

纳米金属玻璃

姚 李, 金朝晖

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 纳米金属玻璃是指“界面”及“晶粒”均处于非晶状态的一类纳米结构金属材料, 最早由德国著名材料学家 Herbert Gleiter 博士提出, 目的是在块体金属玻璃中引入纳米结构, 得到传统金属玻璃所不具备的理化和机械性能。通过惰性气体冷凝法、磁控溅射沉积法等制备手段, 迄今已成功合成了数种纳米金属玻璃。它们被证实具有较高的宏观拉伸塑性、独特的铁磁性、高效的催化性能和优异的生物相容性。除了对纳米金属玻璃制备及性能做简要介绍外, 同时也回顾了纳米金属玻璃在原子尺度计算方面所取得的研究进展。实验和理论研究均表明纳米金属玻璃的确具有超越传统金属玻璃的优势。

关键词: 纳米金属玻璃; 材料制备; 材料结构与性能关系; 纳米金属玻璃复合材料

中图分类号: TG139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)08-0585-07

Nanostructured Metallic Glass

YAO Li, JIN Zhaohui

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Both “grain boundaries” and “grains” are amorphous in a nanoglass, as proposed originally by Dr. Herbert Gleiter, a German scientist. Nanostructures introduced into traditional bulk metallic glass in such a way make novel properties achievable, underlying potential applications in a number of new material domains. Up to now, several nanoglasses have been synthesized via inert-gas condensation or magnetron sputtering techniques. They exhibit outstanding macroscopic tensile plasticity, unusual ferromagnetism, high catalytic performance and good biocompatibility. The advantages have been demonstrated recently not only by experiments, but also by theoretical considerations, in particular, along with atomistic simulations.

Key words: nanoglass; material synthesis; structure-property relation; nanoglass composites

1 前言

金属玻璃(metallic glass)做为一类非晶材料, 又常被称为非晶态金属或玻璃态合金(amorphous metal, glassy alloy), 结构上类似于“被冷冻住的液体”, 缺少长程的平移对称性和旋转对称性^[1]。这种无序的结构和亚稳的状态给予金属玻璃独特的变形机制和特殊的材料性能^[2], 比如出色的比强度、低摩擦系数、高硬度, 极高的抗腐蚀、抗氧化和抗磨损性^[3,4]。但金属玻璃内部不存在由晶

格位错主导的滑移, 因此无法像晶态金属那样, 承载均匀的塑性变形。金属玻璃发生宏观滑移主要依赖剪切带。剪切带高度局域化的特性及其难以约束或抑制的扩展及蔓延, 是金属玻璃发生脆断或突发性失效的主要原因。尤其是样品处于力学拉伸条件下, 情况会变得更糟: 金属玻璃几乎不能呈现实验可观测到的宏观拉伸塑性。尽管国内外学者就此进行了大量努力, 但在金属玻璃中实现可观的宏观拉伸塑性仍面临挑战, 是一个亟待解决的材料科学难题^[5-8]。

早在1989年, 德国著名冶金物理学家 Herbert Gleiter 博士就曾试图把纳米结构金属的材料设计理念延伸到金属玻璃^[9], 除了希望解决传统金属玻璃缺少宏观拉伸塑性的问题, 还期待能够获得其它出色的材料性能。他的实验思路是在某种金属玻璃中引入大量非晶界面; 和非晶晶粒(基体相)相比, 这些界面可能处于更无序的状态, 密度可能更低, 能量也会更高。当这些界面之间的

收稿日期: 2015-11-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(“973”计划)(2012CB932202);
国家自然科学基金(50890174, 50971088)

第一作者: 姚 李, 男, 1986年生, 博士研究生

通讯作者: 金朝晖, 男, 1968年生, 教授, 博士生导师,
Email: jinzh@sju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.08.04

间距小到纳米尺度, 类似于纳米结构金属(晶粒尺寸小于 100 nm), 拥有这种结构的非晶即被称为纳米金属玻璃。 $\text{Fe}_{90}\text{Sc}_{10}$ 纳米金属玻璃抛光面的 STEM 照片显示出粒状结构, 如图 1 所示^[10]。

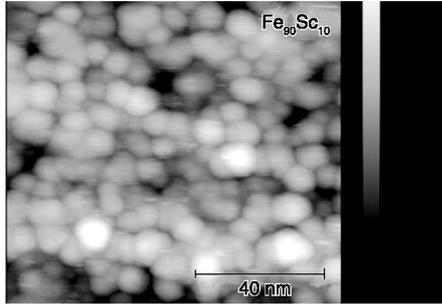


图 1 $\text{Fe}_{90}\text{Sc}_{10}$ 纳米金属玻璃样品抛光面的 STEM 照片^[10]

