

块状非晶合金及其复合材料研究进展*

胡壮麒 张海峰

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要 本文结合本研究组近几年的部分研究结果, 围绕制备-结构-性能之间的相互关系和内在机制, 通过调控合金熔体加热和凝固过程以及复合材料界面结构的设计, 制备出几种结构可控和性能优异的非晶合金及非晶复合材料. 其中 (Ti, Zr) 基非晶块体材料尺寸在 50 mm 以上, 非晶复合材料特别是结构可控的晶态/非晶态双连续相复合材料具有良好的力学性能. 研究工作涉及锆基、镁基、镍基和钛基等主要合金体系及其复合材料, 在综合分析和论述的基础上, 力图清晰地认识和理解制备-结构-性能之间的内在关系. 非晶合金的大量应用一直是待攻克的重要目标, 期望颇具特色的非晶复合材料能得到实际应用.

关键词 块状非晶合金, 非晶基复合材料, 凝固控制

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2010)11-1391-31

RECENT PROGRESS IN THE AREA OF BULK AMORPHOUS ALLOYS AND COMPOSITES

HU Zhuangqi, ZHANG Haifeng

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: HU Zhuangqi, professor, Tel: (024)23971827, E-mail: zqhu@imr.ac.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2006CB605201), National Funds for Distinguished Young Scholars (No.50825402) and National Natural Science Foundation of China (No.50731005)

Manuscript received 2010-07-29, in revised form 2010-09-08

ABSTRACT Bulk metallic glass (BMG) and its composite (BMGC) are new members in the area of materials science and engineering. In this paper, we simply reviewed the development history, especially introduced our recent progress referred to Ti-, Ni-, Zr- and Mg-based BMGs and BMGCs. The study of the microstructures of BMGs prepared by controlling the solidification conditions indicates that the microstructure of BMG is flexible. Several factors including the casting temperature, the mold temperature and the mold material *etc.* influencing on the glass formation, microstructures and properties were studied. The relationship among processes, structures and properties of BMGs is furthermore illustrated. Some BMGs and BMGCs were prepared by mediating the solidification conditions and designing the novel composite structures, of which the size of Ti-based BMG reaches 50 mm, and crystal/BMG bi-continuous phase composites exhibit good properties. Investigations reveal that the application of these BMG and BMGCs will be expected in the near future.

KEY WORDS bulk metallic glass, bulk metallic glass matrix composite, solidification controlling

块状非晶合金的出现和研究至今近 30 年, 取得了丰厚的研究成果, 已成为当前最活跃的金属材料研究领域之一 [1-26]. 目前, 非晶合金临界尺寸已经达到几个厘米

(表 1)^[27-45], 能够满足作为结构材料应用对尺寸的要求; 同时它具有如高强度、高弹性、良好的耐蚀性和优良的磁学性能等优异性能, 能作为集众多优点于一体的新型材料应用于功能材料领域. 此外, 作为一种微观结构奇特的材料, 与之相关的大量基础科学研究也推动了人们对液体和玻璃材料的深入理解.

近年来, 块体非晶合金研究领域中, 诸多热点问题研究如非晶的原子结构^[46-50]、室温塑性^[51-55]、断裂韧性和强度^[56,57]、纳米尺度非晶的力学性能^[58,59]、非晶制备技术的发展^[60-62]和非晶合金的成形^[63]以及实际应

* 国家重点基础研究发展计划项目 2006CB605201 及国家杰出青年基金项目 50825402 和国家自然科学基金 50731005 资助
收到初稿日期: 2010-07-29, 收到修改稿日期: 2010-09-08
作者简介: 胡壮麒, 男, 1929 年生, 研究员, 中国工程院院士
DOI: 10.3724/SP.J.1037.2010.00381

表 1 高非晶形成能力 (临界尺寸大于 20 mm) 的合金及其发现时间和制备方法
Table 1 Bulk metallic glasses with the size over 20 mm

System	Alloy composition (atomic fraction), %	Critical Size mm	Method	Year	Ref.
Pd base	Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	72	Water quenching	1997	[27]
	Pd ₃₅ Pt ₁₅ Cu ₃₀ P ₂₀	30	Water quenching	2005	[28]
Zr base	Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	>25	Copper mold casting	1993	[29]
	Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	30	Copper mould suction casting	1996	[30]
	Zr ₆₀ Cu ₂₅ Fe ₅ Al ₁₀ /	20	Copper mold casting	2009	[31]
	Zr _{62.5} Cu _{22.5} Fe ₅ Al ₁₀				
	Zr ₆₁ Ti ₂ Nb ₂ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{17.5} / Zr ₆₀ Ti ₂ Nb ₂ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{18.5}	20	Tilt casting	2009	[32]
RE base	Zr _{50.5} Cu _{30.5} Ni ₄ Al ₁₁ Ag ₃	20	Copper mold casting	2008	[33]
	Y ₃₆ Sc ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	25	Water quenching	2003	[34]
	(La _{0.5} Ce _{0.5}) ₆₅ Al ₁₀ (Co _{0.6} Cu _{0.4}) ₂₅	25	Tilt-pour casting	2007	[35]
	La ₆₅ Al ₁₄ (Cu _{5/6} Ag _{1/6}) ₁₁ (Ni _{1/2} Co _{1/2}) ₁₀	30	Water quenching	2007	[36]
Mg base	Mg ₅₄ Cu _{26.5} Ag _{8.5} Gd ₁₁	25	Copper mold casting	2005	[37]
Pt base	Pt _{42.5} Cu ₂₇ Ni _{9.5} P ₂₁	20	Water quenching	2004	[38]
Ni base	Ni ₅₀ Pd ₃₀ P ₂₀	21	Water quenching	2009	[39]
ZrCu base	Zr ₄₈ Cu ₃₆ Al ₈ Ag ₈	25	Copper mould injection casting	2007	[40]
		20—25	water quenching	2008	[41]
	Zr ₄₆ Cu ₃₈ Ag ₈ Al ₈	20	Copper mould injection casting	2008	[42]
	Zr ₄₈ Cu ₃₄ Al ₈ Ag ₈ Pd ₂	30	Copper mold casting	2007	[43]
TiZr base	(Ti _{36.1} Zr _{33.2} Ni _{5.8} Be _{24.9}) ₉₁ Cu ₉	>50	Water quenching	2010	[44]
	Ti _{32.8} Zr _{30.2} Fe _{5.3} Cu ₉ Be _{22.7}	>50	Water quenching	2010	[45]

用等, 都取得了一些令人欣喜的进展. 尽管 X 射线衍射 (XRD) 和中子散射实验等实验手段的进步和计算机模拟的发展使非晶合金的结构研究取得了一定成果, 但是, 非晶合金形成本质的认识、微观原子结构实验测定和描述还有很大的局限性. 由于缺乏对非晶合金结构的完整理解和精确描述, 使人们无法完全明确地认识和解释非晶合金的各种独特性能, 也无法建立统一的理论来指导非晶合金的性能优化. 材料的发展很大程度上依赖于其制备技术的进步, 材料的商业应用又受制于其工业化制备技术的成熟和规范. 非晶合金的制备采用的是快速或近快速凝固, 不同于常规铸造, 合金的凝固时间极短, 期间可控制的因素很少. 正因如此, 非晶合金的制备受到众多主观和客观因素的影响, 导致非晶合金的形成能力和性能缺乏稳定性. 这种现状不仅影响基础理论的研究, 更严重阻碍了非晶合金的工业化生产和大规模商业应用. 现阶段非晶合金应用需求迫在眉睫, 这就要求我们更好地理解非晶合金的制备—结构—性能之间的关系, 规范非晶合金的制备技术, 为非晶合金的规模应用提供理论指导和技术储备.

已有大量的文章^[1-26]从不同角度对非晶合金的研究和发展进行了评述. 本文将围绕非晶合金的制备—结构—性能之间的关系, 从合金熔体的凝固控制角度, 综述非晶合金及其复合材料研究领域近期的研究进展.

1 块状非晶合金的形成和可制造性

Turnbull 和 Cohen^[64,65]认为, 只要冷却速率足够高, 任何合金熔体都可以保持其结构, 直至发生玻璃转变, 形成非晶态结构. 这一观点也被分子动力学模拟所证实. 这里就涉及了合金熔体形成非晶态结构的难易问题, 即非晶合金的形成能力问题, 通常采用临界尺寸或者临界冷却速度来评价合金的非晶形成能力高低. 但是, 由于这 2 个参数的不易得性, 人们基于不同的理论和观点发展出一系列的定性方法或者定量判据^[4,66-75], 指导非晶合金成分设计, 促进了非晶合金的研究.

然而, 大部分判据或方法的提出都基于稳态均匀形核理论. 该理论认为合金熔体中无预存有序团簇, 这与形成非晶合金的熔体结构特征相左. 现在普遍认为, 非晶合金熔体中存在大量的化学短程序和拓扑短程序, 甚至中程序. 早在一个多世纪前, Ostwald^[76]在讨论相变过程时, 认为自然界的相变过程有一个普遍规律, 曾这样描述过: “系统由不稳定状态向稳定状态转变过程中, 并不是直接转变为最稳定的状态 (即对应于自由能最低的状态), 而是倾向于通过一系列与最初状态最接近的中间状态 (即可能的亚稳转变) 来传递, 最终达到稳定状态.”. 这称之为 Ostwald 阶段原则. Ostwald 阶段原则反应了相变过程中系统的热力学和动力学相互耦合的结果. 我们认为合金的熔化过程

也遵从 Ostwald 阶段原则, 即固态原子有序排列向液态原子无序排列转变, 中间也需经历一系列亚稳转变, 最终向真实溶液转变。在较低的温度下, 液态金属应含有大量的亚稳团簇。这种对液态金属结构演化的描述与 Tanaka^[77,78] 的双参数液态模型相一致。Tanaka 认为液态金属存在两个特征温度: 第一特征温度是指物质成为液态的温度, 即通常所说的物质的熔点; 第二特征温度是指物质成为理想平衡溶液的温度。也就是说, 液态金属在升温的过程中存在相变。在第一特征温度与第二特征温度之间, 液态金属处于亚稳态, 含有大量的有序结构。而初始有序结构的对称性与原始合金的结构相关, 通常将这种现象称之为结构的遗传性。这种液态金属的结构特性也被计算机模拟和实验所证实。Wang 等^[79] 利用液态金属高温 XRD 研究发现, Fe 熔体的配位数和原子团簇相关半径在 1600—1650 °C 的温度范围内存在一个突变, 说明 Fe 熔体中发生了结构的转变。在液态 Pb-Sn, In-Sn, Pb-Bi, Sb-Bi 和 Fe-B 等熔体中, 一些结构敏感的物理性质随温度的升高出现了异常变化, 表明了合金熔体发生了温度诱导的液-液结构转变^[80]。对于 Fe-Al 液态合金的结构研究^[81] 也发现, 在较宽成分范围的熔体中都存在着一种化学有序的类型 Fe₂Al₅ 原子团簇, 尺度超过常见的液态短程有序, 属于中程有序结构。随着温度的升高, 局域有序结构会发生变化, 逐渐消融^[82-87]。

非晶合金的形成过程就是抑制晶体形核和长大的过程。晶体的形核过程主要受制于 2 个互相竞争的因素: 原子构形由液态转化为固态引起的自由能的变化, 这个因素是晶胚不断长大的驱动力; 晶胚形成后导致液/固界面存在所需要的能量, 这个因素制约着晶胚的形成和晶核的长大。这 2 个因素之间的竞争将决定非晶合金的形成。已有的研究^[88] 表明, 有序结构将有利于降低过冷液态金属的自由能, 这有利于非晶合金的形成。但是, 有序结构的存在也影响液/固界面能^[89]。当液态金属中局域结构的对称性与竞争晶态相的对称性相似时, 液/固界面能将大大降低, 甚至可以降低 1—2 数量级^[90], 反之亦然。如上所述, 液态金属结构亚稳特性使其局域结构具有多样性, 这种多样性将严重影响其随后的结晶行为, 进而影响其非晶形成能力及获得的非晶合金的结构和性能。也就是说, 不同凝固条件下的合金熔体形成非晶合金样品的尺寸不同。在这里我们将合金熔体在制备过程中表现的形非晶能力, 称之为非晶合金的表现形成能力, 也称之为非晶合金的可制造性, 以区别于上文所述非晶合金的形成能力。

尽管对非晶合金的制备工艺技术认识由来已久, 例如, Xing 等^[91] 和 Popel 等^[92] 利用熔体过热处理提高铝基、铁基和钛基合金的形成能力; Kui 等^[93] 利用熔体包敷法处理钨基合金; Tamura 等^[94,95] 利用电磁场技术处理镁基和铁基合金熔体, 提高其形成能力等。但是重

视不足, 其原因一是对非晶合金的结构认识不足; 二是非晶合金的制备是快速或近快速凝固, 不同于常规铸造, 合金的凝固时间极短, 期间可控制的因素很少。然而, 正是由于这种对非晶合金的制造性的研究不足, 导致了非晶合金的性能缺乏稳定性。因此, 正确认识合金的非晶形成能力及其可影响因素, 重视非晶合金的可制造性的研究, 对清楚的认识非晶合金制备-结构-性能之间的关系和推进非晶合金的应用具有积极意义。

2 非晶合金制备过程的凝固控制

2.1 晶态相竞争机制和非晶合金的形成

非晶合金的成分通常接近于低熔点的共晶成分^[67], 它们的短程序可以用对低熔点共晶的组成稳定相间的竞争来表征。正是这种竞争抑制了结晶过程。另外, 非晶合金的局部有序可能与附近晶态相相似, 也可能不相似。因为在局部结构单元中中程无序, 所以存在于局部尺度上的电子结构特点可能是宏观尺度的角度平均化。

研究表明, 块状非晶合金和金属间化合物的共同点之一是主要组元之间具有强烈的化学结合力。从热力学角度, 可以认为非晶相和金属间化合物分别对应于合金的亚稳相和平衡相。金属间化合物是非晶形成的有力竞争生长相。近年发展的块状非晶合金涉及金属、过渡金属、类金属及稀土元素等, 主要组元组合有 Zr-Al-Ni-Cu, Mg-Y-Cu, Nd-Fe-Al 和 Pd-Ni-Cu-P 等。这些合金组元之间都能形成多种金属间化合物, 如 Zr-Ni-Al-Cu 合金可以形成 Zr₂Cu, Zr₁₀Cu₇ 和 Zr₂Al 等化合物, Pd-Ni-Cu-P 合金可以形成 Ni₃P, Cu₃P 和 Ni₂P 化合物等。因此可以认为, 块状非晶合金的成分是由多个金属间化合物成分组合而成。块状非晶合金从液态冷却形成非晶态是由于这些金属间化合物形核及生长被动力学条件所抑制, 如果没有动力学限制, 则在液态的冷却过程中首先发生金属间化合物的形核及生长, 最终形成复相金属间化合物。

非晶结构是液相结构冻结的结果, 与液相结构非常相近。因此, 对玻璃结构的分析在一定程度上可以反应液态结构的特征。对 La₅₅Al₂₅Ni₂₀ 非晶合金的结构分析^[96] 发现, Ni 原子周围 La 原子的配位数与对应晶态合金不同, La 原子的长程扩散是结晶形核及长大的阻力; 还发现在过冷液相区进行时效处理, 结构中的化学和拓扑短程序几乎没发生变化, 可见原子的扩散阻力很大, 玻璃结构非常稳定。对 Zr-Al-Ni-Cu 非晶合金的结构分析发现, Zr-Zr 原子对间距等于其原子直径, 但 Zr-Ni 原子对间距 (0.2670 nm) 显著小于两原子半径之和 (0.2840 nm), 这表明 Zr-Ni 原子之间强烈地化学结合。实验还表明, Zr 原子周围的 Al 原子配位数随时效及晶化的发生而增加很多, 说明 Al 原子的长程扩散将是结晶形核及长大的阻力。同样地, 对 Zr₇₀Ga₁₀Ni₂₀ 非晶合金的结构分析^[97] 发现 Ga 与 Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 非晶合金中 Al 的作用相同。

对非晶合金的结构分析表明, 非晶合金短程的原子排列与对应晶态合金有很大区别, 例如上述 La, Al 和 Ga 等原子在非晶态结构中的排列均不同于对应的晶体合金. 这说明局部原子结构是强玻璃形成能力及高稳定性的主要原因. 另一方面, 平衡结构中存在不止一种化合物, 由于原子尺寸差异大以及原子之间不同的化学亲和力而互相交织在一起, 这些都严重阻碍结晶形核及长大. 通过改变或控制不同的动力学条件可以抑制晶态相的析出, 有效改善非晶合金的形成能力.

从动力学角度, 液相黏度与原子扩散能力有关, 在过冷液相区, 随温度降低液相黏度急剧增加, 黏度增加将阻碍原子扩散和结构重排, 因此阻碍平衡相形核与长大. 促进玻璃态形成合金的 T_g/T_m (T_g 为玻璃转变温度, T_m 为熔化温度) 越高, 液相黏度随温度降低而增大的速率越大, 玻璃的形成能力越强. 在一定温度下, 合金成分的不同也影响其黏度. 金属间化合物及大块玻璃合金液相中都有大量化合物局域结构或原子短程序, 因此显著增大合金的黏度. 值得注意的是, 大块非晶合金由原子尺寸不同的多组元组成, 有不同类型的化合物局域结构, 原子的堆垛结构更加紧密, 因此液相时的黏度更高. 锆基大块玻璃合金系统的测量和计算结果^[98] 都表明, 熔点时的液相黏度比非大块玻璃合金高 1—2 个数量级. 高黏度增大了合金在过冷液相区的稳定性.

在经典的形核理论中, 均匀形核的稳态形核率 J^* 可表示为^[99]

$$J^* = Z\beta^* N \exp(-\Delta G^*/(kT)) \quad (1)$$

式中, Z 是 Zeldovich 因子, β^* 是单个原子被临界晶核吸收的频率, N 是单位体积中平衡的核胚数, ΔG^* 是形成临界晶核所需的形核功, T 是热力学温度, k 是 Boltzman 常数. 与时间有关的瞬态形核理论考虑到原子的扩散需要时间, 同时考虑到快速凝固过程中的非均匀形核, 形核功 ΔG^* 上应加上形状因子 $f(\theta)$ (θ 为形核质点与合金熔体间的润湿角)

$$f(\theta) = 0.25(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (2)$$

则瞬态形核率的表达式为

$$J^* = Z\beta^* N \exp(-f(\theta)\Delta G^*/(kT)) \cdot \exp(-\tau/t) \quad (3)$$

式中, τ 为形核孕育期, t 为等温时间. 冷却速率越大, 等温时间越短, 孕育期越长, 形核率越低.

Xu^[100] 定义了 β^* 的表达式, 认为 β^* 与晶胞的大小与复杂程度相关

$$\beta^* = \frac{S^*DX_a}{a^4} \quad (4)$$

式中, S^* 为液相与晶核的有效接触面积, D 为原子的扩散系数, X_a 为液相中溶质原子的摩尔分数, a 为晶格常数.

以上各式表明, 晶胞尺寸越大, 相应的形核率越小, 有利于非晶合金的形成. 表 2 总结了某些金属—类金属型和金属—金属型非晶合金的平衡相结构的晶格常数和临界冷却速率.

从晶体长大的角度, 晶体的生长速度正比于线性动力学系数, 而线性动力学系数与相结构密切相关. 表 3 给出了纯金属 (Ni, Co), 半导体 (Si, P), 金属间化合物 (FeSi, CoSi), 准晶体 (Al_5Fe_2) 和氧化物陶瓷 ($YFeO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$) 的晶胞体积与线性生长系数的关系. 晶胞体积越大, 结构越复杂, 线性动力学系数越小. 以上的分析也为我们提供了两种抑制晶态相析出的思路: 一是增加晶态相的结构复杂性和晶胞尺寸; 二是增加竞争晶态相的成分多样性.

我们首先在 Co—Hf—B 合金系中验证了这一想法的可行性^[108]. Co—Hf—B 三元系中, 合金熔体凝固时有 4 个共晶反应发生, 分别为

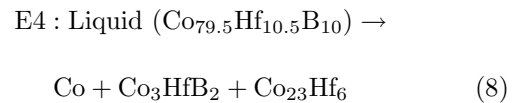
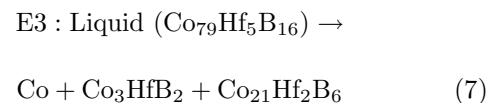
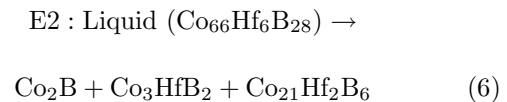
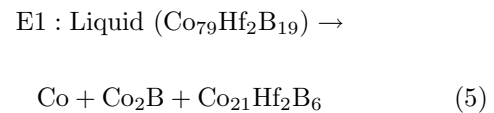


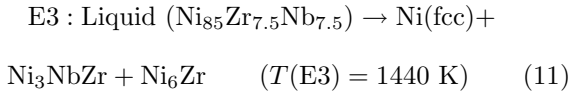
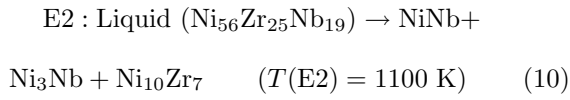
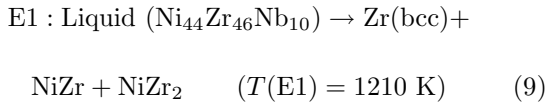
表 2 几种典型非晶合金平衡相组成、晶格常数和临界冷却速度

Table 2 Phase constitutions, lattice parameters and critical cooling rates of typical amorphous alloys

Type	Alloy system	Equilibrium phase	Critical cooling rate, K/s
Metal-Semimetal	Fe-B	Fe ₃ B ($I\bar{4}$; 0.87 nm, 0.43 nm)	10 ⁶
	Ni-P	Ni ₃ P ($I\bar{4}$; 0.89 nm, 0.44 nm)	10 ⁵
Metal-Metal	Ni-Zr	Zr ₂ Ni ($Fd3m$; 1.2 nm)	10 ⁵
	Ni-Nb	NiNb ($R\bar{3}m$; 2.7 nm, 0.49 nm)	10 ⁵
Metal glass	Zr-Al-Ni-Cu	Zr ₁₀ Cu ₇ (C_2 ; 1.26 nm, 0.9 nm, 0.9 nm)	10 ²
	Mg-Cu-Y	Mg ₂ Cu ($Fddd$; 1.8 nm, 0.9 nm, 0.5 nm)	10 ²

其中, 相比于 E1, E3 和 E4, E2 具有最复杂的相组成. 实验表明, E2 具有最强的非晶形成能力. 实验结果证实了具有复杂相组成的合金成分具有高的非晶形成能力, 同时揭示了通过选择平衡晶态相的类型可以有效地设计具有高非晶形成能力的合金. Ni-Zr-B 合金系的研究^[109]也得到了相似的结论.

更为重要的是, 这一构想结合 CALPHAD 相图计算技术将为研究者提供合理合金设计, 以提高合金的非晶形成能力^[110]. 图 1 为通过 CALPHAD 计算获得的 Ni-Nb-Zr 三元系的液相面投影图和液相温度随 Nb 含量变化关系^[109]. 图中反映了 Ni-Nb-Zr 三元合金系有 3 个共晶反应, 分别为



其中, E2 共晶点由 4 相组成, 分别为液相, NiNb ($a = 0.5114 \text{ nm}$, $b = 0.4224 \text{ nm}$, $c = 0.4538 \text{ nm}$), Ni₃Nb ($a=0.49 \text{ nm}$, $c=2.664 \text{ nm}$) 和 Ni₁₀Zr₇ ($a=0.9211 \text{ nm}$, $b=0.9156 \text{ nm}$, $c=1.238 \text{ nm}$). 产物均为复杂的金属间化合物. Ni-Nb 二元系的最佳非晶形成成分为 Ni_{61.5}Nb_{38.5}^[111]. 因此, 从 Ni_{61.5}Nb_{38.5} 合金向 E2 方向合金化, 如图 1a 中虚线箭头所示, 将改善合金的非晶形成能力. 因此, 可以得到, Ni₁₀Zr₇ 具有比较大的晶胞尺寸, 那么从边缘共晶点到 E2 的方向上, 会发现最佳非晶合金形成区域.

