

非晶合金的相变韧塑化

宋温丽¹, 宋凯凯², 刘增乾^{3,4}, 李 然³, 吴 渊¹, 吕昭平¹

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 西北工业大学 空间应用物理与化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710072)

(3. 北京航空航天大学材料科学与工程学院 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

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

摘 要: 块体非晶合金因其独特的原子结构而具有许多优异的力学性能, 成为近年来材料领域的研究热点之一, 但是由于其在变形过程中的室温脆性和应变软化等关键问题, 一直制约其大规模工程应用。为解决此问题, 块体非晶合金领域的研究者们提出了多种方案, 其中利用“相变诱导塑性”概念制备块体非晶合金复合材料来韧塑化非晶合金成为卓有成效的方案之一, 通过此方法成功地制备出同时具有拉伸塑性和加工硬化能力的非晶合金复合材料。然而, 该类块体非晶合金复合材料要求的形成条件更严格, 同时具有更复杂的多相协调变形过程和更独特的性能优化方案。从该类块体非晶合金复合材料的形成、性能特点、韧塑化机理及性能优化等方面进行综述, 并对其未来发展进行了简要展望。

关键词: 金属玻璃; 非晶合金; 相变诱导塑性; 韧塑化

中图分类号: TG 139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)05-0300-11

TRIP-Reinforced Bulk Metallic Glass

SONG Wenli¹, SONG Kaikai², LIU Zengqian^{3,4}, LI Ran³, WU Yuan¹, LU Zhaoping¹

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry of Ministry of Education, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(3. Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(4. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, CAS, Shenyang 110016, China)

Abstract: Bulk metallic glasses (BMGs) show unique mechanical properties due to their long-range disordering atomic structure and are regarded as one of the promising engineering materials. But their room-temperature brittleness and strain-softening during deformation have been a stumbling block for practical structural applications. To solve this problem, many approaches have been developed among which the concept of “transformation-induced plasticity” (TRIP) was proved to be effective to enhance both tensile ductility and work-hardening capability of metallic glasses. BMG composites with not only tensile ductility but also work-hardening capability have been successfully fabricated by this approach. However, the TRIP-phase-reinforced BMG composites have unique formation and deformation mechanisms. In this brief review, the formation, deformation behavior, optimizing strategies and ductilizing mechanism were summarized and the potential developments were also discussed.

Key words: metallic glass; amorphous alloy; transformation-induced plasticity; ductilizing

收稿日期: 2014-01-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51010001, 51371003, 51001009); 111 创新引智项目(B07003)和长江学者创新团队项目; “北京市青年英才计划资助”北京科技大学中央高校基本科研业务费(FRF-SD-12-005A); 西北工业大学中央高校基本科研业务费基础研究基金项目(3102014JCQ01090)

第一作者: 宋温丽, 女, 1984 年生, 博士研究生

通讯作者: 吴 渊, 男, 1980 年生, 工学博士, 副研究员,
Email: wuyuan@ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.05.06

1 前 言

非晶材料原子结构具有长程无序、短程有序特点, 不具备传统晶体材料中的位错等缺陷, 使其表现出许多优异的力学性能, 如大的弹性极限(约 2%)、高的断裂强度和韧性、较高的硬度、较强的耐磨性等^[1-5]。但同时也造成了其重要的缺陷——室温脆性和应变软化。不同于晶态金属中的位错变形机制, 非晶合金的室温变形

主要是通过局域剪切进行, 屈服后材料的塑性变形主要集中在数量有限的几条剪切带中, 不能承受后续的加载, 常表现出无预警的脆性断裂特征^[6-7]。即使少数合金体系在压缩加载时具有一定的塑性变形能力, 其应力-应变曲线也表现出加工软化特征, 而且单相非晶合金的拉伸塑性至今都无法获得^[6-7]。这些极大地限制了非晶合金作为结构材料的应用。

为了解决该问题, 科学家通过内生或外加的方法在非晶合金中引入第二相, 通过调整第二相的结构、尺寸、体积分数和分布等, 使得非晶复合材料中的韧性第二相有效阻碍单一剪切带的扩展, 使剪切带萌生、相互交叉, 形成多重剪切带, 极大地提高了材料的塑性和韧性^[8-22]。2008年, 美国加州理工大学 Johnson W L 教授通过调整非晶复合材料中的枝晶间距, 使其与非晶合金变形的塑性区匹配, 在 Zr 基和 Ti 基非晶合金中得到了大于 10% 的拉伸塑性, 实现了非晶合金材料性能的一次突破^[23-26]。然而这种非晶合金复合材料虽然具有较大的拉伸塑性, 但依然表现出加工软化的特征, 无法满足实际的工程需要。

相变诱导塑性效应 (Transformation-Induced Plasticity, TRIP) 是通过外力作用使晶体发生相变而产生塑性变形, 已经在钢铁材料及陶瓷材料中获得应用。如 TRIP 钢能够获得比普通钢种更大的加工硬化能力^[27], 陶瓷中引入 TRIP 效应也成功地提高了陶瓷材料的韧性^[28]。但是否能够通过 TRIP 效应来提高非晶合金复