Fig. 1 The polished surface of a $\text{Fe}_{90}\text{Sc}_{10}$ nanoglass, obtained by Constant-current scanning tunneling electron micrograph(STEM)^[10]

与传统金属玻璃不同, 纳米金属玻璃由非晶晶粒和它们之间的界面所组成。非晶界面区一般具有更低的密度, 较少的近邻原子数, 类似于一种“稀释相”(diluted phase), 因此其电子结构也与一般非晶有所不同^[11]。将纳米尺度的玻璃态团簇压制形成含有高密度界面相的非晶态材料, 界面相含大量过剩自由体积^[12,13], 这些过剩自由体积的离域化过程(delocalization)与纳米金属玻璃的稳定性直接相关^[14]。图 2 展示了原子尺度模拟得到 Ge 基纳米金属玻璃的三维结构及其稳定性情况^[15]。目前, 越来越多的研究小组开始致力于纳米金属玻璃的制备和理论研究, 并取得了一系列新颖的研究成果^[11,14-17]。纳米金属玻璃也的确展现出了诸多特殊的材料性能, 比如可观的拉伸塑性、异常的铁磁性、优良的生物相容性以及更强的催化能力等。

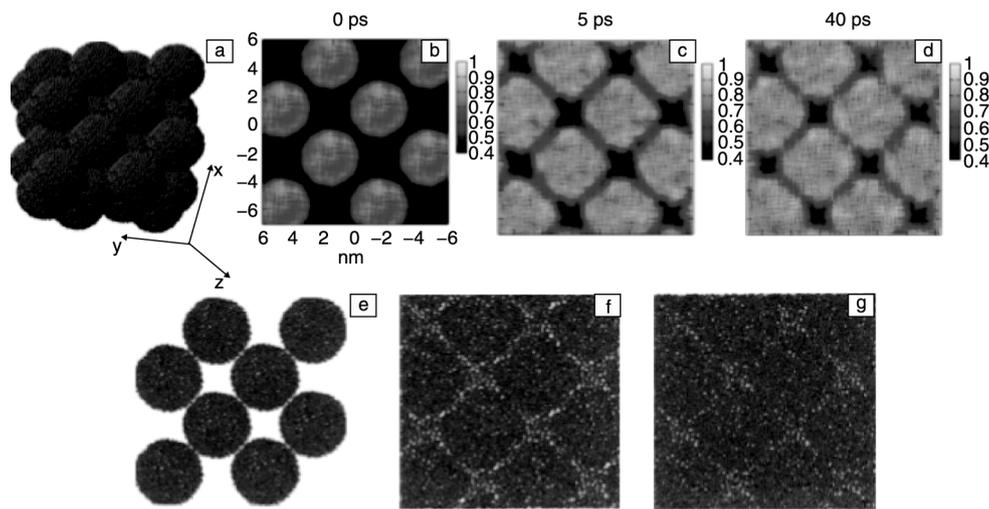


图 2 MD 模拟得到的 Ge 基纳米玻璃: (a) 三维模型, (b~d) 纳米非晶的密度分布, (e~g) 薄层内的 Ge 原子^[15]

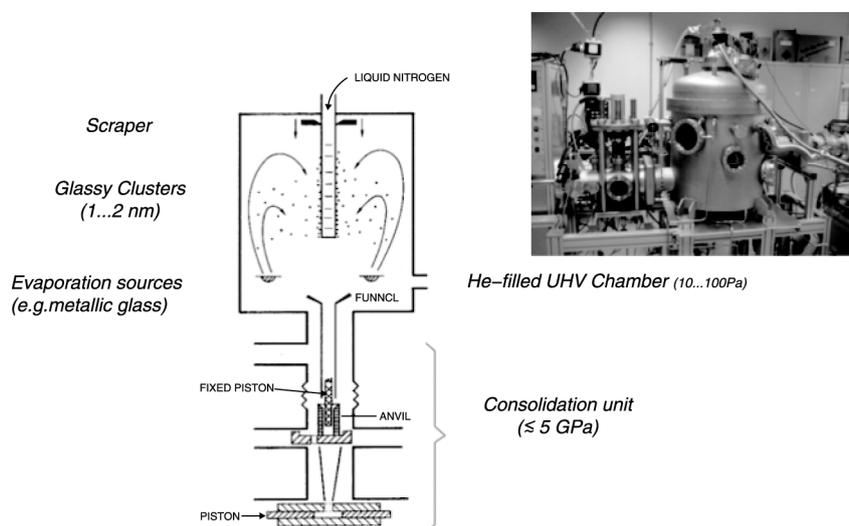
Fig. 2 Schematic of Ge-based nanoglass simulated by MD method: (a) 3-D model, (b~d) the density distribution, the color map is on the right, (e~g) the Ge-atoms at 3 moments^[15]