图 2 为实验确定的 Ni-Nb-Zr 三元合金系的块状非晶合金形成范围^[112]. 可以看出, Ni-Nb-Zr 三元系具有

很宽的非晶形成区域. 直径为 2 mm 的非晶态合金形成范围是 60%<Ni<64%, 28%<Nb<38% 和 0<Zr<9% (原子分数). 其中, 在一个极小的区域, 合金可以制备成直径为 3 mm 的块状非晶态合金. 在 3 mm 块状非晶形成区域中, Zr 含量变化范围极小, 也就是说, Zr 含量的变化对 Ni-Nb-Zr 合金的非晶形成能力影响显著. 实验确定的 Ni-Nb-Zr 三元系的非晶形成范围与计算获得的合金

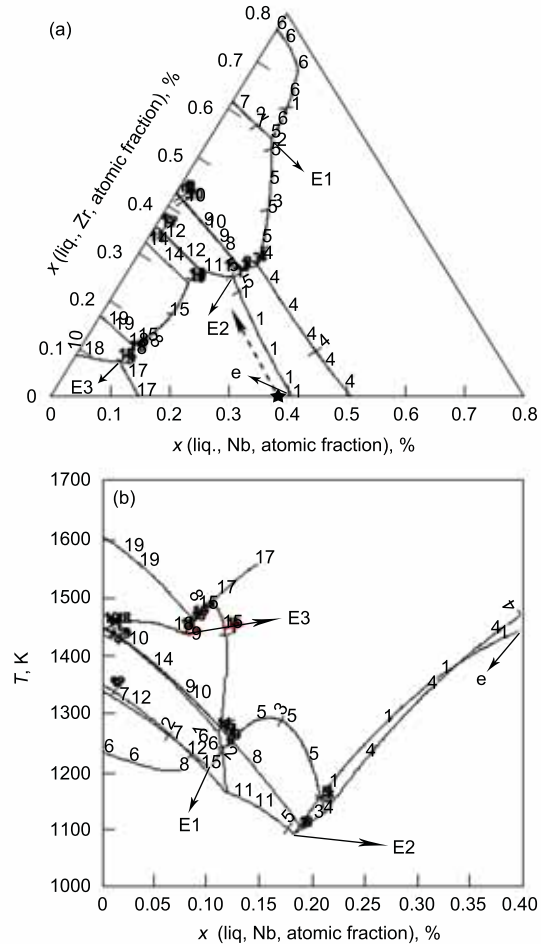


图 1 Ni-Nb-Zr 三元系液相线投影面和液相单变量线随液相中 Nb 含量的变化曲线 (E1, E2, E3 和 e 均指共晶反应点)^[109]

Fig.1 Liquidus projection (a) and the dependence of univariant line with Nb content of the liquidus projection (b) in the Ni-Nb-Zr system (E1, E2, E3 and e denote the eutectic reaction point, respectively)^[109] (1: NbNi_{MU} liquid F0 Ni₃Nb, 2: NbNi_{MU} liquid F0 Ni₁₀Zr₇, 3: NbNi_{MU} liquid F0 NiZr, 4: bcc_{A2} liquid F0 NbNi_{MU}, 5: bcc_{A2} liquid F0 NiZr, 6: bcc_{A2} liquid F0 NiZr₂, 7: NiZr liquid F0 NiZr₂, 8: Ni₁₀Zr₇ liquid F0 NiZr, 9: Ni₁₀Zr₇ liquid F0 Ni₁₁Zr₉, 10: Ni₁₁Zr₉ liquid F0 NiZr, 11: Ni₁₀Zr₇ liquid F0 Ni₃Nb, 12: Ni₁₀Zr₇ liquid F0 Ni₂₁Zr₈, 13: Ni₂₁Zr₈ liquid F0 Ni₃Nb, 14: Ni₂₁Zr₈ liquid F0 Ni₇Zr₂, 15: Ni₃Nb liquid F0 Ni₇Zr₂, 16: Ni₃Nb liquid F0 Ni₅Zr, 17: fcc Al liquid F0 Ni₃Nb, 18: fcc Al liquid F0 Ni₅Zr, 19: Ni₅Zr liquid F0 Ni₇Zr₂)

表 3 某些材料的晶胞体积和线性生长系数

Table 3 Linear growing coefficients and unit cell volumes of some materials

Parameter	Cell volume, 10 ⁻³ nm ³	Coefficient, m/(s·K)
Ni	44.36	1.83 ^[101]
Co	22.03	1.88 ^[101]
Si	78.4	0.17 ^[102]
P	86.97	0.17 ^[103]
FeSi	90.4	0.014 ^[104]
CoSi	86.94	0.02 ^[104]
Al ₅ Fe ₂	206.82	5×10 ⁻³ ^[105]
YFeO ₃	223	1×10 ⁻³ ^[106]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1731	3.5×10 ⁻⁵ ^[107]

化路线符合较好。但是,最佳玻璃形成能力的合金离共晶点 E2 相距较远,这可能与相图计算的准确性和 Zr 元素的添加对液态金属局域结构的改变以及析出相类型的改变相关。扩展 X 射线吸收精细谱 (EXAFS) 研究^[113]表明,当 Zr 进入 Ni-Nb 合金中,非晶合金的局域结构发生

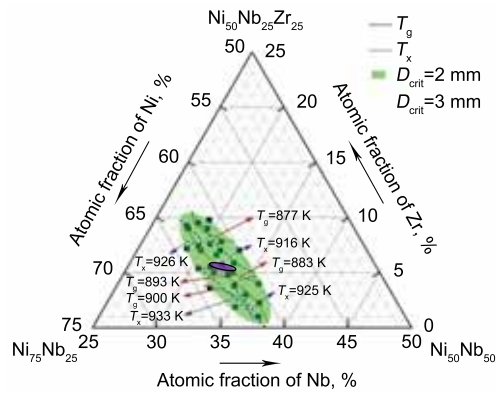


图 2 Ni-Nb-Zr 三元系的非晶形成范围及相应的玻璃转变温度和初始晶化温度的变化趋势 (大椭圆是直径为 2 mm 的非晶合金形成区域,小椭圆是直径为 3 mm 的非晶合金形成区域)^[112]

Fig.2 Schematics of the glass formation and variation of T_g and T_x in the Ni-Nb-Zr system (the solid grey ellipse corresponds to the region where BMGs with at least 2 mm in diameter can be formed, and the solid black ellipse to 3 mm diameter BMGs)^[112]

变化, Ni 原子的近邻结构中, Zr 和 Nb 发生竞争,更倾向于形成 Ni-Zr 键对而不是 Nb-Zr 键对。这种变化将会影响合金的凝固过程中的相析出,从而改变合金的非晶形成能力。

图 3a—e 分别为直径为 2.5 mm 不同成分的合金 $Ni_{61.5}Nb_{38.5-x}Zr_x$ ($x=1, 3, 5, 7, 9$, 原子分数) 铸态棒材的透射电镜 (TEM) 明场像^[110], 显示了竞争析出晶态相与非晶形成能力之间的关系。可以看出,当合金的 Zr 含量低于 3% 时, $Ni_{61.5}Nb_{37.5}Zr_1$ 合金由 NiNb 和 Ni_3Nb 相组成,尺寸大约为 400 nm。 $Ni_{61.5}Nb_{35.5}Zr_3$ 合金也由 NiNb 和 Ni_3Nb 相组成,但是尺寸仅为 20 nm。当合金 Zr 含量为 5% 时,如图 3c 所示,合金结构在 TEM 下均匀一致,电子衍射谱也为典型的非晶晕环,表明合金为非晶态结构。随着 Zr 含量的进一步提高,合金样品的相组成又发生了变化。当 Zr 含量为 7% 时,如图 3d 所示,非晶基体上分布一些析出相,尺寸约为 50 nm,经鉴定为斜方 $Ni_{10}(Nb, Zr)_7$ 。当 Zr 含量为 9% 时,如图 3e 所示, $Ni_{10}(Nb, Zr)_7$ 相首先析出,得到了充分长大,尺寸大约为 500 nm;剩下的液体形成一种新相,图中以 A 标示。这说明 Zr 含量的进一步提高损害了合金的非晶形成能力。可见,随着 Zr 含量的增加,合金的竞争析出相 NiNb 和 Ni_3Nb 的长大开始被抑制,随后合金的非晶形成能力达到最佳,最后由于新相 $Ni_{10}(Nb, Zr)_7$ 的析出破坏了合金的

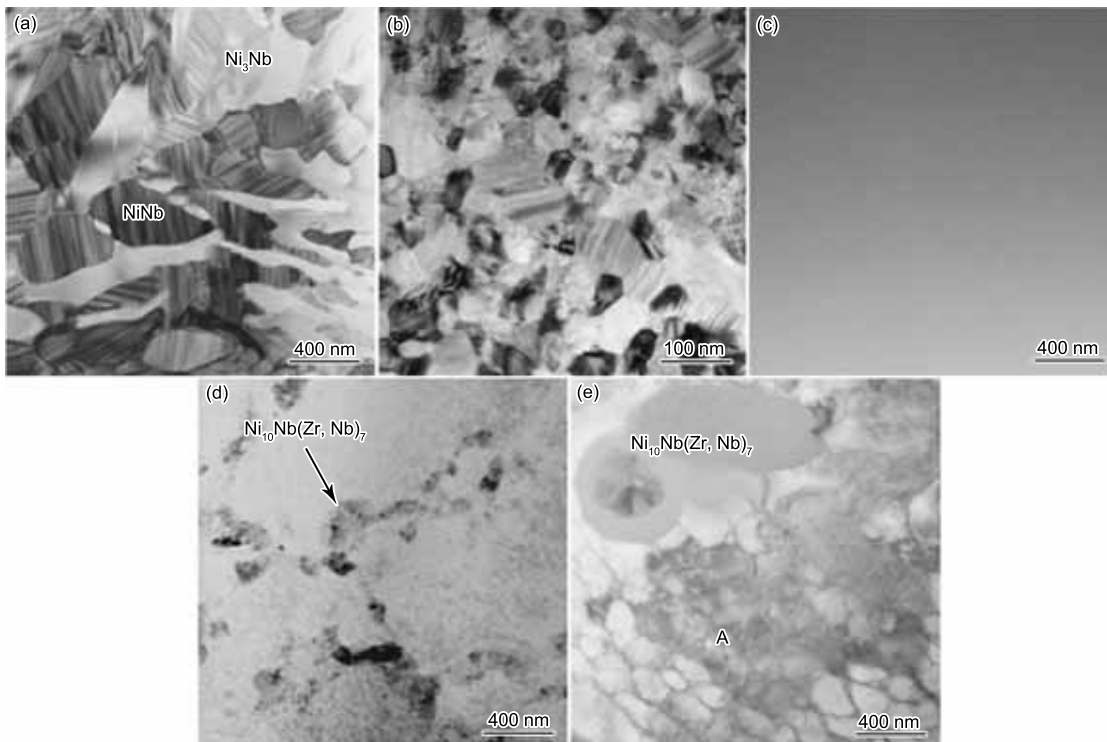


图 3 直径为 2.5 mm 铸态 $Ni_{61.5}Nb_{38.5-x}Zr_x$ 合金棒材的 TEM 明场像^[110]

Fig.3 Bright-field TEM images of the as-cast 2.5 mm rods of $Ni_{61.5}Nb_{38.5-x}Zr_x$ with $x=1$ (a), $x=3$ (b), $x=5$ (c) $x=7$ (d) and $x=9$ (e), indicating the dependence of the microstructures on the Zr content (A in Fig.3e denotes the amorphous phase)^[110]

非晶形成能力. 这与之前的分析结果是一致的. 复杂的平衡相在凝固过程中容易被抑制, 从而增强合金的非晶形成能力.

除了增加晶态相的结构复杂性和晶胞尺寸外, 通过相似元素使竞争晶态相的成分呈现多样性, 也是抑制晶态相析出的有效手段^[33]. $Zr_{50.5}Cu_{34.5}Ni_4Al_{11}$ 合金的非晶形成临界尺寸为 8 mm, 随着冷却速率的进一步降低 (增大样品的尺寸), 主要竞争析出相为富 Cu 富 Zr 晶态相.

图 4 为 $Zr_{50.5}Cu_{34.5}Ni_4Al_{11}$ 合金母合金锭各种析出相的 TEM 像. 可以看出, 母合金锭主要由板条相 (图 4a) 和块状相 (图 4b) 组成. 板条相 A1 为 bcc 结构, 晶格常数为 0.339 nm, 成分为 $Zr_{52.2}Cu_{32.8}Ni_{4.4}Al_{10.6}$; 块体相 A2 为 fcc 结构, 晶格常数为 1.21 nm, 成分为 $Zr_{47.8}Cu_{32.7}Ni_{2.5}Al_{16.9}$. 为了抑制这些富 Cu 晶态相的析出, 我们选择了 Cu 的同族元素 Ag 作为添加元素, 研究^[33]发现, 随着 Ag 的添加, 析出相均富含 Ag, 且析出相的数量大大降低 (图 5). 但是, Ag 的过量添加会改变析出相类型, 使析出相数量又有增加的趋势. 凝固过程是受凝固前沿的热量、质量和动量传输以及凝固界面行为控制的. Ag 的添加改变了析出相与过冷熔体间的界面行为. 研究^[50]表明, Ag 合金化 Cu-Zr 合金, 将会在合金的过冷熔体中形成以 Ag 为中心的团簇结构. 通俗地说, 就是 Ag 原子抢夺了部分 Zr 原子, 使 Cu 和 Zr 之间强相互作用降低. 过冷熔体结构的改变使凝固前沿的热量和质量传输更加困难, 从而抑制晶态相的析出. 从析出相的角度出发, 发现相似元素 Ag 的添加, 改变了析出相的成分. 析出相成分的改变, 就需要凝固界面前沿更加复杂的质量传输. 这也增加了析出相长大的难度, 也有利于非晶合金的形成. $Zr_{50.5}Cu_{30.5}Ni_4Al_{11}Ag_3$ 合金可以利用 Cu 模铸造获得尺寸为 20 mm 的非晶样品, 其临界冷却速率经估算约为 6.9 K/s.

相似元素的物理和化学性质相似. 在晶态合金中, 相

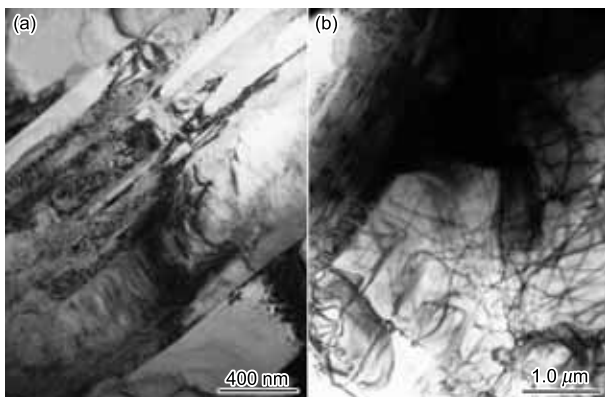


图 4 $Zr_{50.5}Cu_{34.5}Ni_4Al_{11}$ 母合金铸锭各种析出相的 TEM 像
Fig.4 TEM images for lath-like (a) and block-like (b) crystalline phases precipitated in $Zr_{50.5}Cu_{34.5}Ni_4Al_{11}$ master ingot

似元素与其它元素组成合金的晶体结构也会具有相似性. 例如, 稀土元素与其它元素组成的化合物晶体结构是一致的, RA_2 (R 代表稀土元素) 具有相同的晶体结构以及相似的晶格常数. 这种相似性导致了在晶态合金中, 用一种稀土元素部分取代另一种稀土元素, 一般不会引起合金晶体结构的变化. 比如在 Mg 合金中当用一种稀土元素 A 部分取代另一种稀土元素 B 时, 会发现含稀土元素的晶态相的晶体结构并没有发生变化, 同时晶格上部分 B 原子可以被 A 原子取代. 但是这种性质一方面使过冷液体更加稳定, 另一方面增加了凝固过程中质量传输的难度. 这些都抑制了晶态相的析出, 有利于非晶合金的形成.

最近, 我们又通过相似的思路, 在 Ti-Zr-Cu-Ni-Be 体系中制备出临界尺寸大于 50 mm 的非晶合金 ($Ti_{36.1}Zr_{33.2}Ni_{5.8}Be_{24.9}$)₉₁Cu₉ (图 6)^[44]. 这也进一步加深了对非晶合金的形成和晶态相析出之间的关系的认识和理解.

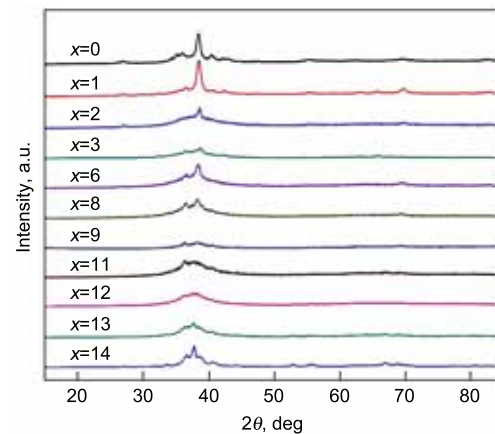


图 5 $Zr_{50.5}Cu_{34.5-x}Ni_4Al_{11}Ag_x$ ($x=0, 1, \dots, 14$, 原子分数) 合金铸锭的 XRD 谱^[33]
Fig.5 XRD patterns for $Zr_{50.5}Cu_{34.5-x}Ni_4Al_{11}Ag_x$ ^[33]

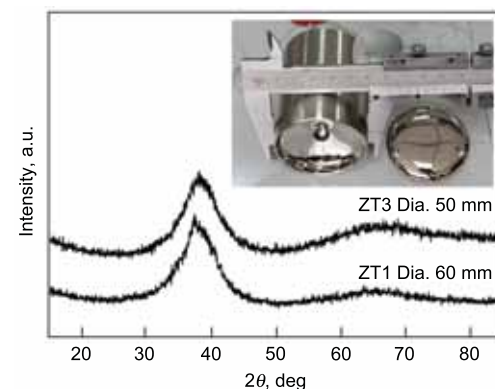


图 6 TiZr 基合金铸态样品 (直径分别为 50 和 60 mm) 的 XRD 谱以及质量为 150 g 母合金锭和直径为 50 mm 的样品外观^[44]
Fig.6 XRD patterns of the as-cast TiZr base samples and appearance of the 150 g ingot and as-cast 50 mm sample^[44]

2.2 非晶合金熔体的凝固过程控制

材料的性能与其制备过程密切相关。对于传统材料,如钢铁、铝合金、钛合金等,人们可以通过大量的热处理和冷加工等工艺来调控合金的微观结构,获得最佳的应用性能。非晶合金一直被认为是一种均质的、各向同性的亚稳材料。但是,近来研究^[51-55]表明,非晶合金的塑性与其结构的纳米尺度上不均匀性密切相关。而非晶合金结构不均匀性也与其制备过程密切相关^[114]。研究非晶合金的凝固条件,如浇铸温度^[61,114-117]、模具温度^[60]、坩埚种类和冷却速率等,对非晶合金形成和性能的影响,对理解非晶合金的制备-结构-性能之间的关系具有重要的意义。

2.2.1 浇铸温度 理论上,合金的非晶形成能力应该是一个特定合金体系的不发生变化的本征特性。然而制备过程中,确保凝固过程中的每一个细节都完全一样是非常困难的,非晶的形成会受到凝固过程中多种因素的影响,能形成非晶的临界尺寸必然发生变化,体现的是合金体系实际表现出来非晶形成能力,也就是非晶合金的可制造形成能力,与体系的本征非晶形成能力有一定的差别。如前所述,非晶合金的熔体结构与温度密切相关,浇铸温度的改变可以影响合金熔体的状态和冷却速率,从应用意义上来说,控制浇铸温度也是工业生产中最常用最具操作性的一种控制手段。

图 7 给出了浇铸温度对 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 和 $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ 合金形成非晶的影响^[116]。随着浇铸温度的升高,合金的非晶形成能力先升高后下降,即能形成非晶的浇铸温度存在一个特定范围,如图中虚线表示。当样品尺寸接近非晶临界尺寸时,形成非晶的浇铸温度范围随之减小。浇铸温度对非晶合金形成能力的影响要考虑到以下 3 个方面的因素:熔体中的局部原子团簇和预存的难熔晶态相、实际冷却速率和熔体合金中的 O 含量。

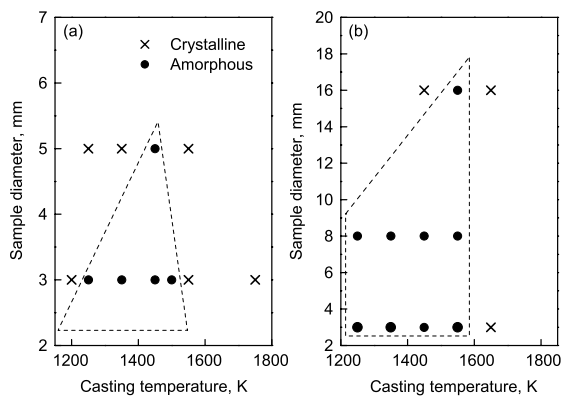


图 7 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 和 $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ 合金的形成非晶的浇铸温度范围^[116]

Fig. 7 Glass-forming casting temperature vs sample size for $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ (a) and $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ (b) alloys^[116]

(1) 熔体中的局部原子团簇和预存的难熔晶态相。熔体中的局部有序原子团簇在凝固过程中通常起到异质形核源的作用。另外,在电弧熔炼制备母合金的过程中,母合金在水冷 Cu 坩埚中经历的非平衡凝固有可能导致一些高温晶态相生成。在随后的浇铸过程中,当浇铸温度较低时,这些高温晶态相会残留在合金熔体中作为异质形核源促进晶化和降低非晶形成能力。所以,想要获得高的非晶形成能力就必须消除或者尽量减小这些形核源的影响。液态金属中存在的亚稳的局部有序团簇能随着温度的上升而逐渐消融。当温度达到某个临界温度时,甚至可以在非常短的时间内完全消失,此临界温度一般约是 $1.4T_m$ ^[118]。 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 和 $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ 合金的熔点都约是 1100 K,对于 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 和 $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ 合金,最优浇铸温度分别为 1450 和 1550 K,分别是 $1.32T_m$ 和 $1.41T_m$,接近临界温度的 $1.4T_m$ 。

(2) 实际冷却速率。高的浇铸温度导致合金熔体中热量大大增加。凝固过程中,大热量的释放导致合金的实际冷却速率下降,进而减弱非晶合金体系的可制造能力。当制备接近临界尺寸的非晶合金或者浇铸温度相当高时,这种影响会变得更加明显。

浇铸温度不仅影响合金的非晶形成能力,也影响非晶合金的微观结构。图 8 为不同浇铸温度下直径为 3 mm 铸态样品的 TEM 明场像和相应的选区电子衍射 (SAED) 谱^[116]。当浇铸温度为 1250 K 时,可观察到少量的纳米尺寸的晶态相分布在非晶基体之中(图 8a),纳米晶态相尺寸小于 20 nm,经统计体积分数小于 2%。当浇铸温度为 1350 K 时,纳米晶态相的数量和尺寸都急剧减少,甚至在视场内很难观测到(图 8b)。当浇铸温度增加到 1450 K 时,纳米晶态相完全消失(图 8c)。

(3) O 含量。O 含量对非晶合金的形成和性能的影响已被广泛的研究^[119-121]。因为 O 和金属元素之间有强烈的相互作用,当 O 含量超过一临界值后,O 的存在通常会促进晶态相的析出而不利于形成非晶合金。Altounian 等^[122]提出 O 和 Zr 之间能保持一种半固定键合,也就是说,以一个 O 原子和周围 6 个 Zr 原子构成的 Zr-O 八面体结构形式,即使在液态状态下,O 和 Zr 之间的联系可以稳定存在。这种结构形式类似于 fcc $NiZr_2$ 晶胞中的 Zr 原子八面体。因此,Zr-O 原子团簇可能引起晶态相的形核和生长,比如说 $NiZr_2$ 相,进而使合金液体失去稳定性,而不能得到完全非晶合金。提高浇铸温度引起熔体合金中 O 含量增加有两个原因:一是把合金熔体加热到更高温度需要更长的感应时间,熔体中有可能吸收更多的残存在工作腔室里的 O;另一个是更高温度下,合金熔体具有更强的化学活性,与 O 的反应更容易。ZrO 的生成焓约是 -1100 kJ/mol,比石英管的主要成分 SiO_2 的生成焓

