缩试验。为了进一步直接观察严重塑性变形后的组织变化, 我们进行了透射电镜观察, 如图 6 所示。可见, 变形后的试样表现出非常均匀的组织, 没有任何纳米尺度的晶粒、不均匀性等结构的出现。相应的选取衍射也呈现出典型的非晶环的特征。同时, 利用 DSC 通过不同的升温速率, 计算得到  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  的激活能约为 350 kJ/mol。相比于 Lee 等人提出的激活能值[9], 该值明显偏大, 说明该成分的非晶合金在变形过程难以发生晶化。

可见, 纳米晶化不是  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  非晶合金产生大塑性变形的原因。在此, 我们把 3.5 mm 试样具有大的塑性归因于原位析出纳米晶和自由体积的共同作用。

### 3.5. 纳米晶在变形过程中的作用

图 7 给出了  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  非晶合金的完全非晶和纳米晶周围的反傅里叶变换图。从图 7 可以看出, 纳米晶粒内部不存在任何的可见位错, 可以认为是完美晶体, 具有很高的强度。通常非晶的体积要大于相

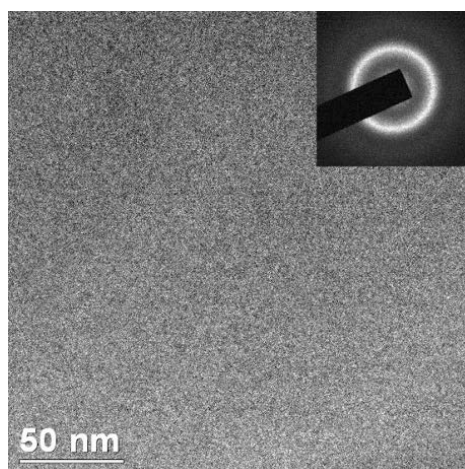
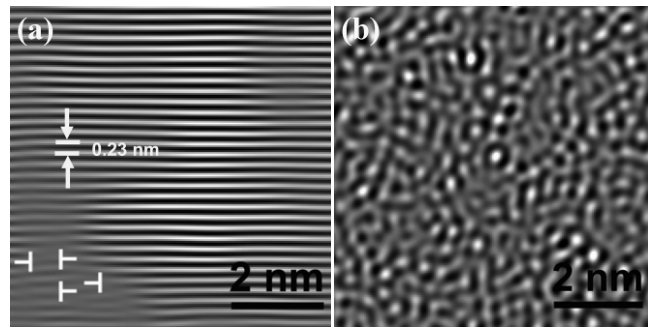


Figure 6. HRTEM images and the corresponding SAED patterns after sever plastic deformation

图 6. 严重塑性变形后的 HRTEM 和 SAED 图片



**Figure 7.** IFT images of (a) nanocrystals and (b) fully amorphous structure in  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  bulk metallic glass

**图 7.**  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$  非晶合金非晶合金中(a)纳米晶和(b)非晶基体的反傅里叶变换(IFT)

应的晶体材料，因此，析出的纳米晶由于体积收缩，就与非晶基体之间存在着残余的拉应力，从而在两者的界面处造成缺陷的存在和大的畸变。图 7(a)的结果表明，在纳米晶和非晶基体的交界处存在着大量的位错亚结构。在外加载荷的作用下，剪切带就会优先在此处形核。而完全非晶结构则为明显的无序原子排列，没有任何有序相存在，如图 7(b)。

如图 2(b)所示，析出纳米晶的尺寸在 3~5 nm 范围内，在这个尺度范围内，纳米晶无法给予位错形核和长大的空间，原位析出的纳米晶是理想晶体，具有理论屈服强度，如图 7(a)所示。相应的，含有纳米晶的非晶合金具有高的屈服强度。而当试样发生塑性变形后，其中的纳米晶可以看作是一个增强相，弥补了剪切带形成时发生的应变软化，由此，塑性变形过程中的流变应力可以维持在较高的水平。

#### 4. 结论

1) 纳米晶的存在能够在非晶基体和纳米晶的界面处诱发应力集中，而这些应力集中促使剪切带的产生，扩展以及多重化，从而产生较大的塑性应变；2) 纳米晶是没有缺陷的理想晶体，具有高的强度，在变形过程中，它们作为剪切带和裂纹直线扩展的阻碍；3) 纳米晶的存在能够提高流变应力，弥补剪切软化的效应；4) 纳米晶需要自由体积存在的条件下，才能显著的提高非晶合金的塑性变形能力。