2 纳米金属玻璃的制备

2.1 惰性气体冷凝法

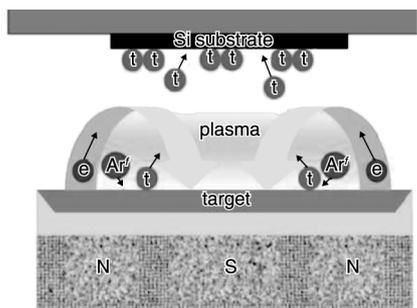
惰性气体冷凝法(inert-gas condensation, IGC)的流程和装置简图如图 3^[18]。其生产流程包括两个步骤: 第一阶段: 将金属玻璃原材料喷射入惰性气体环境中(使其蒸发), 产生纳米级的玻璃态团簇; 第二阶段:

生成的团簇在可高至 5 GPa 的外压下被固化为球状的纳米金属玻璃。采用惰性气体冷凝法, 目前已经合成了多种纳米金属玻璃合金, 比如 Au-Si、Au-La、Cu-Sc、Fe-Sc、Fe-Si、La-Si、Pd-Si、Ni-Ti、Ni-Zr、Ti-P 等。2015 年 Chen、Wang 等将不互溶的 $\text{Cu}_{64}\text{Sr}_{36}$ 和 $\text{Fe}_{90}\text{Sc}_{10}$ 两种化学成分的金属玻璃固化在一起, 得到了多相纳米金属玻璃^[19]。

图 3 惰性气体冷凝法制备纳米金属玻璃^[18]Fig. 3 Production of nanoglass by inert-gas condensation^[18]

2.2 磁控溅射法

到目前为止磁控溅射法 (magnetron sputtering, MS) 主要用在 Au 基的金属玻璃上, 其原理如图 4 所示^[20], 该方法制得样品的平均晶粒尺寸约为 30 nm, 其主要优势在于较低的成本。最近研究表明用磁控溅射法制得的纳米金属玻璃在结构和性能上与惰性气体冷凝法制得的样品差别不大。

图 4 磁控溅射法合成 Au 基纳米金属玻璃^[20]Fig. 4 Au-based nanoglass is synthesized by magnetron sputtering technique^[20]

2.3 严重塑性变形法

有些学者通过对金属玻璃施加高强度塑性应变的机械加工方式, 在其内部引入大量的剪切带。用这种严重塑性变形法 (severe plastic deformation, SPD) 可得到纳米金属玻璃。比如 2014 年 Slesarenko 等对非晶合金 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 条带施加高压扭转 (high pressure torsion, HPT) 得到一种纳米级非晶态结构^[21]。随着塑性应变的增加, 剪切带密度增加, 非晶中的平均自由体积也会随之升高^[22,23]。

尽管本方法与 IGC 得到的样品具有微观结构相似性, 但最近分子动力学模拟和穆斯堡尔 (Mössbauer) 能谱的研究结果均表明两种纳米金属玻璃的原子结构其实有所不同。另外还发现, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 玻璃在球磨处理后出现类似纳米晶体的结构^[24,25]。

3 纳米金属玻璃的特殊性能

3.1 热稳定性

非晶态合金处于亚稳态, 再引入纳米级缺陷, 其结构的复杂性和不均匀性是否能维持长久, 一直是学者们高度关注的问题。

Albe 研究组采用分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 方法研究了纳米金属玻璃的稳定性^[15]。图 2 展示了由玻璃态球状 Ge 烧结而成的纳米金属玻璃的结构及其随时间的变化。图 2 为直径 5 nm 的晶粒搭建成面心立方结构, (e-g) 为一个薄层内原子的分布及演化, (b-d) 为相对密度的演化。随着时间增加, 原本规则的空洞消失, 当晶粒接触后界面出现, 然后拥有更多自由体积的界面区宽度增加 (离域化)。

实验上, Hahn 研究组监测了 $\text{Fe}_{25}\text{Sc}_{75}$ 纳米非晶的小角 X 射线散射谱 (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) 受退火温度的影响^[19,26], 发现 270 °C 时两相分离依然存在, 如图 5 所示^[26]。事实上电子结构的改变对纳米金属玻璃的稳定性影响很大^[27], 因此深入研究纳米金属玻璃的电子结构对理解其稳定性、磁性等会大有帮助^[28]。

