

块体非晶合金成形技术研究进展

张 山 尹大伟 王飞龙 吕敬旺 施志林 马明臻
(燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室)

摘 要 提出了非晶合金超塑性成形和铸造成形的基本技术路线,并对近年来非晶合金在超塑性成形和铸造成形方面的研究进行了概述,列举了在非晶合金零件成形技术领域的具体研究成果,并阐述了非晶合金超塑性成形和铸造成形技术的优势与不足。

关键词 非晶合金;热塑性成形;铸造成形

中图分类号 TG139 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.04.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Development on Forming Technologies of Bulk Amorphous Alloy

Zhang Shan, Yin Dawei, Wang Feilong, Lü Jingwang, Shi Zhilin, Ma Mingzhen

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University)

Abstract: The basic technical routes of superplastic forming and casting forming of amorphous alloy were put forward, and the research progress of that in recent years was summarized. The specific research achievements at home and abroad in the field of component forming of amorphous alloy were presented. The advantages and problems of superplastic forming and casting forming of amorphous alloys were also expounded.

Key Words: Amorphous Alloy, Thermoplastic Forming, Casting Forming

非晶合金因其结构与玻璃十分相似,亦称为金属玻璃^[1,2]。其内部原子间的结合是金属键,而不是共价键,所以许多与金属有关的特性被保留下来。非晶合金由于没有位错、晶界、相界等晶体缺陷^[3~5],因此具有高强度、高硬度、大弹性应变极限、低的弹性模量以及耐磨损、耐蚀等优良的力学性能与理化性能^[6~10]。特别是在力学性能方面,随着不同合金体系的开发,其强度也越来越高,其中 Co-Fe-Ta-B 系非晶合金的强度达到了 5 000 MPa,是目前已知的自然界中金属材料强度的最高纪录^[11]。同时还具有优异的软磁、硬磁以及独特的热膨胀特性等物理性能^[12~15]。某些非晶合金还具有吸附溶液中特定金属离子的特性,因而可以从放射性废料中分离某些元素。此外,非晶合金还有望成为储氢及超导材料。块体非晶合金所具有的优异的物理、化学、力学性能及精密成形性^[16~23],使其在航空航天、信息、微机电、日常生活中都显示出重要的应用价值^[24~26],引起了广泛关注^[27~29]。

随着现代科技的进步,高端装备零部件的成形制造不断朝着高性能、复杂化的方向发展,高性能新材料的零件制造成为当今制造业的重要发展方向。因此,块体

非晶合金的零件成形制备技术成为当前研究的热点和难点。目前,非晶合金的成形技术主要包括铸造、热塑性成形、粉末烧结和增材制造等。

1 块体非晶合金成形的两条技术路线

块体非晶合金的成形可以通过两条技术路线来实现,一是利用合金熔体的流动性通过压力铸造、真空吸铸或重力铸造进行成形;二是利用块体非晶合金在过冷液相区的超塑性特点进行热压变形成形。图 1 为典型的时间-温度-转变(time-temperature-transformation, TTT)曲线示意图,其中 T_g 为玻璃化转变温度, T_x 为晶化温度, T_m 为熔化温度。图 1 中的路线 1 是适合液态铸造成形的区域,在该区域合金熔体从液态急冷(大于临界冷却速率)至固态而形成非晶合金,在这一急冷过程应避免与晶态区域相交;路线 2 为将非晶合金加热至过冷液相区并控制其温度,使其转变为高粘度过冷流体,然后利用其超塑性特点进行各种热压成形,最终获得非晶合金产品,路线 2 也需以大于临界冷却速度降至室温。这两条技术路线最终都可形成非晶态结构,为非晶合金的近净成形提供了可能。目前,在此基础上已分

收稿日期:2020-10-19;修改稿收到日期:2020-12-18
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52071278,51827801);国家重点研发计划资助项目(2018YFA0703603)
第一作者简介:张山,男,1994 年出生,博士研究生,河北秦皇岛(066004),E-mail:523737256@qq.com
通信作者:马明臻,男,1955 年出生,教授,河北秦皇岛(066004),E-mail:mz550509@ysu.edu.cn
引用格式:张山,尹大伟,王飞龙,等.块体非晶合金成形技术研究进展[J].特种铸造及有色合金,2021,41(4):439-444.
ZHANG S, YIN D W, WANG F L, et al. Development on forming technologies of bulk amorphous alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(4):439-444.

