

学校代号 10532

学 号 B1013S0002

分 类 号 TG146.2

密 级 普通



湖南大学
HUNAN UNIVERSITY

博士学位论文

冷热处理对 CuZrAgAl 大块非晶组织及其性能影响

学位申请人姓名 张黎科

培 养 单 位 材料科学与工程学院

导师姓名及职称 陈振华教授

学 科 专 业 材料加工工程

研 究 方 向 大块非晶合金及其复合材料

论文提交日期 2013 年 9 月 23 日

学校代号：10532

学 号：B1013S0002

密 级：普通

湖南大学博士学位论文

冷热处理对 CuZrAgAl 大块非晶组织 及其性能影响

学位申请人姓名：张黎科

导师姓名及职称：陈振华教授

培 养 单 位：材料科学与工程学院

专 业 名 称：材料加工工程

论文提交日期：2013年9月

论文答辩日期：2013年12月

答辩委员会主席：彭平 教授

Effect of cryogenic treatment and annealing on microstructure and
mechanical properties of Cu-Zr-Ag-Al bulk metallic glass

by

ZHANG Like

B.E. (Chang Chun University of Technology) 2008

A dissertation submitted in partial satisfaction of the

Requirements for the degree of

Doctor of engineering

In

Materials Science and Engineering

in the

Graduate school

of

Hunan University

Supervisor

Professor CHEN Zhenhua

June, 2013

摘 要

金属玻璃由于其独特的无序结构, 具有很多优良的力学、物理和化学性能, 因而有广阔的应用前景, 引起了大量的科学工作者和工程技术人员的极大关注。就目前发现, Cu 基非晶具有高强度和良好的耐腐蚀性能, 是很有前景的结构材料, 因而人们对 Cu 基非晶投入了大量的工作。但是由于在宏观变形过程中, 常常表现为脆性断裂, 这在很大程度上限制了块体非晶合金的应用。因此, 采用冷热处理方法在非晶基体中引起第二相, 形成非晶合金复合材料, 以此来提高合金变形能力的研究受到了很大重视。至今, 所报道的处理工艺主要为退火处理, 对于深冷处理, 一般主要应用于晶态合金中, 在非晶领域报道较少。本文对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶合金进行退火和深冷处理, 并研究了其处理后的力学性能, 特别是对深冷后的疲劳性能进行了深入的研究。

(1) 利用铜模铸造法制备出了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金。利用 DSC 分析了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金等温和非等温情况下的晶化动力学。利用 Kissinger 方程计算了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金样品在非等温条件下的晶化激活能 E_g 、 E_x 和 E_p 分别为 $376.8 \text{ kJ/mol}(\pm 12 \text{ kJ/mol})$, $307.2 \text{ kJ/mol}(\pm 9 \text{ kJ/mol})$, $339.5 \text{ kJ/mol}(\pm 10 \text{ kJ/mol})$ 。然而在等温条件下晶化的平均激活能为 413.7 kJ/mol , 比非等温条件下要大很多。等温条件下的局部 Avrami 指数为 1.82-3.51, 等温晶化过程为扩散控制的三维长大过程。741K、746K、751K 等温退火 30min 后试样显示了同铸态非晶相似的半月形脉状纹络和熔滴密度。756K 等温退火后试样断裂分三个类型, 少量半月形脉状纹络的同时也有鱼鳞形的脉状纹络出现, 剪切区表面有低密度脉状纹络同时存在裂纹, 类似晶态材料准解理断裂形貌; 锯齿形貌, 体现典型脆性断裂特征。741K 温度下等温退火后, 仅仅得到少量的晶态相, 大部分还是非晶形态; 746K 下, 有少量的晶化相析出, 经检测为 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相; 751K 温度下产生了 AlCu_2Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相; 756K 等温退火后主要晶化相 AlCu_2Zr 、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 和 Cu_8Zr_3 相。

(2) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金随着深冷时间的延长热稳定性不断降低, 塑性逐渐增加当深冷 192 小时后, 获得最大的塑性变形达到 0.50%, 当深冷 240 小时后, 合金的塑性下降, 几乎没有塑性变形, 材料的抗压强度和硬度呈持续增加的变化趋势, 在深冷 192 小时后达到最大值, 而抗拉强度却随着深冷时间的延长持续降低。这是由于在深冷过程中, 压力降低了临界晶核的半径而使得一些富集部分变成了稳定可以长大的晶粒, 同时其压力导致原子的“运输”, 致使非晶合金基体中发生了晶化转变, 由完全非晶转变为部分晶化结构, 析出了 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 两种晶化相, 其中 Cu_5Zr 为增强相, AlCu_2Zr 为脆性相。

(3) 四点弯曲疲劳试验条件下, 铸态和经过不同深冷时间处理后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金的四点弯曲疲劳疲劳极限为 386MPa、487、355、313 和 224MPa, 疲劳极限和断裂强度的比值分别为 0.26、0.31、0.20、0.16 和 0.12。疲劳断口主要分成四个区域: 裂纹萌生区、裂纹扩展区、快速断裂区和熔融区。但深冷 24 小时后其较铸态合金, 其裂纹扩展区面积明显增大, 没有出现如同铸态非晶合金类似的疲劳条带, 这主要是因为深冷后析出的纳米晶体相的原因。同时, 随着深冷时间的延长, 有利于提高非晶合金的门槛值, 特别是长时间深冷对合金门槛值的增强效果最好。深冷 24 小时后裂纹扩展速率低于铸态非晶和其他深冷时间后的速率。深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金疲劳过程中, 在裂纹扩展时, 裂纹将沿着主剪切带进行传播随着应力导致的自由体积的增加。自由体积的密度将增加, 而且剪切板阻碍剪切变形将减小。随着变形的进一步进行, 主剪切板扩展到 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 和非晶基体之间, 剪切板尖端可能会导致应力致使 Cu_5Zr 相转变成 B2 结构的 CuZr 相。

(4) 单轴压-压加载下 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金的疲劳极限要比三点弯曲和四点弯曲加载下的疲劳极限要高; 在高于疲劳极限应力相同载荷下, 两者的疲劳寿命也有所不同。三点弯曲疲劳断裂表面形貌和四点弯曲疲劳类似, 主要包括四个主要区域: 疲劳裂纹萌生、裂纹扩展、快速断裂和熔融区域, 且存在着疲劳条带, 其疲劳机制为形成了剪切带和自由体积的累积, 导致产生了一些空隙, 从而促使在该区域疲劳裂纹的萌生, 同时由于钝化和重新锐化现象将致使裂纹扩展。单轴压-压疲劳断口表面和单轴压缩试验的断口形貌类似, 样品呈一定倾斜角度断裂, 样品表面不平整, 表面存在着一些可见的裂纹, 且无疲劳条带, 这是由于疲劳过程中在试样上形成表面损伤层, 随着载荷循环周期增加, 表面损伤层不断向试样内部扩展, 使得试样有效加载面积逐渐减小, 导致临界剪切断裂应力不断降低, 使得试样最终将发生剪切断裂。

关键词: 大块非晶; 退火处理; 深冷处理; 压缩断裂; 疲劳; 疲劳寿命

Abstract

Metallic glass, which exhibit unique disordered structural periodicity, possesses many unique physical, mechanical and chemical properties. It draws more attention for its prosperous application. Cu-based BMG with high strength and good corrosion resistance are promising structural materials, so some researcher pay more attention to it. BMG showed brittle fracture during the deformation process, which restrict the application of it. Therefore, more and more people attach importance to the improving deformation ability, by annealing and cryogenic treatment. Although many current studies are toward researching the microstructure of BMGs or bulk metallic glass matrix composites (BMGCs) during annealing, little is known about microstructure and mechanical properties of BMGs and BMGCs after cryogenic temperatures. The objective of the present work is to clarify the microstructure and properties of the $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ bulk specimens after CT and annealing. And we pay more attention to the fatigue after CT.

(1) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG was successfully prepared by casting into a copper mold in argon atmosphere. Crystallization kinetics of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ bulk metallic glass in non-isothermal and isothermal modes were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Under continuous heating conditions, the activation energies of the glass transition and crystallization at the onset and first peak crystallization temperatures are determined by Kissinger plots and are found to be 376.8, 307.2 and 339.5 kJ/mol, respectively. However, under isothermal conditions the average activation energy for crystallization is about 413.7 kJ/mol obtained by using the Arrhenius equation, which is much larger than that deduced from Kissinger plots. The local Avrami exponent n is mostly in the range 1.82-3.51, implying that the crystallization is mainly governed by diffusion-controlled, three-dimensional growth with nearly constant nucleation rate. The samples showed the same half-moon vein patterns and droplet density as the as-cast amorphous after isothermally annealed at 741 K, 746K and 751K for 10 min. After isothermally annealing at 756K, the samples fracture presented three types, a few of half-moon vein patterns accompany with the present of fish scale patterns, the surface of shear zone had low density vein patterns exist cracks, that is similar to the quasi-cleavage fracture morphology of the crystalline materials; jagged morphology, reflecting the typical characteristics of

brittle fracture. After isothermally annealing at 741K, the sample just get a small amount of crystalline phase. There are a few of crystalline phase ($\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$) in the sample after annealing at 746K; After annealing at 751K, AlCu_2Zr and $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ phase have been precipitated; at 751K; After 756K isothermally annealing ,the main crystalline phase are AlCu_2Zr , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ and Cu_8Zr_3 phase.

(2) Through studying the different cryogenic time of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ amorphous alloys, we found that the thermal stability of the amorphous alloy reduced gradually and the plasticity increased with time decreased. After CT 192h, the maximum plastic deformation reaches 0.50%. After CT 240 hours, the ductility decrease and the sample almost exhibited no plastic deformation. The strength and hardness increased continuously and reached maximum after CT 192 hours. However, the tensile strength decrease as CT time increased. This is due to that the pressure reduced the critical radius and made several rich portion changed into a stable grain that can be grown in the cryogenic process. Meanwhile, the pressure caused the "transport of atoms", which would result in crystallization of the amorphous matrix. The amorphous alloy transformed from full amorphous to partial crystallization structure, precipitated AlCu_2Zr and Cu_5Zr phases. And Cu_5Zr performed as reinforcing phase, and AlCu_2Zr was brittle phase.

(3) In four-point bending fatigue test conditions, bending fatigue limit of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ amorphous alloy with different time of CT were 386MPa, 487MPa, 355MPa, 313MPa and 224MPa, respectively. And the ratios of fatigue limit and fracture strength were 0.26, 0.31, 0.20, 0.16, and 0.12, respectively. Fatigue fracture was divided into four areas: the crack initiation zone, crack propagation zone, fast fracture zone and the molten zone. However, the crack growth area of sample with 24h CT increased significantly compared to the as-cast sample. And there were no fatigue strip generate, this is mainly because nano crystalline phase precipitated after cryogenic treatment. Meanwhile, the threshold of amorphous alloys was improved with the extension of the CT, and the longer of cryogenic time, the higher of its threshold. Grain growth rate of sample with 24h CT was lower than other samples with different cryogenic time. The crack of the sample with 192 hours CT will propagate along the main shear board during the fatigue process. And because of the role of stress, the free volume content was increased. Then the density of free volume will increase, and shear board impediment to shear deformation decreases. With further deformation, the main clipboard extended to AlCu_2Zr and Cu_5Zr between amorphous matrix, and the stress in the tip of the clipboard results in Cu_5Zr phase

transition into B2 CuZr phase.

(4) In uniaxial pressure-pressure fatigue test conditions, the fatigue limit of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ amorphous alloy was higher than that of three-point and four-point bending fatigue test. Under the same load above the fatigue limit, the fatigue lives of both were different. Fatigue fracture of the sample under three-point bending fatigue test was the same as four-point bending fatigue test. It consists of four main areas: fatigue crack initiation, crack propagation, fast fracture and melting zone. And there were fatigue strip. The fatigue mechanism was that the formation of shear bands and accumulation of free volume result in a number of gaps, thus contributing fatigue crack initiation in the region, and crack propagation was due to the passivation and re-sharpening phenomenon. Uniaxial pressure - pressure fatigue fracture surface was the same as that of uniaxial compression test. The sample was broken to a tilt angle, and the sample surface was not smooth, there are some visible surface cracks and no fatigue strips, which is due to the formation of surface damage layer during fatigue process. With the increase in the load cycle, the surface damage layer keep extending to the internal of specimen, making the effective loading area of sample gradually decreases, thus resulting in the decrease of the critical shear fracture stress, and making the sample finally shear fracture.

Keywords: Bulk metallic; Annealing; Cryogenic treatment; Fatigue; Fatigue life

目 录

学位论文原创性声明和学位论文授权使用授权书	I
摘 要	II
Abstract	IV
插图索引	X
附表索引	XIII
第 1 章 绪 论	1
1.1 金属玻璃的发展历史	1
1.2 BMG 的形成	4
1.2.1 BMG 形成的热力学条件	4
1.2.2 BMG 形成的冷却速度条件	5
1.2.3 影响 BMG 形成的因素	5
1.3 BMG 的制备方法	7
1.3.1 溶剂法	7
1.3.2 电弧熔炼法	7
1.3.3 铜模铸造法	8
1.3.4 吸入式铸造法	8
1.3.5 电磁悬浮熔炼法	8
1.3.6 落管技术	9
1.4 BMG 的结构	9
1.5 BMG 的晶化反应及其影响因素	12
1.5.1 BMG 的晶化反应类型	12
1.5.2 BMG 的晶化反应多阶段性	13
1.6 BMG 性能	14
1.6.1 室温硬度与断裂强度	14
1.6.2 抗弯强度	17
1.6.3 疲劳强度	18
1.7 不同处理方式对 BMG 的影响	19
1.7.1 退火对 BMG 的影响	19
1.7.2 深冷处理对 BMG 的影响	20
1.8 Cu 基 BMG 研究进展	21
1.9 本论文研究目的、意义和主要内容	22

第 2 章 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 晶化行为及等温热处理对力学性能的影响	24
2.1 引言	24
2.2 实验材料及检测方案	25
2.2.1 实验材料制备	25
2.2.2 热处理方案	26
2.2.3 检测方法	26
2.3 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 非等温晶化动力学研究	27
2.4 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 等温晶化动力学研究	33
2.5 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 晶化过程分析	36
2.6 等温退火对 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 力学性能的影响	38
2.6.1 等温退火对非晶合金力学行为的影响	38
2.6.2 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 等温退火后的室温压缩断裂断口形貌	40
2.7 本章小结	44
第 3 章 深冷处理对 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 组织及性能的影响	46
3.1 引言	46
3.2 实验材料及检测方案	47
3.2.1 实验材料制备	47
3.2.2 深冷处理方案	47
3.2.3 检测方法	47
3.3 Ag 对 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 析出相的影响	48
3.4 深冷处理对 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 组织结构的影响	51
3.5 深冷处理对 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 晶化行为的影响	56
3.6 深冷处理对 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 力学性能的影响	57
3.6.1 压缩性能及其显微硬度测试	57
3.6.2 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 压缩断裂形貌	59
3.6.3 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 拉伸性能	63
3.6.4 深冷处理对 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ BMG 力学性能的影响	64
3.7 本章小结	65
第 4 章 深冷处理对 Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃ 四点弯曲疲劳性能的影响	67
4.1 前言	67
4.2 实验材料及检测方案	68
4.2.1 实验材料制备	68
4.2.2 深冷处理方案	68
4.2.3 室温疲劳性能分析	68
4.2.4 组织与形貌观察	69

4.3 铸态和深冷后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳性能	69
4.3.1 铸态和深冷后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳 S-N 曲线	69
4.3.2 深冷前后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳断口形貌	74
4.4 深冷前后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 疲劳裂纹扩展	80
4.5 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{NMG}$ 疲劳裂纹萌生与扩展机制	84
4.6 深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 疲劳导致相变	88
4.7 本章小结	90
第 5 章 不同加载方式对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 的疲劳性能的影响	91
5.1 前言	91
5.2 实验材料及检测方案	91
5.2.1 实验材料制备	91
5.2.2 室温疲劳性能分析	92
5.2.3 组织与形貌观察	93
5.3 不同加载下 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 的疲劳性能	93
5.3.1 不同加载下 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 的疲劳寿命曲线	93
5.3.2 不同加载模式下 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶的疲劳断口形貌	93
5.4 分析与讨论	96
5.4.1 S-N 曲线	96
5.4.2 断口形貌分析	96
5.4.3 三点弯曲疲劳破坏机制	98
5.4.4 压-压疲劳破坏机制	99
5.5 本章小结	101
结 论	102
本论文的创新点	104
参考文献	105
致 谢	121
附录 A 攻读博士学位期间所发表的论文目录	122

插图索引

图 1.1 不同状态时材料性能的变化.....	5
图 1.2 形成非晶态合金系的平衡相图	6
图 1.3 Pd-Si 固溶体的 R_c 与 T_g , T_f 之间的关系.....	7
图 1.4 吸入式铸造法示意图	8
图 1.5 磁悬浮熔炼示意图.....	9
图 1.6 (a)非晶态 $Ni_{81}B_{19}$ 的 X 射线散射谱及(b)三类“部分原子对分布函数”(实线为实验结果;虚线为理论计算结果).....	10
图 1.7 五种 Bernal 多面体结构示意图	11
图 1.8 非晶合金 $Pd_{40}Ni_{40}Cu_{30}P_{20}$ 和 $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$ 以 40K/s 的速度的 DSC 曲 ...	13
图 1.9 大块非晶合金的 DSC 曲线	14
图 1.10 直径为 5mm 和 7mm 的 $Zr_{60}Al_{10}Co_3Ni_9Cu_{18}$ 非晶棒和快淬非晶薄带的硬	15
图 1.11 几种大块非晶合金的抗拉断裂强度	15
图 1.12 $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ 和 $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$ 片状非晶合金的拉伸应力-应变曲线	16
图 1.13 直径 2 毫米的 $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ 和 $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$ 非晶棒的压缩应力-应变曲线	17
图 1.14 几种大块非晶合金最大循环应力与拉伸断裂强度的比值和断裂循环次数 N 的关系曲线	18
图 1.15 在 600MPa 加载下循环 1.43×10^5 次后的疲劳断裂形貌	19
图 2.1 高真空电弧熔炼及吸铸系统.....	25
图 2.2 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 的 XRD 图	28
图 2.3 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 的高分辨透射电镜照片及其选区电子衍射图	28
图 2.4 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 在不同升温速率下的 DSC 曲线.....	29
图 2.5 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 在不同加热速率时晶化体积分数(x)与温度(T)之间的关系曲线	30
图 2.6 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 的 Kissinger 曲线.....	31
图 2.7 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 晶化反应的 Kempen 模型关系曲线	32
图 2.8 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 在 741K、746K、751K 和 756K 温度下等温 DSC 曲线	33
图 2.9 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 在不同温度下等温晶化时晶化体积分数与等温时间的关系曲线	34
图 2.10 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 在不同温度下的 JMA 曲线.....	35
图 2.11 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$ BMG 的 $\ln[t(x)]$ 和 $1/T$ 直线	36

图 2.12 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 在不同温度下等温处理后的 XRD 图谱	37
图 2.13 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 等温晶化后的透射电镜图像及其电子衍射斑点	38
图 2.14 铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 和经过不同温度退火后的试样在室温下的应力-应变曲线	39
图 2.15 不同温度退火后试样与铸态 BMG 的比较曲线图	39
图 2.16 铸态非晶样品断口表面微观形貌	40
图 2.17 741K 等温退火后非晶样品的断口形貌	41
图 2.18 746K 等温退火后非晶样品的断口形貌	41
图 2.19 751K 等温退火后非晶样品的断口形貌	42
图 2.20 756K 等温退火后非晶样品的断口形貌	43
图 3.1 六种不同 Ag 含量的 BMG DSC 曲线	48
图 3.2 六种不同 Ag 含量的 BMG DTA 曲线	49
图 3.3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 高分辨透射电镜图像及其对 ABCD 四点的 EDS 能谱分析	51
图 3.4 铸态及不同深冷处理时间后的 X 射线衍射图谱	52
图 3.5 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 不同深冷时间的 DSC 曲线和熔化曲线	53
图 3.6 经过不同深冷时间处理后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶微观组织结构图像及其电子衍射斑点	54
图 3.7 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 铸态及和深冷 24 小时后的 TEM 图像	55
图 3.8 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 深冷 192 小时和 240 小时后的 TEM 图像及其电子衍射斑点	56
图 3.9 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 经过不同深冷时间后的力学性能	58
图 3.10 铸态及其不同深冷时间处理后的非晶合金的压缩断裂的侧面图	60
图 3.11 铸态非晶及不同深冷时间处理后的 BMG 压缩断口侧面剪切带的分布情况	61
图 3.12 铸态非晶和深冷时间 24 小时、96 小时、192 小时和 240 小时后的压缩断口 表面扫描图像	62
图 3.13 铸态和经过不同深冷处理后的非晶合金拉伸应力-应变曲线	64
图 3.14 深冷 192 小时后和铸态非晶的拉伸样品断裂形貌特征	64
图 3.15 Cu_5Zr 增强相 TEM 图像	65
图 4.1 四点弯曲疲劳试验试样示意图	69
图 4.2 (a)铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳的 S-N 曲线; (b)疲劳极限和断裂强度的比值与循环次数的关系曲线 其中数据点表示实验得出的结果 线表示经过线性拟合后的曲线	71
图 4.3 深冷不同时间后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 四点弯曲疲劳 S-N 曲线	73

图 4.4 铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 疲劳断口形貌	75
图 4.5 深冷 24 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 疲劳断口形貌	76
图 4.6 深冷 96 小时后 BMG 的疲劳断口形貌	77
图 4.7 深冷 192 h 后 BMG 的疲劳断口形貌	78
图 4.8 深冷 240 小时后的疲劳断口形貌	79
图 4.9 非晶合金样品断裂示意图	82
图 4.10 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 裂纹扩展速率和应力强度因子 ΔK 的关系曲线	82
图 4.11 铸态和经过不同深冷处理后样品的侧面裂纹长度的变化	83
图 4.12 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 裂纹萌生侧面剪切带(a 和 b)和裂纹萌生位置(c)	85
图 4.13 BMG 含脆性相疲劳断裂过程示意图	86
图 4.14 断裂晶体相扫描及其周围表面 EDS 能谱分析	87
图 4.15 BMG 含纳米晶体相疲劳断裂过程示意图	88
图 4.16 深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 疲劳前后的 XRD 和 TEM 检测结果	89
图 5.1 轴向压-压压缩疲劳试样示意图	92
图 5.2 三点弯曲疲劳试验试样示意图	92
图 5.3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 在单轴压-压和三点弯曲加载下的应力与循环次数之间的关系曲线(S-N 曲线)	93
图 5.4 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 三点弯曲疲劳断口形貌	94
图 5.5 单轴压-压疲劳试验断口形貌图像	95
图 5.6 BMG 在单轴拉-拉单轴压-压和弯曲疲劳下的 S-N 关系曲线	96
图 5.7 三点弯曲疲劳(a)和压-压疲劳(b)下非晶合金的疲劳裂纹萌生处的侧面形貌	98
图 5.8 三点弯曲疲劳破坏过程	99
图 5.9 单轴压-压疲劳破坏过程	100

附表索引

表 1.1 典型块体非晶合金体系及年代	3
表 1.2 片状非晶合金的弯曲强度、弯曲模量和断裂挠度	18
表 2.1 非晶合金的制备工艺参数	26
表 2.2 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 在不同升温速率下的特征温度(T_g 、 T_x 、 T_p)	29
表 2.3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 非等温晶化动力学参数	32
表 2.4 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 在不同温度下的等温晶化动力学参数	35
表 3.1 六种不同 Ag 含量的 BMG 热力学参数	49
表 3.2 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10-x}\text{Al}_x(x=0, 1, 3, 5, 7, 9)\text{BMG}$ 力学性能参数	50
表 4.1 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 不同深冷时间的 DSC 特征温度值	53
表 4.2 不同深冷时间后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 的疲劳极限和疲劳比参数	73

第 1 章 绪 论

凝聚态物体一般可分为非晶态物体，晶态物体和准晶态物体。非晶态物体是一种结构无序物质，不具备晶态物体的周期性结构，但具有与其相类似的力学性能。在快速冷却的条件下，熔体中的原子无法形成排列有序的晶体，仅把液态下排列不规则的一些原子通过快速凝固冻结下来，并在特定的温度范围内为相对稳定的结构，即为非晶态固体，其原子的空间结构排布是短程有序，但长程无序的。特有的原子结构使其具有许多晶态合金材料不具备的优良特性。非晶态合金和晶态合金材料最大的不同在于，在很大程度上其构成的原子排列是混乱的，非晶态合金的自由能和晶态合金相比要高。非晶态合金材料不拥有和晶态合金类似的晶界结构，在受热过程中将会出现比较明显的过冷液相区和玻璃化转变，从而使其具有较高的硬度、高强度、良好的抗腐蚀性、优良的软磁性能、低弹性模量以及高耐磨性。

近几十年来，大块金属玻璃(BMG)的发展非常迅速。首先，在尺寸上有了重大突破，陆续发现厘米级非晶合金成分。人们对非晶态合金的玻璃形成能力进行了深入研究，提出了一些经验规则及判据，这对新型的玻璃形成能力更强的非晶合金的开发提供了有力的理论依据。此外在机械性能方面，一些具有高硬度、高强度的非晶态合金被陆续开发出来。同时，塑性问题作为一直困扰非晶应用成为结构材料的大问题，近几年来也取得了重大突破，尤其是在 Cu 基非晶态合金上，许多 Cu 基具有高塑性的非晶合金被发现。人们从不同方面对塑性生成机理进行了全面探讨，最近人们对非晶合金的高塑性形成的机理再次用自由体积理论来阐述。综上所述，这些研究的开展为非晶态合金的理论发展和现实应用提供了强有力的支持。

1.1 金属玻璃的发展历史

上世纪 30 年代，电沉积或蒸发的方法被用来制备非晶态合金。不过由于当时实验条件方面的限制，没有对其本质及性能作出系统而深入的研究。常见的金属玻璃将熔体迅速冷却至玻璃转变温度以下需要高达 10^5 - 10^6 K/s 的冷却速率，这样形成的非晶样品的厚度一般被限制在微米级上。1960 年， $Au_{75}Si_{25}$ 金属玻璃被美国的 Duwez 小组用熔融金属急冷的方法制备出来^[1]。虽然该非晶合金在室温下不稳定，但其独特的无序结构，使其兼有一般金属与玻璃的特性，引起了研究工作者的广泛关注和极大兴趣，成为实验制备金属玻璃的先行者。随后，三元 Pd-Si-(Cu, Ag, Au)非晶球被 Turnbull 等制备出来^[2]，而且制备出具有完全无序

结构的 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 金属球直径高达到 0.5mm。并且他们还证明了在 Pd-Si, Au-Si, Pd-Cu-Si 体系存在着玻璃化转变。Turnbull 提出了能够有效判定非晶形成能力判据的抑制过冷液体中形核的理论。

20 世纪 80 年代后期, BMG 的研究受到广泛关注。在大于 10^6K/s 的冷却速率下形成的以 Au-Si 为代表的第一代非晶合金, 只能是很薄的细丝状或条带, 在很大程度上限制了金属玻璃的工业应用范围。1974 年, Chen 等以相对较低的冷却速率 10^3K/s 在三元 Pd-Cu-Si 体系中成功的制备了直径为 1mm 的金属玻璃棒, 大块非晶态合金由此诞生^[3]。1982 年, Turnbull 小组通过抑制非均匀形核的方法采用氧化硼助熔来制备 Pd-Ni-P 非晶合金^[4,5]。氧化硼助熔实验表明, 当抑制了合金中的非均匀形核, 合金的约化玻璃温度 $T_{rg}(T_{rg}=T_g/T_l)$ 可以达到 2/3, 而且能制备出只需要在冷却速度为 10K/s 左右的条件下的厘米尺寸的大块非晶棒。虽然该结果在非晶态合金的研究领域令人振奋, 但由于合金成分中含有昂贵的 Pd 金属, 很大程度上限制了这些研究成果的工业应用价值。

直到 1989 年, 日本的 Inoue 小组开始系统的研究一系列多种组元合金的非晶形成能力。通过用金属模浇铸(mold casting)的方法系统地评估了合金熔体转变成金属玻璃的临界冷却速率, 发现了具有较强的非晶形成能力的 La-Al-Cu 和 La-Al-Ni 合金体系^[6]。1991 年, Inoue 小组开发了 Mg-Cu-Y 和 Mg-Ni-Y 合金体系, 而且其中的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 金属玻璃合金在那个时期具有最强的玻璃形成能力^[7]。并且他们还对 Zr 基非晶态合金进行了深入研究, 发现 Zr-Al-Ni-Cu 具有最佳的热稳定性^[8]。其中具有达 127K 的超过冷液相区的合金为 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 。非晶态合金在这个时期的发展使各个研究工作者对该领域的发展产生了浓厚的兴趣, 而且非晶态合金也被认为是具有很具有工业应用潜力。加州理工学院的 Johnson 和 Peker 等人发现了, 非晶形成能力已接近传统的氧化物玻璃的 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}[(\text{Zr}_3\text{Ti})_{55}(\text{Cu}_5\text{Ni}_4\text{Be}_9)_{45}]$ 合金, 这是目前为止非晶形成能力最好的非晶态合金, 这个具有超强非晶形成能力的合金成分被命名为 Vitreloy^[9]。金属玻璃棒重达 20 多公斤, 临界冷却速率在 1K/s 左右, 大大低于急冷法的冷却速率, 直径可达 10 多厘米。该非晶合金简单的制备工艺和优异的合金性能, 使非晶态合金作为一种很有前途的结构材料开始被工业界认识。1997 年, Inoue 组重新研究 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金, 通过在成分中用 Cu 元素取代 30% 的 Ni 元素制得了临界尺寸达到 72 毫米的大块金属玻璃^[10-13]。2012 年, Inoue 组的 Nishiyama 利用水冷石英管的方法制备出了目前世界上最大尺寸的 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 非晶合金, 直径达 80cm ^[106]。

目前, 已开发出的 BMG 材料体系有 Zr 基^[14]、La 基^[6]、Mg 基^[15]、Al 基^[16]、Ti 基^[17]、Pd 基^[18,19]、Fe 基^[20]、Cu 基^[21]、Ce 基^[22]等。大块金属玻璃基本上可分为非铁磁系和铁磁系两大类, 合金体系和研发时间如表 1-1 所示。

表 1.1 典型块体非晶合金体系及年代

Iron alloy systems	R-D year	Non-Iron alloy systems	R-D year
Fe- (Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995	Mg- La- M	1988
Fe- (Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995	La- Al- TM	1989
Co- (Al, Ga)-(P, C, B, Si)	1996	La- Ga- TM	1989
Fe- (Zr, Hf, Nf)-B	1996	Zr- Al- TM	1990
Co- (Zr, Hf, Nf)-B	1996	Zr- Ti- TM	1993
Ni- (Zr, Hf, Nf)-B	1996	Zr- Ti- TM- Be	1993
Fe-Co-Ln-B	1998	Zr- (Ti, Nb, Pd)-Al-TM	1995
Fe- (Nb, Cr, Mo)-(C, B)	1999	Pd- Cu- Ni- P	1996
Ni- (Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999	Pd- Ni- Fe- P	1996
Co- Ta- B	1999	Pd- Cu- B- Si	1997
Fe- Ga- (P, B)	2000	Ti- Ni- Cu- Sn	1998
Ni- Zr- Ti- Sn- Si	2001	Cu- (Zr, Hf)- Ti	2001
Pr- (Cu, Ni)- Al	2002	Cu- (Zr, Hf)-Ti- (Y, Be)	2001
Fe- Co- Ni- Zr- B	2002	Ni- Nb- Sn- (B, Cu)	2002
Pr- Al- Fe- Cu	2003	Mg- Al- Y- Li- Cu	2002
Fe- Y- Zr-Co- Al- Mo-B	2003	Mg- Cu- Gd	2003
Fe- Y- Zr-(Co-Cr)- Mo-B	2004	Ca- Mg- Zn	2003
Fe- Cr- Mo- (Y, Ln)- C- B	2004	Zr-Ti- Cu- Ni- Be	2003
Fe- Al- Ga- P- C- B- Si	2004	Mg- Cu- Ni- Zn- Ag- Y	2004
Co-(Cr, Mo)-(C, B)-Ln(Ln=Y, Tm)	2005	Ce-Cu-Al-Si-Fe	2005
Ni-Zr-(Nb, Ta)-Al	2007	Cu-(Zr, Hf)-Ag	2005
Fe-Si-P-B	2007	La-Al-Ag-TM	2006
Zr-Cu-Ni-Al	2011	Cu-Zr-Al-Ti	2011

目前，BMG 的研究方向主要集中在稳定性、性能和制备等三个方面。性能的研究主要是对金属玻璃材料的物理性能、磁性能及力学性能等。力学性能涉及塑性、材料失效机理、强度等方面；磁性能可分为软磁、硬磁、磁光性能等，其中软磁非

晶材料已经进入了工业化应用，例如变压器与标签。硬磁 BMG 的研究主要受限于非晶结构的短程无序性，以及所产生较小剩磁，基本不具备实际应用前景；磁光等新型磁应用材料仅处于探索阶段。稳定性研究主要包括非晶晶化转变热力学及动力学、非晶热稳定性、非晶形成能力等。国内对非晶合金方面的研究，中科院物理所汪卫华研究组近年来取得了重大进展^[23-27]，其工作主要是对稀土基 BMG 的力学性能(如硬度、弹性、延展性和脆性)和制备等方面的研究。2001 年，关于非晶形成的等电子浓度判定被董闯研究组提出^[28]。镁基非晶方面，徐坚研究组成功制备出了具有强非晶形成能力和最高强度的镁基 BMG^[29-31]，在一定程度上推动了镁合金的工业应用。近些年来，国内外对 BMG 材料的研究方向还包括 Greer 等研究的 Mg 基金属玻璃的相分离^[32,33]，Inoue 等研究的金属玻璃的抗疲劳行为及抗腐蚀、剪切带断裂、微观结构及断裂机制等^[34-36]。

1.2 BMG 的形成

非晶态结构可由气相、液相快速冷却形成，也可由固态直接形成（如：离子注入、高能粒子轰击、高能球磨、电化学或者化学沉积、固相反应等）。

1.2.1 BMG 形成的热力学条件

液相在冷却过程中发生结晶或者进入玻璃态(非晶态)时，一些性质的变化如图 1.1 所示^[37]。随着温度的降低，可分为 A，B 和 C 三个状态的温度范围：在 A 范围，液相是平衡相；当温度降至 T_f 以下进入 B 范围时，液相处于过冷状态而发生结晶，是 T_f 是平衡凝固温度；如冷速很大使形核生长来不及进行而温度已经冷至 T_g 以下的 C 范围时，液相的黏度大大增加，原子迁移难以进行，处于“冻结”状态，故结晶过程被抑制而进入玻璃态， T_g 是玻璃化温度，它不是一个热力学确定的温度，而是决定于动力学因素的。因此 T_g 不是固定不变的，冷速大时为 T_{g1} ，如冷速降低(仍在抑制结晶的冷速范围)，则 T_{g1} 就降低至 T_{g2} (见图 1.1)。玻璃态的自由能高于晶态，故其处于亚稳状态。从图 1.1 还可以看到，液相结晶时体积（密度）突变，而玻璃化时不出现突变；但是比定压热容 C_p 在玻璃化时却明显地大于结晶时 C_p 的变化。按 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ ，对液相和固相时的 C_p 分别在 T_f 和 T_g 温度区间积分，可知玻璃态在 T_g 的结晶潜热明显低于 T_f 时的熔化潜热，因此，形成非晶时液相高的比热容是与其冷却过程熵的下降（即大的熵变 ΔS_m ）直接相关的（ $\Delta H = T_m \Delta S_m$ ）。

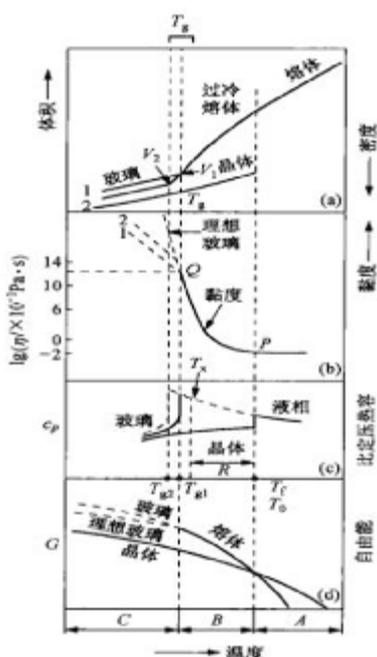


图 1.1 不同状态时材料性能的变化^[37]

1.2.2 BMG 形成的冷却速度条件

合金由液相转变成非晶态 (BMG) 的能力, 既取决于冷却速度也取决于合金成分。能够抑制结晶过程实现非晶化的最小冷却速率 (临界冷速 R_c), 理论计算得出纯金属如 Ag, Cu, Ni 和 Pb 的结晶形核条件, 最小冷却速度需要达到 10^{12} - 10^{13} K/s 时才能获得非晶, 这在目前的熔体急冷方法中较难实现, 故纯金属利用熔体急冷法还不能形成非晶态。而一些临界冷速较低的合金, 冷速一般在 10^7 K/s 以下, 利用现有的熔体急冷方法就能够获得非晶态。除了临界冷速之外, 合金溶液形成非晶与否还与其合金成分有关, 不同的合金成分形成非晶的能力不同, 同一合金系中通常只是在某一成分范围内能够形成非晶 (该成分范围与采用急冷方法和冷速有关)。从图 1.2 中列举的几个合金相图为例可以发现, 非晶的成分范围往往是在共晶成分附近, 即凝固温度较低、液相黏度较高的情况, 且合金系通常存在着金属间化合物^[37]。

1.2.3 影响 BMG 形成的因素

影响非晶形成能力的因素有很多, 涉及合金中原子的电子结构、键合特征、相应的晶态结构、合金的热力学性质、各组元的相对含量以及原子尺寸的相对大小等。一般情况下, 某种金属对应的晶体结构复杂, 有特定的指向, 原子之间的键合较强, 其形成非晶结构在动力学上相对容易。对于金属玻璃形成的可能性, Inoue 总结了 3 条实验规律^[38]: (1) 3 个组元具有负的混合热; (2) 各组元原子尺寸差别较大, 一般大于 12%; (3) 合金由 3 种以上组元构成。同时董闯等^[107-110]等人基于团簇加连接原子的简单非晶结构模型, 提出了利用团簇线来设计和优化

非晶成分的方法。在三元合金系中,团簇式可以用相图上的一条团簇线来描述。所谓团簇线,就是二元团簇的成分点与第三组元的连线。当确定了团簇式中连接原子的个数 x ,非晶成分就可以确定下来"当添加更多的组元时,可以在不改变基础团簇的骨架结构的条件下,通过替换团簇式中不同部位(团簇原子或连接原子)的近似元素原子来描述更多组元的合金成分。Wang^[111]提出了用于设计非晶成分的团簇选取准则,即满足拓扑密堆!化学短程序和与共晶点相关。除此之外还有由约化玻璃转变温度判据发展而来的共晶点准则^[112,113],微合金化^[114,115],基于某些原来的理论计算^[116,117]以及混乱原则^[113]等方法,来设计具有大的玻璃形成能力或者具有特殊性能的非晶合金。

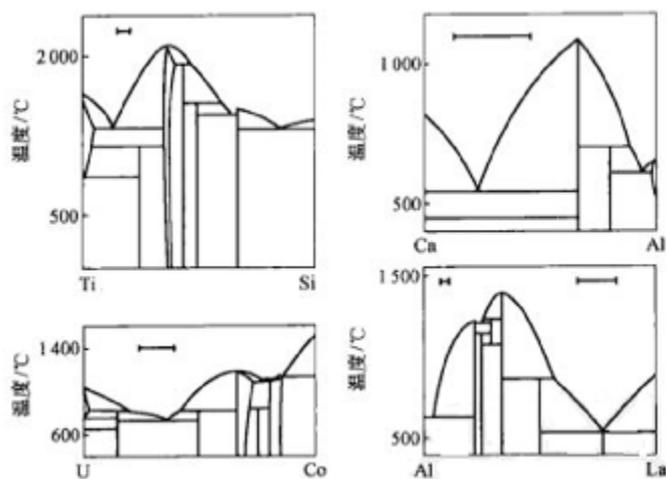


图 1.2 形成非晶态合金系的平衡相图^[37]

合金成分与形成非晶能力的关系十分复杂,目前还未能明确较全面的规律,已发现的影响因素主要有:熔体的组成原子之间必须有较大的原子半径差异且组元的原子体积之差的影响可用下式表示:

$$x_B^{\min}(V_B - V_A) \approx 0.1 \quad (1.1)$$

表示:式中, x_B^{\min} 是形成非晶时 B 组元的最小原子数分数, V_A 或 V_B 是组元 A 或 B 的原子体积。

临界冷却速度 R_c 与 T_g/T_f 比值有关,此比值越高,则 R_c 越小,非晶态越容易形成,如图 1.3 所示^[37];至于组元原子之间的键合、电子结构等性质的影响则如前所示,可形成非晶的合金成分通常存在金属间化合物,这表明原子间键合较强并有特定指向的情况下,被急冷的熔体在动力学上有利于形成非晶。

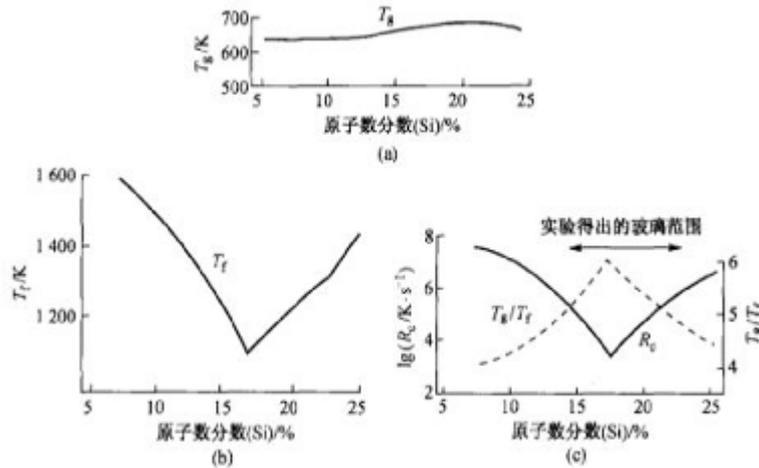


图 1.3 Pd-Si 固溶体的 R_c 与 T_g , T_f 之间的关系^[37]

1.3 BMG 的制备方法

BMG 在热力学上具有较大的玻璃形成能力,这使得利用缓凝固技术制备非晶合金成为可能。所谓缓凝固是通常以不大于 10^3K/s 的冷却速度凝固。迄今为止,已用于制备大块非晶合金的缓凝固工艺有溶剂法、铜模铸造法、电弧熔炼法、单向凝固法、吸入铸造法、高压铸造法等^[39-46]。采用上述凝固技术已成功制备出直径为 1~80mm 的 BMG。

1.3.1 溶剂法

溶剂法是最早用于制备 BMG 的一种工艺,也是最简单的工艺。合金在石英管中熔化后,连同石英管一起投入水中冷却。这种方法能够获得 $10^2 \sim 10^3 \text{K/s}$ 的冷却速度。很多合金系都用此工艺制成了大块非晶,例如,直径 16mm、长 200mm 的 Zr-Al-Ni-Cu 非晶合金,直径为 7mm、长 100mm 的 Ln-Al-Ni 非晶合金,直径 40mm、长 40mm 的 Pb-Ni-Cu-P 系非晶合金等^[39-41]。各种合金系的尺寸差异反映了它们玻璃形成能力的不同。采用此工艺制备大块非晶合金时,为了尽可能的减少熔体和石英管发生反应,合金熔化后应尽早把石英管投入水中,并在水中搅拌,以提高冷却速度。

1.3.2 电弧熔炼法

这是一种在普通的水冷铜坩埚上采用电弧将合金熔化,然后冷凝的简单的工艺。由于铜坩埚和熔体解除的区域容易成为非均匀形核的质点,所以尽量抑制这一区域内产生形核是十分重要的。此外电弧熔炼过程中环境气氛的种类、纯度、流量也是获得 BMG 的重要影响因素。采用该工艺能够制备出最大尺寸为 10 毫米的 Zr-Al-Ni-Cu BMG^[40]。

1.3.3 铜模铸造法

与普通的金属铸造法类似，把合金熔体注入各种形状的内部铜模具中，就可以制备成外部轮廓和模具内部一样的非晶合金。该工艺所得获得的冷却速度与水淬法相近，约为 $10^2 \sim 10^3 \text{K/s}$ 。但是采用该法制备 Zr-Al-Ni-Cu BMG 时，最大尺寸却远远小于水淬法，只能达到 7 毫米^[43]，这可能是因为该合金熔体的粘度较高，相比之下低熔点、低粘度的 Mg-Ln-TM 和 Ln-Al-Tm（如 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ ^[44]）合金更加适合于此制备工艺。该工艺的关键是应尽量抑制在铜模内壁上生成非均匀形核并保持良好的液态形状。采用该制备工艺可获得尺寸约为 7 毫米的 Mg-Ln-TM 和 Ln-Al-Tm BMG 和尺寸约为 10 毫米的 Zr-Al-Ni BMG^[40]。

1.3.4 吸入式铸造法

为了消除合金熔体在注入铜模凝固时和铜模之间产生的间隙，在铜模铸造法的基础上发展了吸入式铸造法（差压铸造法）。图 1.4 为该制备方法的示意图。在强制冷却的铜模（5）的空腔内放置活塞（6），通过电弧迅速加热合金铸锭，待铸锭熔化后，利用汽缸、油缸等吸力驱动以 $1 \sim 50 \text{mm/s}$ 的速度移动，利用熔化室（1）和铸造室两者之间的压力差将把合金熔体迅速的吸入铜模，使其快速冷却凝固，从而制备出非晶态金属玻璃。另外，还可以在熔化室充入一定量的惰性气体，可以提高熔体的吸入速度。由于该工艺控制因素少，只有熔体温度、活塞直径、吸入速度等几个因素^[40]，所以能非常简单快速的制备出非晶合金。此外，用该工艺制备的非晶合金基本上不存在因气体卷入而产生的空隙缺陷。Inoue 等人先后采用吸入式铸造法制备出尺寸为 $16 \text{mm} \times 30 \text{mm}$ 的圆柱形 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 非晶体^[45,46]。

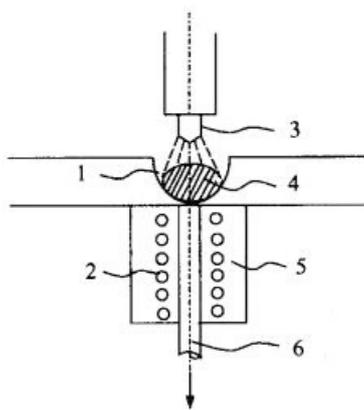


图 1.4 吸入式铸造法示意图

1-熔化室；2-冷却水通路；3-热源；4-合金原料；5-强制冷却的铜模；6-活塞

1.3.5 电磁悬浮熔炼法

当导体样品处于如图 1.5 中所示的线圈里面时，利用线圈中的产生高频梯度

电磁场，会在导体样品中产生一种与外部电磁场相反方向的感应电动势，由于外部电磁场与感生电动势之间的重力和斥力抵消，使得导体悬浮在线圈中间。同时，样品内部的涡流使得样品加热熔化，向样品吹入惰性气体，可以强化样品冷却。由于磁悬浮熔炼时样品周围没有容器壁，避免了器壁引起的非均匀形核，因而临界冷却速度更低。该方法目前不仅用于研究大块非晶的形成，而且广泛用于研究金属熔体的非平衡凝固过程中的热力学及动力学参数^[47]。如合金液态的形核温度或晶体长大速度。

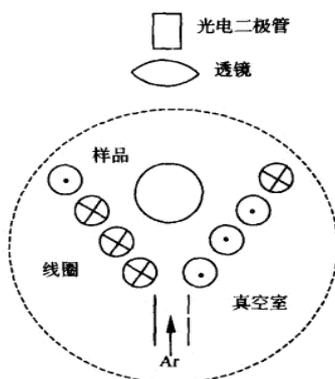


图 1.5 磁悬浮熔炼示意图

1.3.6 落管技术

将样品密封在落管中，内部抽真空或通入保护氩气或氮气。先将样品熔化在落管上部，并让其在试管内自由下落（不会与管壁相接触），样品在下落同时完成凝固过程。与悬浮法相似，采用落管技术制备非晶体材料可以实现无器壁凝固，适应于研究非晶相的形成动力学、过冷金属熔体的非平衡凝固过程。

1.4 BMG 的结构

不同于晶体结构，非晶结构无法采用单个晶胞以代替整个金属，同时形成过程的周围环境的可变性，非晶结构的测定和描述均难以进行只能统计性的表达。常用的非晶结构分析方法为利用 X 射线或者中子散射得出的散射强度谱计算“径向分布函数”，具体表达式如下：

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \quad (1.2)$$

其中， $G(r)$ 是以任一原子为中心， r 为其他原子与中心原子的距离， $\rho(r)$ 是距离 r 处单位体积中的原子数目， ρ_0 为整体材料中原子平均密度。

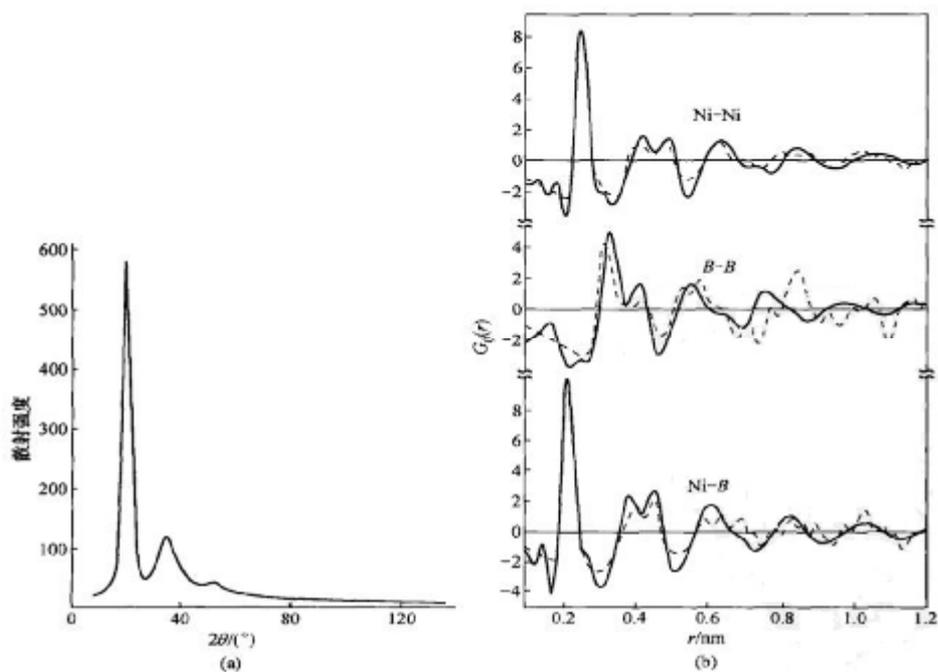


图 1.6 (a)非晶态 $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ 的 X 射线散射谱及(b)三类“部分原子对分布函数”
(实线为实验结果；虚线为理论计算结果)^[37]