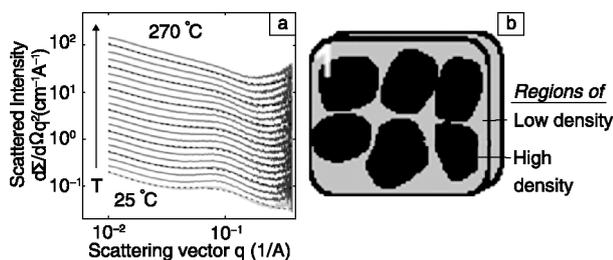


图 5 不同退火温度下 $\text{Fe}_{25}\text{Sc}_{75}$ 纳米非晶的小角 X 射线散射 SAXS 谱(a), Debye - Bueche 转换得到的纳米玻璃结构模型(b)^[26]

Fig. 5 SAXS curves at various annealing temperatures (a), the nanoglass model deduced by a Debye - Bueche transformation (b)^[26]

3.2 反常铁磁性

研究 $\text{Fe}_{90}\text{Sc}_{10}$ 纳米金属玻璃的磁化曲线, 即磁化强度和外加磁场的关系, 与急速冷却获得的相同化学成分的金属玻璃对比^[29], 可发现急冷金属玻璃在室温下呈顺磁性, 而纳米金属玻璃则表现为铁磁性。从纳米金属玻璃的穆斯堡尔能谱得知铁磁性与玻璃界面相关, 同时穆斯堡尔能谱也可以排除由晶态 bcc 铁或者晶态铁氧化物相关的铁磁性。在低温下, 穆斯堡尔谱显示只有少量的 (< 10%) 纳米级 bcc 铁晶体, 而这些晶体在室温环境下都应该呈现顺磁性。

3.3 生物兼容性

金属玻璃具有高强度、高弹性极限和高抗腐蚀性, 因此也是一种非常有潜力的生物材料。就可植入材料钛合金而言, 钛基金属玻璃的生物兼容性极其重要^[30]。如果缺少 Ni 这种对人体有害的元素, Ti 基金属玻璃的玻璃形成能力就会略显不足^[31]。另外, 体内细胞反应和植入材料的微观结构和化学成分密切相关。Inoue 等用磁控溅射法合成了层状结构的 $\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{14}\text{Cu}_{22}\text{Pd}_{30}$ 纳米金属玻璃, 研究了其生物活性^[32]。他们分别在纳米金属玻璃的自由表面和相同化学成分的金属玻璃表面播种 10000 个造骨细胞, 比较细胞增殖的情况。结果显示在纳米金属玻璃表面细胞的密度是相应金属玻璃的 15 倍。除开表面粗糙度的影响, 纳米金属玻璃的空间构型有利于细胞吸附和细胞增殖等过程, 因此表现出了更高的生物活性。

3.4 催化性能

有机硅烷是一种重要的化学原材料^[33]。通过氧化反应将硅烷从水中提取出来有助于环保。但只有在多相催化剂的催化下, 该氧化过程的生成物才是无污染的氢气^[34]。研究发现 $\text{Au}_{52}\text{Ag}_5\text{Pd}_2\text{Cu}_{25}\text{Si}_{10}\text{Al}_6$ 纳米金属玻璃具有高效的催化性能^[20]。在纳米金属玻璃的催化下, 二甲基苯基硅烷在室温下与水反应 24 h, 二甲基苯基硅醇的

收率可以达到 93%, 而在同样的条件下, 同化学组分的金属玻璃条带仅能获得极少量的反应产品。此外, $\text{Au}_{52}\text{Ag}_5\text{Pd}_2\text{Cu}_{25}\text{Si}_{10}\text{Al}_6$ 纳米金属玻璃催化剂也能够避免反应副产物的出现。

4 纳米金属玻璃的超常力学性能

对于传统金属玻璃材料, 它的弹性极限和强度往往比相同化学组分的晶态材料高很多^[1,35]。但金属玻璃缺少应变强化过程, 虽然在低应力和高温条件下, 其变形过程在动力学上类似于稳定的牛顿流体, 但在其它更一般的状态下, 它们却以塑性应变集中在剪切带上这种高度非均匀的方式发生大规模形变(宏观上表现为脆性断裂)^[36,37]。要理解纳米金属玻璃的变形机制, 我们可以将其与纳米晶体材料类比: 大量存在的晶界可以吸收和释放位错, 晶界在外载荷下本身也可以滑移和迁移, 两者都能使纳米晶体具备很好的塑性^[9]。同样, 对于纳米金属玻璃, 晶粒大小处在纳米级, 非晶内部自由体积更倾向于分布在晶界上。加载时, 晶界会代替剪切带, 相当于均匀地增加了剪切带的密度, 随着大量晶界切变瞬间开动, 剪切变形即可稳定地维持, 最终实现宏观塑性的提升。

