

## 两种 Zr 基块体非晶合金的变形行为\*

邢冬梅 张泰华 李维火 魏炳忱

( 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080; 天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300074; 中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100080)

**摘要** 使用单轴压缩、纳米压入、界面粘结和显微观察等技术对  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  和  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$  合金的宏观和细观塑性变形行为进行了研究. 结果表明: Be 代替了部分 Zr 后的非晶合金的单轴压缩强度和塑性明显提高. 两种合金均在低加载速率的纳米压入中表现出锯齿流变特征, 在高加载速率中为连续的塑性变形, 但变形行为转变的临界加载速率有明显差别. 对比两种合金压痕下方塑性变形区域中剪切带形貌表明, 在同样加载条件下,  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$  合金中形成剪切带的数量多、尺寸小、间距小, 随着压入深度的增大, 剪切带间距基本不变. 这表明  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  合金中剪切带形成相对困难, 趋向于单个剪切带的扩展, 因此宏观塑性变形能力有限. 而在含 Be 合金的塑性变形过程中剪切带容易形核, 趋向于多重剪切带的同时开动, 因此宏观塑性变形能力显著. 两种合金塑性变形行为的差异符合自由体积模型.

**关键词** 块体非晶合金 剪切带 锯齿流变 纳米压入

块体非晶合金具有高强度、高韧性、耐腐蚀及耐磨等优异性能, 而在常温下的塑性变形能力非常有限. 因为塑性主要集中在少数的剪切带中, 局域加工软化使材料发生破坏, 拉伸塑性变形基本为零, 压缩塑性变形通常不超过 2%<sup>[1,2]</sup>. 这限制了非晶合金在关键结构材料等领域的应用. 因此, 迫切需要研究块体非晶合金塑性变形行为和机理, 探索提高塑性的途径. 研究非晶合金中剪切带的形成、扩展及其控制因素, 是理解非晶合金变形机理的重要手段<sup>[3~5]</sup>. 目前, 纳米压入法已成为研究非晶合金塑性变形的重要手段<sup>[6~9]</sup>. 该方法属微区力学性能测试, 可在同一样品中进行多点测试, 具有很好的可比性. 另外, 材料在压入过程中处于多轴应力状态, 单一剪切带的扩展受到周围弹性变形部分的限制, 可以发生显

收稿日期: 2005-08-31; 接受日期: 2006-03-21

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 10372103, 10572142 和 50571109)

SCIENCE IN CHINA Ser. E Technological Sciences

著的塑性变形.

Nieh 等人采用纳米压入仪研究了 Pd 和 Zr 等块体合金的塑性变形规律, 观察到锯齿流变特征, 这种特征受合金体系、应变速率等因素的影响<sup>[6,7]</sup>, 而未建立细观的纳米压入变形和材料宏观力学性能如塑性的联系. 本文针对两种宏观塑性具有显著差别的非晶合金, 利用压入方法和压痕显微观察方法研究了应变速率等因素对块体非晶合金细观变形行为和宏观力学性能的影响, 探讨了其宏观力学性能和细观变形行为的联系, 并用自由体积模型对其进行了探讨.

## 1 试验方法

### 1.1 样品制备

块体非晶合金材料分别为  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ (不含 Be 合金)和  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ (含 Be 合金). 在高纯氩气氛下, 用电弧熔炼法将纯度不低于 99.9% 纯金属原料配制成母合金. 吸铸制备成 3 mm 直径的圆柱形. 用 Siemens D5000X 射线衍射仪(Cu  $K\alpha$ )进行 X 射线衍射分析(XRD), 证实均为非晶态.

### 1.2 单轴压缩实验

样品直径 3 mm, 高 6 mm. 采用 Instron 材料试验机, 位移控制, 初始应变率为  $1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ .

### 1.3 压入实验

纳米压入采用 MTS Nano Indenter<sup>®</sup>纳米压入仪, 玻氏(三棱锥)压针, 载荷控制方式. 以设定的加载速率压入, 达到最大载荷后保载 10 s, 卸载至最大载荷的 10%后确定热漂移. 宏观/显微压入采用自行开发的基于 Instron 5848 MicroTester 的压入装置, 维氏(四棱锥)金刚石压针, 位移控制方式, 载荷范围 0.5~10 N. 试样准备, 将两块非晶合金样品抛光, 表面粗糙度  $< 1 \mu m$ ; 使用高强度胶将两抛光面粘结, 界面宽度  $< 5 \mu m$ ; 再将上表面抛光, 保证上表面水平. 压入时, 压针的两个对棱与界面平行. 压入后, 试样放入丙酮中浸泡, 使粘接界面分开. 利用 JSM-6400 扫描电子显微镜观测压痕上表面和下部塑性变形区域的形貌.