合材料的韧塑性, 只在最近几年才得到研究和证实^[29-39]。本文围绕 TRIP 效应在非晶合金中的引入和应用, 相应复合材料的制备-结构-性能之间的关系, 及性能的优化等方面, 对 TRIP 效应韧塑化非晶复合材料进行简单综述。

2 TRIP 韧塑化非晶合金复合材料的形成

关于是否可以将 TRIP 效应用在非晶合金中以提高非晶合金材料的塑韧性, 研究人员首先在 CuZr 基合金中取得突破, 一方面因为 CuZr 基非晶有着较高的非晶形成能力, 可以通过降低冷却速度析出晶体相从而形成复合材料, 另一方面 CuZr 合金存在两种不同的晶态相。如图 1 所示, 一种为体心立方的 B2-CuZr 相, 一种为单斜结构的 B19' ($P2_1/m$) 或 B33 (Cm) 结构的马氏体 CuZr (M -CuZr) 相, B2-CuZr 可在应力诱导下发生相变, 转变为 M -CuZr, 从而实现将 TRIP 效应引入非晶合金的目的^[40-41]。但由图 1d 可知 B2-CuZr 相是一种高温亚稳相, 只能在 988 K 以上稳定存在, 在 988 K 以下慢冷时会分解为平衡相 Zr_2Cu 和 $Cu_{10}Zr_7$ 。B2-CuZr 相在一定的冷却速度下也会转化为单斜结构的 M -CuZr。因而, 如何将 B2-CuZr 相保存至室温, 成为 TRIP 韧塑化非晶复合材料制备的一个关键问题。研究发现通过成分和冷却速度的调节, 获得热力学和动力学的协调, 可以获得单一 B2-CuZr 相增强的 TRIP 效应韧塑化的非晶复合材料。

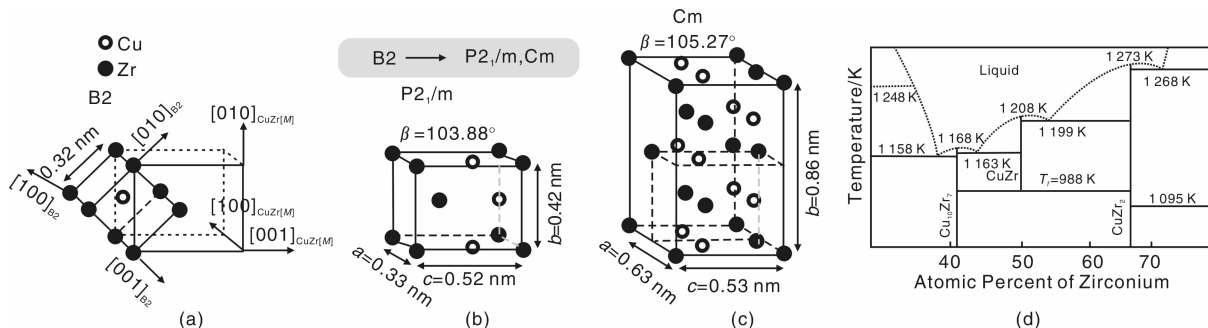


图1 B2-CuZr 晶体结构及其与马氏体相结构的晶体学遗传关系示意图 (a), 马氏体型 CuZr 的基础结构 (b) 及超结构 (c)^[40], Cu-Zr 二元相图 (d)

Fig. 1 Crystalline structure of B2-CuZr and its relationship with the transformed martensitic-CuZr phase, basic cell (b) and super cell (c) of martensitic CuZr phase, and Cu-Zr two-phase diagram (d)

以 CuZr 基合金中 Al 的合金化作用为例, Al 的加入一方面会影响合金的先析出相, 改变合金的玻璃形成能力 (Glass-Forming Ability, GFA), 另一方面也会影响合金的马氏体转变温度^[34,42]。如图 2a 所示, Al 的加入降低了马氏体转变温度 M_s , 提高了奥氏体转变温度 A_s , 因而具有稳定奥氏体型 B2-CuZr 相的作用。当 Al 含量较低, 如 $Al < 2\%$ 时 (图 2b), 合金的非晶形成能力比较

低, 因而需要较高的临界冷却速度 (R_c) 才能形成完全非晶; 当冷却速度逐渐降低时, B2-CuZr 作为凝固过程中的初生相首先析出, 但是由于 M_s 较高, 使得部分 B2-CuZr 初生相容易转变成马氏体相, 不易形成单相 B2-CuZr 增强的非晶合金复合材料。当 $3\% \leq Al \leq 8\%$ 时, B2-CuZr 相的形成因为需要排出更多的 Al 原子而被推迟, 使得合金的非晶形成能力提高 (R_c 变小), TTT

曲线右移(图 2c);同时,由于 Al 的加入降低了 M_s 点,稳定了奥氏体型 B2-CuZr 相,因此在相对较小的冷却速度范围内可以生成单一 B2-CuZr 相增强的非晶合金复合材料。当 Al 含量进一步提高时,如 $Al > 8\%$, B2-CuZr 相不再是先析出相,而 Al_2Zr 成为先析出相,合金体系

虽然相对容易得到非晶合金,但是一旦实际冷却速度小于形成完全非晶的临界冷却速度,合金在开始阶段无法再生成单一 B2-CuZr 相增强的非晶合金复合材料(图 2d)^[34,42],而是形成 Al_2Zr 相与非晶基体的复合材料。