别开发了制造非晶合金零件的铸造工艺和超塑性成形工艺(thermoplastic forming, 简称 TPF)^[30]。

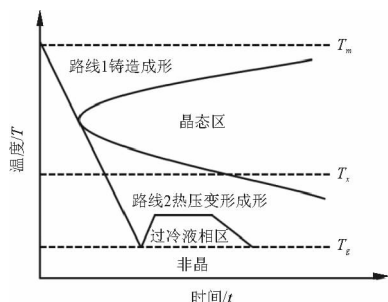


图 1 根据非晶合金 TTT 曲线划分的两条技术路线示意图

Fig.1 Schematic diagram of two technical routes divided by the TTT curve of amorphous alloys

2 块体非晶合金超塑性成形研究现状

非晶合金作为一种特殊的热塑性材料也可以采用超塑性成形工艺加工。在过冷液相区内,非晶合金的应变速率敏感指数 m 均大于 0.3,也表明非晶合金在过冷液相区具有良好的超塑性变形行为^[31]。目前,研究者对大块非晶合金进行了超塑性成形的研究^[32],已形成了模锻、热挤压和热压印等多种成形技术。

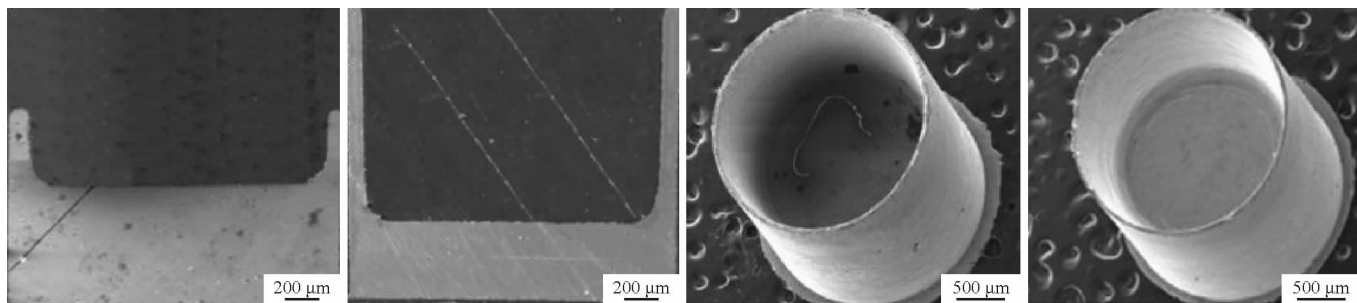
2.1 模锻

模锻是指在专用模锻设备上利用模具使毛坯成形而获得锻件的锻造方法。此方法的优点是生产效率高,锻件尺寸精确,加工余量小。SAOTOME Y 等^[33]利用

Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 非晶合金,用超塑性微锻造仪器成形出宽度分别为 2、0.5、0.2 μm 的 V 形试样和纳米级 DVD 存储器件。郭晓琳等^[34]采用自行研制的微型齿轮浮动模具进行 Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 块体非晶成形试验,成功制得分度圆直径为 1 mm 的微型齿轮。张志豪等^[35]在自制的真空专用炉和精密模锻装置上对 Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 板材进行凸轮成形试验,制备出了厚 1.5 mm、最大向径为 6.54 mm、最小向径为 4.37 mm,键槽宽度为 1 mm 的精密凸轮零件。廖广兰等^[36]利用自主研制的超塑性微成形压力试验机,成功制备出模数为 0.03、齿数为 66 和厚度为 500 μm 的 Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 非晶合金内齿轮,并提出齿轮脱模后的飞边去除工艺。

2.2 热挤压

热挤压是将非晶合金加热到过冷液相区进行挤压获得成形零件的一种工艺。LEE K S 等^[37]通过热挤压,在过冷液相区成形出长 5 mm 的 Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 非晶圆柱,此时非晶合金表现为牛顿粘性流动。此外,还根据压缩试验结果,构造了应变速率-试验温度的经验变形图,给出了牛顿粘性流动、非牛顿粘性流动和脆性断裂 3 种变形模式的边界。WU X 等^[38]等用微型反挤出工艺,在过冷液相区成功加工出外径为 2.2 mm、厚 0.5 mm 的 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 杯状试样,并用 SEM 证明其非晶结构特征,见图 2。



