

非晶基复合材料研究进展与展望

郭威^{1,2,4} 余圣¹ 吕书林¹ 吴树森¹ 赵觅^{3,4}

(1.华中科技大学材料科学与工程学院材料成形与模具技术国家重点实验室; 2.湖南大学汽车车身先进设计及制造国家重点实验室; 3.华中科技大学航空航天学院; 4.深圳华中科技大学研究院)

摘要 通过引入第二相制备非晶基复合材料是提高其室温塑性的有效手段之一。简要介绍了非晶合金及其变形特性,综述了非晶基复合材料的制备及其力学性能方面的研究进展,包括外加颗粒/纤维增强、原位自生相增强体系以及 Zr 基、Ti 基和 Mg 基体系等。此外,介绍了部分特殊增强相与原位自生制备工艺的最新进展,包括多孔颗粒、形状记忆相、金属熔体中的脱合金法和选择性相溶解法等,同时详细阐述上述材料的微观结构、力学性能及其组织性能优化手段,并对未来的发展趋势进行展望。

关键词 非晶基复合材料;力学性能;塑性;剪切带

中图分类号 TB331;TG139.8

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.06.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Progress and Prospect on Amorphous Alloy Matrix Composites

Guo Wei^{1,2,4}, Yu Sheng¹, Lü Shulin¹, Wu Shusen¹, Zhao Mi^{3,4}

(1.State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology,

School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology;

2.State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University;

3.School of Aeronautics and Astronautics, Huazhong University of Science and Technology;

4.Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen)

Abstract: Inducing secondary phase is one of effective means to improve the room temperature plasticity of amorphous alloy matrix composites. The amorphous alloys and their deformation characteristics were reviewed, and the fabrication process as well as mechanical properties of amorphous alloy matrix composites were summarized, including ex-situ particle/fiber reinforced, in-situ precipitated phase reinforced systems and Zr-based, Ti-based and Mg-based alloy systems. In addition, the latest developments on reinforcing phases and their fabrication process were introduced, including porous particles, shape memory phase, dealloying reaction in metallic melt, selective phase leaching process. Moreover, the microstructure, mechanical properties and optimization technologies of the above composites were expounded in detail, and the prospect was pointed out.

Key Words: Amorphous Alloy Matrix Composites, Mechanical Properties, Plasticity, Shear Band

非晶合金,又称金属玻璃(Bulk Metallic Glass, BMG),属于非晶态材料。不同于传统晶态合金,其内部原子排列呈现长程无序、短程有序的特点。非晶合金在制备过程中需要较高冷速才能抑制晶态相的形核与长大,因此多为薄片状或条带状。研究发现,通过合金成分多元化及原子尺寸差匹配等手段,可使得非晶合金的临界冷速提高到 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ K/s^[1~10]。因此,又将

临界直径大于 1 mm 的棒材非晶合金称为块状金属玻璃。图 1 为部分块状非晶合金及早期非晶合金的最大尺寸($L_{\max}$)以及临界冷速(v_c)与约化玻璃转变温度(T_g/T_m)的关系^[4]。可以看出,随着 T_g/T_m 的增大,金属玻璃的临界冷却速率和最大尺寸相应增大,即玻璃形成能力随着 T_g/T_m 的增加而增加。

非晶合金相较于传统晶态材料在性能上有诸多优

收稿日期:2022-03-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52101138);湖北省自然科学基金资助项目(2020CFB259);新金属材料国家重点实验室开放基金资助项目(2020-Z01);金属材料强度国家重点实验室开放基金资助项目(20202205);广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2020A1515110531, 2021A1515111122);汽车车身设计及制造国家重点实验室开放基金资助项目(32015001);华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放课题资助项目(P2021021)

第一作者简介:郭威,男,1987 年出生,副研究员,武汉(430074),E-mail:weiguo@hust.edu.cn

通信作者:赵觅,女,1987 年出生,讲师,武汉(430074),E-mail:zhaomi2018@hust.edu.cn

引用格式:郭威,余圣,吕书林,等.非晶基复合材料研究进展与展望[J].特种铸造及有色合金,2022,42(6):661-671.

GUO W, YU S, LÜ S L, et al. Progress and prospect on amorphous alloy matrix composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(6):661-671.

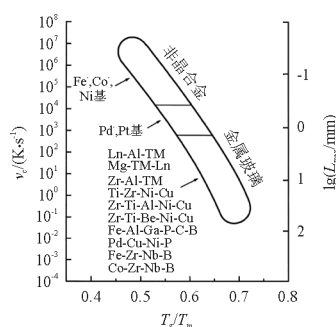


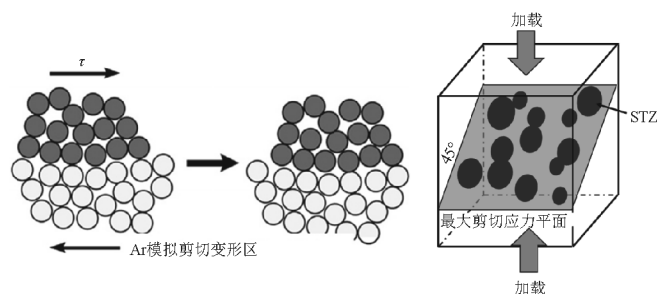
图1 块状非晶合金的临界冷却速率(v_c)、最大试样厚度($L_{\max}$)和约化玻璃转变温度(T_g/T_m)间的关系^[4]

Fig.1 Correlation between critical cooling rate(v_c), maximum thickness of specimen ($L_{\max}$) and reduced glass transition temperature (T_g/T_m)^[4]

势,主要包括:①较好的综合力学性能,如高屈服强度、大弹性极限、高抗疲劳性和高耐磨性等。镁基非晶合金的强度已达1 000 MPa^[11]左右;铜基非晶合金的强度超过2 000 MPa^[12];Co-Fe-Ta-B非晶合金的强度已超过5 000 MPa^[12],是迄今金属材料的强度极限。②加工性好。在玻璃转变温度(T_g)附近,La-Al-Ni非晶合金的伸长率可以达到15 000%^[13],其他非晶合金体系也表现出不同程度的超塑性。因此可根据不同需求,通过机械加工将非晶合金加工成微米级或纳米级器件。③在多种介质下具有强的耐腐蚀性。Fe-Cr-Mo-B-P非晶合金的耐腐蚀性比传统不锈钢高10 000倍,可用于要求非常高的服役环境^[14]。④优良的物理性能,如良好的软硬磁性、独特的膨胀特性等。如铁基非晶合金的饱和磁化强度可超过1.5 T,矫顽力低于1 A/m²^[15]。凭借优于传统晶态材料的理化、力学性能和精密成形能力,非晶合金引起了广泛关注,在航空航天设备、精密机械、信息技术等方面都展现出了重要的应用前景。

由于内部原子的无序排列,非晶合金表现出长程平移的不对称性,因此,不存在诸如位错的变形机制。虽然目前针对非晶合金变形过程中局部原子运动机理尚未明确,但普遍认为其形变基本单元是为适应剪切应变的局部重排原子。图2为局部重排的示意图,其中图2a区域又被称为“剪切转变区”(Shear transformation zone, STZ)^[16~20]。剪切转变区是一个局部原子团簇,其上、下两侧原子团簇内部结合力高于团簇间的结合力,在剪切应力作用下,上方团簇相对于下方区域进行局域剪切流变,以完成非晶合金的局域变形。剪切转变区在所有非晶态金属的变形中都是常见的,但其结构、尺寸和能量尺度在不同体系中会有所差别^[21~23]。当应力不断提高时,不同位置的剪切转变区不断被激活,其沿最大剪切应力平面形成平面带,称为“剪切带”,见图2b。室温下,大多数非晶合金的变形集中在局部剪切

带中。剪切带萌生后,其传播速度快(约为1 000 m/s),内部能量高,造成主剪切带的快速失稳,转化为裂纹,导致非晶合金在弹性变形后迅速断裂,产生室温脆性问题。



(a) 剪切转变区

(b) 沿最大剪切力应力平面

图2 “剪切转变区”和沿最大剪切应力平面形成

剪切带的示意图

Fig.2 Schematic diagram of shear transformation zone and the formation of shear bands along the maximum shear stress plane

迄今为止,已有多种方法来提高非晶合金的室温塑性,如引入第二相形成复合结构、表面涂层,通过成分调控引入内部纳米级不均匀组织,使用如喷丸或高压扭转等大塑性变形方法进行能量状态调控等^[24~27]。尽管引入第二相形成复合结构是最原始方法之一,也是较易实现且最有效的方法之一。目前,引入第二相主要有两种方式:直接添加法和原位自生法。对于直接添加法,其增强相种类、尺寸及基体较易调控,但由于表面氧化层的形成,第二相与基体的界面结合并不牢固,降低了材料的力学性能。而对于原位自生法,尽管界面结合力更强,但因第二相是在冷却过程中形成,其增强相调控较难。因此,将从复合结构和力学性能方面介绍外加和原位自生非晶基复合材料的研究进展。