## 2 结果

两种合金在室温下单轴压缩的应力-应变( $\sigma$ - $\varepsilon$ )曲线如图 1 所示. 不含 Be 的合金的弹性模量  $E$  为 81.3 GPa, 弹性极限约为 2.0%, 压缩强度  $\sigma_{max}$  为 1.65 GPa, 最大压缩塑性应变为 0.9%. 而含 Be 的合金的  $E$  为 92.7 GPa, 弹性极限约为 1.7%,  $\sigma_{max}$  为 1.78 GPa, 塑性应变为 5.3%.  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  合金是典型的 Zr 基非晶合金成分, 本文中的强度与塑性变形结果与文献报道结果相符合<sup>[4]</sup>. 用 12.5% 的 Be 替代 Zr 后提高了压缩强度, 也显著提高了塑性变形能力.

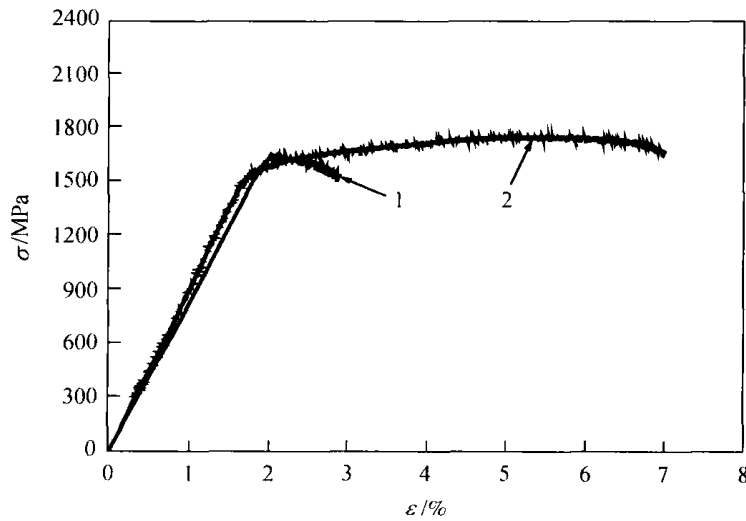


图 1 两种块体非晶合金的单轴压缩应力-应变曲线

1 示  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ , 2 示  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ . 初始应变率为  $1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$

为了系统地比较两种合金的塑性变形行为的差别, 利用两种压入方法(纳米压入方法和宏观/显微压入方法)研究了塑性变形特征及应变速率对变形行为的影响规律.

两种非晶合金在不同加载速率下的纳米压入载荷-深度( $P-h$ )曲线如图 2 所示, 加载速率范围为  $0.075 \sim 1$  mN/s.  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  合金(图 2(a)), 在高的加载速率下,  $P-h$  曲线的加载段光滑连续, 无明显锯齿流变现象; 而在低的加载速率下,  $P-h$  曲线存在明显的锯齿流变现象, 出现该现象的临界加载速率约为  $0.5$  mN/s. 该合金在纳米压入过程中的这种变形行为与加载速率关系的特性与 Schuh 等人的实验结果相吻合<sup>[6]</sup>.  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$  合金的  $P-h$  曲线也表现出了同样的特征(图 2(b)), 但锯齿流变现象出现的临界加载速率约为  $0.075$  mN/s. 在相同加载速率下, 两种合金锯齿的数量和尺度不同. 如在加载速率为  $0.075$  mN/s 时, 不含 Be 合金的  $P-h$  曲线上的锯齿流变的数量明显多于含 Be 合金的. 在压入深度为  $800$  nm 时, 含 Be 合金的锯齿尺度约为  $5$  nm, 而不含 Be 合金可达  $11$  nm. 另外, 不含 Be 的非晶合金的纳米压入硬度为  $(6.2 \pm 0.1)$  GPa, 含 Be 的合金的硬度则为  $(7.9 \pm 0.1)$  GPa.

Schuh 等人指出, 高加载速率纳米压入的连续塑性变形可能是由于多重剪切带的同时开动使材料趋于均匀变形的<sup>[6]</sup>. 但传统观点认为, 非晶合金在高应变速率下应表现为不均匀的变形<sup>[8,10,11]</sup>. 为深入理解加载速率对非晶合金变形行为的影响规律, 需要提供直接的实验证据. 另外, 对于不同的合金成分, 其  $P-h$  曲线所反映出的锯齿的数量和大小是否直接对应于剪切带的数量和尺度, 目前也缺乏直接的实验证据.