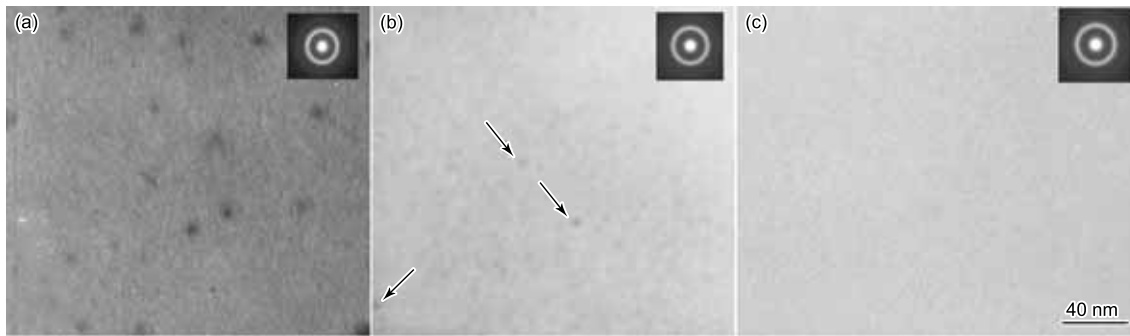


图 8 不同浇注温度制备的 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 合金的 TEM 明场像和相应的选区电子衍射谱^[116]

Fig.8 Bright-field TEM images and selected-area electron diffraction (SAED) patterns (insets) of as-cast rods of the $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ alloy with 3 mm in diameter prepared under $T_{\text{casting}}=1250$ K (a), $T_{\text{casting}}=1350$ K (b) and $T_{\text{casting}}=1450$ K (c), arrows in Fig.8b showing very few crystalline phases^[116]

-908 kJ/mol 要大. 因此, Zr 有可能从石英管中通过还原反应吸收 O. 实际上, 不同的浇铸温度即意味着合金熔体有不同的过热度 ($T_{\text{overheating}}=T_{\text{casting}} - T_m$). 一方面, 大的过热度有助于消除熔体中的局部原子团簇和残留的难熔晶态相, 提高非晶形成能力; 另一方面, 大的过热度会导致实际冷却速率的降低和熔体中 O 含量的增加, 不利于非晶合金的形成. 因此, 最优的过热温度应该平衡这两方面的影响而获得. 值得注意的是, 对于 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 和 $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ 合金, 研究^[116]表明: 在同一过热度下, 实际冷却速率和熔体中 O 含量对非晶形成的影响会因合金体系的不同而变化. 图 9 显示了过热温度和非晶形成能力之间的关系示意图^[116]. 对于 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 合金, 其金属间化合物在浇铸温度为 1250 和 1550 K 时析出, 而金属氧化物则在更高的 1750 K 才形成, 说明 O 的影响只有在更高温度浇铸时才明显地影响合金的凝固过程. 在此, 实际冷却速率的降低应该更加快速的影响了非晶的形成, 如图 9a 所示. 对于 $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ 合金, 在浇铸温度为 1650 K 下制备的直径 16 mm 的合金试样已经部分晶化, 考虑到直径 3 mm 的合金试样的实际冷却速率远远高于前者, 但是在浇铸温度为 1650 K 时同样发生晶化. 因此, 我们认为在 $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ 合金的非晶制备时, 实际冷却速率的降低并不是主要的制约非晶形成的因素, 晶化过程主要归因于 O 含量的急剧增加而引入大量的异质形核源, 从而破坏过冷液体的稳定存在环境. 最优浇铸温度由 O 含量的影响决定, 如图 9b 所示. 当图 9 中的曲线 2 和 3 位置非常接近时, 在确定最优浇铸温度时, 实际冷却速率和熔体中 O 含量都要作为重要的因素考虑在内, 此时合金体系的非晶形成能力将受到两者综合的更加复杂的影响.

2.2.2 模具材质和温度 对于传统的金属模浇铸方法, 金属铸件的冷却速率主要受以下几个因素的影响: 浇铸温度、金属模具温度、铸件尺寸、金属模具壁厚、模具材料的导热率以及铸件和模具之间的传热系数. 传统铸造

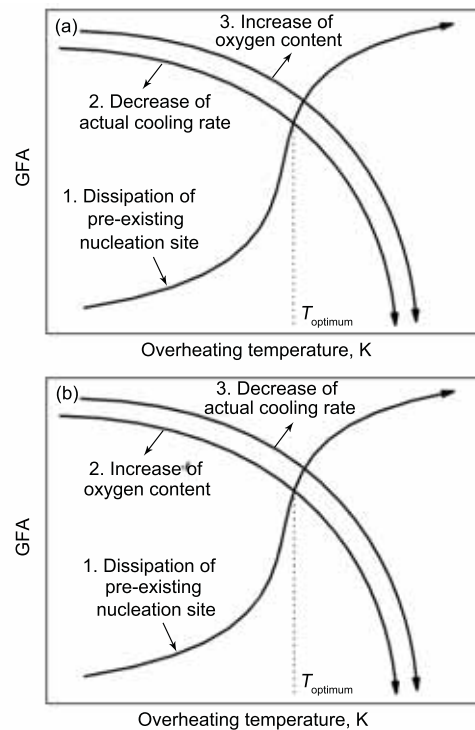


图 9 过热温度影响合金体系形成非晶的示意图^[116]

Fig.9 Schematic effects of the overheating temperature on the glass forming ability (GFA) of $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ (a) and $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ (b) alloys^[116]

中, 提高模具温度是提高铸件品质、改善铸件性能的一种常用的方法. 但是, 非晶合金的制备中, 这种方法并没有得到应用, 因为非晶合金制备一般要求快速或近快速凝固, 冷却时间极短, 模具和铸件间的相互影响时间也极短. 但是, 研究^[60]表明, 在极短时间快速凝固过程中, 熔体和模具之间的极薄气膜或间隙以及液体合金和模具内壁之间的润湿性等都会影响非晶合金的性能.

快速凝固是一种热量流动主要由界面热阻控制的铸

造方式. 对于简单形状的铸件, 凝固时间 t_f 可以由下式计算^[123]:

$$t_f = \frac{\rho_s H}{h(T - T_0)} \cdot \frac{V}{A} \quad (12)$$

式中, ρ_s 是合金的密度, H 是熔化焓, h 是热交换系数, T 是合金熔体的温度, T_0 是模具温度, V/A 是铸件的体积面积比. ρ_s , H , T 和 V/A 可以看作是不变的, 同时由于 $T \gg T_0$, 系数 h 对凝固时间的影响是放大的. 然而, h 由 3 部分决定: 合金熔体的导热率、合金熔体和模具之间的热交换系数以及模具材料的导热率. Louzguine-Luzgin 等^[124] 比较了铜基和镍基合金熔体的热传导率与其冷却速率和非晶形成能力之间的关系指出, 相比于铜基合金, 镍基合金的非晶形成能力较低的原因之一是镍基合金的热传导率较低. 模具温度会对合金熔体和模具之间的热交换系数产生较大的影响, 可以通过 Holman^[125] 的简化热交换公式来表示合金熔体和模具之间的平均热交换系数 \bar{h} 为

$$\bar{h} = \frac{1}{\delta_g} \left(\frac{A_c}{A} \cdot \frac{2k_m k_M}{k_m + k_M} + \frac{A_v}{A} \cdot k_g \right) \quad (13)$$

式中, A_c 是铸件和模具之间直接接触的面积; A 是铸件表面积; δ_g 是界面间空隙的平均厚度; A_v 是铸件和模具之间非接触面积, 即界面间平均厚度为 δ_g 的空隙的面积; k_m , k_M 和 k_g 分别是铸件、模具和界面间气体的导热率. 在此, A , k_m , k_M 和 k_g 均可以看作是常量. 传统 Cu 模喷铸过程中, 为了避免氧化和感应加热过程中的金属蒸发, 通常在炉腔中充入了 Ar. 这导致 Cu 模具型腔的内表面会发生部分 Ar 的物理吸附, 在合金液注入模腔的瞬间, 吸附的 Ar 会在合金液和模具内壁之间形成气膜或是气泡. 一般来说, 气体在固体表面吸附量是温度和压力的函数. 在压力保持不变时, 温度升高会导致气体吸附量的急剧减少, 这意味着界面间形成的气膜变薄或是气泡变小. 在式 (13) 中, 即是界面间空隙的平均厚度 δ_g 减少, 空隙面积 A_v 降低和界面间直接接触面积 A_c 的增加. 显然, 这会导致界面间的平均热交换系数的增加. 因此, 当 Cu 模温度很低时, 在 Cu 模内腔壁上 Ar 的吸附量增加, 当合金熔液注入到 Cu 模内腔凝固时, 在合金熔液和内腔之间的气体层不易排出, 导致两者之间的接触热阻增大, 热传导的效率降低, 合金液的冷却速度降低, 不利于非晶形成. 与之相对的是, 当 Cu 模温度升高时, Cu 模内腔壁上 Ar 的吸附量大幅度减少, 有利于合金熔液和模具内腔之间的紧密贴合, 提高了合金熔体和模具之间的热交换系数, 有利于提高合金冷却速度, 从而有利于非晶形成. 但是 Cu 模温度过高, 又会降低冷却速度. 图 10 为 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 合金不同模具温度直径为 5 mm 铸态样品的 XRD 谱^[60]. 可以看出, 353 K 为最佳的模具温度.

模具材质的导热率也是影响合金熔体冷却速率的重

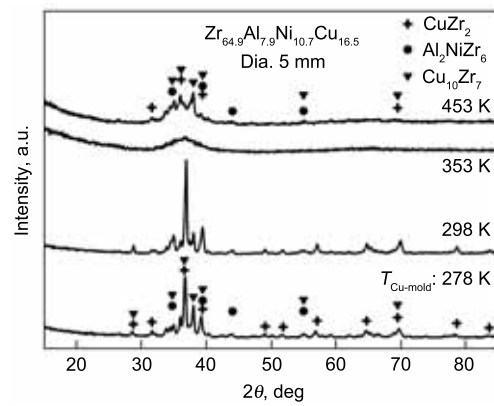


图 10 不同模具温度的 $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 合金棒的 XRD 谱^[60]

Fig.10 XRD patterns of as-cast $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ alloy rods with a diameter of 5 mm prepared under different copper mold temperatures^[60]

要因素之一. 纯 Cu 的热导率在 293 K 时是 394 W/(m·K), 而最常用的 304 型不锈钢的热导率在 293 K 时为 12.1 W/(m·K), 还不足 Cu 的 1/30. 当使用 304 型不锈钢作为模具材料时, 将严重降低合金的冷却速率, 不利于非晶的形成.

2.3 凝固控制与微观结构、性能之间的关系

近年来, 非晶合金的塑性研究得到了极大的关注^[51-55], 对非晶形成能力相对较弱的合金体系, 小尺寸样品 (如直径 ≤ 2 mm) 表现出较大的压缩塑性 ($\geq 10\%$), 且尺寸效应比较明显, 当样品尺寸 ≥ 4 mm 时压缩塑性变的很小, 甚至为零. 但同时发现该类小尺寸非晶合金所表现出来的力学性能可重复性相对较差, 不同工艺制备的样品性能有差异, 即使是同一根样品不同部位其力学性能也有差异. 为此, 我们研究了制备过程凝固控制与形成非晶合金微观结构和性能的关系.

2.3.1 微观结构 图 11 是采用不同工艺制备的直径为 2 mm 的 $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ 合金棒材的 XRD 谱和 DSC 曲线^[114]. 直径为 2 mm 棒材通过 Cu 模喷铸及 Cu 模吸铸 (SC) 的方法制备. Cu 模喷铸的温度为两种: 一种称之为低温 (LT), 约为 1273 K; 另一种称之为高温 (HT), 一般大于 1573 K. 如图所示, 3 种不同实验条件铸造的样品的 XRD 谱均为漫散峰, 标志着样品为非晶态结构. 从 DSC 曲线可以看出, 在加热的过程中, 3 个样品都表现出明显的玻璃转变和晶化现象. 但是, 玻璃转变温度、晶化温度以及晶化焓均有所不同, 高温喷铸的样品比低温喷铸和吸铸的样品表现出更高的玻璃转变温度、初始晶化温度以及晶化焓. 这表明, 虽然样品都是非晶态结构, 但是它们的微观结构上存在差异. 对于 $Zr_{62}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Ni_5Al_{10}Cu_{30}$ 合金的研究, 也发现类似的规律.

TEM 可观察到不同工艺制备的 $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ 合金微观结构的差异, 如图 12 所示^[114]. 图 12a 和 d 对应

高温喷铸样品. 图 12a 暗场像为均匀衬度, 表明样品为均匀结构; 对应的高分辨 (HRTEM) 像也表明了这一点, 整个视场内未观察到晶格条纹存在; 相应区域的电子衍射谱

为晕环, 这些都表明高温喷铸的样品为均匀的非晶态结构. 图 12b 和 e 对应低温喷铸样品. 从暗场像可以看出, 衬底上镶嵌有白点, 表明样品不是单一的非晶态结构; 相应区

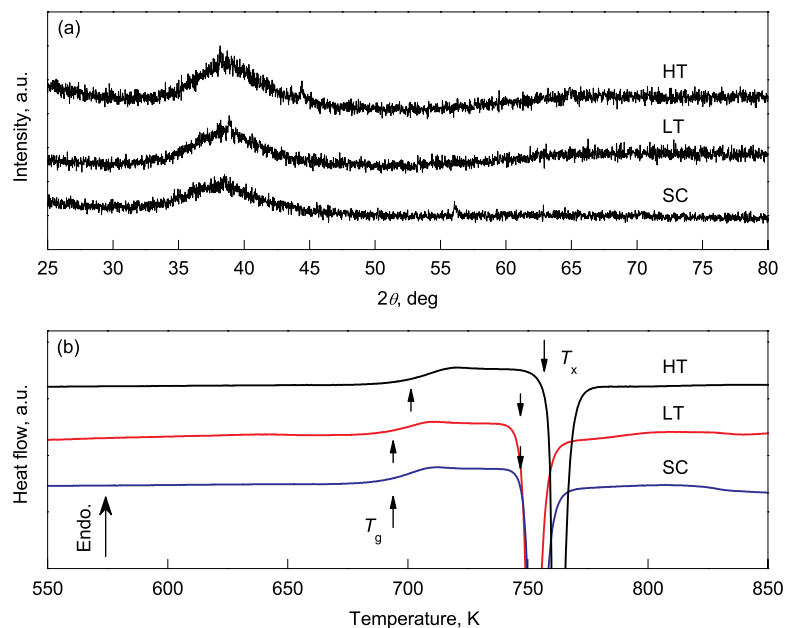


图 11 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金直径为 2 mm 铸态棒材的 XRD 谱和 DSC 曲线^[114]

Fig.11 XRD patterns (a) and DSC curves (b) of as-cast $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ rods with 2 mm in diameter prepared by different methods (HT, SC and LT correspond to high-casting-temperature injection casting, in situ suction casting and low-casting-temperature injection casting, respectively)^[114]

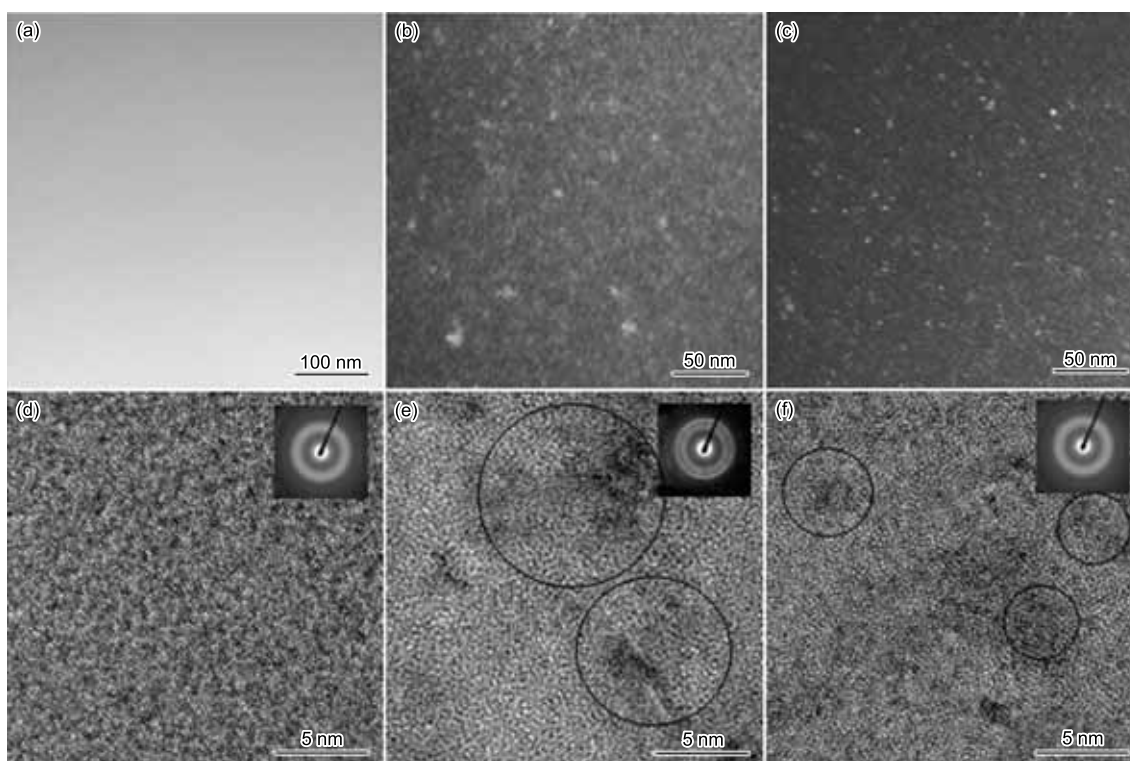


图 12 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金样品的 TEM 暗场像、HRTEM 像以及相应区域的电子衍射谱^[114]

Fig.12 TEM dark-field images (a—c) and HRTEM images (d—f) of as-cast $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ alloy rods prepared by HT (a, d), LT (b, e) and SC (c, f)^[114]

域的电子衍射谱上出现了微弱的斑点, 这表明样品中有纳米晶生成; HRTEM 像也证实了这一点, 大小不一的纳米晶镶嵌在非晶合金基体上, 纳米晶的尺寸大约为 3—8 nm. 图 12c 和 f 为原位吸铸样品的暗场像和 HRTEM 像. 它们的特征分别与图 12b 和 e 相似, 这表明原位吸铸的样品的微观结构与低温喷铸的样品相似. 从 HRTEM 像可以看出, 原位吸铸的样品中纳米晶的尺寸小于低温喷铸的样品, 一般约为 3—5 nm. 从 DSC 曲线上可以大致估算纳米晶含量. 可以发现, 晶化过程中, 低温喷铸的样品释放的热量小于原位吸铸的样品. 如果将高温喷铸样品看成纯非晶, 那么低温喷铸和原位吸铸样品含纳米晶的体积分数分别约为 7% 和 3%. 为了避免普通 XRD 和 TEM 分析带来的误差, 使用同步辐射高能 X 射线分析了整个高温喷铸的样品. 衍射谱为晕环, 表明此样品为均匀非晶态结构. 这说明非晶合金的微观结构对于不同制备工艺存在差异. 对于 $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ 合金, 高温浇铸的样品为均质非晶结构, 而低温浇铸或者原位吸铸的样品均为纳米晶非晶复合结构. 同一种特定的合金成分, 采用不同制备条件, 所获得的非晶合金微观结构差异很大, 进一步从实验上阐明了非晶可制造性的内涵.

2.3.2 热稳定性 室温下, 非晶合金处于热力学亚稳态. 合金加热后会发生原子重排, 如结构弛豫和晶化等. 这种结构的变化将影响非晶的力学性能, 如塑性和磁学性能等. 非晶合金的热稳定性通常是指它在加热情况下保持非晶态结构、抵抗晶化的能力. 基于单体-团簇模型, 利用 Johnson-Mehl-Avrami(JMA) 方程可以讨论浇铸温度对非晶合金热稳定性的影响 [126]

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) \approx \ln\left(\frac{1.239RU_0N_A^{1/3}\kappa_c^{1/3}}{\Delta E}\right) - \frac{1}{3} \frac{\Delta h}{RT_1}$$

$$-\frac{\Delta E}{RT_p} = A + B \frac{1}{T_p} \quad (14)$$

式中, R 是气体常数; U_0 是非晶合金中的预存晶核体积分数; N_A 是 Avogadro 常数; κ_c 是常数; Δh 是团簇消融所需的激活能, 一般为负值; ΔE 是晶核长大的激活能; T_p 为特征温度, 一般为峰值温度; T_1 为浇铸温度; β 为常数. 显然, 通过斜率 B 可以计算出晶化激活能 ΔE . 另外, 截距 A 是浇铸温度 T_{casting} 的函数 (此处 $T_{\text{casting}}=T_1$). 浇铸温度 T_{casting} 对热稳定性的影响可以通过截距 A 随浇铸温度的变化而清晰地反映在连续加热情况下的相转变-时间-温度曲线上. 对铜基和锆基非晶合金的研究 [126,127] 发现, 随着浇铸温度的增加, 非晶合金的热稳定性增强. 这一点也可以通过等温晶化的方法得到验证.

非晶合金的热稳定性与其非晶形成能力密切相关 [128]. 热稳定性的增加表明其非晶合金的形成能力也有增强的趋势, 这与之前的讨论是一致的. 但是随着浇

铸温度的过高, 由于 O 的引入会破坏合金的非晶形成能力. 合理的制备工艺能够增加合金的非晶形成能力, 也能改善其性能.

2.3.3 力学性能 如前所述, 同一合金成分不同制备工艺条件下非晶合金的微观结构不同. 图 13 是不同制备条件下获得的样品的压缩曲线 [114]. 样品规格均是直径为 2 mm、长为 4 mm 的圆棒. 高温喷铸制备的均质非晶态合金样品在压缩实验中表现出典型的脆性断裂, 塑性变形不超过 1%; 而当低温喷铸和原位吸铸在非晶结构中引入纳米晶后, 合金样品表现出良好的塑性, 甚至, 文献 [129] 报道的脆性 $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ 非晶态合金在压缩过程中也能发生 2%—3% 的塑性变形. 破坏后样品表

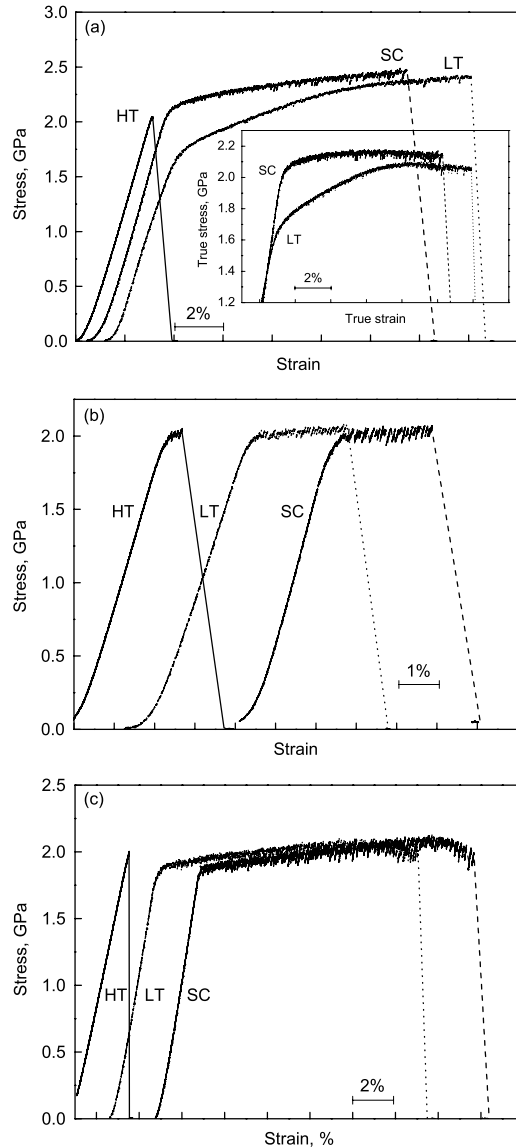


图 13 不同制备工艺下样品的准静态压缩名义应力-应变曲线 [114]

Fig. 13 Quasi-static compressive nominal stress-strain curves of $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ (a), $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ (b) and $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ (c) prepared under different solidification conditions [114]

面形貌表明单一剪切带控制高温喷铸样品的变形过程,而低温喷铸和原位吸铸的样品的塑性变形都是由大量多重剪切带控制的.非晶态合金的室温塑性变形是高度局域化的,大量的塑性变形局限于很窄的剪切带内.对于均质非晶态结构,结构上不存在任何阻碍剪切带快速扩展的因素,剪切带一旦萌生,就会快速扩展,导致最终的突然破坏.当低温喷铸和原位吸铸在非晶态结构中引入一定量的纳米晶时,材料的变形方式发生了改变.一般都认为原位析出相与基体之间的界面结合良好,能够有效传递载荷.晶体的弹性变形一般远小于非晶态合金.合金样品受到载荷作用,首先要产生弹性响应,而纳米晶与非晶态合金弹性响应的不一致,导致在界面处应力集中.这种应力集中会在非晶基体中萌生多重剪切带,并且剪切带的扩展过程会受到纳米晶的阻碍和限制,导致剪切带的数量增加.大量剪切带形成,均匀承担塑性变形,从而使非晶态合金样品具有良好的塑性.