1 直接外加法制备非晶基复合材料

直接外加法中使用的第二相是纤维、颗粒、孔隙和多孔颗粒。

1.1 纤维增强非晶基复合材料

用于纤维增强非晶基复合材料的纤维主要为钨纤维、钢纤维和碳纤维^[28~34]。陈建良等^[28]通过熔渗法制备钨纤维及碳钢连续纤维增强Zr基非晶复合材料,发现非晶基体中连续的长纤维可有效阻碍主剪切带的快速扩展,使复合材料的室温塑性由基体的0提高到2%以上。KIM C P等^[30]将碳纤维束放入预热的石英管中,然后将金属熔体注入石英管中,成功制备了碳纤维增强Zr基非晶复合材料。图3为碳纤维增强复合材料的背散射SEM形貌和碳纤维与基体界面TEM形貌。可以看出,碳纤维均匀地分布在基体中,且未形成杂质

相。复合材料中碳纤维的体积分数约为 50%，直径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。此外，还发现碳纤维周围形成了碳化物反应区，见图 3b。QIU K Q 等^[34]将原料在装有钨纤维的真空石英管中熔化，加压渗透。完成后立即将石英管浸入过饱和盐水中急冷，制备出钨纤维增强非晶复合材料。测得其中钨纤维直径为 $250\text{ }\mu\text{m}$ ，体积分数为 10%~70%。

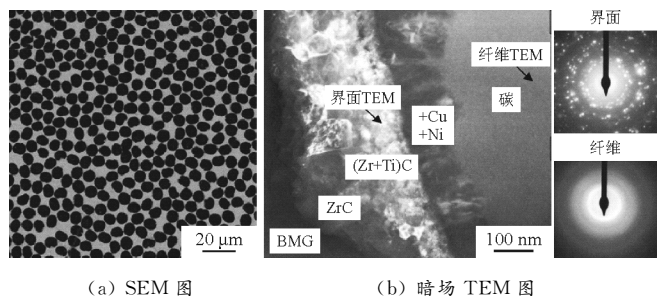


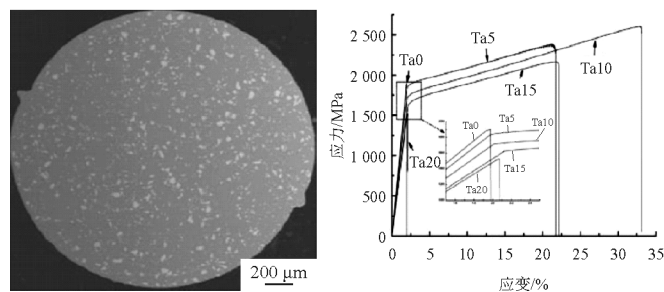
图 3 碳纤维增强 Zr 基非晶复合材料的背散射 SEM 图像以及碳纤维和基体之间界面区域的暗场 TEM 图像
Fig.3 SEM image of carbon fiber reinforced Zr-based amorphous composites and dark field TEM images of the interface between carbon fiber and matrix

与非晶合金的室温脆断不同，在压缩试验中，钨纤维增强非晶基复合材料会发生屈服及塑性变形。屈服强度也随纤维体积分数的增加而提高。同时，材料失效模式也会随纤维体积分数的变化而不同，基体合金会在沿轴应力 45° 平面上断裂，但随着纤维体积分数增加，失效模式从剪切变形转变为局部屈曲变形。

1.2 颗粒增强非晶基复合材料

颗粒增强非晶基复合材料的增强相颗粒包括陶瓷颗粒、金属颗粒，非晶基体包括 Zr 基、Ti 基和 Mg 基合金体系^[35~43]。

CHOI Y H 等^[35]首次将 SiC、WC 和 TiC 等陶瓷颗粒及金属颗粒 W 和 Ta 引入 Zr 基和 Cu 基非晶基体中。通过在氩气氛下的水冷铜舟上进行感应熔炼，将基体合金和第二相颗粒材料混合制备出颗粒增强块体



(a) 含 10% 的 Ta 的铸态 Zr 基非晶复合材料的 SEM 图像
(b) Ta 含量为 0~20% 的 Zr 基非晶复合材料的压缩应力-应变曲线

非晶基复合材料，其颗粒体积分数为 5%~30%，粒径为 $20\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 。WC 颗粒均匀分布在非晶基体中，其体积分数为 10%，见图 4。基体成分的选择需考虑以下因素：一是相对低的熔化温度，从而抑制增强颗粒和基体之间的化学反应；二是较低的玻璃转变温度，能够降低在冷却过程中增强材料和基体之间产生的热应力。

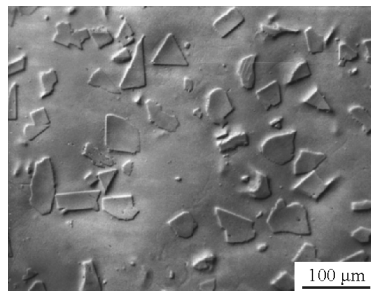
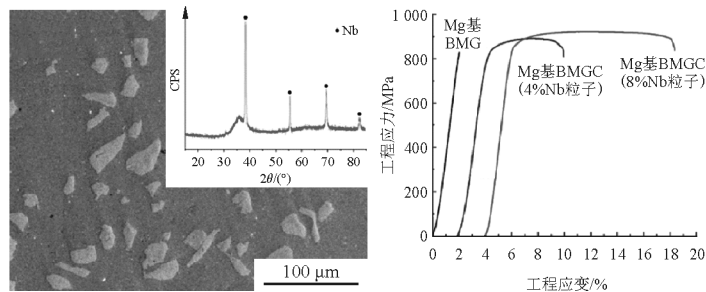


图 4 外加 WC 颗粒增强 Zr 基非晶复合材料的光学显微照片
Fig.4 OM image of ex-situ WC particle reinforced Zr-based amorphous composites

ZHANG Q S 等^[36]将 Ta 颗粒引入 Zr-Cu-Al-Ag 非晶基体中，Ta 颗粒的平均尺寸约为 $40\text{ }\mu\text{m}$ ，体积分数为 5%~20%。将 Zr-Cu-Al-Ag 合金与 Ta 粉放入石英管中感应熔化，通过喷嘴将其注入铜模中制得 Ta 颗粒增强 Zr 基非晶复合材料。图 5 为不同 Ta 和 Nb 含量下非晶复合材料的 SEM 和压缩应力-应变曲线。由图 5a 可以看到，嵌入基体中的增强颗粒分布均匀。从图 5b 可以看出，非晶基体在 $1\,885\text{ MPa}$ 下屈服后立即失效，但复合材料表现出明显的加工硬化和塑性变形能力。Ta 含量为 10% 时复合材料的屈服强度为 $1\,717\text{ MPa}$ ，断裂强度为 $2\,600\text{ MPa}$ ，塑性应变为 31%。Ta 含量为 20% 的复合材料没有表现出较高的塑性，可能是由于基体发生晶化造成的。Ta 颗粒和基体间的杨氏模量差异使得界面处产生应力集中，促使其在界面处优先萌生剪切带，有利于多重剪切带的形成，弱化非晶合金变形中的局域剪切流变行为。

PAN D G 等^[43]将 Nb 颗粒添加到 Mg 基非晶基体



(c) 含有 8% 的 Nb 的 Mg 基复合材料的 SEM 和 XRD 图谱
(d) 非晶合金和含 Nb 的 Mg 基复合材料 (4% 和 8%) 的压缩应力-应变曲线

图 5 不同 Ta 和 Nb 含量的 Zr 基和 Mg 基非晶复合材料的 SEM 图像和压缩应力-应变曲线

Fig.5 SEM images and compressive stress-strain curves of Zr-based and Mg-based amorphous composites with different Ta and Nb contents