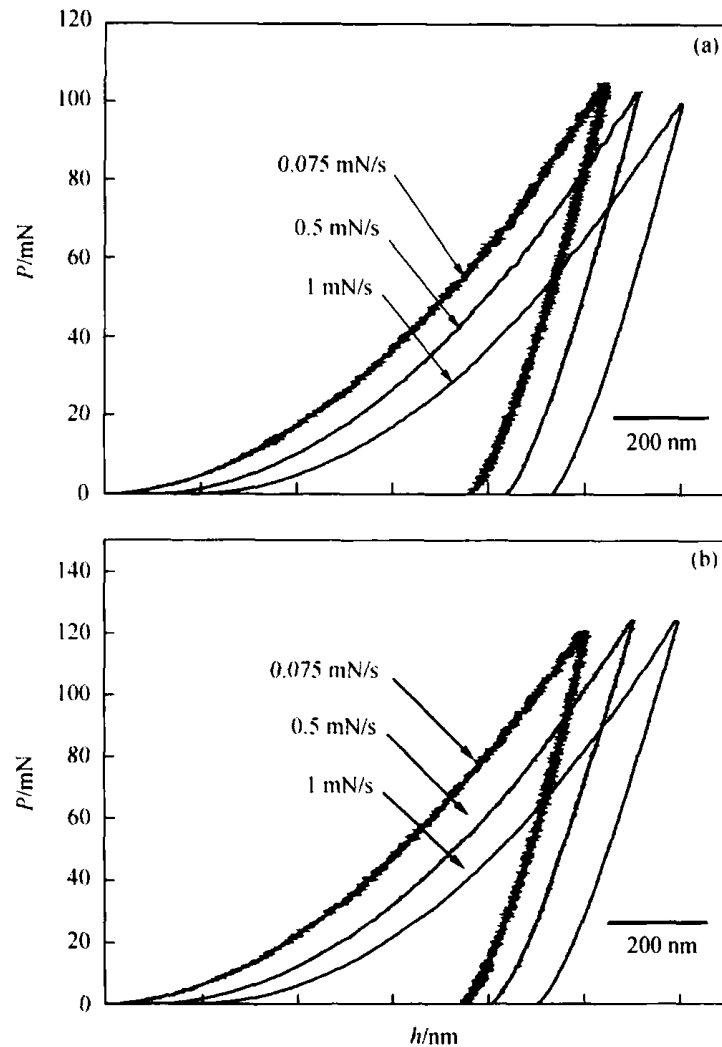


图 2 非晶合金在不同加载速率下纳米压入的  $P$ - $h$  曲线  
(a)  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ , (b)  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$

利用深度测量宏观/显微压入法结合界面粘接技术直接比较了  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  和  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$  合金的塑性变形机制, 对压痕下方的塑性变形区域进行了观测. 图 3(a)和 3(b)所示不含 Be 合金在载荷为 10 N, 加载速率分别为 15 和 1000 nm/s 时压痕下方塑性变形区域的形貌. 塑性变形区为半圆形, 包含高密度的剪切带. 从分布规律上看, 可看到两类剪切带: 半圆形剪切带和径向剪切带. 半圆形剪切带的数量明显多于径向剪切带. 图像分析表明, 在加载速率为 1000 nm/s 时剪切带的数量比 15 nm/s 时的约多 30%. 图 3(c)和 3(d)所示为含 Be 合金在载荷为 10 N, 加载速率分别为 15 和 1000 nm/s 的塑性变形区域形貌. 塑性变形区也为半圆形, 并分布大量的剪切带. 加载速率为 1000 nm/s 时的剪切带数量比 15