但是径向分布函数不能区别不同类型的原子，故对合金应分别求得每类原子对的“部分原子分布函数”，其定义与上述相同，但针对特定的原子对而言，例如，二元合金中存在着三类原子对：A-A，B-B 和 A-B，故须根据 A，B 两种原子的不同散射能力，至少进行三次散射实验才能分别求出部分原子对分布函数。图 1.6 是 $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ 非晶态合金的散射谱线及三类部分原子对分布函数^[37]。径向分布函数的第一个峰表示最近邻原子的间距，而峰所包含的面积给出平均配位数。从图中所示的间距可知，非晶态中的间距与凝聚态的间距相近，其配位数在 11.5~14.5 范围内，这些结果表明非晶态合金（金属玻璃）也是密集堆积型固体，与晶体相近。从所得出的部分原子对分布函数可知：在非晶态合集中异类原子的分布也不是完全无序的，如 B-B 最近邻原子对就不存在，故实际上非晶态合金仍具有一定程度的化学序。Bernal 提出了五种间隙结构，即由 4、6、8、9 和 10 原子构成的四面体、八面体、正方十二面体、盖有三个半八面体的三角棱柱和盖有两个半八面体的反三角棱柱结构（图 1.7），这些基本结构可以通过共享正三角和正四方组成无数中延伸结构^[48]。有些人进一步应用计算机模拟来构建非晶态结构模型，并与实验结果相比较以确定其可信度，提出了诸如随机密堆模型、局域配位模型，连续无规则网络模型，密堆团簇堆垛模型，准等同团簇堆垛模型等，但是这些模型都有其局限性，仅适用于某些类型化合物的非晶态，这说明非晶结构是甚为复杂多样的。

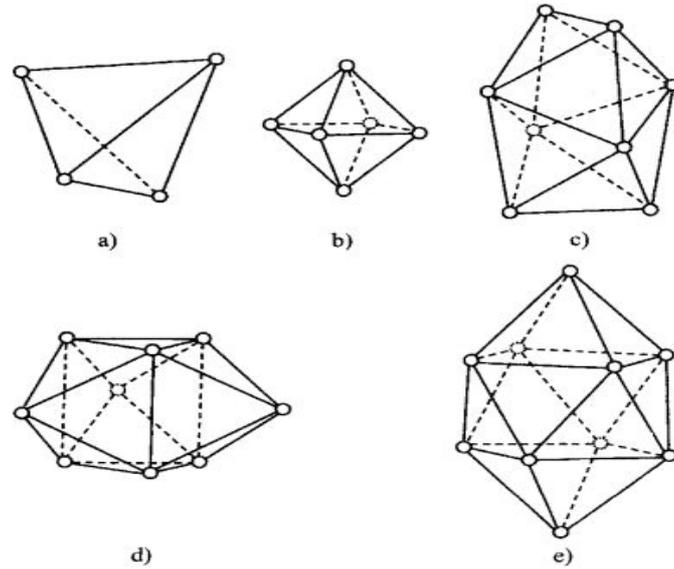


图 1.7 五种 Bernal 多面体结构示意图

(a) 四面体结构、(b)八面体结构、(c)正方十二面体结构、(d)盖有三个半八面体的三角棱柱结构和(e)盖有两个半八面体的反三角棱柱结构^[48]

非晶团簇模型是指非晶由若干个不同种类的原子组成的团簇结构单元堆积而成。这种团簇结构单元包含了非晶的拓扑短程序和化学短程序。对块体非晶合金的结构分析表明^[38,118,119]，他们的结构是高度无序密排堆垛，并且在长程范围内多组元间的交互作用是均匀的。Wang^[120,121]等人分析了典型块体非晶结构的约化密度函数，指出在该曲线上无论是第二峰劈裂还是产生的预峰,都与液体合金极为相似，同时也证实了多组元块体非晶合金具有高度无序密排堆垛的团簇结构。

Miracle 等^[122]将团簇模型继续发展，提出了密堆团簇堆垛模型。该模型以溶剂原子为中心的最有效的密堆团簇结构^[123]出发，把这些密堆团簇当作一个结构单元,即类似于晶体中的单胞。在这些结构单元中,溶剂原子占据溶质原子的第一配位壳层的位置，这样唯一的以整数形成出现的某一溶质原子为中心的配位数就可以通过溶质原子和溶剂原子尺寸的比率确定。同时，按照晶格排列的方法将原子团簇作为一个整体放置到晶格结点上,间隙位置上排列其它组元"这种模型较之于早期的模型的差别在于它不仅考虑了最近邻的原子，还延伸到次近邻甚至更远处的原子排列。这种延伸在于将单个团簇理想化为球形,并将这种团簇按照最密集的 FCC 或 HCP 结构排列,这种排列引进了溶质有序化，超出了最近邻范围。团簇之间存在的共用原子均是溶剂原子，团簇之间或共面，或共线、共点。从原子密排的角度看,共面可达到较高密度,但是由于内部应变的需要，往往使得团簇间形成共线和共点。在 Miracle 的非晶结构模型中，除了构成团簇的溶质和溶剂原子外，他还引进了两类原子，一是八面体间隙原子，二是四面体间隙原子。这两类

原子的大小随着团簇的尺寸而变化。根据上述模型，可以采用晶体学的方法来描述非晶合金的中程序结构。

此后，约翰霍普金斯大学的 Ma 研究组结合先进的同步辐射技术和计算机模拟方法对非晶合金的原子结构进行了系统的研究^[124]，阐述了非晶合金结构从 SRO 到 MRO 的原子堆垛状态，并在此基础上提出了准等同团簇模型。通过实验和模拟，他们获得了过渡族金属—类金属合金系，过渡族金属—过渡族金属合金系和简单金属—过渡族金属合金系的原子构型^[124]。对不同的非晶，几种局域配位多面体在几何构造(即在拓扑学和配位数)上是不同的，也就是说是非等同的。他们进一步构造了含有几个团簇的中程序，通过团簇共用原子分析，指出非晶更倾向于按照二十面体对称排列。当然，在这种构造法中，中程序结构虽然具有二十面体对称的特征，但并不是指严格的二十面体构型。

1.5 BMG 的晶化反应及其影响因素

1.5.1 BMG 的晶化反应类型

在热力学上，BMG 处于亚稳态，在一定的条件下，其会向或者能量较低的亚稳态转变。向能量较低较稳定的亚稳非晶态进行转变的过程称为结构弛豫。此时将改变合金的短程有序程度。在温度较高的情况下，非晶态合金晶化即：原子克服相应的位垒进行重新排列，形成其他具有亚稳晶化（如准晶）或平衡晶态的结构。玻璃合金晶化以后，由于微观结构的改变，导致合金的各种力学性能也发生改变。因此，在非晶研究领域内，晶化的研究占据着重要的位置。

BMG 的晶化反应分为共晶型、多晶和初晶转变，这是 Herold^[49]在二十世纪七、八十年代提出的。在非晶合金内部形成与基体结构和成分都不相同的晶体相，即初晶转变，在转变的整个过程中一直伴随着非晶合金原子的重排和长程扩散。晶化相和非晶相的界面能、原子的扩散是控制晶化转变过程的主要因素。多晶型转变与初晶转变不同之处在于形成的晶化相结构不同但基体成分相同。在转变过程中，主要的控制因素是非晶相和晶化相的结构差异。而在共晶型转变过程中，原子扩散仅仅在两种成分不同的晶化相之间进行，两种相协同生长。

对于 BMG 而言，其晶化机制取决于合金成分和动力学条件（过热度，含氧量等）。Xing 等^[50]人用 DSC 的方法对五元 Zr 基大块非晶合金的晶化过程进行的研究结果表明，在 DSC 曲线上有三个对应于晶化反应的放热峰，它们转变类型都为伴随组元分离和相分离的初晶型转变。Yavari 等^[51]人通过同步辐射对大块非晶合金 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 在加热过程中的晶化行为进行了研究，该非晶合金首先通过初晶型转变形成一种亚稳相，随后该亚稳相通过多晶型转变为稳定相 Zr_2Cu 。

1.5.2 BMG 的晶化反应多阶段性

热分析法，尤其 DSC 是常用来研究非晶态合金的晶化反应过程的有效手段。通过对金属玻璃合金晶化过程的 DSC 分析发现，有的非晶合金合金的晶化过程包括不止一个放热反应，说明在这个晶化过程存在着不同阶段的晶化反应。因此，可以根据金属玻璃合金晶化 DSC 曲线上的放热峰的数目可以把晶化反应过程分为多阶段晶化和单阶段晶化。单阶段晶化的曲线上有且仅有一个放热峰，而多阶段晶化的曲线上存在着两个或两个以上的放热峰，有的低温度放热峰对应的是亚稳相的析出。DSC 上的放热峰与加热速率，合金的化学成分，预处理工艺有关。

单阶段晶化，图 1.8 为大块非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ 以 40K/s 的扫描速度得到的 DSC 曲线^[52]。吸热峰对应的是玻璃化转变，随后的放热峰对应的是晶化反应，最后面的吸热峰对应的是合金的熔化行为。从图中可以看出，与大块非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 相比， $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ 的玻璃转变温度 T_g 约高 7K，而开始结晶的温度却提高了 36K，其过冷液相区高达 131K，比 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 非晶合金约大 20K。两种成分 BMG 的晶化温度的不同与加热过程中形成的不同结构晶态相有关，可能是由于 Cu 含量的变化改变了初生相的结构。Pd-Cu-Ni-P BMG 晶化析出的相一般很复杂，如 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ BMG 晶化析出了 Ni_3P 、 Pd_{15}P_2 和 $\text{Pd}_2\text{Ni}_2\text{P}$ 等相。

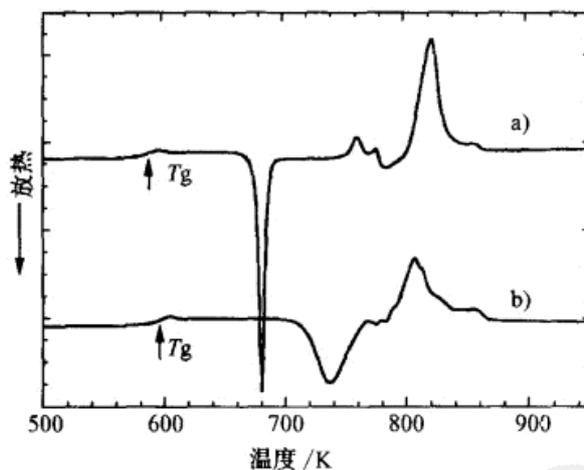


图 1.8 非晶合金 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ 以 40K/s 的速度的 DSC 曲线^[52]

多阶段晶化，如果 BMG 晶化过程中析出的各种相的形核功相差较大时，在较低的温度下，形核功较小的相就首先析出，此时析出的相可能是亚稳相，它在随后较高的温度下要进一步分解为更加稳定的相。人们在研究非晶合金的多阶段晶化行为时，发现有的合金在较低温度能够稳定析出二十面体准晶相（I-相）。I-相在非晶基体上的稳定析出为人们研究它的形成机制及其与非晶合金结构之间的内在联系创造了实验和温度条件。从本质上来讲，大块非晶合金晶化反应的阶段性与合金的成分密切相关。如图 1.9 所示为大块非晶合金 Zr-Al-Ti-Ni-Cu 和

Zr-Al-Cu-Pd 的 DSC 曲线^[38], 可以看出由于加入了合金元素 Ti 和 Pd, 合金的晶化反应由原来的单阶段晶化转换为双阶段晶化。这种大块非晶合金在第一放热峰温度下退火, 可得到均匀分布于非晶相基体之上的纳米晶粒结构, 也可以称之为非晶复合材料。人们发现纳米晶非晶合金在某些方面比单一非晶相的合金具有更好的性能(如机械性能、磁性能等)。这种非晶合金的形成一般需要满足以下几个条件^[53]:

- (1) 具有多阶段的结晶过程
- (2) 在非晶基体上存在均匀分布的初晶相的形核质点
- (3) 晶粒的长大受到低扩散系数的溶质原子在纳米晶/非晶基体界面扩散的抑制。
- (4) 溶质原子从初晶相内富集到基体后, 非晶基体要有好的热稳定性。

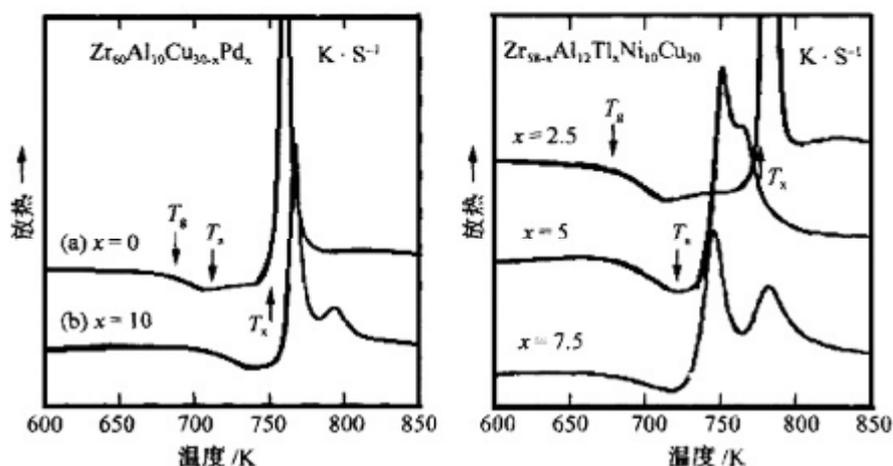


图 1.9 大块非晶合金的 DSC 曲线^[38]

(a)Zr-Al-Ti-Ni-Cu 非晶合金(b)Zr-Al-Cu-Pd 非晶合金

1.6 BMG 性能

BMG 中由于没有晶体中不可避免的晶界而在许多方面表现出优良的性能, 比如力学性能、耐腐蚀性能、磁性能等。因此, BMG 有可能成为新一代的工程材料和功能材料, 具有很大的应用前景^[54]。

1.6.1 室温硬度与断裂强度

铜模吸铸法是用来制备大块非晶合金最常用的方法之一, 冷凝过程中合金的表面和内部的冷却速度有不同, 试样尺寸越大, 差别越大, 人们自然会想到其结果是否会对硬度产生影响。Inoue 等人^[56]通过测定直径为 5mm 和 7mm 的 $Zr_{60}Al_{10}Co_3Ni_9Cu_{18}$ 非晶棒横截面上离中心点不同距离的硬度以及厚度为 20 μ m 的快淬非晶薄带沿宽度方向不同点的硬度, 结果发现, 所有试样各点的硬度基本保持一致, 没有什么变化规律(图 1.10), 说明 $Zr_{60}Al_{10}Co_3Ni_9Cu_{18}$ BMG 的硬度和冷

却速度基本无关。而实际上，不同的冷却速度将会获得不同微观结构的非晶合金。由此可知，对晶体组织变化反应比较灵敏的硬度并不能反映非晶合金微观结构的变化。

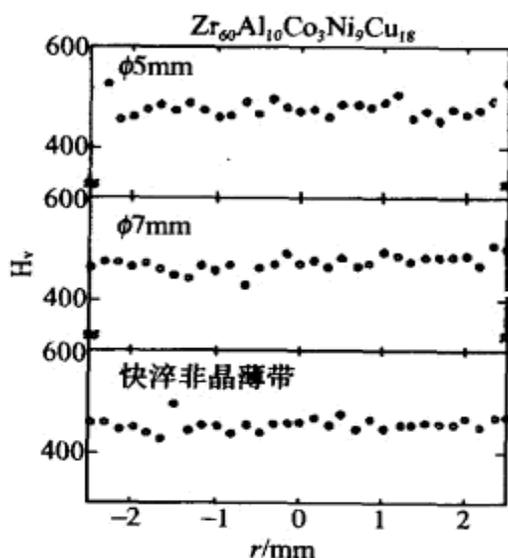


图 1.10 直径为 5mm 和 7mm 的 $Zr_{60}Al_{10}Co_3Ni_9Cu_{18}$ 非晶棒和快淬非晶薄带的硬^[55]

图 1.11 为几种 BMG 的抗拉断裂强度，其中 Cu-基大块非晶合金是到目前为止所发现强度比较高的非晶合金，其强度达到了 2000~2150MPa^[56]，与具有理想晶体结构、直径为 1 μ m 的铜晶须的强度 (2000MPa^[57]) 相当。

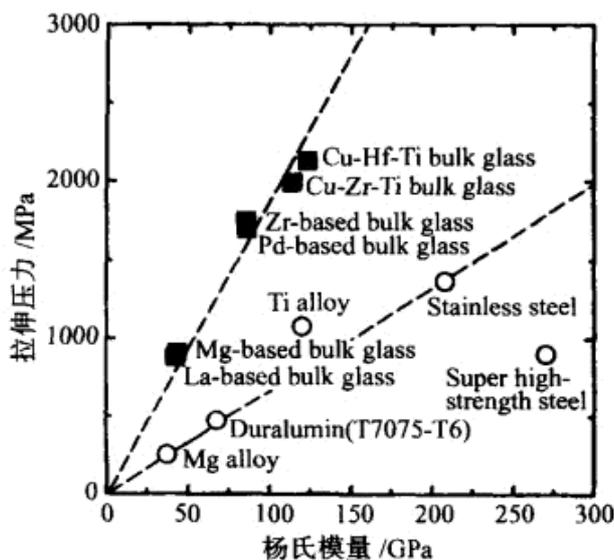


图 1.11 几种大块非晶合金的抗拉断裂强度^[56]

图 1.12 为 $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ 和 $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$ 片状 BMG 的拉伸应力-应变曲线，试样的厚度为 1mm、宽度为 2mm、长度为 10mm。可以看出，合金在拉伸过程中首先经历弹性变形，随后进入塑性屈服阶段，在此过程中具有很小的塑性变形和加工硬化（与很好的弯曲韧性相一致），最后发生断裂。 $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ 和 $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$

片状非晶合金拉伸时的杨氏模量 E 、抗拉屈服强度 σ_y 、断裂强度 σ_f 、断裂应变（包括弹性应变）分别为 112GPa、1780MPa、2000MPa、1.9% 和 120GPa、1920MPa、2130MPa、2.0%。

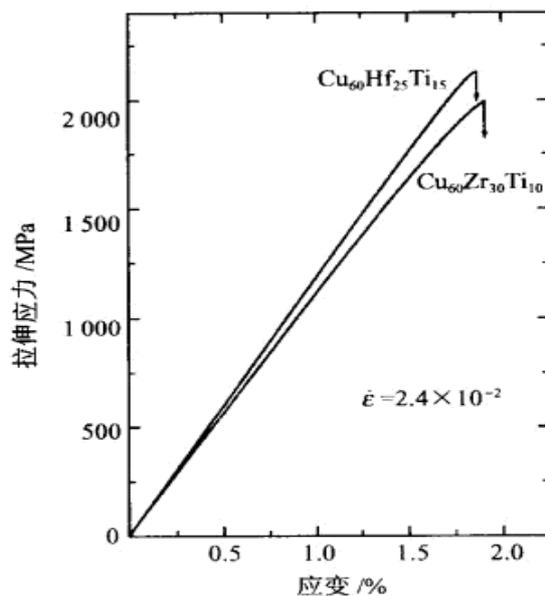


图 1.12 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 和 Cu₆₀Hf₂₅Ti₁₅ 片状非晶合金的拉伸应力-应变曲线^[56]

图 1.13 为直径 2 毫米的 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 和 Cu₆₀Hf₂₅Ti₁₅ 非晶棒的压缩应力-应变曲线，具有 1.7% 的弹性应变和 1.6% 的塑性应变，与拉伸曲线相比，具有更宽的锯齿型塑性应变范围。较宽范围内的塑性应变和略微提高的加工硬化现象可能是因为在整个压缩试样外表面各个方向都产生了剪切变形带，这些剪切变形带的相互交叉使得合金原子在剪切带中的扩散受到了抑制。Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 和 Cu₆₀Hf₂₅Ti₁₅ 非晶棒压缩时的杨氏模量 E 、抗拉屈服强度 σ_y 、断裂强度 σ_f 分别为 114GPa、1785MPa、2150MPa、124GPa、2010MPa、2160MPa。从以上数据可以看出 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 和 Cu₆₀Hf₂₅Ti₁₅ 非晶合金的拉伸断裂强度和压缩断裂强度基本相同，这也进一步说明了它们具有非常好的韧性。这种具有超过 2000MPa 的高强度和优良韧性的 Cu-基大块非晶合金是一种很有潜力的结构材料。另外，大块非晶合金的强度杨氏模量与成分密切相关。比如，随着成分的变化，厚度为 2.5 毫米的片状 Zr_{70-x-y}Ti_xAl_yNi₁₀Cu₂₀ (0<x<10, 5<y<15) 非晶合金的 σ_f 在 1500~1900MPa、 E 在 78~93GPa 的范围内发生变化^[55]。

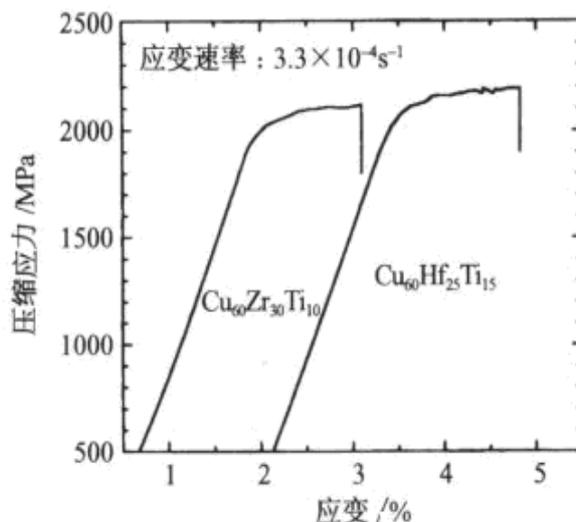


图 1.13 直径 2 毫米的 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 和 $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ 非晶棒的压缩应力-应变曲线^[56]

1.6.2 抗弯强度

大块非晶合金的拉伸断裂强度很高，Cu-基 BMG 的强度高达 2000MPa。但是作为工程材料，除了拉伸强度外，还需要考虑一定的抗弯强度，因为在许多工况下都要承受弯曲应力。因此，对大块非晶合金的抗弯强度进行研究很有必要。

一些研究工作者采用挤压铸造方法制备了厚度为 6 毫米的片状 Zr-基和 Pd-基大块非晶合金，发现其弯曲断裂强度要比拉伸强度高很多^[55]。三点弯曲实验过程中弯曲强度和弯曲模量可以分别由下式计算^[56]：

$$s_{bf} = (3FL) / (2wh^2) \quad (1.3)$$

$$E_{bf} = (L^3F) / (4wh^3d) \quad (1.4)$$

其中 F 是弯曲断裂载荷， L 是外跨距， w 是试样的宽度， h 是试样的高， δ 是试样断裂前的挠度。其三点弯曲实验的弯曲强度 σ_{bf} 、弯曲模量 E_{bf} 和断裂挠度 δ 如表 1.2 所示。这里需要指出的是，大块非晶合金的弯曲强度和制备工艺密切相关。比如，采用传统的铜模铸造法制备的 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ 的弯曲断裂强度却很低，为 1800~1900MPa，与由非晶粉采用粉末冶金制备的块体非晶合金的抗拉强度基本相近^[57]，而挤压铸造法制备的非晶合金的强弯强度要高很多。一般认为氧化物玻璃的抗弯强度和残余应力有关，试样外表面的残余压应力导致了弯曲断裂强度的大幅提高^[58]。在挤压铸造过程中，由于过冷熔体与铜模之间的解除更为紧密，合金试样的外表面的冷却速度比较快，结果试样内外冷却速度差增大，在试样的内部和外表面分别产生拉应力和压应力，这可能是 BMG 抗弯强度大幅度提高的原因所在。残余应力的产生实际上是微观结构发生变化的外在表现，这进一步说明研究非晶合金微观结构对其性能的影响的重要性。

表 1.2 片状非晶合金的弯曲强度、弯曲模量和断裂挠度

非晶成分	σ_{bf}/MPa	E_{bf}/GPa	δ/mm
Zr ₅₅ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₂₀	3895	115	2.5
Zr ₅₅ Ti ₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	2930	92	2.4
Zr _{52.5} Ti _{2.5} Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₂₀	3300	104	2.1

1.6.3 疲劳强度

到目前位置,人们对 BMG 的疲劳强度研究不多。Inoue 等人对 Pd₄₀Cu₃₀Ni₂₀P₂₀ BMG 棒在频率 60Hz 旋转弯曲载荷条件下的室温疲劳强度进行了比较系统的研究^[59]。疲劳试样标距部分的直径为 5 毫米,长度为 10 毫米。图 1.14 为最大循环应力与拉伸断裂强度的比值和断裂循环次数 N 的关系曲线,为了进行比较,Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 大块非晶合金和快淬 Pd₈₀Si₂₀、Ni₇₅Si₈B₁₇、Co₇₅Si₁₀B₁₅ 非晶薄带的的数据也在图中标出^[60-64]。

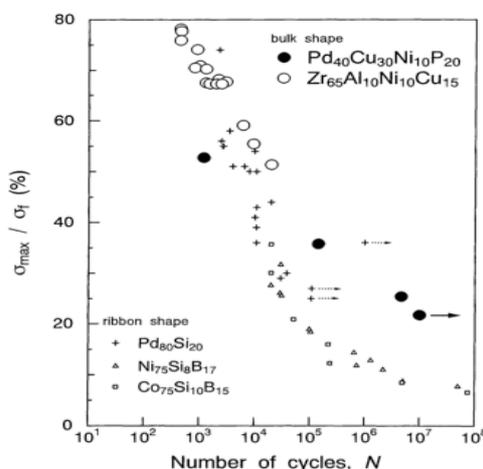


图 1.14 几种大块非晶合金最大循环应力与拉伸断裂强度的比值和断裂循环次数 N 的关系曲线

Pd₄₀Cu₃₀Ni₂₀P₂₀ BMG 拉伸断裂强度为 1700MPa^[10]。由图 1.14 可知,循环应力为 900MPa 和 600MPa 时疲劳失效循环次数分别为 1.2×10^3 和 1.43×10^5 ,而应力减小到 240MPa,循环次数达到了 10^7 后合金仍没有发生疲劳失效,该大块非晶合金的疲劳极限约为 0.2,其值与 Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 大块非晶合金和快淬 Pd₈₀Si₂₀、Ni₇₅Si₈B₁₇、Co₇₅Si₁₀B₁₅ 非晶薄带的值(0.18~0.3)相近,而大大超过了 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 大块非晶合金。

与一般的铝合金相同 Pd₄₀Cu₃₀Ni₂₀P₂₀ 大块非晶合金在旋转弯曲载荷下的疲劳断裂发生在与试样轴向垂直的平面,在 600MPa 循环 1.43×10^5 次后的疲劳断裂形貌如图 1.15 所示。断裂面的特征可以分为四个区域:裂纹源,位于试样外表面的擦伤部位,该部位在循环疲劳过程中承受着最大应力载荷;位于裂纹源附近的扭转变形区域,是由试样轴向成 45 度的平面上扭转力所致;疲劳裂纹的扩展区域,

在该区域形成了条状花样。最后的瞬断区域，可以看到在该区域有第二相析出，可能是由于发生断裂的瞬间该区域温度突然升高所致。

BMG 的疲劳强度和试样表面缺陷、残余应力及第二相的存在有关。试样表面固有的擦伤会使得疲劳极限急剧下降，而表面的残余压应力有利于疲劳强度的提高。非晶基体均匀分布的第二相能够减小应力集中和细化裂纹源结果可以阻滞裂纹的扩展，提高试样的疲劳极限。另外，大块非晶合金疲劳强度还与其氢脆敏感性有关。 $Zr_{45}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ BMG 的疲劳极限很低的原因可能是由于 Ti 的存在加快了试样表面的吸氢速率而导致比较严重的氢脆。

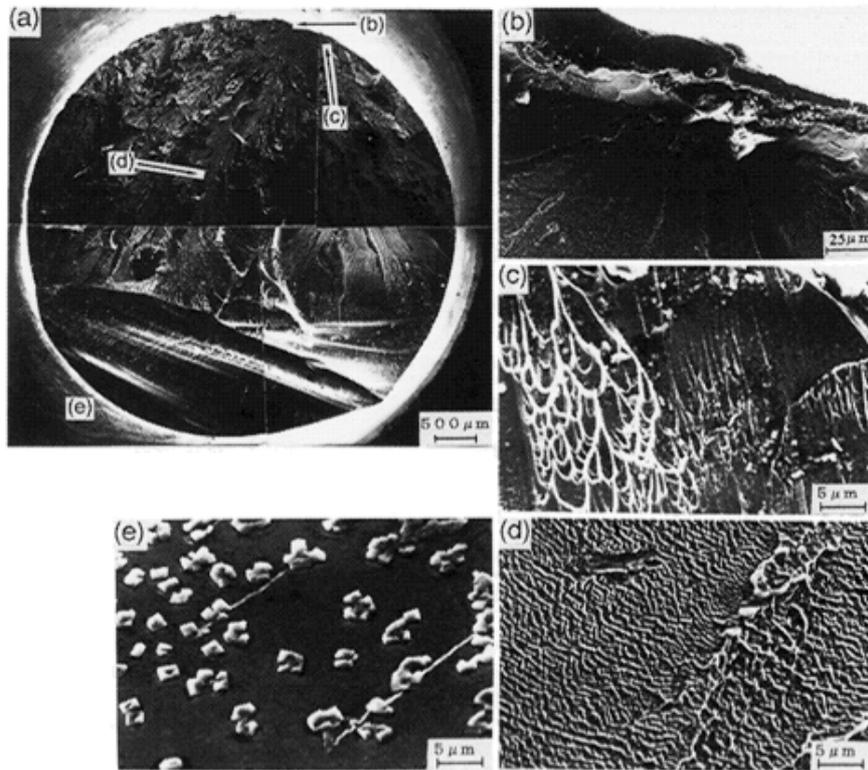


图 1.15 在 600MPa 加载下循环 1.43×10^5 次后的疲劳断裂形貌^[10]

1.7 不同处理方式对 BMG 的影响

1.7.1 退火对 BMG 的影响

BMG 的晶化方法很多，一般常用便于控制的等温退火法进行晶化。等温晶化退火的工艺为：将玻璃合金放入加热炉中，在保护气氛中用较快速度 ($\geq 100K/min$) 将合金升温至低于正常晶化温度的某一温度，保温一定时间，使玻璃合金部分或完全晶化后冷却至室温。等温晶化退火工艺中的关键因素是保温时间和退火温度，它们决定着所得纳米晶的尺度和是否能成功获得纳米晶，并且对于不同成分的合金体系，保温时间和退火温度与纳米晶粒数量和尺寸的关系也不同。卢柯等在这

方面取得了显著的成效。

1988 年, Yoshizawa 等人首先发现, 在 Fe-Si-B 大块非晶态合金的基体中加入少量 Cu 和 M(M=Nb, No, W, Ta 等), 经一定温度晶化退火后, 可获得一种具有 bcc 结构的性能优异的超细晶粒 ($D \approx 10$ 纳米) 软磁合金, 特别是对于 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, 最佳退火工艺为 550°C 退火 1 小时。对于纳米晶合金的形成机制, 研究工作者对 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 进行了很多的研究, 可以肯定的是微量元素 Cu 和 Nb 是获得超微晶结构的关键元素。Hono 等人通过研究发现, 即在加热初始阶段, 在非晶合金基体中将先形成了富 Cu 相的原子团, 然后由于 Cu 相的富集导致增加了附近区域的 Fe 浓度, 从而成为 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶化相成核的核心。而当 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶粒长大后, 在其外围的非晶态合金相中, 由于 Nb 和 Si 元素含量的显著提高, 导致体系的晶化温度增加, 从而阻碍了晶粒的进一步长大。在非晶基体上形成了这些纳米晶。其中非晶相而形成的一种特有结构的体积约占 30%, 其余是剩余 $\alpha\text{-Fe}$ 结构。和少量析出的晶化不同之处在于, $\alpha\text{-Fe}$ 少量析出时, 降低了高频损耗, 而没有提高综合软磁性能。比较而言, 纳米晶合金的晶粒尺寸小于磁交换作用长度, 导致在平均磁晶中各向异性比较小, 并且通过调整成分, 可以使其磁致伸缩趋近于零。因此, 纳米晶合金具有优异的综合软磁性能^[65]。

1.7.2 深冷处理对 BMG 的影响

深冷处理又称超低温处理, 是指用制冷剂液氮 (-196°C) 等, 对材料在 -130°C 以下进行处理以改善材料性能的一种处理方法^[66,67]。早在 1877 年, Cailletet 和 Pictet 分别将氧冷却到 244K 及 140K 温度下^[68]。由于普通制冷剂与氦、氢、氟、氮及氧等“永气体”的沸点分界线为 123K, 因此低于 123K (-150°C) 的所有现象、技术及设备等可以用“深冷”一词^[69]。但是, 在工业上通常认为深冷温度为低于 150K, 因此当时在工业上对于有关 123K 这一温度的定义并未被迅速接受。

深冷处理是常规冷处理的一种^[70]。早在 1937 年, Gulyaev^[71]首次提出, 深冷处理可以改善材料的性能。但是鉴于当时低温处理技术尚不够完善, 直到 20 世纪 70 年代以后, 绝缘材料的迅速发展及液氮在工业上的广泛应用, 深入研究深冷处理越来越吸引研究工作者的兴趣, 并使深冷处理作为一种常规处理的延伸, 使其在工业应用上成为可能^[72]。一些科研工作者通过研究得知深冷处理能够增强模具、零件及刀具的一些性能。早在十九世纪中叶, 人们已经直接利用深冷介质 (-84°C) 对刀具等进行处理。后来, 因为处理中的存在着热冲击过程, 将导致刀具的损坏加速, 进一步吸引了研究者对深冷工艺过程的研究^[73,74]。

深冷 (超低温处理) 处理可以提高材料的性能, 但材料的深冷处理工艺目前还不是很成熟, 学者们的意见也不统一, 主要体现在升降温速度、保温时间、深冷处理次数和深冷与回火工艺顺序等几个方面。深冷处理可以改善多种材料如有色

金属^[76]、黑色金属^[75](包括高速钢、工具钢等几乎所有钢种)、聚合物^[78]、硬质合金^[77]、金属陶瓷涂层^[80]及金刚石^[79]等的耐蚀性、耐磨性和疲劳寿命等,并能起到稳定工件尺寸,改善材料中组织的均匀性,减小变形的作用^[81-83],进而可提高零部件的实际使用寿命,具有可观的市场前景和经济效益。国内外公司广泛将深冷处理用于提高零部件及刀具等的使用寿命^[84,85]。他们发现对零部件进行深冷处理,至少可以把刀具使用寿命提高 1-2 倍,最高可以提高 6-10 倍。

国内外学者对深冷处理在 BMG 中的应用展开了一系列的研究。由于深冷处理过程中所产生的内应力导致 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ 非晶合金中晶体相 B2 CuZr 相晶粒细化, CuZr 相形貌也随之发生了明显改变,由原来的树枝状变为板条状,经鉴定分析板条状晶粒相为 B19' CuZr 相。微观结构的改变促使非晶合金材料的室温力学性能得到显著提高,深冷 8 h 后该非晶合金的压缩断裂强度和显微硬度提高幅度最大,分别提高了 14.67% 和 34.63%^[86]。Huang 等报道了在深冷环境下变形 Ti 基非晶合金的压缩强度和塑性显著增加。他发现在深冷环境下变形可以有效地减缓原子的流动性和扩散性,从而抑制纳米晶的成核和生长^[87]。还有一些研究工作者研究了在 77K 温度下 $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{17}\text{B}_3$ BMG 的微观结构和剪切带。发现在 77K 下断裂后,在剪切带和断裂表面存在着一些纳米颗粒(3-5 纳米的面心立方 Ni-Pd 固溶体),但是在未变形区域没有发现,并且发现 77K 下断裂的颗粒比室温下断裂下的要小。这些具有较小尺寸的面心立方颗粒可以抑制剪切带的传播,从而增强 77K 下的塑性^[88]。

1.8 Cu 基 BMG 研究进展

Cu 基 BMG 具有高的优异的力学性能、玻璃形成能力和低的成本,使得 Cu 基大块非晶合金很有可能作为一种结构材料,吸引了许多研究工作者广泛的兴趣。迄今为止人们发现的 Cu 基块体非晶合金体系有: Cu-Zr-Al、Cu-Zr、Cu-Zr-Nb、Cu-Zr-Ti、Cu-Zr-Al-Y、Cu-Zr-Al-Ag、Cu-Zr-Ti-Sn、Cu-Zr-Ti-Ni、Cu-Zr-Ti-Ni-Sn、Cu-Zr-Ti-Hf、Cu-Zr-Ti-Ni-Cr 等。这些非晶合金都是在 Cu-Zr 二元合金的基础上发展的。

上世纪七十年代末期,通过研究在 Cu-Zr 二元合金系中的热稳定性, Buschow^[89,90]得到了一些有关于玻璃形成能力的参考信息。上世纪九十年代末期,通过对 Cu-Zr 合金体系玻璃和熔体的形成焓进行研究, Tuichanin^[91]在热力学上为大尺寸 Cu 基非晶态合金的成功制备奠定了基础。然而,真正意义上的大体积铜基大块非晶态合金是由三元系及其多余三元开始的。

二十一世纪初,美国的 William Johnson^[94]、德国的 Schultz^[93]和日本的 Inoue^[92]等人成功制备了铜含量大于 50% 的铜基大块非晶合金。2001 年 Inoue 等人[92]成功制备出了拉伸断裂强度为 2000~2160MPa,压缩塑性达到了 0.6%~1.8%,压缩断裂

达到了 2060~2150MPa, 直径为 4mm 的 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 大块非晶合金。在这之后, Calin^[93]发现添加了 Si、Fe 和 Ni 之后 Cu-Zr-Ti 的非晶合金, 其力学性能有所改善, 如 $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Fe}_1$ 、 $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ 和 $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ 合金的压缩塑性、压缩断裂强度和杨氏模量分别大于 2%、2000MPa 和 100GPa。同时, Cu-Zr-Ti-Y 和 Cu-Zr-Hf-Ti 四元非晶态合金体系被 Inoue^[92]开成功制备出来, 其拉伸塑性达到了 0.8%~1.7%, 增加临界尺寸到 5mm, 拉伸强度超过了 200MPa。Duan 等^[95]通过研究发现, 在初始退火阶段, 添加 Pd 后的 Cu-Zr-Ti 非晶合金可以形成纳米准晶组织, 尺寸约为 3~10nm。 Cu-Zr-Ti-Sn 大块非晶合金被 Bian 等^[96]制备出来, 直径为 5mm。

通过利用铜模吸铸法, 通过在 CuZrAl 合金上添加 Be 合金元素, Kim^[97]等人成功制备出直径高达 12mm, 过冷液相区范围为 103K 的 $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Be}_7$ 。Inoue 小组在 Cu-Zr-Al 的基础上添加合金元素 Ag 和 Pd, 成功得到了 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ ^[98]、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ ^[99] 和 $\text{Cu}_{34}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_2$ ^[100] 大块非晶, 直径分别为 15mm、25mm 和 30mm。厘米级的大块非晶合金被胡壮麒小组^[101]和徐坚小组^[102]分别通过在 CuZrAl 的基础上添加其他合金元素, 成功制备出来, 其成分分别为 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$ 和 $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{43}\text{Hf}_{1.5}\text{Y}_{3.5}\text{Al}_{10}$ 。

Wang 等人^[103-105]在 2004 年首次发现了 Cu-Zr 二元系块体非晶合金, 直径为 2mm。可以形成非晶合金的成分为 $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x=34, 36, 38.2, 40\%$), 在这之中 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 大块非晶合金具有 0.64 的约化玻璃转变温度, 46K 的过冷液相区宽度, 压缩断裂强度和杨氏模量分别达到了 2000MPa 和 92.3GPa。 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 二元系大块非晶合金, 其压缩塑性变形为 1.5%, 压缩断裂强度为 1350MPa^[103]。

但是, 和很多的其他大块非晶合金类似, Cu 基大块非晶合金以突然失效的方式发生脆性断裂, 没有明显室温宏观塑性变形, 这是由于高度局域化的剪切行为所导致的, 很容易造成严重的破坏, 使其应用受到了很大的限制。所以, 块体非晶合金材料的脆性断裂问题是一个急需解决的关键问题。

1.9 本论文研究目的、意义和主要内容

目前, BMG 的研究存在一定的局限性, 特别是某些力学性能如脆性较大, 塑性较低等, 难以满足工程材料的需求。优化大块非晶合金的晶化条件, 当非晶基体析出一定量晶体相时能改善大块非晶合金的力学性能。为改善大块非晶合金的力学性能, 本研究在真空下对大块非晶合金进行退火和深冷处理。通过控制退火温度和深冷时间, 析出不同类型和尺寸颗粒的晶体相, 测定并分析其力学性能, 从而获取大块非晶合金的最优工艺参数。

本文以 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 为研究对象, 开展了下述工作:

(1) 研究了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金的热稳定性、玻璃形成能力和不同温度退火后的组织和力学性能。讨论了多种热力学参数与 Cu 基非晶玻璃形成能力的关系,

分析了 Cu 基非晶合金的形成机理，并研究退火处理对其组织和力学性能的影响。

(2) 研究不同深冷时间对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金的影响，获得其压缩、拉伸和弯曲性能。研究不同深冷时间处理后， $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 微观组织和各种力学性能的关系，分析了该非晶合金断裂的机理。

(3) 研究不同深冷时间处理后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 的四点弯曲疲劳性能，获得不同的疲劳寿命、疲劳断口形貌和裂纹扩展行为，探讨了不同深冷时间后微观组织与疲劳断裂和裂纹扩展行为的关系。

(4) 研究了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 的三点弯曲、拉-拉、压-压疲劳性能，绘制了其疲劳寿命曲线，研究了不同加载方式对该非晶合金疲劳性能的影响。

第 2 章 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 晶化行为及等温热处理对力学性能的影响

2.1 引言

Cu 基 BMG 具有比较强的非晶形成能力,良好的物理性能与力学性能,在一些领域已获得应用。近几年来,对于 Cu 基大块非晶的力学性能研究已有不少报道,但不同制备条件下或不同成分获得的大块非晶合金其力学性能存在着较大的差异。

Cu 基 BMG 在热力学上处于亚稳态,其由于体系内的自由能高于同种平衡晶态的自由能,在特定的条件下,存在着向能量较低的平衡态或亚稳态转变的趋势。在较低的温度下,一般非晶将发生向较稳定的亚稳非晶态转变,即结构弛豫现象。在较高的温度下,由于原子克服位垒重新排列有足够的能量,那么非晶态将向平衡晶态或亚稳晶态转变,称为非晶合金的晶化。随着上述晶化反应的发生,非晶合金的微观结构也随之发生变化,必然导致某些物理或者化学性质发生显著的改变。一些研究工作者报道了非晶合金通过热处理后,在基体内析出了纳米晶体可以强化该非晶合金^[125],但如果该纳米晶化相粒度不均匀或分布不均匀,将会对其性能将产生不利的影响。Cu 基 BMG 的组元较多、晶化方式与传统非晶条带也不尽相同。不同合金组元以及晶化处理方式对合金的力学性能的影响尚未清楚。寇生中等^[126]用纳米压痕法研究了铸态和低于玻璃化转变温度退火后 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ BMG 的力学性能,发现等温退火后试样的塑性增加而硬度和弹性减小。Ma 等^[127]通过差示扫描量热法研究了非晶在持续加热和等温条件下,其无序程度对晶化动力学的影响,发现非晶合金的晶化时预先存在的短程有序区作为晶核长大开始的三维扩散控制的过程,且无序程度越大,非晶合金的晶化越迟缓。杨高林等^[128]研究了升温速率对 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}\text{Al}_{7.5}$ BMG 晶化的影响,发现在升温过程中可以分为 3 个阶段,随着升温速率的提高每个阶段对应的晶化峰温度和晶化起始温度都向高温区域移动,并且对应的这 3 个阶段的合金相是由准晶相经四方晶系的混合相 (Al_2Zr_3 和 NiZr_2) 向斜方晶系 (Al_3Zr_2)、四方晶系 (CuZr_2) 以及立方晶系的 (NiZr_2) 的混合相进行晶化转变,每个阶段的晶化产物和晶粒尺寸随着升温速率的升高变化不大。Ming 等^[129]通过研究发现 $\text{Zr}_{41.25}\text{Yi}_{13.75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$ 大块金属玻璃经过等温退火后其出现明显的脆化现象,这主要是由于在退火过程中自由体积的减少,严重破坏了裂纹尖端区域的塑性变形能力,同时,一些纳米尺度的颗粒析出使得合金中的粘度增加,导致塑性变形更加困难,降低了材料的机械性能。所以,研

究退火对 Cu 基 BMG 的力学性能的影响，对 Cu 基 BMG 的应用有很大意义。

本文以 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 作为研究对象，对其非等温和等温晶化行为进行了详细的研究，并研究了等温处理对合金晶化相和合金的力学性能的影响，以便为该合金的实际应用提供有益数据。

2.2 实验材料及检测方案

2.2.1 实验材料制备

本实验采用纯海绵锆（纯度约为 99.9%）、纯铜（99.8%）、纯铝（99.9%）和纯银（99.99%）为原材料，根据成分 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 按照原子百分比配料，并将精确称量好的金属元素用超声波进行震荡清洗，以确保减少其杂质。试样的制备采用电弧熔炼的方法，所用设备为沈阳科学仪器股份有限公司生产的高真空电弧熔炼及其吸铸系统，如图 2.1 所示。

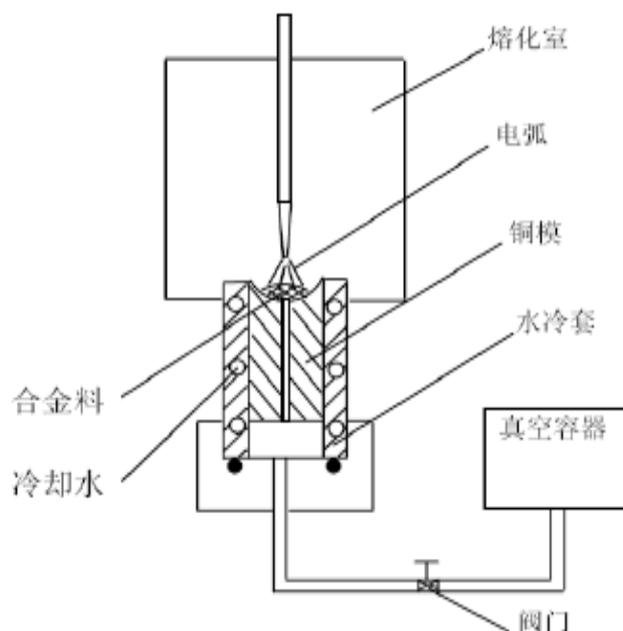


图 2.1 高真空电弧熔炼及吸铸系统

将根据成分配好的合金元素放置在铜坩埚中，利用机械泵和分子泵依次对熔炼室和模具室进行抽真空处理，使其真空度为 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，然后冲入 -0.05 个大气压的氩气，可以有效的避免合金元素被氧化。实验前先熔炼中央坩埚中放置的纯 Ti 3-4 次，这是由于高化学活性的纯 Ti，能够吸收真空室内残余的氧气，有效的减少氧气的含量，避免在熔炼过程中合金被氧化。将合金熔炼成合金锭子之后，再反复的熔炼 3-4 次，并加以电磁搅拌电流以确保合金混合均匀。最后将熔炼好的合金置于吸铸坩埚内进行熔炼。待合金熔化成液态后，液态合金在压差的作用下

快速流入铜模中，形成 4mm 的棒状非晶合金。表 2.1 中列出了非晶合金制备过程中的主要工艺参数。制备的压缩试样的直径为 4mm，试样实验段的长度为 8mm。

表 2.1 非晶合金的制备工艺参数

真空度(Pa)	工作电流(A)	气氛,压强(大气压)	吸铸电流(A)	搅拌电流(A)
2×10^{-3}	200±15	Ar, -0.05	250±25	5

2.2.2 热处理方案

采用 DL-70 型真空加热炉，氩气保护下进行，在 741K、746K、751K 和 756K 下进行退火处理，保温时间为 30min。得到晶化态的试样，然后将铸态的和不同温度下退火的试样进行试验，以研究晶化对该非晶合金性能的影响。

2.2.3 检测方法

2.2.3.1 X 射线衍射(XRD)分析

采用 XRD 鉴定合金的物相结构。通常单相非晶合金的衍射曲线表现为漫散的衍射峰，而非晶复合材料则表现为强度不同明锐的衍射峰和漫散的衍射峰的叠加。X 射线衍射实验在丹东射线仪器公司生产的 Y500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行。它应用 Cu K α 射线源，波长 $\lambda=1.540598\text{\AA}$ ，扫描角度为 20°-80°，扫描速度为 0.05°/s。

2.2.3.2 扫描电镜

利用 Quanta2000 环境扫描电镜对断口形貌进行观察，分析断口特征，研究组织结构对力学性能的影响。

目前扫描电子显微镜是材料结构研究的最直接手段之一，其既能提供像光学显微镜那样清晰直观的图像，并且又具有观察景深长、分辨率高的特点。它可以采用不同图像信息的形式，给出定量或者半定量的表面成分的分析结果。扫描电子显微镜是用聚集电子束在试样表面逐点扫描而成像。观察试样表面的形貌时，检测器主要是收集部分背散射的电子以及二次电子，信号会随着试样表面的形貌差异而发生变化，进而生成信号衬度，经放大后输出成像。

2.2.3.3 透射电子显微镜(TEM)分析

应用 TEM 分析合金微区组织的形貌和结构。常用的工作模式有两种，即成像模式和衍射模式。在成像模式下，可以观察组织的显微形貌、晶体结构等信息。而在衍射模式下，可以对样品进行物相鉴定。制备透射电镜样品时，先用线切割或低速金刚石锯从试样上切出厚度约为 1 mm 的薄片，用细砂纸将其厚度机械研磨至 30 μm 左右，然后冲成直径为 3 mm 的圆片，再用凹坑减薄仪将薄圆片预

减薄至 10 μm 厚，最后采用离子减薄得到厚度至少小于 100 nm 的样品。减薄时用液氮冷却样品台来避免样品温度升高，以保证待测样品不发生相变。采用 JEM-2010 型透射电镜，工作电压 200 kV，并配有能谱分析仪(EDS)。

2.2.3.4 热力学分析

差示扫描仪(DSC)可用于研究快速凝固合金中亚稳相的转变温度以及转变动力学特征分析。论文测量非晶合金的热力学参数采用德国 NETZSCH 综合热分析仪，型号为 STA-409PC。DSC 使用纯 In 和 Zn 标样进行校正，温度精度可达到 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。它是集 TG、DTA、DSC 于一体的综合实验设备,还可以与红外光谱仪、热膨胀仪等其它实验设备联用。在整个测试温度范围内，对样品扫吹氩气进行保护。从 DSC 得到的热分析曲线可以分析非晶合金样品的热稳定性，得到一系列热力学参数，如玻璃转化温度 T_g ，初始晶化温度 T_x ，峰值晶化温度 T_p ，初始熔化温度 T_m 和液相线温度 T_l 等。

2.2.3.5 室温压缩性能分析

本论文的室温压缩力学性能试验在 INSTRON-5569 实验机上进行。待测试样在压缩前，先用金刚石慢速锯切割，然后利用自制的断面磨平模具在砂纸上将试样两端磨平，以保证两个端面的平行度。加载的应变速率为 $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ，待测样品一般都重复进行 4 次测量，然后取其平均值，以保证压缩力学性能数据的准确性。