#### 基金项目

江苏省青年自然科学基金项目(BK20140458)，淮阴工学院校级重点基金项目，国家自然科学基金项目(51101068)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Xu, D.H., Lohwongwatana, B., Duan, G., Johnson, W.L. and Garland, C. (2004) Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series  $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$  ( $x=34, 36, 38.2, 40$  at.%) and mechanical properties of bulk  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  glass. *Acta Materialia*, **52**, 2621-2624.
- [2] Xu, D.H., Duan, G. and Johnson, W.L. (2004) Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper. *Physical Review Letters*, **92**, Article ID: 245504.
- [3] Wei, R., Yang, S., Chang, Y., Li, Y.F., Zhang, C.J., *et al.* (2014) Mechanical property degradation of a CuZr-based bulk metallic glass composite induced by sub-T<sub>g</sub> annealing. *Materials & Design*, **56**, 128-138.
- [4] Pan, Y., Zeng, Y., Jing, L., Zhang, L. and Pi, J. (2014) Composition design and mechanical properties of ternary Cu-Zr-Ti bulk metallic glasses. *Materials & Design*, **55**, 773-777.
- [5] Inoue, A., Zhang, W., Tsurui, T., Yavari, A.R. and Greer, A.L. (2005) Unusual room-temperature compressive plasticity in nanocrystal-toughened bulk copper-zirconium glass. *Philosophical Magazine Letters*, **85**, 221-229.
- [6] Das, J., Tang, M.B., Kim, K.B., Theissmann, R., Baier, F., *et al.* (2005) "Work-hardenable" ductile bulk metallic glass.

- Physical Review Letters*, **94**, Article ID: 205501.
- [7] Kim, K.B., Das, J., Baier, F., Tang, M.B., Wang, W.H., *et al.* (2006) Heterogeneity of a  $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$  bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 051911.
- [8] Qiang, J.B., Zhang, W., Xie, G.Q. and Inoue, A. (2007) Unusual room temperature ductility of a Zr-based bulk metallic glass containing nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 231907.
- [9] Lee, S.W., Huh, M.Y., Fleury, E. and Lee, J.C. (2006) Crystallization-induced plasticity of Cu-Zr containing bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, **54**, 349-355.
- [10] Kumar, G., Ohkubo, T., Mukai, T. and Hono, K. (2007) Plasticity and microstructure of Zr-Cu-Al bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, **57**, 173-176.
- [11] Huang, Y.J., Shen, J. and Sun, J.F. (2007) Bulk metallic glasses: Smaller is softer. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 081919.
- [12] Jiang, J.Z., Kato, H., Ohsuna, T., Saida, J., Inoue, A., *et al.* (2003) Origin of nondetectable x-ray diffraction peaks in nanocomposite CuTiZr alloys. *Applied Physics Letters*, **83**, 3299-3301.
- [13] Slipenyuk, A. and Eckert, J. (2004) Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  metallic glass. *Scripta Materialia*, **50**, 39-44.
- [14] Homer, E.R. (2014) Examining the initial stages of shear localization in amorphous metals. *Acta Materialia*, **63**, 44-53.
- [15] Zhang, L.C., Jiang, F., Zhang, D.H., He, L., Sun, J., *et al.* (2008) *In-situ* precipitated nanocrystal beneficial to enhanced plasticity of Cu-Zr based bulk metallic glasses. *Advanced Engineering Materials*, **10**, 943-950.
- [16] Bei, H., Xie, S. and George, E.P. (2006) Softening caused by profuse shear banding in a bulk metallic glass. *Physical Review Letters*, **96**, Article ID: 105503.
- [17] Revesz, A., Hobor, S., Szabo, P.J., Zhilyaev, A.P. and Kovacs, Z. (2007) Deformation induced crystallization in an amorphous  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$  alloy by high pressure torsion. *Materials Science and Engineering A*, **460**, 459-463.
- [18] Chen, M., Inoue, A., Zhang, W. and Sakurai, T. (2006) Extraordinary plasticity of ductile bulk metallic glasses. *Physical Review Letters*, **96**, Article ID: 245502.