nm/s 时的多 100%。两种合金相比, 在相同加载速率下, 含 Be 合金的剪切带数目比不含 Be 合金的剪切带数目多约 50%。

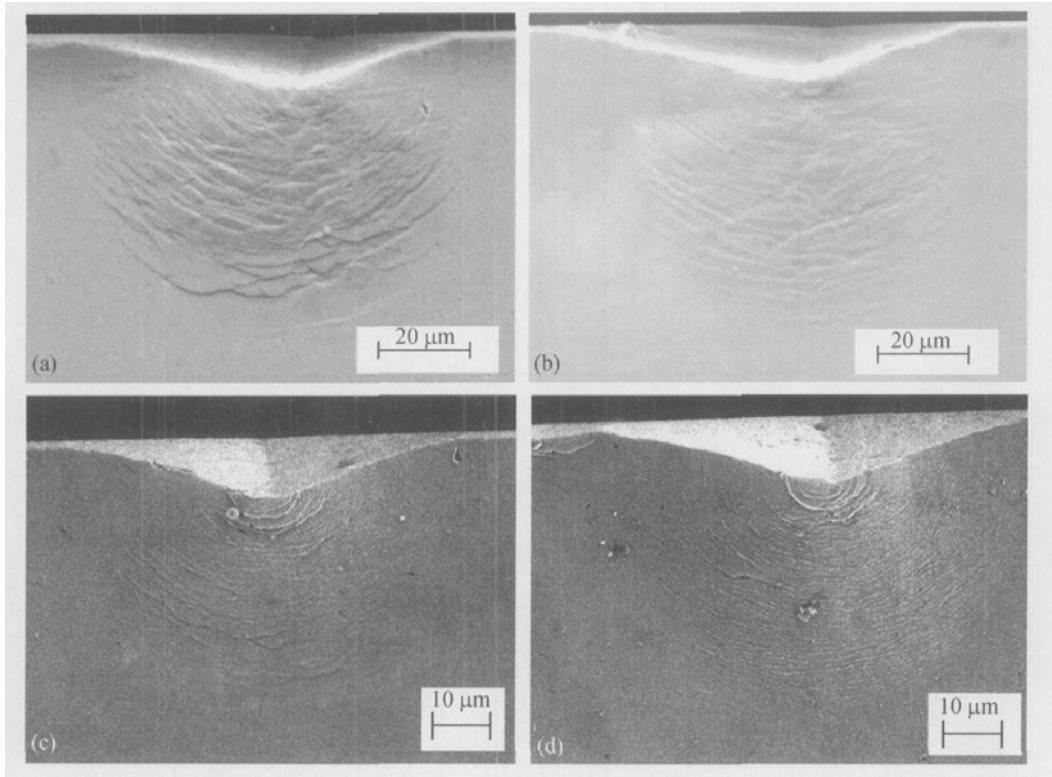


图 3 显微压入实验后两种非晶合金压痕下方塑性变形区域形貌特征

$Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ , 位移加载率为(a) 15 nm/s, (b) 1000 nm/s;  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ , 位移加载率为(c) 15 nm/s, (d) 1000 nm/s

比较两种非晶合金通过宏观/显微压入方法得到的压痕下方塑性变形区域的大小与载荷的关系: 两种合金的塑性变形区长度(压痕尖端到最外侧剪切带的距离)与压入载荷  $P$  的关系见图 4。对于两种合金,  $\delta$  均随  $P$  的增加而增大, 并且符合关系  $\delta = C_1 P^{0.5}$ , 不含 Be 合金和含 Be 合金的比例常数  $C_1$  分别为 1.47 和 1.21。同样载荷下含 Be 合金的  $\delta$  值与不含 Be 合金  $\delta$  值的比值在 0.76~0.81 之间, 而两种合金的硬度比值为 0.8。可见非晶塑性变形区域的大小与其硬度成反比, 即硬度越大, 则塑性区越小。图 5 所示为两种合金剪切带区域的归一化尺寸  $\delta/\Lambda$  ( $\Lambda = \delta + h$ , 其中  $h$  为压痕深度)与  $P$  的关系图。两种合金的  $\delta/\Lambda$  值处于 0.76~0.8 之间, 意味着两种合金的  $\delta/\Lambda$  值均与  $P$  无关。这说明  $\delta$  随载荷  $P$  有比例关系, 但剪切带变形区与压痕深度的比例关系与载荷的大小无关。