2.3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 非等温晶化动力学研究

图 2.2 所示为大块非晶合金 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 的 XRD 图谱。从图中可以得知，曲线上只有一个宽广的漫散衍射峰，漫散衍射峰的位置在 $2\theta=40^\circ$ 附近，与其他一般的 Cu 基 BMG 的漫散衍射峰的位置相近^[130]，这说明制备的棒状样品具有完全非晶态结构。用高分辨透射电镜对其内部结构进行了进一步的观察，如图 2-3 所示，样品表现出原子排列混乱无序的特征，观察不到晶化相对应的条纹痕迹，没有出现长程有序的原子结构，同时对非晶样品做选取电子衍射分析，结果显示其衍射环呈现单一的晕环。这些特征都进一步证实了样品为完全非晶态结构。

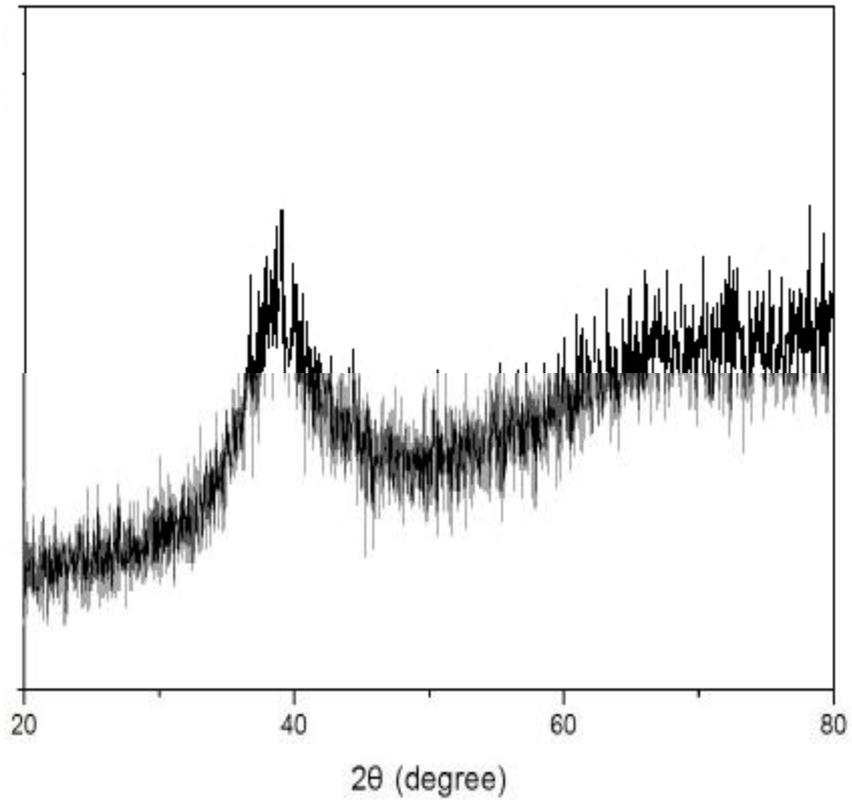


图 2.2 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 的 XRD 图

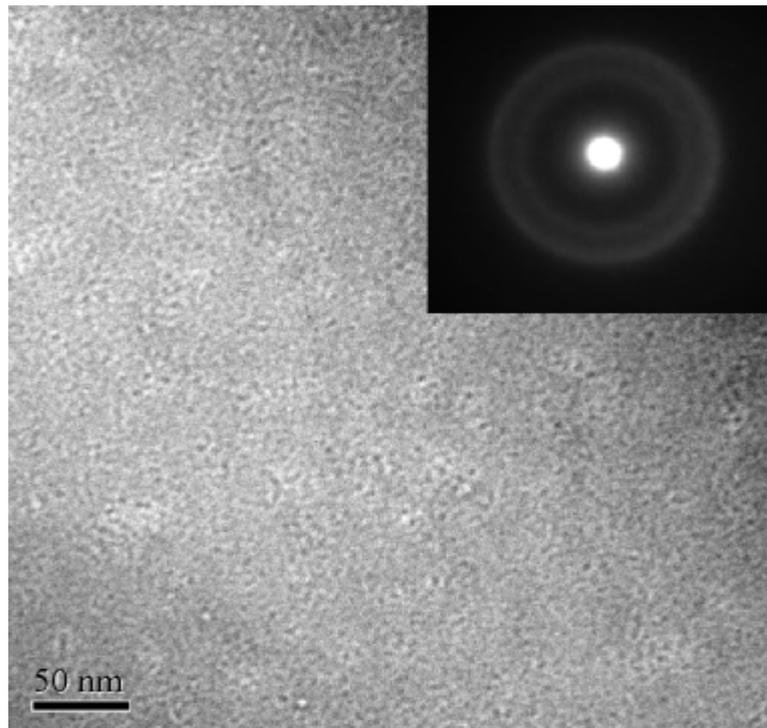


图 2.3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 的高分辨透射电镜照片及其选区电子衍射图

图 2.4 为 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 以 10K/min、20K/min、30K/min 和 40K/min 升温的 DSC 曲线，图中每条曲线均有一个明显的吸热反应，对应于合金的玻璃化转变，随后有一个明显的放热峰，对应于非晶合金的晶化过程，两者之间有较宽的过冷液相区。用切线法可以标定出样品在不同升温速率下的玻璃化转变温度 T_g 、晶化初始温度 T_x 和晶化峰温度 T_p 对应的晶化体积分数 X ，见表 3.1。

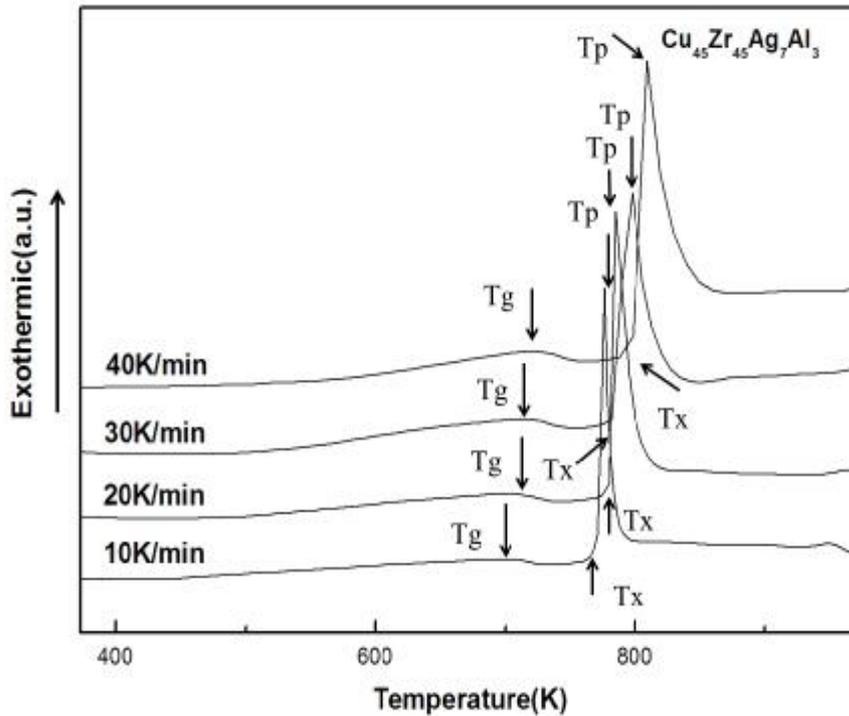


图 2.4 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 在不同升温速率下的 DSC 曲线

表 2.2 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 在不同升温速率下的特征温度 (T_g 、 T_x 、 T_p)

Alloy	b (K/min)	T_g (K)	T_x (K)	T_p (K)	ΔT_x (K)
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$	10	711.8	772.8	774.9	61
	20	714.9	780.4	786	65.5
	30	724.1	790.8	792.5	66.7
	40	725.4	794.6	799.4	69.2

由表 2.2 可以看出，随着加速速率 b 的增加，合金的特征温度 T_g 、 T_x 、 T_p 均向高温区移动，并且过冷液相区 ΔT_x 也逐渐增大，这说明加热速率对合金的热稳定性有较大的影响，即合金的晶化行为具有明显的动力学效应。通过 DSC 曲线可以计算出与不同温度相对应的晶化体积分数 X 。图 2.5 是 X 与温度 T 之间的关系曲线。可以看出这些曲线都是呈现典型的“S”形状，这表明所研究的合金是以体积晶化的方式进行的^[131]。

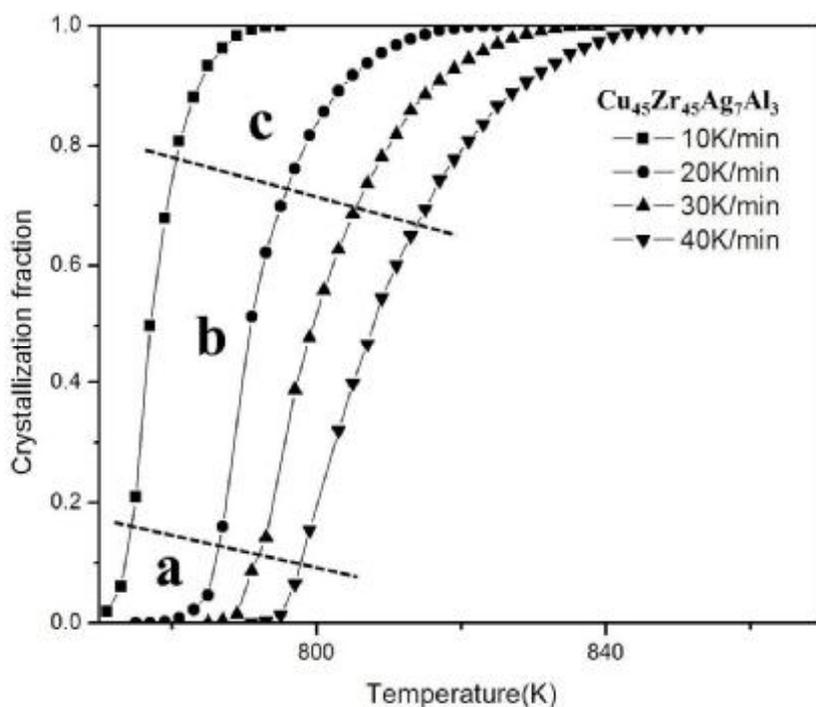


图 2.5 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 在不同加热速率时晶化体积分数(x)与温度(T)之间的关系曲线

根据文献[131], 在图 2.5 中, 阶段“a”表示样品中每个地方都在进行形核, 晶化主要方式为体积晶化; 阶段“b”表示样品中的晶核的长大过程, 而且随着晶核面积的逐渐增大, 长大速率在不断增高; 阶段“c”表示各个晶粒已经三维长大, 导致晶粒表面积减小, 晶粒粗化。

根据 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金样品在不同加热速度下的 DSC 曲线, 在连续升温过程中的晶化激活能可以利用 Kissinger 方法求出^[132], Kissinger 公式可以用下式表示:

$$\ln(b/T_c^2) = -E/RT_c + C \quad (3.1)$$

式中, b 为加热速率; E 为晶化激活能; R 为气体常数, 其数值为 8.314; T_c 为特征温度, 指 T_g 、 T_x 、 T_p , 单位为 K。这样通过绘制 $\ln(T_c^2/b)$ 和 $1/T_c$ 的关系曲线, 可以得到曲线斜率分别为 T_g 、 T_x 、 T_p 的直线, E_g 、 E_x 和 E_p 分别是玻璃化转变温度、晶化初始温度和晶化峰温度所对应的激活能。所获得的 Kissinger 曲线如图 2.6 所示, 求得的 E_g 、 E_x 和 E_p 分别为 376.8 kJ/mol (± 12 kJ/mol), 307.2 kJ/mol (± 9 kJ/mol), 339.5 kJ/mol (± 10 kJ/mol), 表明 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金具有较好的热稳定性。

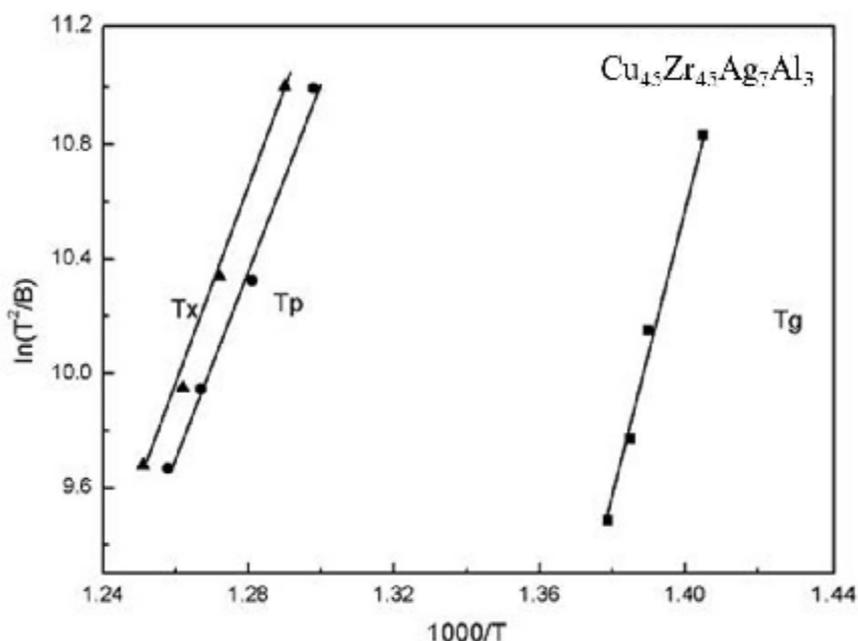


图 2.6 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 的 Kissinger 曲线

为了研究非晶的晶化行为，利用下列方程^[133]

$$x = 1 - \exp(-b^n) \quad (3.2)$$

$$b = \int k[T(t)]dt \quad (3.3)$$

$$k[T(t)] = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT(t)}\right] \quad (3.4)$$

上式中 x 为晶化相转变体积分数， x 并不直接由时间或者温度决定，而是和材料热力学的路径变量 β 有关； n 是 Avrami 指数，它表征晶化过程中形核和长大行为和晶化机制，是一个非常重要的动力学参数，这个方程实际上就是 JMA^[133] 方程，对于非等温相变，引入 $T(t) = T_0 + Bt$ (其中， T_0 是连续加热前的初始温度， B 是连续加热的升温速率)； t 为时间；温度 T 是时间 t 的函数 $T(t)$ ； $k[T(t)]$ 为 $T(t)$ 的函数，在相变过程中转变机制的改变主要是由 $k[T(t)]$ 的变化所引起，它具有经典的 Arrhenius 形式； k_0 为与时间和温度无关的指前因子。综合上面的方程，进行数学处理后得到：

$$x = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{k_0 RT^2(t)}{EB} \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right)\right]^n\right\} \quad (3.5)$$

这种关于非等温晶化的模型是由 Kempen 等^[134]提出的，这在形式上和 JMA 方程有所类似，但是在一些方面做了一些修正。此外，一些其他研究工作者也提出了一些类似的计算方法^[135]，通过对其进行应用得到了较好的结果^[136]。不过这些参数只能解释一种现象，不具有实际的应用意义。通过对公式两边取对数得到：

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln\left(\frac{k_0 R}{EB}\right) + n(2 \ln T(t) - \frac{E}{RT}) \quad (3.6)$$

Kempen 曲线可以据图 2.5 和 2.6 的结果得出, 如图 2.7 所示。动力学参数可以通过曲线的截距和斜率得到, 见表 2.3, Avrami 指数 n 即曲线的斜率, 其中 n_1 和 n_2 分别代表 Kempen 曲线两条斜率不相同的直线。

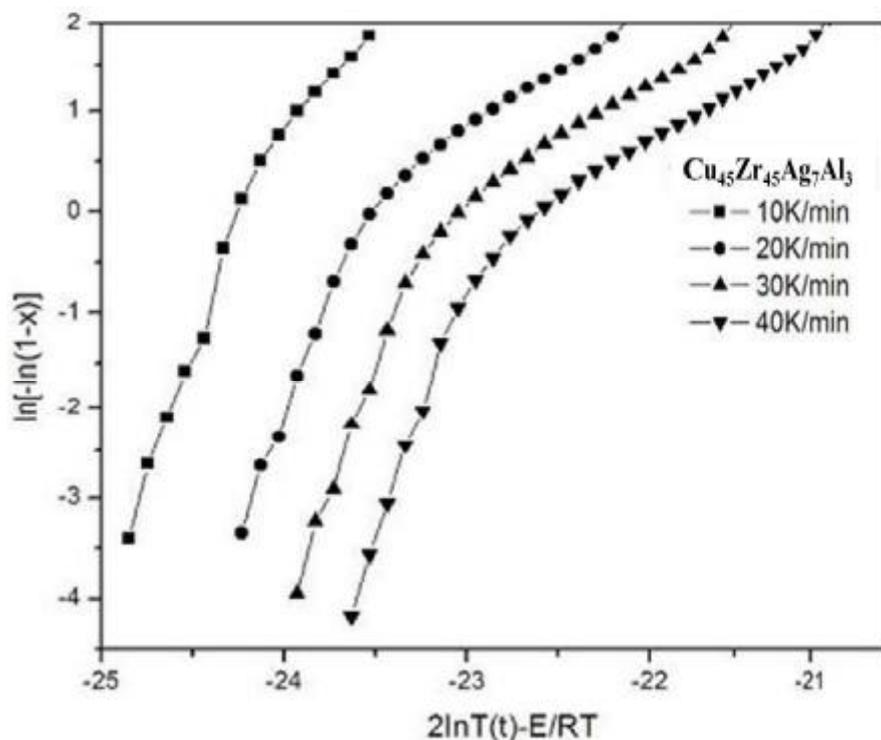


图 2.7 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 晶化反应的 Kempen 模型关系曲线

表 2.3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 非等温晶化动力学参数

合金	n_1	n_2
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$	5.2	1.9

可以看出, 合金非等温晶化反应的曲线可以分为两段直线, 这两条直线具有不同的斜率。王大鹏等人^[137]在研究快淬 Nd-Fe-B 非晶厚带的晶化动力学过程中也发现了类似的现象, 其认为这种现象表明在升温过程中改变了反应的机制。

$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金在非等温晶化的初始阶段, 指数 n 均大于 4, 随着温度的升高, 指数 n 下降到 1.5-2 之间。通过经典形核理论^[138,139]可知, 该晶化反应为多晶型晶化, 随温度的升高形核率呈现三维长大, 随后以晶界台阶形核, 其晶核生长受界面控制。此外, 合金中热力学上大多数不稳定的淬态核在升温过程中大量回溶到非晶基体中, 基体中的原子在晶化反应时通过热激活重新形成新的晶核, 形核率随时间增加。

2.4 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 等温晶化动力学研究

以 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金为研究对象，在 $10\text{K}/\text{min}$ 的升温速率条件下所测得的 DSC 曲线为依据，在 $711.8\text{--}772.8\text{K}$ 这个过冷液相区温度范围内，选择 741K 、 746K 、 751K 和 756K 这 4 个温度作为等温目标温度，对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金进行等温 DSC 检测。在进行等温 DSC 实验时，先以仪器允许的最大升温速率 $100\text{K}/\text{min}$ 升温到比目标温度约低 25K 的温度，然后再以 $10\text{K}/\text{min}$ 的速率接近目标温度。这样做的目的就是为了最大限度地减小等温初期的温度过冲现象，同时尽量缩短升温时间，减少升温过程中的结构弛豫。

图 2.8 是不同温度下的等温 DSC 曲线。所有的等温 DSC 曲线上都只有一个晶化放热峰。在晶化开始之前，存在一定的孕育时间 τ ，也就是说试样在达到设定的等温温度以后要过一段时间才开始出现晶化放热现象。孕育期的存在说明非晶合金的内部短程原子团簇的结构比较稳定，不容易被破坏，并且与即将要析出的晶体相的原子结构相差较大。实际上这一点正是块体非晶合金具有较大玻璃形成能力的原因之一。在孕育期内，非晶样品进行了一定程度的结构弛豫，为晶体相的析出做好了化学和拓扑方面的准备，就与非等温晶化时的玻璃转变过程中所发生的结构变化类似。从图 2.8 可以看出，随着等温温度的在增加，孕育时间迅速降低，同时晶化峰的宽度急剧减小，这说明随着等温温度的增加，原子的活动能力大大增加，晶化过程变得越来越迅速。这个结果与文献[140]的实验观察相符。在不同的温度等温加热时的非晶合金的晶化体积分数 x 与时间 t 的关系曲线如图 2.9 所示。可以看出这些曲线都呈现“S”型。

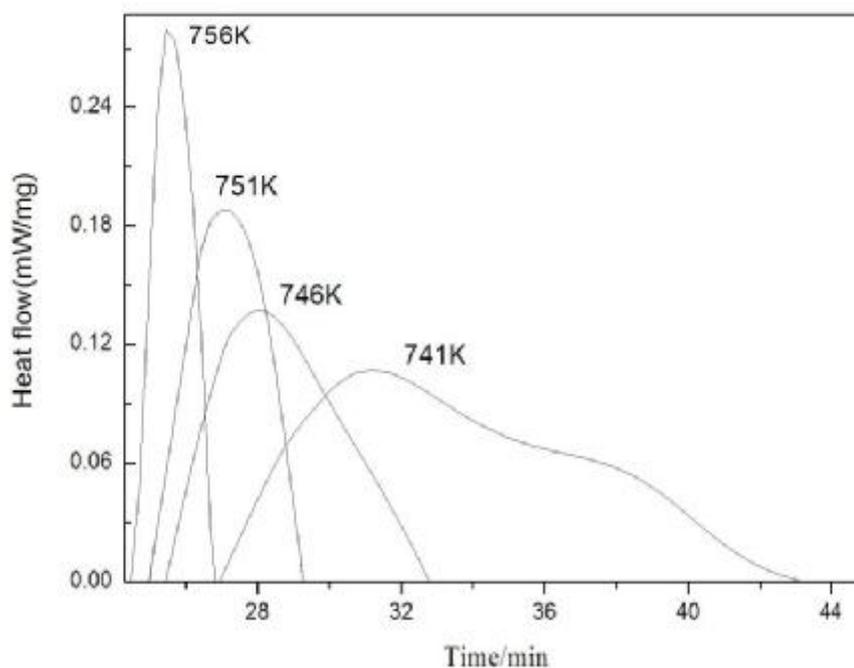


图 2.8 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 在 741K 、 746K 、 751K 和 756K 温度下等温 DSC 曲线

晶化体积分数 x 与等温时间 t 的关系可以用 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)方程表示^[141-143]:

$$x = 1 - \exp\{-[K(t - \tau)^n]\} \quad (3-7)$$

式中, x 为晶化体积分数, t 为等温时间, τ 为孕育时间, n 为 Avrami 指数, 它表征晶化过程中的形核与长大行为, K 为反应速率常熟。 K 与温度 T 和有效激活能 E 的关系如下:

$$K = K_0 \exp[-E / RT] \quad (3.8)$$

其中 K_0 为一常数, R 为气体常数, E 为有效激活能。

由 3.7 式可知:

$$\ln[-\ln(1 - x)] = \ln K + n \ln(t - \tau) \quad (3.9)$$

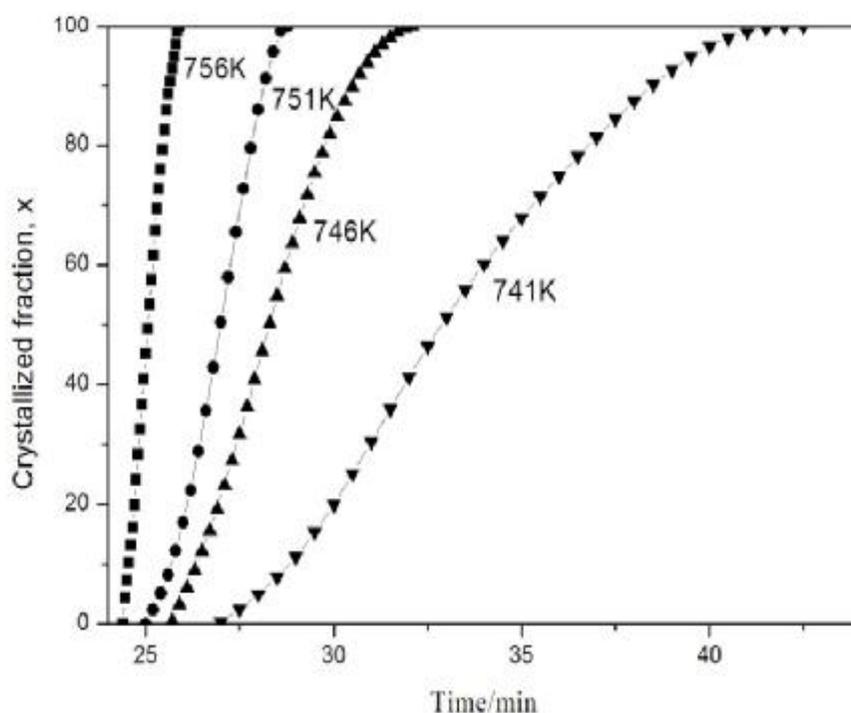


图 2.9 Cu₄₅Zr₄₅Ag₇Al₃BMG 在不同温度下等温晶化时晶化体积分数与等温时间的关系曲线

图 2.10 是根据图 2.9 计算出的不同温度下的 $\ln[-\ln(1-x)]$ 与 $\ln(t - \tau)$ 的关系曲线, 即 JMA 曲线。JMA 曲线理论上应该为直线, 但是由于在晶化过程中, 晶化体积分数的计算数值对极限的选择相当敏感, 因此, 其计算误差比较大。从图 2.10 中可以明显看出当纵坐标 -0.5 到 0.5 之间, JMA 曲线有些偏离直线。之所以出现这种情况, 除了前面提到的计算误差这个原因以外, 晶化过程中形核速率不稳定也是其中一个原因。

对图 2.10 中的数据点进行线性回归分析, 拟合直线用粗实线表示在图中, 所有线性回归的线性相关系数都大于 0.98, 说明实验数据的线性度比较高。通过拟合直线的斜率和截距可以求出不同温度下等温晶化过程中的 Avrami 指数 n 和晶

化反应常数 k ，详见表 2.4 所示。

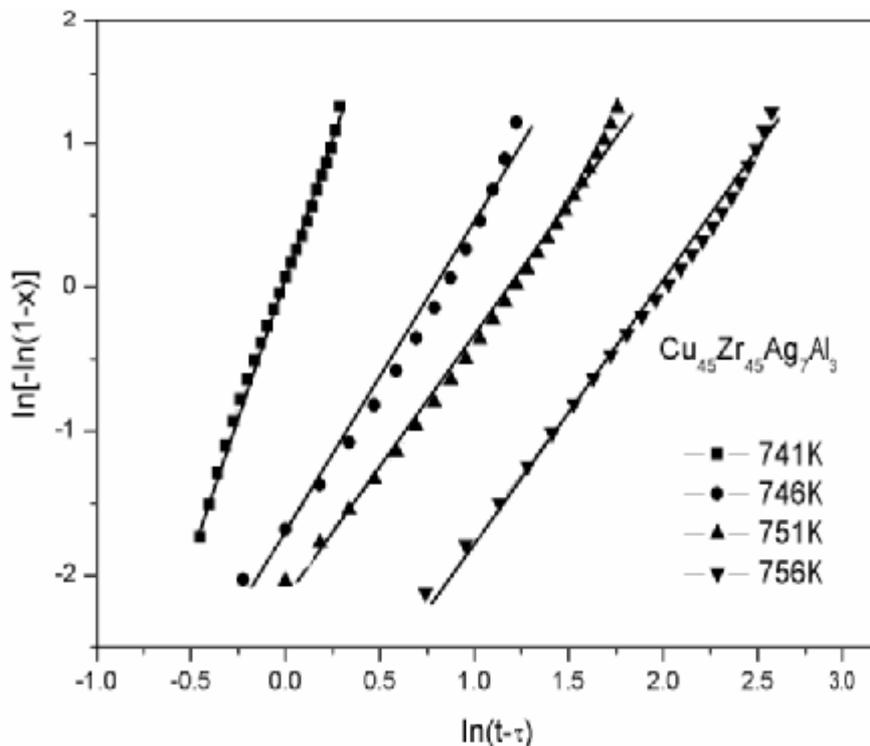


图 2.10 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 在不同温度下的 JMA 曲线

表 2.4 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 在不同温度下的等温晶化动力学参数

等温晶化温度(K)	Avrami 指数, n	反应常数, K	孕育时间, τ (min)
741	1.82	0.571	0.2
746	1.92	0.710	0.9
751	2.21	0.932	1.4
756	3.51	0.971	1.155

从表 2.4 中可以看出，不同温度下的等温晶化过程的 Avrami 指数 n 的数值是不同的，表明不同温度下有不同的形核和长大行为。根据经典形核扩散理论经计算可以得知^[139,140]：在较低温度 741K、746K 和 751K 等温晶化时 Avrami 指数 n 为 1.82、1.92 和 2.21，表明晶化过程为受扩散控制的三维长大过程，形核率随时间的推移而减少，较高温下（756K）Avrami 指数 n 为 3.51 表明晶化过程是受界面控制的长大过程多晶型晶化，形核率随时间推移而减少。从表 2.4 中还可以看出，晶化常数随着等温温度的提高而增大。

在不同温度下等温晶化过程中的晶化激活能可以用下式计算^[98]：

$$t(x) = t \exp(E / RT) \quad (3.10)$$

式中， t 为常数。根据以上计算出相应的 $\ln[t(x)]$ 和 $1/T$ 值，以此作图可以得到的直线斜率求得该非晶合金在等温过程中的有效激活能 E ，如图 2.11 所示。从图中

可以看出所有的直线都趋于平行，由此可以得出该非晶合金的平均有效激活能为 413.7kJ/mol。

可以看出等温晶化得出的平均激活能比非等温情况下求出的激活能要大，这也与文献[130]和[144]得出的结论一致，这是因为在非等温情况下比等温情况下具有更高的温度，使得非晶基体中的一些亚稳相转变为稳定的晶体相更容易，在这种情况下等温晶化的能量临界值比非等温的晶化能量临界值要高。

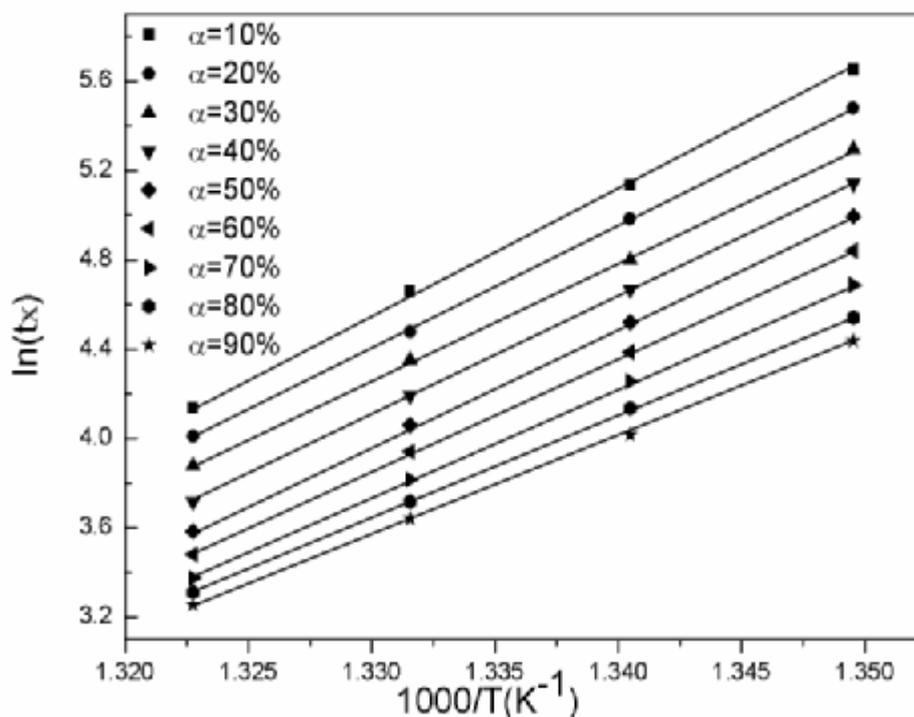


图 2.11 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 的 $\ln[t(x)]$ 和 $1/T$ 直线

非晶的晶化激活能作为非晶合金晶化动力学的一个重要参量，是指合金原子越过非晶态和晶态之间的能量势垒，转变成晶态所需的平均能量，其在一定程度上可以用来表征晶化速度的快慢和晶化难易程度。根据上述可以得知， $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金在等温晶化过程所需的晶化激活能比非等温晶化过程要高。这种现象在其他非晶合金中也有发现： $\text{Cu}_{52.5}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{11.5}\text{Ni}_6$ 和 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27}\text{Al}_8$ 大块非晶合金^[130,144]。Yang 等^[140]认为在非等温加热的情况下，产生了比等温加热更加高的温度，导致晶体从亚稳相转变成稳定相更容易。那么在等温加热下晶化转变的临界值比非等温加热要高。

2.5 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 晶化过程分析

为了研究 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶在阶段的组织变化，我们利用差热分析，进行了等温退火晶化实验。图 2.12 为 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金等温处理后的 XRD 图谱，等温处理工艺分别为 741K、746K、751K 和 756K 下保温 30 分钟。

在图 2.12 中显示了等温处理后的不同晶化相结果。在 741K 温度下，仅仅得到少量的晶态相，大部分还是非晶形态；当等温晶化温度升至 746K 温度时，有少量的晶化相析出，经检测为 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相；751K 温度下产生了 AlCu_2Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相；等温 756K 温度下产生的晶态相比 751K 温度相比，主要相 AlCu_2Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相所对应的衍射峰宽度减小，同时强度大大加强，同时产生了 Cu_8Zr_3 相，这说明晶化体积随着等温温度的升高而逐渐增加。

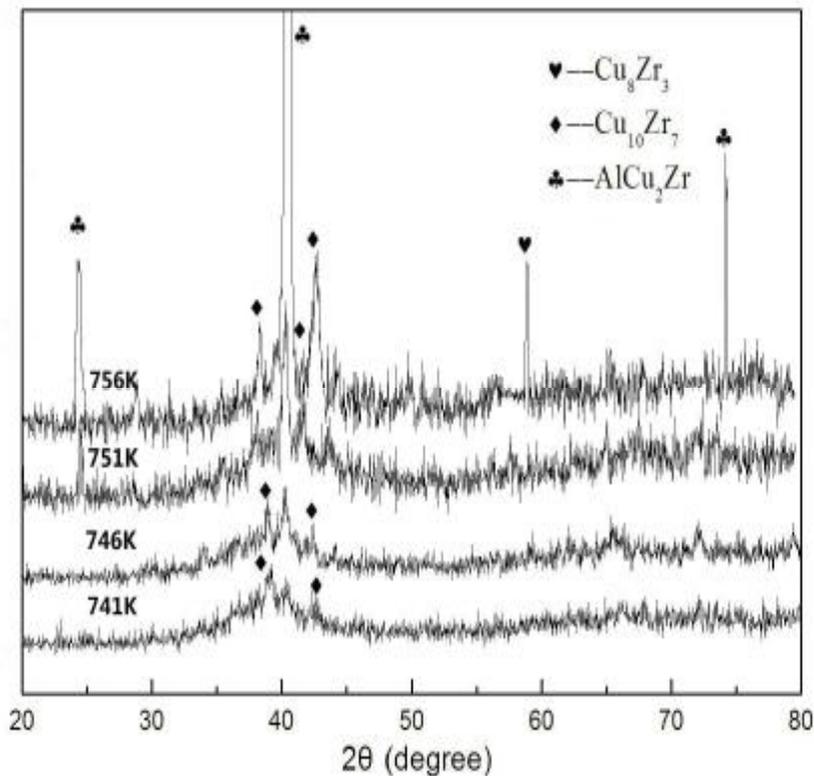


图 2.12 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 在不同温度下等温处理后的 XRD 图谱

图 2.13 所示透射电镜明场像及其插入其中的电子衍射斑点进一步说明了晶相随着等温温度的增加，数量和体积逐渐增加的过程。从图 2.13(a)中可以看出在 746K 等温晶化后，有一些细小的晶体相(尺寸约为 10-20nm)从玻璃基体中析出。当温度升高到 756K 时，晶体相 AlCu_2Zr 逐渐增大(尺寸约为 70-90nm)。

非晶合金在制备过程中需要较高的冷却速度，液态金属中的一些晶体结构起伏被留下来，形成较小的团簇，这样在晶化前期就会发生结构弛豫现象，相分离等过程。与此同时，等温晶化在加热在 T_g 温度前，其也相当于一个以极快的速度进行的一个非等温过程。大块非晶合金的结晶特点是在过冷液相区加热时会出现首先出现相分离，这个过程领先晶体相之前发生。对于多组元非晶态合金而言，加热过程会影响非晶态合金的内部微观结构，从而影响其晶化动力学。非晶合金结晶过程主要是由晶核的形成与长大组成，晶核的形成主要受原子的扩散影响，晶粒的长大也与其相关。大块非晶合金原子在过冷液相区内扩散需要涉及相邻原

子团的协同运动，而非晶合金的扩散过程受结构弛豫的影响很大。经过加热发生结构弛豫的块体非晶合金的扩散系数大于未弛豫的非晶合金。加热速率越慢相当于加热时间越长。非晶合金中本身存在着某种程度的近程有序，而在结构弛豫过程中原子发生的聚集重排提高了非晶合金的有序化程度，从而产生了更多有序原子团簇。这些成一定体积分数分布的有序原子团簇是连接非晶与后续晶体相的桥梁，对后续的晶化过程有着重要影响。

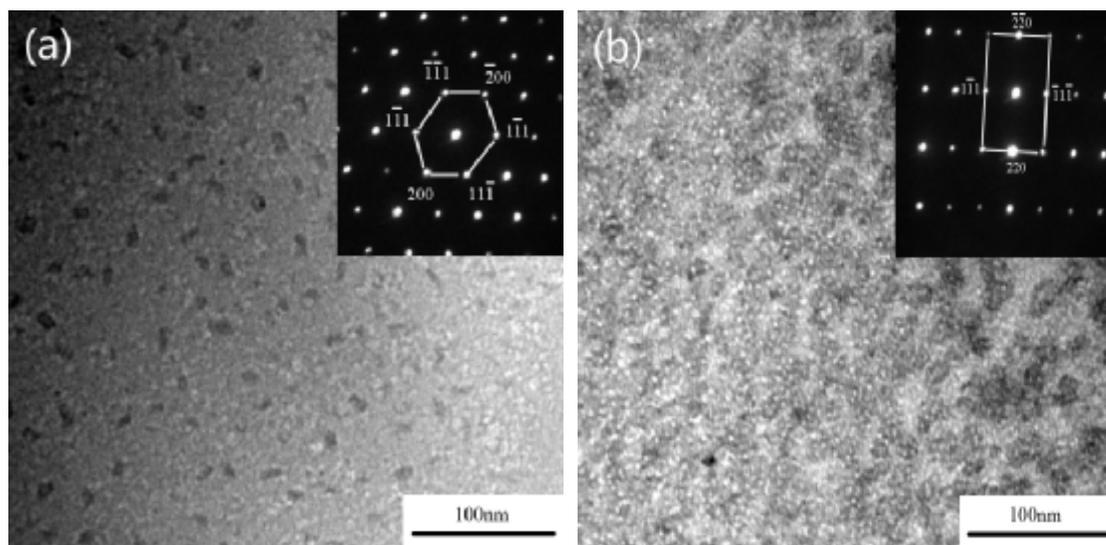


图 2.13 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 等温晶化后的透射电镜图像及其电子衍射斑点

(a)746K 等温晶化和(b)756K 等温晶化

Chen 等^[145]提出，非晶是由具有高局域自由能和大自由体积的嵌入类液体胞结构和具有低局域自由能和小自由体积的类固体胞（即有序原子团簇）组成。当非晶合金在加热过程中，随着加热时间的增加，由于非晶合金中原子发生长程聚集重排，使得自由体积湮灭，同时长生了更多、更复杂的有序原子团簇。由于在随后发生的晶化过程中有序原子团簇充当了晶体生长过程中的晶核，降低了其激活能，所以随着加热速率的降低，加热时间的增加，形核率也随之增加，即表现为晶化峰更加明锐且析出相的晶体衍射峰强度增加，如图 2.12 所示。而且如果有有序原子团簇是有类似初始晶体相的结构，则晶化就越容易发生。

同时我们发现在非等温过程中合金的 E_x 和 E_p 比 E_g 要低，这是由于发生了结构转变所导致的。在这个从固态转变成过冷液态的过程中，原子扩散更加困难，需要克服更大的势垒，因此所需发生转变的激活能就更大。

2.6 等温退火对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 力学性能的影响

2.6.1 等温退火对非晶合金力学行为的影响

为了研究退火后晶化相对其室温力学性能的影响，将非晶合金样品经过 741K、746K、751K 和 756K 等温退火 30min 后进行室温单轴压缩性能测试。

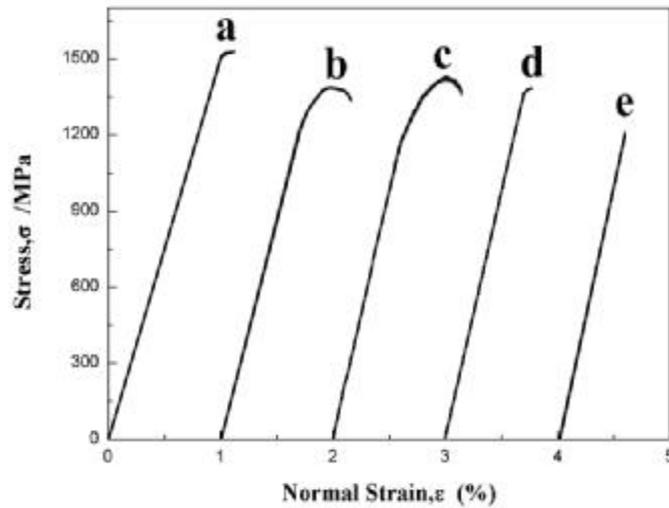


图 2.14 铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 和经过不同温度退火后的试样在室温下的应力-应变曲线

(a)-铸态非晶、(b)- 741K 等温退火、(c)- 746K 等温退火、(d)- 751K 等温退火、
(e)- 756K 等温退火

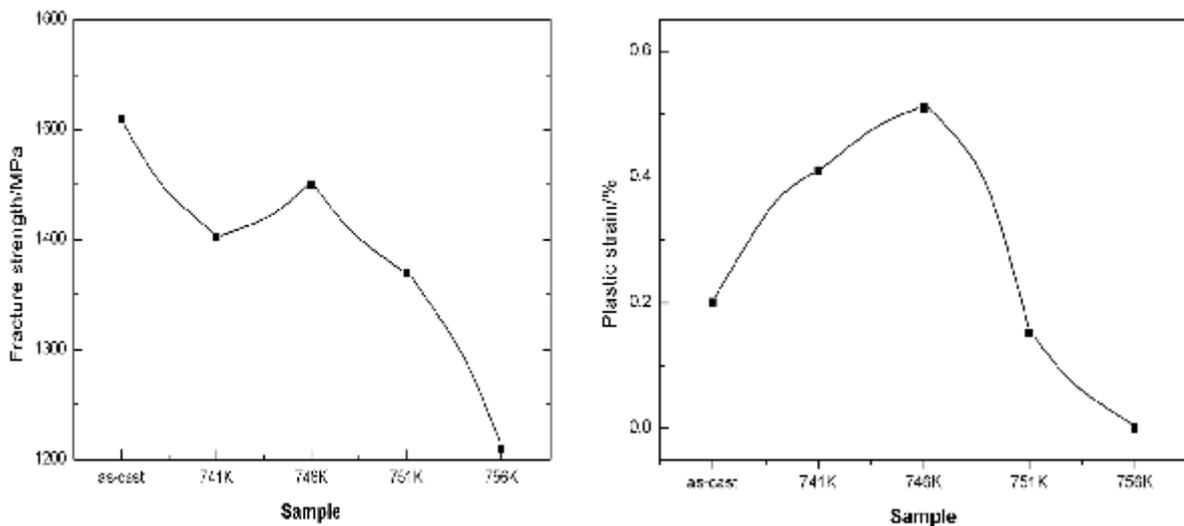


图 2.15 不同温度退火后试样与铸态 BMG 的比较曲线图

(a) 断裂强度、(b)压缩塑性

图 2.14 为铸态非晶合金和经过不同温度退火后的试样在室温下以应变速率为 $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 变形时的应力-应变曲线。通过曲线斜率可知弹性模量的变化趋势。如图 2.14 所示，铸态，741K 和 746K 退火样品表现出不同的断裂强度，同时在 746K 退火后非晶合金表现出一定的塑性变能力。随着温度的升高，当退火温度升高到 751K 和 756K 后，断裂强度降低，塑性逐渐消失。结合前面的 TEM 结果分析，发现 741K 和 746K 退火后析出了细小的晶体相，在一定程度上虽然降低了材料的强度，但增强了塑性，751K 和 756K 退火后晶粒逐渐长大，而且晶体相大部分为脆性相，在降低材料强度的同时也降低了材料的塑性。此外对比曲线斜率发现随着退火温度的升高略有上升的趋势，证明该非晶合金弹性模量逐渐增加。

图 2.15 为经过不同温度退火后试样的压缩塑性和断裂强度和铸态非晶合金的比较曲线图。由图可见，经过 741K 和 746K 退火后，塑性变形量在约为 0.52% 左右波动。然后随着温度的升高，塑性急剧降低，直至完全消失。对于断裂强度而言，随着退火温度的增加，非晶合金的断裂强度不断降低。

2.6.2 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 等温退火后的室温压缩断裂断口形貌

由于经过冷液相区不同温度退火后，块体非晶合金的结果发生了改变，在一定程度上发生了晶化现象。因此，由于材料的特殊结构将会导致不同的断裂行为，进而表现出不同的断裂表面形貌。以下将对不同温度退火后试样的室温断裂形貌进行仔细观察。

图 2.16 为铸态非晶样品断口表面微观形貌。由图 2.16(a) 可见，在断面上沿着剪切应力加载方向主要分布着半月形的脉状纹路，纹路中的小颗粒经过进一步的扫描电镜放大后发现为熔融的小液滴，如图 2.16(b) 所示。

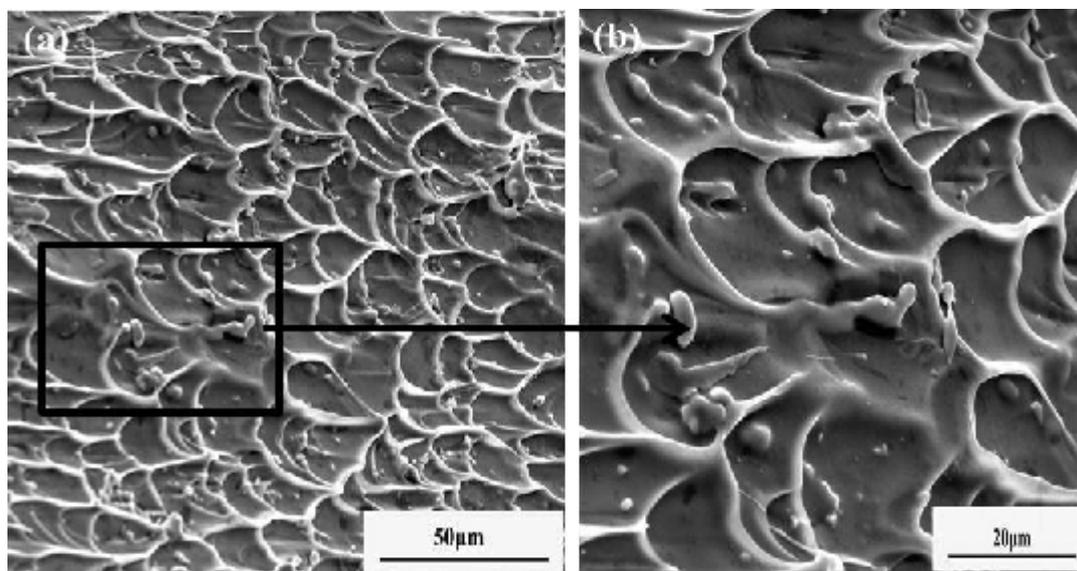


图 2.16 铸态非晶样品断口表面微观形貌

(a)半月形脉状纹路；(b)熔融的小液滴

图 2.17 和 2.18 为经过 741K 和 746K 退火后该非晶样品的断口形貌。两种温度等温退火后的断口都主要由两种形貌组成。其中一种为：图 2.17(a) 中的放射形脉状纹路和图 2.18(a) 中的鱼刺形纹路都主要是由于断裂初期，剪切带的萌生区内剪切应力对试样外表面产生附加弯矩而使外表面崩裂，使该区受到一定的拉应力而形成的。在此区域合金受到拉应力的作用，而铸态非晶合金的断口显示合金只受到剪切应力的作用。由于拉应力的存在使得 741K 和 746K 退火后试样断裂强度低于非晶合金，如图 2.15 中应力应变曲线所示。另一个种为：剪切平面典型的非晶压缩断裂特征的半月形脉状花纹以及一些熔融的液滴，如图 2.17(b) 和 2.18(b)，断口表面所出现的熔融液滴是由于试样断裂瞬间绝热升温所致。