(a) 695 K, $6 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 横截面 (b) 725 K, $6 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 横截面 (c) 725 K, $2 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 全景扫描 (d) 725 K, $6 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 全景扫描

图 2 不同成形条件下反向挤压成形零件的横截面和全景扫描图^[38]

Fig.2 Cross-section and panoramic SEM images of parts formed by backward extrusion^[38]

2.3 热压印

热压印工艺是在微纳米尺度获得并行复制结构的一种成本低而速度快的方法。通过在高精度硅模上热压印 Pt 基金属玻璃,随后进行热切割,成功制备出尺寸从几十 μm 到几 mm 的镊子、手术刀等非晶合金零件,见图 3,展现了非晶合金在较长尺寸范围内精确复刻平边和锐角的能力。KUMAR G 等^[39]通过热压印得到 35 nm 和 55 nm 的 Pt 基非晶合金纳米棒,并对非晶合金作为模具材料进行探究,发展非晶合金模具展现出优越的复写和重复使用性能。Greer 及其团队^[40]于 2005

年发现在沸水温度即可进行超塑性变形的 Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ 非晶合金,发现其玻璃转变温度 T_g 仅为 68 $^{\circ}\text{C}$,具有如此低的 T_g 归因于与成分相关的低的弹性模量,并用此合金进行弯曲和压印测试,展现出良好的复刻能力。该合金体系成为研究合金结构弛豫和过冷液态的理想系统。此外,Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ 非晶合金还可用于研究金属玻璃的长期时效。

非晶合金超塑性成形技术已有一定的应用,但仍存在一些问题,如成形过程中的氧化与晶化、工艺参数敏感等;超塑性成形过程中结构和动力学演变分析;关

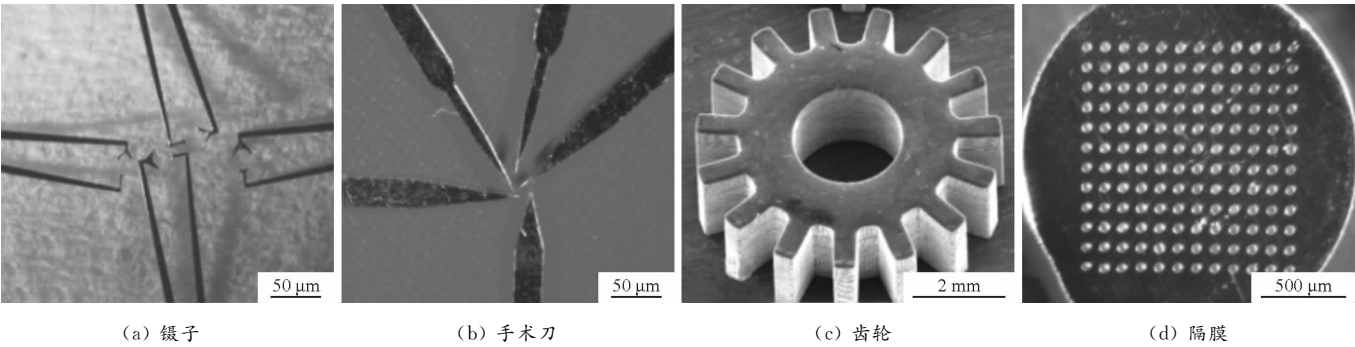


图 3 三维微零件的光学和 SEM 照片^[39]

Fig.3 Optical and SEM images of three-dimensional microparts^[39]

于非晶合金微成形性能的评价机制;如何更加简单方便的把计算机计算与模拟技术应用到整个成形过程中等。

3 块体非晶合金铸造成形技术研究现状

相比于非晶合金超塑性成形工艺,铸造工艺制备非晶合金零件不需要非晶合金坯料,然后再加热至过冷液相区进行超塑性成形,而是将非晶合金的形成和零件的制造成形过程一次性完成,缩短了工艺流程,提高了生产效率,更有利于实现非晶合金零件的大批量生产。近年来,国内外专家学者利用真空铸造、真空吸铸、反重力吸铸、压力铸造等对块体非晶合金进行了成形研究,取得了较多的研究成果^[41]。