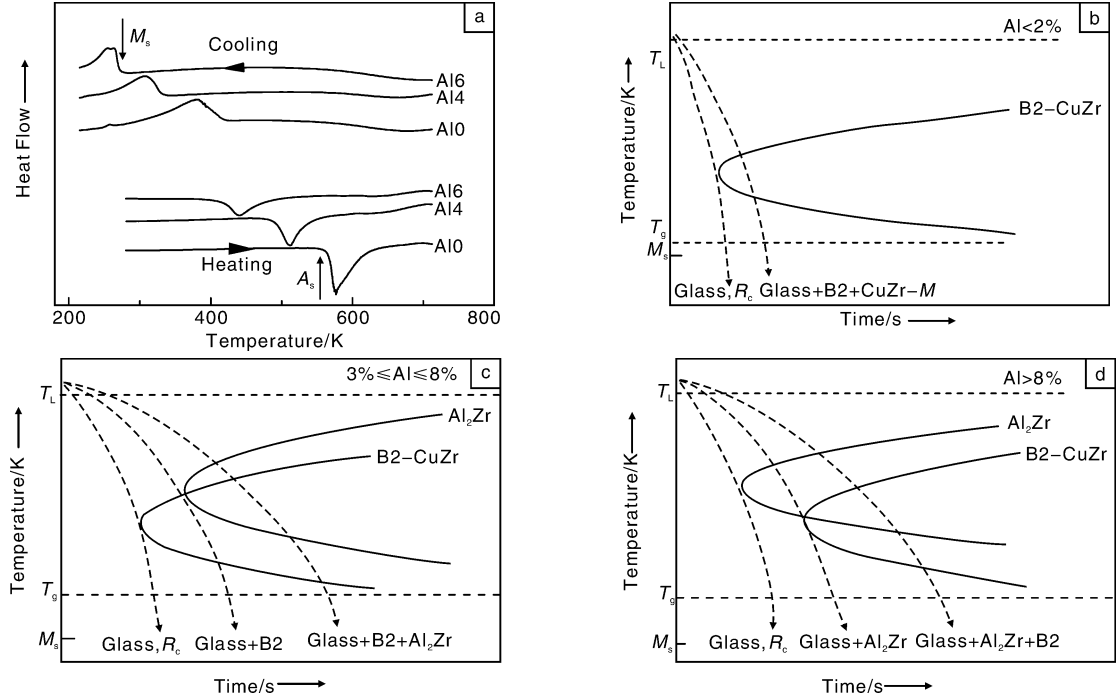


图 2 (a) CuZrAl 体系中不同 Al 含量合金的 DSC 曲线以及不同 Al 含量合金组织结构生成的 TTT 曲线: (b) $Al < 2\%$, (c) $3\% \leq Al \leq 8\%$, (d) $Al > 8\%$ ^[34]

Fig. 2 (a) DSC curves of $(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_{100-x}Al_x$ ($x = 0, 4, 6$) and TTT curves of the composite structure formation of $(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_{100-x}Al_x$ with different Al content: (b) $Al < 2\%$, (c) $3\% \leq Al \leq 8\%$, (d) $Al > 8\%$ ^[34]

另外,需要注意的是上述只是理论上的形成机制,在实际制备过程中还要考虑到, B2-CuZr 晶体相在铸造过程中还有可能分解为其他金属间化合物,以及快速冷却中热应力诱发的少量马氏体转变等问题。因此,形成单一奥氏体型 B2-CuZr 相增强的非晶合金复合材料只有在一定的热力学和动力学条件下才能实现。

针对 B2-CuZr 相韧塑化非晶复合材料的基体玻璃形成能力的调节,亚稳相的稳定以及亚稳相的固态转变等热力学和动力学复杂的协调问题, Song^[43] 等人在不同的 CuZr 基合金体系中 (Cu-Zr-Co、Cu-Zr-Al 和 Cu-Zr-Al-Er 等) 开发了一系列 CuZr 基相变韧塑化非晶复合材料,并上升到理论高度,总结出新参数 $K = T_f/T_L$ (T_f 为 B2-CuZr 在加热过程中的固态相变温度, T_L 为合金的液相线温度) 可有效地预测不同尺寸 CuZr 基相变韧塑化非晶复合材料的成分区间。同时,他们还系统研究了合金化元素 (Co, Al, Ni, Ti, Ag 及稀土元素) 与 B2-CuZr 相高温固态相变的紧密相关性^[43]。如图 3 所示,当加入相

对高含量的 Co 元素时 (Type I), B2-CuZr 高温固态相变会逐渐向低温区域移动,甚至与晶化过程融合在一起;当添加中等含量的 Al, Ni, Ti, 低含量的 Co, 低含量的 Ag 或者低含量的稀土元素时 (Type II), B2-CuZr 高温固