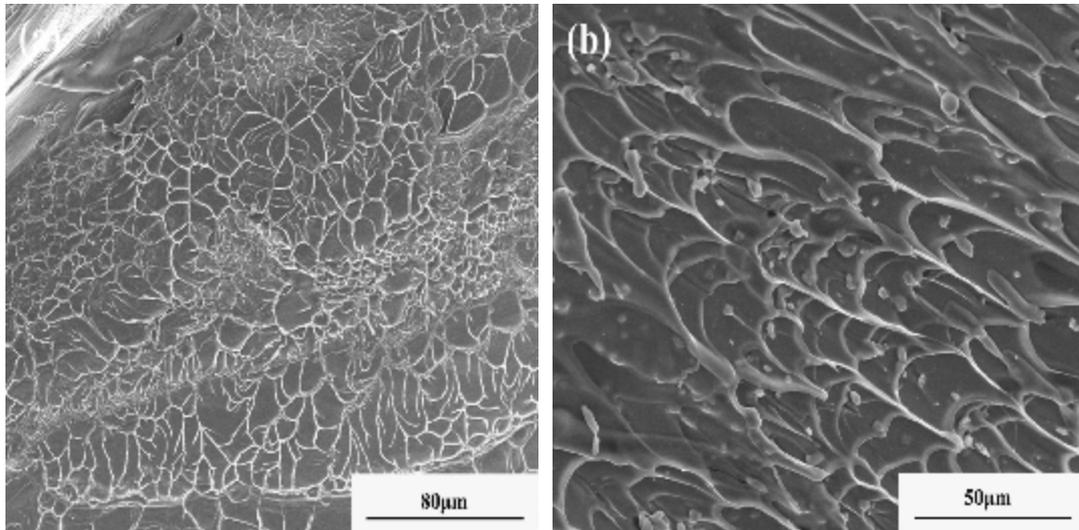


图 2.17 741K 等温退火后非晶样品的断口形貌

(a)放射形脉状纹路；(b) 半月形脉状纹路以及一些熔融的液滴

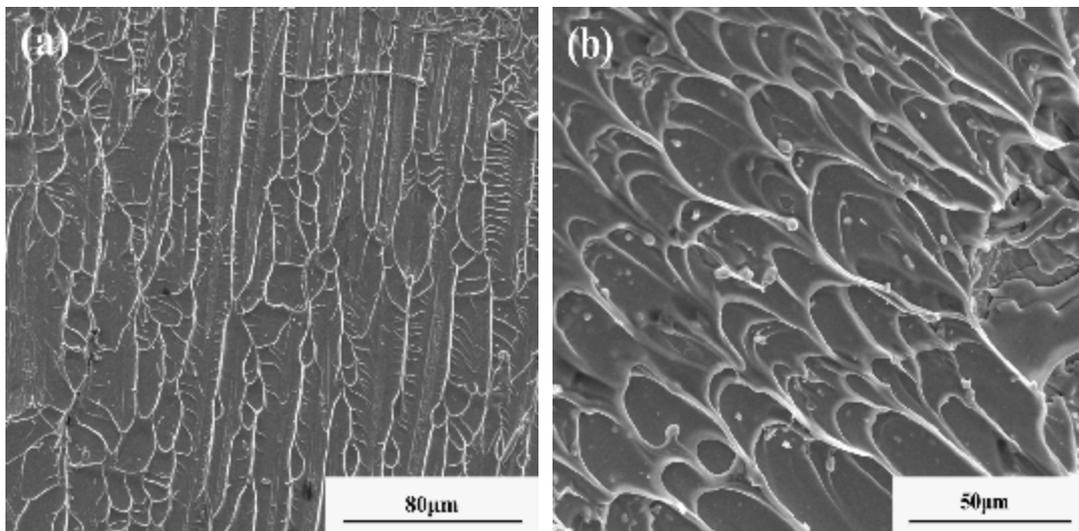


图 2.18 746K 等温退火后非晶样品的断口形貌

(a)鱼刺形纹路；(b)半月形脉状纹路以及一些熔融的液滴

图 2.19 是经过 751K 等温退火后试样的室温压缩断口形貌，由图 2.19(a)可见，断面上分布着如同铸态非晶合金一样的半月形脉状纹路，而且在局部区域有加密现象。断面上由于快速断裂瞬间绝热升温产生的合金熔融液滴也略有增多，如图 2.19(b)所示，但总体变化不大，整体表现出同铸态合金相似的特征。

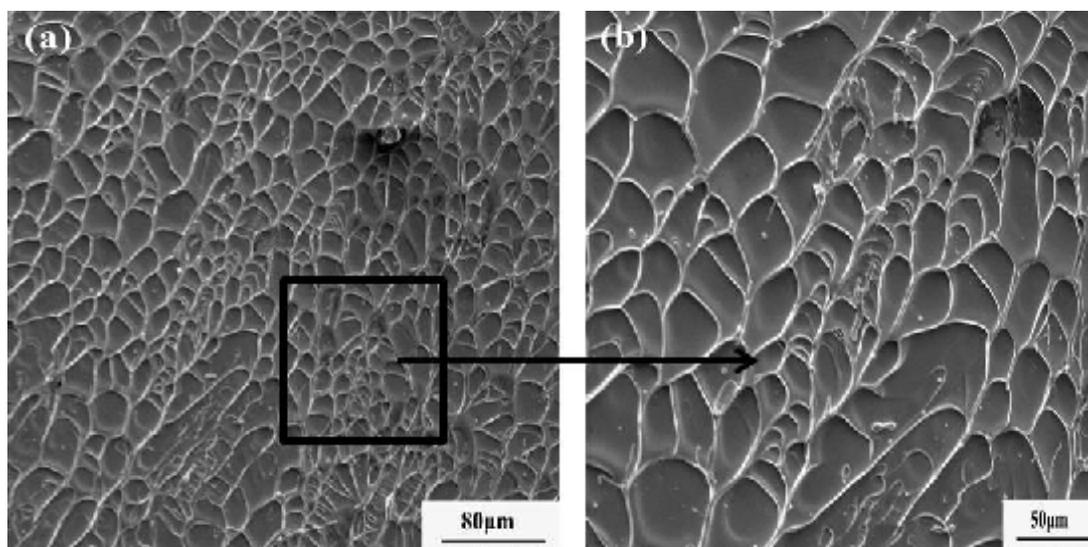


图 2.19 751K 等温退火后非晶样品的断口形貌

(a)半月形脉状纹路；(b)熔融液滴

经过 756K 等温退火后的室温压缩断口形貌示于图 2.20 中。由图可见，整个断面形貌特征较为复杂，主要分为三种：图 2.20(a)中分布着少量半月形脉状纹路的同时也有鱼刺形的脉状纹路出现，表明该区既受到剪切应力作用又受到拉应力的作用，双重脉状纹路特征是两种应力共同作用的结果；在图 2.20(b)中可以看到一条较粗的裂纹将半月形脉状纹路割断，表明经过 756K 等温退火后的非晶合金室温塑性较差，在变形过程中出现了裂纹扩展现象；图 2.20(c)中可见近乎平行分布的河流状花纹，而且每条花纹都处于高低不同的平面上体现锯齿形形貌，这是属于典型的脆性断裂特征。由于在材料内部产生了应力集中，滋生了微裂纹，对合金的强度和塑形起了破坏作用，同时大量裂纹的产生和聚集使得在室温压缩变形过程中剪切带还没来得及开动，便以裂纹的方式在合金内部快速扩展，最终在试样边缘处沿着不同的平面一层层撕裂，形成锯齿，最终导致断裂。

块体非晶合金在室温的压缩断裂以剪切断裂的方式发生，断裂是由剪切带的产生和扩展引起的。一般认为，块体非晶合金在外力作用下，首先会增加局部自由体积，即形成一些原子尺度的个体流变缺陷，随后这些个体流变缺陷局域化，发生协同运动形成剪切带。剪切带的形成进一步增加附近区域的自由体积，使得剪切带在材料内部快速扩展直至最终断裂。同时增加的自由体积将导致材料内部体积发生膨胀，产生应变场，在断裂的很短时间内，材料内部将释放大应变能，这将造成材料局部区域的绝热升温，可能达到某些合金的熔点，致使少量合金发生重熔，因此断裂表面发现少量合金重熔后凝固的熔融液滴。

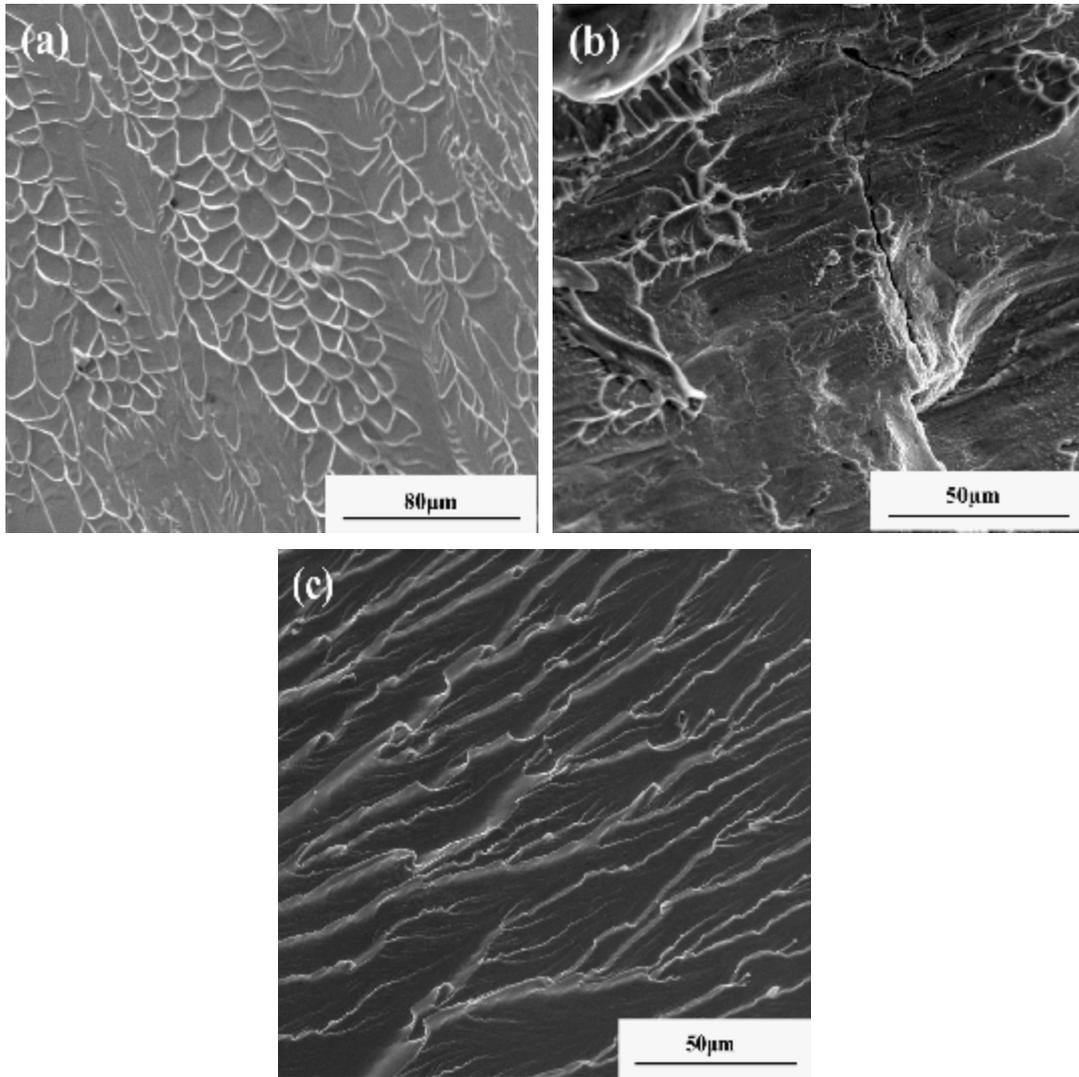


图 2.20 756K 等温退火后非晶样品的断口形貌

(a) 少量半月形脉状纹路的同时也有鱼刺形的脉状纹路；

(b) 一条较粗的裂纹将半月形脉状纹路割断；(c) 近乎平行分布的河流状花纹

当经过等温变形以后，由于非晶相结构发生了转变，因此对剪切带的形成和扩展产生影响。块体非晶合金在温度不高于 751K 等温退火后，合金内部产生了纳米晶化相，弥散分布于非晶基体上。经过等温退火后的材料在室温压缩变形过程中，通过剪切带的形成和扩展实现变形过程。而剪切带形成是一般认为外界施加应力超过屈服强度后，原子在剪切力的作用下发生原子的跳跃，产生自由体积缺陷局域化。当剪切带在形成和扩展的过程中遇到了纳米晶体颗粒时，晶体颗粒使得剪切带偏离原来方向后继续扩展，同时使得裂纹尖端钝化，进而在有纳米晶体颗粒存在的条件下仍然有塑性^[146-148]。但当温度高于 751K 后，合金内部产生的晶体颗粒不仅数量大幅度增加，而且部分区域相邻晶体开始长大，使得合金中分布的晶化相尺寸和数量都较大，在图 2.13(b)观察到了大量的晶体长大现象，有的颗粒尺寸达到了 90nm。这使得较大面积的相界面存在于合金中，当合金在室

温变形中受到应力作用时,在非晶相和晶化相界面处产生应力集中,形成裂纹源,在多个裂纹源处形成的裂纹相遇后合并成更加粗大的裂纹,导致裂纹的快速扩展。上述现象利用自由体积模型很好的解释了非晶合金经等温退火后的室温断裂行为。

此外,经过等温退火后的一些试样断裂强度较铸态非晶稍有所升高。例如在温度为 751K 的试样断裂强度明显高于铸态非晶。这仍然同晶体相的分布密切相关。当剪切带在扩展过程中遇到了晶体颗粒,剪切带的扩展遇到了阻碍,从而引起剪切带的增殖,进而提高了合金的强度。

2.7 本章小结

本章主要研究了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 块体非晶合金非等温和等温晶化行为,并通过对其经过 741K、746K、751K 和 756K 等温退火后的室温压缩断裂行为,分析其变形的微观机制,主要结论如下:

(1) 利用 Kissinger 方程计算了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金样品在非等温条件下的晶化激活能 E_g 、 E_x 和 E_p 分别为 376.8 kJ/mol (± 12 kJ/mol), 307.2 kJ/mol (± 9 kJ/mol), 339.5 kJ/mol (± 10 kJ/mol), 表明 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金具有较好的热稳定性。同时利用 Kempen 等提出的一种求解非等温晶化动力学参数的模型计算了 Avrami 指数 n 。其结果表明 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金在晶化反应的初期阶段为多晶型晶化,随时间增加形核率呈现三维长大,随后以晶界台阶形核,晶核生长受界面控制的。

(2) 利用 JMA 方程计算了等温晶化过程的 Avrami 指数 n ,结果表明不同温度下有不同的形核和长大行为。在较低温度 741K、746K 和 751K 等温晶化时 Avrami 指数 n 为 1.82、1.92 和 2.21,表明晶化过程为受扩散控制的形核率随时间的推移而减少的形核和长大机制所支配,较高温度下 (756K) Avrami 指数 n 为 3.51 表明晶化过程是受界面控制的形核率随时间推移而减少的多晶型晶化。并计算出等温晶化下该非晶合金的平均有效激活能为 413.7kJ/mol。

(3) 经过不同温度等温退火处理后,晶化体积随着等温温度的升高而逐渐增加。铸态非晶合金在 741K 温度下,仅仅得到少量的晶态相,大部分还是非晶形态;当等温晶化温度升至 746K 温度时,有少量的晶化相析出,经检测为 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相;751K 温度下产生了 AlCu_2Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相;756K 等温退火后产生的晶态相和 751K 温度相比,主要相 AlCu_2Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相所对应的衍射峰宽度减小,同时强度大大加强,同时产生了 Cu_8Zr_3 相。

(4) 铸态非晶合金室温断口形貌分析表明,断口表面有半月形脉状纹络和熔融液滴出现。通过对不同温度等温退火后试样的室温断口形貌分析表明,741K、746K、751K 等温退火 30min 后试样显示了同铸态非晶相似的半月形脉状纹络和

熔滴密度，表明塑性相近。756K 等温退火后试样断裂分三个类型，少量半月形脉状纹路的同时也有鱼刺形的脉状纹路出现，剪切区表面有低密度脉状纹络同时存在裂纹，类似晶态材料准解理断裂形貌；锯齿形貌，体现典型脆性断裂特征。

(5) 结合等温退火过程中的晶化行为进行分析，表明块体非晶合金经等温退火变形后，分布的晶体相在一定程度上不会破坏室温压缩塑性，而数量和大小达到某个临界值后晶体颗粒则引起典型脆性断裂。

第 3 章 深冷处理对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 组织及性能的影响

3.1 引言

金属玻璃由于其独特的无序结构，具有很多优异的力学、物理和化学性能，因而有广阔的应用前景，因而也引起了大量的科学工作者和工程技术人员的极大关注^[149-151]。就目前的研究发现，Cu 基 BMG 具有高的强度和好的塑性，是很有前景的结构材料^[56,152,153]，因而人们对 Cu 基非晶合金投入了大量的工作。一些研究者利用在晶化温度以下^[154]或者玻璃转变点温度以上^[148]对非晶进行退火预处理。在玻璃温度以下退火处理发生结构弛豫现象，降低了合金的自由体积，强化了合金^[155-157]。而对于深冷处理，一般主要应用于晶态合金中。

深冷处理又称超低温处理(一般为 -130°C 以下),是被处理的材料置于特定的可控的低温中,利用材料内部产生的内应力,使材料的微观结构发生改变,进而对材料性能进行改善^[84-86]。

深冷处理作为常规处理的一种延伸,改善了材料性能及组织,广泛的应用于传统的钢铁材料中,在铝、镁、铜等合金中也有一些相关的报道和研究^[158-161]。通过研究发现,深冷处理可以改善这些材料的蠕变性能、耐磨性和硬度。目前为止,有关非晶复合材料的深冷处理,国内外的报道较少。Ma 等^[162]研究了深冷处理对 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ 非晶复合材料组织与性能的影响,发现深冷处理使 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ 非晶复合材料中的晶体相 B2 CuZr 相晶粒显著细化,形貌也发生了明显的改变,由原先的树枝状变为板条状的 B19' CuZr 相,显微硬度和压缩断裂强度有所提高。Yu 等^[163]对非晶合金在低温下的机械性能进行了研究,发现该合金的屈服强度和弹性模量都随着温度的持续降低而升高。Kawashima 等人^[164]在对深冷环境下的 Ni 基非晶合金压缩破碎微观形貌的研究过程中发现在剪切带和断裂表面分布着一些细小的纳米颗粒,但在未变形区域未发现这些颗粒,这些 3-5nm 大小的面心立方颗粒可以有效的抑制剪切带的传播,从而增强在低温下的塑性变形能力。

本章对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶的深冷处理进行了较为系统的实验和研究,对深冷处理前后硬质合金的力学性能进行了检测,对比分析了深冷处理前后合金的微观组织结构,并对合金包括硬度、压缩强度等在内的力学性能及热力学性能进行了分析,最后对深冷处理作用机理进行了讨论。

3.2 实验材料及检测方案

3.2.1 实验材料制备

详见第 2 章。

3.2.2 深冷处理方案

深冷设备采用中国科学院理化技术研究所生产的 SLX 型卧式深冷箱进行气态法深冷处理，为避免激冷激热对试样的热冲击，使用电脑程序控制在室温以 20K/min 的降温速率冷却至设定的下限温度(80K)，在此温度下分别保温 24 小时，96 小时，192 小时和 240 小时后，再以 10 K/min 的升温速率回复至室温。

3.2.3 检测方法

3.2.3.1 结构分析

X 射线衍射实验在丹东射线仪器公司生产的 Y500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行。利用 Quanta2000 环境扫描电镜对断口形貌进行观察，分析断口特征，研究组织结构对力学性能的影响。微观组织结构在 TecnaiF²20 高分辨透射电镜下进行，其工作电压 200 kV，并配有能谱分析仪(EDS)。热力学分析采用德国 NETZSCH 综合热分析仪，型号为 STA-409PC。

3.2.3.2 室温压缩性能分析

本论文的室温压缩力学性能试验在 INSTRON-5569 实验机上进行。待测试样在压缩前，先用金刚石慢速锯切割，然后利用自制的断面磨平模具在砂纸上将试样两端磨平，以保证两个端面的平行度。加载的应变速率为 $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ，待测样品一般都重复进行 4 次测量，然后取其平均值，以保证压缩力学性能数据的准确性。

3.2.3.3 显微硬度分析

采用维氏显微硬度计 AMH43 分析非晶复合材料中晶态相与非晶基体的硬度差异。载荷为 200g，加载时间为 15 s，这种硬度计配有光学分析仪，能够自动测量压痕的对角线长度。试样取自棒状试样的横截面上，横截面须经至少 1200#砂纸磨平后，再用粒度 0.5 的金刚石研磨膏抛光处理。

3.2.3.4 室温拉伸性能分析

拉伸性能测试是利用拉伸试验机对材料进行静力拉伸试验，进而获得材料强度及其塑性指标。进行疲劳试验之前，我们首先应该对加工好的疲劳试样进行静力拉伸试验。通过静力拉伸试验测得该试样的抗拉强度，然后再通过抗拉强度的大小确定疲劳试验的各级应力大小。为了使静力拉伸下的抗拉强度值不会由于某些缺陷而出现偏差，我们至少需取三根试样进行静力拉伸试验，进而保证抗拉强

度值的准确性。

本实验在 ISTRON-5982 型拉伸实验机上进行, 拉伸应变率为 $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 。

3.3 Ag 对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 析出相的影响

我们比较了 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10-x}\text{Al}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7, 9$) 六种非晶合金的热力学性能来进一步说明 Ag 对析出相的影响。

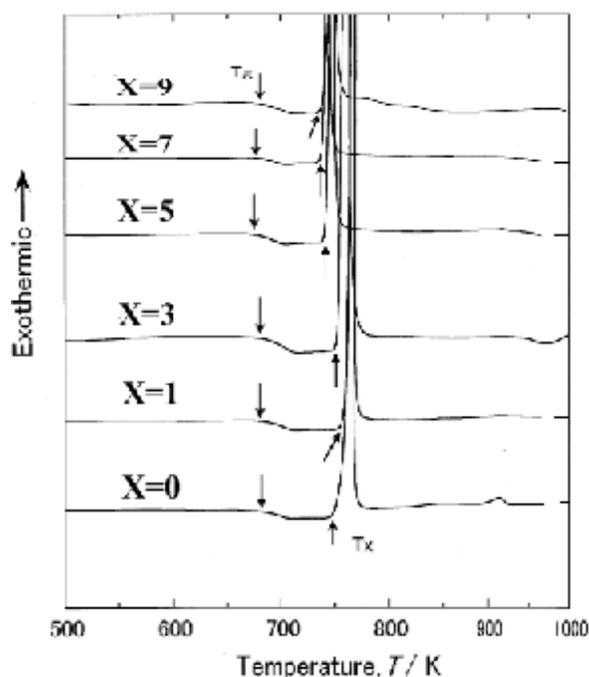


图 3.1 六种不同 Ag 含量的 BMG DSC 曲线

如图 3.1 所示, 从图中可以看出六种非晶合金都展现出明显的玻璃转变温度和宽的过冷液相区。随着 Ag 含量的增加, 六种非晶合金玻璃转变温度(T_g)几乎没有变化, 初始晶化温度(T_x)呈现先减小后增大的趋势, 特别是当 $x=3$ 时, 达到最小, 从而可知过冷液相区在 $x=5$ 时, 也达到最小。

图 3.2 为 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0, 1, 3, 5, 7, 9$) 六种非晶合金的 DTA 曲线, 从图中可以得知, Ag 含量对非晶合金的液相线温度(T_l)有很大的影响, 同时影响了合金的熔化行为。当 $x=0$ 时, 合金的 T_l 达到 1237K, 但是随着 Ag 含量的增加, 其相应的出现了升高和降低的趋势, 当 $x=3$ 时达到最小值(1139.1K), 在 $x=9$ 时达到最大值(1232K)。利用上述结果并结合第 2 章的等温晶化激活能计算公式, 可以分别计算出六种合金的晶化激活能, 其分析得到列在表 3.1 中。以上结果表明, Ag 的加入在一定程度上降低了晶化温度, 降低了合金过冷液相区的抗晶化能力和晶化激活能, 特别是当 $x=3$ 时, 达到最低。一般来说, 组元之间具有大的负混合热更容易形成非晶, 换句话说不具有大的负混合热或者具有正混合热, 那么非晶基体中析出相的可能性将增大^[165]。在 Cu-Zr-Ag-Al 体系中 Cu-Ag 的混合热为

2Kj/mol^[166]，具有正混合热，那么在这个体系中在吸铸过程中出现晶体相的可能性比较大，同时又由于 Cu-Zr-Ag-Al 体系中 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 晶化激活能比较小，那么在某些条件下更加能晶化。

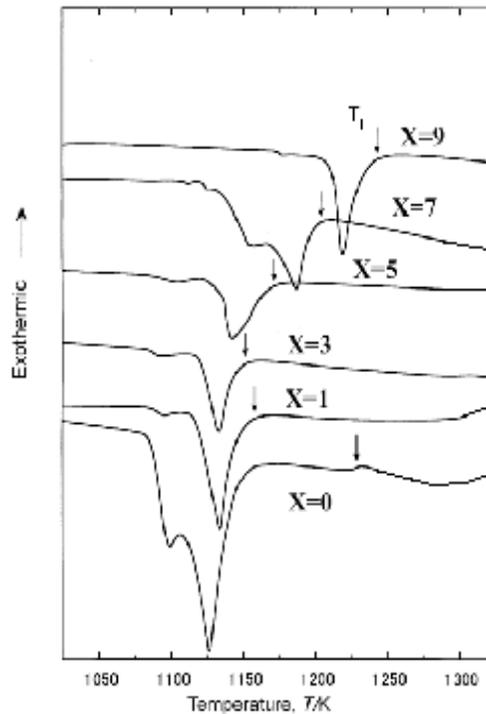


图 3.2 六种不同 Ag 含量的 BMG DTA 曲线

表 3.1 六种不同 Ag 含量的 BMG 热力学参数

合金成分	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	ΔT_x (K)	E (kj/mol)
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$	710	778.4	1237	68.4	422.1
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_9\text{Al}_1$	713.2	779.1	1144	65.9	425.6
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$	714.9	780.4	1139.1	65.5	413.7
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_5\text{Al}_5$	715.1	778.4	1170	63.3	430.2
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_3\text{Al}_7$	715.4	781.7	1200	66.3	424.9
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_1\text{Al}_9$	714.4	782.1	1232	67.7	417.8

同时我们对上述六种非晶合金进行了压缩和硬度检测，检测数据如表 3.2 所示。可以看出，随着 Ag 含量的增加，在同一处理工艺下，Ag 含量多的压缩强度和硬度有所提高。同时我们还发现，同一种非晶样品，在不同处理方式下，随着深冷时间的增加，硬度和压缩强度都提高，并且在深冷 192 小时后达到最大值，但是继续深冷效果不明显。

表 3.2 Cu₄₅Zr₄₅Ag_{10-x}Al_x(x=0, 1, 3, 5, 7, 9)BMG 力学性能参数

非晶合金	方式处理	压缩强度(MPa)	显微硬度(Hv)
Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₃ Al ₇	铸态	1501	510.3
	深冷(24 小时)	1587	518.5
	深冷(96 小时)	1674	550.1
	深冷(192 小时)	1713	560.2
	深冷(240 小时)	1694	558.7
Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₅ Al ₅	铸态	1513	512.1
	深冷(24 小时)	1598	520.4
	深冷(96 小时)	1678	549.6
	深冷(192 小时)	1811	577.5
	深冷(240 小时)	1793	570
Cu ₄₅ Zr ₄₅ Ag ₇ Al ₃	铸态	1510	501
	深冷(24 小时)	1575	510.6
	深冷(96 小时)	1790	569.8
	深冷(192 小时)	1910	598
	深冷(240 小时)	1891	583

根据 J.C.Oh 等^[167]对于 CuZrAgAl 体系三维原子探针的研究发现随着 Ag 的加入,在非晶中存在着一些纳米尺寸的富 Ag 相和富 Cu 相。这些富集相在接下来的预处理过程中,更加容易促使非晶基体中晶体相的析出^[149]。在本实验的体系中我们通过 HRTEM 发现了类似的现象,如图 3.3 所示。在图中的 A、B、C 和 D 四点进行了 EDS 能谱扫描,分析四点的元素含量,发现其中 Cu 和 Ag 含量发生了明显的变化,出现一些富 Cu 和富 Ag 相,其尺寸约为 2-4nm 之间,和 J.C.Oh 等报道的富 Cu 和富 Ag 相类似。为下一步进行的深冷晶化提供了可能性。下面对 Cu₄₅Zr₄₅Ag₇Al₃ 的微观组织和力学性能进行观察分析。

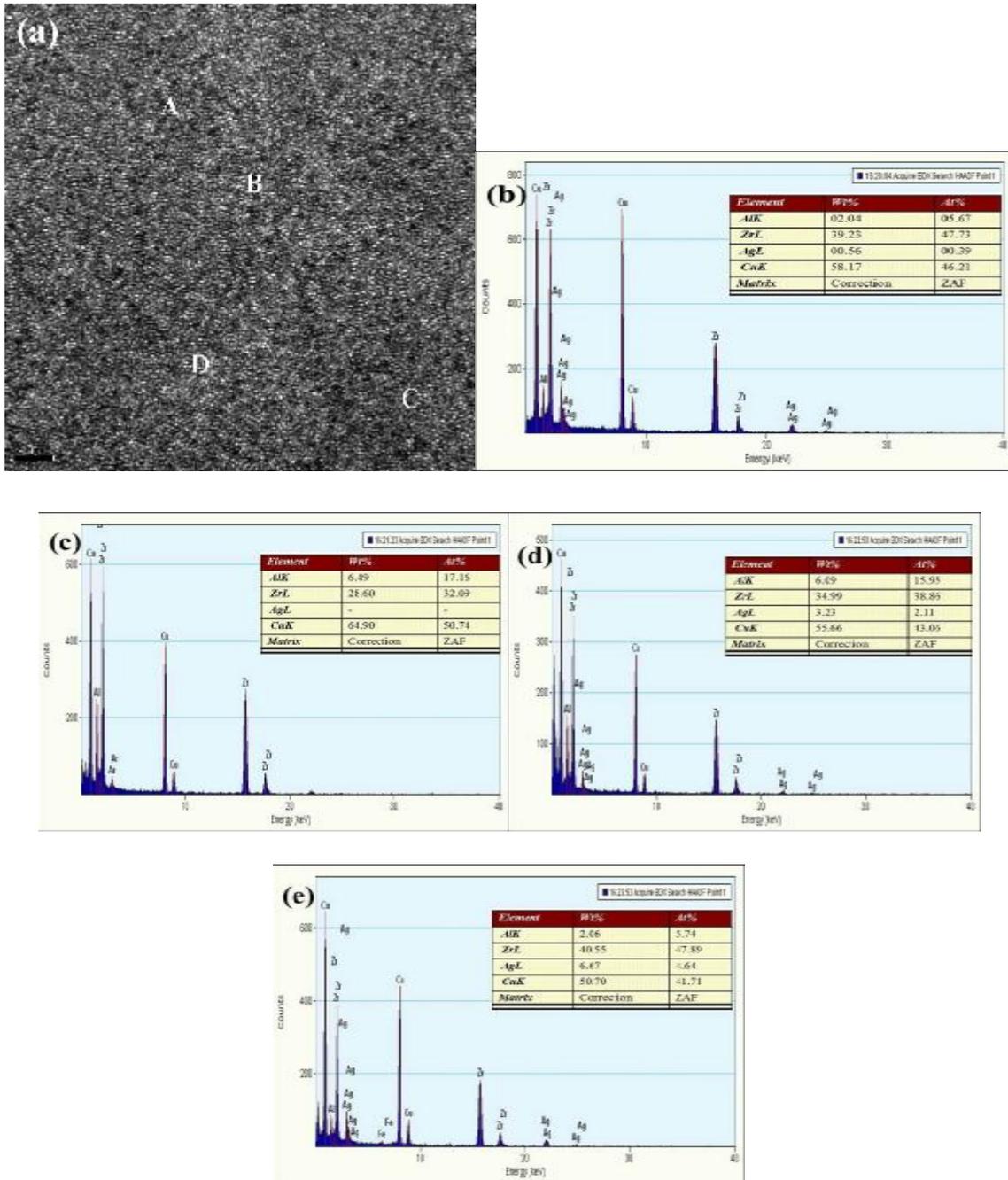


图 3.3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 高分辨透射电镜图像及其对 ABCD 四点的 EDS 能谱分析

(a)-高分辨透射电镜图像(b)-A 点的 EDS (c)- B 点的 EDS (d)- C 点的 EDS (e)- D 点的 EDS

3.4 深冷处理对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 组织结构的影响

图 3.4 为所制备的铸态样品及其经过不同深冷处理工艺后的样品的 XRD 图谱。从图中可以看出，铸态合金样品的 XRD 曲线只出现弥散的非晶漫射峰,不存在尖锐的晶化相衍射峰。当深冷 96 小时后，合金样品的 XRD 曲线表现为稍有晶化，随着深冷时间的延长，合金样品的 XRD 图谱的晶化峰越来越明显，但是漫散射的非晶峰仍然存在，晶化峰比较窄，表明基体内残余内应力较少，晶体相结

构完全。经过标定，可以得到析出的部分晶化相为 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 。比较深冷 192 小时后和 240 小时发现两者的 X 射线衍射曲线都是在非晶漫散射峰上重叠有部分晶化相，并没有新的析出相的产生。

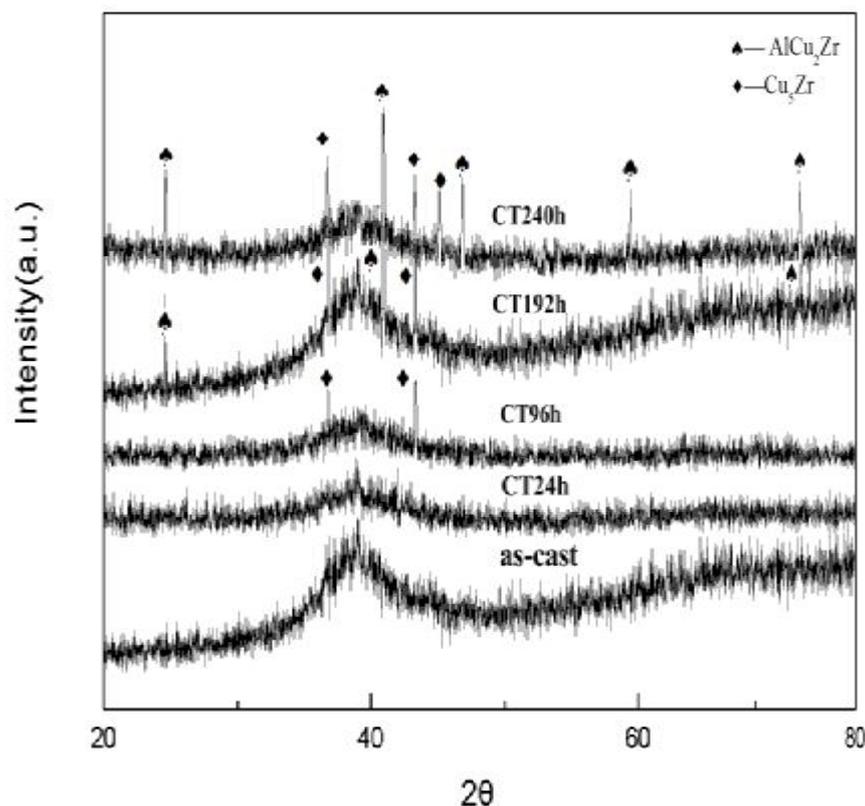


图 3.4 铸态及不同深冷处理时间后的 X 射线衍射图谱

图 3.5 为深冷不同时间后的非晶合金的 DSC 曲线。从曲线(a)上可以看出，所有合金 DSC 曲线显示每个处理前后的样品在晶化前都有明显的吸热峰，这说明样品在 T_g 点有明显的玻璃转变发生，紧接着玻璃转变的吸热峰，表明处理前后的合金样品依然为非晶态，都有明显的玻璃转变及晶化峰存在。通过标定曲线，可以方便的标出合金的玻璃转变温度 T_g 、晶化初始温度 T_x 、晶化峰温度 T_p 。由图可知， T_g 、 T_x 、 T_p 和 ΔT_x 随着深冷时间的延长而降低，表明该合金系中， $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶合金随着深冷时间的延长热稳定性不断降低。从深冷不同时间后的熔化曲线(b)可以看出铸态合金在融化过程中只有一个吸热峰，随着深冷时间的逐渐延长，其熔化曲线上出现吸热峰的分叉现象越来越严重，第一个吸热峰逐渐增多，当深冷 192 小时后，其第二个吸热峰几近消失，熔化曲线只剩下一个大的吸热峰，说明该合金已与铸态合金结构有所不同。由此可以看出，深冷处理降低了合金的稳定性，减少了组成元素之间的粘结力。表 3.3 给出了经过不同深冷时间处理后的 DSC 特征温度值。

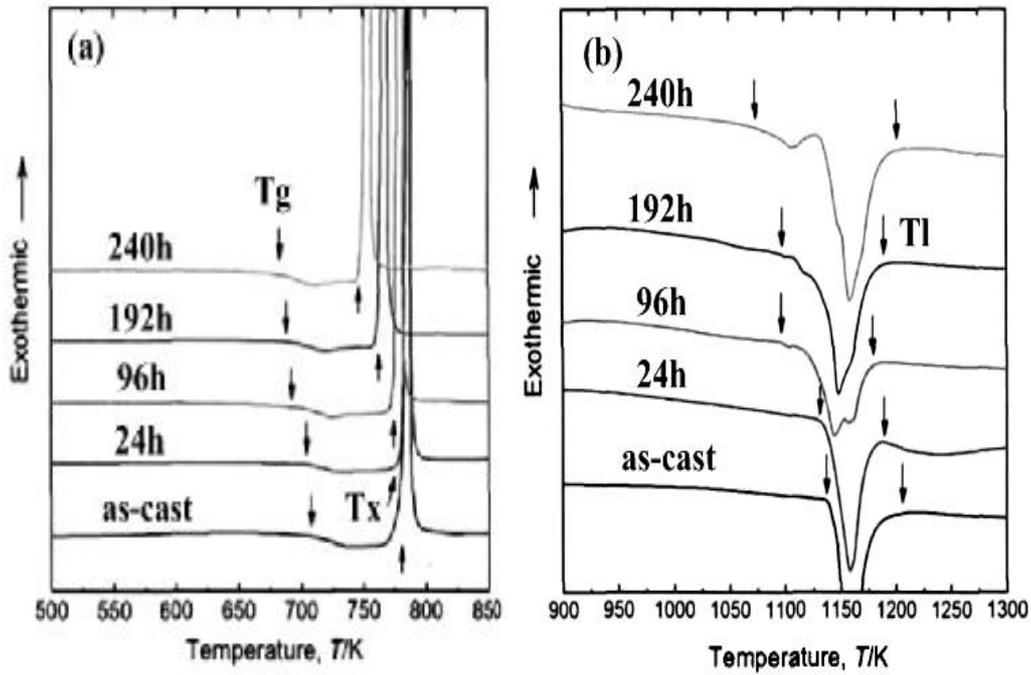


图 3.5 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 不同深冷时间的 DSC 曲线和熔化曲线

(a) DSC 曲线; (b) 熔化曲线

表 4.1 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 不同深冷时间的 DSC 特征温度值

Alloy	深冷时间 (h)	T_g (K)	T_x (K)	T_l (K)	ΔT_x (K)
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$	As-cast	714.9	780.4	1139.1	65.5
	24	712.1	775.2	1125	63.1
	96	706.2	764.3	1084	58.1
	192	694.2	752.1	1079	57.9
	240	685	740.1	1072	55

为了进一步了解该非晶合金在不同深冷时间处理后的微观组织与结构，我们对其进行了 HRTEM 检测。图 3.6 为 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶合金铸态以及不同深冷时间处理后的 HRTEM 图像。从图 3.6(a)中可以看出最小的可见的有序化晶化尺寸约为 1-2nm，这个结构和 Zhang 等在 Cu 基非晶的 TEM 研究中的结果一致^[168]。图 3.6(b)的铸态非晶 HRTEM 图像进一步说明了该非晶的结构，如图可见，图片中的蠕虫状条纹表明合金的长程无序状态，大量的短程有序结构分散在玻璃基体中，图 3.6(c)的衍射花样也显示该合金具有典型的单相非晶结构特征，这和 Xing 等在 Zr 基非晶的 HRTEM 结构图像上一致^[169]。图 3.6(d)和(g)为深冷 96 小时和 192 小时后的透射电镜图像，从图中可以看到明显的晶体相，并且析出颗粒 g 比 d 图中明显增多，尺寸约为亚微米级。通过电子衍射花样的标定得知图 3.6(d)中为面心立方的 Cu_5Zr 相(011)晶面，图 3.6(g)中为面心立方的 AlCu_2Zr (011)晶面和面

心立方的 Cu_5Zr 相，电子衍射花样(SAED)的标定结果如图 f 和 i 所示。图 3.6(e)和(h)为 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 相的 HRTEM 图像，我们可以看到长程有序的等方迷宫结构出现在玻璃基体中。

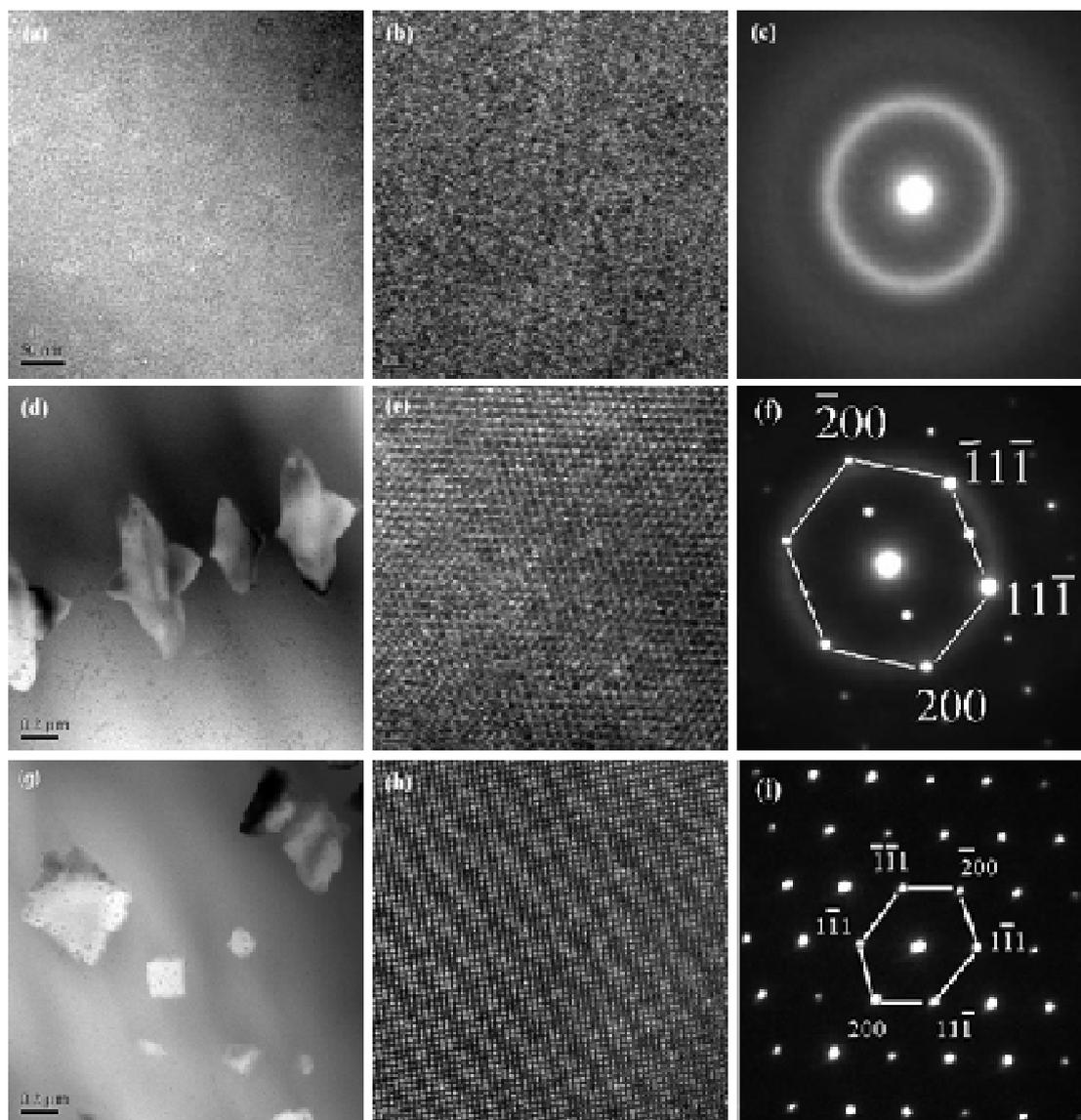


图 3.6 经过不同深冷时间处理后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶微观组织结构图像及其电子衍射斑点 (a), (d)和(g)分别为铸态, 深冷 96 小时和深冷 192 小时; (b), (e)和(h)分别为铸态非晶, Cu_5Zr 和 AlCu_2Zr 高分辨投射电镜图像, (c)(f)和(i)分别为铸态, Cu_5Zr 和 AlCu_2Zr 电子衍射斑点

图 3.7 为铸态非晶合金和深冷 24 小时后的透射电镜图片, 从 3.7(b)图中可以看到深冷 24 小时以后玻璃基体中析出了少量的纳米晶体,其高分辨放大图片如图 3.7(c)所示,从图中可以看到非晶基体中存在大小约为 10nm 的有序区域,这些有序区域保留着某种晶格结构特征,但是由于这些有序区域很小,并且所占的体积分数小,因此, XRD 不足以检测到它们的存在,与图 3.4 中结果一致。

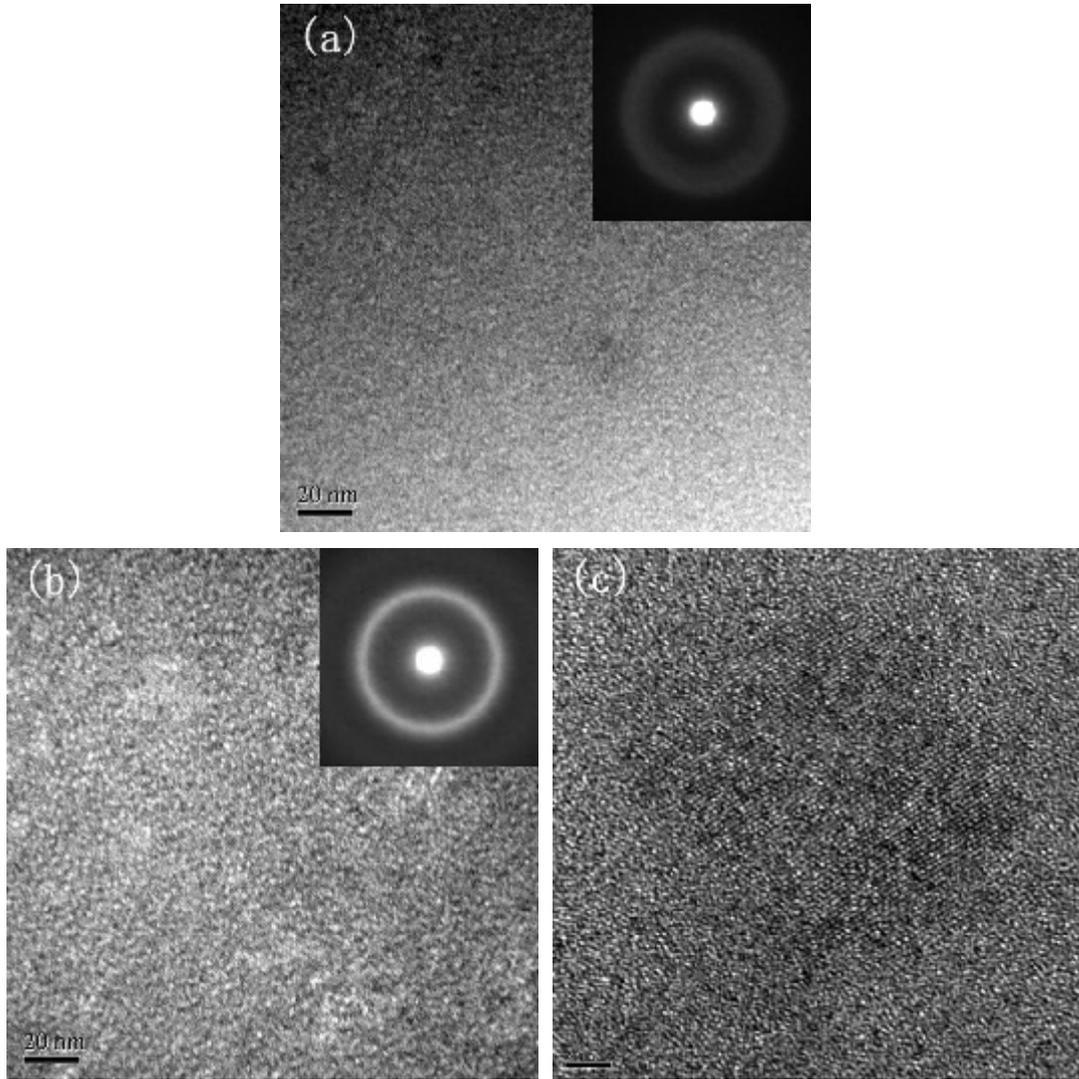


图 3.7 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 铸态及和深冷 24 小时后的 TEM 图像

(a) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 铸态 TEM 图像；(b) 深冷 24 小时后的 TEM 图像；
(c) 深冷 24 小时后的纳米晶体 HRTEM 图像

深冷 192 小时和 240 小时以后的 TEM 图像如图 3.8 所示，发现深冷 240 小时 (b) 后其玻璃基体析出晶体相和深冷 192 小时后 (a) 的结构类似，晶体数目也相近。透射电镜对析出相的检测结果和 XRD 的结果一致，这说明深冷到一定时间，非晶合金中晶体的析出达到了某种临界值，继续延长深冷时间效果不明显。

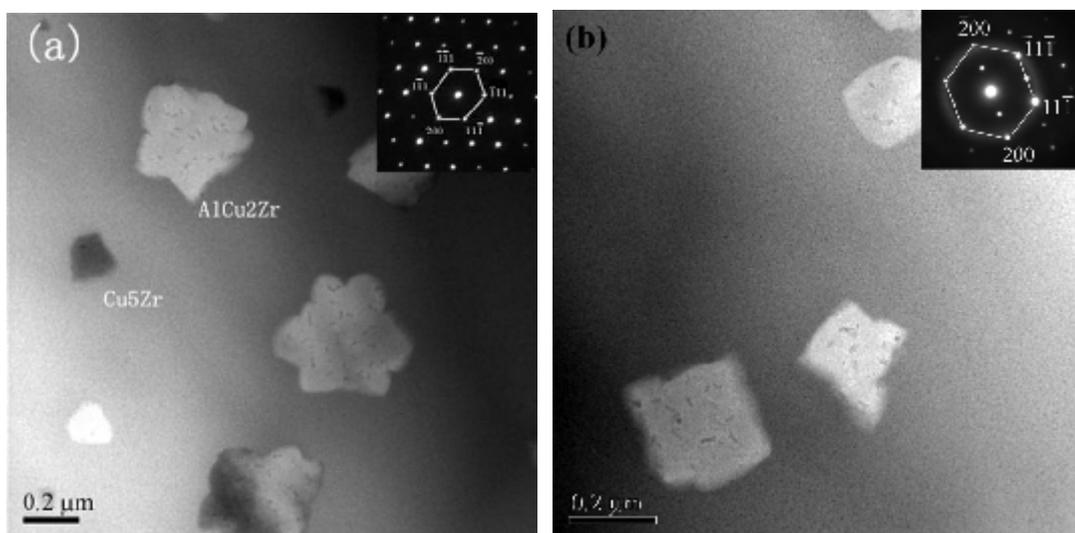


图 3.8 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 深冷 192 小时和 240 小时后的 TEM 图像及其电子衍射斑点
(a) 深冷 192 小时及 AlCu_2Zr 电子衍射斑点; (b) 深冷 240 小时及 Cu_5Zr 电子衍射斑点

3.5 深冷处理对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 晶化行为的影响

在热力学上, 非晶态处于亚稳态结构, 密度较小, 一般情况下非晶发生非晶晶化时伴随着负的体积变化, 这是由于晶体密度比相应的非晶态合金的密度大 1% 左右。在本实验过程中, 发生的由非晶向 AlCu_2Zr 相和 Cu_5Zr 相转变的现象, 可能是由于深冷过程中产生了很大的内应力的作用^[170,171]。根据热力学, 对于一个体积收缩的过程, 压力有利于这一过程的进行。所以从这一点来说, 压力能促进非晶态固体的晶化过程, 一些研究工作者已经证实了这点^[172-175]。