对于非晶态合金是否具有室温宏观塑性这个问题,这主要取决于其微观结构.均质非晶态合金不具有塑性变形能力,因为它不具备诱发多重剪切带、阻碍剪切带扩展的结构特征;当合金中存在类似局域有序结构,如纳米晶时,合金才能表现出良好的塑性.非晶态合金的制备工艺对其微观结构有显著影响.研究^[110,114]表明,利用低温喷铸和原位吸铸的方法在非晶态合金中引入不均匀结构,从而使合金试样具有塑性.显然,这种方法适合于大部分非晶态合金.但是,对于不同成分、不同尺寸的非晶态合金,仍需详细研究其控制参数.

同样地,过高的熔体过热度会在非晶合金中引入过多的 O,促进晶态相的析出,这也显著影响非晶合金的微观结构和力学性能^[130].如图 14 所示,对于 $Zr_{64.9}$ -

$Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ 合金,当浇铸温度超过 1550 K 时,晶态相从非晶基体中形成;对于 $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ 合金,当浇铸温度为 1650 K 时,存在微米级尺寸的晶态相弥散分布于非晶基体中,晶态相的体积分数约为 8%;当浇铸温度增加到 1750 K 时,晶态相变得粗大并发展成枝晶相,晶态相的体积分数增加到 11%.力学性能测试表明,非晶基体中形成的硬质晶态相会使合金的显微硬度增加,压缩强度降低.

以上研究表明,与传统的材料一样,非晶合金的制备工艺对其微观结构和性能也有显著的影响和一定的变化规律.深入的理解非晶合金的制备-结构-性能间的关系,仍然需要广泛、系统的研究工作.

3 非晶基复合材料的结构设计和制备过程的控制

非晶合金的室温塑性变形通常高度局域化,表现为剪切带形式,即有限宽度(通常认为 10—20 nm)的几条剪切带容纳了合金在加载过程中产生的大部分变形.大量塑性变形集中于剪切带中,使剪切带内材料发生软化(大量自由体积聚集),合金更易于在剪切带处发生破坏.非晶合金的室温塑性变形机制使合金虽然在局域的范围可以承受相对很大的变形量,但是宏观而言表现出的塑性变形却十分有限.例如,均质非晶合金在室温压缩条件下塑性变形不超过 2%,在拉伸条件下塑性变形则几乎为零.非晶合金的这种无预警式破坏方式使其高强度、高断裂韧性等优异的力学性能在服役过程中无法体现出来,极大的限制了它作为结构材料的实际应用.

为了提高非晶合金的室温宏观塑性以改善它的使用性能,如何有效地阻止剪切带的自由快速扩展并促进剪切带的增殖至关重要.为此,人们借鉴晶态材料中引入第二相强韧化理念,通过不同的方法在非晶合金中引入第二

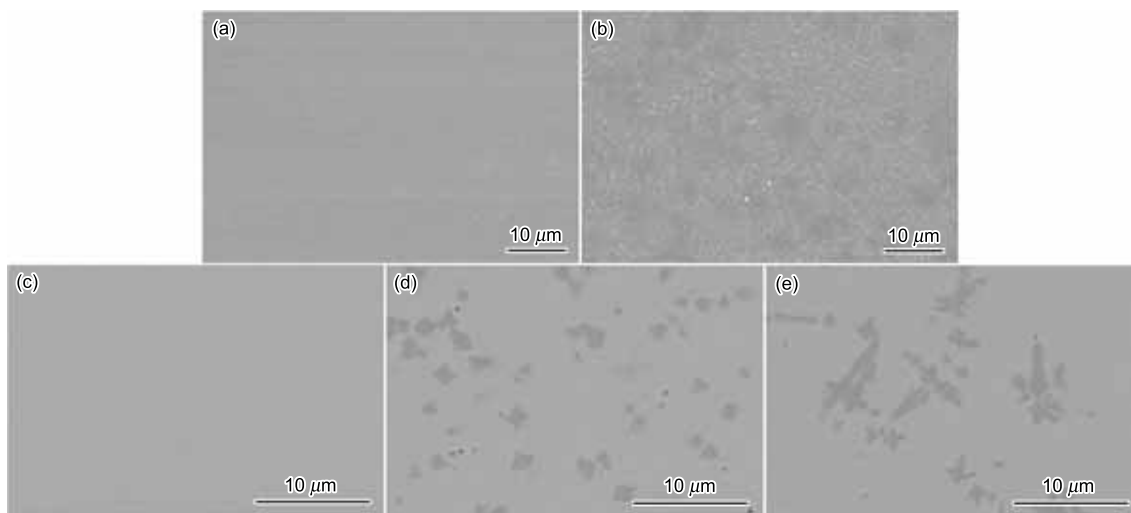


图 14 几种锆基合金不同浇铸温度的 SEM 像^[150]

Fig.14 SEM images of $Zr_{64.9}Al_{7.9}Ni_{10.7}Cu_{16.5}$ alloy under casting temperatures of 1450 K (a) and 1750 K (b); and $Zr_{47}Cu_{37.5}Ag_{7.5}Al_8$ alloy under casting temperatures of 1550 K (c), 1650 K (d) and 1750 K (e)^[150]

相, 开发了各种非晶合金基体复合材料, 使其塑性性能得到了很大的提高, 如某些锆基或铜基非晶合金复合材料在不损失强度的同时, 室温压缩塑性变形量已经超过了 50%^[51,131]; 含有合适的枝晶相尺寸和分布均匀的锆基^[132] 和钛基^[133] 非晶合金基复合材料的室温拉伸塑性大于 10%.

目前, 非晶复合材料按照增强(韧)相的引入方式分为内生相(原位合成)非晶复合材料和外加相(异位合成)非晶复合材料. 对于内生相非晶复合材料, 其制备需要特殊的制备方法和工艺, 因此, 这一部分将按照其制备方法分类阐述; 外加相非晶复合材料的性能与其增强相空间拓扑结构关系更加密切, 因此, 将按照增强相空间拓扑形状分类阐述.

3.1 内生相非晶复合材料

内生相非晶复合材料, 也称之为原位合成非晶复合材料, 目前主要有 4 种制备方法, 其形成机理和微观结构各不相同.

3.1.1 非晶晶化法 非晶合金是一种亚稳态结构, 在加热过程中有向晶态转化的趋势. 利用这种特性, 选择合理的退火工艺可获得尺度为几十纳米的颗粒均匀分布于非晶基体的复合结构. 这种复合结构在载荷作用下由于纳米粒子与基体间的力学性能的差异以及其界面结合的良好性, 有利于多重剪切带的产生, 从而使材料具有一定的塑性. 从上世纪 90 年代开始, 人们开展了广泛的研究, 先后通过这种方法改善了锆基和铜基等块状非晶合金的塑性^[134,135]. 但是, 一方面由于加热过程导致非晶基体的结构弛豫, 使大多数基体出现脆化倾向^[136-138], 另一方面非晶合金的析出相多为脆性金属间化合物, 限制了这种方法广泛应用. 然而, 研究^[139,140]表明, 经过退火晶化获得的铁基纳米晶/非晶复合结构具有优异的磁学性能, 表现出良好的应用前景.

3.1.2 急冷铸造法 通过合理的成分设计和凝固控制, 合金熔体在凝固过程中首先析出初生相, 剩下的熔体具有高的玻璃形成能力, 可以在随后的冷却过程中冻结成非晶态结构, 从而形成初生相分布于非晶基体的复合结构. 这类初生相通常为颗粒和枝晶状, 尺度从几十纳米到上百微米.

图 15 为 $Zr_{62}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 合金铸态纳米晶非晶复合结构^[52]. 可以看到, 尺寸为 2—10 nm 的纳米晶镶嵌在非晶基体上. 这类复合材料不同于由退火获得的纳米晶非晶复合材料. 在多数情况下, 等温退火后块体非晶强度、硬度增加, 而塑性降低; 在少数情况下, 塑性才可以得到改善. Fan 等^[134]报道了 $Zr_{53}Ti_5Ni_{10}Cu_{20}Al_{12}$ 纳米晶合金在退火态下通过析出 10%—20%(体积分数)的纳米晶, 使合金的压缩塑性有所改善(不大于 3%). 图 16 是 $Zr_{62}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 合金铸态样品的准静态压缩应

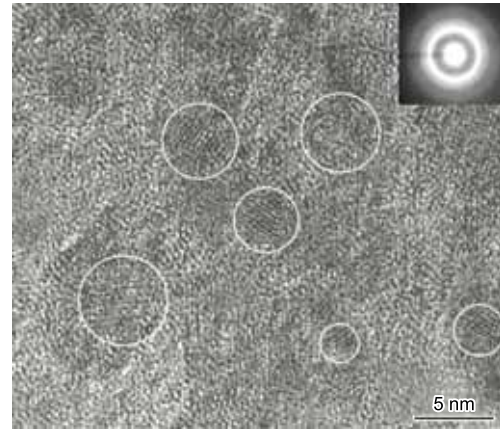


图 15 直径为 2 mm 铸态 $Zr_{62}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金的 HRTEM 像^[52]

Fig.15 HRTEM image of the as-cast $Zr_{62}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ glassy alloy with a diameter of 2 mm^[52]

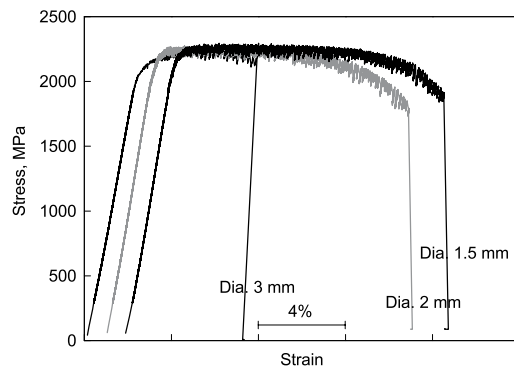


图 16 不同直径铸态 $Zr_{62}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金试样的压缩应力-应变曲线^[52]

Fig.16 Compressive stress-strain curves for as-cast $Zr_{62}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ rods with different diameters^[52]

力-应变曲线^[52]. 这类复合材料表现出良好的力学性能: 高强度和大塑性(>10%). 其主要原因是铸态的非晶基体没有经过退火处理, 含有大量的自由体积. 此外, 这类复合材料还具有另外一个特点, 即尺寸效应. 随着样品的尺寸增大, 样品的冷却速率降低, 导致纳米相尺寸和分布极不均匀, 从而导致塑性急剧下降.

非晶合金的设计一般要满足 Inoue 经验三原则. 而通过急冷铸造法在非晶中引入第二相, 成分设计则需偏离 Inoue 经验三原则, 即合金体系的非晶形成能力低, 组元元素间的混合热接近零或为正值等. Inoue^[141]曾总结出获得纳米晶/非晶复合结构所遵守的原则: 多阶段晶化过程、高形核率、低生长率和残余非晶相的高稳定性. 对于 Zr-Al-(Ni, Cu) 系合金而言, 添加以下 3 类元素就可以使合金满足以上原则: Pd, Pt 或 Au 与 Zr 之间具有很负的混合热; Ti, Nb 与 Zr 之间的混合热接近零或为正值; Ag 与 Ni, Cu 间的混合热为正. 添加这些元素使合金体

系偏离了 Inoue 三原则, 使非晶相中产生不均匀的短程序结构, 并作为纳米相的形核核心促进纳米相的析出。

研究^[51,52,131,142]表明, 铸造过程中析出的纳米晶能够有效地改善锆基、铜基和钛基非晶合金的塑性。在 Zr-Al-Ni-Cu 或 Zr-Al-Ni-Cu-M ($M=Ag, Pt, Au, Pt, Nb$) 中通过原位析出 20%—30% (体积分数) 的约 5 nm 的晶态相, 可获得大于 2% 的压缩塑性。Zr-Cu-Al 合金中发现了 CuZr 马氏体相, 也获得了 6.4%—7.7% 的压缩塑性应变^[143]。在 $Cu_{50}Zr_{50}$, $Cu_{50}Zr_{30}Ti_{10}Nb_{10}$ 和 $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_8Si_1$ 等铜基合金中也发现析出纳米相改善非晶塑性的现象^[144,145]。Das 等^[53]发现直径为 2 mm 的 $Cu_{50}Zr_{50}$ 合金样品具有约 5.9% 的压缩塑性应变; Inoue 等^[51]则在直径为 1 mm 的同样合金样品中获得了超过 50% 的压缩塑性应变。钛基非晶合金中原位析出的纳米准晶相也使合金表现出良好的塑性^[142]。然而, 铸态条件下析出的纳米晶数量和形态对铸造条件非常敏感, 不同的铸造条件会导致非晶合金的塑性十分不稳定。因此, 制备铸态纳米晶非晶复合材料不仅要求成分设计合理, 同时还要求对铸造条件严格控制。

在锆基和铜基非晶合金中添加 Nb 或 Ta, 会在非晶基体上析出富 Nb 或富 Ta 的塑性第二相而获得塑性良好的非晶基复合材料^[110,115,146-149], 主要是由于 Nb, Ta 与 Cu, Zr 的混合热为零或为正值, 造成 Nb 和 Ta 原子局部聚集, 在高 Nb 和 Ta 含量下, 这种集聚将诱发进一步的形核和长大, 导致富 Ta 相和富 Nb 相的析出。这类富 Nb 相或富 Ta 相一般尺寸为几十微米。由于这类相本身具有良好的塑性变形能力, 且原位析出后与合金基体间有

良好的界面结合, 对非晶合金的塑性改善作用非常明显。

图 17 是直径为 5 mm 的 $(Zr_{62}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10})_{100-x}Ta_x$ 合金 ($x=6-12$) 棒材的背散射 SEM 像^[149]。可见, 合金的组织由灰色的基体和白色的第二相颗粒组成。第二相的形貌有球状和枝晶状 2 种。能谱分析表明, 这 2 种形貌的第二相均为富 Ta 的固溶体, 只是其成分不同。在枝晶相中 Zr 含量较大, 还有少量的 Al, Ni 和 Cu。在球状富 Ta 相中, Zr 含量较低, 其它元素的含量也很少。合金中 Ta 含量不同, 合金中第二相的体积分数也不同, 如图 18^[149]所示。随着 Ta 含量的增加, 平均尺寸分别为 (11.6 ± 11.3) , (12.0 ± 7.8) , (11.9 ± 8.5) 和 (7.3 ± 6.3) μm ; 对于含 12% Ta 的合金棒材中二次富 Ta 枝晶相的平均尺寸为 (1.5 ± 0.79) μm 。

复合材料的力学性能与第二相的体积分数相关, 如图 19 所示^[149]。压缩最大应力随 Ta 颗粒体积分数的增加而增加, 同时, 塑性应变也随 Ta 颗粒体积分数的增加而增加。这种力学性能的变化来源于非晶基体和第二相共同作用。由于非晶基体比 Ta 颗粒的屈服应力高得多, 加载过程中, Ta 颗粒首先发生屈服, 并通过位错增殖产生加工硬化; 当加载应力超过非晶基体的弹性极限时, 剪切带开始萌生并扩展, 从而导致应变软化。这种 Ta 颗粒的加工硬化和基体的应变软化相互作用将主导复合材料的变形行为。当含 6%, 8% 和 10% Ta (对应于图 19 中 Ta 颗粒的体积分数) 的合金最大真应力分别为 1985, 1925 和 1905 MPa 时, 对应最大真应力的真应变 ϵ^P 分别为 0.053, 0.075 和 0.086。这表明, Ta 颗粒体积分数越大, 加工硬化的作用更强, 抵消应变软化的效果更明显, 从而使合金表现出更

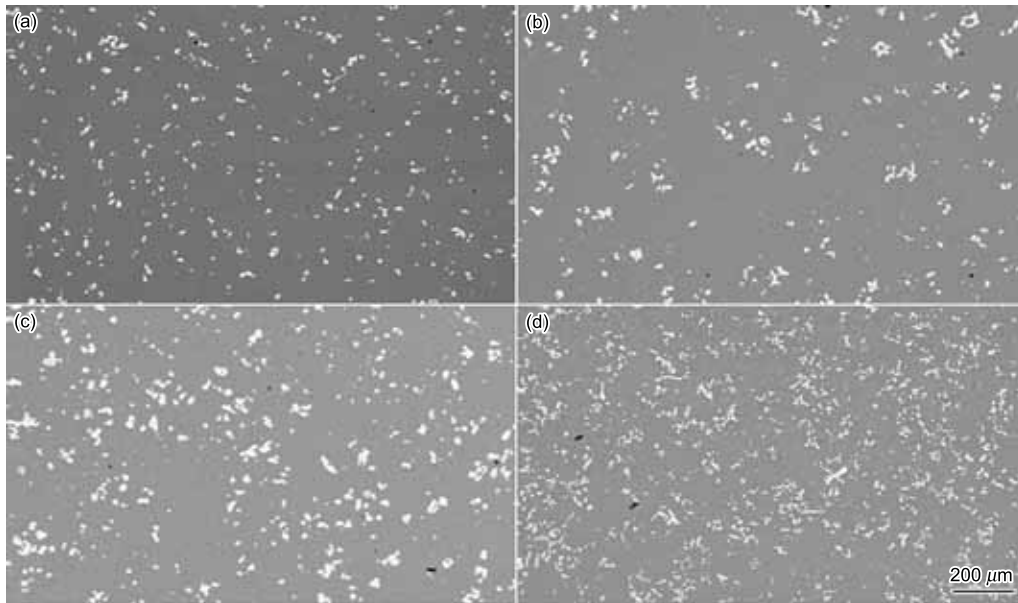


图 17 直径为 5 mm 的 $(Zr_{62}Al_{10}Ni_{12.6}Cu_{15.4})_{100-x}Ta_x$ 非晶合金棒材中富 Ta 相的分布^[149]

Fig. 17 SEM-BSE images showing distributions of Ta-rich particles in the as-cast $(Zr_{62}Al_{10}Ni_{12.6}Cu_{15.4})_{100-x}Ta_x$ rods with 5 mm in diameter, $x=6$ (a), $x=8$ (b), $x=10$ (c) and $x=12$ (d)^[149]

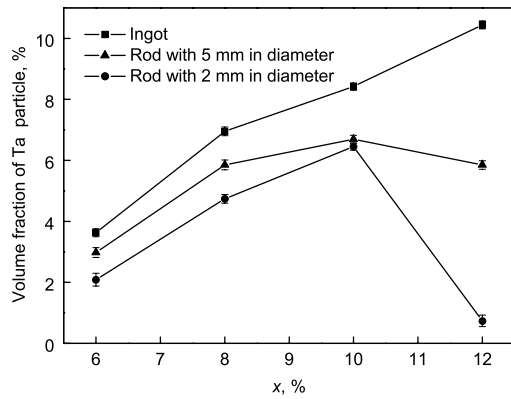


图 18 $(\text{Zr}_{62}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{15.4})_{100-x}\text{Ta}_x$ 合金中铸锭和非晶棒材中富 Ta 相体积分数与 Ta 加入量的关系^[149]

Fig.18 Volume fraction of Ta-rich particles in the as-cast ingots^[149] and the as-cast rods of $(\text{Zr}_{62}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{15.4})_{100-x}\text{Ta}_x$ alloys

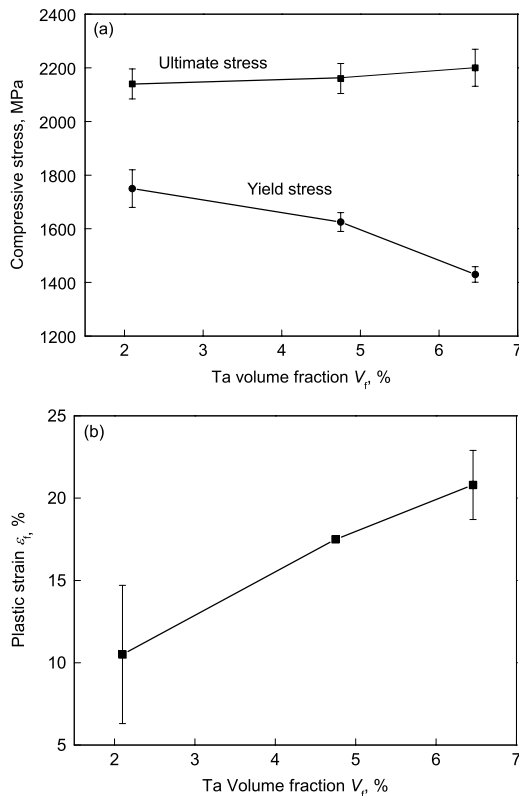


图 19 直径 2 mm $(\text{Zr}_{62}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{15.4})_{100-x}\text{Ta}_x$ 合金棒材的压缩屈服强度、压缩强度和塑性应变与富 Ta 颗粒体积分数的关系^[149]

Fig.19 Relationships of compressive stress (a) and plastic strain (b) vs volume fraction of Ta-rich particles in the $(\text{Zr}_{62}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12.6}\text{Cu}_{15.4})_{100-x}\text{Ta}_x$ rods with 2 mm in diameter

高的强度。

第二相的尺寸和体积分数不仅对非晶复合材料的压缩性能影响显著, 还对其拉伸行为有决定性的作用^[110,132,150]。合适的第二相形态、体积分数以及界

面结构不仅自身能够提供大的塑性变形能力, 同时还能阻碍和限制非晶基体的裂纹扩展, 达到提高复合材料拉伸塑性的效果。最近, Johnson 研究小组^[132,150]利用半固体处理方法控制内生枝晶相的形态、体积分数和界面结构, 开发出形成能力高且具有良好拉伸塑性的锆基和钛基非晶复合材料。在相同的合金体系, Qiao 等^[151]和 Zhang 等^[152]利用 Bridgman 凝固方法, 也取得了一定的效果。这些都揭示了控制增强相的形态和界面结构是块状非晶复合材料性能提高的关键。然而, 对于这类复合材料而言, 增强相的形态和界面结构取决于制备过程的调控。对于 Zr-Ta-Cu-Ni-Al 复合材料的研究也证实了这一点。图 20 是不同浇铸温度下 $\text{Zr}_{58}\text{Ta}_4\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{54}\text{Ta}_8\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 合金的 SEM 像^[110]。随着浇铸温度的升高, Ta 颗粒的平均尺寸和含量都随浇铸温度的增高而下降。这也就影响了非晶基体的成分, 相应地影响非晶基体的形成能力和性能。而增强相和非晶基体的界面结构也与制备条件密切相关(图 21)。这些因素最终都影响了复合材料的性能(图 22)。可见, 只有合适的制备过程才能获得合适的微观结构和界面结构, 进而获得优异的性能。因此, 对于急冷铸造法制备非晶复合材料而言, 如何通过成分设计和控制制备过程使复合材料拥有合适的微观结构进而具有优异的性能, 将变得非常重要。另外, 如何使这类复合材料具有高的形成能力也是一个重要的研究方向。这些都是影响复合材料应用的关键因素。