3.1 真空铸造

MA M Z 等^[42]利用真空铸造,获得直径为 10 mm,长为 100~130 mm 的 $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 块体非晶合金,将其加工成 $\phi 7.5\text{ mm}\times 7.5\text{ mm}$ 的轴承滚动体,见图 4,并传统 GCr15 钢轴承滚动体的耐磨损性能进行了对比测试,发现非晶轴承滚动体的使用寿命约是 GCr15 钢的 2 倍。随后,又通过铜模成功浇注出内径为 42 mm、外径为 63 mm、厚 19 mm 的非晶合金环形毛坯件,并提出决定非晶合金液体流动长度的因素包括工艺参数(浇注温度、铸型温度和压力),液态金属的热物理性能(比热容、密度、结晶潜热和传热系数),铸件形状等^[43],为块体非晶合金的铸造成形奠定了基础。

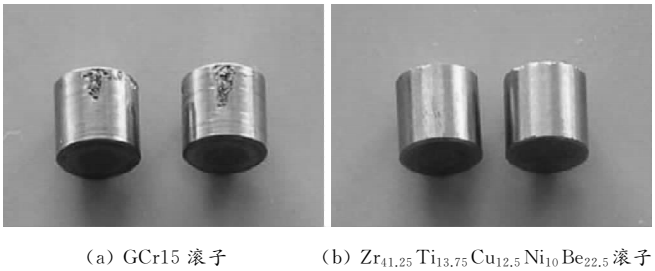


图 4 轴承滚子在旋转试验中运行 1 932 min 后的表面状况^[42]
Fig.4 Surface morphology of the bearing rollers after running for 1 932 min in the rotation test^[42]

3.2 反重力铸造

反重力铸造是使坩埚中的金属液在压力作用下沿升液管自下而上克服重力及其他阻力充填铸型,并在压力下获得铸件的一种方法。NISHIYAMA N 等^[44]利用 $Ti_{41.5}Zr_{2.5}Hf_5Cu_{42.5}Ni_{7.5}Si_1$ 、 $Ti_{50}Cu_{25}Ni_5Zr_5Sn_5$ 块体非晶合金,采用反重力铸造方法制成最大长度为 200 mm、内径为 1.6 mm、外径为 2 mm 的科氏流量计,相比于不锈钢产品,其灵敏性提高了近 28.5 倍。此外,还使用自制的挤压铸造系统,成功制备出外径为 5 mm、内径为 2.2 mm、高为 4 mm 的杯状试样,并采用准分子激光退火技术制成压力传感器,其灵敏性是普通不锈钢压力传感器的 3.8 倍,这种传感器可用于车辆的反锁死刹车系统。基于非晶合金的低杨氏模量、极高的弹性模量和高强度,可以制备出高性能的流量计或压力传感器。图 5 为带沉积应变计的玻璃膜外观^[45]。



图 5 带沉积应变计的玻璃隔膜的外观^[45]
Fig.5 Appearance of glassy diaphragms with deposited strain gauge^[45]

3.3 压力铸造

压铸具有产品品质好、生产效率高、经济效益优良的特点。ISHIDA M 等^[46]用压力铸造制备出最大直径为 3 mm,最小直径为 1.75 mm,厚 0.25 mm 的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 光学 MU/SC 转换套筒,且达到所需的尺寸精度和性能指标,见图 6。块体非晶合金不仅能被应用于光学器件,在微机电、医学等领域均有潜在的应用前景。

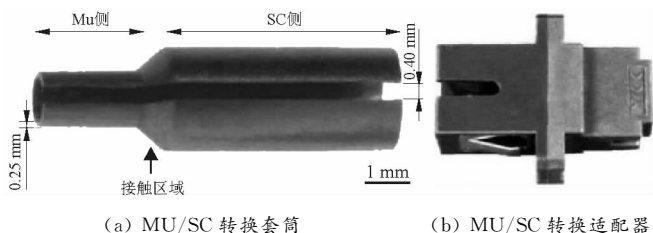


图 6 MU/SC 转换套筒的侧视图和 MU/SC 转换适配器^[46]

Fig.6 Side views of MU/SC conversion sleeve and MU/SC conversion adapter^[46]