4.1 实验进展

2013 年 Fang 等比较 $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ 纳米金属玻璃和相同化学组分的急冷非晶条带, 在相同的压缩载荷下, 金属玻璃条带在应变为 5% 时, 发生脆性断裂, 断裂应力在 1.9 GPa 至 2.2 GPa 之间, 断裂时塑性变形量小于 1%; 对于 $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ 纳米金属玻璃, 在应力大约为 1.25 GPa 时发生屈服, 屈服点之后, 纳米金属玻璃进入极长的塑性流变阶段, 直至 15% 的名义应变, 远远超过同组分的普通非晶, 断裂应力约为 1.95 GPa^[11]。从微观上看结构均匀的非晶条带只有在外加应变足够高的时候有一条或几条剪切带形核, 塑性承载极其有限。然而在纳米金属玻璃中, 塑性流变均匀地发生在整个纳米金属玻璃样品中, 可发现多重交叉的剪切带在晶粒界面上形核并承载塑性流变。2014 年 Franke 和 Leisen 等对纳米金属玻璃进行热处理研究其热性能, 并采用纳米压痕实验检测其力学性能^[38], 实验结果显示宏观剪切滑移被抑制。2015 年, 西安交通大学孙军研究组发现晶粒直径为 10 nm, 样品宽为 400 nm 的 $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ 纳米金属玻璃在单轴拉伸下表现出 15% 的塑性应变^[39]。对类似尺寸的金属玻璃, 这种拉伸时以几乎均匀的方式发生塑性变形的过程几乎是前所未见。这也是首次在实验中证实了纳米金属玻璃的拉伸塑性。单轴压缩下的应力应变曲线和拉伸后的样品外观见图 6。

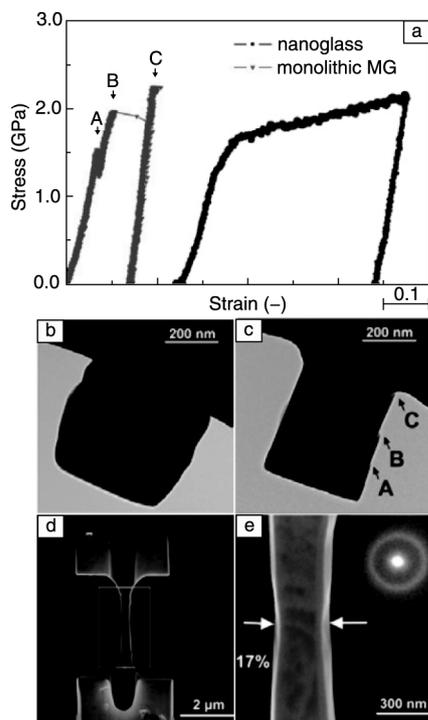


图 6 纳米金属玻璃和相同化学组分的普通金属玻璃，在压缩加载下的应力应变曲线对比(a)；透射电镜观察到的样品外形：(b~c)分别为压缩后纳米玻璃柱和金属玻璃柱，(d)单轴拉伸后的纳米玻璃，(e)为(d)的局部放大图，插图为选取区域的衍射图像^[39]

Fig. 6 The stress-strain curves of the nanoglass and monolithic MG under compression loading (a), TEM images of compressed nanoglass pillar (b) and monolithic MG pillar (c), The sample of nanoglass after tensile loading (d), (e) a closer view of (d) and the inset is the diffraction pattern of the selected-area^[39]

4.2 原子尺度模拟

与此同时，学者们也通过多种模拟计算方法来研究纳米金属玻璃的力学性能和变形机理。由于纳米金属玻璃复杂的微观结构和玻璃态晶粒的大小，分子动力学方法成为最主流的模拟和分析手段，它能很好地弥补现阶段实验加工技术和观测技术的不足。

Şopu 等^[40]发现 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米金属玻璃的屈服应力明显低于相同化学组分的块体非晶，原因可归结于界面处剪切转化区 (STZ) 形核能垒的下降。不同于高度局域化变形的块体非晶^[16]，纳米金属玻璃的塑性变形更均匀，不再出现单条剪切带承载全部塑性应变的现象。当纳米金属玻璃经过热处理，均匀塑性变形的效应由于界面处自由体积的减少会被减弱。而当样品预先经过严重变形等机械处理时，往往表现出应变的非局域化，这与通过压痕冷轧等手段预先引入剪切带产生的效果一致。从 2013 年到 2015 年，Adibi 等研究了晶粒尺度对变形机制