最近, 一类通过急冷铸造的相变增韧型非晶复合材料受到密切的关注。Zhang, Lu 和 Eckert 等研究组^[61,153-156]相继发现, 在 Cu-Zr 基非晶体系中, 通过成分调整和凝固控制可获得 B2 和 B19' 类型 CuZr 相增韧非晶复合材料。研究表明 B2 型 CuZr 相具有良好的塑性。同时, 在加载过程中, 该复合材料能够发生 B2→B19' 转变。这使复合材料在变形过程中具有类似于晶态材料变形过程的加工硬化现象^[155], 如图 23 所示。同样, 低的形成能力也是这类复合材料应用的瓶颈。

3.1.3 原位反应法 陶瓷颗粒一直都是复合材料增强相的最佳选择之一。为了在非晶基体中引入陶瓷颗粒, 通常可以选择原位反应法。在合金中加入非金属元素或化合物, 如 B, C 和 SiC 等, 利用这些非金属元素与合金中金属元素的强亲合作用, 生成高熔点的陶瓷颗粒, 可以获得均匀的颗粒增强型复合材料。Kato 等^[129]最早开展了这方面的工作, 通过在 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金中添加 C 颗粒原位反应合成 ZrC 颗粒增强非晶复合材料, 获得了良好的塑性增强。Fu 等^[157,158]通过向 $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_6\text{Sn}_2\text{Si}_1$ 基体合金中引入 B 或 C 原子, 利用原位方法形成不同体积分数 TiB 或者 TiC 颗粒增强铜基非晶复合材料。

一般情况下, 原位反应生成的颗粒多为陶瓷颗粒且形

状极不规则，对于非晶合金的性能改善程度有限。另外，第二相的体积分数控制以及随着体积分数的增加带来的第二相团聚问题，都阻碍这种方法的广泛应用。随着合金熔体中引入较多的非金属元素或化合物，这也将对合金的

非晶形成能力产生不利的影响。显然，这类复合材料的应用面临着众多需要解决的问题。

3.1.4 液相分离法 在晶态材料中，通过合成两相或多相复合的结构，利用不同相间性能的差异可以有效改

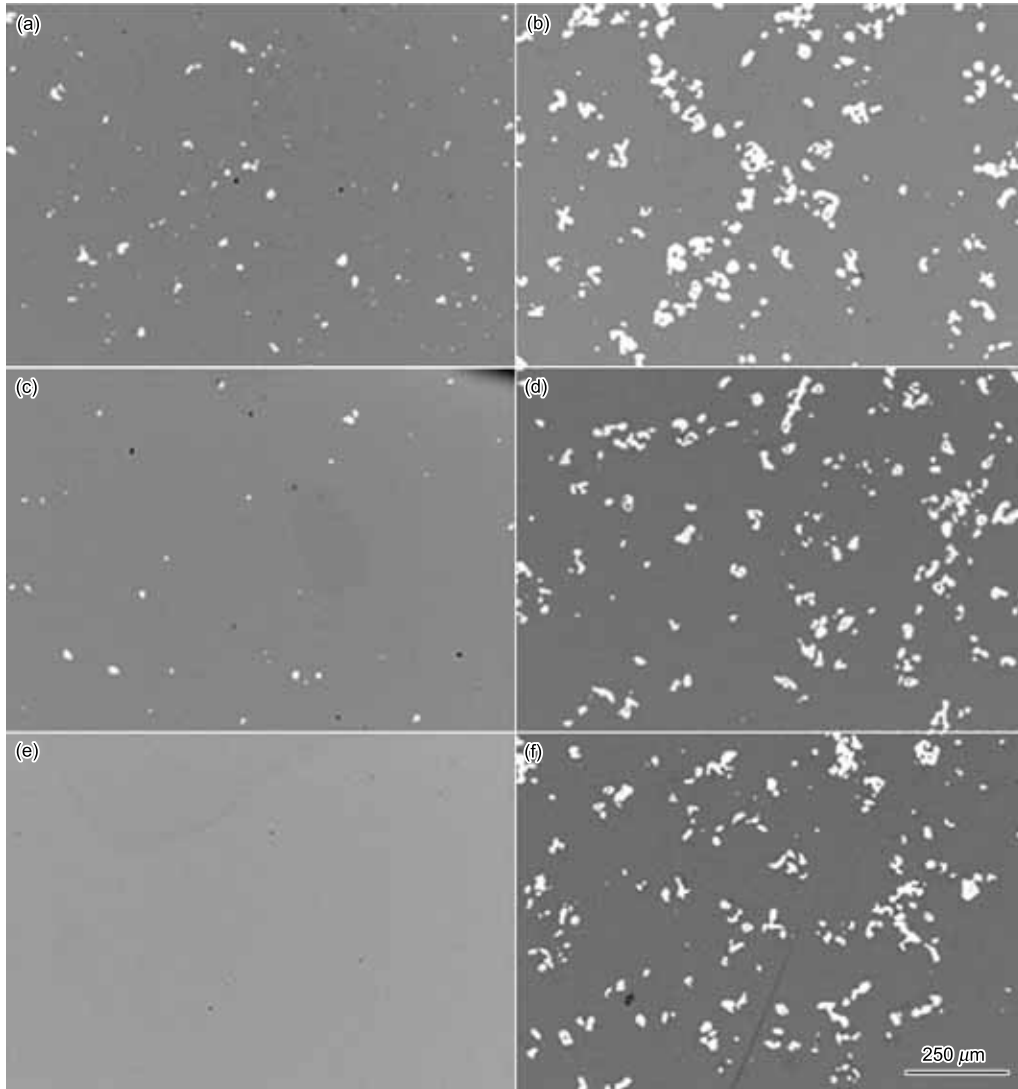


图 20 不同浇铸温度下直径为 2 mm 钽基铸态棒材的 SEM 像^[110]

Fig.20 SEM-BSE images of as-cast rods of the $Zr_{58}Ta_8Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ alloy (a—c) and the $Zr_{54}Ta_8Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ alloy (d—f) with 2 mm diameter prepared at casting temperatures 1373 K (a, d), 1473 K (b, e) and 1573 K (c, f) (white phase are Ta particles)^[110]

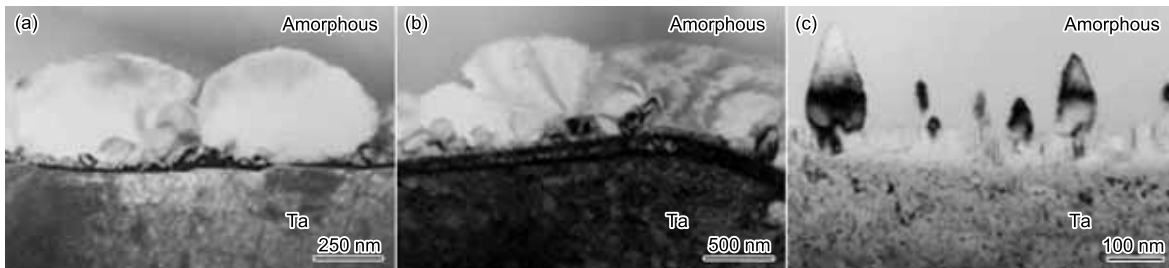


图 21 不同浇铸温度制备的 $Zr_{54}Ta_8Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 复合材料界面结构 TEM 像^[110]

Fig.21 TEM images of the interface of Ta/matrix prepared at casting temperatures 1373 K (a), 1473 K (b) and 1573 K (c) in the as-cast $Zr_{54}Ta_8Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ alloy^[110]

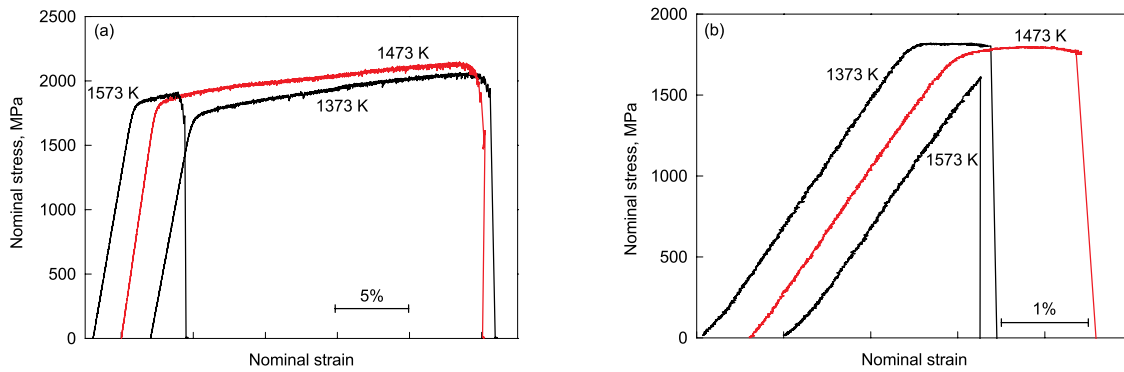


图 22 $Zr_{54}Ta_8Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶复合材料的名义应力 - 应变曲线^[110]

Fig.22 Nominal stress-strain curves of $Zr_{54}Ta_8Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ bulk metallic glass matrix composites prepared at different casting temperatures under compression (a) and tension (b)^[110]

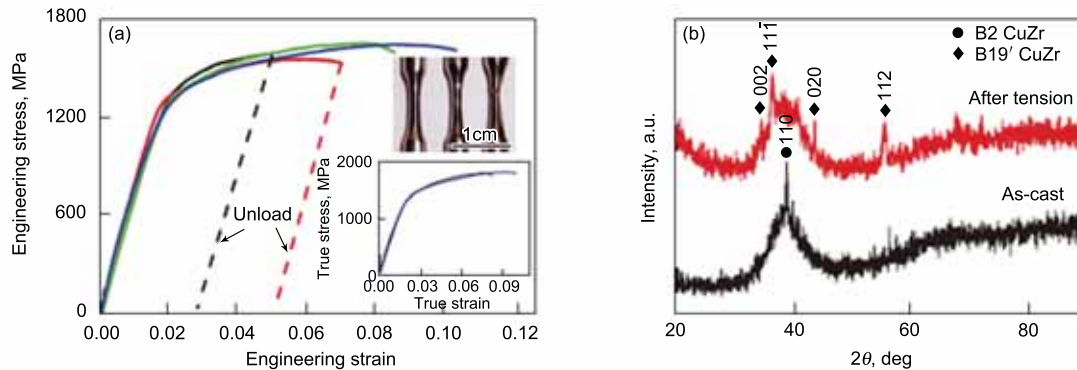


图 23 $Zr_{48}Cu_{47.5}Co_{0.5}Al_4$ 非晶复合材料的拉伸应力 - 应变曲线及拉伸试样外观和拉伸前后试样的 XRD 谱^[155]

Fig.23 Tensile strain-stress curves, appearances and true strain-stress curves of $Zr_{48}Cu_{47.5}Co_{0.5}Al_4$ bulk metallic glass matrix composites (a) and XRD patterns of the as-cast and fractured specimens (b)^[155]

变裂纹的扩展方式, 改善材料的力学性能. 同样的方法也适用于非晶合金. 如果组成的非晶相力学性能有一定差异, 其中一相为软相, 另外一相为硬相, 那么在受力过程中, 剪切带通常在软相中先萌生, 而硬相将阻碍剪切带的扩展, 从而使合金具有优异的力学性能. 两相非晶或多相非晶复合结构的制备对合金熔体有特定的要求, 即合金熔体在高温下具有难混溶间隙. 具有难混溶间隙的合金熔体在高温下具有相分离的特性, 在快速凝固条件下, 熔体结构被快速冻结, 从而获得两相非晶或多相非晶复合结构. 为了获得具有难混溶间隙的合金熔体, 通常在非晶合金中引入一种与主要组元相比具有大的正混合焓的组元. 具有正混合焓的组元之间相互排斥, 使熔体出现两相分离. 研究表明, 在 Ni-Nb 合金中引入 Y^[159], Zr-Ni-Cu-Al 合金中引入稀土元素 La, Gd 和 Y 等^[160], 均可获得纳米或微米尺度的两相非晶结构. 这也为人们设计和制备非晶复合材料提供了新思路. CALPHAD 相图计算方法在这类非晶复合材料设计中具有重要的应用价值, 例如, Du 等^[161] 利用热力学计算软件 CALPHAD 计算了 Zr-Al-Ni-Cu 体系热力学性质, 成功制备出具有良好性能的两相非晶复合材料. 这类复合材料的研究对理解非晶合金的形成具有重

要的意义, 同时也为设计新型的具有独特性能的非晶泡沫材料提供了思路.

3.2 外加相非晶复合材料

外加相非晶复合材料, 又称异位合成非晶复合材料, 主要通过液相浸渗法和粉末冶金工艺制备. 液相浸渗法就是在液相线以上温度保温, 使熔体和外加相充分混合后快速冷却, 如纤维、骨架和部分颗粒型非晶基复合材料通过这种工艺制备. 粉末冶金工艺要求先通过雾化或机械合金化制备非晶粉, 然后将非晶粉和第二相颗粒均匀混合后在过冷液相区进行热挤压获得块体材料, 如 Cu 增韧镍基非晶复合材料^[162]. 热挤压非晶基复合材料存在一定的空隙率, 其密度较低, 强度也低于从熔体快速冷却所获得的材料. 目前, 通常采用的是将粉末冶金工艺和液相工艺相结合的方法, 即先将金属 (W, Nb, Ta, Mo 等) 颗粒或陶瓷颗粒 (SiC, ZrC, TiC, TiB, WC 及金属氧化物等) 和基体合金制备成预制坯, 然后将预制坯感应加热至熔化再进行 Cu 模浇铸, 制备颗粒增强非晶基复合材料^[163-166].

复合材料的性能由基体、强化相以及它们之间的界面所决定. 基体和增强相的弹性模量间的差异、强化相的体积分数以及强度等都是重要表征参数. 如何限制剪切带

的扩展和有效增殖剪切带是非晶复合材料设计的出发点. 对于外加相非晶复合材料而言, 除了界面结构, 增强相的空间拓扑结构也是一个关键的因素. 本部分将先从复合材料的界面设计出发, 然后按增强相的空间拓扑结构 (颗粒、纤维、层状和三维骨架) 来分类介绍和讨论外加相非晶复合材料的研究进展.

3.2.1 非晶复合材料的界面设计 连接基体和增强相的界面是复合材料能否获得优异性能的决定因素之一. 复合相的选择和制备过程的控制对于设计合适的界面结构尤为重要. 对于非晶基复合材料而言, 复合相的化学稳定性和与基体材料的相容性非常重要, 因为这将严重影响基体的非晶形成能力. 通过大量的合金熔体与不同基片 (如陶瓷、金属) 之间的润湿实验, 为选择增强相、基体以及合理的制备工艺制定提供了理论基础 [167-176].

一般情况下, 随着润湿温度的提高, 合金熔体和基片之间的润湿性是增强的, 如图 24 所示 [176]. 好的润湿性有利于复合材料的制备. 但是随着温度的提高, 不同的合金熔体的界面反应行为也不同, 如高于 1173 K 时保温 30 min, $Zr_{50.5}Cu_{36.45}Ni_{4.05}Al_9$ 合金/W 基片的界面上开始有 W-Zr 相生成 (图 25) [176]; 1023, 1073, 1123 和 1173 K 保温 30 min, $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 合金熔体/W 基片润湿体系界面处均没有反应产物, 只有当温度升到 1173 K 后, 才有少量 W 发生了溶解 (图 26) [176]. 这种不同的界面行为将影响基体的非晶形成能力和界面结构. 在制备非晶基复合材料过程中, 界面反应产物的生成一方面将改变基体合金成分, 另一方面, 可能作为异质形核的核心, 这都不利于复合材料的制备. 而

另一类界面洁净, 有利于复合材料的制备. 但是工艺的控制也显得尤为重要, 一旦温度过高, 复合相发生溶解, 同样改变了基体成分, 也不利于复合材料的形成. 这些研究结果将为合金熔体和复合相的选择以及合理制备工艺的制定提供依据. 进一步的研究表明, 温度也将影响复合材料的界面的强度, 如图 27 所示 [176]. 随着温度的升高, 界面的硬度先增高后降低, 同时压痕显示界面结合良好. 显然, 为合适温度的确定提高了进一步的依据.

研究表明, 非晶复合材料的基体和增强相的选择以及合理制备工艺的制定需遵循以下几个准则: 非晶合金基体具有高非晶形成能力, 且熔点合适; 增强相具有高稳定性,

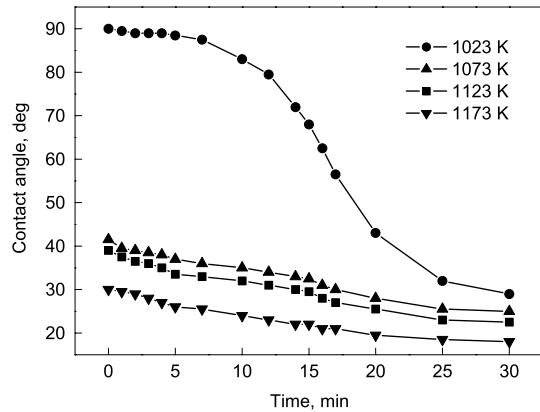


图 24 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 合金熔体与 W 基片之间不同温度下保温过程中润湿角 - 时间变化曲线 [176]

Fig.24 Measured contact angles as a function of time for molten $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ alloy/W substrate wetting system at different temperatures [176]

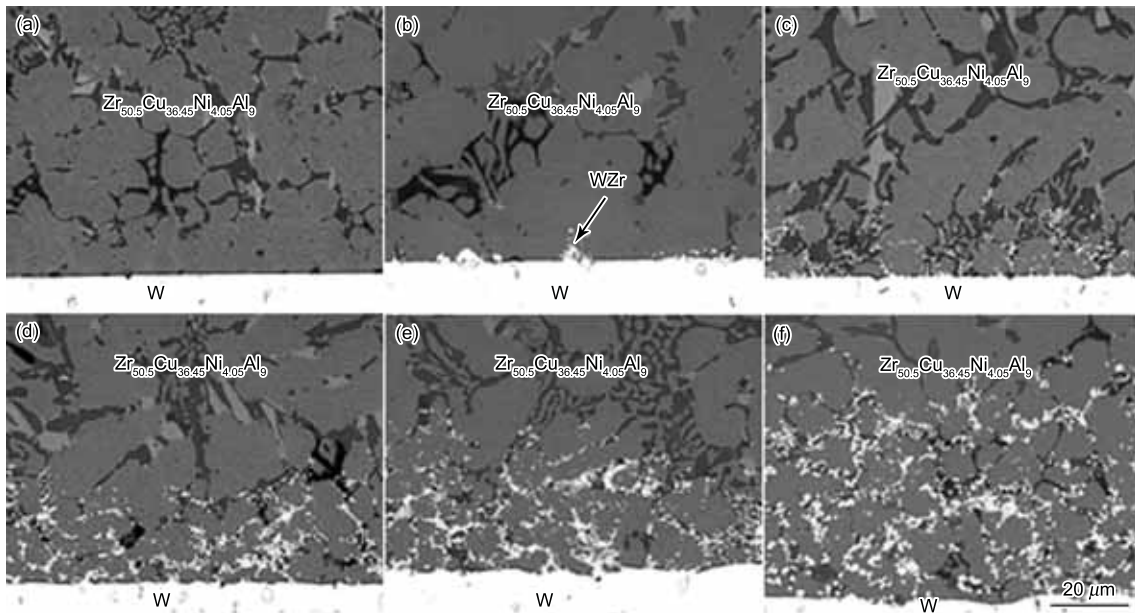


图 25 $Zr_{50.5}Cu_{36.45}Ni_{4.05}Al_9$ 合金熔体与 W 基片的润湿界面形貌 [176]

Fig.25 Cross-sectional BSE micrographs of samples after wetting for 30 min at temperatures 1173 K (a), 1183 K (b), 1193 K (c), 1203 K (d), 1213 K (e) and 1223 K (f) [176]

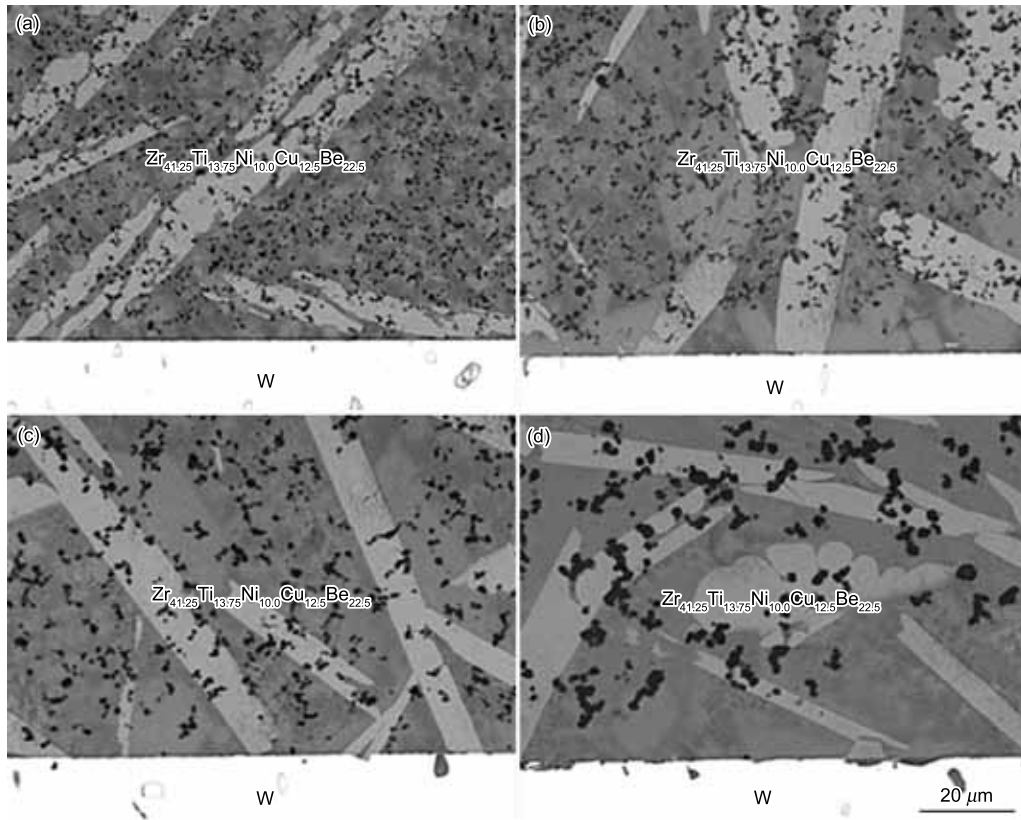


图 26 Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Be_{22.5} 合金与 W 基片在不同温度保温 30 min 后的润湿界面形貌 [176]
Fig.26 SEM-BSE micrographs for interface between molten Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Be_{22.5} alloy/W substrate after spreading for 30 min at 1023 K (a), 1073 K (b), 1123 K (c) and 1173 K (d) [176]

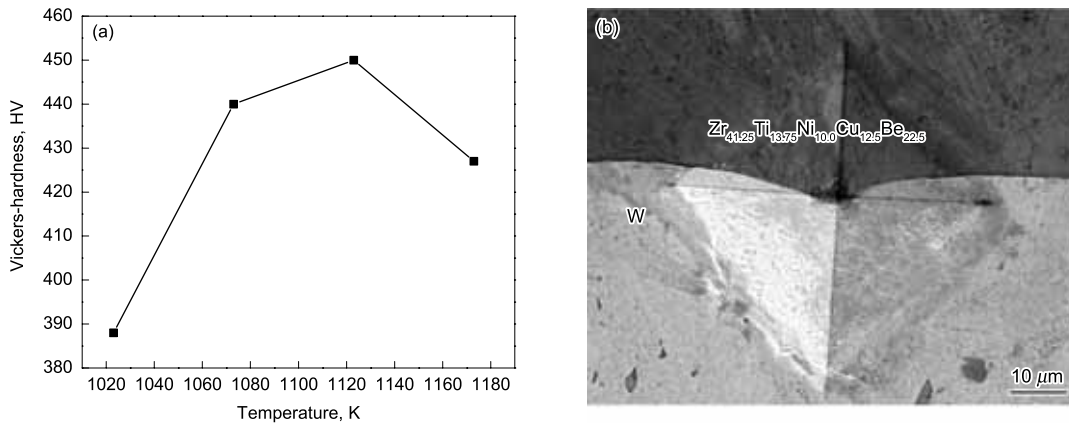


图 27 Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Be_{22.5} 合金熔体/W 基片润湿体系界面处 Vickers 硬度随温度变化曲线和 1073 K 保温 30 min 后润湿样品界面处硬度压痕的 SEM 像 [176]
Fig.27 Temperature dependence of hardness of Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Be_{22.5} alloy/W substrate wetted at 1073 K for 30 min (a) and SEM image of indentation print on the interface (b) [176]

在非晶合金熔点以上一定范围内不发生相变且晶粒尺寸长大不明显; 非晶合金熔体和增强相具有较好的润湿性, 且不易发生化学反应.