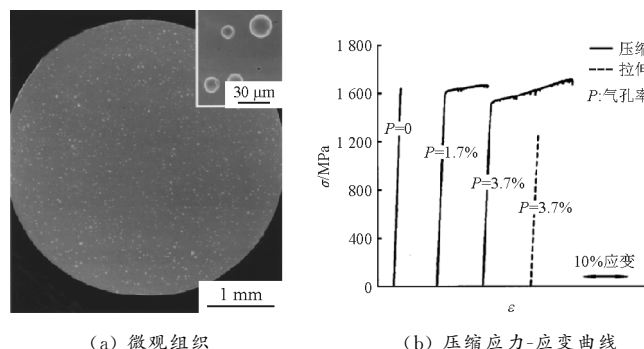
中, Nb 颗粒尺寸为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$, 体积分数为 $4\% \sim 8\%$ 。制备方法是在铜模喷铸阶段加入外加颗粒, 然后通过感应熔炼使母合金熔化, 并在氩气氛围下注入铜模。从图 5c 可以看到, 颗粒分布均匀且无界面反应。从图 5d 可以看出, 非晶基体在 2% 的弹性变形后失效断裂, 但复合材料在约 900 MPa 下屈服, 并表现出较好的塑性应变及加工硬化行为。Nb 含量为 8% 时非晶复合材料的塑性应变约为 12.1%。这是因为基体内韧性较高的 Nb 颗粒会阻碍剪切带的快速扩展, 即当遇到 Nb 颗粒时, 由于颗粒与基体之间的结合行为, 剪切带的扩展被阻挡, 一方面部分剪切带绕过颗粒继续扩展, 另一方面部分剪切变形可传递给 Nb 颗粒, 使得颗粒产生位错而发生变形, 吸收剪切应变并防止由于不稳定的主剪切带的快速扩展而发生材料断裂。

1.3 其他类型的外加非晶基复合材料

除了纤维和颗粒增强外, 还有一些其他类型的外加第二相种类, 如气孔、多孔颗粒等^[43~46]。

WADA T 等^[44]将气孔引入 Pd 基非晶基体中, 在 853 K 下将母合金熔体在熔融石英管中进行 4 种不同的加氢处理: ①1 MPa 下 12 h, 然后油淬; ②1 MPa 下 12 h, 然后水淬; ③4 MPa 下 3 h, 然后油淬; ④4 MPa 下 3 h, 然后水淬。根据其密度计算, 非晶复合材料中的气孔率为 $1.7\% \sim 3.7\%$, 孔径为 $20 \sim 30 \mu\text{m}$, 且细孔分布均匀。微观组织及压缩应力-应变曲线见图 6。可以看出, 不同气孔率下的应力-应变曲线差异很大。最高孔隙率 ($P = 3.7\%$) 下的复合材料显示出超过 18% 的塑性应

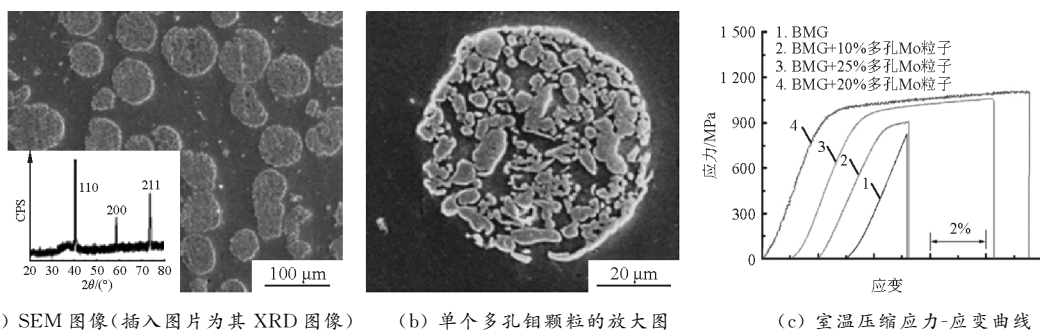
变, 相比基体合金大幅提高, 但在拉伸过程中塑性很差。



(a) 微观组织 (b) 压缩应力-应变曲线
图 6 4 MPa 充氢 3 h 后水淬制备的气孔增强 Pd 基非晶复合材料的微观组织以及拉伸和压缩应力-应变曲线

Fig.6 Microstructure of pore reinforced Pd-based amorphous composites after water-quenching under hydrogen at 4 MPa for 3 h and tensile and compressive stress-strain curves of the composites under different porosity

JANG J S C 等^[45]将多孔 Mo 颗粒引入 Mg-Cu-Gd-Ag 非晶基体中。Mo 颗粒尺寸为 $20 \sim 70 \mu\text{m}$, 体积分数为 10%、20%、25%, 见图 7。可以看出, Mo 颗粒分布均匀, 颗粒间距约为 $50 \mu\text{m}$, 颗粒内部孔壁间隔为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 。而且多孔 Mo 颗粒体积分数为 20%、25% 的增强复合材料表现出优异的力学性能, 其压缩强度高达 0.95 和 1.1 GPa, 塑性应变高达 10%, 见图 7c。与实心颗粒相比, 多孔颗粒由于存在孔隙结构, 其界面面积为实心颗粒的 1.4 倍, 更能有效地抑制主剪切带的快速扩展。多孔 Mo 颗粒将基体分离为许多孤立区域, 促进了多重剪切带的形成与试样的形变均匀化。



(a) SEM 图像(插入图片为其 XRD 图像) (b) 单个多孔钼颗粒的放大图 (c) 室温压缩应力-应变曲线

图 7 多孔钼颗粒增强 Mg 基非晶复合材料的 SEM 图像及其室温压缩应力-应变曲线

Fig.7 SEM images and compressive stress-strain curves of porous Mo particle reinforced Mg-based amorphous composites

GUO W 等^[46]基于自主研发的自上而下的制备工艺获得了多孔 NiTi 形状记忆合金(SMA)粉末。该工艺中, 首先制备 Ni-Ti-Gd 多相预合金粉末, 其仅含有 B2-NiTi 相和 Ni-Gd 相, 然后利用硝酸溶液浸蚀去除 Ni-Gd 相, 形成多孔 NiTi 颗粒。一个多孔颗粒内 NiTi 间的尺寸和间距缩小至 200 nm 。将多孔 NiTi 粉末添加到 Mg-Cu-Gd-Ag 基体中得到的复合材料中多孔颗粒的体积分数为 $5\% \sim 20\%$, 并且多孔颗粒均匀分布在金属基体中。多孔 NiTi 颗粒体积分数为 20% 的复合

材料表现出最佳的力学性能, 其塑性应变高达 10.6%, 断裂应力高达 1 173 MPa, 见图 8。与多孔 Mo 的作用类似, 许多微裂纹被限制在多孔 NiTi 颗粒内。此外, 与实心颗粒相比, 多孔颗粒可产生更多的界面, 因此即使在颗粒体积分数较低的情况下, 材料的屈服强度也遵循高体积分数下的预测模型。此外, 复合材料还表现出非常明显的加工硬化行为, 这是 NiTi 相特有的应力诱导马氏体转变产生的, 不同于常规的金属或陶瓷颗粒增强机理。

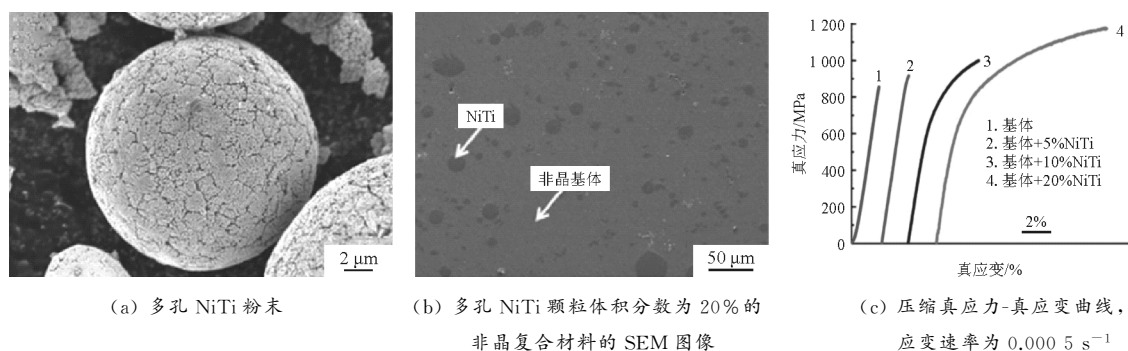


图8 多孔 NiTi 颗粒增强 Mg 基非晶复合材料的 SEM 图像及其压缩真应力-应变曲线

Fig.8 SEM images and compressive true stress-strain curves of porous NiTi reinforced Mg-based amorphous composites

2 原位自生非晶基复合材料

2.1 原位自生 Zr 基非晶基复合材料

β -Zr 相是 Zr 基非晶基复合材料中常见的原位增强相之一。HAYS C C 等^[47]报道了 β 相增强 Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Nb 非晶复合材料,其在快速凝固过程中产生了 β -Zr 相,见图 9。从图 9a 可以看到, β 相呈树枝状并均匀分布在基体中,其体积分数约为 25%。枝晶结构特点为主枝晶轴的长度为 50~150 μm ,半径为 1.5~2 μm ,