的影响，发现当纳米金属玻璃的晶粒尺寸减至小于 5 nm 时，可实现均匀的超塑性流变^[41,42]。图 7 显示了 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 金属玻璃纳米柱和不同晶粒大小的纳米金属玻璃在拉伸加载下的应力应变曲线。对比金属玻璃和晶粒直径为 3 nm 的纳米金属玻璃在变形过程中的一系列样品快照，可以看出变形机制从高度局域化的剪切带滑移转变为类似颈缩的均匀流变^[42]。还有一些原子尺度模拟工作，分别研究了纳米金属玻璃的缺口敏感性^[43]，以及纳米金属玻璃与金属玻璃或纳米沉积物等其它类别材料所形成的复合体系^[40,44]。当然，分子动力学并不是唯一的模拟手段，比如有学者用连续体模型(有限元方法)研究了在宏观尺度上纳米金属玻璃的增韧效应^[45]。

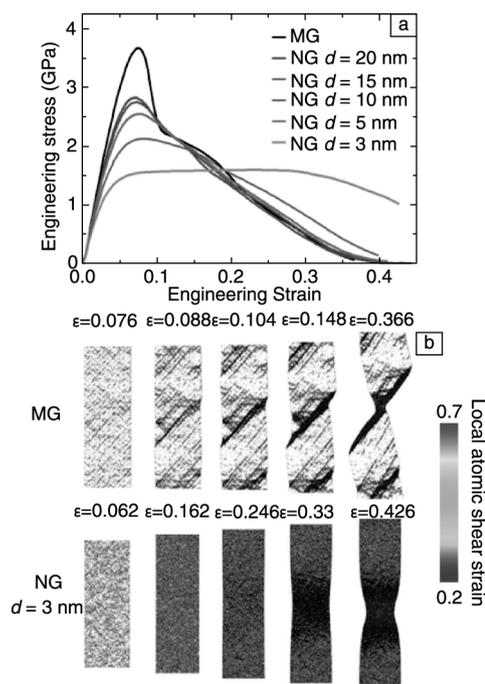


图 7 金属玻璃和不同晶粒尺寸的纳米金属玻璃柱在拉伸加载下的应力应变曲线(a)，金属玻璃柱和晶粒直径为 3 nm 纳米金属玻璃柱形变过程中的一系列样品快照(纳米柱的纵向中截面图)(b)，原子按局部剪切应变变色，仅显示局部剪切应变大于 0.2 的原子^[42]

Fig. 7 The stress-strain curves for MG nanopillar and NG nanopillars with different diameters under tensile loading (a); a series of snapshots capturing the atomic deformation processes for MG nanopillar and NG nanopillars with $d = 3$ nm (b), the atomic color is displayed as the local atomic shear strain^[42]

5 纳米金属玻璃复合材料及新的变形机理

在单相纳米金属玻璃的基础上增加一个新的相(弱相非晶)来替代 Gleiter 纳米金属玻璃中的晶界，使其厚度变得可控可调，可构造出一种全新的纳米金属玻璃复合

材料(Nanoglass Composites, NGC)。本文作者采用分子动力学方法研究了这种纳米金属玻璃复合材料的力学性能^[46]。

从平面纳米结构入手,将对边间距为 18 nm 的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 正六边形非晶晶粒依次铺开,它们之间是厚度为 3 nm 的 $\text{Al}_{64}\text{Zr}_{36}$ 弱相(晶界)层,可构建出纳米金属玻璃复合薄膜,如图 8a。NGC 的特殊之处在于其晶界区是一种本身就密度更低、剪切模量更低的异相非晶,这些弱相非晶层充当着潜在封闭的塑性流通道。我们在不同温度下对 NGC 在 y 方向上以 $10^7/\text{s}$ 的应变率进行单轴拉伸加载,再在室温下进行单轴压缩加载,应力应变曲线如图 8b。当温度高于 300 K 时,急剧的屈服(软化)消失,样品表现出平缓的屈服行为,接近理想塑性材料。压缩时的屈服极限比相同温度下的拉伸试验低了 5.6%。