3.2.2 颗粒增强/韧非晶复合材料 颗粒增强/韧非晶复合材料, 根据颗粒的性质, 又分为脆性颗粒和韧性颗粒增强/韧非晶复合材料. Pan 等 [177,178] 系统地研究了脆性颗粒 (SiC) 和韧性颗粒 (Nb, Ta, Fe) 增强镁基非

晶复合材料的制备和力学性能, 发现无论采用韧性相还是脆性相增强镁基非晶, 都能改善镁基非晶合金的力学性能. 但是, 改善的效果与增强相性质密切相关. 增强相颗粒的塑性越好, 则复合材料的塑性提高的也越明显. 塑性提高的幅度依次为 Nb 颗粒 (图 28) 的最大, Ta 和 Fe 颗粒次之, SiC 颗粒的最差. 强度的变化趋势与之相反, 为 SiC 颗粒的最大, Fe 颗粒次之, Nb 颗粒的最低. 这表明这两类

非晶复合材料变形机理相差很大。

SiC 是典型的高硬度、高强度的颗粒增强相。为了克服剪切带扩展前方 SiC 颗粒的阻碍作用, 剪切带只能绕过或切过 SiC 颗粒, 如图 29^[178] 所示。而 SiC 颗粒的高强度使所需的功大大增加, 为了使剪切带能够继续扩展而必须做更大的功使材料的强度明显提高。由于 SiC 颗粒难以塑性变形, 应变能在 SiC 颗粒处逐渐累积, 使复合材料的强度达到了很高的水平。当颗粒无法再继续支持这种不均匀变形而发生破坏后, 剪切带即挣脱了 SiC 颗粒的束缚, 其扩展运动将不再受任何阻碍, 贯穿整个试样的剪切

带使试样立刻发生脆性断裂。因此, 虽然 SiC 颗粒增强的镁基非晶合金复合材料的强度很高, 但是由于不能有效阻碍剪切带的不稳定扩展, 它不能承受稳定的塑性变形。

与 SiC 颗粒相比, Nb 和 Fe 等颗粒的强度低而塑性高。在复合材料的变形过程中, 剪切带可以相对容易地绕过或切过增强相, 或通过塑性颗粒自身的变形使应变能以松弛, 因此, 这些复合材料的强度都不是很高。但是通过塑性颗粒自身的变形, 剪切带的不均匀应变被均匀地分布到了颗粒周围的基体上, 大量二次剪切带的萌生和发展使变形得以均匀地分布于整个试样上, 如图 30^[177] 所示。颗粒的塑性越好, 这种效果就越明显。通过塑性颗粒的作用, 剪切带的不稳定扩展被有效抑制, 从而赋予了复合材料良好的塑性性能。因此, 从改善非晶合金塑性的角度, 塑性颗粒增强相具有脆性颗粒所无法比拟的优势。相应的韧性颗粒复合 Zr 非晶复合材料的研究^[110,149,164] 也支持这一观点。

从以上分析可知, 这两类非晶复合材料的塑性改善机理不同。脆性颗粒改善非晶合金的塑性主要来源于基体, 通过脆性颗粒阻碍剪切带的扩展而导致剪切带的增殖获得。这就预示着颗粒的尺寸将在这一过程中起很大的作用。SiC 颗粒增强铝基非晶合金复合材料的研究表明, 相同体积分数的的大尺寸的颗粒改善塑性的效果更佳。韧性颗粒改善非晶合金的塑性机理分为两个部分, 一是韧性颗粒本身

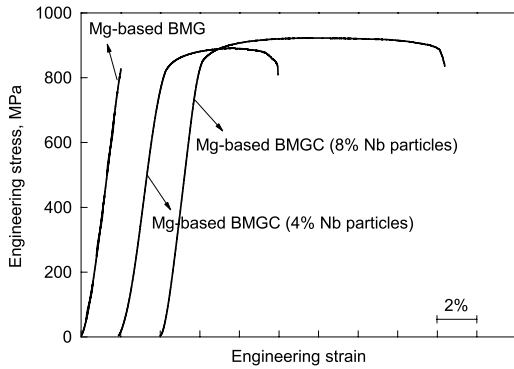


图 28 镁基非晶态合金和含有 Nb 颗粒的复合材料的室温压缩断裂曲线^[177]
 Fig.28 Compressive stress-strain curves for single phase Mg-based BMG and Nb-containing composites ($V_f=4\%$ and 8% , respectively)^[177]

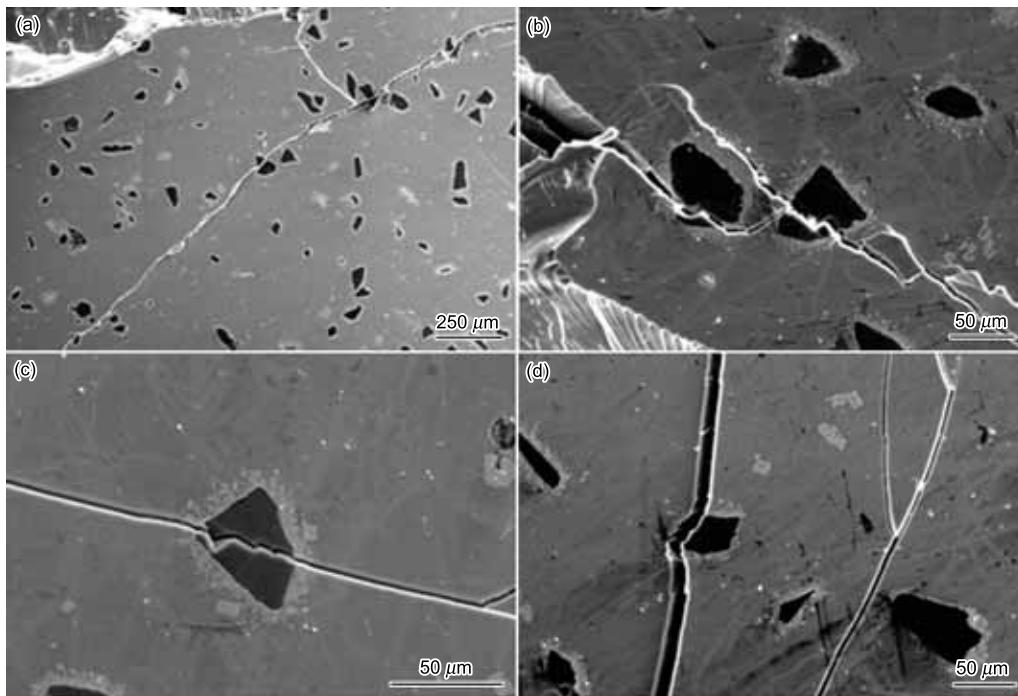


图 29 SiC 颗粒增强的镁基非晶态合金复合材料压缩试样的侧表面的 SEM 像^[178]
 Fig.29 SEM micrographs of the outer surface of the square compressive specimen of Mg-based BMGC reinforced with SiC particles^[178]
 (a) intersection of shear bands (b, c, d) interaction between shear bands and SiC particles

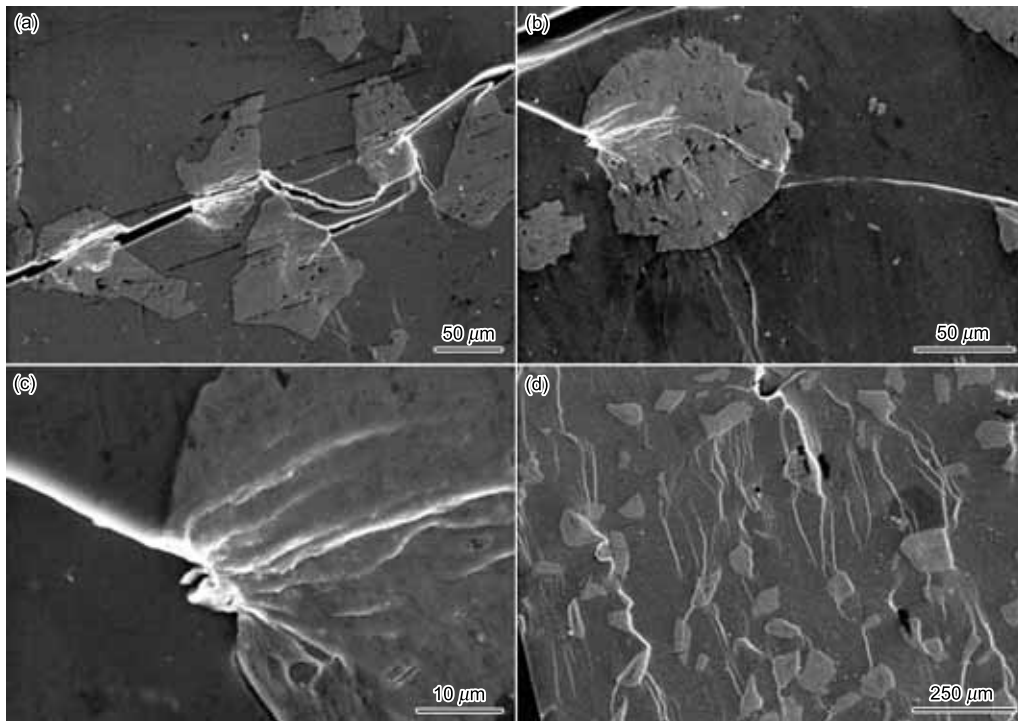


图 30 Nb 颗粒增强的镁基非晶态合金复合材料压缩试样的侧表面的 SEM 像^[177]

Fig.30 SEM micrographs of the outer surface of the square compressive specimen of Mg-based BMGC reinforced with Nb particles^[177]

(a) shear bands sliding through Nb particles

(b, c) shear bands inducing multiple slide bands in the Nb particles

(d) multiple shear bands

的塑性变形；二是基体的变形。这 2 种不同的塑性改善机理使塑性相或脆性相增强非晶复合材料对其颗粒的体积分数要求也不同。Johnson 研究组^[164]的工作表明，改善韧性颗粒增强非晶复合材料的塑性对第二相有最低含量的要求。Fu 等^[179]研究表明，改善脆性相增强非晶复合材料的塑性对于第二相含量也有个范围，在这个范围之外，不能有效改善非晶的塑性。进一步的研究^[115]表明，不同尺寸颗粒的体积分数的范围也不同。此外，颗粒的尺寸和体积分数对基体的非晶形成能力也有很大的影响。总体而言，颗粒尺寸越小对基体的非晶形成能力越不利。对于这两类复合材料，潜在的机理以及第二相的尺寸和体积分数与性能的关系，仍需要系统的研究。对于这类复合材料应用而言，控制颗粒均匀性就显得尤为重要。

3.2.3 纤维增强非晶复合材料 Johnson 研究小组^[180,181]首先利用渗流法制备了纤维增强非晶复合材料，发现不锈钢、W 纤维对非晶复合材料的塑性有明显的改善效果。相比而言，W 纤维的改善效果更佳。随后，国内外开展了 W 纤维对非晶复合材料制备和变形机理影响的研究^[182-190]。图 31 为 80%W(体积分数)/锆基非晶复合材料的室温压缩曲线和试样截面图^[190]。图 32 为 80%W/锆基非晶复合材料界面的 TEM 像和 HRTEM 像^[190]。复合材料界面区域的 HRTEM 像界面清晰、结

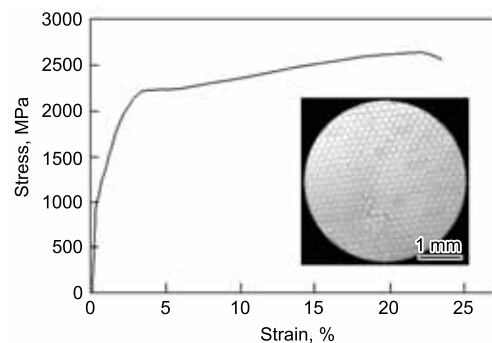
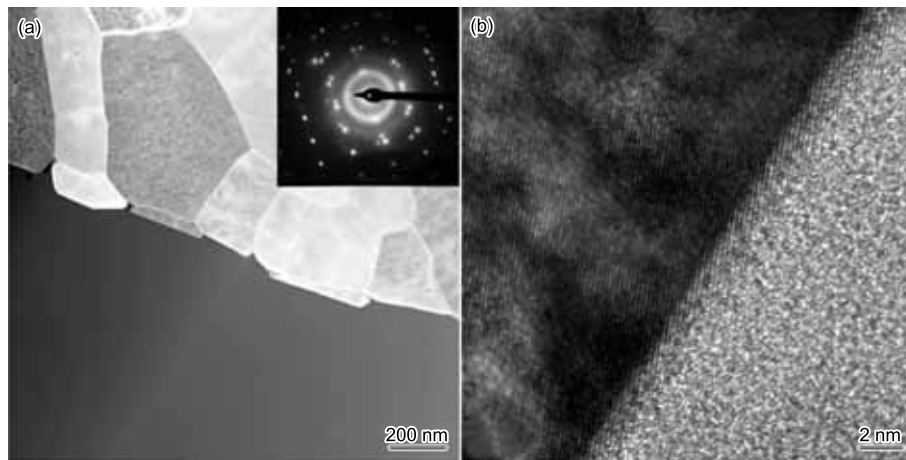


图 31 80%W(体积分数)/锆基非晶复合材料的室温压缩曲线和试样横截面^[190]

Fig.31 Compressive stress-strain curve of 80%W fibre/Zr-based metallic glass composite, inset showing the optical image of cross-section^[190]

合良好，没有发现孔洞、析出相等微观缺陷。界面图像上还显示出一个十分重要的问题，即界面上没有观察到熔体浸渗过程中发生化学反应形成的化合物界面层，只存在基体原子向增强相中扩散，形成一个界面扩散区，扩散深度约 $2.0 \mu\text{m}$ 。界面处的电子衍射花样只有非晶特有的衍射晕环和 W 的衍射斑点，没有化合物相存在。良好的结构均匀性和界面结构保证了复合材料的优异性能。Zhang 等^[190]对这类复合材料进行了系统的研究，揭示了这类

图 32 80%W/锆基非晶复合材料^[190]Fig.32 TEM (a) and HRTEM (b) images of interface of 80%W fibre/Zr-based metallic glass composite^[190]

复合材料在不同温度和不同应变速率下的变形和破坏机理。

3.3 晶态/非晶态双连续相复合材料

综前所述, 非晶复合材料的界面问题可以通过选择基体和复合相的种类以及合理的制备过程控制得以解决。然而, 就目前的制备技术而言, 非晶复合材料的第二相体积分数控制和第二相的均匀分布仍然是一个难题。但是, 对于非晶复合材料的实际应用, 这 2 个因素显得尤为重要, 因为这不仅关系到非晶复合材料性能的优化, 而且还关系到非晶复合材料性能的稳定性。因此, 如何解决这一技术难题已成为非晶复合材料研究和应用的迫切需求。

双连续相复合材料是从上世纪 90 年代逐渐被人们认识的一种新型复合材料^[191]。这种新型的复合材料多报道于陶瓷/金属复合材料 (interpenetrating phases composite, IPC), 其基体材料在三维空间内形成连通网络, 强化相在三维空间内也形成连通网络, 基体材料和强化相在

三维空间内相互交织渗透, 从而赋予了复合材料优于传统非连续相增强复合材料的各种性质。由于组成相在三维空间相互连通, 有利于将集中在点或者面上的应力迅速地在空间体范围分散和传递, 因而可以大幅度提高复合材料的承载能力或抗冲击能力。这一概念结合当前材料学的研究现状, 为解决上一难题提供了思路, 即利用多孔金属材料制备第二相的分布和体积分数可控的金属/非晶态双连续相复合材料。本研究组对 SiC^[192]、金属 W^[176,193-195] 和金属 Ti^[196,197]/非晶双连续相复合材料进行了系统的研究工作。研究表明, 这类复合材料不仅解决了上述问题, 还由于这类增强相的特点特别有利于限制剪切带的扩展, 从而使非晶复合材料具有优越的塑性变形能力。表 4 比较了金属 Ti/Mg 基非晶双连续相复合材料与其它镁基非晶复合材料力学性能^[197]。此外, 由于增强相三维连通带来的非晶基体的尺寸效应以及非晶基体特有的过冷液相都会使这类复合材料产生独特奇异的性能。

表 4 金属 Ti/Mg 基非晶双连续相复合材料与其它镁基非晶复合材料力学性能比较^[197]Table 4 Mechanical properties of the Mg-based bulk metallic glass/titanium bi-continuous phase composite and Mg-based bulk metallic glass composites^[197]

	Material	σ_y , MPa	σ_f , MPa	ϵ_f , %
Mg-based	Mg ₆₃ Cu _{16.8} Ag _{11.2} Er ₉ +30% porous Ti	970	1180	11
BMG composites	Mg ₆₃ Cu _{16.8} Ag _{11.2} Er ₉ +40% porous Ti	930	1460	23
	Mg ₆₃ Cu _{16.8} Ag _{11.2} Er ₉ +50% porous Ti	820	1490	32
	Mg ₆₃ Cu _{16.8} Ag _{11.2} Er ₉ +60% porous Ti	795	1615	35
	Mg ₆₃ Cu _{16.8} Ag _{11.2} Er ₉ +70% porous Ti	740	1860	44
	Ex-situ reinforced	Mg ₆₅ Cu ₂₀ Ag ₅ Gd ₁₀ +8% Nb particle ^[177]	800	909
BMG composites	Mg ₅₈ Cu _{28.5} Ag ₁₁ Gd _{2.5} +20% Fe particle ^[198]	800	960	9.2
	Mg ₅₈ Cu _{28.5} Ag ₁₁ Gd _{2.5} +25% porous Mo particle ^[199]	950	1100	10
	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀ +30% Ti particle ^[200]	700	897	37
	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀ +40% Ti particle ^[200]	650	897	41
In situ reinforced	(Mg ₆₅ Cu _{7.5} Ni _{7.5} Zn ₅ Ag ₅ Y ₁₀) ₈₇ Fe ₁₃ ^[201]	950	990	1
BMG composites	Mg ₈₁ Cu _{9.3} Y _{4.5} Zn ₅ +48% Mg flake ^[202]	650	1163	18.5

3.3.1 金属 W/Zr 基非晶双连续相复合材料 图 33 是 80%W(体积分数)/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料截面 SEM 像^[195]. 其中, 浅色相是 W 骨架, 深色相是 ZrTiNiCuBe 非晶合金. 可以看出, 两相均匀分布, ZrTiNiCuBe 非晶合金完全填充到 W 骨架的各个大小孔隙中. 在非晶内部没有观察到晶态相析出, 界面附近也没有其它反应物生成, 也没有观察到界面开裂现象, 说明两相界面结合良好. 图 34 是复合材料的 TEM 明场像和界面处 HRTEM 像^[176]. W 骨架和 ZrTiNiCuBe 非晶的界面未观察到由于存在热应力过大而导致的微裂纹. 从界面的 HRTEM 像可以看出, 没有反应物生成, 界面处的衍射斑点也证实了这一点. 界面上存在原子互扩散层, 保证了复合材料的界面结合强度.

图 35 比较了 ZrTiNiCuBe 非晶合金、W 棒、W 骨架和金属 W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料室温压缩力学性能^[176]. W 骨架的屈服强度和断裂强度都很低, 分别为 0.56 和 1.38 GPa, 塑性应变却很大, 达到了 41%. 当 W 骨架与 ZrTiNiCuBe 非晶合金复合制成双连续相复合材料后, 强度大约提高了 3 倍, 塑性变形也有所提高. 这表明, 复合材料综合了两者的优势, 充分发挥了 ZrTiNiCuBe 非晶合金和 W 骨架各自的优点. ZrTiNiCuBe 非晶合金的高强度对复合材料的高强度贡献大, 而 W 的高塑性对复合材料的高塑性贡献大, 但是复合材料的这些高性能不是 ZrTiNiCuBe 非晶合金和 W 骨架各自性能的简单叠加. 利用混合定律来计算获得双连续相复合材料的屈服强度和断裂强度分别为 0.83 和 1.53 GPa, 远低于实验得到的数值. 金属 W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料不是 ZrTiNiCuBe 非晶合金和 W 骨架简单的机械复合, 而是两相在三维相互连通, 互为增强相, 相互强化. 再加上牢固的界面结合, 使金属 W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料的性能大幅度提高. 这充分显示了双连续相复合材料的优点.