一般来说, 在结晶过程中要经历晶体的形核和长大两个过程^[176-178]。在晶化过程中主要受临界晶核自由能和扩散激活能影响。依据扩散型相变的经典形核及生长理论^[160], 新相晶核的形核率 I 可以表示为:

$$I = I_0 \cdot \left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Q_n}{RT}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + Q_n}{RT}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{G}{RT}\right) \quad (4.4)$$

式中 I_0 为常数, Q_n 为原子的扩散激活能, R 为气体常数, ΔG 为临界形核自由能, G 为形核激活能。新相晶核的临界自由能 ΔG 可以表示^[179]为:

$$\Delta G = \frac{16ps^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16ps^3}{3(G_c - G_{am})^2} \quad (4.5)$$

σ 为新相和母相之间的界面能, ΔG 为新相(G_c)和母相(G_{am})之间的自由能差, 考虑压力 P 对成核的影响, 对上面两式对压力求偏微分, 忽略压力对界面能 σ 得影响, 则有:

$$\left[\frac{\partial(G)}{\partial P}\right]_T = \left[\frac{\partial(\Delta G + Q_n)}{\partial P}\right]_T = -\frac{32ps^3}{3} \cdot \frac{V_c - V_{am}}{G_c - G_{am}} + \left(\frac{\partial Q_n}{\partial P}\right)_T \quad (4.6)$$

与此同时根据扩散型相变的经典形核及生长理论，新相晶核的临界半径 r 可以表示为：

$$r = -\frac{2s}{\Delta G_v} \quad (4.7)$$

这里 V_c 和 V_m 分别为新相和母相的摩尔体积分数, r 为临界半径。对于非晶合金的晶化来说，发生非晶相向晶化相的转变时，单位体积晶化相自由能与单位体积非晶相自由能之差 ΔG 是一个负值；非晶晶化是一个体积减少的过程，晶化相与其转变前非晶相的体积之差也是一个负值；而晶化相和非晶相之间的界面能 σ 是一个正值。因此方程 (4.6) 第一个式子永远是负的。这就是说晶化相在其生长的过程中受一个因素控制，临界晶核自由能 ΔG 。临界晶核自由能 ΔG 随压力 P 的增加而降低，因此从这个角度来讲，压力有促进晶化相生长的趋势。从压力对形核的临界半径的影响来看（公式 4.7），在非晶合金的晶化转变过程中，临界晶核半径随压力的增加而减小。这就产生了如下的可能：某些晶化相的临界半径在常压下时小于当时的临界半径，随着压力的增加，其半径会超过临界核心的半径而变成稳定的晶粒。

在深冷环境中非晶内部产生了很大的内应力^[170,171]，降低了晶核自由能，从而有利于晶体的形核，随着深冷时间的增加，而逐渐形成纳米晶体，当析出纳米晶时，在非晶基体中出现了相的分离，使得非晶基本越来越不稳定，结晶更加容易。我们在预处理后的晶体相周围发现了一些和相应晶体相结构类似的纳米晶相，尺寸约为 10nm，如图 3.7(c)所示。并且，随着深冷时间的进一步增加，压力使非晶的体积降低，促使非晶合金中原子发生短程重排^[180-182]。这就意味着：压力作用下非晶的集体中原子发生了定向的“移动”；同时压力会减小晶核的临界半径，而使一些晶核在压力下变成了可以稳定长大的晶粒，又由于晶化相的密度大于非晶的密度，因此非晶合金会在压力的作用下由于晶化会进一步收缩，一些原子就会被“压力运输”到这些可以稳定长大的晶粒表面，从而促使这些晶粒的长大。表明经过长时间深冷，可以在 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶中产生亚微米级的粗大颗粒 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 相。

3.6 深冷处理对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 力学性能的影响

3.6.1 压缩性能及其显微硬度测试

图 3.9(a)为 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶合金材料的室温压缩应力-应变曲线。从图中可以看出，该合金经过不同深冷时间处理后的屈服强度在 1510-1910MPa 范围内，杨氏模量约为 107GPa-109GPa，表现出比较高的屈服强度，表明材料内部存储了比较高的弹性能。

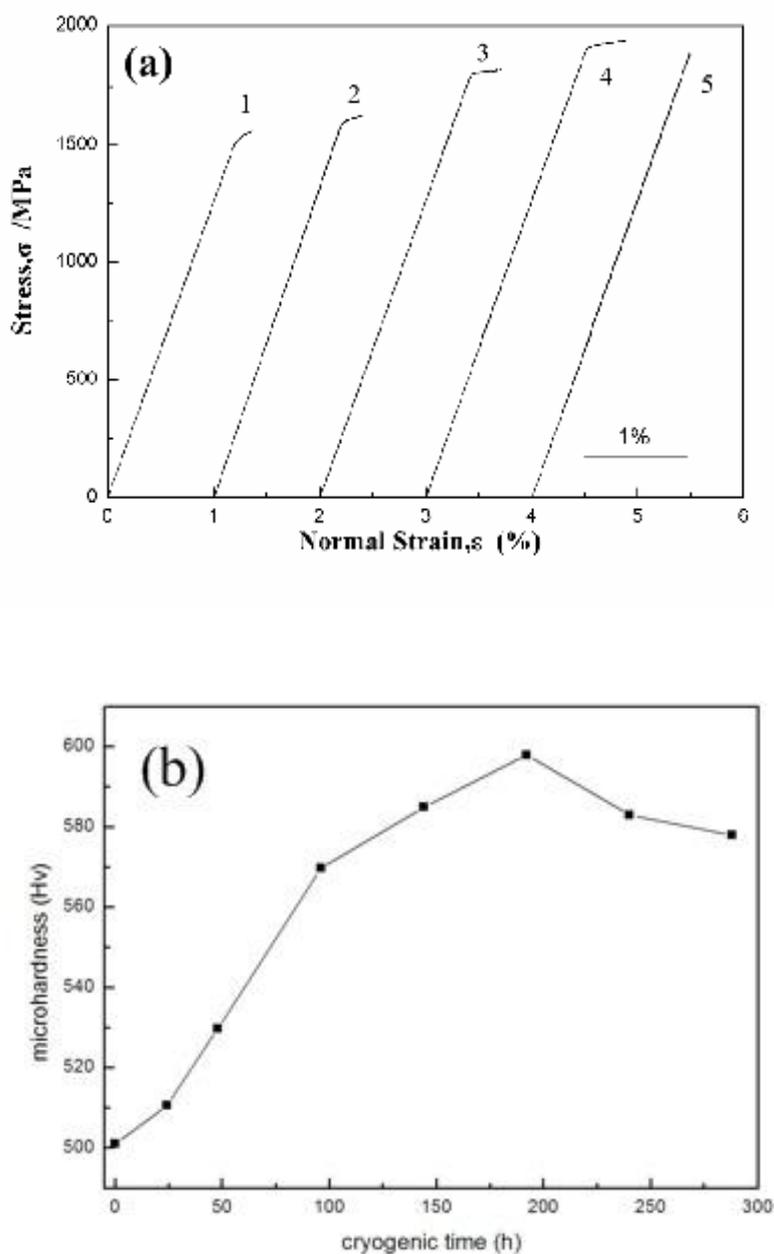


图 3.9 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 经过不同深冷时间后的力学性能

(a)压缩应力应变曲线其中 1,2,3,4 和 5 分别为铸态, 深冷 24,96, 192 和 240 小时后的曲线;
 (b)硬度变化曲线

从图中还可以看出, 随着压缩正应力的加载, 所有非晶样品都经历了约 1% 的弹性应变, 铸态、深冷 24 小时、96 小时和 192 小时后, 合金经过弹性应变后产生了明显的屈服并发生塑性变形, 随着深冷时间的延长, 塑性逐渐增加, 当深冷 192 小时后, 获得最大的塑性变形达到 0.50%。同时在应力-应变曲线上的塑性变形阶段, 可以发现应力先小幅降低, 之后以类似弹性的形式回升, 达到一定程度后应力再次下降, 这个过程反复循环出现即形成应力-应变曲线上的锯齿流变现象

象。

一般认为，锯齿流变现象与剪切带的形成和扩展有关。相关主要分为两种：一种认为锯齿流变是剪切带形成的结果，即新的剪切带的形成子应力-应变曲线上表现为锯齿流变；另一种为锯齿流变的产生是剪切带扩展所造成的，即剪切带的扩展是不连续的，剪切带被重新激活会导致锯齿流变现象。总的来说，这种锯齿流变现象在压缩过程中有利于提高合金的塑性变形。当深冷 240 小时后，合金的塑性下降，几乎没有塑性变形，从应变曲线上看近似与脆性断裂。

图 3.9(b)为该非晶合金经过不同深冷时间处理后的显微硬度变化曲线。从图中可以看到随着深冷时间的延长材料的硬度呈持续增加的变化趋势，特别是当深冷 192 小时以后达到最大值，但继续延长深冷时间，显微硬度变化不明显，这也与图 4.6(a)中的压缩强度对应。从图 4.6 中可以看出不同深冷处理后非晶合金的变形能力和显微硬度存在很大的差异，说明非晶合金的变形能力与深冷时间存在很密切的关系。

3.6.2 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 压缩断裂形貌

为了进一步研究深冷时间变化对块体非晶合金力学性能的影响，对不同深冷时间处理后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金及其铸态合金的压缩断口侧面进行了 SEM 观察，如图 3.10 所示。图 3.10 中(a)-(e)所示为铸态及其不同深冷时间处理后的非晶合金的压缩断裂角，分别为 44.8° ， 44.2° ， 44.5° ， 42.3° 和 42.2° ，这种剪切角的偏离可用压缩塑性变形下初始剪切带扭转机制来解释^[164]。

在这种机制下，初始剪切带的初始剪切角 q_c^o ，压缩断裂角 q_c^F 以及塑性应变 e_p 之间的关系如下：

$$\sin(q_c^o) = \sqrt{1 - e_p} \sin(q_c^F) \quad (4.1)$$

如果已知合金的压缩塑性应变以及压缩剪切断裂角度，那么初始剪切带角度可以通过式(4.1)估算出来，图 3.10 给出了初始剪切带角度。可见，经过不同深冷时间处理后的非晶样品，断裂试样的初始角度均约为 43.1° 度左右，小于 45° 度。

Zhang 等^[183]基于 Mohr-Coulomb 准则将非晶合金的压缩断裂判据表达为：

$$t_c = t_o + m_c s_c \quad (4.2)$$

其中 m_c 为临界压缩断裂线的斜率，基于压缩条件下临界断裂线和 Mohr 圆上的应力分布可以得到：

$$q_c = \arctan(\sqrt{1 + (m_c)^2} - m_c) < 45^\circ \quad (4.3)$$

表明该非晶合金及其经过不同处理后的合金变形机制遵循 Mohr-Coulomb 准则，在变形过程中受到正应力与剪切应力的共同作用。

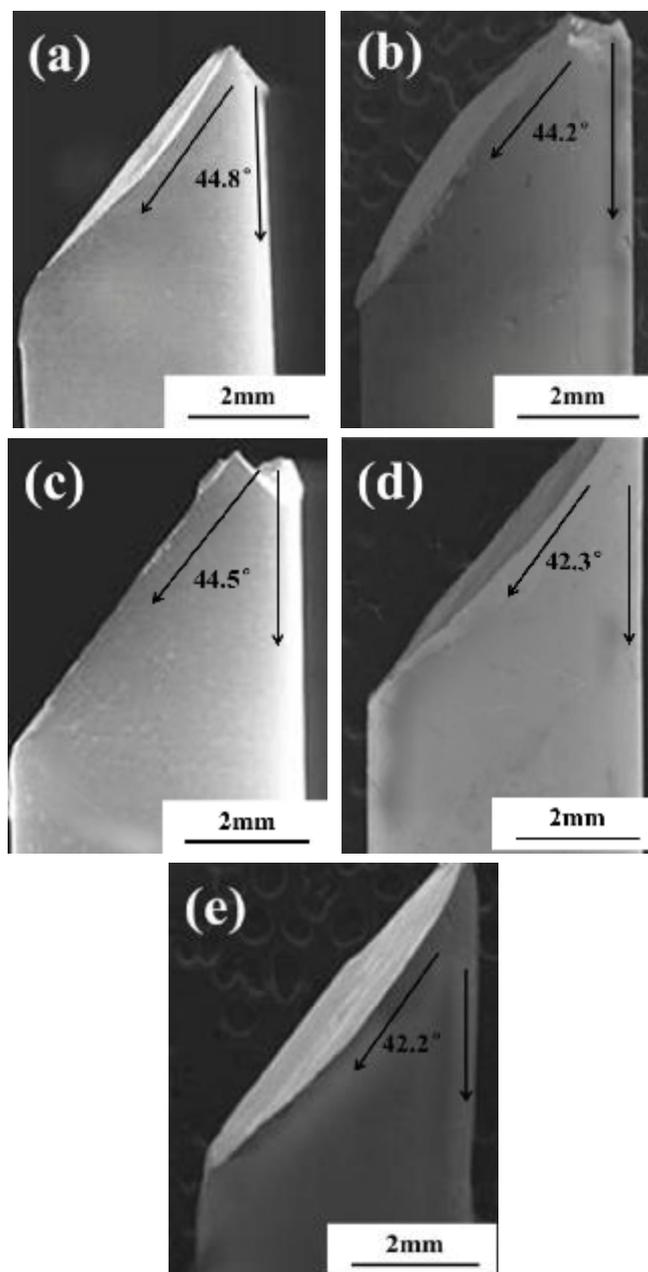


图 3.10 铸态及其不同深冷时间处理后的非晶合金的压缩断裂的侧面图

(a) 铸态非晶合金 (b)深冷 24 小时 (c)深冷 96 小时 (d)深冷 192 小时 (e)深冷 230 小时

通常块体非晶合金的断裂主要受变形过程中形成的剪切带控制，其变形与剪切带的分布状态密切相关。图 3.11 中(a)-(e)分别为铸态非晶合金及其不同深冷时间处理后的非晶合金压缩断口侧面剪切带的分布情况。由(a)图中可以看到，铸态非晶合金断裂后的侧面上分布这一些平行的剪切带。随着深冷的延长，如图(b)-(d)所示，合金的侧面除了与断口平行的主剪切带之外，都分布着其他的二次、三次剪切带，而且深冷 192 小时后的剪切带数量更多更密集，并交织分布与样品的表面，产生交互叠加作用，从而导致样品产生明显的塑性变形，与压缩曲线结果一致。深冷 240 小时以后，如图 3.11(e)所示，在合金样品侧面上没有观察到二次剪切带。压缩曲线也证明了塑性比较大的和剪切带的密度和方向相关。

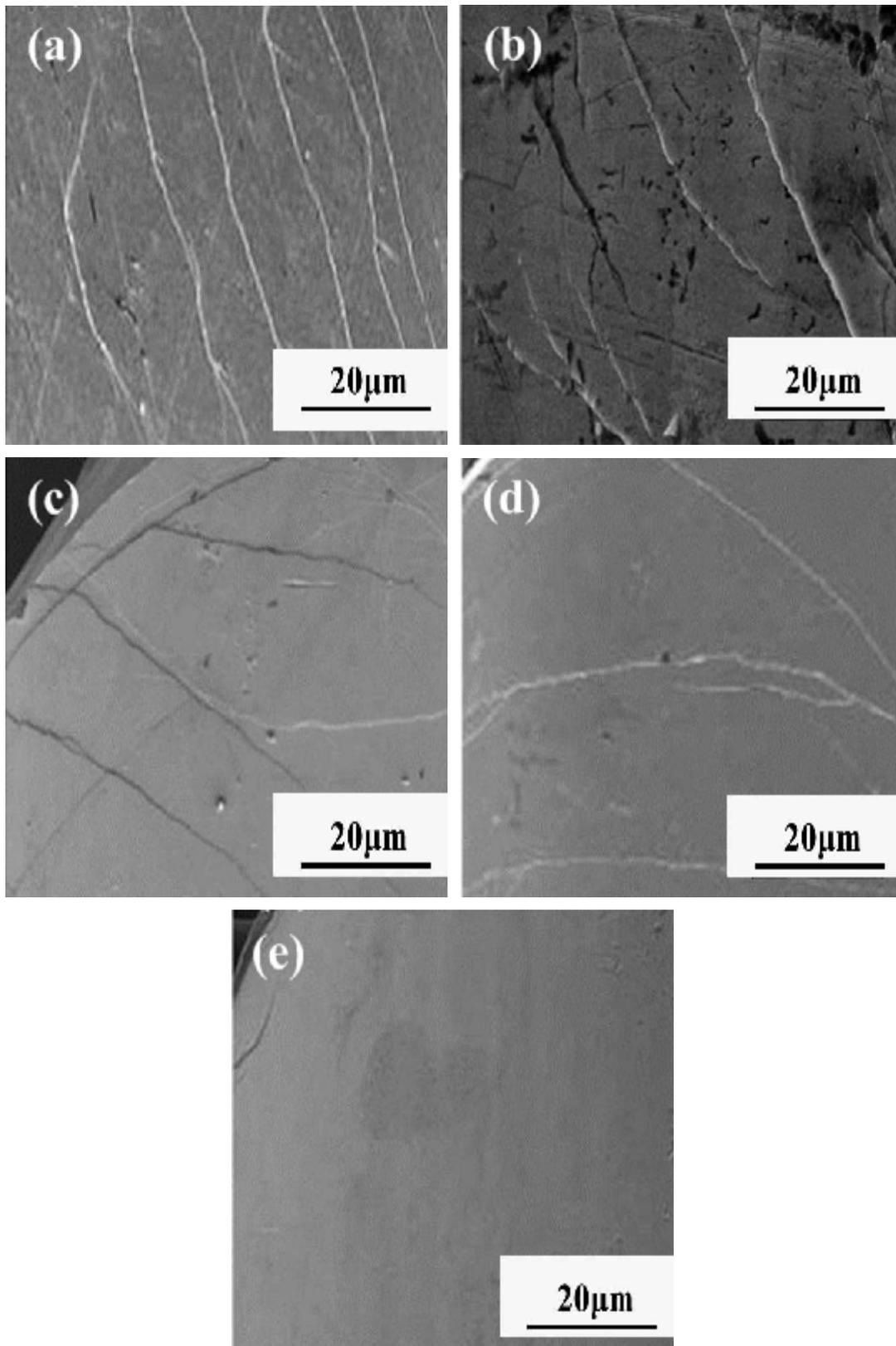


图 3.11 铸态非晶及不同深冷时间处理后的 BMG 压缩断口侧面剪切带的分布情况
(a)铸态非晶合金 (b)深冷 24 小时 (c)深冷 96 小时 (d)深冷 192 小时 (e)深冷 230 小时

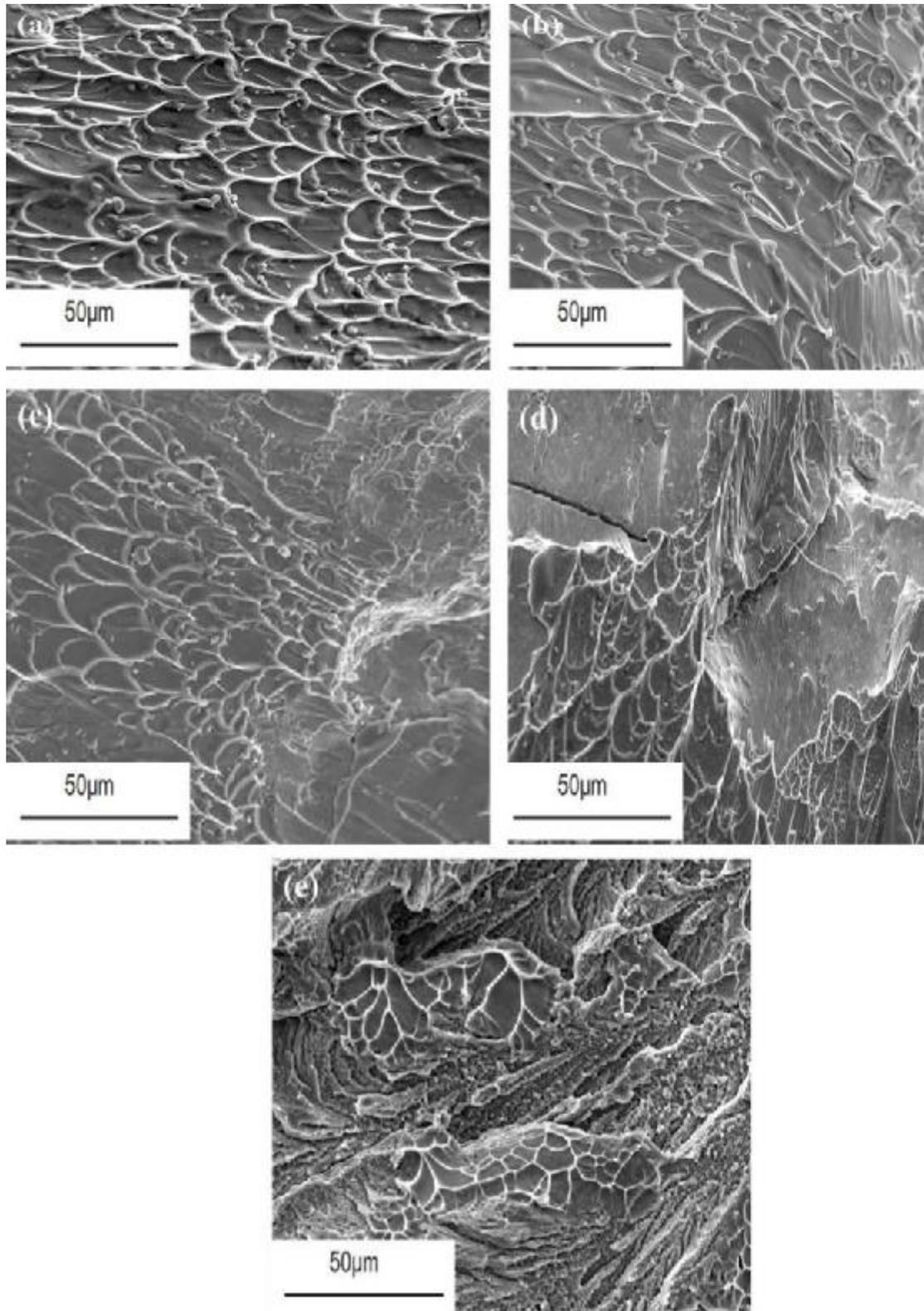


图 3.12 铸态非晶和深冷时间 24 小时、96 小时、192 小时和 240 小时后的压缩断口表面扫描图像

(a) 铸态非晶合金 (b)深冷 24 小时 (c)深冷 96 小时 (d)深冷 192 小时 (e)深冷 230 小时
铸态非晶合金断口形貌如图 3.12(a)所示。图 3.12(b)-(d)为深冷时间 24 小时、

96 小时和 192 小时后的压缩断口表面 SEM 图像，从图中可以看到样品断口形貌以脉状花样和拉长的条形脉状花样为主，以及一些熔融的液滴，深冷前后断口表面形貌差别不大。脉状条纹是由于断裂表面局域软化剪切扩展而产生的。脉状条纹的形成也被认为是非晶合金的韧性剪切断裂的基本特征。熔融的液滴的出现说明合金在断裂过程中所产生的局域剪切带出现了绝热升温，达到合金熔点，造成合金的部分熔化，该现象在其他合金体系中也经常遇到^[142-144]。对于块体非晶材料来说，断裂引起熔化现象强烈的依赖于断裂机理以及加载方式，是高弹性存储能的突然释放引起的。Liu^[184]等研究了 Zr 基非晶合金在剪切断裂过程中考虑力学性能的作用使得合金升温的现象，他们发现在剪切带内温度可以升温达到 900℃，已经大大超过非晶合金的熔点，因此出现了合金的部分熔化现象。图 3.12(e) 为深冷 240 小时后的断口形貌图片。整个断裂平面表现为起伏不平的表面，断裂表面显示出清晰的脉络状花样、微裂纹和一些脆性台阶，合金表现为典型的脆性断裂。这些花样与主剪切带的扩展方向相对应，这是由于合金承载过程中，在剪切带内部积聚了很高的弹性能，发生断裂前的瞬间剪切带内发生局部熔化所形成的。与此同时，在整个起伏不平的断裂面上出现的一些脆性台阶是在断裂过程中由于合金局部的绝对升温而形成熔化液滴的残余物。台阶面上合金发生瞬间的熔化，降低了基体间的结合力，进而促进了脆性断裂的产生。

3.6.3 Cu₄₅Zr₄₅Ag₇Al₃BMG 拉伸性能

除了压缩检测，拉伸性能也是评价非晶合金力学性能的一个重要指标。图 3-13 为铸态和经过不同深冷处理后的非晶合金拉伸应力-应变曲线。从图中可以看出，随着应力的加载，样品在经过约 1% 弹性应变后，均没有发生塑性变形就迅速发生了断裂，这也是绝大多数非晶合金在室温拉伸检测下的共有特征，同时，随着深冷时间的延长，表现出拉伸强度不断降低的趋势。由于断裂时能量瞬间释放，温度升高，使得样品处于软化或流动状态。在拉应力的作用下样品发生了粘性撕裂，但是断裂持续时间很短，伴随着温度的迅速降低，样品断裂时初始状态被很好的保留下来，形成了类似向上生长的细小纤维。这主要是由于深冷后析出的晶体相随着深冷时间的延长，数量不断增加，降低了材料的拉伸强度。

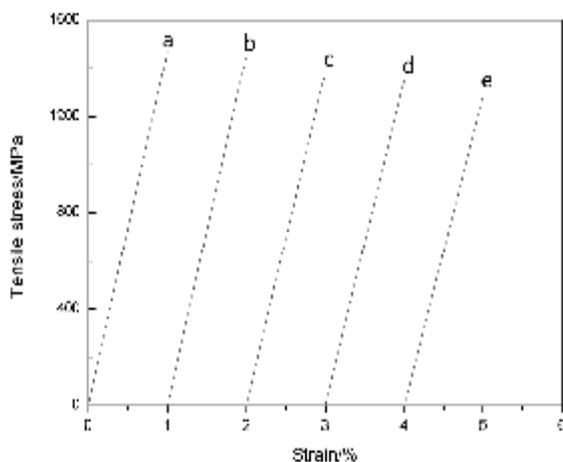


图 3.13 铸态和经过不同深冷处理后的非晶合金拉伸应力-应变曲线

(a)铸态非晶 (b)深冷 24 小时 (c)深冷 96 小时 (d)深冷 192 小时 (e)深冷 240 小时

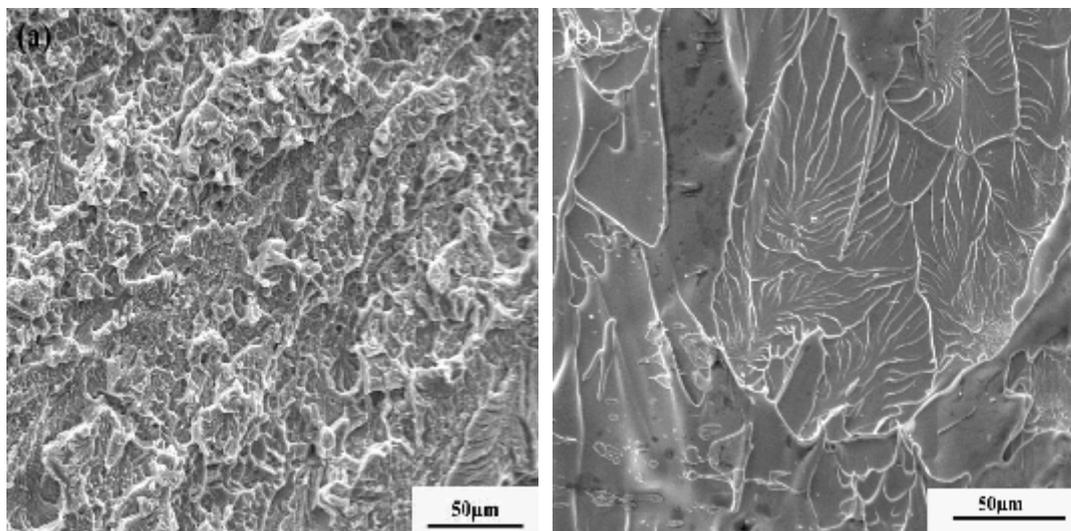


图 3.14 深冷 192 小时后和铸态非晶的拉伸样品断裂形貌特征

(a) 深冷 192 小时 (b)铸态非晶

图 3.14 为铸态非晶和深冷 192 小时后的拉伸样品断裂形貌特征。图 3.14(a)为深冷 192 小时后的拉伸断口形貌，断裂表现为撕裂状，断口上看不到解理断裂中的解理台阶，也与解理断裂中的河流花样有明显的区别。由图 3.14(b)可知铸态断口表面形成了细小纤维状花样，微观形貌观察到被拉长的也脉状纹路，这也说明了样品表现出良好的韧性断裂行为。

3.6.4 深冷处理对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 力学性能的影响

深冷处理后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶中析出了增强相 Cu_5Zr 相和脆性相 AlCu_2Zr 相。实验证明在深冷一定时间后非晶合金在室温力学性能检测中表现出一定的“加工硬化”能力。深冷一段时间后，非晶中首先析出了增强相 Cu_5Zr 相，如图 3-15 所示，该相的含量决定了合金的强度，同时也提高了合金的塑性变形能力，但是随着深冷时间的延长，脆性相 AlCu_2Zr 的析出对合金强度和塑性变形能力又有所

降低。在这个变形过程中， Cu_5Zr 相本身是一种塑性相，在加载过程中，它将承担一部分塑性变形；此外，具有较低屈服应力的 Cu_5Zr 相，在合金受载过程中，将限于基体发生塑性变形，而此时基体仍然保持弹性形变。这种变形机制的不匹配，导致基体与 Cu_5Zr 相界面处产生应力集中；合金的内部的应力集中导致剪切带在基体中萌生，促进塑性变形；由于 Cu_5Zr 相具有高的断裂应力，它可以通过自身的变形，松弛剪切带扩展前段的应力，阻碍剪切带的快速扩展。另一方面， Cu_5Zr 相的存在还将导致剪切带扩展方向发生改变，致使剪切带的扩展路径变长，这将消耗更加多的能量，也有利于提高材料的塑性。当深冷 192 小时后，合金中析出了脆性相 AlCu_2Zr 相，但是此时 AlCu_2Zr 相含量不多，从而没有显著降低材料的性能，但是随着深冷时间的进一步延长， AlCu_2Zr 相含量逐渐增加，导致材料的强度和塑性相较深冷 192 小时有所降低。

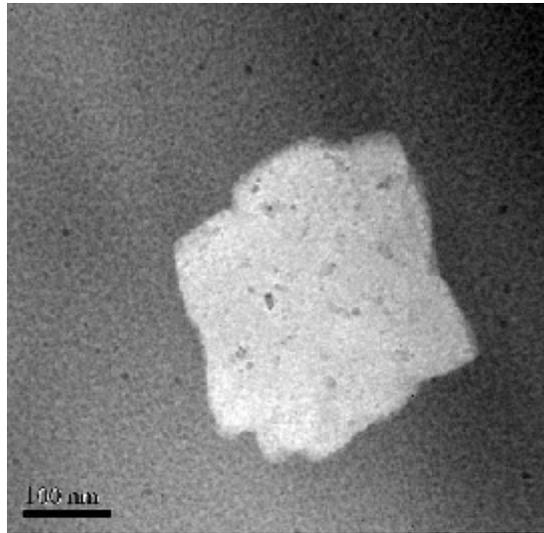


图 3.15 Cu_5Zr 增强相 TEM 图像

3.7 本章小结

(1) 随着深冷时间的延长， $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金的玻璃转变温度 T_g 、晶化初始温度 T_x 、晶化峰温度 T_p 不断降低，非晶合金随着深冷时间的延长热稳定性不断降低。

(2) 随着深冷时间的增加， $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金的塑性逐渐增加，当深冷 192 小时后，获得最大的塑性变形达到 0.50%，当深冷 240 小时后，合金的塑性下降，几乎没有塑性变形，材料的抗压强度和硬度呈持续增加的变化趋势，在深冷 192 小时后达到最大值，而抗拉强度却随着深冷时间的延长持续降低。这是由于在深冷过程中，非晶合金集体中发生了晶化转变，由完全非晶转变为部分晶化结构，析出了 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 两种晶化相，其中 Cu_5Zr 为增强相， AlCu_2Zr 为脆性相。

(3) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金在深冷处理后可以形成晶化相。其形成机理，从晶

化动力学方面看，其形核是由于压力降低了临界晶核的半径而使得一些富集部分变成了稳定可以长大的晶粒；其原子扩散过程与压力导致原子的“运输”有关。

第 4 章 深冷处理对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳性能的影响

4.1 前言

近几年, 块体非晶合金, 又称为块状金属玻璃, 作为未来的工程材料受到越来越多的关注。这是由于块体非晶合金具有一般晶态金属难以达到的良好物理及机械性能, 如接近理论值的弹性模量和断裂应力比 (50)、断裂韧性 ($55\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$) 及非常高的强度 (2GPa) [166-168]。大块非晶的一些力学性能和结构, 如高局域化和高密度的剪切断裂及其断口形貌特征的机制, 大块非晶合金经高温退火后韧性的不同变化, 原位析出相和该析出相对大块非晶合金力学性能的影响等都进行深入的研究。实际工程部件不可避免地受到周期交变载荷的作用, 因此很大程度上这些零部件的使用寿命受到疲劳造成的损伤的影响, 很早以前, 针对非晶合金疲劳裂纹扩展行为及疲劳寿命的研究就已经开展了, 结果表明, 疲劳裂纹扩展的微观和宏观机制与韧性合金相似, 疲劳寿命曲线具有明确的疲劳极限且疲劳极限与断裂强度之比约为 0.3^[188]。

几种锆基大块非晶合金, 如 $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ [189,190], 具有优异的力学性能和较高的玻璃形成能力。同时对以上两种 Zr 基大块非晶合金为基的外加纤维或颗粒增强复合材料以及纳米晶复合材料进行了深入的研究, 在一定程度上改善了大块非晶合金材料的力学性能尤其是使得其复合材料的塑性得到了很大的改善, 这主要是为了防止载荷作用下单剪切带导致的快速断裂^[191,192]。这些研究成果对大块非晶合金复合材料的工业应用产生了重要意义。Gilberl 等^[193]最早采用四点弯曲疲劳的方法对 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{18}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 块体非晶合金的疲劳性能进行了研究。通过研究得出 Zr 基非晶合金的疲劳裂纹扩展行为和晶态合金类似, 但是其应力寿命却比晶态合金要低, 这种现象可能是由于疲劳裂纹的萌生方式不同有关。Inoue 等^[194]对 Zr 基块体非晶合金的疲劳性能进行研究发现 Zr 基块体非晶合金的疲劳比与晶态合金的疲劳比率是相似的, 且疲劳比会随着泊松比的增大而增大。同时发现在疲劳裂纹扩展区域有因疲劳裂纹尖端的钝化和自锐而生成的疲劳条带出现。

块状非晶在一些退火或者深冷处理等条件的变化过程中, 在非晶基体内会产生晶态相, 这些晶态相会使非晶合金的机械性能产生明显的变化。因此, 本文对块状 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 完全非晶和深冷处理含晶态相的非晶合金进行四点弯曲疲劳

研究，对其疲劳寿命，裂纹扩展机制进行了详细分析，以期对该合金对称应力作用下的疲劳行为有一个深入的认识。

4.2 实验材料及检测方案

4.2.1 实验材料制备

通过铜模吸铸的方法制备了直径为 6mm 的非晶棒，详见第 2 章。然后线切割成 3mm*3mm*40mm 的长方体样品。

疲劳试件的制备精度对所测定的试样疲劳性能有直接的影响。从切取毛坯到准备进行试验，要经过机械加工、尺寸测量、表面检验以及保护等一系列措施。机械加工是为了得到所需的尺寸精度和适当的表面光洁度，对试样进行机械加工时，需要防止表面的过热，同时要注意保证同心度，避免试验段横截面的偏心；表面检验主要是为了检验表面光洁度是否符合要求，检验时注意不要用手接触试验段表面，以防锈蚀；表面保护措施是为了防止机械损伤和化学侵蚀。在整个过程中对每个环节都必须十分注意，不然都有可能造成试件疲劳强度的降低，特别是试样的表面光洁度对疲劳性能影响很大。表面光洁度较差或有划伤(尤其是垂直于应力方向的划伤)，都会导致疲劳强度的降低，因此应当特别的注意。四点弯曲疲劳试样的尺寸为 3mm*3mm*40mm。加工时需进行尺寸测量及表面检验和表面保护，从而得到试验所需的四点弯曲疲劳试样。

4.2.2 深冷处理方案

详见第 3 章。

4.2.3 室温疲劳性能分析

疲劳实验在计算机控制 MTS 10kN 疲劳试验机上进行，采用轴向应变控制，加载波形为正弦波，应力比 R 为 0.1($R=\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ， σ_{\min} 和 σ_{\max} 分别为最小和最大载荷)，频率为 10Hz，试验环境为室温静态空气介质。

四点弯曲加载示意图如图 4.1 所示。一般来说，载荷与样品尺寸和支点距离的关系可以用“梁理论”来表示，公式可表示为：

$$s = \frac{3P(S_2 - S_1)}{2bt^2} \quad (2.2)$$

这里 P 为载荷， b 为样品的厚度， t 为样品的高度， S_1 和 S_2 分别表示上支点和下支点的跨距，在本实验中 $S_1=5\text{mm}$ ， $S_2=20\text{mm}$ 。

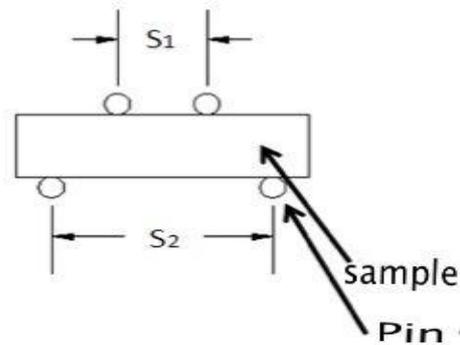


图 4.1 四点弯曲疲劳试验试样示意图

4.2.4 组织与形貌观察

X 射线衍射实验在丹东射线仪器公司生产的 Y500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行。利用 Quanta2000 环境扫描电镜对断口形貌进行观察,分析断口特征,研究组织结构对力学性能的影响。样品的微观组织采用在 TecnaiF²20 高分辨透射电镜和 JEM-2010 型透射电镜,工作电压 200 kV,并配有能谱分析仪(EDS)。

4.3 铸态和深冷后的 Cu₄₅Zr₄₅Ag₇Al₃ 四点弯曲疲劳性能

4.3.1 铸态和深冷后的 Cu₄₅Zr₄₅Ag₇Al₃ 四点弯曲疲劳 S-N 曲线

疲劳试验与静力拉伸试验不同的特点之一,是因为它的试验结果具有较大的分散性。在静力破坏试验中,即使强度分散性较大的玻璃钢和铸造材料等,也不会存在疲劳寿命那样严重的分散性。据分析,在测定零构件的疲劳寿命时,名义载荷相对实际载荷有 3% 的误差,就可能导致所测得的疲劳寿命产生 60% 的误差。而对疲劳试验来说,3% 的误差有时是难以避免的。引起疲劳试验结果分散性的有以下一些主要因素:

- (1) 试验机的误差;
- (2) 试样材料的不均匀性,试样在原材料中所处的不同方位;
- (3) 试样形状和尺寸的不一致性;
- (4) 加工过程的不一致性,尤其是表面加工质量的优劣;
- (5) 热处理过程的不一致性,包括试样在热处理炉中所处的不同位置;
- (6) 操作人员的技术水平不同;
- (7) 试验环境的变迁。

无论怎样精确地控制载荷的大小和试验环境、试件材料和工艺等方面的一致

性，也不能完全避免这些因素的影响。所以，名义上相同的一组试样的试验结果，总是存在着一定的差别。疲劳试验的目的是，利用简便的方法来测定材料或构件的 S-N 曲线。所谓 S-N 曲线指的是交变应力与疲劳寿命对应关系的曲线。由于疲劳寿命存在严重的分散性，在每个应力水平下至少试验 3 个试样，以保证在该应力下疲劳寿命的准确性。对于一般钢材，如果在某一应力水平下循环次数达到 10^7 仍不发生破坏，则就说明它可以在此应力下承受无限次的循环而不会发生破坏。所以把 10^7 循环次数所对应的最大应力 S_{\max} 称作“疲劳极限”。但是对于镁、铝合金等材料，它们却没有这种性质，在经受 10^7 循环之后，仍然会发生破坏。因此，常常以经 10^7 循环所对应的最大应力 S_{\max} 作为“条件疲劳极限”。疲劳极限和条件疲劳极限均用符号 S_R 表示。 S_R 的下标字母 R，表示应力比。

图 4.2(a)为铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳的 S-N 曲线 (疲劳寿命曲线), S 为最大应力, N 为循环次数。

通过四点弯曲疲劳测试结果可知， $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金在应力比为 0.1、频率为 10 的条件下，当应力值为 400 MPa 时，未经 10^7 次循环断裂失效；当应力值为 386 MPa 时，经 10^7 次循环周次仍不发生断裂，则可以说在此应力下， $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶可以承受无限次狡辩循环。一些研究工作者提到测定材料的疲劳极限为 10^7 的条件疲劳极限时，可以按照下面的方法进行。当样品经过预设定循环次数 10^7 而没发生破坏时，叫做“越出”。当应力水平由高向低取得试验过程中，如果试样在应力 S_a 作用下，循环次数没有达到 10^7 就发生了破坏，接着下一根试样在应力 S_b 的作用下循环达到 10^7 越出，此时另个应力(S_a-S_b)的差值不超过 S_b 的 5%，则认为 S_a 与 S_b 的平均值即为疲劳极限（条件疲劳极限） S_R ，即 $S_R=(S_a+S_b)/2$ 。如果应力(S_a-S_b)的差值大于 S_b 的 5%，那么还应取另一根试样进行试验，这时应力 S_c 的值等于应力 S_a 与 S_b 的平均值，即 $S_c=(S_a+S_b)/2$ 。试验后：

(1) 如果试样在 S_c 的作用下，循环次数达到 10^7 后没有断裂，说明在此应力下仍然越出，且 (S_a-S_c) 的差值小于 S_c 的 5%，就可以认为疲劳极限介于 S_a 与 S_c 之间。

(2) 如果试样在应力 S_c 作用下，未达到 10^7 循环次数就发生了破坏，且应力 (S_c-S_b) 的差值小于应力 S_b 的 5%，就可以认为疲劳极限介于 S_c 和 S_b 之间。

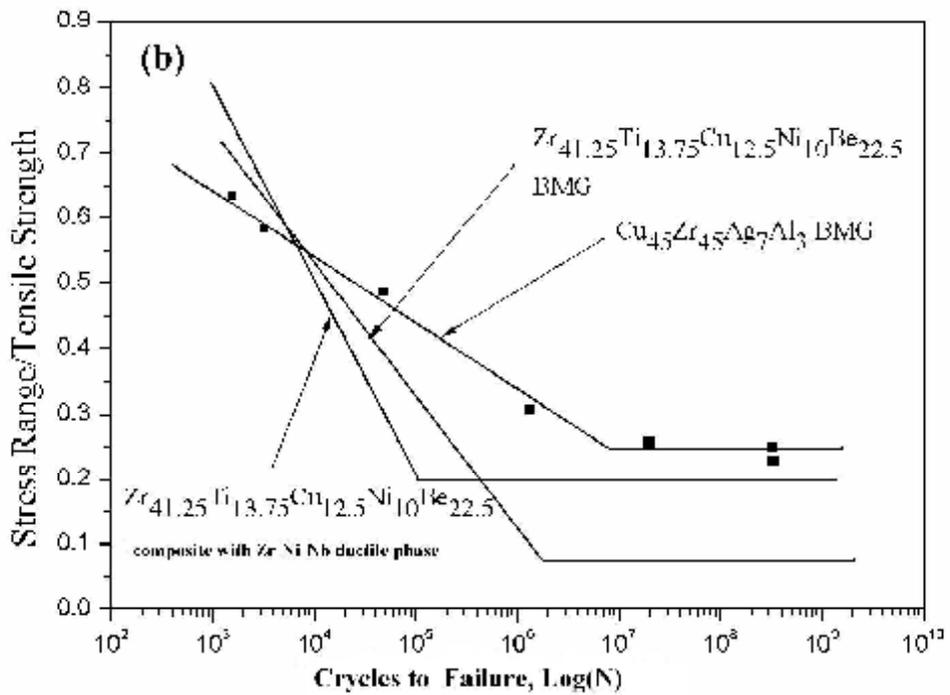
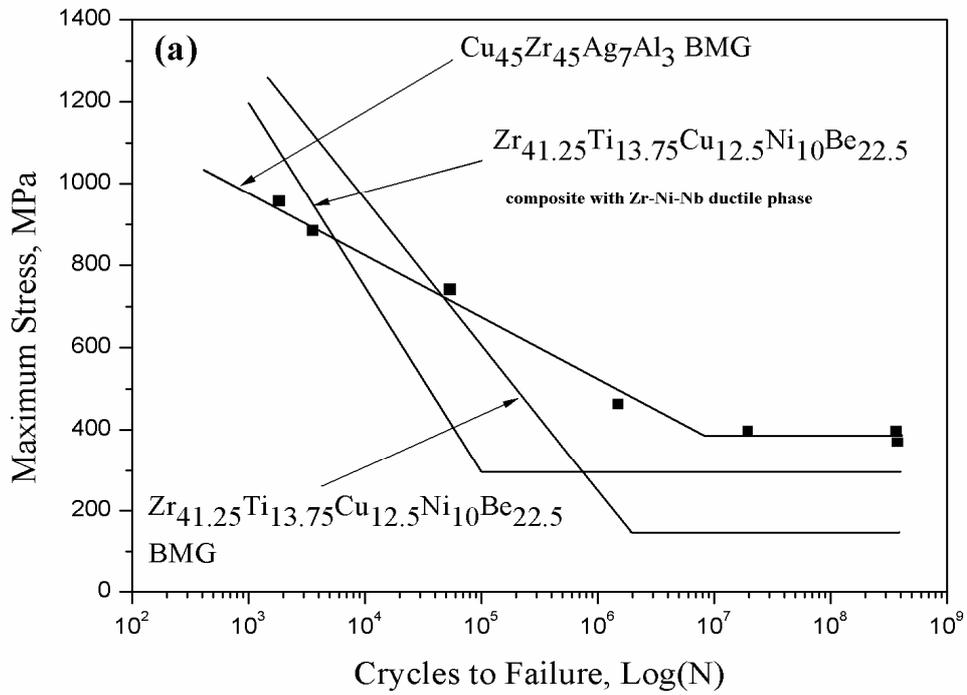


图 4.2 (a)铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳的 S-N 曲线；(b)疲劳极限和断裂强度的比值与循环次数的关系曲线 其中数据点表示实验得出的结果 线表示经过线性拟合后的曲线
从图中可以明显的看出该非晶合金表现为稳定循环直至断裂，高于疲劳极限

的应力与循环次数之间存在明显的线性关系，而且铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 的疲劳极限为 386MPa，这比 Gilbert 等^[195]报道的 $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 非晶合金 (~148MPa) 和 Flores 等^[196]报道的 $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 非晶复合材料 (~299MPa) 要高。其疲劳极限和断裂强度的比值为 0.26，也比 Gilbert 等报道的 $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 非晶合金(0.08)和 Flores 等报道的 $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 非晶复合材料(0.20)要高，如图 5.1(b)所示。根据其 S-N 曲线，可取 10^7 作为铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 的条件疲劳。和晶态合金的疲劳极限相比，该非晶合金要小得多，这可能是由于非晶态合金中不具有晶态合金中具有阻碍裂纹扩展的排列规则的原子。通常微裂纹或裂纹源是在其材料内部或者边缘处的组织薄弱部位或缺陷处形成，在外加应力作用下向外扩展时，非晶态合金中的原子排列无序性会使得裂纹阻碍作用大大降低，而晶态合金中有序排列的原子，在其非薄弱部分会对裂纹的扩展起到阻碍作用，同时由于晶态合金和非晶合金的结构和组织不同，对裂纹形成方式可能也会产生影响。

根据图 4.2 上高于疲劳极限的数据点，进行线性拟合，得到方程如下：

$$S=1366.6-133.5 \cdot \log(N) \quad (5.1)$$

当然这个公式智能用于估算 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳的 S-N 曲线。

图 4.3 为深冷 24 小时，96 小时，192 小时和 240 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金四点弯曲疲劳的疲劳寿命曲线，即 S-N 曲线。在疲劳极限以上，其最大的破碎强度和疲劳循环展现很清晰的关系。基于压力范围，经过不同深冷时间后合金的疲劳极限和疲劳比的参数列于表 4.1 中。深冷 24 小时后，疲劳极限最高，但是随着深冷时间的延长，其疲劳极限逐渐降低。图 4.3 所示的深冷后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金其最大的加载应力和循环次数之间的关系可以用公式下列分别表示出来，数据点采用图中所示的数据点：

$$S=1481.7-142.1 \cdot \log(N) \quad (5.2)$$

$$S=1353.9-142.7 \cdot \log(N) \quad (5.3)$$

$$S=1364.4-150.2 \cdot \log(N) \quad (5.4)$$

$$S=1225.7-143.1 \cdot \log(N) \quad (5.5)$$

根据其 S-N 曲线可知，与铸态非晶合金相比，深冷 24 小时以后具有较高的疲劳极限。

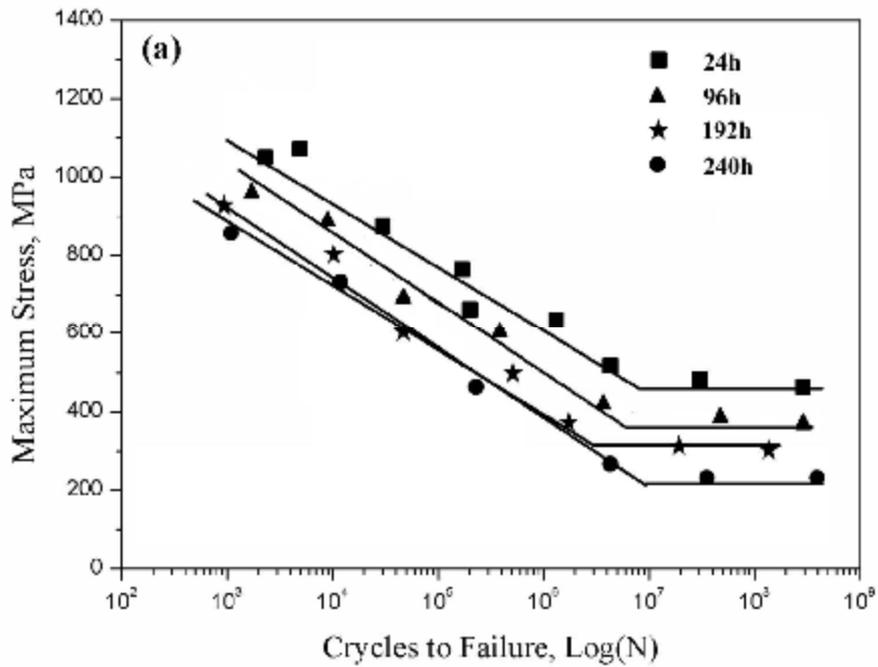


图 4.3 深冷不同时间后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 四点弯曲疲劳 S-N 曲线

表 4.2 不同深冷时间后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 的疲劳极限和疲劳比参数

合金	疲劳极限(MPa)	疲劳极限/断裂强度
深冷 24 小时	487	0.31
深冷 96 小时	355	0.20
深冷 192 小时	313	0.16
深冷 240 小时	224	0.12