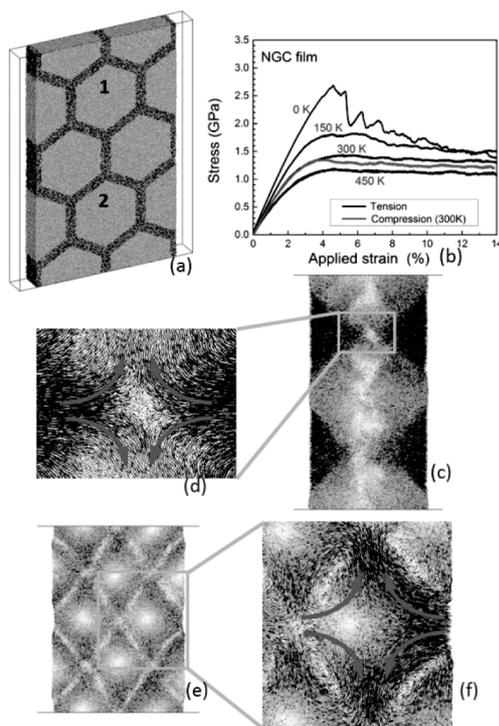


图 8 纳米玻璃复合薄膜初始态的快照(a),在不同温度下单轴拉伸和在 300 K 下单轴压缩的应力应变曲线(b);计算的从加载应变 5% 至 10% 样品中原子的非仿射位移:(c、e)分别为复合纳米玻璃薄膜在 300 K 下单轴拉伸加载和单轴压缩加载,(d、f)分别为晶粒间淤塞区塑性流和晶粒内淤塞区塑性流的细节展示^[46]

Fig. 8 A snapshot of undeformed NGC film (a); The stress-strain curves for NGC film under uniaxial tension at different temperatures and uniaxial compression at 300 K(b); Non-affine displacement field plot of the deformed state over a time interval of 5 ns; (c) NGC film under tensile test at 300 K, (e) under compression test; (d, f) Closer view of “intergranular stagnation zone” and “intragranular stagnation zone”^[46]

从位移场分析可知 300 K 单轴拉伸时,原子向垂直于加载方向的水平方向发生大规模流动,直至加载应变为 15% 都没被单一的剪切带所主导。来自两个自由表面的水平塑性流在标记为“1”号和“2”号的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 晶粒内发生淤滞,因此这两个晶粒被明显挤压,并表现出在拉伸方向上更快的变形,以平衡水平方向向内的塑性流。该流变模式使颈缩现象周期性地出现在纳米膜的表面。因为这种包括水平向内流动和垂直向外流动的塑性流与流体力学里的正交淤塞区类似,并穿过多个晶粒,所以我们称这种变形机制为晶粒间淤塞塑性变形,如图 8c, 8d 所示。

单轴压缩时,从被压缩后的样品快照中,我们可发现网状 $\text{Al}_{64}\text{Zr}_{36}$ 层比 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 晶粒的形变更明显。与拉伸的情况形成鲜明对比的是,压缩时 $\text{Al}_{64}\text{Zr}_{36}$ 层在加载方向被挤压,剪切流无需深入到晶粒内部。原子位移场同样显示了稳定的淤塞区,但它们被局限在晶粒内,通过类似漩涡的塑性流协同作用,致使所有的晶粒都参与到变形当中,如图 8e, 8f 所示。这种晶粒内淤塞塑性变形模式可持续至压缩应变变量至 25% 而没有任何失效的迹象。

通过以上研究我们发现,淤塞区的存在是维持金属玻璃全局塑性的支柱。影响淤塞区的因素主要体现在:(1)结构的对称性,即对称的结构可促使多条塑性流通道共同作用,因此弱相非晶层可以有效替代剪切带。(2)尺度效应。样品的厚度和晶粒大小都对变形方式有影响。当我们把 NGC 膜的厚度提高一倍,在同样的条件下进行单轴拉伸或压缩,结果产生出更稳定更多元的淤塞区,均匀的塑性变形在拉伸时也可达 25% 以上。

6 结语

纳米金属玻璃是一种新型非晶态材料,其原子和电子结构具有可控性,可实现新材料功能。实验和理论模拟计算研究均表明纳米金属玻璃的确具有超越传统金属玻璃的优势。随着实验制备技术的发展和纳米工艺水平的提升,能制备出更多化学组成的纳米金属玻璃及复合型纳米金属玻璃,获得更高的热稳定性,迥异的物理化学性能,超常的机械性能,从而满足更多的工程需求。因此,可以说纳米金属玻璃打开了通向一种新型非晶态材料的大门。

参考文献 References

- [1] Johnson W L. *MRS Bulletin* [J], 1999, 24 (10): 42-56.
- [2] Schuh C, Hufnagel T, Ramamurty U. *Acta Materialia* [J], 2007, 55 (12): 4 067-4 109.
- [3] Inoue A. *Acta Materialia* [J], 2000, 48 (1): 279-306.