进一步比较两种非晶合金剪切带间距  $\varphi$  与载荷  $P$  及加载速率的关系。两种

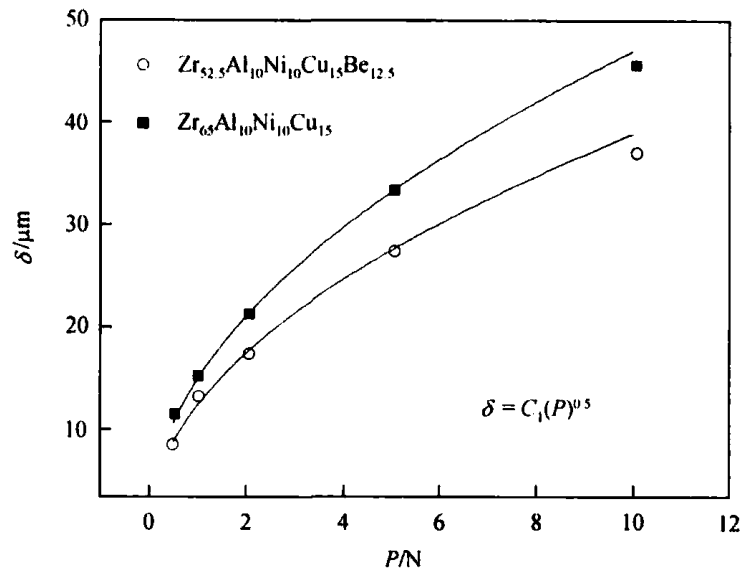


图 4  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$  和  $\text{Zr}_{52.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}\text{Be}_{12.5}$  合金剪切带区域尺寸  $\delta$  与载荷  $P$  的关系

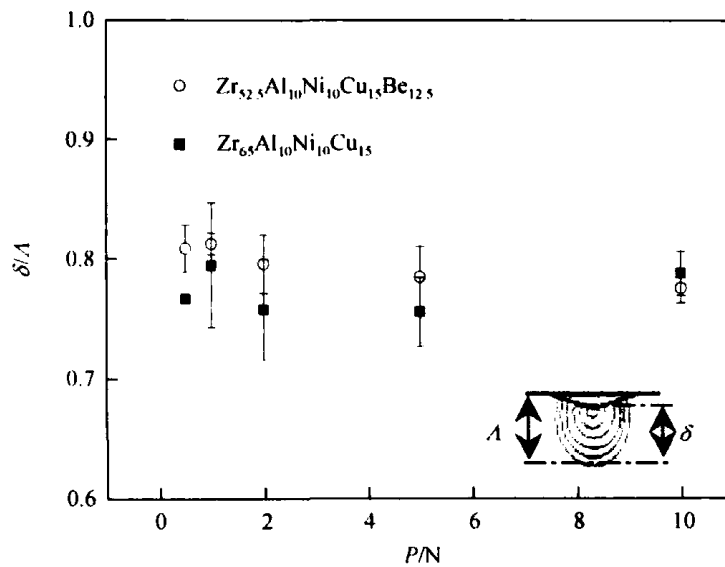
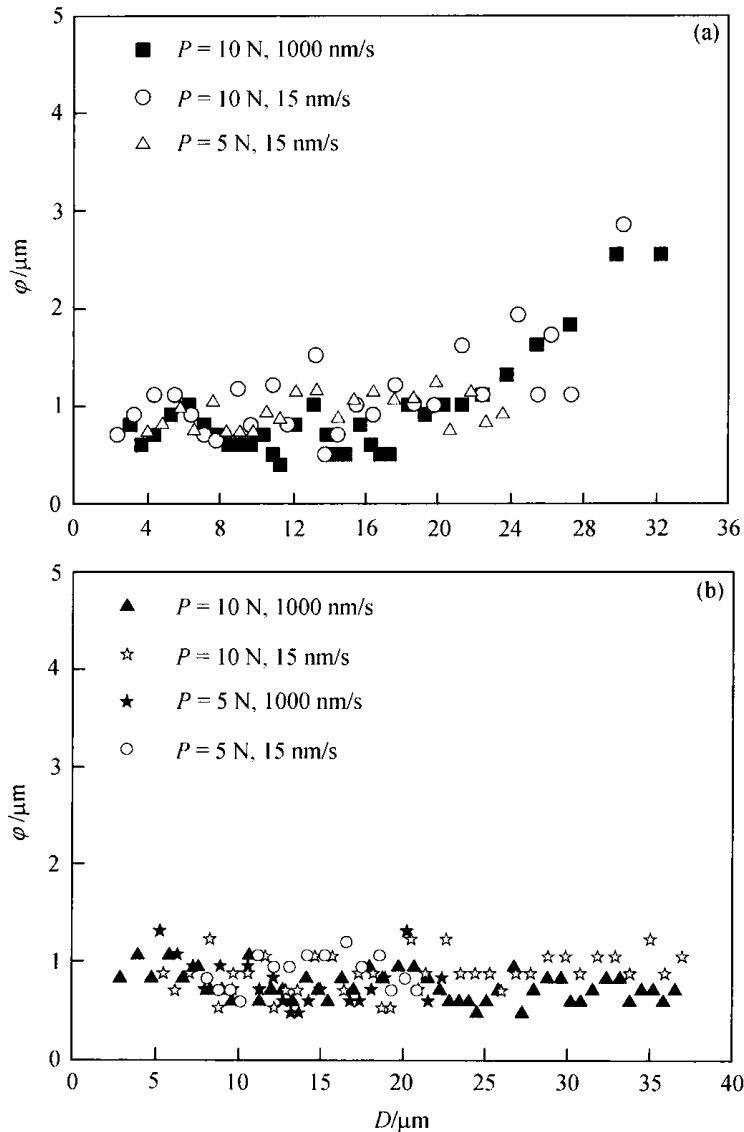