JEONG H G 等^[47]利用有限元与挤压铸造方法相结合,微成形出含 V 型槽的 5 mm×5 mm 的 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 非晶板材。根据 FEM 分析,大的摩擦因数和更长时间的加压可提高充型程度。HEINRICH J 等^[48]利用工业级 Zr-Nb 预合金,利用水平真空冷室压铸工艺成功制备出最大长度约为 18 mm、宽为 8 mm 的钉子状 $Zr_{59.3}Cu_{28.8}Al_{10.4}Nb_{1.5}$ 非晶合金铸件,并和 Vit106a ($Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8}$) 非晶合金的热物性参数进行了对比,证明了商业原材料和工业感应炉的应用能够大批量生产非晶合金零件。RAMASAMY P 等^[49]利用 $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ 非晶合金,通过压铸实现了最大宽度为 25.4 mm、最小宽度为 5 mm 的钥匙状零件的成形,见图 7。同时探讨了模具材料、合金液温度、合金液流动速度对成形件铁磁性、微结构和热稳定性的影响。认为在模具材料方面,钢模比铜模更好,铜模会产生集肤效应,不利于零件成形。

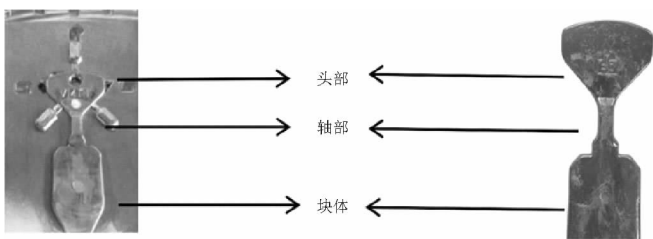


图 7 仍在型腔内的铸造钥匙铸件和模具分离的铸造部件^[49]

Fig.7 Cast part in the mold cavity and separated from the mold^[49]

LIU L H 等^[50,51]采用工业级 Zr 原材料,对 Zr 基非晶合金压铸的形成能力进行了测定。并在 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 基础上添加不同含量 Y,采用二步熔炼和吸铸相结合,得出当 Y 含量为 0.2% 时,非晶的形成能力最强,并以 $(Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30})_{99.8}Y_{0.2}$ 合金作为压铸时的合金成分。通过建立模型,评估压力对临界冷却速率的影响,最终通过压铸制得直径为 4~7 mm 的圆柱体(模具材质为 H13 钢)。当模具材质为 Cu 时,最大临界直径可达 14 mm。另外,其还利用工业级 Zr 原材料,采用真空压铸 (EPV-HPDC) 法成功压铸出临界尺寸为 3 mm×10 mm 的非晶板材。同时,还压铸出手机壳、耳

机壳和生物植入物等高精度器件。

3.4 连续铸造

连续铸造原理是将熔融的金属液不断注入到结晶器中进行凝固(结壳)并连续不断地从结晶器的另一端拉出,该工艺可获得任意长或特定长度的铸件。这种方法近年来也被发展至用来进行块体非晶合金的连续铸造。HAAG F 等^[52]利用 ProCAST 软件,通过对连铸装置所有相关界面的传热系数进行调整,发现实测温度与模拟数据相一致,然后采用半连续铸造,成功制备出直径为 10 mm、长度大于 50 cm 的完全 $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$ 非晶合金。研究证明了通过铸造模拟可以预测半连续铸造非晶制备技术的可行性,为非晶合金实现大批量生产奠定了基础。为了提高力学性能优越、低成本非晶合金的生产效率,ZHOU B W 等^[53]通过水平连续铸造 (horizontal continuous casting),成功制备出长数十厘米、直径为 10 mm 的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 、 $(Cu_{47}Zr_{45}Al_8)_{96}Y_4$ 合金棒,其中 $(Cu_{47}Zr_{45}Al_8)_{96}Y_4$ 合金的压缩强度达到 1.58 GPa。此外,研究发现通过水平连续铸造,Zr-Cu 非晶合金基复合材料可实现没有长度限制的生产。2020 年,其团队再次成功制备出截面尺寸为 50 mm×6 mm、长度大于 200 mm 的 $Cu_{47}Zr_{45}Al_8$ 板材,并对其微观结构进行了观察。

多种铸造技术成功应用于非晶合金零件的制造,特别是能实现金属与铸型更好接触并提高冷却速率的压力铸造工艺的应用,再次展现了非晶合金材料的独特优势,为实现非晶合金的产业化应用提供参考。