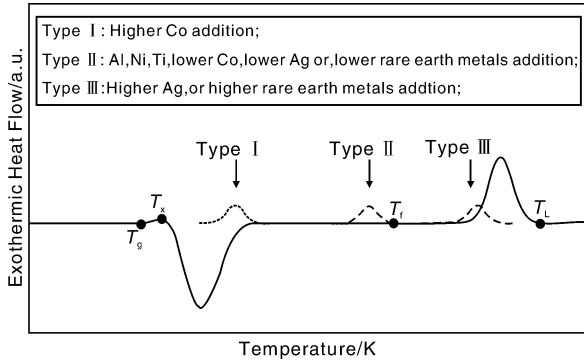


图 3 合金元素对 B2-CuZr 高温固态相变温度的影响^[43]

Fig. 3 Effect of alloying elements on B2-CuZr high temperature solid-state phase transformation^[43]

态相变出现在熔化峰和晶化峰之间；当向 CuZr 基合金中添加高含量的 Al、Ag 或者高含量的稀土元素时 (Type III)，B2-CuZr 高温固态相变逐渐向高温区域移动，甚至和熔化峰融合在一起。这一变化暗示着不同元素的添加与 B2-CuZr 高温固态相变温度 (T_i) 息息相关。Song 等人的工作极大地丰富了 B2-CuZr 相韧塑化非晶合金复合材料的形成机制，使得 CuZr 基 TRIP 效应韧塑化非晶合金复合材料得到了长足的发展。

3 TRIP 韧塑化非晶合金复合材料组织结构对力学性能的影响

3.1 相结构对力学性能的影响

复合材料的总体性能通常是各组成相的整体反映^[44]，在 TRIP 韧塑化非晶复合材料中，晶体相的性能对非晶复合材料的力学行为有着重要的影响。以 $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$ 合金为例，复合材料的析出相结构会随着冷却速度，亦即铸造尺寸的变化而变化^[34]。如图 4 所示，当冷却速度较大时 ($d=2\text{ mm}$)，合金为单相非晶结构，而冷却速度减小 ($d=3, 4\text{ mm}$) 时，合金为单一 B2-CuZr 相加非晶基体结构，但 $d=3\text{ mm}$ 的试样晶体相分数更小且分布更均匀。当复合材料制备尺寸更大 ($d=5\text{ mm}$) 时，除了 B2-CuZr 相之外，还有脆性的 Al_2Zr 相析出^[34]。从不同组织结构的材料所对应的压缩应力-应变曲线可以看出^[45]，单相非晶结构的合金塑性相对较小，而单一 B2-CuZr 增强的非晶复合材料塑性则明显提高，其中晶体相分布均匀的 $d=3\text{ mm}$ 试样可具有大于 20% 的塑性；而当组织中有脆性金属间化合物析出时，材料的屈服强度和断裂强度都大大降低。因此，为了获得优异的整体性能，需避免脆性金属间化合物相的析出，而需要形成单一 B2-CuZr 相增强的复合结构。

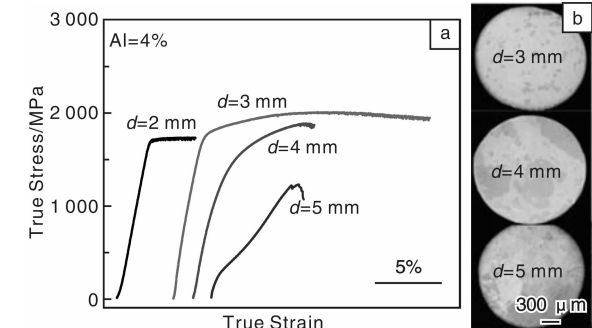


图 4 $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$ 非晶复合材料不同吸铸直径条件下的压缩应力-应变曲线 (a)，以及对应的试棒心部组织形貌图 (b)^[34,45]

Fig. 4 (a) Compressive stress-strain curves of $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$ with different casting diameters and (b) the corresponding SEM morphology of each sample^[34,45]

3.2 晶体分数对强度的影响

不仅晶体相结构对复合材料的强度和塑性有很大影响，对于单一 CuZr 相增强的复合材料，晶体分数对复合材料的屈服强度和断裂强度也有着较大影响。如图 5 所示^[45]，随着 B2-CuZr 相体积分数的增加，复合材料的屈服强度降低，两者大致符合“混合原则” (Rule of Mixture, ROM)；而断裂强度则在 2 100 MPa 左右浮动，保持一个相对稳定的数值^[45]。究其原因可认为是奥氏体型的 B2-CuZr 相和马氏体型的 M -CuZr 相强度不同造成。B2-CuZr 在受载时表现出形状记忆的特点，其相变起始点以及屈服点低达 300 MPa 左右^[46]，由于复合材料的 ROM 效应，造成复合材料的屈服强度低于非晶基体的屈服强度。而形变诱导生成的马氏体相则具有和非晶基体接近的断裂强度，因而复合材料的断裂强度不随晶体分数的变化而变化，保持一个相对恒定的值。

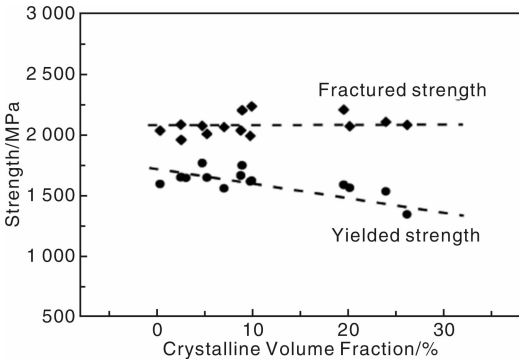


图 5 $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$ 非晶复合材料屈服强度和断裂强度随晶体分数的变化趋势^[45]