二次枝晶臂形状规则,间距为 6~7 μm 。复合材料在三点弯曲下表现出约 5% 的塑性应变。从图 9b 可看出,剪切带会通过连续枝晶进行扩展,偶尔在枝晶内部出现剪切带萌生或扩展停止,但总体仍是沿 β 相扩展的局域化变形。复合材料在压缩过程中也表现出较好的塑性,见图 9c。当应力达到 1.3 GPa 时, β 相开始屈服变形造成材料整体屈服开始,此时剪切带也开始萌生扩展,这是由于基体的局部负载超过其临界剪切应力。复合材料的塑性应变大于 6%,并且在拉伸过程中也表现出约 5% 的塑性应变,同时可观察到明显的颈缩。

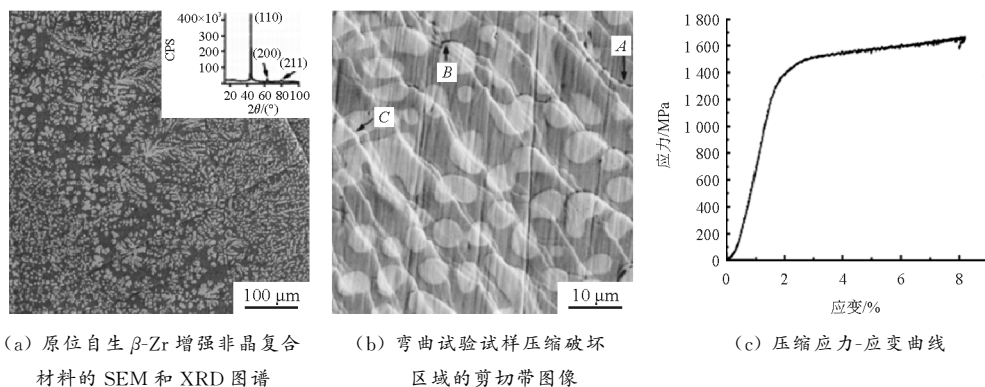


图9 原位自生 β -Zr 增强 Zr 基非晶复合材料的 SEM、XRD 及其压缩应力-应变曲线

Fig.9 SEM images and compressive stress-strain curves of in-situ β -Zr reinforced Zr-based amorphous composites

Zr 基非晶复合材料中另一重要的原位自生相是难熔金属相。FAN C 等^[48]在 Zr-Cu-Al-Ni-Ta 非晶复合材料中引入了原位自生富 Ta 相。由于 Ta 的熔化温度较高,在母合金制备过程中需进行两步电弧熔炼。制备 Zr-Ta 固溶体预合金锭,并将剩余元素与 Zr-Ta 预合金锭混合,见图 10。从图 10a 可见复合材料铸态试样含有平均尺寸为 10~30 μm 的富 Ta 颗粒。颗粒呈长椭圆形且不具有树枝状结构,其在基体中均匀分布,体积分数约为 4%。复合材料的屈服强度为 1.7 GPa,并表现出明显的加工硬化和塑性应变,见图 10b。由于颗粒和基体之间弹性模量差异较大,界面处的应力集中促进了剪切带萌生,同时颗粒还可阻碍剪切带的快速扩展。GUO W 等^[49]基于金属熔体中的脱合金法进一步优化

了富 Ta 相增强非晶复合材料的微观结构和力学性能。将 Zr-Ta 预合金浸入 Cu-Al-Ni 熔体中进行金属熔体的脱合金反应。由于 Zr 和 Cu-Al-Ni 熔体的混合焓为负,而 Ta 和 Cu-Al-Ni 熔体的混合焓为正,Zr 会逐渐从 Zr-Ta 预合金中选择性溶解进入熔体中,形成 Zr-Cu-Al-Ni 熔体,同时剩余的 Ta 破碎成小颗粒并分布在熔体中,再通过急冷就可成功制备非晶复合材料。与上述传统电弧熔炼法相比,脱合金法制备得到的富 Ta 颗粒尺寸远小于前者。电弧熔炼的试样中富 Ta 相尺寸为 40 μm ,而脱合金试样中为 10 μm ,见图 10c 和图 10d。分析认为,在常规电弧熔炼过程中,富 Ta 颗粒是在最终电弧熔炼的冷却过程中析出,其尺寸难以控制;而在脱合金反应时,由于熔化温度较低,富 Ta 颗粒始终保持

为固相,最终得以获得尺寸细小的颗粒。脱合金法制备得到的复合材料在压缩和拉伸下都表现出比电弧熔合法更好的综合力学性能,电弧熔炼试样的压缩塑性应变为 3%,拉伸应变为 0,而脱合金试样的压缩应变为 14%,拉伸应变为 1.8%,见图 10e 和图 10f。与前面的机理相似,富 Ta 颗粒和基体界面处的应力集中对整体塑性的提升有很大贡献。由于脱合金试样中颗粒尺寸更细,单位面积的颗粒数量和等效界面面积比传统电弧熔炼试样大得多,其中脱合金试样的颗粒数密度及等效界面面积分别为 $3.44 \times 10^5/\text{mm}^3$ 、 108 mm^2 ,电弧熔炼试样的为 $4 \times 10^3/\text{mm}^3$ 和 22.5 mm^2 。因此,相较于电弧熔炼,脱合金法制备的试样界面面积为前者的 5 倍,能够显著提高试样的室温塑性。

近年来,具有形状记忆效果的 B2-CuZr 相增强 Zr 基非晶复合材料引起了广泛关注。与传统的金属或陶瓷增强相不同,形状记忆相可在变形过程中发生应力诱导马氏体相变,既可进一步提高材料的室温塑性,又可使试样具有明显的加工硬化行为^[50]。XU J 等^[51]在 Zr-Cu-Al-Co 体系中引入了体积分数约为 10% 的 B2-CuZr 相,发现复合材料在不同压缩应变率下表现出明显的塑性变形。此外,材料在屈服后的流变应力随着应变的增加而提高,表现出明显的加工硬化行为。但是,B2-CuZr 的分布不均匀,限制了材料力学性能的进一步提高。在冷却过程中,由于试样中心的冷却速度低于边缘的冷却速度,B2-CuZr 相倾向于在试样中心析出,见图 11。GUO W 等^[52]通过掺杂少量 Ta 元素成功地使 B2-CuZr 相的分布均匀化。在冷却过程中,先析出的富 Ta 相会作为 B2-CuZr 相的有效形核基底,促进 B2-CuZr

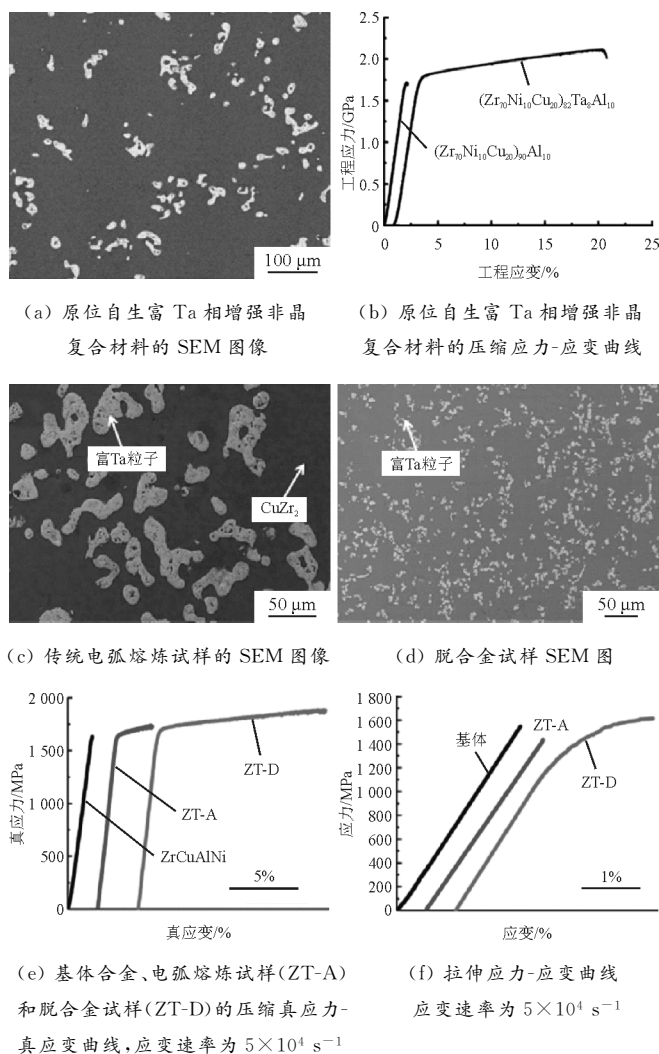


图 10 不同 Zr 基非晶复合材料试样的 SEM 图及应力-应变曲线

Fig.10 SEM images and stress-strain curves of various Zr-based amorphous composite specimens