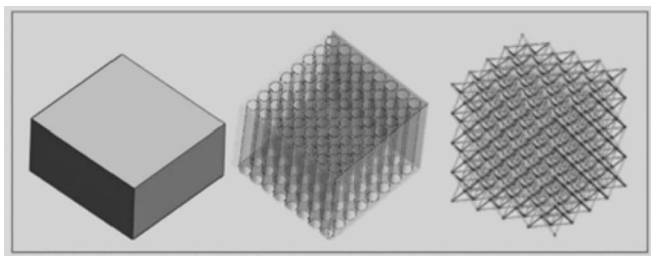
然而,铸造法的本质均是利用导热性好、蓄热系数大的材料来实现快速冷却,冷却速度有限,且制备出非晶合金的零件尺寸、零件的复杂性仍受到很大的限制,因此,所选择的合金组分有限,形成能力一般的合金很难实现铸造成形;成形过程中粘度、温度、应变速率之间相互制约的问题;零件内部存在气孔、微裂纹等铸造缺陷,综合性能不高;此外,非晶合金成形所需的高真空和惰性气体环境,铸造技术也很难完全克服。

4 3D 打印技术

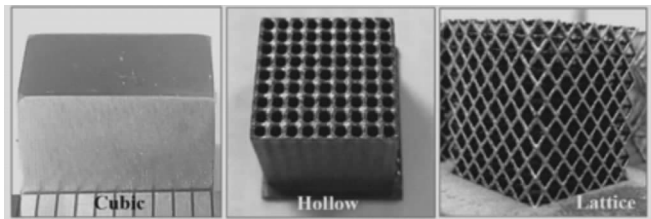
3D 打印技术是以计算机三维设计模型为蓝本,通过软件分层离散和计算机数字控制系统,利用激光束、热熔喷嘴等方式将金属粉末、陶瓷粉末、塑料、细胞组织等特殊材料进行逐层堆积粘结,最终叠加成形,制造出实体产品。

3D 打印技术是最有希望突破非晶合金形成能力限制的新型制造技术。选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 和激光立体成形 (laser solid forming, SFF)

LSF)技术同属于 3D 打印技术,基于分层叠加制造思想,利用高能量激光束将金属粉末逐层熔化并成形为金属零件,集成了先进的激光技术、计算机辅助设计与制造(CAD/CAM)技术、计算机控制技术、真空技术、粉末冶金技术等;与传统的金属成形方法相比,3D 打印技术制备的零件具有形状复杂、相对密度高等优点。YANG C 等^[54]通过选择性激光熔化 3D 打印技术制备出结构复杂的非晶试样,见图 8。通过酸洗的方法处理“晶格结构”试样,最终得到具有卓越催化性能的多级结构件,展现了这种独特非晶结构的应用前景。虽然 3D 打印非晶合金技术仍存在很多的问题和不足,但打印成形的可行性得到了证实,随着高新技术的不断发展,3D 打印成形非晶合金一定会取得突破^[41]。



(a) CAD 模型



(b) 3D 打印零件

图 8 3D 打印的 CAD 模型及零件^[54]Fig.8 3D printed CAD models and parts^[54]

5 结 语

近年来,无论在基础理论研究方面还是制备工艺方面,块体非晶合金的研究都取得了巨大的进步。块体非晶合金作为一种极具应用前景的新材料,正在逐渐由实验室走向商业应用。为了实现块体非晶合金在工业中的广泛应用,开发生产效率高,工艺成本低的大尺寸、薄壁、复杂形状等零件成形制备技术,已成为块体非晶合金应用研究领域的重要课题。随着块体非晶合金成形技术水平的不断完善和提高,相信在不久的将来,其在航空航天、军事武器、汽车工业以及消费电子等领域会得到更广泛的应用。

参 考 文 献

[1] INOUE A. Bulk glassy alloys: Historical development and current research[J]. *Engineering*, 2015, 1(2): 185-191.
[2] DENG X D, CHEN S S, HU Q, et al. Excellent room-temperature