- [4] Herlach D M, Cochrane R F, Egry I, et al. *International Materials Reviews*[J], 1993, 38 (6): 273-347.
- [5] Dodd B, Bai Yilong. *Adiabatic Shear Localization: Frontiers and Advances* [M]. Elsevier Ltd.: 2012: 311-348.
- [6] Luo Q, Wang W H. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2009, 355 (13): 759-775.
- [7] Chen L, Fu Z, Zhang G, et al. *Physical Review Letters*[J], 2008, 100 (7): 075 501.
- [8] Cao Q P, Liu J W, Yang K J, et al. *Acta Materialia*[J], 2010, 58 (4): 1 276-1 292.
- [9] Gleiter H. *Progress in Materials Science*[J], 1989, 33 (4): 223-315.
- [10] Witte R, Feng T, Fang J X, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 103 (7): 073 106.
- [11] Gleiter H. *Beilstein Journal of Nanotechnology*[J], 2013, 4: 517-533.
- [12] Spaepen F. *Acta Materialia*[J], 1977, 25 (4): 407-415.
- [13] Argon A S. *Acta Metallurgica*[J], 1979, 27 (1): 47-58.
- [14] Gleiter H. *Acta Materialia*[J], 2008, 58 (19): 5 875-5 893.
- [15] Şopu D, Albe K, Ritter Y, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94 (19): 191 911.
- [16] Şopu D, Ritter Y, Gleiter H, et al. *Physical Review B*[J], 2011, 83 (10): 100 202.
- [17] Ritter Y, Şopu D, Gleiter H, et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59 (17): 6 588-6 593.
- [18] Jing J, Krämer A, Birringer R, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1989, 113 (2-3): 167-170.
- [19] Chen N, Wang D, Feng T, et al. *Nanoscale*[J], 2015, 7: 6 607-6 611.
- [20] Chen N, Frank R, Asao N, et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59 (16): 6 433-6 440.
- [21] Slesarenko V F, Gunderov D A, Ulyanov P G, et al. *Materials Science & Engineering*[J], 2014, (63): 012 166.
- [22] Shao H, Xu Y, Shi B, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 548 (25): 77-81.
- [23] Liu J W, Cao Q P, Chen L Y, et al. *Acta Materialia*[J], 2010, 58 (14): 4 827-4 840.
- [24] Kuhn A, Tobschall E, Heitjans P. *Journal of Physical Chemistry* [J], 2009, 223 (10-11): 1 359-1 377.
- [25] Wilkening M, Heitjans P. *Journal of Physics: Condensed* [J], 2006, 18 (43): 9 849-9 862.
- [26] Fang J X, Vainio U, Puff W, et al. *Nano Letters*[J], 2012, 12 (1): 458-463.
- [27] Cao Q P, Li J F, Zhou Y H, et al. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59 (6): 673 - 676.
- [28] Ghafari M, Hahn H, Gleiter H, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2012, 101 (24): 243 104.
- [29] Witte R, Feng T, Fang J X, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2013 103 (7): 073 106.
- [30] Ma E. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49 (10): 941-946.
- [31] Oak J-J, Louzguine-Luzgin D V, Inoue A, et al. *Journal of Materials Research*[J], 2007, 22 (5): 1 346-1 353.
- [32] Chen N, Shi X, Witte R, et al. *Journal of Materials Chemistry B* [J], 2013, 1: 2 568-2 574.
- [33] Chandrasekhar V, Boomishankar R, Nagendran S, et al. *Chemical Reviews*[J], 2004, 104 (12): 5 847-5 910.
- [34] Chauhan B P S, Sarkar A, Chauhan M, et al. *Applied Organometallic Chemistry*[J], 2009, 23 (10): 385-390.
- [35] Telford M. *Materials Today*[J], 2004, 7 (3): 36-43.
- [36] Hofmann D C, Suh J Y, Wies A, et al. *Nature*[J], 2008, 451: 1 085-1 089.
- [37] Li J X, Shan G B, Gao K W, et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2003, 354 (1-2): 337-343.
- [38] Frankea O, Leisen D, Gleiter H, et al. *Journal of Materials Research*[J], 2014, 29 (10): 1 210-1 216.
- [39] Wang X L, Jiang F, Hahn H, et al. *Scripta Materialia* [J], 2015, 98: 40-43.
- [40] Albe K, Ritter Y, Şopu D. *Mechanics of Materials*[J], 2013, 67: 94-103.
- [41] Adibi S, Sha Z D, Branicio P S, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 103 (21): 211 905.
- [42] Adibi S, Branicio P S, Joshi S P, et al. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 15611.
- [43] Sha Z D, He L C, Pei Q X, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2014, 115 (16): 163 507.
- [44] Sha Z D, He L C, Pei Q X. *Scripta Materialia*[J], 2014, 83: 37-40.
- [45] Singh I, Narasimhan R, Zhang Y W. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2014, 94 (11): 678-687.
- [46] Yao L, Jin Z H. *Scripta Materialia*[J], 2015, 106: 46-51.