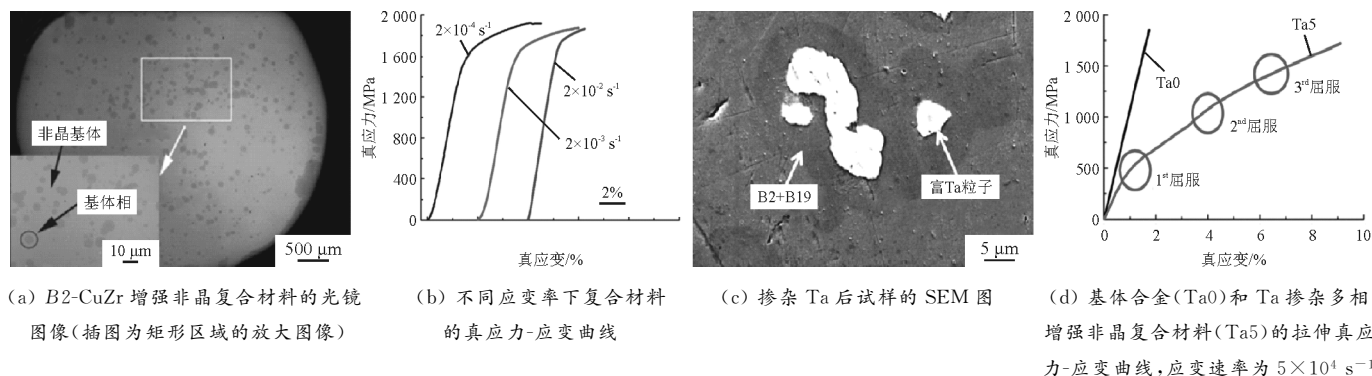


图 11 不同相增强 Zr 基非晶复合材料的组织形貌与应力-应变曲线

Fig.11 Morphologies and stress-strain curves of various phase reinforced Zr-based amorphous composites

相的大量形核,从而使得其分布均匀化,尺寸也有所细化。图 11c 中暗相为形状记忆相,可以看出,其围绕着白色的富 Ta 颗粒析出。通过热分析数据计算可得到,包含富 Ta 相和形状记忆相的晶化相体积分数约为 80%。根据图像分析,富 Ta 相体积分数约为 10%。复

合材料在拉伸过程中表现出 8.4% 的塑性应变及明显的加工硬化和独特的三重屈服现象,见图 11d。

2.2 原位自生 Ti 基非晶复合材料

Ti 基非晶复合材料中也可引入形状记忆相。HONG S H 等^[53]在 Ti-Cu-Ni-Zr-Sn-Si 体系中成功引

入了 B2 相。B2 相的大小和分布可通过组分来调整, B2 相尺寸分别为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 及 $70\sim 150\ \mu\text{m}$, 体积分数为 $10\%\sim 33\%$ 。复合材料在压缩试验下表现出良好的塑性, 最大塑性应变约为 12.7% 。此外, 屈服强度随着

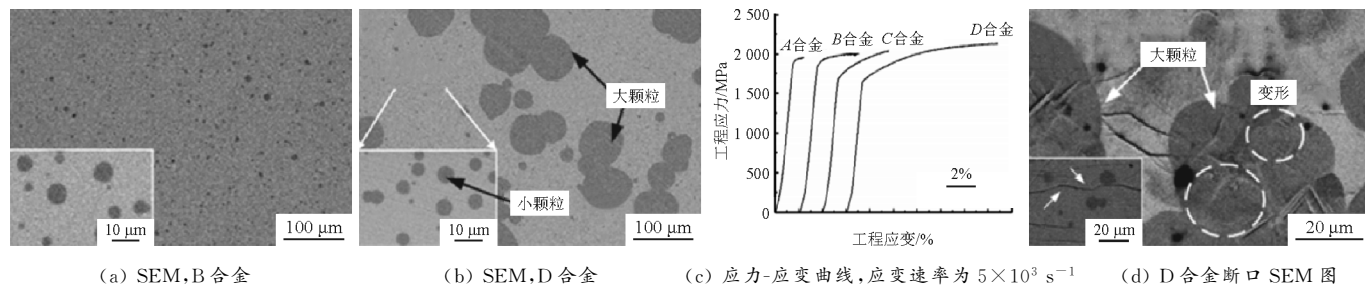


图 12 不同成分的 B2 相增强 Ti 基非晶复合材料的 SEM 图及其应力-应变曲线

Fig.12 SEM images and stress-strain curves of B2 phase reinforced Ti-based amorphous composites with different composition

Ti 基非晶复合材料中的另一重要原位自生强化相是 β 相。这种复合材料在拉伸状态下也具有较好的塑性^[54]。然而, β 相增强 Ti 基非晶复合材料大多都含有毒性元素 Be。为在无 Be 体系中引入 β 相, 需加入如 Ta、V 等 β 相稳定化元素。YAMAMOTO T 等^[55] 在 Ti-Cu-Ni-Sn-Ta 体系中引入了 β -Ti 相, 见图 13。由于基体的非晶形成能力较低, 复合材料中除 β -Ti 析出相外, 还形成了 Ti_2Ni 相, 见图 13a。其塑性应变只有 1.6% , 见图 13b。GUO W 等^[56] 选用非晶形成能力更高的 Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 作为基体, 并使用 Mo 作为 β -Ti 相稳定化元素, 制备的非晶复合材料见图 14。从图 14a 中可以看到, 通过掺杂 2% 的 Mo 可在基体中析出均匀分布的长条形 β -Ti 相, 其体积分数约为 25% , 平均尺寸约为 $25\ \mu\text{m}$ 。该复合材料表现出良好的压缩塑性, 其塑性应变可达 13.4% , 断裂强度为 $2\ 160\ \text{MPa}$, 见图 14b。纳米压痕试验表明, β -Ti 相比基体软, 说明主剪切带的

B2 相体积分数的增加呈现下降趋势, 这源于较软 B2 相的低屈服强度。然而, 塑性应变随着 B2 相的增多而提高。研究发现, 尺寸较大的 B2 相可有效消除局域化的剪切流变, 促进剪切带的分枝和增殖, 见图 12。

扩展受到较软 β -Ti 和基体间界面的阻碍而发生偏转、分枝或增殖。此外, 在 β -Ti 相和基体弹性变形到屈服点后, β -Ti 相会先屈服并变形, 这有助于复合材料呈现加工硬化行为。该复合材料在三点弯曲试验下也表现

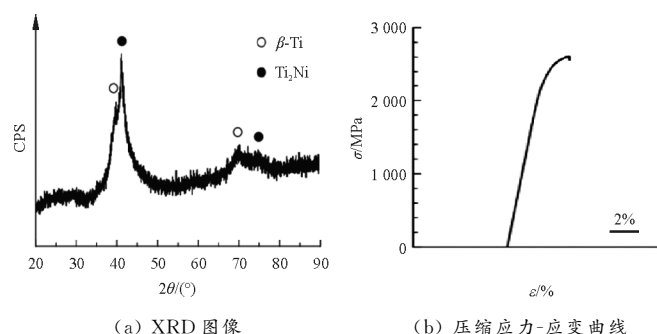


图 13 β 相增强 Ti-Cu-Ni-Sn-Ta 非晶复合材料的 XRD 图像和压缩应力-应变曲线

Fig.13 XRD patterns and compressive stress-strain curves of β phase reinforced Ti-Cu-Ni-Sn-Ta amorphous composites

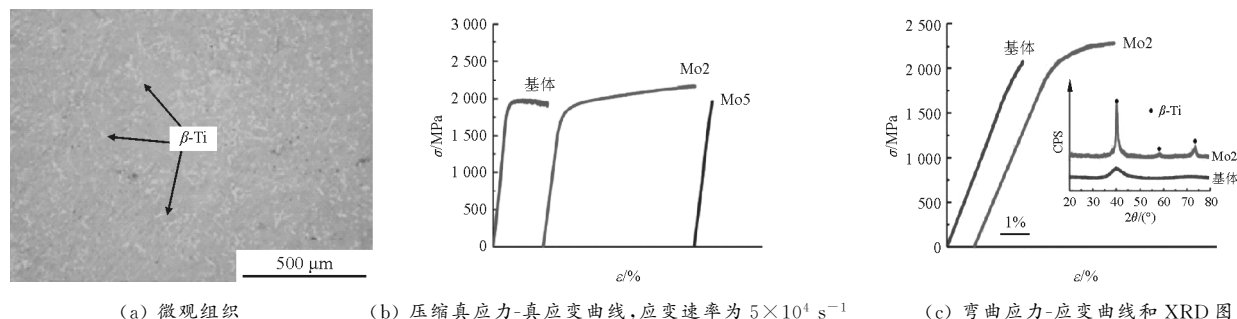


图 14 Ti-Cu-Ni-Sn-Ta 基合金和不同 Mo 掺杂量下复合材料的微观组织及应力-应变曲线

Fig.14 Microstructure and stress-strain curves of Ti-Cu-Ni-Sn-Ta matrix alloy and composites with different Mo contents