影响上述非晶合金疲劳极限的主要因素主要是两个方面：(1)疲劳样品的有效体积，(2)材料的强度。首先，Gilbert 等测试的 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 块体非晶四点弯曲疲劳试验中，样品尺寸为 3 毫米×3 毫米×50 毫米，频率为 25Hz，内跨距为 10.2 毫米，外跨距为 20.3 毫米，该样品的有效载荷体积为 91.8 毫米^[176]；Flores 等测试的 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 非晶复合材料样品的尺寸和测试频率分别采用 3mm x 3mm×30mm 和 25 Hz，内跨距为 10.3 毫米，外跨度为 20mm，有效载荷体积为 92.7 毫米^[196]。本文中检测的样品加载 10Hz 尺寸为 3 毫米×3 毫米×25mm，有效载荷体积只有 45 毫米。一般来说，检测的样品有效载荷体积越大，可能会包含更多的缺陷，造成应力的提高，自由体积和剪切带的形成可能性提高，有利于裂纹的萌生，从而减小疲劳极限。其次，强度方面，铸态非晶和深冷后的样品相比，深冷 24 小时后的样品抗拉强度最高，深冷 192 小时后的样品抗拉强度最低。材料具有高的抗拉强度，那么疲劳极限也就越高。

4.3.2 深冷前后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳断口形貌

图 4.4 为铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 块体非晶合金在 793MPa 应力下循环 29086 次后的疲劳断口形貌。从图 4.4(a)中可见，断口明显的分成四个区域：裂纹萌生区、裂纹扩展区、快速断裂区和熔融区。根据 4.4(b)可以看出裂纹源出现在试样的表面层，裂纹的萌生可能是由于 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金在快速冷凝过程中产生的缺陷或者原始微裂纹，这些微裂纹在静载荷作用下只要其应力不超过强度极限，则微观裂纹不会发展形成裂纹源，但在对称循环应力作用下应力超过一定值，这些微裂纹就会发生扩展，特别是裂纹间断出现应力集中现象，这将加速微裂纹的扩展使其称为裂纹源^[197]。在裂纹扩展区，如图 4.4(c)所示，出现了一些沿裂纹扩展方向伸展的疲劳条带，裂纹扩展区与快速断裂区有一个明显的分界线，裂纹扩展区的放大图像如图 4.4(d)所示，其粗条带之间的间距约为 $3\mu\text{m}$ ，细条带之间的间距约为几百纳米。而快速断裂区则呈现“脉纹”状形貌，如图 4.4(e)，其形貌主要是由于在循环应力作用下，局部产生高温而使得合金黏性改变所致，这与文献报道的结果一致^[186]。疲劳条带的扩展和形成机制是由于裂纹尖端的张开和闭合效应引起的塑形形变，沿着裂纹传播方向，出现应变能消失和条带形成的过程。相似的结果在拉-拉疲劳中已得到证明，其表明细条纹之间的间距是由于在一个应力周期内，裂纹向前的移动量^[198]。在本次实验中发现一个有意思的现象，在快速断裂区内，出现快速断裂和裂纹扩展交替的现象，如图 4.4(c)。除了以上三种断口形貌，我们在样品的边缘处还发现了一些熔融区域，其与快速断裂区的边界，用点划线所示的虚线显示，如图 4.4(f)。

图 4.5 为深冷 24 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 疲劳断口形貌。从图(a)中可知，断口分成四个区域：裂纹萌生区、裂纹扩展区、快速断裂区和熔融区。与铸态疲劳后的断口形貌不同的是，其裂纹扩展区面积明显增大。裂纹源首先在拉应力区表面上形成，如图 4.5(b)，这和铸态非晶类似。随着载荷循环周期的增加，裂纹逐渐向试样内部扩展，进入裂纹扩展区。如图 4.5(c)所示，没有出现如同铸态非晶合金类似的疲劳条带，说明和铸态非晶合金具有不同的疲劳扩散机制。图 4.5(d)为裂纹扩展区的放大图片。图 4.5(f)为快速断裂区，由图可知，在该区出现的脉状纹路相较铸态非晶更加致密。同铸态非晶合金类似，在样品在边缘处出现了一些熔融区。

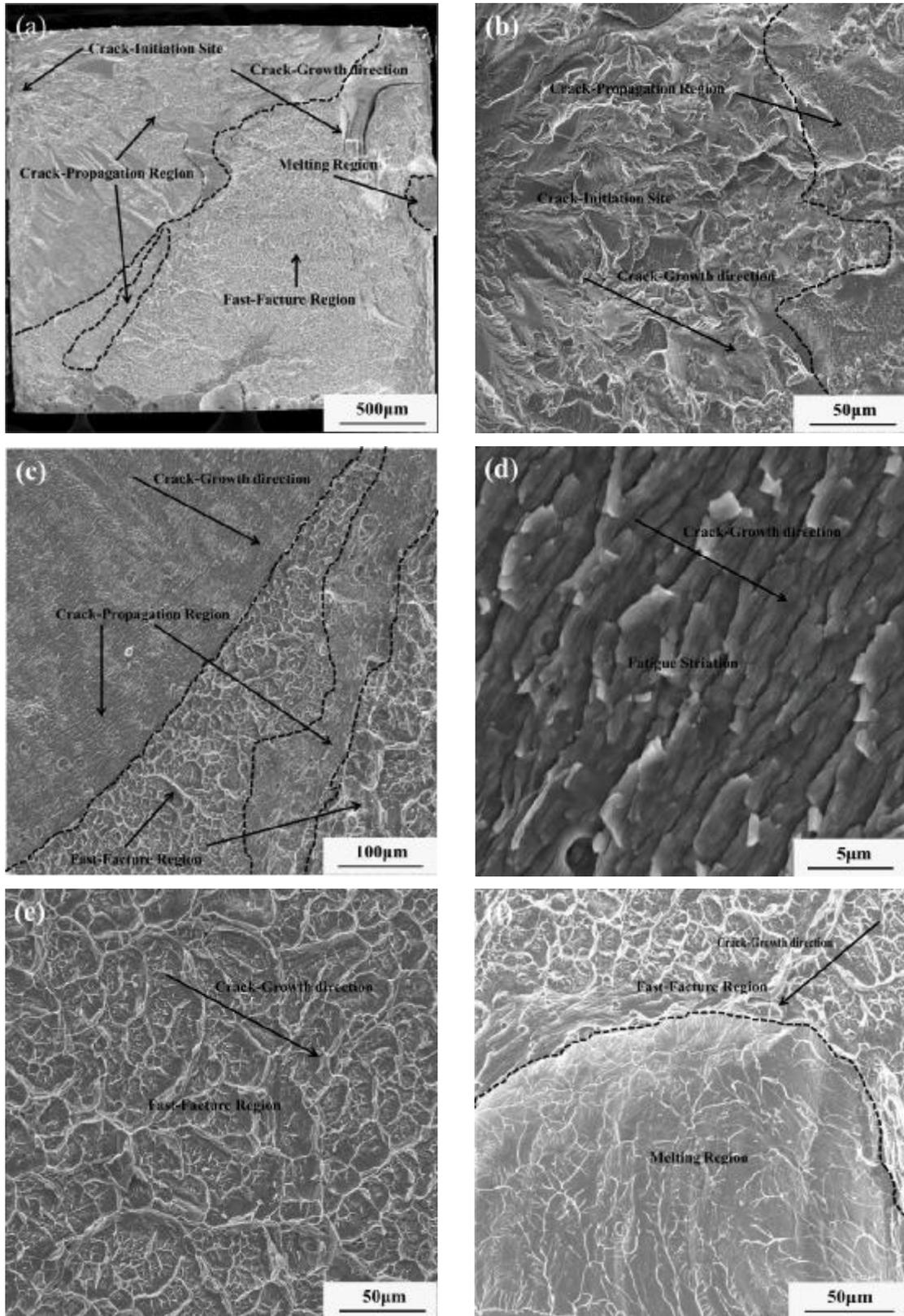


图 4.4 铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 疲劳断口形貌

- (a) 铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 疲劳断裂整体形貌 (b) 裂纹源 (c) 裂纹扩展区与快速断裂区界面 (d) 裂纹扩展区的放大图像 (e) 快速断裂区 (f) 熔融区

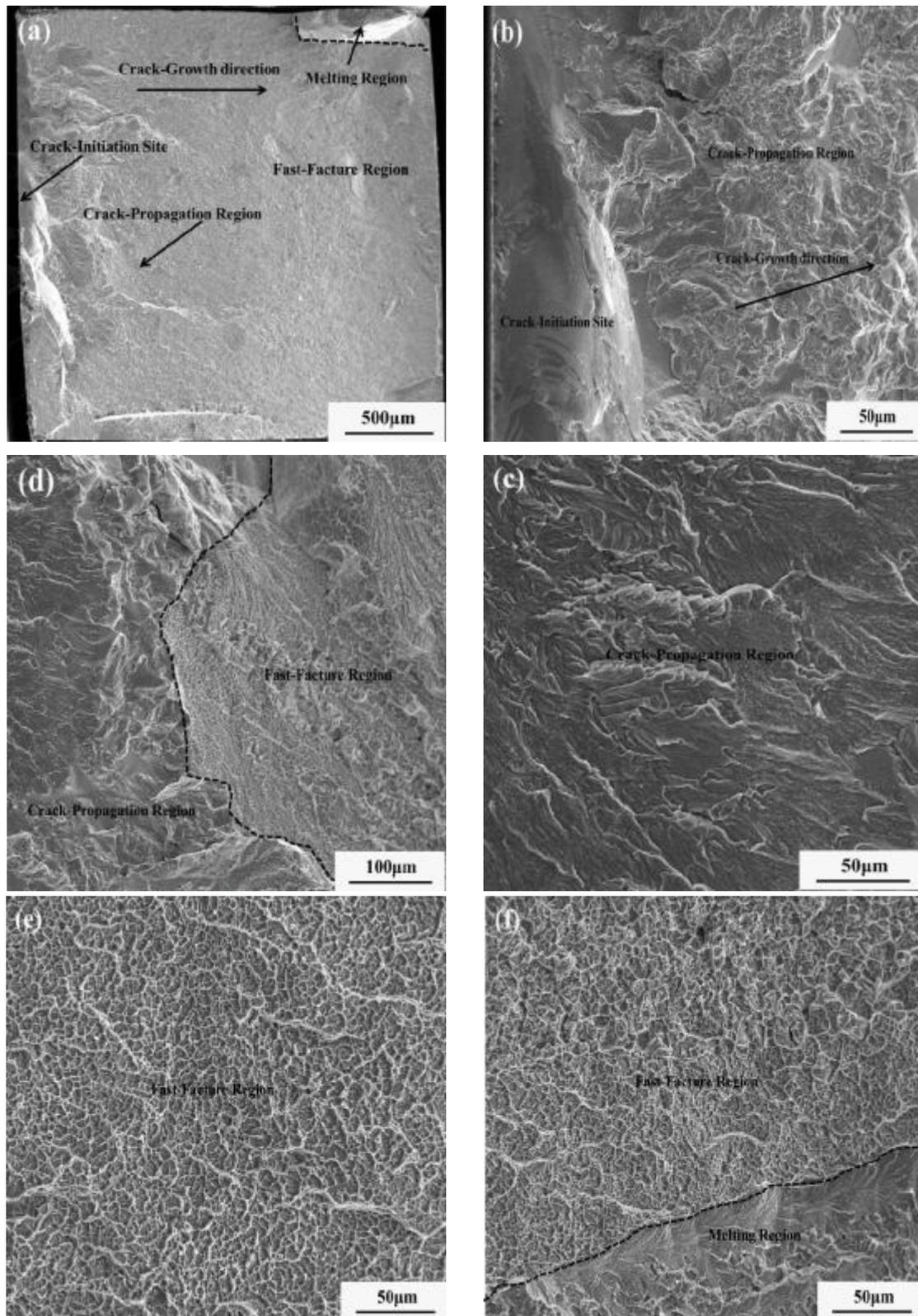


图 4.5 深冷 24 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 疲劳断口形貌

- (a) 深冷 24 小时后 BMG 疲劳断裂整体形貌 (b) 裂纹源 (c) 裂纹扩展区与快速断裂区界面 (d) 裂纹扩展区 (e) 快速断裂区 (f) 快速断裂区和熔融区界面

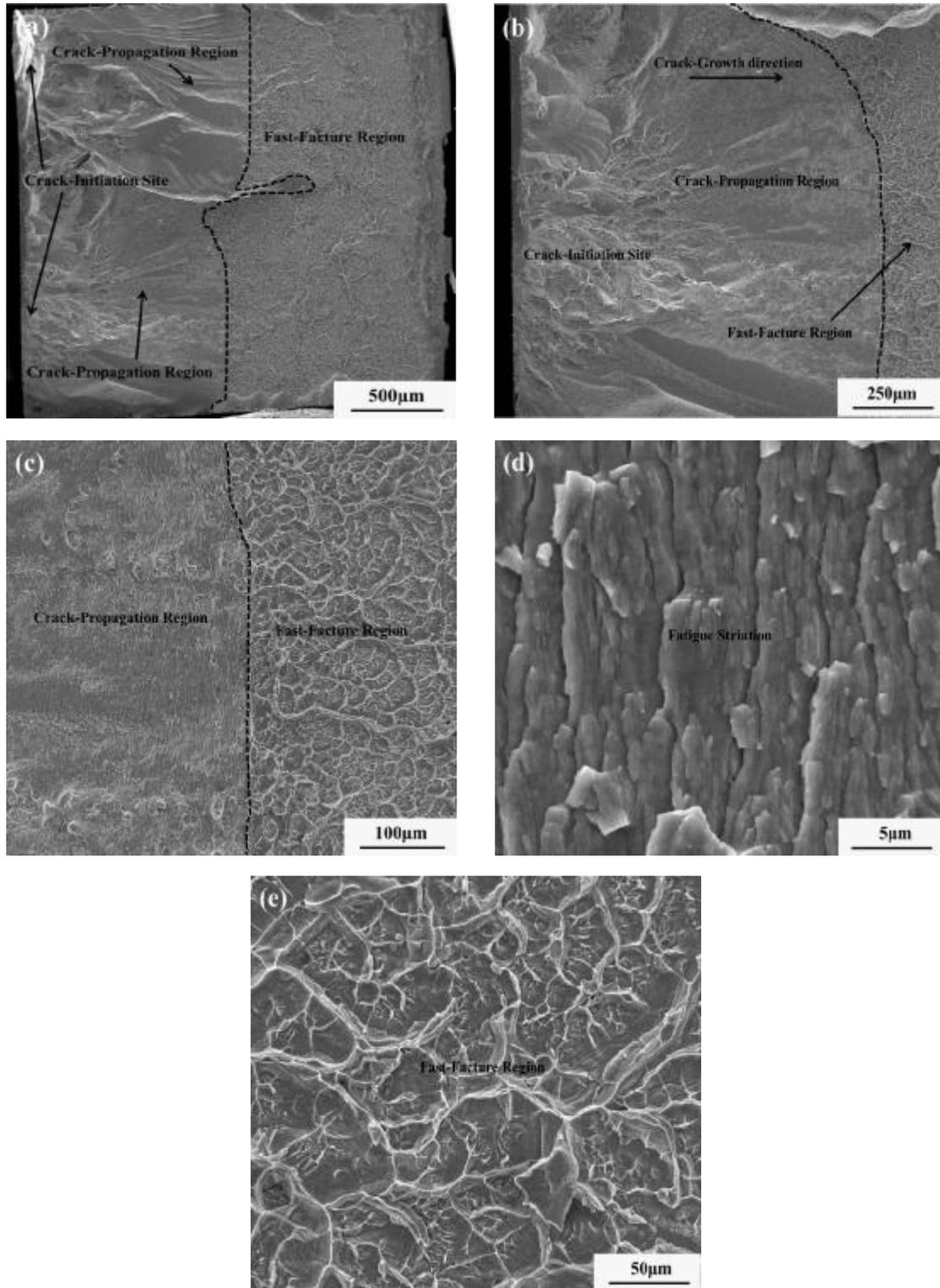


图 4.6 深冷 96 小时后 BMG 的疲劳断口形貌

(a) 深冷 96 小时后 BMG 疲劳断裂整体形貌 (b) 裂纹源 (c) 裂纹扩展区与快速断裂区界面 (d) 裂纹扩展区的放大图像 (e) 快速断裂区

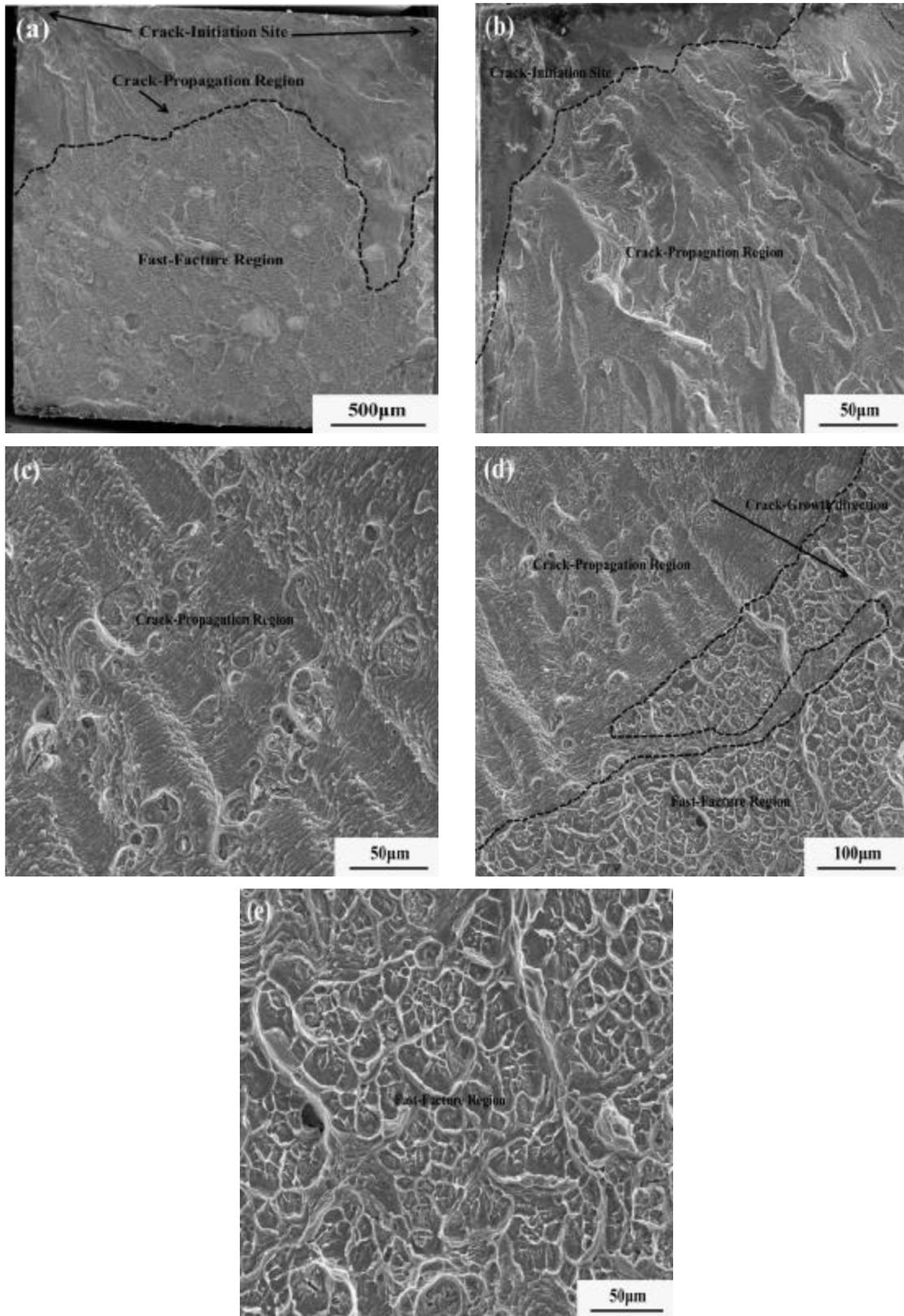


图 4.7 深冷 192 h 后 BMG 的疲劳断口形貌

(a) 深冷 192 小时后 BMG 疲劳断裂整体形貌 (b) 裂纹源 (c) 裂纹扩展区 (d) 裂纹扩展区与快速断裂区界面 (e) 快速断裂区

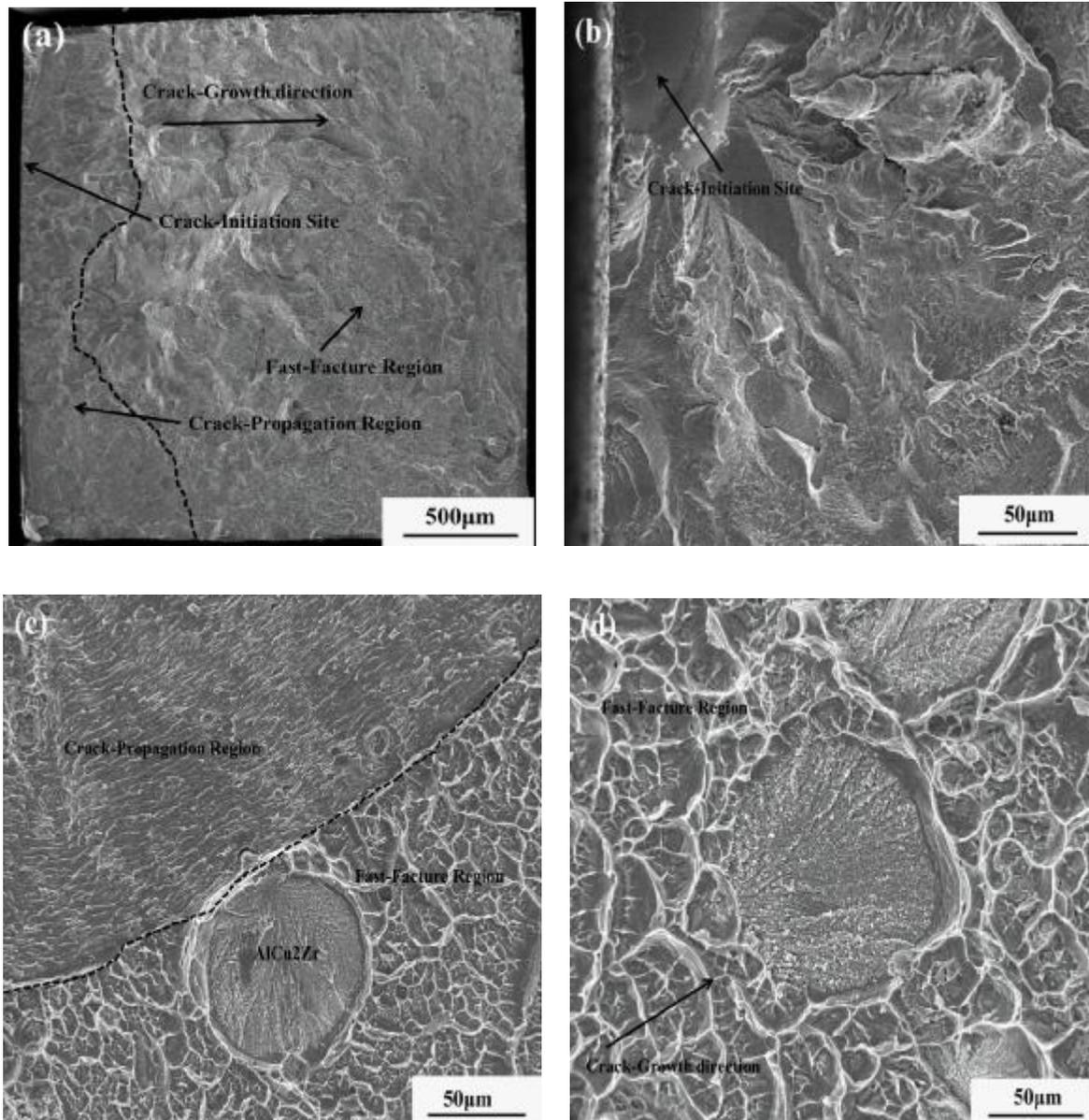


图 4.8 深冷 240 小时后的疲劳断口形貌

(a) 深冷 240 小时后 BMG 疲劳断裂整体形貌 (b) 裂纹源 (c) 裂纹扩展区与快速断裂区界面 (d) 快速断裂区

图 4.6 为深冷 96 小时后该非晶合金的疲劳断口形貌。与铸态疲劳后的断口形貌不同的是出现了两个裂纹源(A 和 B)，这与材料在疲劳过程中的所受应力大小和状态有关，根据图 4.6(a)可知 B 裂纹源的光亮度比较大，相邻的疲劳区域比较大，疲劳条带比 A 区域多，因此 B 裂纹源先产生。B 裂纹源的放大图片如 4.6(b)所示，在图中可以看到该区域断面有所起伏。图 4.6(c) 为裂纹扩展区和速断裂区的界面速断裂区的界面。裂纹扩展区的放大图像如图 4.6(d)所示。在裂纹扩展区内，其粗条带之间的间距约为 $5\mu\text{m}$ ，细条带之间的间距约为几百纳米，比铸态非晶合金的条带间的间距长，说明 96 小时深冷后该非晶的疲劳裂纹扩展速率比铸态非晶快。

图 4.7 为深冷 192 h 的疲劳断口形貌。由图 4.7(a)可知，料同铸态非晶类似分为裂纹萌生区，裂纹扩展区和快速断裂区，但是裂纹扩展区面积明显减小，快速扩展区面积明显增大，这与其疲劳极限相比铸态更小相对应。图 4.7(b)为裂纹萌生区域和裂纹扩展区域界面的图像，从图中可以看到断口表面起伏比较明显。裂纹扩展区，如图 4.7(c)所示，可以看到在疲劳条带之间夹杂着空洞和突起，这可能是由于深冷 192 小时后，夹杂在非晶基体中的晶体相的缘故。图 4.7(d)为裂纹扩展区和快速扩展区界面。图 4.7(e)为快速扩展区放大图像。

图 4.8 为深冷 240 小时后的疲劳断口形貌。由图 4.8(a)可知，疲劳断口表面分为裂纹萌生区，裂纹扩展区和快速断裂区，裂纹扩展区面积同铸态和其他深冷处理后的样品相比最小，快速扩展区面积明显增大，断口表面起伏很不平整。图 4.8(b)为疲劳裂纹萌生区图像，整个平面出现很多凹坑。从图 4.8(c)为裂纹扩展区和快速扩展区界面，界面处发现深冷后析出的脆性晶体相在疲劳断裂后的形貌图像，这是由于非晶基体与脆性相之间具有不同的弹性模量，在循环载荷下，两相的界面处容易发生应力集中从而促使裂纹的形成。当裂纹前沿扩展到晶体相时，晶体相容易发生断裂，降低了非晶的疲劳性能。4.8(d)分别为深冷 240 小时后疲劳断口快速断裂区图像。从图 4.8(d)中也可以看到类似图 4.8(c)的晶体相断裂的图像。

4.4 深冷前后 Cu₄₅Zr₄₅Ag₇Al₃BMG 疲劳裂纹扩展

国内外对疲劳裂纹扩展规律的研究很多，目前在工程中应用最广泛的方法是 Paris 提出的疲劳裂纹扩展公式^[199]。

该公式建立了裂纹扩展速率与应力强度因子之间的关系，其形式为：

$$da/dN = C(\Delta K)^m \quad (5.6)$$

式中 a 为裂纹长度； da/dN 为裂纹扩展速率； C 、 m 为材料常数； ΔK 为应力强度因子幅。

式中的 ΔK 可以用 Newman 应力强度因子公式计算出来，其形式为^[200]：

$$K = (H_c S_b) \sqrt{\pi \frac{a}{Q} F_c \left(\frac{a}{c}, \frac{a}{t}, \frac{c}{b}, f \right)},$$

where

$$F_c = [M_1 + M_2 \left(\frac{a}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{a}{t} \right)^4] g_1 g_2 f_f f_w, \quad (5.7)$$

$$Q = 1 + 1.464 \left(\frac{a}{c} \right)^{1.65}, \frac{a}{c} < 1,$$

$$M_1 = 1.08 - 0.03\left(\frac{a}{c}\right), M_2 = -0.14 + \frac{0.16}{0.3 + \frac{a}{c}},$$

$$M_3 = -0.5 + 0.25\left(\frac{a}{c}\right) + 14.8\left(1 - \frac{a}{c}\right)^{15},$$

$$g_1 = 1 + [0.08 + 0.4\left(\frac{a}{c}\right)^2](1 - \sin f)^3,$$

$$g_2 = 1 + [0.08 + 0.15\left(\frac{a}{c}\right)^2](1 - \cos f)^3,$$

$$f_f = \left[\left(\frac{a}{c}\right)^2 \cos^2 f + \sin^2 f\right]^{1/4},$$

$$f_w = 1 - 0.2l + 9.4l^2 - 19.4l^3 + 27.1l^4,$$

$$l = \frac{c}{b} \sqrt{\frac{a}{t}}, \frac{c}{b} < 0.5,$$

$$H_c = H_1 + (H_2 - H_1) \sin^p f, P = 0.2 + \frac{a}{c} + 0.6 \frac{a}{t},$$

$$H_1 = 1 - 0.34 \frac{a}{t} - 0.11 \frac{a}{c} \frac{a}{t},$$

$$H_2 = 1 + G_{21} \frac{a}{t} + G_{22} \left(\frac{a}{t}\right)^2,$$

$$G_{21} = -1.2 - 0.12 \frac{a}{c}, \text{ and}$$

$$G_{22} = 0.55 - 1.05\left(\frac{a}{c}\right)^{0.75} + 0.47\left(\frac{a}{c}\right)^{1.5},$$

式中 S_b 为加载应力, a 为裂纹长度, c 为裂纹深度, t 为样品厚度, b 为样品宽度, Φ 为椭圆角度参数。样品断裂示意图如图 4.9 所示。利用上述公式可以得出深冷前后该非晶合金裂纹扩展速率和应力强度因子 ΔK 的关系曲线, 如图 4-10 所示。从图中可以看出, 铸态和经过不同深冷时间处理后的样品具有不同的疲劳裂纹扩展行为。对应 $da/dN=10^{-7}\text{mm/cycle}$, 铸态和经过不同深冷时间处理后的非晶合金的门槛值 ΔK_{th} 分别为 1.18, 1.31, 1.52, 1.55 和 1.59, 由此可见, 随着深冷时间的延长有利于提高非晶合金的门槛值, 特别是长时间深冷对合金门槛值的增强效果最好。

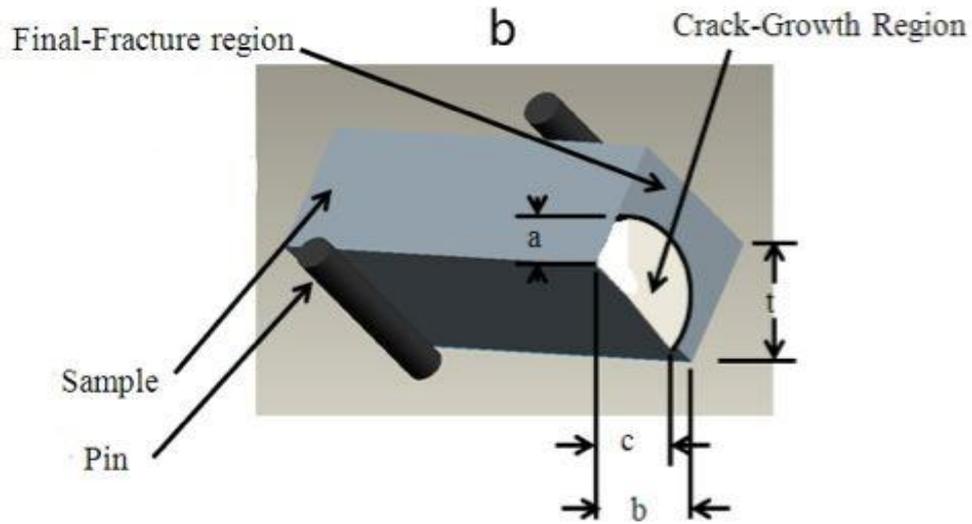


图 4.9 非晶合金样品断裂示意图

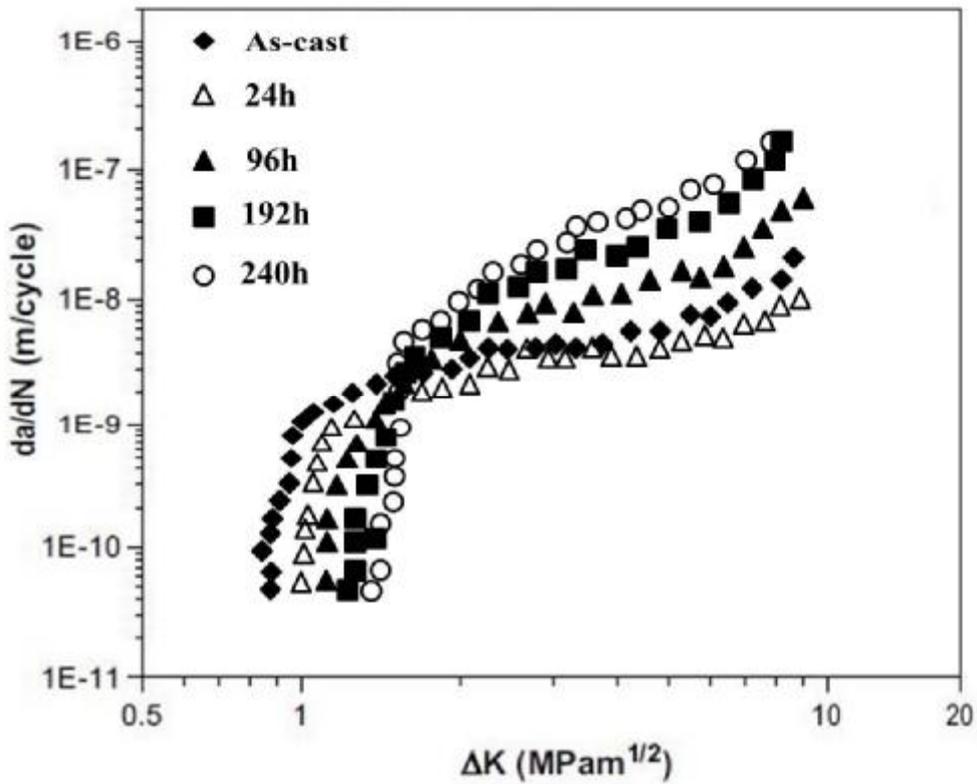


图 4.10 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 裂纹扩展速率和应力强度因子 ΔK 的关系曲线

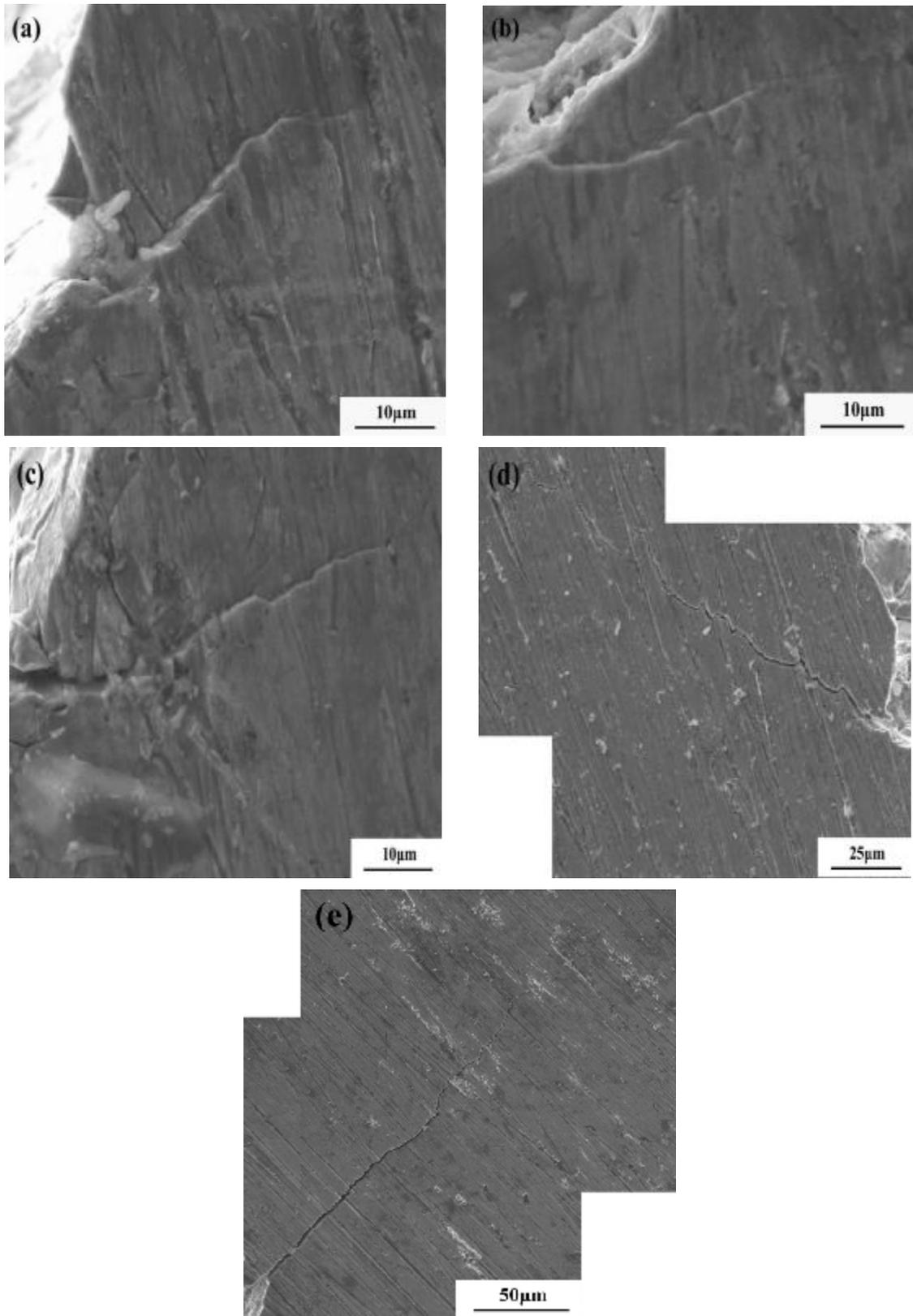


图 4.11 铸态和经过不同深冷处理后样品的侧面裂纹长度的变化

(a)铸态 (b)深冷 24 小时 (c)深冷 96 小时 (d)深冷 192 小时 (e)深冷 240 小时

和铸态非晶相比，在相同的 ΔK 水平下，深冷 24 小时后非晶合金始终表现出较低的疲劳裂纹扩展速率；而深冷 96 小时该合金在 $\Delta K < 1.73$ ，疲劳裂纹扩展速率

低于铸态非晶，而在 $\Delta K > 1.73$ ，裂纹扩展速率明显高于铸态非晶；深冷 192 小时和深冷 96 小时具有类似的裂纹扩展行为， $\Delta K < 1.72$ 时，疲劳裂纹扩展速率低于铸态非晶，而在 $\Delta K > 1.72$ ，裂纹扩展速率明显高于铸态非晶；深冷 240 小时后，可以明显观察到在 $\Delta K > 1.72$ 下，其疲劳裂纹扩展速率高于铸态非晶合金， $\Delta K < 1.72$ 时，疲劳裂纹扩展速率低于铸态非晶。

比较了在 500MPa 载荷下，循环 10^5 次后铸态和不同深冷时间后样品的侧面裂纹长度的变化，如图 4.11 所示，分别为铸态和深冷 24 小时、深冷 96 小时、深冷 192 小时和深冷 240 小时的侧面裂纹长度。由图可知，深冷 24 小时后其裂纹长度最小，只有 20-30 μm ，随着深冷时间的延长，裂纹长度和铸态非晶合金相比，呈现明显增加的趋势，当深冷 240 小时后达到最大为 200-250 μm 。

4.5 Cu₄₅Zr₄₅Ag₇Al₃NMG 疲劳裂纹萌生与扩展机制

晶体材料的疲劳破坏机制已经被很好地研究和认识，像裂纹延伸过程中的滑移机制等许多理论已经被广泛应用。对于晶体合金，滑移带、孪晶、畸变以及晶界等缺陷都是疲劳裂纹成核的优先位置。然而，块体非晶合金没有孪晶、晶界和位错等晶态的缺陷，块体非晶合金的疲劳裂纹产生和长大的机制不可能和晶态合金的那些机制相同的。块体非晶合金的基本疲劳破坏机制仍然没有被充分认识。非晶合金的变形和断裂机制总是被归因于剪切带和塑性流动的存在^[201]。一条剪切带的宽度一般是 10-20nm，同时倾向于沿着最大剪切应力方向扩展，这些均不同于晶体合金的滑移带，它们有着特殊的滑移系统。

根据自由体积理论，块体非晶合金含有大量的自由体积。在稳态时，自由体积的生成量和自由体积的消失量是相同的。当进行疲劳试验时，试样在弯曲载荷作用下，在一些狭小区域中自由体积在局部应力作用下生成的数量多于经扩散而消失的数量。因此，在应力作用下，由于自由体积过多的积累，剪切带在局部位置形成。同时因循环载荷的不断作用造成自由体积的不断增加，导致剪切带的粘滞性的降低，从而导致块体非晶合金的局部位置弱化。

在循环载荷作用下，材料逐步的弱化以及剪切带最后的开裂将导致疲劳裂纹的产生^[202]，从而构成了疲劳裂纹生成机制。剪切带与晶体材料的滑移带有很大的不同的，因此会有不同的几何滑移平面。在循环载荷作用下，一些剪切带扩展到非晶结构的外部表面，随着在循环应力下的进一步变形，剪切台阶可能在表面形成^[203]。因为剪切台阶同剪切带一样会使材料弱化，所以疲劳裂纹的成核也可能与剪切台阶相关。在循环载荷进一步作用下，弹性能量释放，同时由于变形进一步削弱了剪切带和剪切台阶，导致在剪切带和剪切台阶产生局部热。因此，剪切带和剪切台阶成为最弱的位置，进而在循环载荷作用下，条带张开，从而发展成一条疲劳微裂纹。所以，疲劳裂纹的成核归因于剪切带和剪切台阶处因应力集

中造成弱化。块体非晶合金往往有不同的铸造缺陷，由于在这些位置的应力集中现象，也成为疲劳裂纹的生成地。

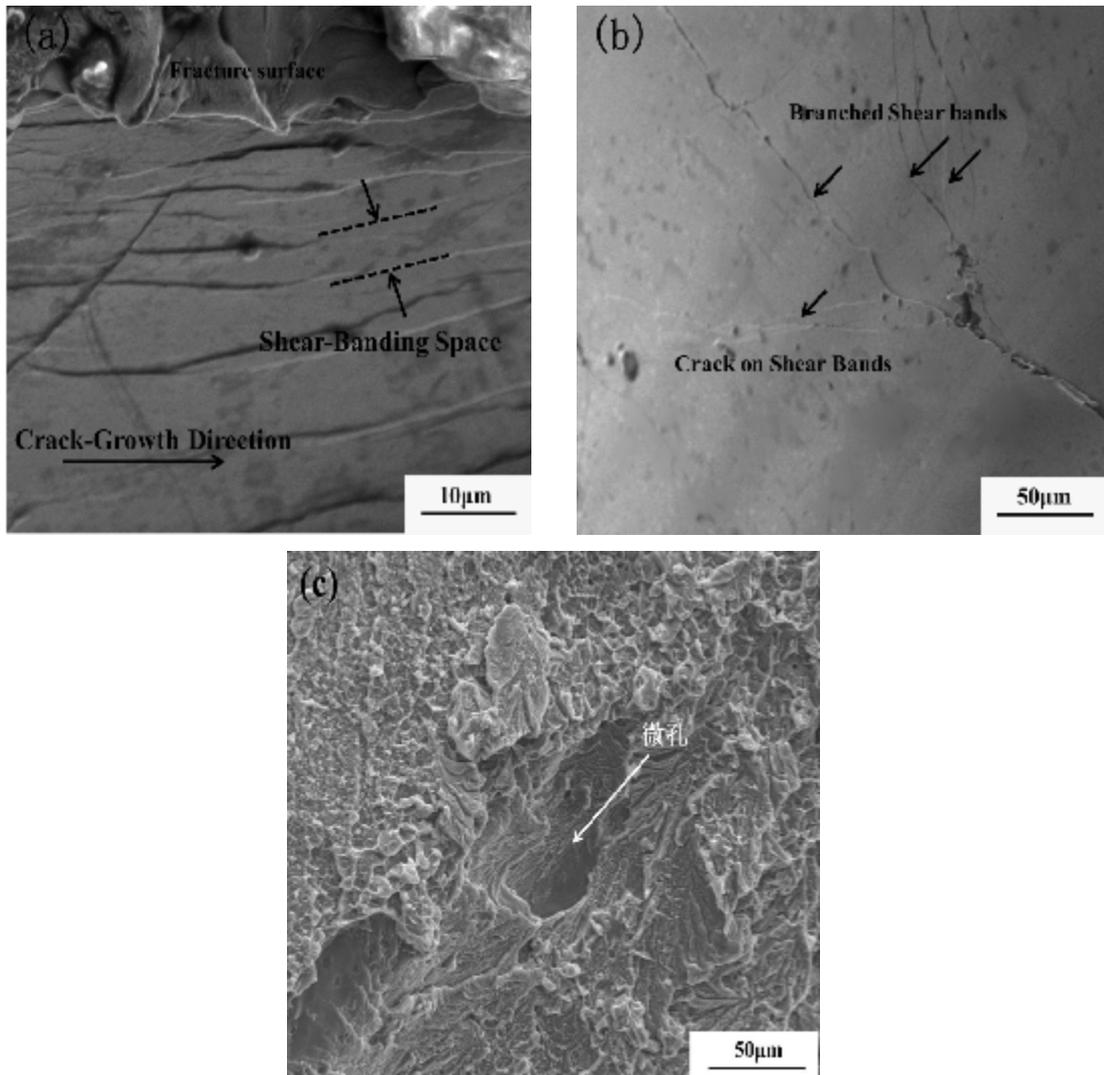


图 4.12 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 裂纹萌生侧面剪切带(a 和 b)和裂纹萌生位置(c)

图 4.12 是实验过程中观察到的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 块体非晶合金裂纹萌生侧面剪切带 (a 和 b) 和裂纹萌生位置 (c) 的图片。从图中可以看出裂纹在气孔或者铸造过程中生成的表面缺陷处产生。疲劳性能对于结构缺陷是非常敏感的，质量好的样品能表现出较高的疲劳性能，而含有表面缺陷或者气孔的合金往往表现出很低的耐疲劳性能。

由于非晶态合金中不存在位错、晶界等晶体缺陷，故一般认为在交变载荷作用下，非晶合金不会出现循环软化和循环硬化现象。张辉等研究了 $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 块体非晶合金的低周疲劳，结果表明，室温下经对称循环应力作用，含晶体相的合金和完全非晶合金均表现为循环稳定直至断裂^[204]。在裂纹萌生和扩展过程中没有类似于晶体材料的强化机制^[205]。在疲劳试验中，因为裂纹萌生及稳定扩展的区域很小，所以裂纹扩展引发的应变增加难以引起循

环软化或硬化。并且完全非晶合金的疲劳寿命远高于含晶体相的非晶合金复合材料，含晶体相的非晶合金中均匀分布的晶体相对于裂纹的扩展并没有起到阻碍的作用，并且当有高应力作用时，在主裂纹前方就已经开裂并且引发出裂纹。

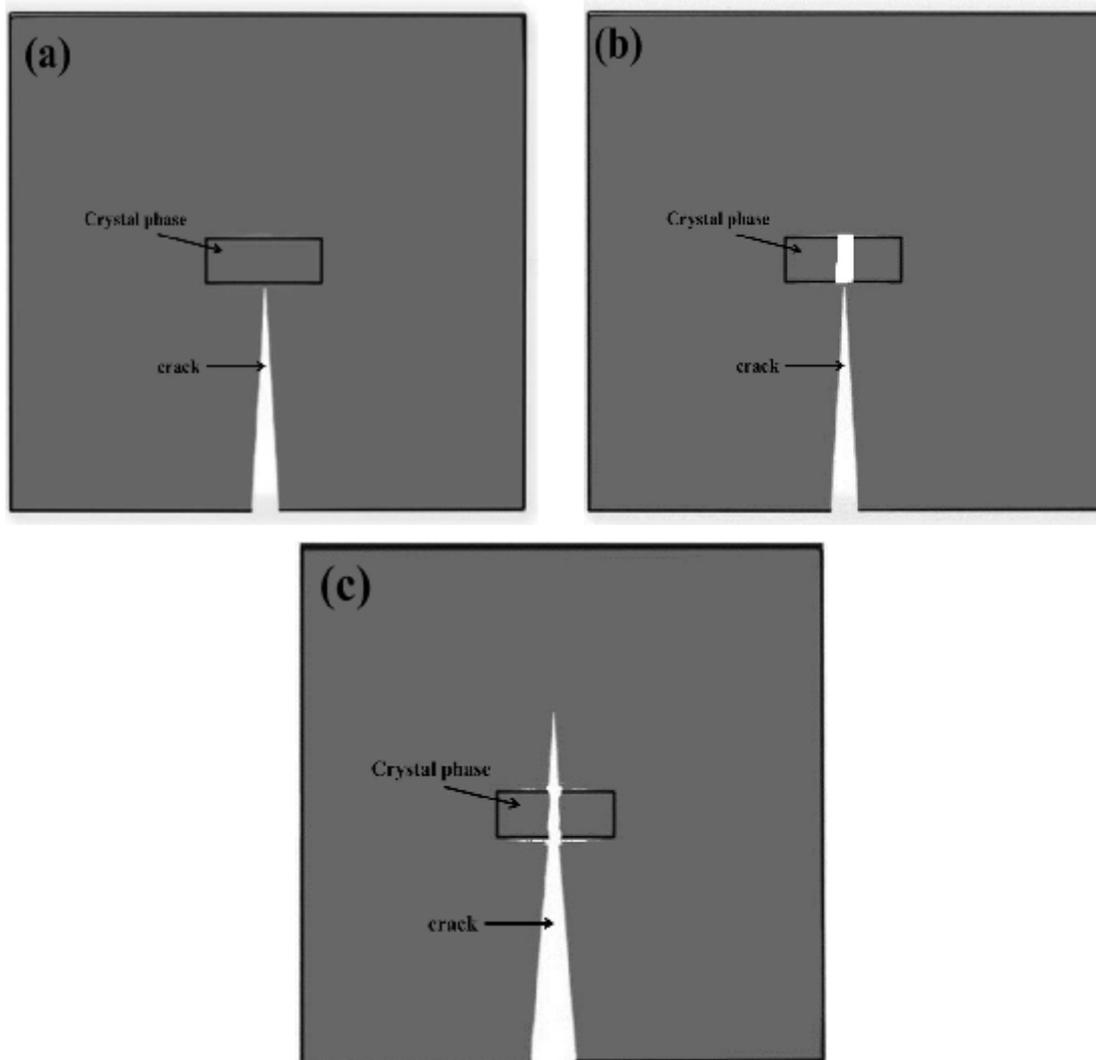


图 4.13 BMG 含脆性相疲劳断裂过程示意图

(a) 裂纹进行扩展 (b) 脆性晶体相在主裂纹的前方已经发生了开裂

(c) 主裂纹直接穿过该晶体相

疲劳断裂过程示意图，如图 4.13 所示。由图可知，在应力作用下，裂纹进行扩展的过程中(图 4.13a)，脆性晶体相在主裂纹的前方已经发生了开裂(图 5.12b)，当主裂纹扩展至周围时，将直接穿过该晶体相(图 4.13c)，降低了其疲劳性能。这和本文中深冷 96，192 和 240 小时的结果类似。图 4.14 中对断裂晶体相周围表面进行了 EDS 能谱分析，见图(b)(c)(d)，结果表明，该断裂的晶体相是 AlCu_2Zr 相。