Fig. 5 Variation of yielding strength and fracture strength with volume fraction of crystalline phase in $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$ TRIP-reinforced BMG composites^[45]

3.3 晶体分数及相分布状态对塑性的影响

即使 TRIP 韧塑化非晶复合材料中晶体相的体积分数相同，其塑性也会有很大差别^[45]。研究表明，晶体相的分布状态对塑性有重大影响。Pauly 等人采用了一种经验性的“三结构模型”，将复合材料的结构分成晶体、非晶及非晶 + 晶体的均匀分布相，大致描述了该类复合材料的压缩塑性随晶体分数的变化趋势^[47]，但试验结果相对于理论预测有较大波动。其原因在于，该类复合材料的塑性变形能力不仅仅取决于合金的晶体分数，而且取决于晶体相的分布状态。如图 6 所示，3 种复合材料具有相似的晶体相分数，但晶体相分布状态不同，晶体相分布更加均匀的复合材料表现出更大的塑性变形能力^[45]。Liu 等人详细研究了晶体相组织结构状态对 TRIP 韧塑化非晶复合材料总体力学性能的影响，通过逾渗理论对复合材料力学行为与相组织结构的关系进

行了良好的解释^[48]，如图 7。通过对晶体相尺度与晶粒间距的匹配而形成有效的逾渗效果，能显著地提高该类复合材料的强度和塑性。

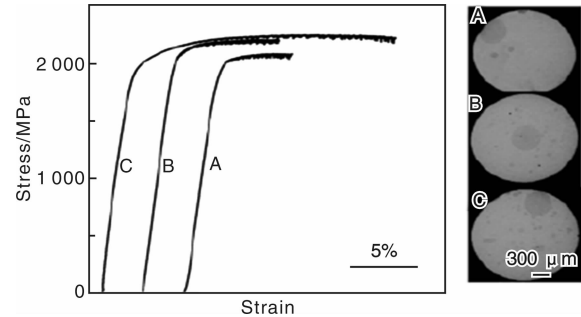


图 6 晶体相分数相同(约 10%)但分布状态不同的 Cu₄₈Zr₄₈-Al₄非晶复合材料压缩应力-应变曲线, 以及对应晶体相的分布状态^[45]

Fig. 6 Compressive true stress-strain curves of the Cu₄₈Zr₄₈Al₄ alloy with a similar crystalline volume fraction(about 10%) of B2 phase but different distribution pattern and the corresponding SEM image of each sample^[45]

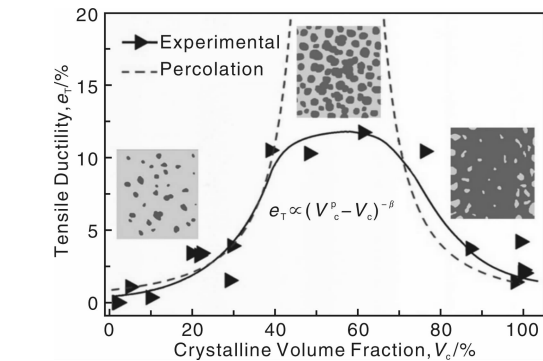


图 7 CuZrAl 复合材料体系中拉伸塑性随晶体相分数的变化及与逾渗模型的对比^[48]

Fig. 7 Dependence of tensile ductility on crystalline volume fraction and its comparison with percolation model^[48]

4 TRIP 效应增强非晶合金复合材料的韧塑化机理

4.1 晶体相对剪切带的限制作用

与其他非晶复合材料类似，TRIP 效应韧塑化非晶合金复合材料中的晶体相对非晶中剪切带的快速扩展起到阻碍和分叉作用，延缓了剪切带到裂纹的迅速发展，促使更多的细小剪切带形成，增大了剪切带密度，因而提高了复合材料的整体塑性变形能力。如图 8 所示，无论是压缩还是拉伸状态，经过一定的塑性变形，本来是圆球形的晶体相已经变成了椭圆状，表明晶体相本身已经发生了较大的协调变形，在晶体相的周围可以看到密集而又多方向分布的剪切带，剪切带互相交割但都在晶