出约 3% 的塑性应变, 见图 14c。

2.3 原位自生 Mg 基非晶复合材料

由于原位自生镁基非晶复合材料的制备工艺难以设计, 因此针对原位自生镁基非晶复合材料的研究报道较少。近年来, 多种新开发的原位制备工艺(金属熔体中的脱合金法及选择性相溶解法)引起了广泛关注。

OKA H 等^[57] 通过金属熔体中的脱合金方法成功地在 Mg-Cu-Gd 非晶基体中引入了 α -Ti 相, 见图 15。由于 Ti-Cu 和 Gd-Cu 之间的混合焓为负, 而 Ti-Gd 的混合焓为正, 因此 Ti-Cu-Gd 预合金中会形成 Ti-Cu 和 Gd-Cu 相。同理, Mg-Gd 和 Mg-Cu 之间的混合焓为负, 而 Mg-Ti 的混合焓为正。当将 Ti-Cu-Gd 预合金浸

入 Mg 熔体中时,预合金中的 Cu-Gd 相会溶解进入熔体,而 Ti-Cu 相中的 Cu 会选择性地溶解进入熔体。如果 Mg、Cu 和 Gd 的比例合适,Mg 熔体与溶解进入其中的 Cu-Gd 相及 Ti-Cu 中的 Cu 原子会共同形成具有较好非晶形成能力的 Mg-Cu-Gd 熔体。同时,Ti-Cu 相中剩余 Ti 通过表面扩散形成原位第二相颗粒,见图 15a。最后,通过急冷上述半固态熔体,便可得到原位自生颗粒增强镁基非晶复合材料。同时,由于第二相 Ti 颗粒是直接从 Ti-Cu 相脱合金得到的,因此可通过细化 Ti-Cu 相尺寸的手段来细化第二相尺寸。研究发现,通过提高 Ti-Cu-Gd 预合金的冷却速度,可成功细化 Ti-Cu 相,其脱合金后产生的 Ti 颗粒尺寸也随之减小。在四点弯曲试验中,含有不同尺寸 Ti 颗粒的复合材料的断裂强度分别为 230 MPa 和 387 MPa,分别比基体合金提高 6% 和 78%,见图 15b。Ti 颗粒细化后其相尺寸和颗粒间距约为 500 nm,这与 Mg 基非晶合金基体的特

征塑性加工区尺寸(100~1 000 nm)非常接近。因此,在细化后的 Ti 颗粒周围局部区域,已实现最佳的复合结构。然而,由于引入 Ti 颗粒的体积分数不高(约 2%),还不足以显著提高复合材料塑性。GUO W 等^[49]将上述脱合金反应原理应用在非晶形成能力更高的 Mg-Cu-Gd-Ag 合金体系,观察到在该非晶基体中也均匀分布着 α -Ti 相,其平均尺寸和体积分数分别约为 6 μm 和 13%,见图 16。与基体试样相比,复合材料的力学性能得到改善,其压缩塑性应变约为 6.1%,断裂强度为 920 MPa,见图 16b。这是由于 Ti 颗粒与周围基体在界面处的应力集中有利于多重剪切带的萌生。此外,当应力超过 Ti 颗粒的屈服强度时,Ti 颗粒自身形变会缓解界面处的应力集中,减缓裂纹的萌生与扩展。复合材料在四点弯曲试验中也表现出更好的综合力学性能,其断裂应力为 331 MPa,断裂应变为 0.42%,见图 16c。经过计算,复合材料的断裂韧性约为 $1.73 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,

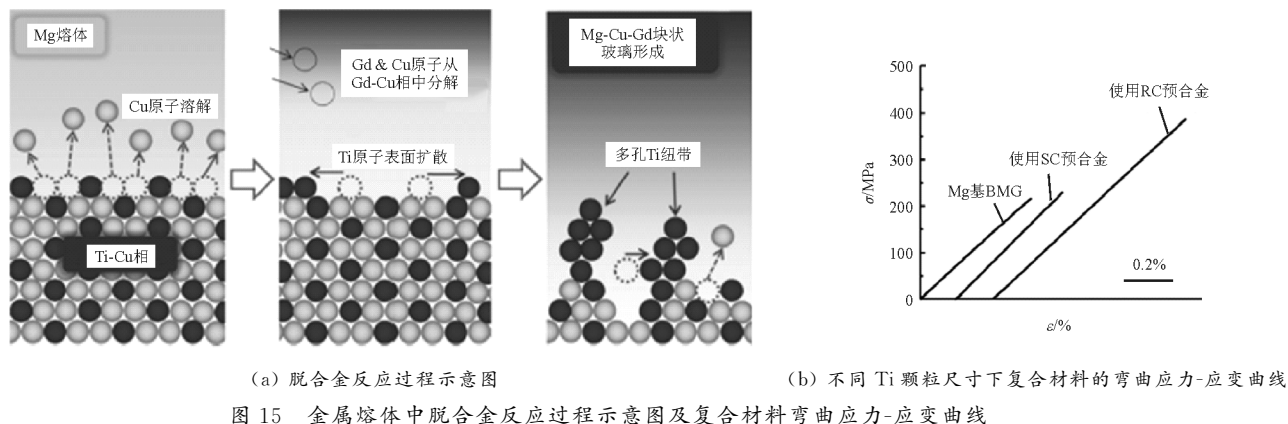


图 15 金属熔体中脱合金反应过程示意图及复合材料弯曲应力-应变曲线

Fig.15 Schematic diagram of dealloying reaction in metallic melt as well as bending stress-strain curves of composites

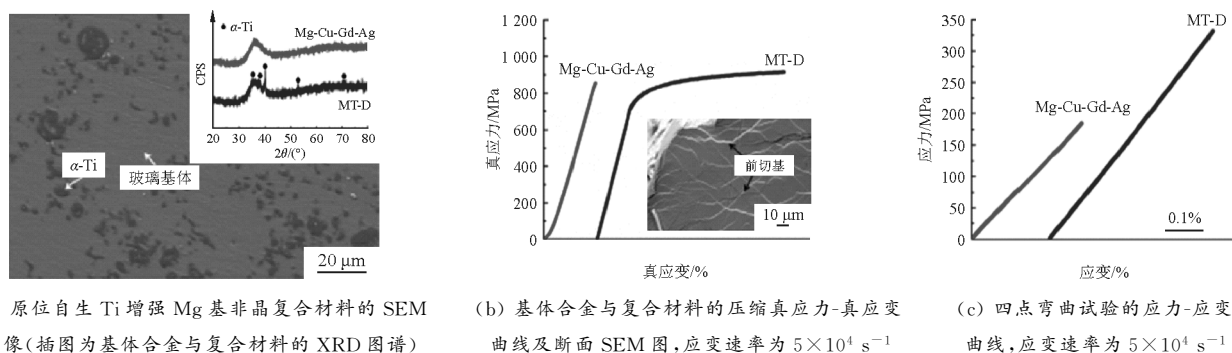


图 16 Mg-Cu-Gd-Ag 基体合金与复合材料的 SEM 图像和应力-应变曲线

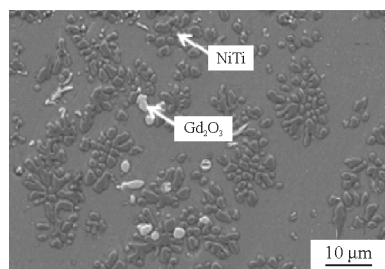
Fig.16 SEM images and stress-strain curves of Mg-Cu-Gd-Ag matrix alloy and composites

比基体提高了 45%。

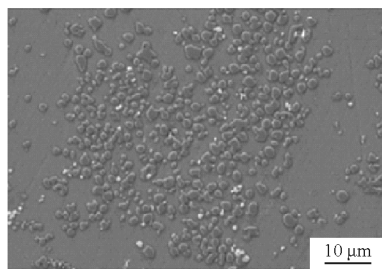
除了上述基于金属熔体中的脱合金反应制备原位自生相增强镁基非晶复合材料外,还通过选择性相溶解法在镁基非晶基体中成功引入了形状记忆相^[58],见图 17。大致步骤为:首先通过电弧熔炼制备 Ni-Ti-Gd 预合金,其次通过感应熔炼制备母合金,最后通过铜模铸造制备复合材料。从 Ni-Ti、Ti-Gd 和 Ni-Gd 相图中可