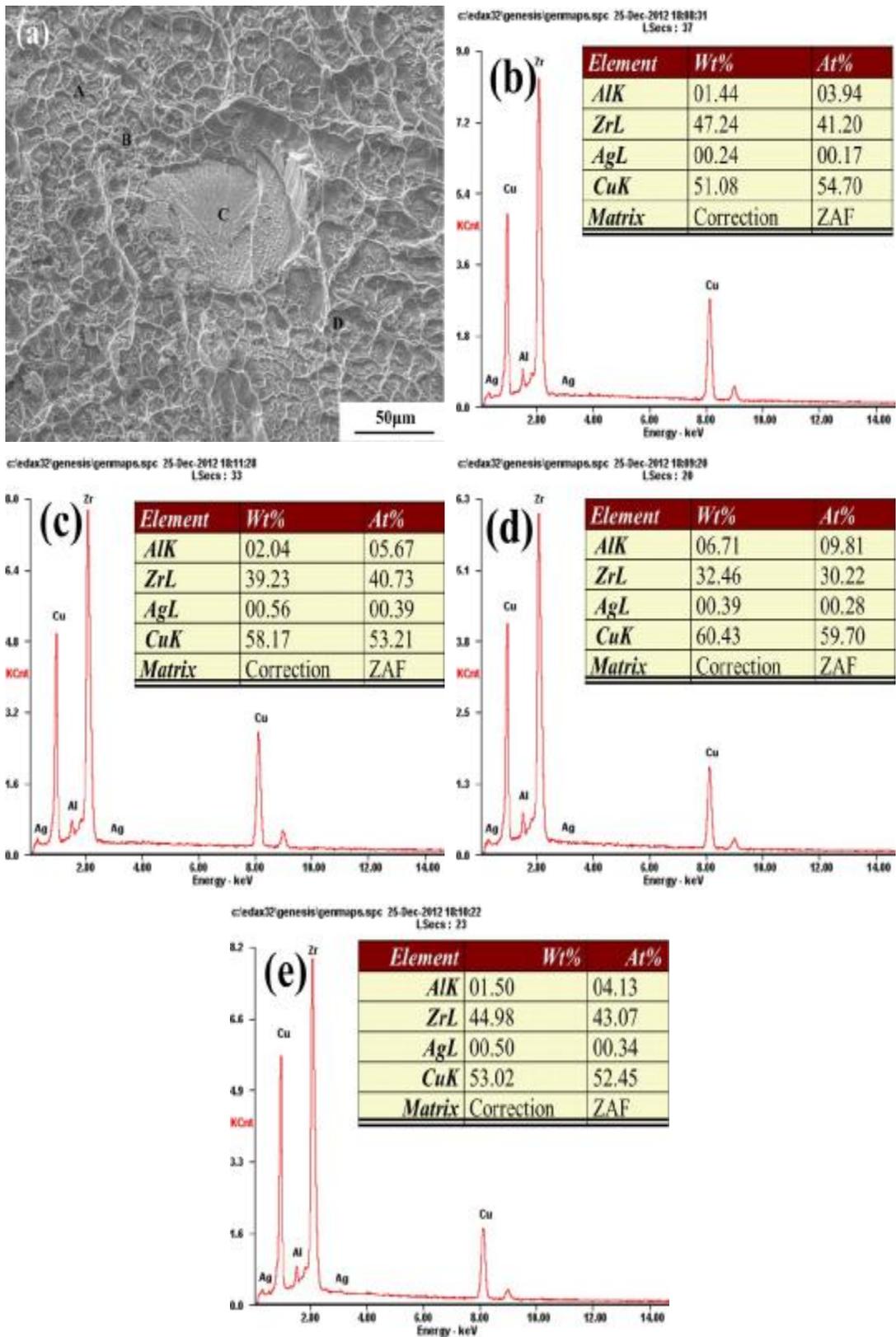


图 4.14 断裂晶体相扫描及其周围表面 EDS 能谱分析

(a) 断裂晶体相扫描图 (b)图(a)中 A 出能谱分析 (c) 图(b)中 A 出能谱分析

(d) 图(c)中 A 出能谱分析 (e) 图(d)中 A 出能谱分析

但是深冷 24 小时以后, 非晶基体内部析出了纳米晶体相, 其裂纹萌生和铸态

非晶类似。在循环载荷作用下，由于自由体积过多的积累，导致剪切带和微观裂纹在局部位置形成。然而，在裂纹扩展区域没有发现如同铸态非晶类似的疲劳条带，这 Wang 等人的结果类似^[206]。可能是因为在疲劳过程中由于裂纹尖端的锐化和钝化交替呈现，疲劳条带已经在合金中形成，但是由于非晶基体中存在的纳米晶体相，导致裂纹尖端的塑性降低，钝化不明显。另一个原因可能是因为在合金中存在的疲劳条带太过完美，而不能通过 SEM 检测出来。同时在快速扩展区，其尺寸明显小于铸态合金，这主要是由于均匀分布的纳米晶体相的阻碍作用。这些纳米晶体可以缓解表面残余应力和容纳任何表面的应变，在疲劳过程中能够阻碍非晶内部存在的一些缺陷和微裂纹的扩展，其断裂机制如图 4.15 所示。在循环载荷加载下，当主裂纹扩展到纳米晶体相附近时（图 4.15a），纳米晶体相能够钝化裂纹尖端，并且导致裂纹发生偏转（图 4.15b），这种偏转将诱发裂纹闭合，减缓裂纹的扩展速率。

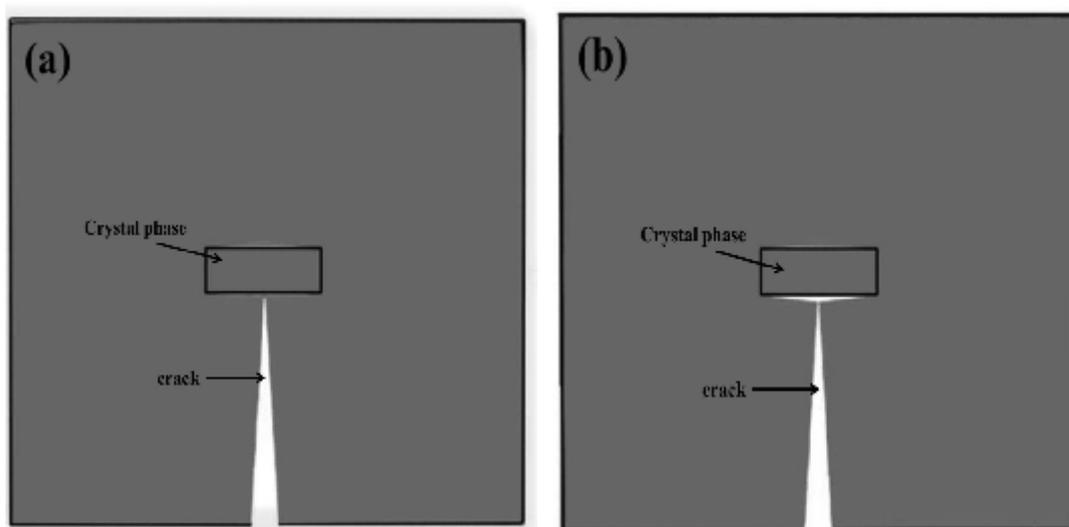


图 4.15 BMG 含纳米晶体相疲劳断裂过程示意图

(a) 主裂纹扩展到纳米晶体相附近 (b) 裂纹发生偏转

4.6 深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 疲劳导致相变

图 4.16 所示为深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 疲劳前后的 XRD 和 TEM 检测结果。

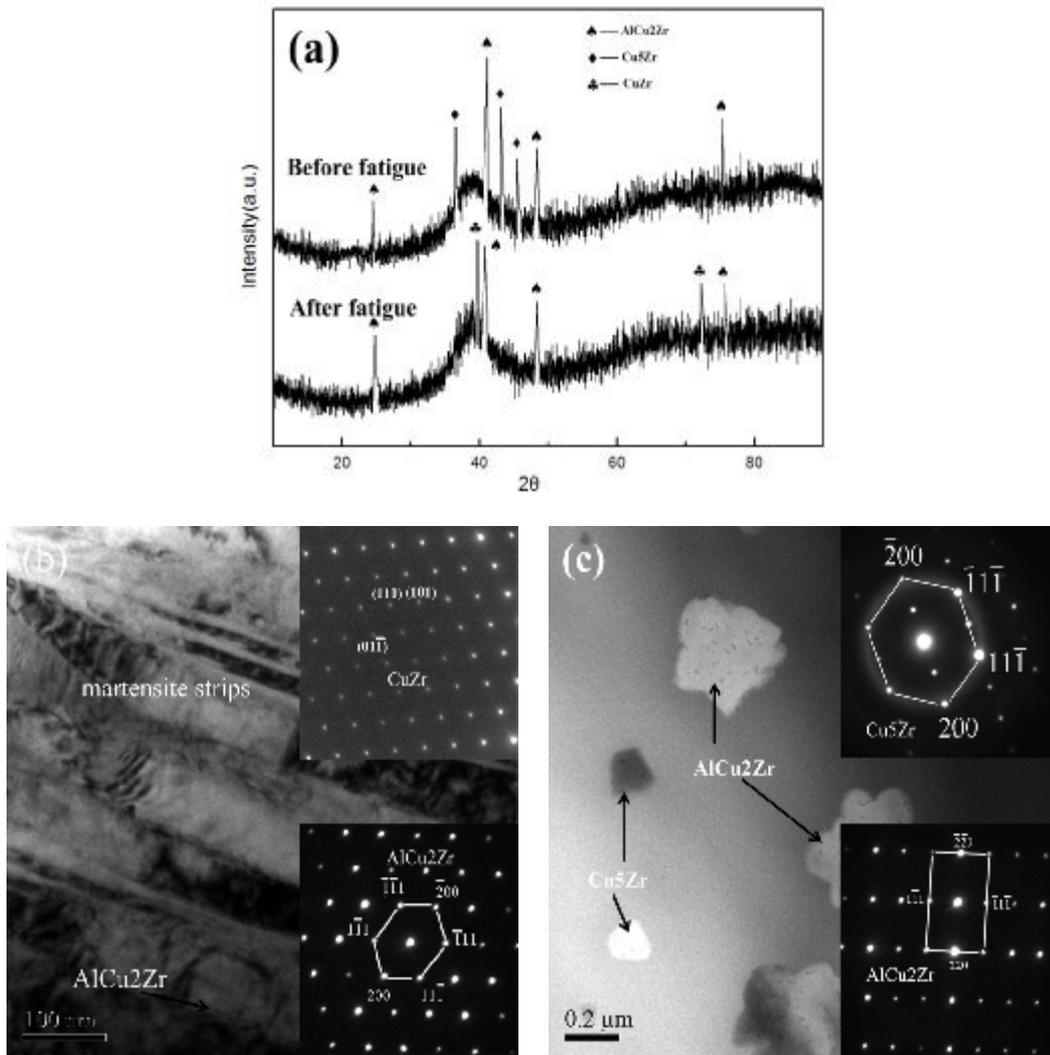


图 4.16 深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 疲劳前后的 XRD 和 TEM 检测结果

(a) 深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 疲劳前后的 XRD 图谱

(b)深冷 192 小时后 (c)铸态非晶

如图 4.16(a)所示，相比疲劳前后的 XRD 曲线，得知合金在疲劳过程中进行了相转变的过程（ Cu_5Zr 相转变成 CuZr 相）。透射电镜明场像及其电子衍射斑点进一步证明了这个观点。TEM 明场像清楚的表明，对于 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金疲劳后的结构，如图 4.16 (b) 所示，具有高密度，100nm 宽，微米级长的相互平行的板条状长条。疲劳前，一些亚微米级的晶体颗粒（面心立方结构的 Cu_5Zr 和 AlCu_2Zr ）存在于非晶基体中，如图 4.16 (c) 所示。从插入图中的电子衍射斑点得知，这种板条状的长条为 B2 CuZr 相。

对于该合金来说，其疲劳形变过程主要是由玻璃基体和其内部所包含的晶体相之间的相互作用决定的。当进行循环加载时，在开始塑形变形的时候，其主剪切板在玻璃基体中开始形成，这可以导致因高温导致的粘性的变化。随着实验的进行，在裂纹扩展时，裂纹将沿着主剪切板进行传播随着应力导致的自由体积的

增加。因此，自由体积的密度将增加，而且剪切板阻碍剪切变形将减小。然而，随着变形的进一步进行，主剪切板扩展到 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 和非晶基体之间，剪切板尖端可能会导致应力致使 Cu_5Zr 相转变成 B2 结构的 CuZr 相，这和 Sun 等人的报道相复合^[207]。在那附近，剪切转变从一种亚稳相转变成 CuZr 相，在一定程度上解除了在剪切板间断的应力集中，并且阻碍了自由体积的富集。

4.7 本章小结

本章对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 块体非晶合金四点弯曲性能进行了研究，并对不同深冷处理后该非晶合金的疲劳性能进行了比较，发现：

(1) 在应力比 R 为 0.1 和频率为 10Hz 的四点弯曲疲劳试验条件下，铸态 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 四点弯曲疲劳疲劳极限为 386MPa 比 Gilbert 等报道的非晶合金 (~148MPa) 和 Flores 等报道的非晶复合材料 (~299MPa) 要高，其疲劳极限和断裂强度的比值为 0.26，也比 Gilbert 等报道的非晶合金 (0.08) 和 Flores 等报道的非晶复合材料 (0.20) 要高。疲劳断口分成四个区域：裂纹萌生区、裂纹扩展区、快速断裂区和熔融区。

(2) 深冷 24 小时，96 小时，192 小时和 240 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金四点弯曲疲劳的疲劳极限分别为 487、355、313 和 224MPa，疲劳极限和断裂强度的比值分别为 0.31、0.20、0.16 和 0.12。深冷 24 小时后，疲劳极限最高，但是随着深冷时间的延长，其疲劳极限逐渐降低。深冷后疲劳断口和铸态类似主要分成四个区域：裂纹萌生区、裂纹扩展区、快速断裂区和熔融区。深冷 24 小时后与铸态疲劳后的断口形貌不同的是，其裂纹扩展区面积明显增大，没有出现如同铸态非晶合金类似的疲劳条带，这主要是因为深冷后析出的纳米晶体相的原因。深冷 192 后在疲劳条带之间夹杂着空洞和突起。深冷 240 小时后发现了一些脆性晶体相断裂后的形貌。

(3) 比较深冷前后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 块体非晶合金疲劳裂纹扩展行为发现，铸态和经过不同深冷时间处理后的非晶合金的门槛值 ΔK_{th} 分别为 3.60, 3.62, 3.69, 3.75 和 3.89，由此可见，随着深冷时间的延长有利于提高非晶合金的门槛值，特别是长时间深冷对合金门槛值的增强效果最好。深冷 24 小时后裂纹扩展速率低于铸态非晶和其他深冷时间后的速率。

(4) 深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金疲劳过程中，在裂纹扩展时，裂纹将沿着主剪切板进行传播随着应力导致的自由体积的增加。自由体积的密度将增加，而且剪切板阻碍剪切变形将减小。随着变形的进一步进行，主剪切板扩展到 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 和非晶基体之间，剪切板尖端可能会导致应力致使 Cu_5Zr 相转变成 B2 结构的 CuZr 相。

第5章 不同加载方式对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 的疲劳性能的影响

5.1 前言

自从 Zr 基大块金属玻璃在 20 世纪 90 年代初被发现以来,它们已经被得到广泛的研究。Zr 基大块金属玻璃由于其在金属应用市场上表现出的良好的玻璃形成能力和许多不错的机械性能,使得其得到了广泛的商业应用^[11,38]。作为一个潜在的工程材料,大块非晶合金的疲劳研究在其结果应用上是很重要的。事实上,机械部件损坏主要是由于其机械损伤,其中疲劳占约 90% 以上^[208]。在非晶合金的机械性能被广泛研究的同时^[38,209,210],疲劳块体非晶合金的研究就相对匮乏。

非晶合金的疲劳实验首次被报道出来是基于 Vitreloy 1 非晶合金 ($\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$) 的四点弯曲疲劳研究。其基于应力范围的疲劳极限大约为最大抗拉强度的 8%^[195,211]。近年来 Peter^[212,213] 等和 Wang^[214-216] 等报道了 Zr 基大块非晶合金的拉-拉疲劳, Yokoyama^[217] 等报道了 Zr 基大块非晶合金的旋转疲劳,他们发现该非晶合金的疲劳极限约为最大抗拉强度的 30-50%。基于这些关于块体非晶合金的疲劳研究,人们发现大块非晶合金的疲劳寿命和极限有很大的差异。是什么原因造成这些块体非晶合金疲劳结果这么大的差异呢? 影响因素很多,例如:合金的化学组合成分,材料的质量,平均应力,加载模式,化学环境,温度,循环次数,残余应力和其表面状况。然而,一些因素在影响非晶合金疲劳性能的过程中又扮演着及其重要的角色,例如:加载模式。

在本章实验中,对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶合金的单轴压-压疲劳和三点弯曲疲劳进行了研究。并对这些块体非晶合金的应力与疲劳寿命的关系曲线(S-N 曲线)和断裂面的扫描电镜图片进行了观察和分析。结合第 4 章中对该非晶合金的四点弯曲性能研究,对不同加载方式下的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶合金疲劳性能进行了研究。

5.2 实验材料及检测方案

5.2.1 实验材料制备

通过铜模吸铸的方法制备了直径为 6mm 的非晶棒和 4mm 的非晶棒,详见第 2 章。三点弯曲疲劳试样制备详见第 4 章,尺寸为 3mm*3mm*40mm。压-压疲劳实验样品尺寸为直径为 4mm,长 8mm 的圆柱状试样。

5.2.2 室温疲劳性能分析

轴向压-压疲劳试验中，由于 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金具有很高的强度，因此压缩疲劳试样上下压块的选择很重要，如果压块材料比硬质合金软，则进行疲劳试验时压块材料被压陷，在这种情况下，试样受到的应力不是设定的简单线性压缩应力，而是受到不均匀的体积压缩，导致测定结果出现较大误差。因此需在试样和疲劳机压头之间放置硬质合金专用垫块，如图 5.1 所示。疲劳实验在计算机控制 MTS 10kN 疲劳试验机上进行，采用轴向应变控制，加载波形为正弦波，应力比 R 为 0.1，频率为 10Hz，试验环境为室温静态空气介质。

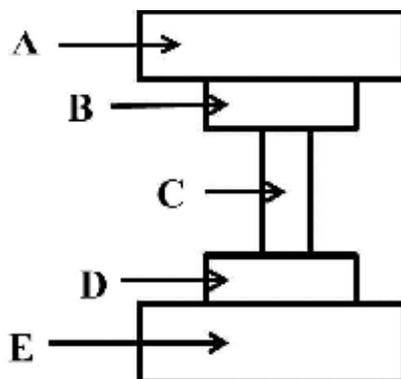


图 5.1 轴向压-压压缩疲劳试样示意图

(A)上压头(B)垫块(C)试样(D)垫块(E)下压头

三点弯曲疲劳实验在计算机控制 MTS 10kN 疲劳试验机上进行，采用轴向应变控制，加载波形为正弦波，应力比 R 为 0.1 ($R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max}$ ， σ_{\min} 和 σ_{\max} 分别为最小和最大载荷)，频率为 10Hz，试验环境为室温静态空气介质。

三点弯曲加载示意图如图 5.2 所示。一般来说，载荷与样品尺寸和支点距离的关系可以用“梁理论”来表示，公式可表示为：

$$\sigma = \frac{3PS}{2bt^2} \quad (2.1)$$

这里 P 为载荷， b 为样品的厚度， t 为样品的高度， S 表示下支点的跨距，在本实验中 $S=20\text{mm}$ 。

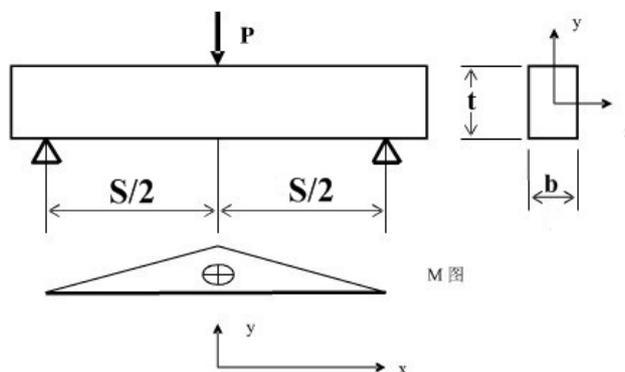


图 5.2 三点弯曲疲劳试验试样示意图

5.2.3 组织与形貌观察

利用 Quanta2000 环境扫描电镜对断口形貌进行观察, 分析断口特征, 研究组织结构对力学性能的影响。

5.3 不同加载下 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 的疲劳性能

5.3.1 不同加载下 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 的疲劳寿命曲线

图 5.3 所示为 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金在单轴压-压和三点弯曲加载下的应力与循环次数之间的关系曲线(S-N 曲线)。结合第 4 章关于 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金四点弯曲的疲劳性能可知, 三点弯曲和四点弯曲的疲劳极限相差不大, 但在单轴压-压加载下的疲劳极限要比三点弯曲和四点弯曲加载下的疲劳极限要高。与此同时, 在高于疲劳极限应力下相同载荷的疲劳寿命也有所不同。根据图 5.3 可知, 单轴压-压加载下的疲劳寿命要比弯曲加载下的疲劳寿命要长得多。

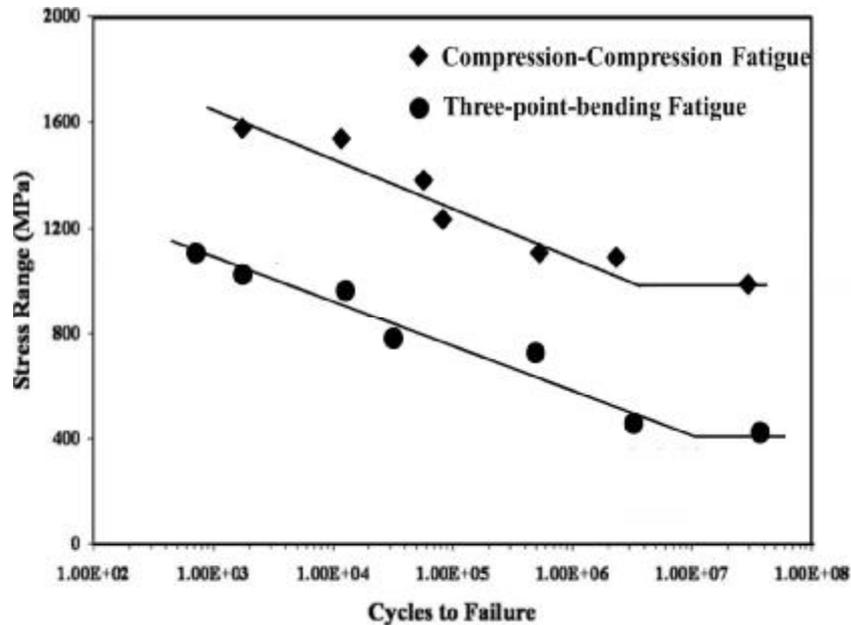


图 5.3 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3\text{BMG}$ 在单轴压-压和三点弯曲加载下的应力与循环次数之间的关系曲线(S-N 曲线)

5.3.2 不同加载模式下 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶的疲劳断口形貌

图 5.4 为 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 块体非晶合金在 779MPa 三点弯曲应力下循环 28943 次后的疲劳断口形貌。整个疲劳断裂表面形貌和四点弯曲疲劳类似, 主要包括四个主要区域: 疲劳裂纹萌生、裂纹扩展、快速断裂和熔融区域。疲劳断裂表面垂直于加载方向。一般来说, 疲劳裂纹的萌生区域主要集中在样品缺口表面, 并且其产生和扩展方向朝向样品内侧, 如图 5.4(a)所示, 裂纹扩展区域呈现一个条状的形貌, 占整个样品表面的一半左右。疲劳裂纹萌生区放大图像如图 5.4(b)所示。

图 5.4(c)为疲劳扩展区和快速扩展区界面。除上述三种形貌外，在缺口的边缘处可以观察到一些和加载方向呈现一定倾斜角度的熔融区域，如图 5.4(d)所示为快速扩展区和熔融区界面。

图 5.5 为单轴压-压疲劳试验的断口形貌图像。从图 5.5(a)中可以看到疲劳断口表面和单轴压缩试验的断口形貌类似，样品呈一定倾斜角度断裂，样品表面不平整，表面存在着一些可见的裂纹。图 5.5(b)为裂纹萌生区图像，一些裂纹在此区域中。图 5.5(c)为疲劳裂纹扩展区，和弯曲疲劳不同的是单轴压-压疲劳试验的疲劳裂纹扩展区不存在着疲劳条带，而是存在着一些滑移带和一些不连续的脉状花样。裂纹扩展区和快速扩展区存在着一条明显的界线，如图 5.5(d)所示。快速扩展区形貌由脉状纹路和一些熔融的液滴组成，如图 5.5(e)所示。图 5.5(f)为快速扩展区和熔融区界面图像。

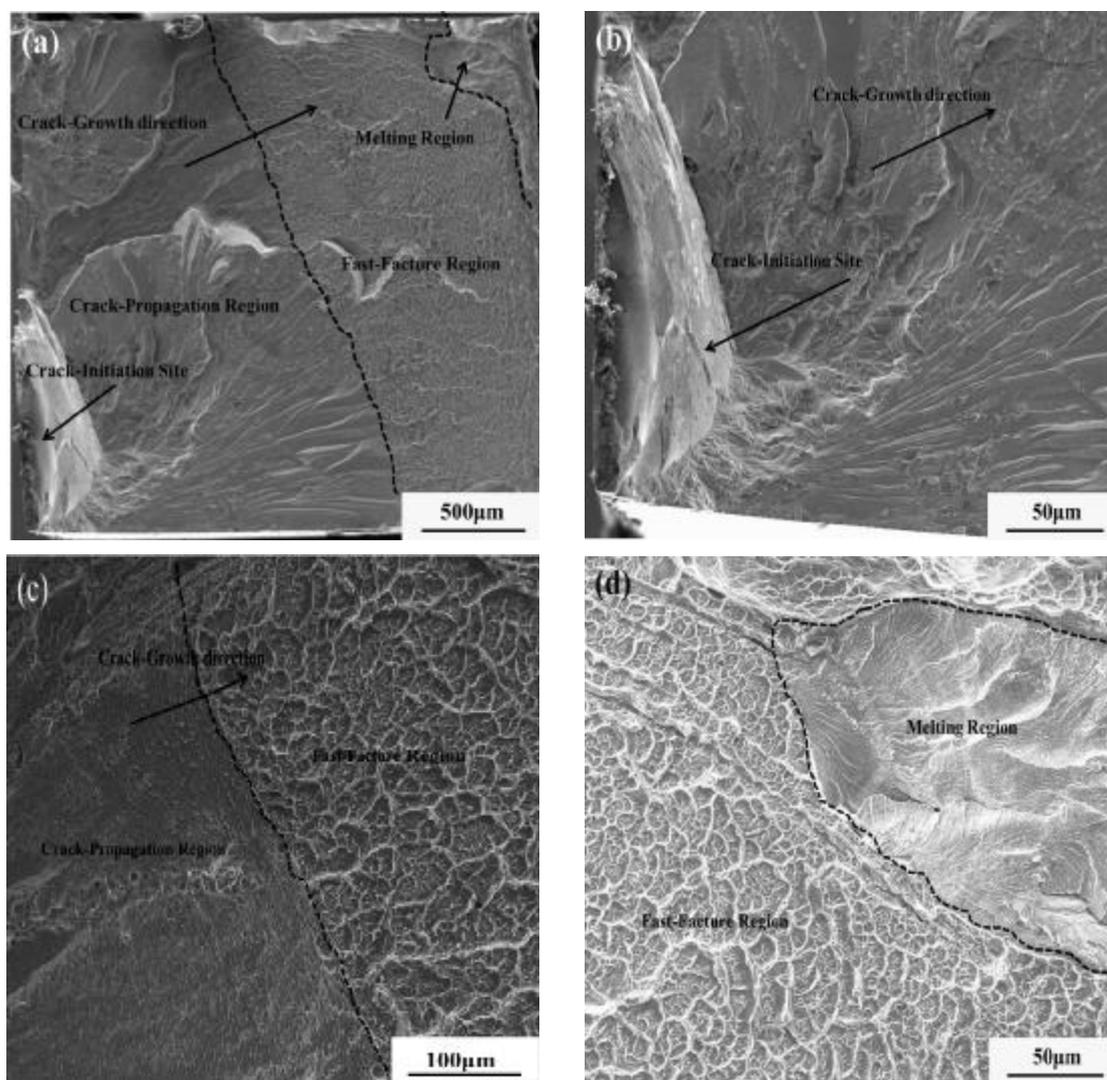


图 5.4 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 三点弯曲疲劳断口形貌

- (a) 三点弯曲疲劳断口整体形貌 (b) 裂纹源 (c) 裂纹扩展区与快速断裂区界面
(d) 快速断裂区与熔融区界面

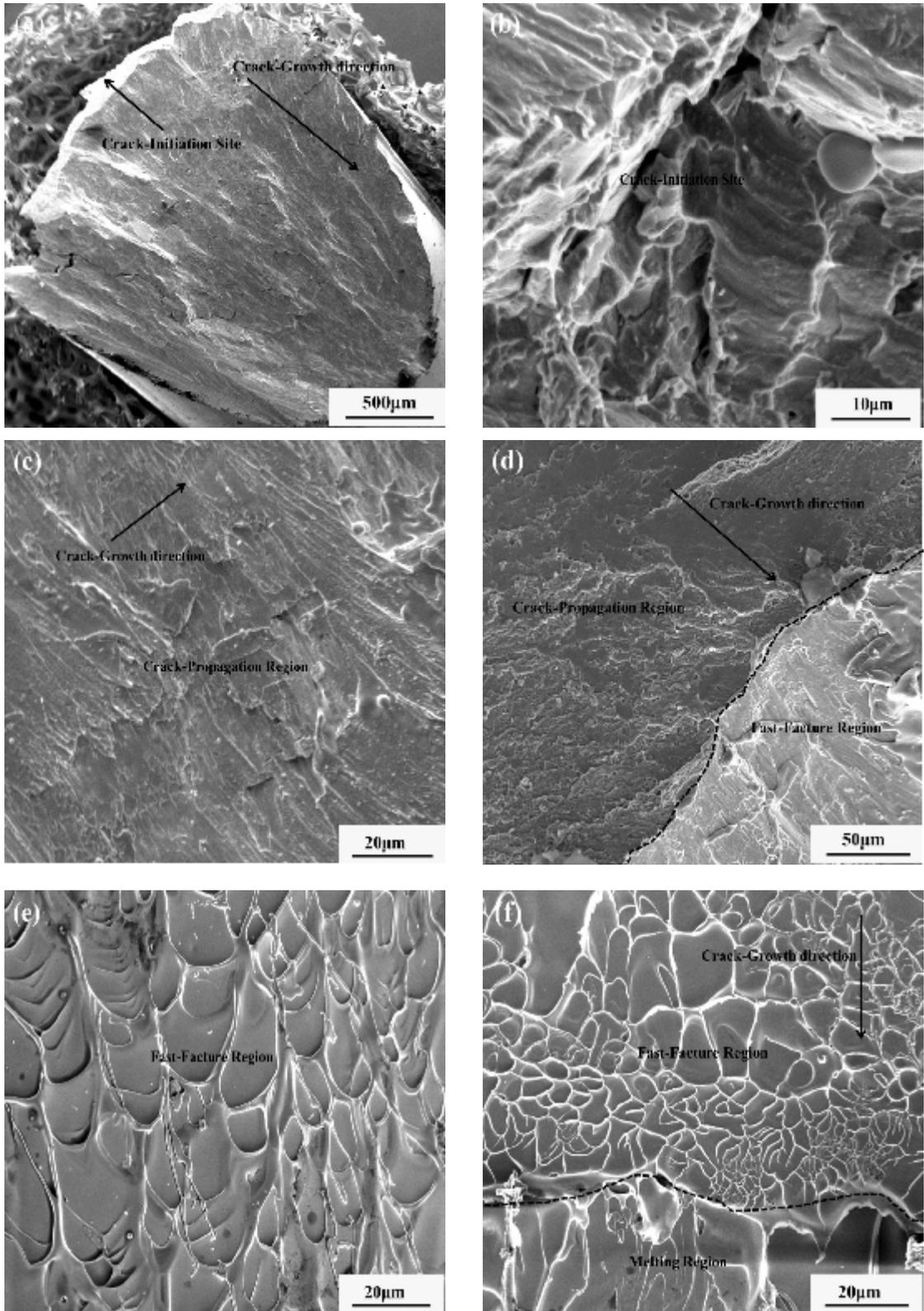


图 5.5 单轴压-压疲劳试验断口形貌图像

- (a) 压-压疲劳断口整体形貌 (b) 裂纹源 (c) 裂纹扩展区 (d) 裂纹扩展区与快速扩展区界面 (e) 快速扩展区 (f) 快速扩展区与熔融区界面

5.4 分析与讨论

5.4.1 S-N 曲线

通过文献比较不同加载下，S-N 曲线的变化，可以画出图 5.6，图中给出了一些研究工作者报道的大块非晶合金在单轴拉-拉^[212,215,218-222]，单轴压-压^[223-225]和弯曲疲劳^[14,15,41-46,195,226-232]下的 S-N 关系曲线。从图中可以看出，在单轴压-压加载下不管是低应力作用下还是高应力作用，非晶合金都具有更高的疲劳寿命。与此同时，在低应力作用下，单轴拉-拉加载比弯曲加载模式下的疲劳寿命要高；而在高应力作用下两种加载模式则相差不大。疲劳极限方面，单轴压-压加载下最大，单轴拉-拉加载次之，弯曲加载模式下最低。这和本章实验中图 5.3 的结论一致。

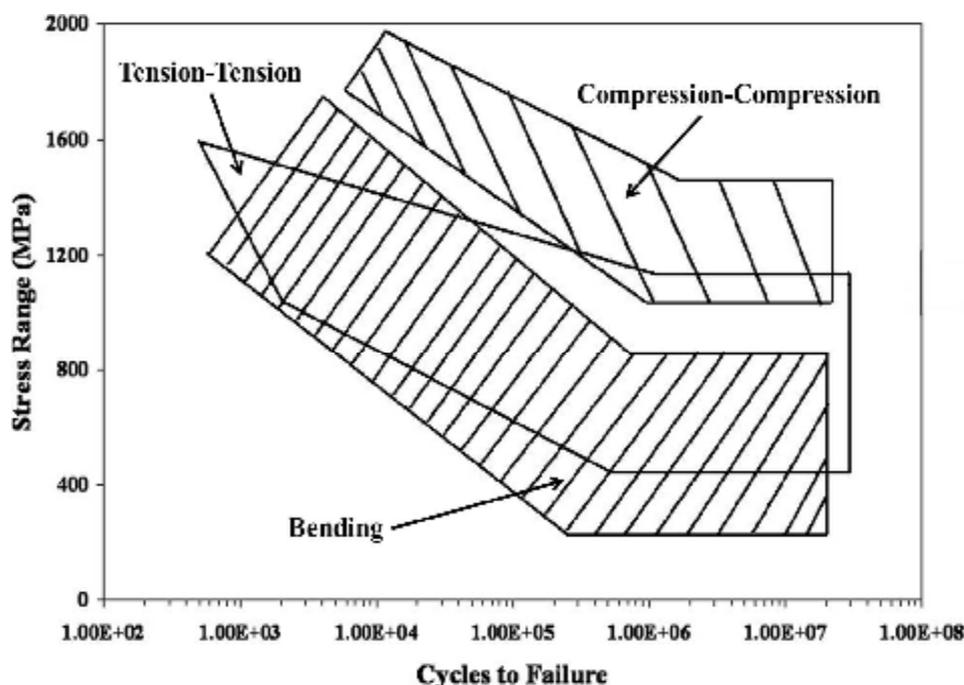


图 5.6 BMG 在单轴拉-拉单轴压-压和弯曲疲劳下的 S-N 关系曲线

5.4.2 断口形貌分析

首先，在弯曲加载下由于裂纹尖端的张开和闭合效应在断口表面存在着很多疲劳条带，如图 5.4 和第 4 章所示，但是在单轴压-压加载下裂纹扩展区域不存在这些疲劳条带，取而代之的则是脉状，河流状和一些滑移带，如图 5.5 所示。这种现象可能是由于在单轴压-压加载下不存在拉应力，只有压应力，同时存在着剪切带的衰弱造成的。一般来说，剪切带中的高自由体积可能会导致大块非晶合金粘度的降低，同时又因为裂纹扩展平面承载着应力作用，致使合金在高应力作用下裂纹扩展速率增加，而在相对较低的应力作用下，裂纹扩展速率下降。然而，在单轴压-压加载下，由于在破碎表面的一些未断裂部分的存在阻碍了裂纹扩展，导致其裂纹扩展速率的变化相比弯曲加载下较小。同时，如同第 4 章所说，疲劳

条带的扩展和形成机制是由于裂纹尖端的张开和闭合效应引起的塑形变形，但在单轴压-压加载下，其裂纹尖端的张开和闭合效应不明显。因此，疲劳条带在单轴压-压加载下无法形成。

其次，从图 5.4 所示可以看出，在弯曲加载模式下，非晶合金的疲劳裂纹扩展区域和快速扩展区域存在着一个明显的界线，相应的形貌为疲劳条带和脉状花样。然而，在单轴压-压加载下，疲劳裂纹扩展区域和快速扩展区域之间虽然也存在着一个界线，但是其断口形貌都是脉状花样，只是不同之处在于脉状花样的大小。在脉状花样较小的裂纹扩展区域，说明其断裂速度相对较慢，而在脉状花样较大的快速断裂区域，其断裂速度较快。此结果说明，在单轴压-压加载下，从裂纹扩展区域过渡到快速扩展区域的速率很慢，致使疲劳寿命比弯曲加载下要高。

再次，弯曲加载下其熔融区域的形貌表现为脉状形貌和一个熔融的液滴。然而在单轴压-压加载下，整个熔融区域几乎被凝固的液滴所涵盖，没有观察到脉状形貌。熔融液滴是由于在疲劳过程中随着疲劳循环次数的增加，一部分能量被存储在非晶合金内部，当非晶断裂时，吸收了其所储存的能量，从而导致非晶局部温度的升高所产生的。在单轴压-压疲劳试验过程中，其疲劳寿命远远高于弯曲疲劳试验，使得更多的能量被非晶吸收，导致出现更多的熔融液滴。

疲劳裂纹的萌生方面，一些研究工作者发现，非晶合金的疲劳裂纹扩展行为和某些晶体合金有相似之处。但是从疲劳寿命曲线的结果表明，非晶合金的疲劳寿命一般低于晶体合金^[205]。这种存在的显著的差异，可能与其裂纹的萌生有关。非晶合金中的原子排列不规则，而晶体合金的原子排列规则，有晶界，这种有规则的排列对微裂纹的形成特别是扩展有阻碍作用。一般来说，微裂纹都是在合金中组织薄弱部分形成的，在一定的应力作用下向周围扩展，由于晶体合金原子的规则排列，其非薄弱部分会对裂纹扩展产生阻碍作用，而非晶合金由于其无序结构使得这种阻碍作用大大降低。显然，在研究非晶合金的疲劳性能过程中，其产生初始裂纹的机制是非常重要的。有人指出，块体非晶合金在循环载荷下其疲劳裂纹通常在合金铸造过程中产生的缺陷处产生，如孔隙度，夹杂物，抛光划痕等表面缺陷。还有一些人指出疲劳裂纹在剪切带附近萌生，并与合金的自由体积有关^[201-203]。根据非晶合金的分子动力学计算表明，和单一载荷相比，循环载荷下只需要很低的载荷，就能够在合金内部产生自由体积的累积。当进行疲劳试验时，试样在弯曲载荷作用下，在一些狭小区域中自由体积在局部应力作用下生成的数量多于经扩散而消失的数量。因此，在应力作用下，由于自由体积过多的积累，剪切带在局部位置形成。Wright 等^[24]人通过热力学建模，发现疲劳变形过程中，剪切带区域自由体积的累积可以在合金中形成纳米尺寸的空隙。这些空隙的大小受限于长大理论。在拉应力作用下，促进了空隙的长大；在压应力作用下，空隙长大受到阻碍，这可能会导致剪切带的繁殖。高分辨透射电镜结果表明在纳米空

隙处集中了大量的剪切带，这是剪切带中自由体积过度累积的结果。因此，疲劳裂纹可以从空隙缺陷萌生。图 5.7 为三点弯曲疲劳和压-压疲劳下非晶合金的疲劳裂纹萌生处的侧面形貌，可以发现大量的剪切带在这个区域萌生，这也证明了疲劳萌生是因为在合金缺陷处萌生大量剪切带的理论。

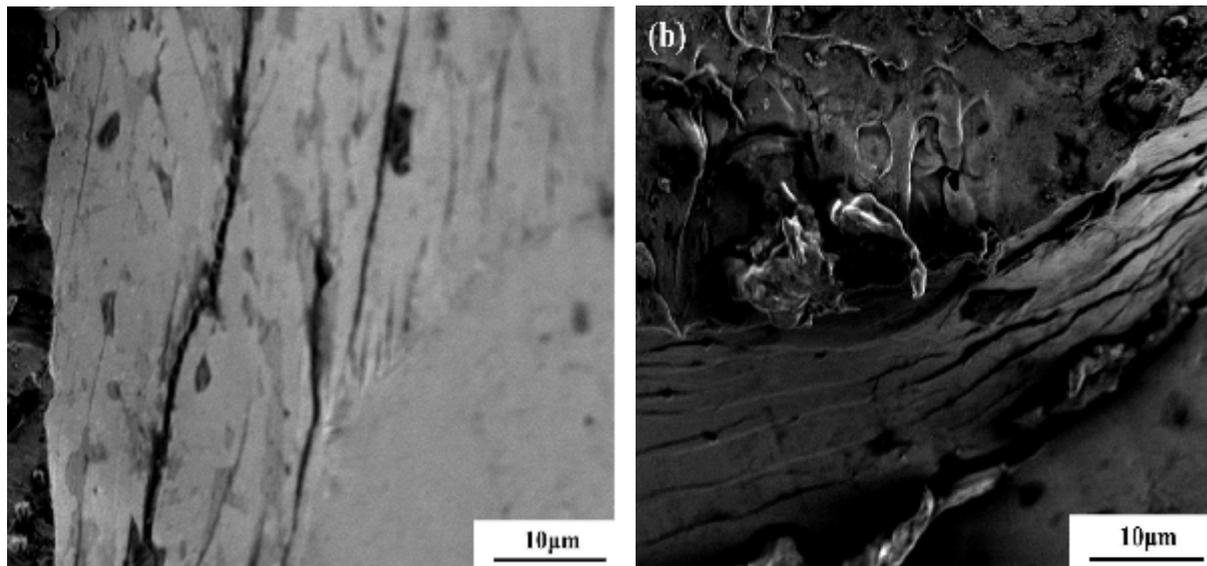


图 5.7 三点弯曲疲劳(a)和压-压疲劳(b)下非晶合金的疲劳裂纹萌生处的侧面形貌

5.4.3 三点弯曲疲劳破坏机制

如图 5.8 所示为三点弯曲疲劳破坏过程。在循环加载下，非晶合金中将会形成剪切带(图 5.8a)。在这些剪切带中，由于自由体积的累积，导致产生了一些空隙(图 5.8b)。在拉应力作用下，促进了空隙的长大，导致在这些空隙区域形成应力集中，进而促使在该区域疲劳裂纹的萌生(图 5.8c)。随着循环载荷的继续加载，疲劳裂纹将会扩展。在裂纹尖端处将会形成一块小的塑性区域，该区域有着钝化裂纹尖端的作用。然而，大量的剪切带和支裂纹将在裂纹尖端的周围扩展，如图 5.8(d)所示。这种裂纹分叉在 Flores 等研究 $Zr_{41.5}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 的裂纹扩展行为中有类似的现象^[197]。在这种情况下，裂纹将沿着这些分叉进行扩展，如图 5.8(e)所示。因此，非晶合金样品在弯曲循环加载下，由于钝化和重新锐化现象将在形成纹状的裂纹扩展区域，如图 5.8(f)。

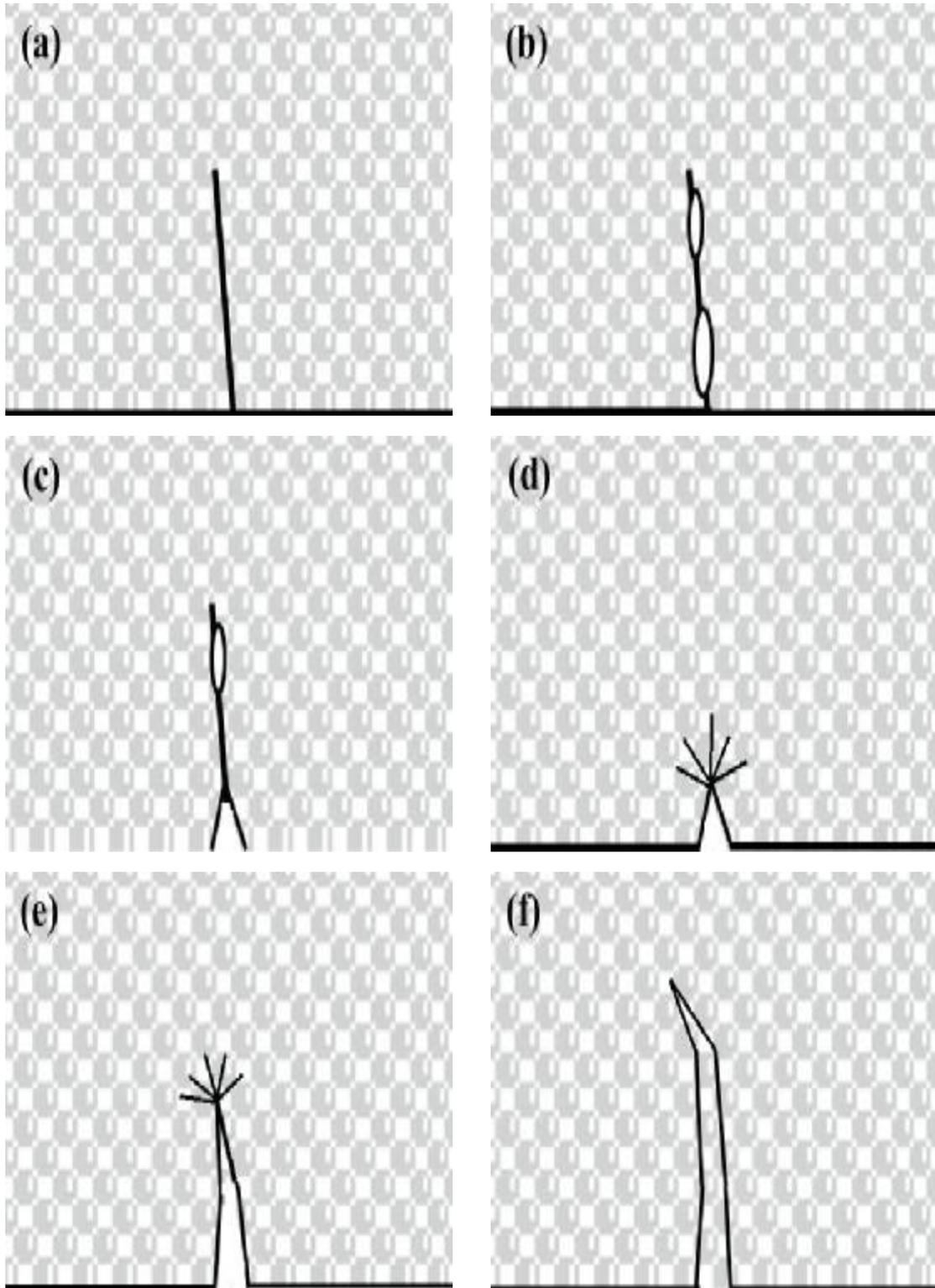


图 5.8 三点弯曲疲劳破坏过程

(a)形成剪切带 (b)产生空隙 (c)疲劳裂纹的萌生 (d)大量的剪切带和支裂纹将在裂纹尖端的周围扩展 (e)裂纹沿着分叉进行扩展 (f)裂纹扩展

5.4.4 压-压疲劳破坏机制

关于单轴压-压疲劳过程，疲劳破坏表面和单轴压缩破坏中可以观察到类似的形貌，这主要是由于沿主剪切带的不稳定破坏形成的。非晶合金的疲劳破坏过程

如图 5.9 所示。首先在样品内部形成表面损伤层，如图 5.9(a)所示，表面损伤层内存在小的疲劳裂纹、剥离脱落的小碎片以及多重剪切带。其中的小疲劳裂纹尚未发展成疲劳主裂纹。随着循环载荷周期的不断增加，损伤层逐渐向样品内部扩展，减少样品内部有效加载面积，从而降低了临界剪切断裂应力，用 Mohr 圆上表示为 AB 线（临界压缩断裂）不断降低，如图 5.9(b)所示。和单轴压缩断裂过程类似的是，当临界剪切断裂应力降低到一定范围时，使得 AB 线和 CD 线重合，这个时候样品将发生最终剪切断裂，如图 5.9(c)所示。循环压-压疲劳的破坏过程受表面损伤层的扩展（而非单个疲劳裂纹的扩展）控制，相对均匀的疲劳损伤分布需要更多的循环变形积累，因此，非晶态合金的压-压疲劳寿命高于弯曲疲劳寿命。