图 5 剪切带区域的归一化尺寸 ( $\delta/A$ ) 与载荷  $P$  的关系

合金的  $\varphi$  与  $P$  及加载速率的关系见图 6。不含 Be 合金的  $\varphi$  随距压痕尖端距离  $D$  的增大而增大。  $D < 20 \mu\text{m}$  时, 剪切带间距变化不明显。最大载荷为 5 和 10 N 且加载速率为 15 nm/s 时, 此范围内剪切带的平均间距均约为 0.95  $\mu\text{m}$ , 基本保持不变。  $D > 20 \mu\text{m}$  时, 剪切带间距变化较大,  $\varphi$  从接近压痕尖端的  $\sim 1 \mu\text{m}$  增大到远端的  $\sim 3 \mu\text{m}$  (图 6(a))。压痕尖端出现了孔洞扩展模型预测的静水力学的核心, 尺度约为 2  $\mu\text{m}$ 。然而, 含 Be 合金的  $\varphi$  值则与  $D$  无关(图 6(b)), 即随着压入深度的增加, 剪切带的

图 6 相邻剪切带间距  $\varphi$  与距压痕尖端距离  $\xi$  的关系(a)  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ , (b)  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ 

间距未发生变化. 最大载荷为 5 和 10N 且加载率为 15 nm/s 时, 其平均间距均约为 0.89  $\mu\text{m}$ , 也保持不变. 也就是说, 对于同一合金, 最大载荷的不同不影响  $\varphi$  与  $D$  的对应关系. 另外, 还可看到含 Be 合金的剪切带密度高于不含 Be 合金.

### 3 讨论

当  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  合金中的一部分 Zr 被 Be 代替后, 合金的硬度、模量、压缩塑性和压缩强度等力学指标都得到了提高, 这可能是 Be 的加入改变了合金的局域原子结构. 比较纳米压入实验结果, 两种合金加载曲线上的锯齿流变现象都

随加载速率的提高逐渐消失,但含 Be 合金的临界加载速率要低的多.在同样的应变速率下,含 Be 合金的单个锯齿尺度明显降低.非晶合金中锯齿流变的形成归因于单个剪切带的产生和扩展,而高加载速率下锯齿流变的消失是由于多个剪切带同时产生造成的<sup>[6]</sup>.这表明,含 Be 合金在同样加载速率下则更易于多个剪切带同时形核和扩展,这可能正是其塑性增加的原因.

对比两种非晶的宏观/显微压入实验结果,其半圆形剪切带的轮廓与 Giannakopoulos 等人用三维有限元模型在锥形压针下得到的 Mises 等应变轮廓线相似<sup>[12]</sup>.规则的同心半圆形剪切带表明两种合金在维氏压针下的压痕都是通过同中心半球壳压缩而成的,而不是切断类型. Be 取代部分 Zr 后使压痕下变形区的尺寸减小,而剪切带的数量明显增加(图 2).在不同速率压入卸载后两种合金的残余压入深度非常接近,但含 Be 合金的塑性变形区尺寸比不含 Be 合金小约 20% (图 4),这表明含 Be 合金在相对小的塑性变形体积范围内可完成同样的宏观塑性变形量.另外,在相同加载速率下,含 Be 合金剪切带数目比不含 Be 合金的增加达 50%,这也证实了在含 Be 合金中更易于多个剪切带同时产生.

从宏观/显微压痕下两种合金剪切带间距  $\phi$  与距尖端距离  $D$  的关系,可看到不含 Be 合金的  $\phi$  随  $D$  的增加成增加的趋势,而含 Be 合金的  $\phi$  比较均匀.这说明,随着压入深度的增加,对于含 Be 合金,新剪切带是在更深的材料中形成的;而不含 Be 合金,新剪切带除了在更深材料中形成,也在原有剪切带之间形成.需要指出的是,在更深的材料中形成剪切带需要的能量低于在原有剪切带之间形成剪切带所需的能量<sup>[13]</sup>.因此在塑性变形过程中,含 Be 合金中剪切带容易大量形成,导致小尺度高密度的剪切带形貌(图 3(c), 3(d)).这与纳米压入过程中相对连续的塑性变形(图 2(b))相对应,并在宏观压缩过程中表现为显著的塑性变形能力(图 1).在不含 Be 合金中,剪切带的形核相对困难,倾向于单个剪切带的扩展,剪切带数量少,每一条剪切带的尺度大(图 3(a), 3(b)),在宏观压缩时表现为有限的塑性变形能力(图 1).