知,若 Ti、Ni 和 Gd 的比例适当,可制备仅由 NiTi 和 Ni-Gd 相组成的 Ni-Ti-Gd 三元预合金。然后,由于 Ni-Ti 与 Ni-Gd 相的不同反应特性,在将 Ni-Ti-Gd 预合金浸入 Mg-Ag 熔体中时,Ni-Gd 相会选择性地溶解到 Mg-Ag 熔体中,而 NiTi 相分散其中,形成 NiTi 弥散分布的 Mg-Ni-Gd-Ag 熔体。同时,Mg-Ag 熔体量与溶解进入其中的 Ni-Gd 相含量均通过事先计算配比,使最终

Mg-Ni-Gd-Ag 熔体成分刚好成为目标熔体成分。通过急冷上述半固态熔体,便可制备得到原位自生 B2-NiTi 相增强 Mg 基非晶复合材料。B2-NiTi 相的平均尺寸约为 $8\ \mu\text{m}$,体积分数约为 15%,见图 17a。复合材料的断裂应力(约 906 MPa)、塑性应变(约 7%)和加工硬化行为均优于非晶基体合金,见图 17b。弥散分布的原位自生延性 NiTi 相可对剪切带的快速扩展产生阻碍作用,使得剪切带的扩展发生偏转并出现分枝及增殖,这是延性金属增强相的“阻塞效应”。同时,在变形过程中,应力引起的 B2-NiTi 到 B19'-NiTi 的马氏体相变过程释放了增强体周围的应力集中,限制了自由体积的积累,阻碍了剪切带的快速扩展,这意味着需要额外的应力来开动剪切带,即“TRIP 效应”。更进一步的,由于 B2-NiTi 相是在 Ni-Ti-Gd 预合金制备过程中析出,且此后不发生变化,因此可通过提高预合金的冷却速度来细化其尺寸。通过倾斜铸造技术来控制凝固速度,得到了不同直径的棒状预合金试样。随着预合金冷却速度的提高,B2-NiTi 的尺寸从 $8\ \mu\text{m}$ 降到 $2\ \mu\text{m}$ 。B2-NiTi 相越细小,复合材料表现出的断裂强度和塑性应变就越大,见图 18。其中粒径最细的试样表现出最好的力学性能,其断裂强度为 1 096 MPa,塑性应变为 15.5%。



(a) 直径 8 mm, 20 K/s



(b) 直径 3 mm, 120 K/s

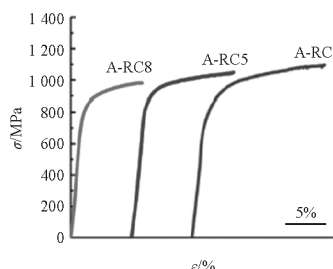
(c) 不同冷速预合金制备的复合材料的压缩真应力-真应变曲线,应变速率为 $5 \times 10^4\ \text{s}^{-1}$

图 18 提高预合金冷速后 B2-NiTi 相增强 Mg 基非晶复合材料的微观组织和应力-应变曲线

Fig.18 Microstructure and stress-strain curves of B2-NiTi phase reinforced Mg-based amorphous composites after improving prealloy cooling rate

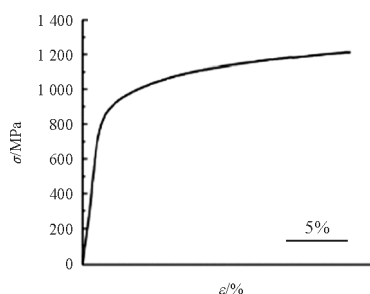
图 19 经相尺寸及体积含量优化后的 B2-NiTi 增强镁基非晶复合材料的压缩真应力-真应变曲线,应变速率为 $5 \times 10^4\ \text{s}^{-1}$

Fig.19 Compressive stress-strain curves of optimized B2-NiTi reinforced Mg-based amorphous composites

同时,B2-NiTi 相的体积分数也可根据复合材料成分进行调控优化,通过提高 Ti 含量并配合 Ni 元素调控,B2-NiTi 相的体积含量从 15% 增加到 32%。优化后的复合材料在压缩过程中表现出优异的塑性,其断裂应力为 1 212 MPa,断裂应变为 25.3%,见图 19。从图 20 可以看出,在已报道的所有原位自生镁基非晶复合材料中,优化后的 B2-NiTi 增强复合材料的断裂强度和断裂应变是最高的^[59~63]。

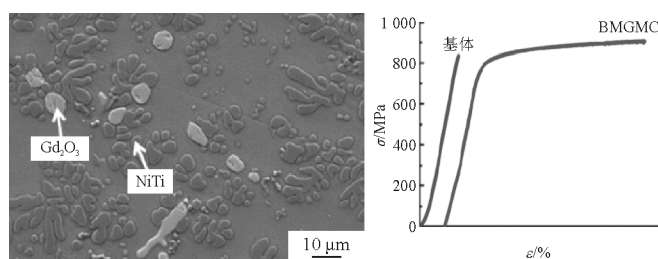
(a) B2-NiTi 增强镁基非晶复合材料的 SEM 图像 (b) 基体合金和复合材料的压缩真应力-真应变曲线,应变速率为 $5 \times 10^4\ \text{s}^{-1}$

图 17 选择性相溶解工艺示意图以及复合材料的 SEM 图及其应力-应变曲线

Fig.17 Illustration of selective phase leaching process as well as SEM images and stress-strain curves of composites

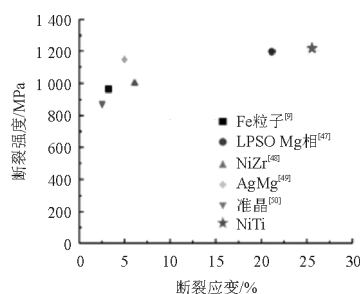


图 20 镁基非晶复合材料的断裂强度与断裂应变的关系

Fig.20 Relationship between fracture stress and fracture strain of in-situ Mg-based amorphous composites to date

3 总结与展望

介绍了利用外加法及原位自生法制备 Zr 基、Ti 基及 Mg 基非晶复合材料体系,其中外加相包含陶瓷颗粒、金属颗粒、多孔颗粒,原位自生相包含 B2 相、 β 相等。详细讨论了上述非晶复合材料的微观结构、力学性能和变形机制。与单一的非晶基体合金相比,第二相增强非晶复合材料的塑性得到显著提高。如 β 相增强的 Ti 基非晶复合材料在拉伸应力下表现出超过 10% 的塑性应变, B2-NiTi 增强 Mg 基非晶复合材料表现出超过 20% 的压缩塑性应变等。为进一步提高非晶复合材料的综合力学性能,研究者需在如何引入更加复杂的复合结构、如何深入研究表征其微观形变行为与机制、如何设计新的工艺方法、如何有效调控复合结构与性能方面定制做更多的工作。