体相之间终止，呈现出明显的“Blocking Effect”^[35,49]。

“Blocking Effect”不仅表现在微米级颗粒上，复合材料中众多的纳米尺寸颗粒也对微裂纹的扩展产生明显的转向和阻碍作用，如图 8c 所示。

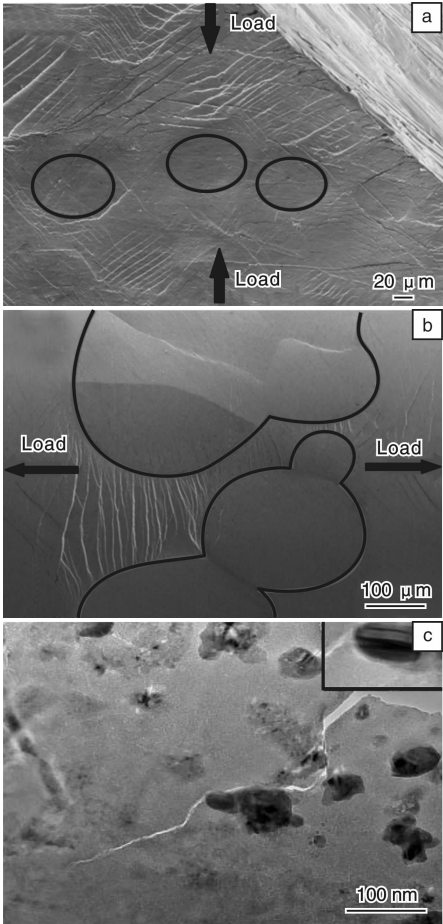


图 8 TRIP 韧塑化非晶复合材料压缩(a)和拉伸(b)断裂后侧面形貌图, 纳米级颗粒对微裂纹的阻碍作用(c)^[34-35]

Fig. 8 Microstructures of lateral surface of fractured TRIP-reinforced BMG composites after compression (a) and tension (b), blocking effect to micro-crack from nano-sized particles (c)^[34-35]

4.2 马氏体相变

晶体相对于剪切带的阻碍作用，在枝晶增强的非晶合金复合材料也存在，但并不能产生明显的加工硬化效果^[23-24]。通过对比 TRIP 韧塑化非晶复合材料与具有类似晶体分数但没有相变发生的非晶复合材料的性能特点，Hofmann 发现 TRIP 效应对该类复合材料优异力学性能的获得具有重要作用，如图 9 所示^[50]。没有相变发生的复合材料虽然表现出拉伸塑性，但呈现出明显的软化效果，而有相变发生的复合材料，虽然晶体相分数相对较小，但表现出明显的拉伸塑性和加工硬化效果。

本文作者也通过对比具有相似晶体体积分数的

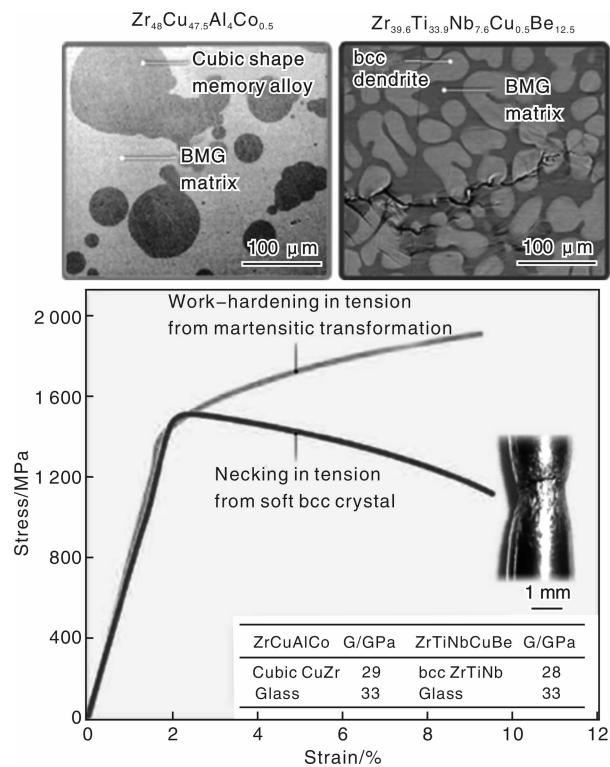


图 9 有/无相变发生的非晶复合材料拉伸塑性对比^[50]，上图左为 TRIP 韧塑化非晶复合材料组织形貌图，上图右为无相变发生的枝晶增强非晶复合材料组织形貌图

Fig. 9 Tension plasticity comparison of BMG composites with or without TRIP effect and the corresponding microstructures^[50]

Zr₂Cu 相增强非晶复合材料，得出形变诱导相变对于该类复合材料优异力学性能的关键作用^[35]。图 10a 为铸态和断裂后试样的 XRD 图谱对比，从图 10 中可以看出晶体相在变形过程中发生了马氏体相变。拉伸前后晶体相的扫描电镜照片、透射电镜高分辨图片及其选区电子衍射图也为变形过程中的马氏体相变提供了充足的证据。图 11 为复合材料变形前后的晶体相与非晶基体的硬度变化^[35]。铸态复合材料中晶体的硬度略小于非晶基体，为变形过程中更容易先发生变形的“软”相，变形后非晶基体由于剪切带的产生而发生软化，而相变后的马氏体硬度则较奥氏体型晶相明显提高，可以显著补偿非晶基体的应变软化；同时，由于先发生相变的晶体相变成马氏体，而提高了模量和硬度，变形抗力增大，后续的塑性变形进而转移到其他部位进行，抑制了局域变形的进一步累积，延缓了剪切带的快速扩展和微裂纹的产生，因而可以有效地抑制复合材料的应变软化。同时，马氏体相变的“自适应”效应^[36]可以有效地降低晶体-非晶界面的应力集中，也有助于抑制裂纹在界面处的产生，从而促进复合