Johnson 和 Lewandowski 等人认为非晶合金的塑性能力与材料的弹性常数有关,剪切模量与体模量的比值  $G/B$  低或者 Poisson 比  $\nu$  高的合金具有高的塑性变形能力,  $G/B > 0.41 \sim 0.43$  或者  $\nu < 0.310 \sim 0.320$  的非晶合金应为脆性材料<sup>[14,15]</sup>.对比本文中两种合金:不含 Be 合金的  $G/B$  值为 0.27,  $\nu$  为 0.377,而含 Be 合金的  $G/B$  值为 0.32,  $\nu$  为 0.356<sup>[16]</sup>.可见,具有较高压缩塑性的含 Be 合金具有较高的  $G/B$  和较低的  $\nu$ ,与文献[14,15]中规律相反,因此两种合金塑性能力不同的原因需进一步讨论.

Turnbull 和 Cohen 认为非晶中剪切带的形成取决于自由体积的形成和湮灭<sup>[17-19]</sup>.由此, Spaepen 提出了自由体积模型<sup>[20]</sup>:在非晶的变形过程中,剪应力的作用使原子挤入临近的较小的空洞中从而产生了自由体积;同时原子通过跃迁



和扩散等过程又会使得自由体积减少. 两个过程的竞争决定了自由体积和剪应力随剪应变的变化规律. 假设剪切带内的变形是均匀的, 则可得剪应变速率  $\frac{\partial \gamma}{\partial t}$  和约化自由体积浓度 ( $\xi$  定义为原子平均自由体积与原子硬球体积  $v^*$  的比) 的表达式:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\dot{\epsilon}}{\mu} + 2 \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{\xi} - \frac{\Delta G_m}{k_B \cdot T}\right) \sinh\left(\frac{\tau \cdot \Omega}{2k_B \cdot T}\right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = f \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{\xi} - \frac{\Delta G_m}{k_B \cdot T}\right) \cdot \left[ -\frac{2\alpha \cdot k_B \cdot T}{S \cdot \xi \cdot v^*} \cdot \left(\cosh \frac{\tau \cdot \Omega}{2k_B \cdot T} - 1\right) - \frac{1}{n_D} \right], \quad (2)$$

其中,  $\dot{\epsilon}$  为应力变化率,  $\alpha$  为几何因子,  $f$  为 Debye 频率,  $\Delta G_m$  为激活能,  $\Omega$  为原子体积,  $k_B$  为 Boltzman 常数,  $T$  为绝对温度,  $n_D$  为使自由体积  $v^*$  湮灭所需的跃迁次数,

$$S = \frac{2}{3} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \mu \right), \quad \nu \text{ 为 Poisson 比, } \mu \text{ 为剪切模量.}$$

两种合金在相同加载条件下的自由体积浓度与剪切应变的关系示于图 7 中. 在材料的某一局域, 当剪切应变达到某一值时, 自由体积产生的速率远大于湮灭的速率, 其浓度急剧增加并导致剪切带在该处形核. 由图 7 可见, 含 Be 合金自由体积浓度增加所需的应变低于不含 Be 合金. 这表明, 在该合金中剪切带更容易形核, 因此也更容易导致多个剪切带的同时产生. 这与含 Be 合金纳米压入实验中锯齿状流变消失的临界加载速率低及宏观压入实验中剪切带密度大相一致. 也正是这一原因导致了该合金压缩塑性的增强. 而在不含 Be 合金中, 由于剪切带形核较困难, 更倾向于单个剪切带的产生和扩展, 造成其塑性变形有限.