参 考 文 献

- [1] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P O L. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. *Nature*, 1960, 187 (4 740): 869-870.
- [2] 杨铭,刘雄军,吴渊,等.高熵非晶合金研究进展[J].*中国科学:物理学、力学、天文学*,2020, 50(6): 17-29.
- [3] 王铮,汪卫华.非晶合金中的流变单元[J].*物理学报*,2017, 66(17): 25-40.
- [4] INOUE A, FAN C, SAIDA J, et al. High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2000, 1(2): 73-86.
- [5] ZHAO C L, WANG A D, HE A N, et al. Nano-heterogeneity-stabilized and magnetic-interaction-modulated metallic glasses[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(7): 1 813-1 819.
- [6] 汪超,何翠群,缪向水. Al 基金属玻璃的研究进展[J].*材料导报*, 2011, A1: 254-257.
- [7] TURNBULL D. The 1961 institute of metals division lecture-the liquid state and the liquid-solid transition[J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1961, 221(3): 422-439.
- [8] 李彦灼,汪卫华.无序材料中的待解之谜:金属玻璃研究进展[J].*自然杂志*, 2013(3): 157-166.
- [9] 赵金国,闫治安. Cu-Zr-Al 非晶合金制备及压缩与冲击断裂机理[J].*特种铸造及有色合金*, 2018, 38(9): 1 041-1 044.
- [10] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(1): 279-306.
- [11] INOUE A, ZHANG W, ZHANG T, et al. Cu-based bulk glassy alloys with high tensile strength of over 2 000 MPa[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2002, 304(1-3): 200-209.
- [12] INOUE A, SHEN B L, KOSHIBA H, et al. Ultra-high strength above 5 000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(6): 1 631-1 637.
- [13] INOUE A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview)[J]. *Materials Transactions*, 1995, 36 (7): 866-875.
- [14] SCHROEDER V, GILBERT C J, RITCHIE R O. Comparison of the corrosion behavior of a bulk amorphous metal, $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, with its crystallized form[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 38(10): 1 481-1 485.
- [15] CHEN H, HE Y, SHIFLET G J, et al. Mechanical properties of partially crystallized aluminum based metallic glasses[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, 25(6): 1 421-1 424.
- [16] ARGON A S, KUO H Y. Plastic flow in a disordered bubble raft (an analog of a metallic glass)[J]. *Materials Science and Engineering*, 1979, 39(1): 101-109.
- [17] 刘天豪,郭胜峰.铁基块体非晶合金的形成规律与力学性能研究进展[J].*材料工程*,2020,48(11): 46-57.
- [18] LEMAÎTRE A. Rearrangements and dilatancy for sheared dense materials[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(19): 195 503.
- [19] LUND A C, SCHUH C A. Yield surface of a simulated metallic glass[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(18): 5 399-5 411.
- [20] 董杰,王雨田,胡晶,等.非晶合金剪切带动力学行为研究[J]. 2020, 52(2): 379-391.
- [21] JOHNSON W L, SAMWER K. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(19): 195 501.
- [22] MAYR S G. Activation energy of shear transformation zones: A key for understanding rheology of glasses and liquids[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(19): 195 501.
- [23] ZINK M, SAMWER K, JOHNSON W L, et al. Plastic deformation of metallic glasses: Size of shear transformation zones from molecular dynamics simulations[J]. *Physical Review*, 2006, B73 (17): 172 203.
- [24] CHEN L Y, SETYAWAN A D, KATO H, et al. Free-volume-induced enhancement of plasticity in a monolithic bulk metallic glass at room temperature[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(1): 75-78.
- [25] SCHUH C A, HUFNAGEL T C, RAMAMURTY U. Mechanical behavior of amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55 (12): 4 067-4 109.
- [26] JOO S H, PI D H, SETYAWANA D H, et al. Work-hardening induced tensile ductility of bulk metallic glasses via high-pressure torsion[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 1-9.
- [27] CHU J P, GREENE J E, JANG J S C, et al. Bendable bulk metallic glass: Effects of a thin, adhesive, strong, and ductile coating[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(6-7): 3 226-3 238.
- [28] 陈建良,李继承.钨纤维增强金属玻璃复合材料分段弹体侵彻性能研究[J].*爆炸与冲击*,2020,40(6): 57-68.
- [29] 张娟,康国政,饶威.金属玻璃基复合材料的变形行为及本构关系研究综述[J].*力学学报*,2020,52(2): 318-332.
- [30] KIM C P, BUSCH R, MASUHR A, et al. Processing of carbon-fiber-reinforced $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ bulk metallic glass composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(10): 1 456-1 458.
- [31] QIU K Q, SUO Z Y, REN Y L, et al. Observation of shear bands formation on tungsten fiber-reinforced Zr-based bulk metallic glass matrix composite[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22 (2): 551-554.
- [32] LI J C, CHEN X W, HUANG F L. FEM analysis on the deformation and failure of fiber reinforced metallic glass matrix composite

- [J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, A652: 145-166.
- [33] ZHANG H, ZHANG Z F, WANG Z G, et al. Deformation and damage evolution of tungsten fiber reinforced metallic glass matrix composite induced by compression[J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, A483: 164-167.
- [34] QIU K Q, WANG A M, ZHANG H F, et al. Mechanical properties of tungsten fiber reinforced ZrAlNiCuSi metallic glass matrix composite[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(11-12): 1 283-1 288.
- [35] CHOI Y H, JOHNSON W L. Bulk metallic glass matrix composites[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(26): 3 808-3 810.
- [36] ZHANG Q S, ZHANG W, XIE G Q, et al. Unusual plasticity of the particulate-reinforced Cu-Zr-based bulk metallic glass composites[J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(9): 2 542-2 544.
- [37] 邱昆,姜云鹏,史雪萍,等.新型颗粒增强金属玻璃复合材料的拉伸增韧机制[J].*复合材料学报* 2018,35(1): 124-131.
- [38] CHOI Y H, CONNER R D, SZUECS F, et al. Processing, microstructure and properties of ductile metal particulate reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(10): 2 737-2 745.
- [39] XU Y K, MA H, XU J, et al. Mg-based bulk metallic glass composites with gigapascal strength and plasticity[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(6): 1 857-1 866.
- [40] LIU T, SHEN P, QIU F, et al. Microstructures and mechanical properties of ZrC reinforced (Zr-Ti)-Al-Ni-Cu glassy composites by an in situ reaction[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2009, 11(5): 392-398.
- [41] CHEN C, XUE Y F, WANG L, et al. Effect of temperature on the dynamic mechanical behaviors of Zr-based metallic glass reinforced porous tungsten matrix composite[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14(7): 439-444.
- [42] XUE Y F, CAI H N, WANG L, et al. Strength-improved Zr-based metallic glass/porous tungsten phase composite by hydrostatic extrusion [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90 (8): 081 901.
- [43] PAN D G, ZHANG H F, WANG A M, et al. Enhanced plasticity in Mg-based bulk metallic glass composite reinforced with ductile Nb particles[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(26): 261 904.
- [44] WADA T, INOUE A, GREER A L. Enhancement of room-temperature plasticity in a bulk metallic glass by finely dispersed porosity[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(25): 251 907.
- [45] JANG J S C, CIOU J Y, HUNG T H, et al. Enhanced mechanical performance of Mg metallic glass with porous Mo particles[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(1): 011 930.
- [46] GUO W, WADA T, KATO H. Work-hardenable Mg-based bulk metallic glass matrix composites reinforced by ex-situ porous shape-memory-alloy particles[J]. *Materials Letters*, 2016, 183: 454-458.
- [47] HAYS C C, KIM C P, JOHNSON W L. Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84 (13): 2 901-2 904.
- [48] FAN C, OTT R T, HUFNAGEL T C. Metallic glass matrix composite with precipitated ductile reinforcement [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(6): 1 020-1 022.
- [49] GUO W, KATO H, YAMADA R, et al. Fabrication and mechanical properties of bulk metallic glass matrix composites by in-situ dealloying method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 707: 332-336.
- [50] HOFMANN D C. Shape memory bulk metallic glass composites [J]. *Science*, 2010, 329(5 997): 1 294-1 295.
- [51] XU J, MA L L, XUE Y F, et al. Work-hardening behavior, strain rate sensitivity, and failure behavior of in situ CuZr-based metallic glass matrix composite[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(12): 5 992-6 001.
- [52] GUO W, SAIDA J. Triple-yieldable multiphase reinforced bulk metallic glass matrix composites under tension[J]. *Materials Letters*, 2017, 191: 42-45.
- [53] HONG S H, KIM J T, LEE M W, et al. Combinatorial influence of bimodal size of B2 TiCu compounds on plasticity of Ti-Cu-Ni-Zr-Sn-Si bulk metallic glass composites[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2014, A45(5): 2 376-2 381.
- [54] HOFMANN D C, SUH J Y, WIEST A, et al. Development of tough, low-density titanium-based bulk metallic glass matrix composites with tensile ductility[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(51): 20 136-20 140.
- [55] YAMAMOTO T, ITO H, HASEGAWA M, et al. Mechanical properties and microstructures of composites of Ti-based metallic glass and β -Ti[J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(7): 1 812-1 815.
- [56] GUO W, KATO H. Development of in-situ β -Ti reinforced Be-free Ti-based bulk metallic glass matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 714: 120-125.
- [57] OKA H, GUO W, WADA T, et al. Mg-based metallic glass matrix composite with in situ porous titanium dispersoids by dealloying in metallic melt[J]. *Materials Science and Engineering*, 2013, A582: 76-83.
- [58] GUO W, KATO H. Development and microstructure optimization of Mg-based metallic glass matrix composites with in situ B_2 -NiTi dispersoids[J]. *Materials & Design*, 2015, 83: 238-248.
- [59] MA H, XU J. Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and high strength[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83 (14): 2 793-2 795.
- [60] HUI X, DONG W, CHENG L G, et al. Formation, microstructure and properties of long-period order structure reinforced Mg-based bulk metallic glass composites[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(3): 907-920.
- [61] CHEN G, ZHANG X L, LIU C T. High strength and plastic strain of Mg-based bulk metallic glass composite containing in situ formed intermetallic phases[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68 (2): 150-153.
- [62] WANG S G, XU J. Strengthening and toughening of Mg-based bulk metallic glass via in-situ formed B_2 -type AgMg phase[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2013, 379: 40-47.
- [63] ZHAO Y Y, MEN H, ESTÉVEZ D, et al. Mg-based bulk metallic glass composite containing in situ micro-sized quasicrystalline particles[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 78: 21-24.

(编辑:彭瑾)