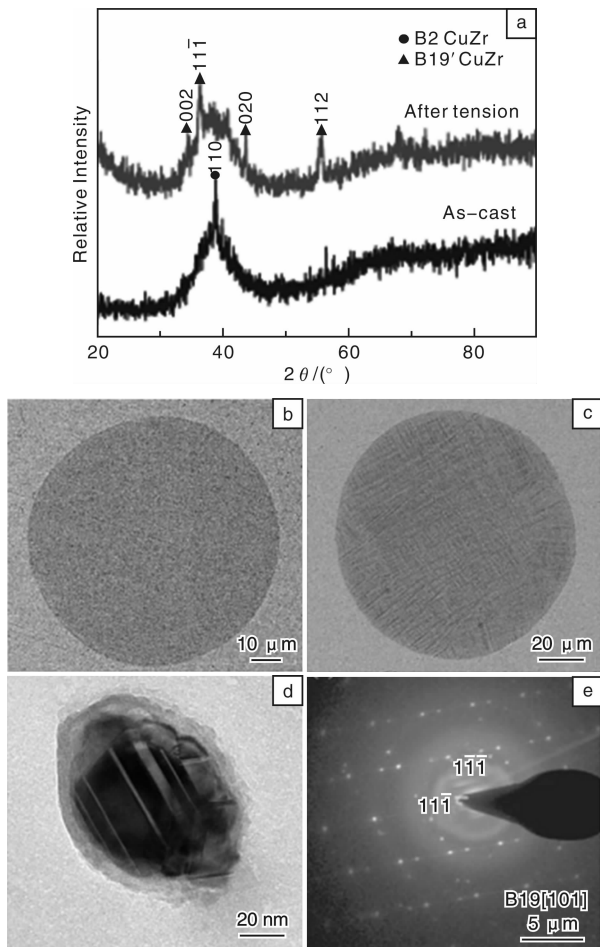


图 10 铸态和断裂后试样 XRD 图谱(a)，拉伸前(b)和拉伸后(c)晶相的背散射图，拉伸后小尺寸晶体相的 TEM 照片(d)和选区电子衍射图(e)^[35]

Fig. 10 XRD patterns of the as-cast and fractured samples (a), morphology of the crystalline phase before (b) and after (c) tensile testing, TEM image of the small crystalline phase after tension (d), and an SAED pattern of a transformed crystalline phase (e)^[35]

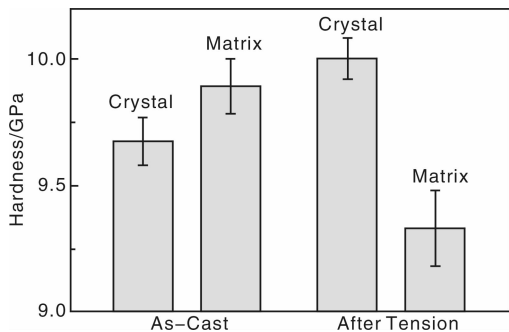


图 11 复合材料变形前后晶体相与非晶基体硬度的变化^[35]

Fig. 11 Variation of hardness on the crystalline phase and amorphous matrix before and after deformation^[35]

材料整体性能的提高。因此,可以看出,TRIP 韧塑化复合材料优异力学性能的获得是以马氏体相变贡献为主导的多方面因素共同作用的结果。

4.3 变形过程中马氏体转变与剪切带产生顺序与特点

TRIP 效应韧塑化非晶合金复合材料变形过程相对于无相变发生的枝晶增强复合材料更加复杂,在变形过程中 B2-CuZr 相发生马氏体转变和非晶基体中的多重剪切带的产生及扩展,与 CuZr 基非晶复合材料的力学性能息息相关。因此,在变形过程中,这两个要素的发生顺序和特点变得至关重要。

最近,通过对具有不同晶体分数的 CuZr 基非晶复合材料的压缩过程进行观察, Song 等人^[51]发现,在 CuZr 基非晶复合材料的变形过程中,上述两个结构变化要素是相互促进、相互影响的。在变形过程中, B2-CuZr 晶体相在经历了弹性阶段后刚进入弹性-塑性阶段,在 B2-CuZr 晶体内开始发生马氏体转变(第1结构变化,见图 12e),此时非晶基体仍处于弹性阶段。当应变增加到大约 2% 时,非晶基体中的剪切带在 B2-CuZr 晶体与非晶的界面处开始大量生成非晶基体,马氏体转变的程度也在逐渐增加,孪晶化马氏体开始生成,从而复合材料整体进入了塑性变形阶段(第2结构变化,见图 12e)。当应力/应变继续增加时,大量的多重剪切带开始产生并逐渐相互交叉,同时马氏体转变变得异常剧烈,大量的孪晶化马氏体生成。在变形过程的最后阶段,剪切带逐渐转变成成为裂纹,同时部分孪晶化

马氏体开始去孪晶化(第3结构变化,见图 12e)。图 13 为图 12 中的 S4 在不同阶段卸载后的扫描电镜照片,从图 13c 中可以看出,在第3结构变化阶段,马氏体与非晶基体之间发生了强烈的交互作用。在变形过程中,不同的结构变化及其相互作用使 CuZr 基非晶复合材料具有良好的拉伸塑性和较强的加工硬化能力。