mechanical properties in the high glass-forming Zr-Cu-Ni-Al-Nb alloy system[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 086 551.
[3] MA D, CAO H, DING L, et al. Bulkier glass formability enhanced by minor alloying additions[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(17): 171 914.
[4] JANA P, GUNTI A, DAS J. Improvement of intrinsic plasticity and strength of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ metallic glass by tuning the glass transition temperature [J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, A762: 138 102.
[5] ZENG Q S, SHENG H W, DING Y, et al. Long-range topological order in metallic glass[J]. *Science*, 2011, 332(6036): 1 404-1 406.
[6] YAMADA R, SHIBAZAKI Y, ABE Y, et al. Unveiling a new type of ultra-dense anomalous metallic glass with improved strength and ductility through a high-pressure heat treatment[J]. *NPG Asia Materials*, 2019, 11(1): 72-75.
[7] BORJA C E, FIGUEROA I A, LOZADA-FLORES O, et al. Glass formation, thermal and mechanical properties of Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glasses[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(6): 1 157-1 165.
[8] SCHUH C A, NIEH T G. A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(1): 87-99.
[9] DENG S T, ZHANG H F, WANG A M, et al. Improving glass forming ability of $Zr_{50.5}Cu_{36.5}Ni_4Al_9$ alloy by suppressing Cu-Zr phase precipitation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460(1-2): 182-185.
[10] XIE G Q, QIN F X, ZHU S L. Recent progress in Ti-based metallic glasses for application as biomaterials[J]. *Materials Transactions*, 2013, 54(8): 1 314-1 323.
[11] DUN C C, LIU H H, SHEN B L. Enhancement of plasticity in Co-Nb-B ternary bulk metallic glasses with ultrahigh strength[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(23): 3 060-3 064.
[12] XING L Q, HUFNAGEL T C, ECKERT J, et al. Relation between short-range order and crystallization behavior in Zr-based amorphous alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(13): 1 970-1 972.
[13] WANG G Y, LIAW P K, YOKOYAMA Y, et al. Fatigue behavior of Zr-based bulk-metallic glasses[J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, A494(1-2): 314-323.
[14] PARK E S, RYU C W, KIM W T, et al. A novel parameter to describe the glass-forming ability of alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118: 064 902.
[15] SCHUH C A, HUFNAGEL T C, RAMAMURTY U. Mechanical behavior of amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(12): 4 067-4 109.
[16] DING S Y, KONG J, SCHROERS J. Wetting of bulk metallic glass forming liquids on metals and ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(4): 043 508.
[17] LOU H B, WANG X D, XU F, et al. 73 mm-diameter bulk metallic glass rod by copper mould casting[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(5): 051 910.
[18] LI M X, ZHAO S F, LU Z, et al. High-temperature bulk metallic glasses developed by combinatorial methods[J]. *Nature*, 2019,