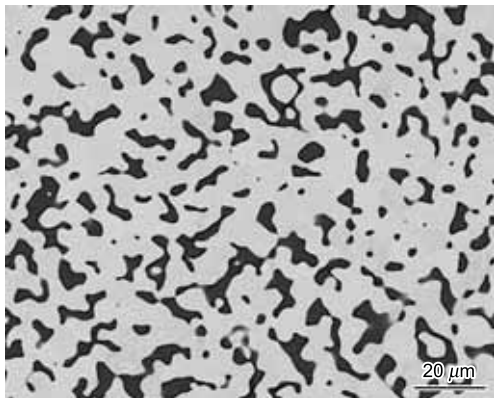


图 33 80%W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料截面图^[195]

Fig.33 SEM image of 80%W/ZrTiNiCuBe BMG bi-continuous phase composite^[195]

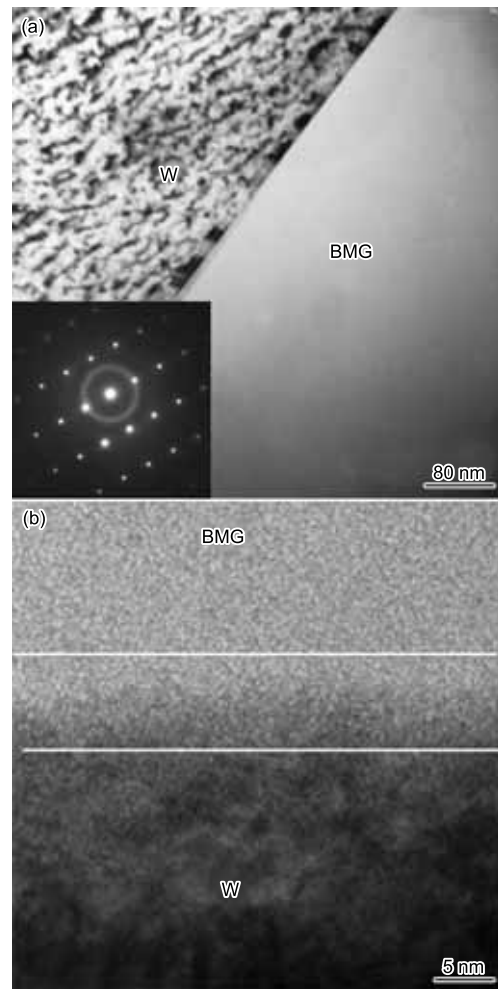


图 34 80%W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料 TEM 明场像和界面处的衍射谱及界面处的 HRTEM 像^[176]
Fig.34 Bright-field image and selected-area electron diffraction pattern (a) and HRTEM image near the interface (b) of W/ZrTiNiCuBe BMG bi-continuous phase composite^[176]

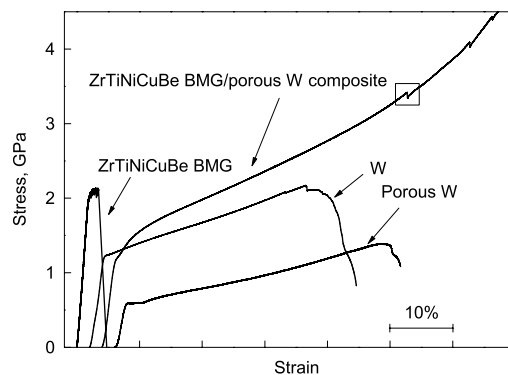


图 35 ZrTiNiCuBe 非晶合金、W 棒、W 骨架和金属 W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料室温准静态压缩的工程应力-应变曲线^[176]

Fig.35 Compressive stress-strain curves for ZrTiNiCuBe BMG, W rod, porous W and W/ZrTiNiCuBe BMG bi-continuous phase composite^[176]

金属 W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料的变形主要分为三个阶段^[115,176]。

第一阶段, ZrTiNiCuBe 非晶合金的弹性变形与 W 骨架的塑性变形不匹配, 导致两相界面处应力集中, 使复合材料屈服并诱发剪切带的萌生。W 骨架的屈服强度大约为 560 MPa, 纯 W 的屈服强度大约为 1100 GPa, 而 ZrTiNiCuBe 非晶合金的屈服强度在 1900 MPa, 接近 W 骨架的 4 倍。同时, 一般晶态合金的弹性变形极限约为 0.2%, 而非晶合金具有很高的弹性极限约为 2%。复合材料受力过程中, 非晶基体首先要发生弹性变形, 而此时 W 骨架已经发生了塑性变形。

第二阶段为稳定的塑性变形阶段。由于 W 骨架的存在, 改变了 ZrTiNiCuBe 非晶合金的应力状态, 剪切带的扩展被限制在非晶和 W 骨架的界面之间, 剪切带的萌生和扩展交替进行, 二次剪切带大量萌生, 剪切带的数量急剧增加。同样地, W 骨架也发生了大量的塑性变形, 滑移带数量增多, 滑移带的扩展也被限制在 ZrTiNiCuBe 非晶和 W 骨架的界面之间。此外, ZrTiNiCuBe 非晶合金和 W 骨架之间良好的界面结合, 保证了应力的有效传递, 大大降低了非晶内部的不均匀变形。保证了双连续相复合材料的塑性变形可以稳定地进行。

第三阶段为破坏阶段。由于载荷的持续增加, 使大量的剪切带在与加载方向呈大约 45° 的方向汇集成主剪切带, 而主剪切带的进一步扩展形成微裂纹, 这些微裂纹并没有贯穿整个样品, 而是被 W 骨架有效地阻止了, 最后复合材料在侧向拉力的作用下出现平行于加载方向的纵向裂纹, 发生破坏。

非晶合金具有独特的高温流变特性。研究发现, 金属 W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料也具有类似的性能, 如图 36 所示^[176]。在 618—868 K 不同温度下的拉伸实验中, 复合材料都具有较大的塑性变形。试样整体均匀变形 (图 37), 没有局域剪切化现象。强度和塑性的非线性变化, 主要与 ZrTiNiCuBe 非晶合金在高温下的变形特性有关。这种独特的高温流变性能的发现为这类高体积分数 W 复合材料的净成型开启了窗口。

3.3.2 金属 Ti/Mg 基非晶双连续相复合材料 镁基非晶合金的主要特点是密度小、强度高, 具有广泛的应用前景。但是, 室温脆性是其应用道路上首要解决的问题之一。如何在保留镁基非晶的轻质高强的同时改善其塑性, 人们做过很多尝试, 如表 4 所示。金属 Ti/Mg 基非晶双连续相复合材料表现出令人满意的效果^[196]。图 38 是不同体积分数的金属 Ti/Mg 基非晶双连续相复合材料横截面 SEM 像^[196]。多孔 Ti 的孔径为 100—200 μm, 孔隙度为 30%—70%。图中浅色区域为镁基非晶, 深色区域为 Ti 金属。相应的压缩应力—应变曲线如图 39^[196]所示。

金属 Ti/Mg 基非晶双连续相复合材料表现出非常优

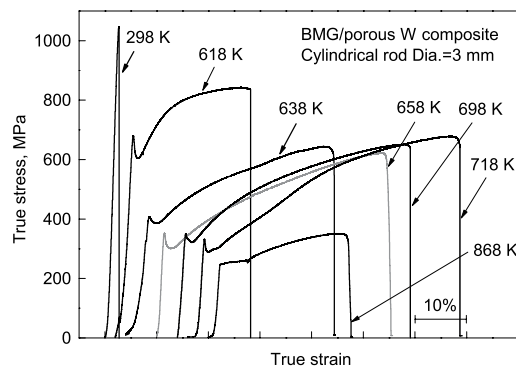


图 36 金属 W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料在应变速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时不同测试温度下的拉伸真应力—应变曲线^[176]

Fig.36 Tensile true stress-strain curves of W/ZrTiNiCuBe BMG bi-continuous phase composite tested at various testing temperatures with a strain rate of $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ^[176]



图 37 在不同温度拉伸后, 金属 W/ZrTiNiCuBe 非晶合金双连续相复合材料的宏观照片^[176]

Fig.37 Appearances of W/ZrTiNiCuBe BMG bi-continuous phase composite deformed at different temperatures^[176]

越的力学性能。具有不同体积分数的 Ti 金属的复合材料压缩试样均表现出一定的压缩塑性; 屈服后复合材料的流变应力都逐渐增加; 随着多孔 Ti 体积分数的增加, 复合材料的屈服强度逐渐降低, 压缩断裂变形量逐渐增加。此外, 由于随着变形量的增加 Ti 金属加工硬化的作用越来越显著, 复合材料的断裂强度也逐渐增加。多孔 Ti 体积分数为 30% 的复合材料具有最高的屈服强度约为 970 MPa, 多孔 Ti 体积分数为 70% 的复合材料具有最高的断裂强度和断裂应变, 分别为 1860 MPa 和 44%。

复合材料变形和破坏由基体相和增强相的竞争控制。随着 Ti 含量的增加, 复合材料的变形和破坏机制逐渐由非晶合金控制转向多孔 Ti 控制。这与颗粒增强非晶复合材料的变形机制相似。图 40 比较了这些复合材料压缩断裂试样外观^[196]。多孔 Ti 体积分数为 30% 的复合材料压缩实验在断裂后破裂成多个小碎块, 这具有典型脆性断裂的特征; 而其它复合材料的压缩试样则按剪切破坏形

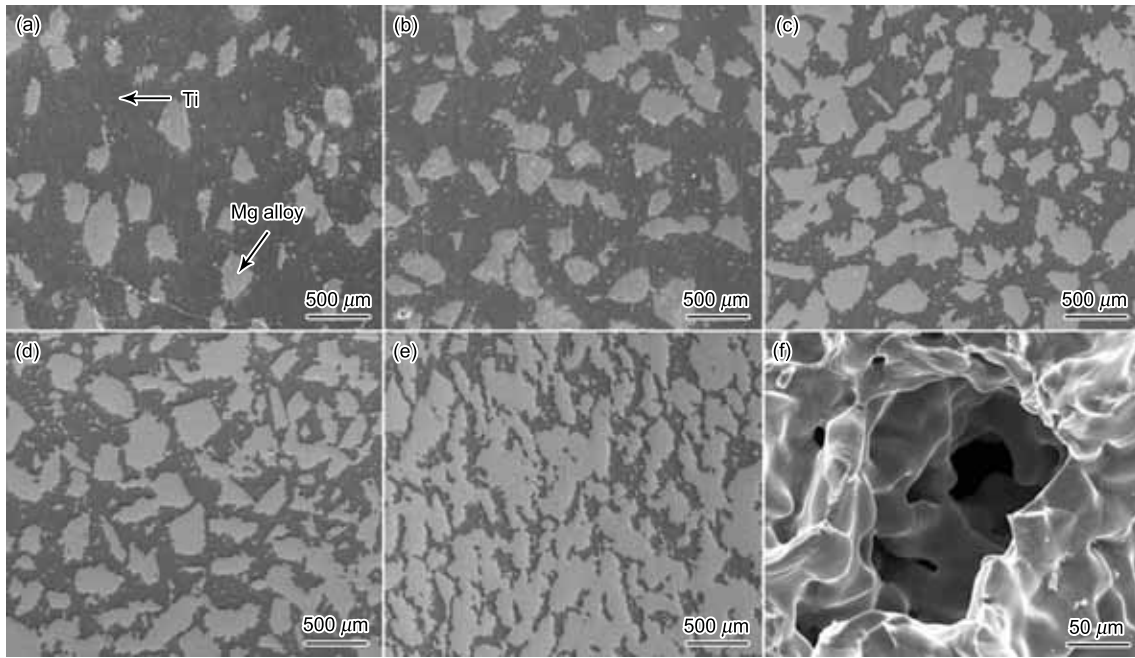


图 38 不同孔隙度多孔 Ti 制备的双连续相镁基非晶复合材料的 SEM 像及多孔 Ti 骨架孔洞形貌^[196]

Fig.38 SEM images of the Mg-based BMG/titanium interpenetrating phase composites containing 70% (a), 60% (b), 50% (c), 40% (d), 30% (e) titanium and the porous titanium skeleton (f) in the composite^[196]

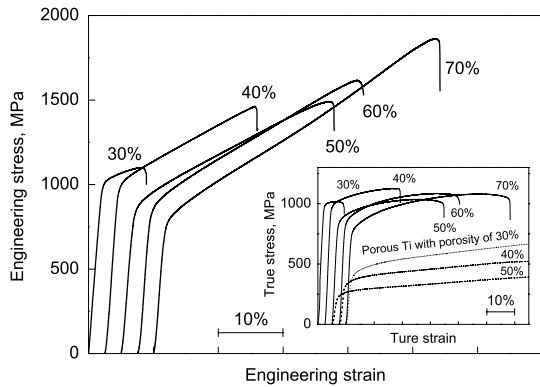


图 39 多孔 Ti 体积分数为 30%—70% 的双连续相镁基非晶复合材料的压缩应力—应变曲线^[196]

Fig.39 Compressive stress-strain curves of the Mg-based BMG/titanium interpenetrating phase composites containing 30%—70% titanium ((1-x) Mg₆₃Cu_{16.8}-Ag_{11.2}Er₉+x porous Ti (pore size 100—200 μm), x=30%, 40%, 50%, 60%, 70%; sample size: Dia.4 mm×8 mm; strain rate: 5×10⁻⁴ s⁻¹)^[196]

式发生破裂。

更为重要的是,金属 Ti/Mg 基非晶双连续相复合材料为镁基非晶合金的工程应用另外一个亟待解决的问题,即不耐腐蚀性提供了方案。图 41a 为非晶含量为 30% 的双连续相复合材料、Mg₆₃Cu_{16.8}Ag_{11.2}Er₉ 大块非晶和 AZ91 镁合金在室温 0.032 mol/L (pH=1.5) HCl 溶液中的动电位极化曲线^[196]。与其它 2 种合金快速腐蚀不同,随着电位的上升,复合材料的腐蚀程度逐渐降低。图 41b 是相应的非晶含量为 30% 的双连续相复合材料、

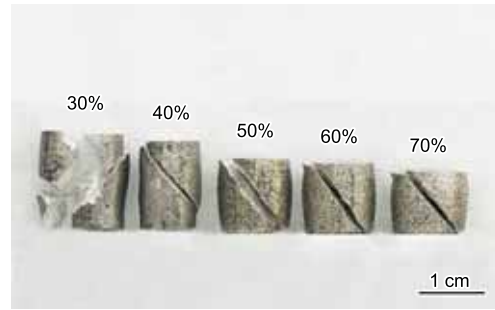


图 40 多孔 Ti 体积分数为 30%—70% 的双连续相镁基非晶复合材料压缩断裂试样形貌^[196]

Fig.40 Macroscopic observation of the fractured Mg-based BMG/titanium interpenetrating phase composite specimens^[196]

Mg₆₃Cu_{16.8}Ag_{11.2}Er₉ 大块非晶和 AZ91 镁合金 14 h 内的腐蚀失重^[196]。实验条件相同。相应的实验样品外观如图 42a 所示。与动电位极化曲线结果相似, Mg₆₃Cu_{16.8}-Ag_{11.2}Er₉ BMG 和 AZ91 镁合金在 0.032 mol/L HCl 溶液中持续失重,其 14 h 平均失重率分别为 2.22 和 0.38 mg/mm²。而非晶含量为 30% 的双连续相复合材料先失重较大后逐渐稳定,平均失重率则小的多,仅为 0.07 mg/mm²,分别为 Mg₆₃Cu_{16.8}Ag_{11.2}Er₉ BMG 和 AZ91 镁合金失重率的 3.1% 和 18%;即使只考虑复合材料中的镁基非晶相,其腐蚀失重率也远低于块体非晶。相对腐蚀前直径 4 mm×4 mm 的小圆柱试样, Mg₆₃Cu_{16.8}Ag_{11.2}Er₉ 块体非晶经过 14 h 浸泡后,大部分试样已经溶解,而复合材料的形貌基本上没有变化。这

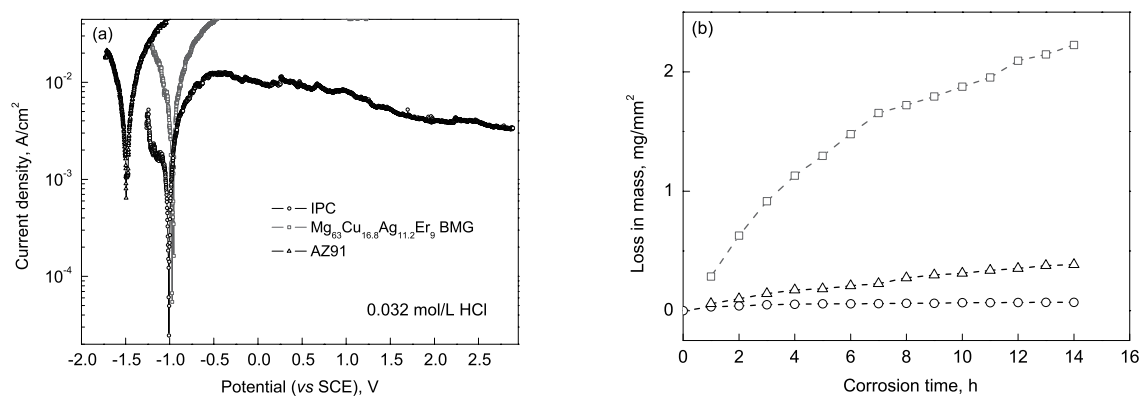


图 41 室温下非晶含量为 30% 的双连续相复合材料、Mg₆₃Cu_{16.8}Ag_{11.2}Er₉ 块体非晶和 AZ91 镁合金在 pH 值为 1.5 的 HCl 溶液中的动电位极化曲线 (电位扫描速率为 0.33 mV/s) 及 14 h 腐蚀失重^[196]

Fig.41 Potentiodynamic polarization curves of Mg-based metallic glass/titanium IPC, Mg₆₃Cu_{16.8}Ag_{11.2}Er₉ BMG and AZ91 magnesium alloy measured at a potential sweep of 0.33 mV/s in HCl aqueous solution with pH value of 1.5 open to air at 300 K (a) and their corrosion kinetic curves (b)^[196]

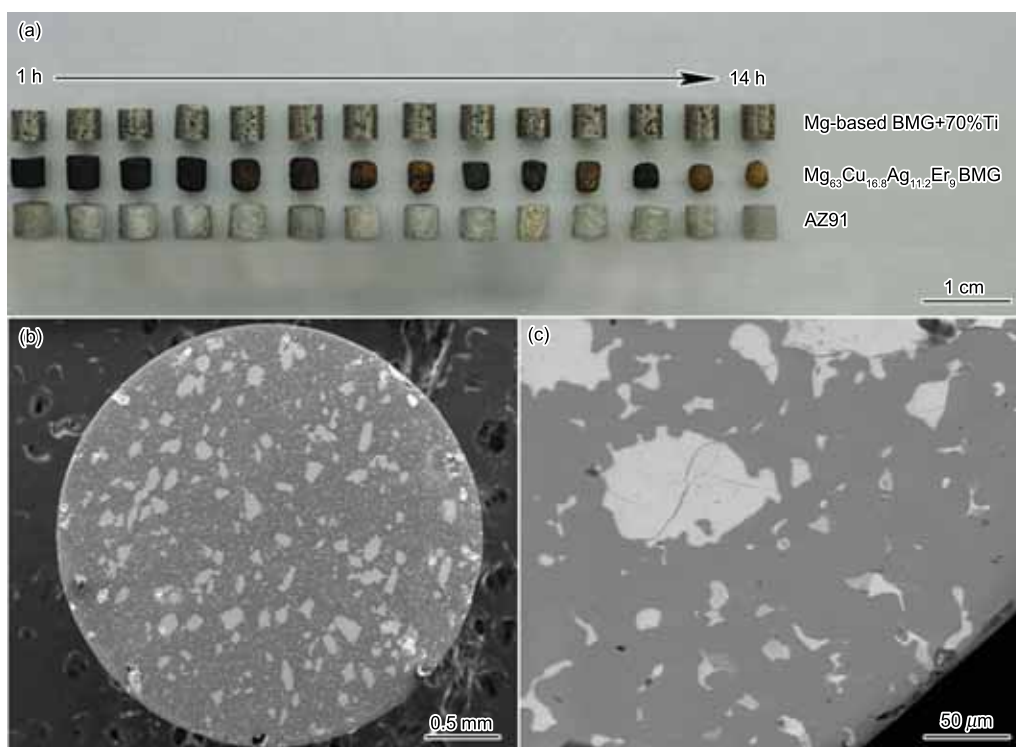


图 42 非晶含量为 30% 的双连续相复合材料、Mg₆₃Cu_{16.8}Ag_{11.2}Er₉ 块体非晶和 AZ91 镁合金试样在 pH 值为 1.5 的 HCl 溶液中 14 h 腐蚀形貌^[196]

Fig.42 Macroscopic appearances (a) of the Mg-based metallic glass/titanium IPC, Mg₆₃Cu_{16.8}Ag_{11.2}Er₉ BMG and AZ91 magnesium alloy specimens after soaking in the 0.032 mol/L HCl aqueous solution for 1 to 14 h and magnified images (b, c) of IPC rod corroded for 14 h^[196]

表明将多孔 Ti 与 MgCuAgEr 非晶合金复合后, 在一定程度上能增强非晶合金的抗腐蚀性能。图 42b 和 c 表明, 复合材料表层镁基非晶先被腐蚀脱落, 而 Ti 金属保持稳定。随着腐蚀的进行, 裸露的多孔 Ti 的孔洞逐渐被腐蚀产物堵塞, 阻止了镁基非晶与溶液的进一步接触, 从而阻止了腐蚀反应的进行。

镁基非晶与耐腐蚀性 Ti 金属制备成双连续相非晶复合材料在强酸性介质中具备了一定的抗腐蚀性。这种抗腐蚀能力与试样表层多孔 Ti 的孔径相关, 孔径越小, 越有利于形成腐蚀产物塞积, 抗腐蚀能力越好。这种特性为今后制备高耐腐蚀镁基非晶合金乃至高耐腐蚀镁基合金提供了一个新的思路。

4 块状非晶合金及其复合材料应用展望

新材料发展的生命力在于实际应用. 非晶合金涉及材料、冶金、加工、微电子、微机械、物理、化学、生物和医学等多学科领域交叉研究, 学者们从不同方面积极开拓应用研究. 2000 年, Inoue^[4] 总结出非晶合金所具有的特性, 并展望了可能应用的领域. Johnson, Wang, Schroers, Demetriou 等先后对块体非晶及复合材料在航空航天、医学、生物学、光学和微型机械等领域的应用进行了展望^[3,5,14,17-19,25].

当然, 目前阶段由于受到非晶合金室温宏观脆性和成本的制约, 使其作为常规结构材料使用具有实际困难. 但非晶合金作为兼有金属和玻璃双重特性的新型材料, 除具有人们所熟知的高强度、高硬度和高耐磨等优异力学性能外, 还有一些物理功能特性^[7]、生物功能特性^[19,25]、低温特性^[203-205]、过冷液相区热变形塑性^[17,206]和尺寸效应^[58,59]等, 还有一些尚未被认识而正在研究的特性, 都有可能更广阔的领域开拓应用. 甚至非晶合金所表现出的绝热剪切特性, 是一般晶态金属合金所不具有的, 正是这种特性有可能使它成为某些工程领域特殊需求的首选结构功能材料, 即所谓“物尽其用”, 用得合理、科学.

但是, 目前关于非晶材料应用在国内报道较少. 国内研究所和高校应该基础和应用研究并重, 加速非晶合金的应用研究, 在这一新材料领域占得主动. 非晶合金的应用研究中, 应当重视制备技术和规范的研究, 充分利用现有制备能力所能形成的块体非晶材料的应用潜力, 同时也应该考虑多学科交叉的研究内容, 促进非晶材料在更广阔的领域应用. 例如, 研究非晶合金及其复合材料的连接问题, 使一定尺寸的块体材料连接成较大尺寸的应用材料; 铁基、镍基和铝基非晶材料优异的高强、耐磨和耐蚀性能, 可以通过特殊表面处理技术把某些零(部)件作成表面非晶化的块体材料, 充分发挥非晶表面性能的优势; 多孔、泡沫非晶合金的研究将促进其在化学、医学和能源领域的应用; 利用非晶合金的特性, 设计新颖结构的复合材料等, 所以非晶合金及其复合材料的应用前景还是令人充满信心和希望.

5 结语

本文提出了块状非晶合金形成过程中可制造性这样一个概念, 虽然目前尚不能进行定量地描述和表征, 但它的广义内涵在于强调制备条件的优化和规范化. 在合金成分确定的情况下, 显示出制造条件对非晶合金微观结构的调控作用和微观结构对制造条件的敏感性, 以解决非晶合金及其复合材料样品制备过程中的可重复性和稳定性问题, 深刻领悟到制备-微观结构-性能一体化的内在机制, 为非晶合金及其复合材料的基础研究和实际应用提供必要的制备标准和技术储备. 当然, 这方面大量的研究工作还在继续深入进行中.

控制合金熔体凝固过程对制备性能优异的非晶复合材料尤为重要. 复合材料制备的关键是界面问题. 而非晶复合材料界面较传统晶态复合材料更难以控制, 因为在基体必须保持为非晶态结构的前提下, 强化(韧)相确定之后, 异位复合材料的强化(韧)相与基体间界面结合适中, 结构合理, 二者间有良好的润湿性和可调控的界面反应区域; 而原位内生复合的强化(韧)相的尺寸、数量、形貌和分布等因素要进行科学设计和调配. 所有这些微观结构的特点和高性能的获得, 都是依赖于对合金熔体凝固过程的调控处理. 在所研究的多种类、大批量的非晶复合材料中, 纤维异位复合和晶态/非晶态双连续相异位复合材料创意新颖, 性能优异, 应用前景乐观.

开发性能优异的非晶合金及其复合材料, 并加速其在国民经济中实际应用, 对促进本学科发展极为重要, 令人充满信心和期望. 当然, 一种新型材料的推广应用, 会遇到一些意想不到的困难, 需要靠广大科技人员、产业部门和相关领导携手努力, 密切配合, 共同推动.

感谢师昌绪院士多年来对本课题组在块状非晶合金及其复合材料的制备和应用研究方面的关心和支持. 对研究组王爱民、李宏、付华萌、朱正旺和丁炳哲以及历届博士研究生的辛勤工作深表谢意.