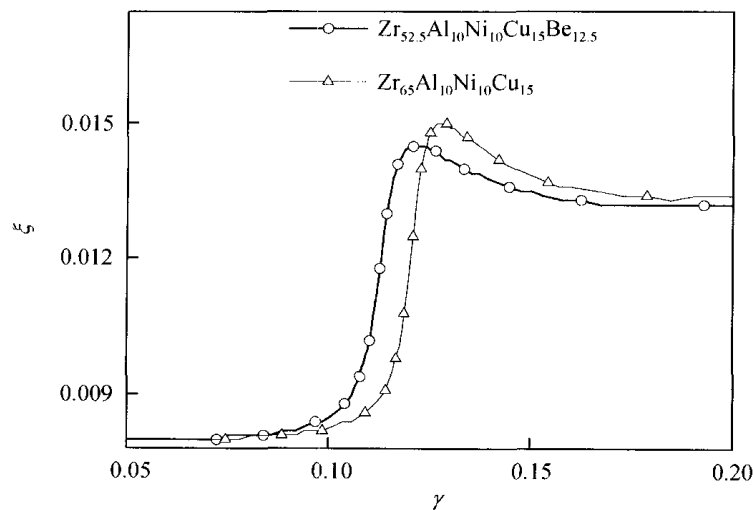


图 7 约化自由体积浓度与剪切应变的关系

另外,通过对宏观/显微压痕下两种合金剪切带特征的直接观测,可得到在高加载速率时的剪切带数目均大于低加载速率时的剪切带数目,而且每条剪切带的尺度显著减小.这为高应变率会抑制单个剪切带的扩展并趋向于多个剪切带同时开动的观点提供了直接的实验证据.

## 4 结论

Be 代替了部分 Zr 后的  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  非晶合金压缩强度和塑性有明显的提高.对于纳米压入实验,两种合金都在低的加载速率下表现出显著的锯齿流变特征,在高加载速率下为连续的塑性变形,但这种变形行为转变的临界加载速率有明显差别;在同样的加载速率,含 Be 合金的锯齿尺寸远低于不含 Be 合金的.对于宏观/显微压入实验,两种合金在高加载速率下的剪切带数量明显多于低加载速率下的数量;同样的加载条件下,含 Be 合金中形成的剪切带数量多,尺寸小,间距小;随着压入深度的增大,剪切带间距基本不变.这表明在含 Be 合金的塑性变形过程中剪切带容易形核,趋向于多重剪切带的同时开动,所以宏观塑性变形能力显著.两种合金的塑性变形能力的差异符合自由体积模型.

## 参 考 文 献

- 1 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 279 - 306
- 2 Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng R*, 2004, 44: 45 - 89
- 3 Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of  $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$  bulk metallic glass. *Acta Mater*, 2003, 51: 1167 - 1179
- 4 Xiao X S, Fang S S, Xia L, et al. Thermal and mechanical properties of  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$  bulk metallic glass. *J Alloys Compd*, 2003, 351: 324 - 328
- 5 Bian Z, He G, Chen G L. Investigation of shear bands under compressive testing for Zr-base bulk metallic glasses containing nanocrystals. *Scripta Mater*, 2002, 46: 407 - 412
- 6 Schuh C A, Nieh T G. A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2003, 51: 87 - 99
- 7 Schuh C A, Argon A S, Nieh T G, et al. The transition from localized to homogeneous plasticity during nanoindentation of an amorphous metal. *Philos Mag A*, 2003, 83: 2585 - 2597
- 8 Greer A L, Castellero A, Madge S V, et al. Nanoindentation studies of shear banding in fully amorphous and partially devitrified metallic alloys. *Mater Sci Eng*, 2004, A375-377: 1182 - 1185
- 9 Jiang W H, Atzmon M. Rate dependence of serrated flow in a metallic glass. *J Mater Res*, 2003, 18: 755 - 757
- 10 Argon A S. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall*, 1979, 27: 47 - 58
- 11 Jeamy H J, Chen H S, Wang T T. Plastic flow and fracture of metallic glass. *Metall Trans*, 1972, 3: 699 - 708
- 12 Giannakopoulos A E, Larsson P L, Vestergaard R. Depth-sensing indentation tests in studying plastic instabilities. *Int J Solids Struct*, 1994, 31: 2679 - 2689
- 13 Wendelin, Wright J, Hufnagel T C, et al. Free volume coalescence and void formation in shear bands in

- metallic glass. *J Appl Phys*, 2003, 93: 1432 - 1437
- 14 Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philos Mag Lett*, 2005, 85: 77 - 87
  - 15 Schroers, Johnson W L. Ductile bulk metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 255506 - 255509
  - 16 Li W H, Wei B C, Zhang T H, et al. Mechanical behavior of  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  and  $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$  bulk metallic glasses. *Mater Trans*, 2005, 12: 2954 - 2958
  - 17 Turnbull D, Cohen M H. Free-volume model of the amorphous phase: glass transition. *J Chem Phys*, 1961, 34: 120 - 125
  - 18 Turnbull D, Cohen M H. On the free-volume model of the liquid-glass transition. *J Chem Phys*, 1970, 52: 3038 - 3041
  - 19 Cohen M H, Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses. *J Chem Phys*, 1959, 31: 1164 - 1169
  - 20 Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall*, 1977, 25: 407 - 415