- 569(7 754): 99-103.
- [19] SONG S X, NIEH T G. Flow serration and shear-band viscosity during inhomogeneous deformation of a Zr-based bulk metallic glass[J]. *Intermetallics*, 2009, 17(9): 762-767.
 - [20] PILARCZYK W, PILARCZYK A. Application of a control-measuring apparatus and peltier modules in the bulk-metallic-glass production using the pressure-casting method[J]. *Material in Technology*, 2015, 49(4): 537-541.
 - [21] 王庆, 陆丹玲, 杨勇, 等. 块体金属玻璃过冷液相的高热稳定性与非晶形成能力的原子机制[J]. *自然杂志*, 2017(5): 320-326.
 - [22] ZHANG C Q, ZHANG H F, SUN Q L, et al. Mechanical properties of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ bulk metallic glass with different geometric confinements[J]. *Results in Physics*, 2018(8): 1-6.
 - [23] WANG L F, ZHANG Q D, CUI X, et al. An empirical criterion for predicting the glass-forming ability of amorphous alloys based on electrical transport properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 419: 51-57.
 - [24] FAN C, LI H Q, KECSKES L J, et al. Mechanical behavior of bulk amorphous alloys reinforced by ductile particles at cryogenic temperatures[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(14): 145 506.
 - [25] MENG Y H, DUAN F H, PAN J, et al. Phase stability of B2-ordered Zr-Ti-Hf-Cu-Ni-Fe high entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2019, 111: 106 515.
 - [26] LV S H, LU X L, MENG F Z, et al. Microstructures and mechanical properties in a Gd-modified high-pressure die casting Mg-4Al-3La-0.3Mn alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, A773: 138 725.
 - [27] MANDAL S, LEE D E, PRRK T. Isothermal crystallization kinetics of $(Cu_{60}Zr_{25}Ti_{15})_{99.3}Nb_{0.7}$ bulk metallic glass[J]. *Scientific Reports* 2020, 10(1): 10 577.
 - [28] HUANG Y J, SHEN J, SUN J F. Bulk metallic glasses: Smaller is softer[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(8): 081 919.
 - [29] NICOARA M, LOCOVEI C, SERBAN V A, et al. New Cu-free Ti-Based composites with residual amorphous matrix[J]. *Materials*, 2016, 9(5): 331-337.
 - [30] 史铁林, 廖广兰. Zr基非晶合金微小零件制备技术[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
 - [31] SCHROERS J. On the formability of bulk metallic glass in its supercooled liquid state[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(3): 471-478.
 - [32] 李春燕, 朱福平, 丁娟强, 等. 非晶合金热塑性微成形技术研究概况及发展趋势[J]. *功能材料*, 2018, 49(11): 11 033-11 040.
 - [33] SAOTOME Y, ITOH K, ZHANG T, et al. Superplastic nano-forming of Pd-based amorphous alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(8-9): 1 541-1 545.
 - [34] 郭晓琳, 王春举, 周健, 等. Zr基块体非晶合金的微塑性成形性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1 190-1 195.
 - [35] 张志豪, 刘新华, 周成, 等. Zr基大块非晶合金的超塑性成形性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(7): 1 073-1 077.
 - [36] 廖广兰, 王俊, 喻强, 等. Zr基非晶合金超塑性成形工艺研究[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2011(12): 29-32.
 - [37] LEE K S, CHANG Y W. Extrusion formability and deformation behavior of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass in an undercooled liquid state after rapid heating[J]. *Materials Science & Engineering*, 2005, A399(1-2): 238-243.
 - [38] WU X, LI J J, ZHENG Z Z, et al. Micro-back-extrusion of a bulk metallic glass[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(5): 469-472.
 - [39] KUMAR G, TANG H X, SCHROERS J. Nanomoulding with amorphous metals[J]. *Nature*, 2009, 457(7 231): 868-872.
 - [40] ZHANG B, ZHAO D Q, PAN M X, et al. Amorphous metallic plastic[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(20): 205 502.
 - [41] 章媛洁, 张金良, 张磊, 等. 3D打印非晶合金材料工艺及性能的研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(7): 12-18.
 - [42] MA M Z, LIU R P, XIAO Y, et al. Wear resistance of Zr-based bulk metallic glass applied in bearing rollers[J]. *Materials Science & Engineering*, 2004, A386(1-2): 326-330.
 - [43] 马明臻, 宗海涛, 王海燕, 等. Zr基大块非晶合金熔体的流动性与成形性[J]. *中国科学*, 2008(4): 399-405.
 - [44] NISHIYAMA N, AMIYA K, INOUE A. Recent progress of bulk metallic glasses for strain-sensing devices[J]. *Materials Science and Engineering*, 2007, A449: 79-83.
 - [45] NISHIYAMA N, AMIYA K, INOUE A. Novel applications of bulk metallic glass for industrial products[J]. *Optics Communications*, 2007, 353(32-40): 3 615-3 621.
 - [46] ISHIDA M, UEHARA T, ARAI T, et al. Precision die-casting of optical MU/SC conversion sleeve[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(11-12): 1 259-1 263.
 - [47] JEONG H G, YOO S J, KIM W J. Micro-forming of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glasses under superplastic condition[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, 483(1-2): 283-285.
 - [48] HEINRICH J, BUSCH R, NONNENMACHER B. Processing of a bulk metallic glass forming alloy based on industrial grade Zr[J]. *Intermetallics*, 2012, 25: 1-4.
 - [49] RAMASAMY P, SZABO A, BORZEL S, et al. High pressure die casting of Fe-based metallic glass[J]. *Scientific Reports*, 2016(6): 35 258.
 - [50] LIU L H, MA J, YU C Y, et al. Determination of forming ability of high pressure die casting for Zr-based metallic glass[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 244: 87-96.
 - [51] LIU L H, ZHANG T, LIU Z Y, et al. Near-net forming complex shaped Zr-based bulk metallic glasses by high pressure die casting[J]. *Materials*, 2018, 11(11): 2 338.
 - [52] HAAG F, SAUGET R, KURTULDU G, et al. Assessing continuous casting of precious bulk metallic glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 521: 119 120.
 - [53] ZHOU B W, YIN S J, TANG R H, et al. Study on fabrication of bulk metallic glassy composites by horizontal continuous casting method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 660: 39-43.
 - [54] YANG C, ZHANG C, XING W, et al. 3D printing of Zr-based bulk metallic glasses with complex geometries and enhanced catalytic properties[J]. *Intermetallics*, 2018, 94: 22-28.

(编辑:刘晨辉)