参考文献

- [1] Chen H. *Rep Prog Phys*, 1980; 43: 353
- [2] Kelton K F. *Solid State Phys*, 1991; 45: 75
- [3] Johnson W L. *MRS Bull*, 1999; 24: 42
- [4] Inoue A. *Acta Mater*, 2000; 48: 279
- [5] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng*, 2004; R44: 45
- [6] Eckert J, Das J, Pauly S, Duhamel C. *J Mater Res*, 2007; 22: 285
- [7] Wang W. *Adv Mater*, 2009; 21: 4524
- [8] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Mater*, 2007; 55: 4067
- [9] Wang W H. *Prog Mater Sci*, 2007; 52: 540
- [10] Yavari A R, Lewandowski J J, Eckert J. *MRS Bull*, 2007; 32: 635
- [11] Brothers A H, Dunand D C. *MRS Bull*, 2008; 32: 639
- [12] Busch R, Schroers J, Wang W H. *MRS Bull*, 2008; 32: 620
- [13] Chen M. *Annu Rev Mater Res*, 2008; 38: 445
- [14] Inoue A, Nishiyama N. *MRS Bull*, 2008; 32: 651
- [15] Johnson W L, Demetriou M D, Harmon J S, Lind M L, Samwer K. *MRS Bull*, 2008; 32: 644
- [16] Miracle D B, Egami T, Flores K M, Kelton K F. *MRS Bull*, 2008; 32: 629
- [17] Schroers J. *Adv Mater*, 2010; 22: 1566
- [18] Chu J, Huang J, Jang J, Wang Y, Liaw P. *JOM*, 2010; 62: 19
- [19] Demetriou M, Wiest A, Hofmann D, Johnson W, Han B, Wolfson N, Wang G, Liaw P. *JOM*, 2010; 62: 83
- [20] Egami T. *JOM*, 2010; 62: 70
- [21] Stoica M, Das J, Bednarčík J, Wang G, Vaughan G, Wang W, Eckert J. *JOM*, 2010; 62: 76
- [22] Wang G, Liaw P. *JOM*, 2010; 62: 25

- [23] Xu J, Ramamurty U, Ma E. *JOM*, 2010; 62: 10
- [24] Yang Y, Ye J, Lu J, Gao Y, Liaw P. *JOM*, 2010; 62: 93
- [25] Schroers J, Kumar G, Hodges T, Chan S, Kyriakides T. *JOM*, 2009; 61: 21
- [26] Chaudhari P, Turnbull D. *Science*, 1978; 199: 11
- [27] Inoue A, Nishiyama N. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 464
- [28] Takenaka K, Wada T, Nishiyama N, Kimura H, Inoue A. *Mater Trans*, 2005; 46: 1720
- [29] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1993; 63: 2342
- [30] Inoue A, Zhang T. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 185
- [31] Zhang Q, Zhang W, Inoue A. *Scr Mater*, 2009; 61: 241
- [32] Inoue A, Zhang Q S, Zhang W, Yubuta K, Son K S, Wang X M. *Mater Trans*, 2009; 50: 388
- [33] Deng S T, Zhang H F, Wang A M, Li H, Ding B Z, Hu Z Q. *J Alloys Compd*, 2008; 460: 182
- [34] Guo F, Poon S, Shiflet G. *Appl Phys Lett*, 2003; 83: 2575
- [35] Li R, Pang S, Ma C, Zhang T. *Acta Mater*, 2007; 55: 3719
- [36] Jiang Q, Zhang G, Yang L, Wang X, Saksl K, Franz H, Wunderlich R, Fecht H, Jiang J. *Acta Mater*, 2007; 55: 4409
- [37] Ma H, Shi L L, Xu J, Li Y, Ma E. *Appl Phys Lett*, 2005; 87: 181915
- [38] Schroers J, Johnson W. *Appl Phys Lett*, 2004; 84: 3666
- [39] Zeng Y Q, Nishiyama N, Yamamoto T, Inoue A. *Mater Trans*, 2009; 50: 2441
- [40] Zhang Q, Zhang W, Inoue A. *Mater Trans*, 2007; 48: 629
- [41] Zhang W, Zhang Q, Inoue A. *J Mater Res*, 2008; 23: 1452
- [42] Zhang W, Zhang Q, Qin C, Inoue A. *Mater Sci Eng*, 2008; B148: 92
- [43] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. *Mater Trans*, 2007; 48: 3031
- [44] Tang M Q, Zhang H F, Zhu Z W, Fu H M, Wang A M, Li H, Hu Z Q. *J Mater Sci Technol*, 2010; 26: 481
- [45] Tang M Q, Zhang H F, Zhu Z W, Fu H M, Wang A M, Li H, Hu Z. Q. Unpublished results
- [46] Miracle D B. *Nat Mater*, 2004; 3: 697
- [47] Sheng H W, Cheng Y Q, Lee P L, Shastri S D, Ma E. *Acta Mater*, 2008; 56: 6264
- [48] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W. *Phys Rev Lett*, 2009; 102: 245501
- [49] Ma D, Stoica A D, Wang X L. *Nat Mater*, 2009; 8: 30
- [50] Fujita T, Konno K, Zhang W, Kumar V, Matsuura M, Inoue A, Sakurai T, Chen M W. *Phys Rev Lett*, 2009; 103: 075502
- [51] Inoue A, Zhang W, Tsurui T, Yavari A R, Greer A L. *Phil Mag Lett*, 2005; 85: 221
- [52] Dong W B, Zhang H F, Cai J, Sun W S, Wang A M, Li H, Hu Z Q. *J Alloys Compd*, 2006; 425: L1
- [53] Das J, Tang M B, Kim K B, Theissmann R, Baier F, Wang W H, Eckert J. *Phys Rev Lett*, 2005; 94: 205501
- [54] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. *Science*, 2007; 315: 1385
- [55] Liu Y H, Liu C T, Wang W H, Inoue A, Sakurai T, Chen M W. *Phys Rev Lett*, 2009; 103: 065504
- [56] Shen B, Chang C, Inoue A. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 201903
- [57] Inoue A, Shen B, Koshiba H, Kato H, Yavari A. *Acta Mater*, 2004; 52: 1631
- [58] Guo H, Yan P, Wang Y, Tan J, Zhang Z, Sui M, Ma E. *Nat Mater*, 2007; 6: 735
- [59] Jang D, Greer J R. *Nat Mater*, 2010; 9: 215
- [60] Mao J, Zhang H F, Fu H M, Wang A M, Li H, Hu Z Q. *Adv Eng Mater*, 2010; 12: 170
- [61] Zhu Z W, Zhang H F, Wang H, Ding B Z, Hu Z Q, Huang H. *J Mater Res*, 2009; 24: 3108
- [62] Schroers J, Nguyen T, Croopnick G A. *Scr Mater*, 2007; 56: 177
- [63] Schroers J, Pham Q, Desai A, Technol L, Forest L. *J Microelectromech Syst*, 2007; 16: 240
- [64] Turnbull D, Cohen M H. *J Chem Phys*, 1958; 29: 1049
- [65] Cohen M H, Turnbull D. *J Chem Phys*, 1959; 31: 1164
- [66] Turnbull D. *Contemp Phys*, 1969; 10: 473
- [67] Cohen M, Turnbull D. *Nature*, 1961; 189: 131
- [68] Greer A. *Nature*, 1993; 366: 303
- [69] Lu Z P, Liu C T. *Acta Mater*, 2002; 50: 3501
- [70] Li Y, Guo Q, Kalb J A, Thompson C V. *Science*, 2008; 322: 1816
- [71] Li Y. *JOM*, 2005; 57: 60
- [72] Wang W H. *J Appl Phys*, 2006; 99: 093506
- [73] Liu W Y, Zhang H F, Wang A M, Li H, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 2007; A459: 196
- [74] Wang Y, Qiang J, Wong C, Shek C, Dong C. *J Mater Res*, 2003; 18: 642
- [75] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Han G, Wu J, Li Y H, Cheng X, Zhu C L, Chen H. *J Phys Conf Ser*, 2008; 98: 012015
- [76] Ostwald W Z. *Phys Chem*, 1897; 22: 289
- [77] Tanaka H. *J Chem Phys*, 1999; 111: 3163
- [78] Tanaka H. *J Chem Phys*, 1999; 111: 3175
- [79] Wang H R, Ye Y F, Min W H, Teng X Y, Qin J Y. *Acta Phys-Chim Sin*, 2001; 37: 801
(王焕荣, 叶以富, 闵文辉, 滕新营, 秦敬玉. 物理化学学报, 2001; 37: 801)
- [80] Bian X F, Wang W M, Li H, Ma J J. *Metal Melt Structure*. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2003: 59
(边秀房, 王伟民, 李辉, 马家骥. 金属熔体结构. 上海: 上海交通大学出版社, 2003: 59)
- [81] Qin J Y, Qin X B, Min W W, Bian X F T. *Nonferr Metal Soc*, 2004; 14: 1068
- [82] Bian X, Guo J, Lv X, Qin X, Wang C. *Appl Phys Lett*, 2007; 91: 221910
- [83] Popel P S, Chikova O A, Matveev V M. *High Temp Mater Processes*, 1995; 14: 219
- [84] Saboungi M L, Blomquist R, Volin K J, Price D L. *J Chem Phys*, 1987; 87: 2278
- [85] Simonet V, Hippert F, Audier M, Bellissent R. *Phys Rev*, 2001; 65B: 024203
- [86] Schenk T, Simonet V, Holland-Moritz D, Bellissent R. *Europhys Lett*, 2004; 65: 34
- [87] Li H. *J Phys Chem*, 2004; 108B: 5438
- [88] Tanaka H. *J Phys Condens Matter*, 2003; 15: L491
- [89] Mukherjee S, Schroers J, Johnson W L, Rhim W K. *Phys Rev Lett*, 2005; 94: 245501
- [90] Shen Y T, Kim T H, Gangopadhyay A K, Kelton K F. *Phys Rev Lett*, 2009; 102: 057801
- [91] Xing L, Ochin P. *J Mater Sci Lett*, 1997; 16: 1277

- [92] Popel P S, Calvo-Dahlborg M, Dahlborg U. *J Non-Cryst Solids*, 2007; 353: 3243
- [93] Kui H, Greer A, Turnbull D. *Appl Phys Lett*, 1984; 45: 615
- [94] Tamura T, Amiya K, Rachmat R S, Mizutani Y, Miwa K. *Nat Mater*, 2005; 4: 289
- [95] Tamura T, Kamikihara D, Miwa K. *Int J Cast Met Res*, 2008; 1: 86
- [96] Matsubara E, Tamura T, Waseda Y, Zhang T, Inoue A, Masumoto T. *J Non-Cryst Solids*, 1992; 150: 380
- [97] Matsubara E, Tamura T, Waseda Y, Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1992; 33: 873
- [98] Busch R, Bakke E, Johnson W L. *Acta Mater*, 1998; 46: 4725
- [99] Ramachandrarao P. *Prog Mater Sci*, 1997; 42: 301
- [100] Xu Z Y. *Principle of Transformation*. Beijing: Science Press, 1988: 472
(徐祖耀. 相变原理. 北京: 科学出版社, 1988: 472)
- [101] Suzuki T, Toyoda S, Umeda T, Kimura Y. *J Cryst Growth*, 1977; 38: 123
- [102] Li D, Herlach D. *Phys Rev Lett*, 1996; 77: 1801
- [103] Kurz W, Giovanola B, Trivedi R. *Acta Metall*, 1986; 34: 823
- [104] Herlach D. *Mater Sci Eng*, 1994; R12: 177
- [105] Schroers J, Holland-Moritz D, Herlach D, Urban K. *Phys Rev*, 2000; 61B: 14500
- [106] Nagashio K, Kuribayashi K. *Acta Mater*, 2002; 50: 1973
- [107] Nagashio K, Kuribayashi K. *Acta Mater*, 2001; 49: 1947
- [108] Sun W S, Zhang H F, Hu Z Q, Kulik T. *J Non-Cryst Solids*, 2005; 351: 1696
- [109] Sun W S, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. *J Mater Res*, 2004; 19: 2523
- [110] Zhu Z W. *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2009
(朱正旺. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2009)
- [111] Zhu Z W, Zhang H F, Pan D G, Sun W S, Hu Z Q. *Adv Eng Mater*, 2006; 8: 953
- [112] Zhu Z W, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 2008; A492: 221
- [113] Yamaura S, Sakurai M, Hasegawa M, Wakoh K, Shimpo Y, Nishida M, Kimura H, Matsubara E, Inoue A. *Acta Mater*, 2005; 53: 3703
- [114] Zhu Z W, Zheng S J, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q, Liaw P K, Wang Y D, Ren Y. *J Mater Res*, 2008; 23: 941
- [115] Zhu Z W, Zhang H F, Hu Z Q, Zhang W, Inoue A. *Scr Mater*, 2010; 62: 278
- [116] Mao J, Zhang H F, Fu H M, Wang A M, Li H, Hu Z Q. *Adv Eng Mater*, 2009; 11: 986
- [117] Laws K, Gun B, Ferry M. *Metall Mater Trans*, 2009; 40A: 2377
- [118] Tournier R F. *Physica*, 2007; 392B: 79
- [119] Lin X H, Johnson W L, Rhim W K. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 473
- [120] Gebert A, Eckert J, Schultz L. *Acta Mater*, 1998; 46: 5475
- [121] Li H X, Gao J E, Jiao Z B, Wu Y, Lu Z P. *Appl Phys Lett*, 2009; 95: 161905
- [122] Altounian Z, Batalla E, Strom-Olsen J, Walter J. *J Appl Phys*, 1987; 61: 149
- [123] Flemings M. *Solidification Processing*. New York: McGraw-Hill, 1974: 1
- [124] Louzguine-Luzgin D V, Setyawan A D, Kato H, Inoue A. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 251902
- [125] Holman J. *Heat Transfer*. 7th Ed., New York: McGraw-Hill, 1990: 1
- [126] Zhu Z W, Zhang H F, Wang H, Ding B Z, Hu Z Q. *J Mater Res*, 2008; 23: 2714
- [127] Mao J, Zhang H F, Fu H M, Wang A M, Li H, Hu Z Q. *J Alloys Compd*, 2010; 496: 595
- [128] Xia M, Zhang S, Li J, Ma C. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 261913
- [129] Kato H, Hirano T, Matsuo A, Kawamura Y, Inoue A. *Scr Mater*, 2000; 43: 503
- [130] Mao J, Zhang H F, Fu H M, Wang A M, Li H, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 981
- [131] Qiang J B, Zhang W, Xie G Q, Inoue A. *Appl Phys Lett*, 2007; 90: 231907
- [132] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Duan G, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W L. *Nature*, 2008; 451: 1085
- [133] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W L. *PNAS*, 2008; 105: 20136
- [134] Fan C, Li C, Inoue A, Haas V. *Phys Rev*, 2000; 61B: R3761
- [135] Hajlaoui K, Yavari A R, LeMoulec A, Botta W J, Vaughan F G, Das J, Greer A L, Kvik A. *J Non-Cryst Solids*, 2007; 353: 327
- [136] Wang L, Ma L, Chen M, Kimura H, Inoue A. *Mater Sci Eng*, 2002; A325: 182
- [137] Murali P, Ramamurty U. *Acta Mater*, 2005; 53: 1467
- [138] Kumar G, Rector D, Conner R D, Schroers J. *Acta Mater*, 2009; 57: 3572
- [139] Makino A, Men H, Yubuta K, Kubota T. *J Appl Phys*, 2009; 105: 013922
- [140] Makino A, Men H, Kubota T, Yubuta K, Inoue A. *Mater Trans*, 2009; 50: 204
- [141] Inoue A. *Intermetallics*, 2000; 8: 455
- [142] Guo F, Wang H J, Poon S J, Shiflet G J. *Appl Phys Lett*, 2005; 86: 091907
- [143] Sun Y F, Wei B C, Wang Y R, Li W H, Cheung T L, Shek C H. *Appl Phys Lett*, 2005; 87: 051905
- [144] Zhu Z W, Zhang H F, Sun W S, Ding B Z, Hu Z Q. *Scr Mater*, 2006; 54: 1145
- [145] Calin M, Eckert J, Schultz L. *Scr Mater*, 2003; 48: 653
- [146] Kühn U, Eckert J, Mattern N, Schultz L. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 2478
- [147] Fan C, Ott R T, Hufnagel T C. *Appl Phys Lett*, 2002; 81: 1020
- [148] Bian Z, Kato H, Qin C, Zhang W, Inoue A. *Acta Mater*, 2005; 53: 2037
- [149] Dong W B, Zhang H F, Sun W S, Wang A M, Li H, Hu Z Q. *J Mater Res*, 2006; 21: 1490
- [150] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Johnson W. *Scr Mater*, 2008; 59: 684
- [151] Qiao J W, Wang S, Zhang Y, Liaw P K, Chen G L. *Appl Phys Lett*, 2009; 94: 151905
- [152] Zhang Y, Xu W, Tan H, Li Y. *Acta Mater*, 2005; 53: 2607
- [153] Liu J M, Zhang H F, Fu H M, Hu Z Q, Yuan X G. *J Mater Res*, 2010; 25: 1160

- [154] Liu J M, Zhang H F, Fu H M, Hu Z Q, Yuan X G. *Mater Trans*, 2010; 51: 1033
- [155] Wu Y, Xiao Y, Chen G, Liu C, Lu Z. *Adv Mater*, 2010; 22: 2770
- [156] Pauly S, Das J, Duhamel C, Eckert J. *Adv Eng Mater*, 2007; 9: 487
- [157] Fu H M, Wang H, Zhang H F, Hu Z Q. *Scr Mater*, 2006; 54: 1961
- [158] Fu H M, Zhang H F, Wang H, Zhang Q S, Hu Z Q. *Scr Mater*, 2005; 52: 669
- [159] Mattern N, Goerigk G, Vainio U, Miller M K, Gemming T, Eckert J. *Acta Mater*, 2009; 57: 903
- [160] Park B J, Chang H J, Kim D H, Kim W T, Chattopadhyay K, Abinandanan T A, Bhattacharyya S. *Phys Rev Lett*, 2006; 96: 245503
- [161] Du X H, Huang J C, Hsieh K C, Lai Y H, Chen H M, Jang J S C, Liaw P K. *Appl Phys Lett*, 2007; 91: 131901
- [162] Bae D H, Lee M H, Kim D H, Soredelet D J. *Appl Phys Lett*, 2003; 83: 2312
- [163] Choi-Yim H, Johnson W L. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 3808
- [164] Choi-Yim H, Conner R D, Szuecs F, Johnson W L. *Acta Mater*, 2002; 50: 2737
- [165] Xu Y K, Ma H, Xu J, Ma E. *Acta Mater*, 2005; 53: 1857
- [166] Choi-Yim H, Busch R, Köster U, Johnson W L. *Acta Mater*, 1999; 47: 2455
- [167] Qiao D C, Zhang H F, Li H, Ding B Z, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 1076
(乔东春, 张海峰, 李宏, 丁炳哲, 胡壮麒. 金属学报, 2003; 39: 1076)
- [168] Xu Q G, Zhang H F, Hu Z Q. *Trans Nonferr Met Soc*, 2005; 15: 45
- [169] Ma G C, Li W, Li H, Zhang H F, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 201
(马广才, 李文, 李宏, 张海峰, 胡壮麒. 金属学报, 2006; 42: 201)
- [170] Xu Q G, Qiu K Q, Zhang H F, Hu Z Q. *Rare Met Mater Eng*, 2007; 36: 813
(徐前刚, 邱克强, 张海峰, 胡壮麒. 稀有金属材料与工程, 2007; 36: 813)
- [171] Xu Q G, Wu B L, Zhang H F, Hu Z Q. *Rare Met*, 2007; 26: 213
- [172] Liu N, Ma G F, Zhang H F, Li H, Ding B Z, Wang A M, Hu Z Q. *Mater Lett*, 2008; 62: 3195
- [173] Ma G F, Zhang H F, Li H, Hu Z Q. *J Alloys Compd*, 2008; 462: 343
- [174] Ma G F, Zhang H L, Zhang H F, Li H, Hu Z Q. *J Alloys Compd*, 2008; 464: 248
- [175] Liu N, Zhang H F, Li H, Hu Z Q. *J Alloys Compd*, 2010; 494: 347
- [176] Liu N. *PhD Thesis*. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2010
(刘娜. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2010)
- [177] Pan D G, Zhang H F, Wang A M, Hu Z Q. *Appl Phys Lett*, 2006; 89: 261904
- [178] Pan D G. *PhD Thesis*. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2007
(潘大刚. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2007)
- [179] Fu X L, Li Y, Schuh C A. *Scr Mater*, 2007; 56: 617
- [180] Conner R D, Dandliker R B, Johnson W L. *Acta Mater*, 1998; 46: 6089
- [181] Kim C, Busch R, Masuhr A, Choi-Yim H, Johnson W. *Appl Phys Lett*, 2001; 79: 1456
- [182] Conner R D, Dandliker R B, Scruggs V, Johnson W L. *Int J Impact Eng*, 2000; 24: 435
- [183] Qiu K Q, Wang A M, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. *Intermetallics*, 2002; 10: 1283
- [184] Wu X F, Zhang H F, Hu Z Q. *Rare Met Mater Eng*, 2005; 34: 863
(武晓峰, 张海峰, 胡壮麒. 稀有金属材料与工程, 2005; 34: 863)
- [185] Zhang H, Liu L Z, Zhang Z F, Qiu K Q, Pan X F, Zhang H F, Wang Z G. *J Mater Res*, 2006; 21: 1375
- [186] Zhang H, Zhang Z F, Wang Z G, Qiu K Q, Zhang H F, Zang Q S. *Metall Mater Trans*, 2006; 37A: 2459
- [187] Zhang H, Zhang Z F, Wang Z G, Qiu K Q, Zhang H F, Zang Q S, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 2006; A418: 146
- [188] Ma W, Kou H, Chen C, Li J, Chang H, Zhou L, Fu H. *Mater Sci Eng*, 2008; A486: 308
- [189] Zhang H, Zhang Z F, Wang Z G, Zhang H F. *Mater Sci Eng*, 2008; A483: 164
- [190] Zhang H F, Li H, Wang A M, Fu H M, Ding B Z, Hu Z Q. *Intermetallics*, 2009; 17: 1070
- [191] Clarke D. *J Am Ceram Soc*, 2005; 75: 739
- [192] Chen Y L, Wang A M, Zhang H F, Hu Z Q. *Int J Mod Phys*, 2009; 23B: 1294
- [193] Xue Y F, Cai H N, Wang L, Wang F C, Zhang H F. *Mater Sci Eng*, 2007; A445: 275
- [194] Xue Y F, Cai H N, Wang L, Wang F C, Zhang H F. *Appl Phys Lett*, 2007; 90: 081901
- [195] Zhang H F, Wang A M, Li H, Sun W S, Ding B Z, Hu Z Q, Cai H N, Wang L, Li W. *J Mater Res*, 2006; 21: 1351
- [196] Sun Y, Zhang H F, Wang A M, Fu H M, Hu Z Q, Wen C E, Hodgson P D. *Appl Phys Lett*, 2009; 95: 171910
- [197] Sun Y. *PhD Thesis*. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2010
(孙羽. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2010)
- [198] Jang J, Jian S, Li T, Huang J, Tsao C, Liu C. *J Alloys Compd*, 2009; 290
- [199] Jang J S C, Ciou J Y, Hung T H, Huang J C, Du X H. *Appl Phys Lett*, 2008; 92: 011930
- [200] Kinaka M, Kato H, Hasegawa M, Inoue A. *Mater Sci Eng*, 2008; A494: 299
- [201] Ma H, Xu J, Ma E. *Appl Phys Lett*, 2003; 83: 2793
- [202] Hui X, Dong W, Chen G L, Yao K F. *Acta Mater*, 2007; 55: 907
- [203] Li H, Fan C, Tao K, Choo H, Liaw P K. *Adv Mater*, 2006; 18: 752
- [204] Fan C, Liaw P K, Haas V, Wall J J, Choo H, Inoue A, Liu C T. *Phys Rev*, 2006; 74B: 014205
- [205] Fan C, Li H, Kecskes L J, Tao K, Choo H, Liaw P K, Liu C T. *Phys Rev Lett*, 2006; 96: 145506
- [206] Schroers J. *Acta Mater*, 2008; 56: 471