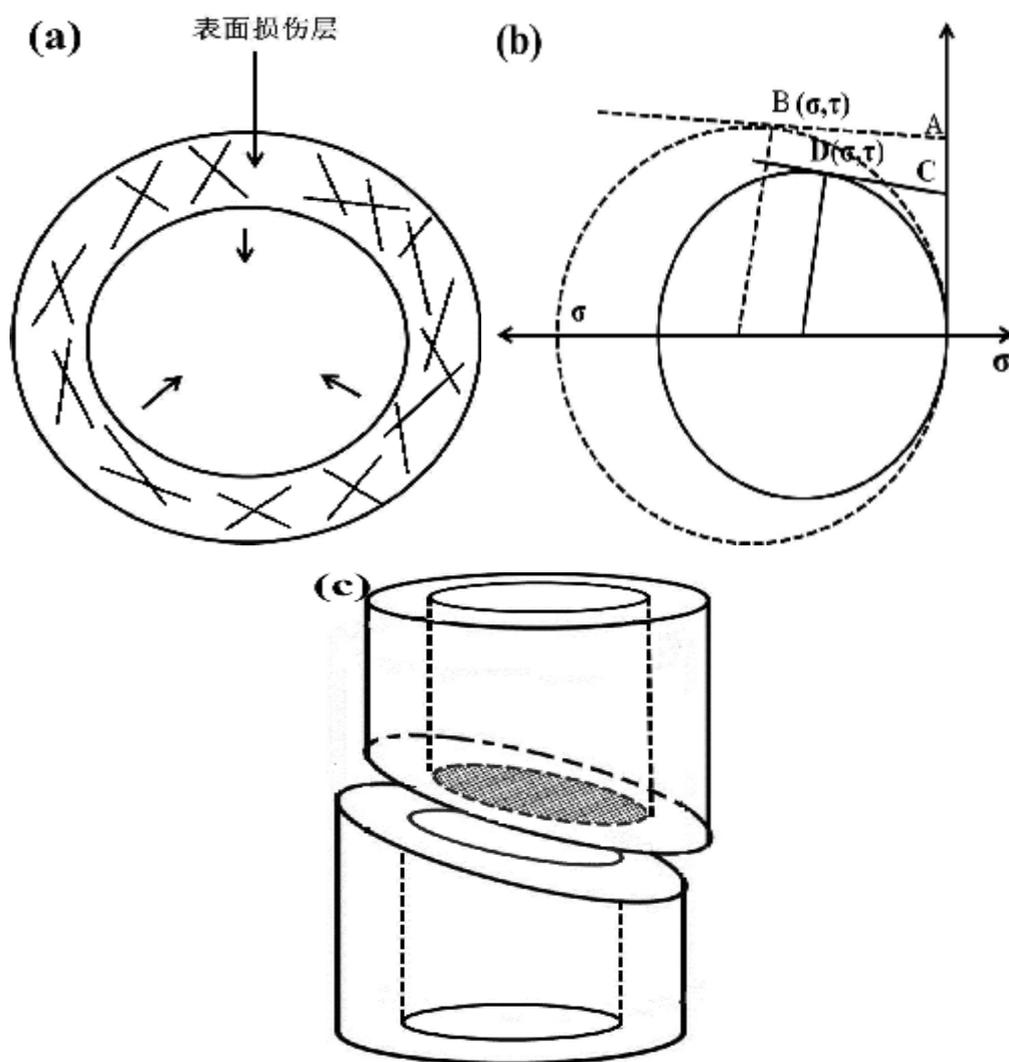


图 5.9 单轴压-压疲劳破坏过程

- (a) 表面损伤层内存在多重剪切带、小的疲劳裂纹以及小碎片的剥离脱落
 (b) 有效加载面积逐渐减小 (c) 剪切断裂

5.5 本章小结

(1) 单轴压-压加载下的疲劳极限要比三点弯曲和四点弯曲加载下的疲劳极限要高；在高于疲劳极限应力相同载荷下，两者的疲劳寿命也有所不同。

(2) 三点弯曲疲劳断裂表面形貌和四点弯曲疲劳类似，主要包括四个主要区域：疲劳裂纹萌生、裂纹扩展、快速断裂和熔融区域，且存在着疲劳条带；单轴压-压疲劳断口表面和单轴压缩试验的断口形貌类似，样品呈一定倾斜角度断裂，样品表面不平整，表面存在着一些可见的裂纹，且无疲劳条带

(3) 三点弯曲疲劳过程中，在循环加载下，非晶合金中将会形成剪切带，自由体积的累积，导致产生了一些空隙，从而促使在该区域疲劳裂纹的萌生，同时由于钝化和重新锐化现象将致使裂纹扩展；单轴压-压疲劳过程是由于在试样上形成表面损伤层，随着载荷循环周期增加，表面损伤层不断向试样内部扩展，使得试样有效加载面积逐渐减小，导致临界剪切断裂应力不断降低，使得试样最终将发生剪切断裂。

结 论

本文以 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 大块非晶合金为研究对象, 研究了非等温退火和等温退火下的晶化动力学, 在等温退火下的压缩断裂特征和等温退火下的晶化机制等方面按的内容, 考察了深冷处理后该非晶合金的微观组织、力学性能和动力学方面的演变规律等, 并探讨了非晶合金在不同加载方式下疲劳性能的变化等。主要结论如下:

(1) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金样品在非等温条件下的晶化激活能 E_g 、 E_x 和 E_p 分别为 376.8kJ/mol ($\pm 12\text{kJ/mol}$), 307.2kJ/mol ($\pm 9\text{kJ/mol}$), 339.5kJ/mol ($\pm 10\text{kJ/mol}$), 晶化反应的初期阶段晶化反应为晶核生长受界面控制的多晶型晶化, 形核率随时间增加的三维长大, 在形核率达到饱和之后以晶界台阶形核。等温晶化下该非晶合金的平均有效激活能为 413.7kJ/mol , 在较低温度 741K 、 746K 和 751K 等温晶化时, 晶化过程为受扩散控制的形核率随时间的推移而减少的形核和长大机制所支配, 较高温度下 (756K) 晶化过程是受界面控制的形核率随时间推移而减少的多晶型晶化。 741K 温度下等温退火后, 仅仅得到少量的晶态相, 大部分还是非晶形态; 746K 下, 有少量的晶化相析出, 经检测为 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相; 751K 温度下产生了 AlCu_2Zr 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相; 756K 等温退火后主要晶化相 AlCu_2Zr 、 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 和 Cu_8Zr_3 相。 741K 、 746K 、 751K 等温退火 30min 后试样显示了同铸态非晶相似的半月形脉状纹络和熔滴密度。 756K 等温退火后试样断裂分三个类型, 少量半月形脉状纹络的同时也有鱼刺形的脉状纹路出现, 剪切区表面有低密度脉状纹络同时存在裂纹, 类似晶态材料准解理断裂形貌; 锯齿形貌, 体现典型脆性断裂特征。

(2) 随着深冷时间的延长, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金的玻璃转变温度 T_g 、晶化初始温度 T_x 、晶化峰温度 T_p 不断降低, 非晶合金随着深冷时间的延长热稳定性不断降低。同时, 合金的塑性逐渐增加, 当深冷 192 小时后, 获得最大的塑性变形达到 0.50% , 当深冷 240 小时后, 合金的塑性下降, 几乎没有塑性变形, 材料的抗压强度和硬度呈持续增加的变化趋势, 在深冷 192 小时后达到最大值, 而抗拉强度却随着深冷时间的延长持续降低。这是由于在深冷过程中, 压力降低了临界晶核的半径而使得一些富集部分变成了稳定可以长大的晶粒, 同时其压力导致原子的“运输”, 致使非晶合金基体中发生了晶化转变, 由完全非晶转变为部分晶化结构, 析出了 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 两种晶化相, 其中 Cu_5Zr 为增强相, AlCu_2Zr 为脆性相。

(3) 在应力比 R 为 0.1 和频率为 10Hz 的四点弯曲疲劳试验条件下, 铸态和经过不同深冷时间处理后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 合金的四点弯曲疲劳疲劳极限为

386MPa、487、355、313 和 224MPa，疲劳极限和断裂强度的比值分别为 0.26、0.31、0.20、0.16 和 0.12。疲劳断口主要分成四个区域：裂纹萌生区、裂纹扩展区、快速断裂区和熔融区。但深冷 24 小时后其较铸态合金，其裂纹扩展区面积明显增大，没有出现如同铸态非晶合金类似的疲劳条带，这主要是因为深冷后析出的纳米晶体相的原因。同时，随着深冷时间的延长，有利于提高非晶合金的门槛值，特别是长时间深冷对合金门槛值的增强效果最好。深冷 24 小时后裂纹扩展速率低于铸态非晶和其他深冷时间后的速率。深冷 192 小时后 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金疲劳过程中，在裂纹扩展时，裂纹将沿着主剪切板进行传播随着应力导致的自由体积的增加。自由体积的密度将增加，而且剪切板阻碍剪切变形将减小。随着变形的进一步进行，主剪切板扩展到 AlCu_2Zr 和 Cu_5Zr 和非晶基体之间，剪切板尖端可能会导致应力致使 Cu_5Zr 相转变成 B2 结构的 CuZr 相。

(4) 单轴压-压加载下 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ 非晶合金的疲劳极限要比三点弯曲和四点弯曲加载下的疲劳极限要高；在高于疲劳极限应力相同载荷下，两者的疲劳寿命也有所不同。三点弯曲疲劳断裂表面形貌和四点弯曲疲劳类似，主要包括四个主要区域：疲劳裂纹萌生、裂纹扩展、快速断裂和熔融区域，且存在着疲劳条带，其疲劳机制为形成了剪切带和自由体积的累积，导致产生了一些空隙，从而促使在该区域疲劳裂纹的萌生，同时由于钝化和重新锐化现象将致使裂纹扩展。单轴压-压疲劳断口表面和单轴压缩试验的断口形貌类似，样品呈一定倾斜角度断裂，样品表面不平整，表面存在着一些可见的裂纹，且无疲劳条带，这是由于疲劳过程中在试样上形成表面损伤层，随着载荷循环周期增加，表面损伤层不断向试样内部扩展，使得试样有效加载面积逐渐减小，导致临界剪切断裂应力不断降低，使得试样最终将发生剪切断裂。

本论文的创新点

(1) 论文对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 在非等温和等温退火条件下晶化动力学和等温条件下的晶化反应进行了系统的研究。近年来国内关于 Cu 基 BMG 的研究越来越多，但是对 Cu-Zr-Ag-Al 非晶系的研究罕见报道。本论文研究了非等温和等温退火后的晶化反应类型，并对等温退火后的晶体相和力学性能进行了比较，并对相关机理进行了探讨。相关结果已发表学术论文 2 篇，见附录 A 中[1, 4]。

(2) 深冷处理作为一种特殊的热处理类型，其应用主要集中在提高一些合金性能方面，但在非晶中应用比较少，特别是深冷机制的研究更少。本文通过对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 进行深冷处理研究，表明不同的深冷处理工艺对该非晶合金析出了一些晶体相，这在该领域属首次发现，并且使其力学性能和铸态相比有所改善，并对相关机理进行了讨论。相关结果已发表学术论文 1 篇，见附录 A，另有 1 篇正在审稿中，见附录 A 中[2, 5]。

(3) BMG 的疲劳性能方面的研究近年来已取得较大的进展，但与已基本成熟的晶态材料相比，它仍然处于研究初始阶段，对其疲劳破坏机理还需要深入的研究。本文通过块体非晶合金的四点弯曲疲劳试验，确定 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 铸态和不同深冷时间处理后的样品在四点弯曲下的疲劳极限，并通过断口和疲劳裂纹研究疲劳机制，探讨了深冷处理对该非晶合金疲劳性能的影响。相关结果已发表学术论文 1 篇，见附录 A 中[3, 6]。

(4) 本文采用三点弯曲和压-压两种应力方式对 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ BMG 的疲劳性能进行了分析。并基于此分析和讨论了不同应力状态下其疲劳断口形貌，并对不同的疲劳机制进行了探讨。相关结果已完成 1 篇正在审稿中的学术论文，见附录 A。

参考文献

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, 1960, 187: 869-870
- [2] Lee M C, Kendall J M, Johnson W L. Spheres of the metallic glass $Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}$ and their surface characteristics. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 40: 382-384
- [3] Chen H S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metall.*, 1974, 22: 1505-1511
- [4] Drehman A J, Greer A L, Turnbull D. Bulk formation of a metallic glass: $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 41: 716
- [5] Kui H W, Greer A L, Turnbull D. Formation of bulk metallic glass by fluxing. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, 45: 615
- [6] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide super cooled liquid region. *Mater. Trans., JIM* 1989, 30: 965-972
- [7] Inoue A, Kato A, Zhang T, et al. Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with High Mechanical Strengths Produced by a Metallic Mold Casting Method. *Mater. Trans., JIM* 1991, 32: 609-616
- [8] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) Alloys with Significant Supercooled Liquid Region of Over 100 K. *Mater. Trans., JIM* 1991, 32: 1005-1010
- [9] Peker A, Johnson W L. A highly process able metallic glass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63: 2342-2345
- [10] Löffler J F. Bulk metallic glasses. *Intermetallic*, 2003, 11: 529-540
- [11] Johnson W L. Ductile phase toughened, high strength, bulk metallic glass matrix composites. *MRS Bull*, 1999, 24(10): 42
- [12] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses, *Mater., Sci. Eng., R* 2004, 44: 45-89
- [13] 陈光, 傅恒志. 非平衡凝固新型金属材料. 北京: 科学出版社, 2004, 8
- [14] Inoue A, Shibata T, Zhang T. Effect of Additional Elements on Glass Transition Behavior and Glass Formation Tendency of Zr-Al-Cu-Ni Alloys. *Mater. Trans., JIM* 1995, 36: 1420-1426
- [15] Inoue A, Masumoto T. Mg-based Amorphous Alloys. *Mater. Sci. Eng., A* 1993,

173: 1

- [16] Inoue A, Dchiai T, Hortio Y et al. Formation and Mechanical Properties of Amorphous Al-Ni-Nd Alloys. *Mater. Sci. Eng.*, 1994, 649: 179-180
- [17] Zhang T, Inoue A. Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization. *Mater. Trans., JIM* 1998, 39: 1001-1006
- [18] Inoue A, Nishiyama N, Kimura H M. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Alloy Cylinder of 72 mm in Diameter. *Mater. Trans., JIM* 1997, 38: 179
- [19] Inoue A, Aoki T, Kimura H. Effect of B Addition on Extension of Supercooled Liquid Region before Crystallization in Pd-Cu-Si Amorphous Alloys. *Mater. Trans., JIM* 1997, 38:175-178
- [20] Shen T D, Schwarz R B. Bulk ferromagnetic glasses in the Fe-Ni-P-B System. *Acta Mater*, 2000, 49: 837-847
- [21] Lin X H, Johnson W L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. *J Appl Phys*, 1995, 78: 6517
- [22] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X et al. Formation of cerium-based bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 2006, 54: 3025
- [23] Wang W H, Wen P, Liu X F. The excess wing of bulk metallic glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352: 5103
- [24] Zhang Y, Wang W H, Greer A L. Making metallic glasses plastic by control of residual stress. *Nature Materials*, 2006, 5: 857
- [25] W. H. Wang. Correlations between elastic moduli and properties in bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99: 093506
- [26] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X et al. Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 181 909
- [27] Wei Y X, Zhang B, Wang R J et al. Erbium- and cerium-based bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 599
- [28] Qiang J B, Wang D H, Bao C et al. Formation rule for Al-based ternary quasi-crystals: Example of Al-Ni-Fe decagonal phase. *J Mater Res.*, 2001, 16(9): 2653
- [29] Men H, Hu Z Q, Xu J. Bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Zn-Y system. *Scripta Mater*, 2002, 46: 699
- [30] Men H, Yang M C, Xu J. Glass-forming ability of Mg-Cu-Co-Y alloy. *Mater Sci. Forum.*, 2002, 39: 386

- [31] Ma H, Ma E, Xu J. A new $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ bulk metallic glass with strong glass-forming ability. *J Mater Res.*, 2003, 18(10): 2288
- [32] Kovacs Z, Castellero A, Greer A L et al. Thermal stability and instrumented indentation in a $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 387(89): 1012
- [33] Madge S V, Greer A L. Effect of Ag addition on the glass-forming ability and thermal stability of Mg–Cu–Y alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375(77): 759
- [34] Okazaki K, Zhang W, Inoue A. Microstructure and Mechanical Properties of $(Zr_{0.5}Cu_{0.4}Al_{0.1})_{100-x}Ta_x$ Bulk Metallic Glass Composites. *Mater Trans., JIM* 2006, 47:2571-2575
- [35] Fujita K, Hashimoto T, Zhang W et al. Fatigue Strength in Nanocrystalline Ti- and Cu-Based Bulk Metallic Glasses. *J Jpn Inst Metal*, 2006, 70: 816
- [36] Zhang Z F, Zhang H, Shen B L et al. Shear fracture and fragmentation mechanisms of bulk metallic glasses. *Phil Mag Lett*, 2006, 86: 643
- [37] 胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础. 上海: 上海交通大学出版社.
- [38] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Material*, 2000, 48: 279-306
- [39] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, et al. Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Alloy. *Mater Trans., JIM* 1993, 34: 1234-1237
- [40] Inoue A. *Bulk Amorphous Alloys - Practical Characteristics and Applications*. Trans Tech Publications, 1999
- [41] N. Nishiyama, A. Inoue. Flux Treated Pd-Cu-Ni-P Amorphous Alloy Having Low Critical Cooling Rate. *Mater Trans., JIM* 1997, 38: 464-472
- [42] Schwarz R B, He Y. Formation and Properties of Bulk Amorphous Pd-Ni-P Alloys. *Mater Sci. Forum.*, 1997, 235-238: 231
- [43] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Preparation of Bulky Amorphous Zr-Al-Co-Ni-Cu Alloys by Copper Mold Casting and Their Thermal and Mechanical Properties. *Mater. Trans., JIM* 1995, 36: 391-398
- [44] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Production of Amorphous Cylinder and Sheet of $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ Alloy by a Metallic Mold Casting Method. *Mater. Trans., JIM* 1990, 31: 425-428
- [45] Inoue A, Zhang T. Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold. *Mater. Trans., JIM* 1995, 36: 1184-1187
- [46] Inoue A, Zhang T, Itoi T, et al. New Fe-Co-Ni-Zr-B Amorphous Alloys with

- Wide Super cooled Liquid Regions and Good Soft Magnetic Properties. Mater. Trans., JIM 1997. 38: 359-362
- [47] Angell C A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. Science, 1995, 267:1924-1935
- [48] Bernal J D. Packing of Spheres: Co-ordination of Randomly Packed Spheres. Nature, 1960, 185: 68
- [49] Herold U, Koster U. Rapidly Quenched Metals III. Brighton, 1978, P. 281
- [50] Xing L Q, Gorler G P, Herlach D M. Cast bulk $Zr_{57}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_8$ amorphous alloy with tendency of phase separation. Mater Sci. Eng., A 1997, 226: 429-433
- [51] Yavari A R, Moulec A L, Inoue A. Metastable phases in Zr-based bulk glass-forming alloys detected using a synchrotron beam in transmission. Mater Sci. Eng., A 2001, 304-306: 34-38
- [52] Lu I R, Wilde G, Gorler G P, et al. Thermodynamic properties of Pd-based glass-forming alloys. J. Non-cryst. Solids, 1997, 250: 577-581
- [53] Inoue A. Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys. Nanostruct. Mater, 1995, 6: 53
- [54] Johnson W L. Bulk metallic glasses as a new engineering material. Mater Sci. Tech., 1994, 9:94-95
- [55] Inoue A. Bulk Amorphous Alloys-Preparation and Fundamental Characteristics, Zurich: Trans. Thch. Publications, 1999
- [56] Inoue A, Zhang W, Zhang T, et al. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. Acta mater, 2001, 49: 2645-2652
- [57] Bokstein S Z, Kishkin S T, Svetlov I L. Tensile Testing of Threadlike Crystals of Copper, Nickel, and Cobalt. Soviet Phys. Solid State, 1963, 4: 1272
- [58] Matsubara e, Waseda Y. Structural Study of Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region by the Anomalous X-ray Scattering (AXS) Method. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 1991/1992, A36:187
- [59] Tsai AP, Inoue A, Masumoto T. Ductile Al-Ni-Zr amorphous alloys with high mechanical strength. J. Mater. Sci. Lett., 1988, 7: 805-807
- [60] Metals Databook, Ed. by Japan Inst Metals, Maruzen, Tokyo, 1983, 8
- [61] Yokoyama Y, Nishiyama N, Fukaura K, et al. Rotating-Beam Fatigue Strength of $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Bulk Amorphous Alloy. Mater Trans., JIM 1999, 40: 696-699
- [62] Ohnugi M, Inoue A, Yamaguchi T, Minamiguchi H, Iwata K. Bull. Japan Inst. Metals 1999, 38:251

- [63] Ogura T, Masumoto T, Fukushima K. Propagation of fatigue cracks in amorphous metals. *Scripta Met.* 1975, 9: 979
- [64] Izumi H, Sunada H, Hayashi Y, Masumoto T. Fatigue Properties of Amorphous Ni₇₅Si₈B₁₇ and Co₇₅Si₁₀B₁₅ Alloys. *J. Jpn. Inst. Metals*, 1984, 48: 371-377
- [65] 张国祥. 新型铁基非晶合金的研究. *金属功能材料*, 2003, 2
- [66] 陈鼎, 黄培云, 黎文献, 等. 金属材料深冷处理发展概况. *热加工工艺*, 2001, (4): 57-59
- [67] 陈鼎, 陈吉华, 严红革, 等. 深冷处理原理及其在工业上的应用. *兵器材料科学与工程*, 2003, 26(3): 68-72
- [68] Hands B A. *Cryogenic engineering* [J]. Academic Press, London, 1986
- [69] Timmerhaus K D, Flynn T M. *Cryogenic Process Engineering*. New York, Plenum, 1989, 75: 10
- [70] Kelley, Katherine A. cryogenic processing of tooling. *Metalworking Production*, 2004, 148(12): 10
- [71] Gulyaev A P. Improved methods of heat treating high-speed steels to improve the cutting properties, 1937
- [72] 尹洪臣, 刘肃人. 液氮深冷处理的应用研究. *国外金属热处理*, 1999, 20(4): 43-45
- [73] J T P. Deep cryogenics: the great cold debate. *Heat Treating*, 1986, 18-32
- [74] Dullberg E, Meyer M. Metallurgical and production developments of cryogenic Quenching, 1969, 14: 690343
- [75] Johan S P, Guha B, Achar D R. Fatigue life improvement of AISI 304L cruciform welded joints by cryogenic treatment. *Engineering Failure Analysis*, 2003, 10(1):1-12
- [76] Zhirafar S, Pugh M. Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of steel (4340) and aluminum alloy (7075). *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, 2004, 56(11): 66
- [77] Stewart H A. Cryogenic treatment of tungsten carbide reduces tool wear when machining medium density fiberboard. *Forest Products Journal*, 2004, 54 (2): 53-56
- [78] Ray B C. Effects of thermal and cryogenic conditionings on mechanical behavior of thermally shocked glass fiber-epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2005, 24(7): 713-717
- [79] Khaidarov K K, Kozhogulov O C, Makarov V P. Strength index and structure of polycrystalline diamonds after cryogenic treatment. *Strength of Materials*,

- 1996, 28 (1): 37
- [80] Csokan P, Balassa B. Mechanical properties of hard chrome coatings at very low temperatures. *Metalloberflaeche-Angewandte Elektrochemie* (in German), 1976, 30(2): 74-77
- [81] 黎文献, 龚浩然. 金属材料的深冷处理. *材料导报*, 2000, 14(3): 16-18
- [82] 陈绍甫, 瞿怀忠. 深冷处理及其应用研究. *云南农业大学学报*, 1996, 11(2): 121-126
- [83] Molinari A, Pellizzari M, Gialanella S, et al. Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 118(1-3): 350-355
- [84] 张茂勋, 何福善, 尤华平, 等. 深冷处理技术进展及应用[J]. *机电技术*, 2003, 26(B09): 60-62
- [85] Dreger D R. Promise of cryogenic processing. *Machine Design*, 1981, 53(2): 73-78
- [86] 马国芝, 陈鼎, 陈振华, 等. 深冷处理对 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ 非晶复合材料组织与性能的影响, *材料热处理学报*, 2010, 31: 1-6
- [87] Huang Y J, Shen J, Sun J F. Enhanced strength and plasticity of a Ti-based metallic glass at cryogenic temperatures. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 498: 203-207
- [88] Kawashimaa A, Zeng Y Q, Xie G Q, et al. Microstructure in a $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{17}\text{B}_3$ bulk metallic glass compressively fractured at cryogenic temperature. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 528: 391-396
- [89] Buschow K J H, Beekmans N M. Thermal stability and electronic properties of amorphous Zr-Co and Zr-Ni alloys. *Phys. Rev. B*, 1979, 19(8): 3843-3849
- [90] Buschow K J H. Thermal stability of amorphous Zr-Cu alloys. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52(5): 3319-3323
- [91] Li C, Saida J, Kiminami M, et al. Dynamic crystallization process in a supercooled liquid region of $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_{10}\text{Sn}_5$ amorphous alloy. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 261(1-3): 108-114
- [92] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. *Acta Mater*, 2001, 49(14): 2645-2652
- [93] Calin M, Eckert J, Schultz L. Improved mechanical behavior of Cu-Ti-based bulk metallic glass by in situ formation of nanoscale precipitates. *Scr. Mater*, 2003, 48(6): 653-658

- [94] Xu D H, Lohwongwatana B, Duan G, et al. 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 Mater*, 2004, 52(9): 2621-2624
- [95] Duan G, Xu D H, Zhang Q, et al. Molecular dynamics study of the binary $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ metallic glass motivated by experiments: Glass formation and atomic-level structure. *Phys. Rev B*, 2005, 71(22): 224208-9
- [96] Bian Z, Ahmad J, Zhang W, et al. In situ fomed $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{93}\text{Nb}_7$ bulk metallic glass matrix composites. *Mater Trans*, 2004, 45(7): 2346-2350
- [97] Kim Y C, Lee J C, Cha P R, et al. Enhanced glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses. *Mater Sci. Eng A*, 2006, 437(2): 248-253
- [98] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. New Cu-Zr-based bulk metallic glasses with large diameters of up to 1.5 cm. *Scr. Mater*, 2006, 55 (8): 711-713.
- [99] Zhang W, Zhang Q, Inoue A. Synthesis and Mechanical Properties of New Cu-Zr-based Glassy Alloys with high glass forming ability. *Adv. Eng. Mater*, 2008(10): 1036-1038
- [100] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. Fabrication of New $\text{Cu}_{34}\text{Pd}_2\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ Bulk Glassy Alloy with a Diameter of 30 mm. *Mater Trans*, 2007, 48(11): 3031-3033
- [101] Chen L Y, Fu Z D, Zhang G Q, et al. New class of plastic bulk metallic glass. *Phys. Rev Lett*, 2008, 100(7): 075501
- [102] Shen Y, Ma E, Xu J. A Group of Cu (Zr)-based BMGs with Critical Diameter in the Range of 12 to 18 mm. *J Mater Sci. Technol*, 2008, 24(02): 149-152
- [103] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Binary Cu-Zr Bulk Metallic Glasses. *Chin Phys. Lett*, 2004, 21(5): 901-903
- [104] Wang D, Li Y, Sun B B, et al. Bulk Metallic Glass Formation in the Binary Cu-Zr System. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(20): 4029-4031
- [105] Nobuyuki Nishiyama, Kana Takenaka, Haruko Miura, et al. The world's biggest glassy alloy ever made. *Intermetallics*, 2012, 30: 19-24;
- [106] Xia J H, Qiang J B, Wang Y M, et al. Ternary bulk metallic glasses formed by minor alloying of Cu_8Zr_5 icosahedron. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88: 101907;
- [107] Dong C, Wang Q, Qiang J B, et al. From clusters to Phase diagrams: composition rules of quasi-crystals and bulk metallic glasses. *J phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40: R273-R291;
- [108] Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, et al. Composition optimization of the Cu-based Cu-Zr-Al alloys. *Intermetallics*, 2004, 12(10-11): 1229-1232;

- [109] Wang Y M, Shek C H, Qiang J B, et al. The e/a Criterion for the Largest Glass-Forming Abilities of the Zr-Al-Ni (Co) Alloys. *Mater Trans JIM*, 2004, 45(4): 1180-1183;
- [110] 王清, 团簇线判据及 Cu-Zr(Hf)基三元块体非晶合金形成. 辽宁: 大连理工大学, 2005;
- [111] 惠希东, 陈国良. 块体非晶合金[M], 北京: 化学工业出版社, 2006;
- [112] Davies H A, Lewis B G. A generalized kinetic approach to metallic glass formation. *Scripta Metall*, 1975, 9(10): 1107-1112;
- [113] Wang W H. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glass. *Progress in Materials Science*, 2007, 52: 540-596;
- [114] Lu Z P, Liu C T. Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A Review. *J Mater Sci*, 2004, 39: 3965-3974;
- [115] Kaur G, Komatsu T. Crystallization kinetics of bulk amorphous Se-Te-Sn system. *J Mater Sci*, 2000, 35(15): 903-906.
- [116] 陈念贻. 非晶态合金的电子结构, *金属学报*, 1989, 25(5): 361-362;
- [117] Inoue A. High Strength Bulk Amorphous alloys with low critical cooling rates. *Mater Trans JIM*, 1995, 36(7): 866-875;
- [118] Inoue A. Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties. *Mater Sci. Eng.*, 2001, 304-306(1): 1-10;
- [119] Wang W H, Wei Q, Macht M P, et al. microstructure studies of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Bulk amorphous alloy by electron diffraction intensity analysis. *Appl. Phys. Lett*, 1997, 71(8): 1053-1055;
- [120] Wang W H, Wei Q, Friedrich S. microstructure, decomposition, and crystallization in $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Bulk metallic glass. *Phys. Rev B*, 1998, 57(14): 8211-8217;
- [121] Miracle D B. A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*, 2004, 3(10): 697-702;
- [122] Mackay A L, Finney J L, Gotoh K. The closest packing of equal spheres on a spherical surface. *Acta Cryst A*, 1977, 33(1): 98-100;
- [123] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 2006, 439: 419-425;
- [124] Xu D H, Lohwongwatana, Duan G, et al. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series $Cu_{100-x}Zr_x$ ($x=34, 36, 38.2, 40$ at.%) and mechanical properties of bulk $Cu_{64}Zr_{36}$ glass. *Acta Mater*, 2004, 52(9): 2621-2624
- [125] 申玉田, 吴人洁, 刑力谦等. 高强度高电导率 Cu- Al_2O_3 复合材料的制备.

- 金属学报, 1999, 35(8): 888-892
- [126] 寇生中, 李春燕, 厚阿红等. 热处理对 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8$ 块状非晶力学性能的影响. 有色金属, 2007, 4: 33-35
- [127] Ma Q, Yan Z J, Hao W X, et al, Influence of amorphous degree on crystallization kinetics of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ bulk metallic glass, Trans. Nonferrous Met. Soc., 2011, 21 300-306
- [128] 杨高林, 林鑫, 刘伟伟等. 升温速度对 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}\text{Al}_{7.5}$ 块体非晶合金晶的影响. 特种铸造及有色合金, 2009, 29: 203-206
- [129] Ming Y, Jian F S, Jun S, Isothermal annealing induced embrittlement of $\text{Zr}_{41.25}\text{Yi}_{13.75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass. J. alloys comp, 2004, 381: 86-90
- [130] Zhang L C, Xu J, Eckert J. Thermal Stability and Crystallization Kinetics of Mechanically Alloyed Ti/Ti-Based Metallic Glass Matrix Composite. J. Appl. Phys., 2006, 100: 033514
- [131] Pratap A, Lad K N, Rao T L S, et al. Kinetics of crystallization of amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345-346(15):178-181
- [132] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in diferent thermal analysis. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 57(4): 217-221
- [133] Johnson W A, Mehl R F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. 1351939, 135: 416-422
- [134] Kempen A T W, Sommer F, Mittemeijer E J. Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics the effective activation energies in terms of nucleation and growth. J Mater Sci., 2002, 37: 1321-1332
- [135] Yinnon H, Uhlmann D R. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, Non-Cryst Solids, 1983, 54(3): 253-275
- [136] Liu X J, Hui X D, Chen G L, Crystallization kinetics of $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$ metallic glass alloy. Mater Sci. Forum., 2005, 3385: 475-479
- [137] 王大鹏, 包小倩, 张茂才等. 快淬 Nd-Fe-B 非晶厚带的晶化过程和非等温晶化动力学. 金属学报, 2009, 45: 237-242
- [138] Christian J W. The theory of Phase Transformation in Metals and Alloys, 2nd ed., (Pergamon Press), 1975, Part 1
- [139] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application

- to characterization of the main alloying element. Mater Trans, 2005, 46: 2817-282
- [140] Yang Y J, Xing D W, Shen J, et al. Crystallization kinetics of a bulk amorphous Cu-TiZr-Ni alloy investigated by differential scanning calorimeter. J. Alloys. Comp., 2006, 415: 106-110
- [141] Avrami M. Kinetics of phase change. I. General theory. J. Chem. Phys. 1939, 7:1103-1112
- [142] Avrami M. Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. J. Chem. Phys., 1940, 8: 212-224
- [143] Avrami M. Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure. Chem. Phys., 1941, 9: 177 - 184
- [144] Qiao J C, Pelletier J M. Crystallization kinetics in $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Y}_2$ bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC). Intermetallics, 2011, 19: 9-18
- [145] Chen H S, Inoue A, Masumoto T. Two-stage enthalpy relaxation behaviour of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{P}_{17}$ and $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{B}_{17}$ amorphous alloys upon annealing. J Mater Sci., 1985, 20(7): 2417-2438
- [146] Hajlaoui K, Yavari A R, LeMoulec A, et al. Plasticity induced by nanoparticle dispersions in bulk metallic glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 2007, 353: 327-331
- [147] Saida J, Heri Setyawan A D, Kato H, et al. Nanoscale multistep shear band formation by deformation-induced nanocrystallization in Zr-Al-Ni-Pd bulk metallic glass. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 151907
- [148] Hajlaoui K, Yavari A R, Doisneau B, et al. Shear delocalization and crack blunting of a metallic glass containing nanoparticles: In situ deformation in TEM analysis. Scripta Mater, 2006, 54:1829-1834
- [149] Johnson W L. Bulk amorphous metal -an emerging engineering material, JOM, 2002, 54(3): 40-43
- [150] Liu X J, Chen G L, Hou H Y, et al. Atomistic mechanism for nanocrystallization of metallic glasses. Acta Mater, 2008, 56(12): 2760-2769
- [151] Das J, Tang M B, Kim K B, et al. "Work-hardenable" ductile bulk metallic glass. Phys Rev Lett, 2005, 94(20) : 205501
- [152] Inoue A, Zhang W, Zhang T, et al. Cu-based bulk glassy alloys with high tensile strength of over 2000 MPa. J Non-Cry Solids, 2002, 304: 200-209
- [153] Wang H R, Teng X Y, Shi Z Q, et al. study on microstructure and crystallization of amorphous $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloy bu means of isothermal annealing. Acta Phys. Sin.,

- 2001, 50: 2192-2197
- [154] Fan C, Inoue A. Ductility of bulk nanocrystalline composites and metallic glasses at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77: 46-48
- [155] Kanungo B P, Glade S C, Asoka-Kumar P, et al. Characterization of free volume changes associated with shear band formation in Zr- and Cu-based bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2004, 12: 1073-1080
- [156] Hajlaoui K, Benameur T, Vaughan G, et al. Thermal expansion and indentation-induced free volume in Zr-based metallic glasses measured by real-time diffraction using synchrotron radiation. *Scripta Mater*, 2004, 51: 843-848
- [157] Slipenyuk A, Eckert J. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metallic glass *Scripta Mater*, 2004, 50: 39-44
- [158] 陈鼎, 黎文献. 铝和铝合金的深冷处理. *中国有色金报*, 2000, 10(6): 891-895
- [159] 袁子洲, 张劲松, 陈秀娟, 等. $Cu_{15}Ni_8SnNb$ 合金带材的深冷处理强化及微细结构研究. *机械工程材料*, 2003, 27(7): 28-34
- [160] 黄云战, 晋芳伟. 深冷处理对铜合金组织和性能的影响. *金属热处理*, 2001, 26(7): 5-6
- [161] Kaveh M A, Alireza T, Farzad K. Effect of deep cryogenic treatment on microstructure, creep and wear behaviors of AZ91 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 523:27-31
- [162] 马国芝, 陈鼎, 陈振华等. 深冷处理对 $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ 非晶复合材料组织与性能的影响, *材料热处理学报*, 2010, 31: 1-6
- [163] Yu P, Chan K C, Chen W, et al, Low-temperature mechanical properties of $Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$ bulk metallic glass, *Philosophical Magazine Letters*, 2011, 1:75-82
- [164] Kawashima A, Zeng Y Q, Xie G Q, et al, Microstructure in a $Ni_{60}Pd_{20}P_{17}B_3$ bulk metallic glass compressively fractured at cryogenic temperature, 2010, 528:391-396
- [165] Kündig A A, Ohnuma M, Ping D H. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure. *Acta Mater* 2004, 52: 2441-2448
- [166] Niessen F R. *Cohesion in Metals*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988, p. 224-225
- [167] Oh J C, Ohkubo T, Kim Y C, et al. Phase separation in $Cu_{43}Zr_{43}Al_7Ag_7$ bulk metallic glass. *Scripta Mater*, 2005, 53: 165-169

- [168] Zhang Q S, Zhang W, Xie G Q. Formation of a phase separating bulk metallic glass in $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}\text{Ag}_{10}$ alloy. *Mater Sci Eng B*, 2008, 148: 97-100
- [169] Xing L Q, Li Y, Ramesh K T. Enhanced plastic strain in Zr-based bulk amorphous alloys. *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 180201
- [170] Pauly S, Liu G, Wang G, et al. Microstructural heterogeneities governing the deformation of $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ bulk metallic glass composites. *Acta Materialia*, 2009, 57: 5445-5453
- [171] Das J, Pauly S, Bostrom M, et al. Designing Bulk Metallic Glass and Glass Matrix Composites in Martensitic Alloys. *J. Alloys Compd.*, 2009 483: 97
- [172] Degtyareva V F, Porsch F, Ponyatovskii E G, et al. Structural investigations of the amorphous alloy $\text{Al}_{30}\text{Ge}_{70}$ under high pressure. *Phys. Rev. B*, 1996, 53: 8337
- [173] Sun L L, Wang W K, He D W, et al. Reversible phase transition between amorphous and crystalline in $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ under high pressure at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76: 2874
- [174] Zhang X Y, Zhang J W, Wang W K. Effect of pressure on the microstructure of $\alpha\text{-Fe}/\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}\text{C}_x$ nano composite magnets. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89: 477
- [175] Inoue A, TaKeuchi A. Hard magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-rich Fe-Nd-B Alloys Prepared by Partial Crystallisation of Amorphous Phase. *Mater Trans. JIM* 1995, 36: 963
- [176] Masuhr A, Waniuk T A, Bush R, et al. Time scales for viscous flow, atomic transport, and crystallization in the liquid and super cooled liquid states of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 290-294
- [177] Pan M X, Wang J G, Yao Y S, et al. Phase transition of $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk amorphous below glass transition temperature under high pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(5): 601-604
- [178] Zhang Y X, Wang W K, Zhang Y, et al. Crystallization kinetics and glass transition of $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10-x}\text{Fe}_x\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75: 2392-2394
- [179] Porter D A, Easterling K E. *Phase Transformation in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981, p.263
- [180] Lu K, Wang J T. Effect of pre-annealing on crystallization kinetics of amorphous Ni-P alloys. *Acta Metallurgica Sinica*, 1990, 26: B316-320
- [181] Lu K, Wang J T, Dong L. In situ observation on dynamic crystallization in amorphous Ni-P alloy foil with TEM. *Acta Metallurgica Sinica*, 1991, 27: B31-B37

- [182] Sutton M, Yang Y S, Mainville J, et al. Observation of a precursor during the crystallization of amorphous NiZr. *Phys. Rev. Lett*, 1989, 62(3): 288-291
- [183] Zhang Z F, He G, Zhang H, et al. Rotation Mechanism of Shear Fracture Induced by High Plasticity in Ti-based Nano-structured Composites Containing Ductile Dendrites. *Scr. Mater*, 2005, 52: 945-949
- [184] Liu C T, Heatherly L, Eaton D S, et al. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29: 1811-1820
- [185] Bruck H A, Chrisman T, Rosakls A J, et al. Quasi-static con-stitutive behavior of $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloys. *Scr. Metall. Mater*, 1994, 30: 429-434
- [186] Gilbert C J, Ritchie R O, Johnson W L. Fracture toughness and fatigue-crack propagation in a Zr–Ti–Ni–Cu–Be bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71: 476-479
- [187] Masmnoto T, Maddin R. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals. *Mater Sci. Eng.*, 1975, 19: 1-24
- [188] Chen H S. Glass metals. *Rep. Prog. Phys.*, 1980, 43: 353
- [189] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63: 2342-2345
- [190] Inoue A, Zhang T. Fabrication of Bulk Glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method. *Mater Trans., JIM* 1996, 37: 185-189
- [191] Choi-Yim H, Brush R, Johnson W L. Synthesis and characterization of particulate reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites. *Acta Metall.*, 1999, 47: 2455-2462
- [192] Conner R D, Choi~Yim H. Johnson W L. Mechanical properties of $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ metallic glass matrix particulate composites. *J. Mater Res*, 1990, 14: 3292-3297
- [193] Gilbert C J, Schroeder V, Ritchie R O. Mechanisms for fracture and fatigue-crack propagation in bulk metallic glass. *Metallurgical and Materials Transactions: A*, 1999, 30A (7): 1739-1753
- [194] Wang G Y, Yokoyama Y, Inoue A, et al. Fatigue behavior of Zr-based bulk-metallic glasses. *Mater Sci. Eng. A*, 2008, 494: 314–323
- [195] Gilbert C J, Lippmann J M, Ritchie R O. Fatigue of a Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk amorphous metal: Stress/life and crack-growth behavior. *Scripta Mater*. 1998, 38: 537

- [196] Flores K M, Johnson W L, Dauskardt R H. Fracture and fatigue behavior of a Zr-Ti-Nb ductile phase reinforced bulk metallic glass matrix composite. *Scripta Mater.* 2003, 49: 1181
- [197] Wang S G, Sun M Y, Song Z Q, et al. Cast defects induced sample-size dependency on compressive strength and fracture toughness of Mg-Cu-Ag-Gd bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2012, 12: 123-132
- [198] Qiao J W, Ma S G, Wang G Y, et al. *Metall. Mater. Trans., A* 2011, 42: 2530-2534
- [199] Paris P, Erdogan F. A Critical Analysis of Crack Growth Laws. *Journal of Basic Engineering, Transaction of the ASME*, 1963, 85: 528-534
- [200] Newman J C, Raju I S, Stress-intensity factor equations for cracks in three-dimensional finite bodies subjected to tension and bending loads, NASA Technical Memorandum, 1984, 85793
- [201] Nakai Y, Yoshioka Y. Stress corrosion and corrosion fatigue crack growth of Zr-based bulkmetallic glass in aqueous solutions. *Metal. Mat. Trans. A*, 2009, 15: 256
- [202] Nakai Y, Sakai K, Nakagawa K. Fatigue of Zr-based bulk metallic glass under compression-compression stress. *Adv. Eng. Mat.*, 2008, 10: 1026-9.
- [203] Nakai Y, Hosomi S. Fatigue Crack Initiation and Small-Crack Propagation in Zr-based Bulk Metallic Glass. *Mater Trans., JIM* 2007, 48: 1770-1773
- [204] 张辉, 邱克强, 王中光, 等. $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 块状非晶合金的低周疲劳行为. *金属学报*, 2003, 39: 405.
- [205] 贺自强, 王新林, 全白云, 等. 块体非晶态合金的疲劳性能与超塑性变. *材料导报*, 2007, 21(1): 9-13
- [206] Wang G Y, Liaw P K, Peker A, et al. Comparison of fatigue behavior of a bulk metallic glass and its composite. *Intermetallics*, 2006, 14: 1091-1097
- [207] Sun Y F, Wei B C, Wang Y R, et al. Plasticity-improved Zr-Cu-Al bulk metallic glass matrix composites containing martensite phase. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87: 051905
- [208] 戈康达, 颜明皋, 刘才穆译. 金属的疲劳与断裂[M]. 上海科技出版社, 上海, 1983.
- [209] Zhang L C, Jiang F, Sun J, et al. The mechanical properties of Cu-Zr based BMG and its composites under compression and bending. *Adv. Eng. Mater.*, 2008, 10(10): 943-950.
- [210] Pauly S, Das J, Duhamel C, et al. Effect of Titanium on microstructure and

- mechanical properties of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50-x}\text{Ti}_x$ ($2.5 \leq x \leq 7.5$) glass matrix composites. *Metall. Mater. Trans. A*, 2008, 39A: 1868-1873
- [211] Gilbert C J, Schroeder V, Ritchie R O, Mechanisms for fracture and fatigue-crack propagation in a bulk metallic glass. *Metall. Mater. Trans. A*, 1999, 30A: 1739-1753
- [212] Peter W H, Liaw P K, Buchanan R A, et al. Fatigue behavior of $\text{Zr}_{52.5}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}$ bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2002, 10: 1125-1129
- [213] Peter W H, Buchanan R A, Liu C T, et al. The fatigue behavior of a zirconium-based bulk metallic glass in vacuum and air. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, 37: 187.
- [214] Wang G Y, Liaw P K, Peter W H, et al. Fatigue behavior of bulk-metallic glasses. *Intermetallics*, 2004, 12: 885-892
- [215] Wang G Y, Liaw P K, Peker A, et al. Fatigue behavior of Zr–Ti–Ni–Cu–Be bulk-metallic glasses. *Intermetallics*, 2005, 13: 429-435
- [216] Wang G Y, Liaw P K, Peker A, et al. Comparison of fatigue behavior of a bulk metallic glass and its composite. *Intermetallics*, 2006, 14:1091-1101
- [217] Yokoyama Y, Liaw P K, Nishijima M, et al. Fatigue-Strength Enhancement of Cast $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ Glassy Alloys. *Mater. Trans., JIM* 2006, 47: 1286-1293
- [218] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Fatigue and fracture behavior of bulk metallic glass. *Metall. Mater. Trans.*, 2004, A 35: 3489-3498
- [219] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Tensile and Fatigue Fracture Mechanisms of A Zr-based Bulk Metallic Glass. *J. Mater Res.*, 2003, 18: 456-465
- [220] Wang G Y, Liaw P K, Peter W H, et al. Fatigue behavior of bulk-metallic glasses. *Intermetallics*, 2004, 12:885-892
- [221] Wang G Y, Liaw P K, Peker A, et al. Comparison of fatigue behavior of a bulk metallic glass and its composite. *Intermetallics*, 2006, 14:1091-1101
- [222] Wang G Y, Liaw P K, Yokoyama Y, et al. Studying fatigue behavior and Poisson's ratio of bulk-metallic glasses. *Intermetallics*, 2007, 15:663-667
- [223] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Fatigue and fracture behavior of bulk metallic glass. *Metall. Mater. Trans.*, 2004, A 35: 3489-3498
- [224] Qiao D C, Wang G Y, Jiang W H, et al. Compression-Compression Fatigue and Fracture Behaviors of $\text{Zr}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{37}\text{Pd}_3$ Bulk-Metallic Glass. *Mater. Trans.*, 2007 48: 1828
- [225] Menzel B C. Fatigue behavior of bulk metallic glasses. *Materials Science*, Stanford 2007.

- [226] Menzel B C, Dauskardt R H. Stress-life fatigue behavior of a Zr-based bulk metallic glass. *Acta Mater*, 2006, 54:935-943
- [227] Morrison M L, Buchanan R A, Liaw P K, et al. Four-Point-Bending-Fatigue Behavior of the Zr-based Vitreloy 105 Bulk Metallic Glass. *Mater. Sci. Eng., A* 2007, 467: 190-197
- [228] Freels M, Liaw P K, Wang G Y, et al. Stress-life fatigue behavior and fracture-surface morphology of a Cu-based bulk-metallic glass. *J. Mater. Res.*, 2007, 22: 374-381
- [229] Wang G Y, Qiao D C, Yokoyama Y, et al. Effects of loading modes on the fatigue behavior of Zr-based bulk-metallic glasses. *J. Alloys Compd.*, 2009, 483: 143-145
- [230] Wang G Y, Liaw P K, Yokoyama Y, et al. Investigations of the Factors that Affected Fatigue Behavior of Zr-Based Bulk-Metallic Glasses. *Adv. Eng. Mater.*, 2008, 10: 1030-1033
- [231] Qiao D C, Fan G J, Liaw P K, et al. Fatigue behaviors of the $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ bulk-metallic glass (BMG) and $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{38}\text{Hf}_{9.5}\text{Al}_5$ BMG composite. *Int. J. Fatigue*, 2007, 29: 2149-2154
- [232] Qiao D C, Wang G Y, Liaw P K, et al. Fatigue behavior of an $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Er}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ amorphous steel. *J. Mater. Res.*, 2007, 22: 544
- [233] Wright W J, Hufnagel T C, Nix W D. Free volume coalescence and void formation in shear bands in metallic glass. *Journal of Applied Physics*. 2003, 93: 1432

致 谢

本论文完成之际，本人由衷地感谢导师陈振华教授对我的指导，正是在导师的精心指导、热情扶植和无微不至的关怀下，本人得以顺利完成本论文的研究工作。导师在治学、工作和为人处世等方面的言传身教、严格要求使我受益匪浅，让我领会到作为科学工作者的宝贵品质，即不畏艰辛的创业精神，脚踏实地的治学作风，敢为人先的创新意识，务实求真的科研态度，还有作为科学工作者对国家民族的责任感和使命感。在此，再一次向尊敬的导师由衷表示衷心的感谢和崇高的敬意！

在本论文的研究过程中，得到了陈振华教授、陈鼎教授的大力支持和帮助，在此由衷表示衷心感谢。同时感谢彭坤老师，彭平老师，程英亮老师，李薇老师，刘俊伟老师，在实验过程中和论文撰写过程中给予的无私帮助。

在实验过程中，得到了博士研究生马国芝、姜勇、张英哲以及硕士研究生郑群、赵秀媛等的大力帮助，在此表示感谢。

在本论文的完成过程中，由衷感谢湖南大学材料测试中心各位老师的帮助与支持，同时也感谢实验室各位工人师傅的协助。

感谢我父母的养育之恩，及对我的无私帮助，是你们的精神鼓励和物质支持让我能取得今天的一切。

特别感谢我的妻子邹昕，是她的理解、支持、鼓励和无微不至的关怀让我顺利完成学业。

最后，向所有帮助过和关心过我的人表示诚挚的谢意！

仅以此论文献给我的父母和妻子，献给所有指导过我、帮助过我的亲戚朋友和老师们！

张黎科

2013年 9月

附录 A 攻读博士学位期间所发表的论文目录

- [1] Isochronal and isothermal phase transformation of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ bulk metallic glass, *Physica B*, 2013, 411: 149–153. (第一作者)(SCI)
- [2] Cryogenic treatment induced hardening for Cu-Zr-Ag-Al bulk metallic glasses, *Science China Technological Sciences*, 2013, 56: 637-641. (第二作者)(SCI)
- [3] Four-point-bending-fatigue behavior of the $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ bulk metallic glass, *Journal of Non-Crystalline solids*, 2013, 370(15): 31-36. (第一作者)(SCI)
- [4] Cu-Zr-Ag-Al 非晶的晶化动力学研究. [J] 湖南大学学报: 自然科学版, 2013, 1: 78-81. (第二作者)(EI)
- [5] Cryogenic treatment induced hardening of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$ bulk metallic glass. *Physica B*. 2014, 433: 84-88 (第一作者)(SCI)
- [6] Fatigue-induced martensitic transformations in CuZrAgAl bulk metallic glass forming alloys. *Acta Materialia*. (第一作者)(SCI) (已投)