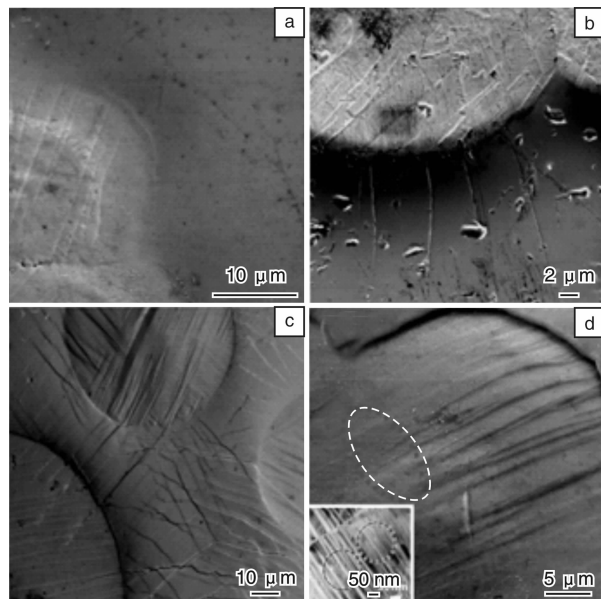


图 13 对应于图 12, 在第1结构变化后卸载(a), 在2% (第2结构变化后) 卸载(b), 在第2结构变化和第3结构变化之间卸载(c) 和断裂后(d) 部分区域(插图是去孪晶化的 HRTEM 照片)的 SEM 照片^[51]

Fig. 13 Corresponding to Fig. 12, SEM images of unloading after 1st (a), unloading after 2nd (2%) (b), unloading between 2nd and 3rd (c) and after fracture (d) (inset shows the HRTEM image after detwinning)^[51]

但是,上述的结构变化并不是在所有的 CuZr 基非晶复合材料中都能发生,其发生与否主要取决于 B2-CuZr 晶体相体积分数。一方面,当 B2-CuZr 晶体相体积分数相对较低时,第1结构变化,难以在压缩曲线上体现(图 12e 插图)。同时,如果非晶相体积分数相对较大,复合材料的变形过程主要受到剪切带扩展的控制,从而使得材料在较低的应变下断裂,进而抑制第3结构变化的发生;另一方面,当 B2-CuZr 晶体相体积分数非常高时,第1和第3结构变化变得异常明显,但是由于非晶相体积分数相对较低,第2结构变化,即剪切带的产生所造成的加工软化并不明显,导致其在压缩曲线上难以体现(图 12e)。

综上所述, B2-CuZr 增强基非晶合金复合材料变形过程中的韧塑化机制涉及奥氏体型晶相的变形、奥氏体型晶相的相变、马氏体的变形以及3种过程的顺序启动

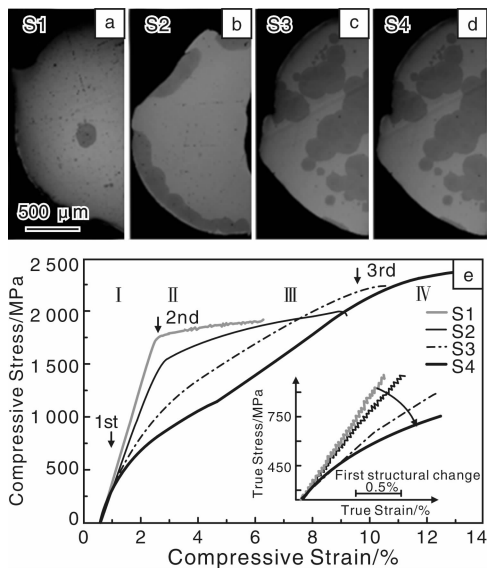


图 12 不同晶体体积分数的 CuZr 基非晶复合材料(a~d) 及其压缩曲线(e)^[51]

Fig. 12 CuZr-based bulk metallic glass composites with different crystal volume fraction (a~d) and their compression curves (e)^[51]

和相互协调，从而使得该类复合材料的变形过程变得更加复杂。

5 TRIP 韧塑化非晶合金复合材料性能的优化

5.1 组织均匀化

TRIP 效应韧塑化非晶复合材料性能的提高需要晶体相的均匀分布，因而如何获得均匀分布的晶体相就成为一个非常关键的问题。奥氏体型 B2-CuZr 相的生成需要热力学和动力学的协调，同时奥氏体型晶相生成后容易迅速长大而联结成粗大的晶体相，因而生成均匀分布的奥氏体型 B2-CuZr 相需要更严格的条件，一方面需要促使更多的形核，另一方面则需要限制晶体的长大。目前采用的方法有微合金化法（调节非晶形成能力）、调整过热度^[43]、改变冷却速度、激光熔覆处理^[52]、以及添加变质元素法^[53-56]等。其中添加变质元素法收到了十分良好的效果，主要的思路是在合金中加入具有形核剂作用的合金元素。Liu 和 Song 等人^[53-54]在 CuZrAl 合金体系中加入微量的 Ta，高熔点的 Ta 可以作为异质形核核心，在冷却过程中率先析出，有效地促进了第二相晶体的均匀化（如图 14）；Zhang 等人^[55-56]在 Ti 基非晶复合材料中加入 Sn，在 CuZrAl 体系中加入 Nb 和 Sn 生成高熔点的化合物作为异质形核剂。适量的微合金化可以明显提高奥氏体型

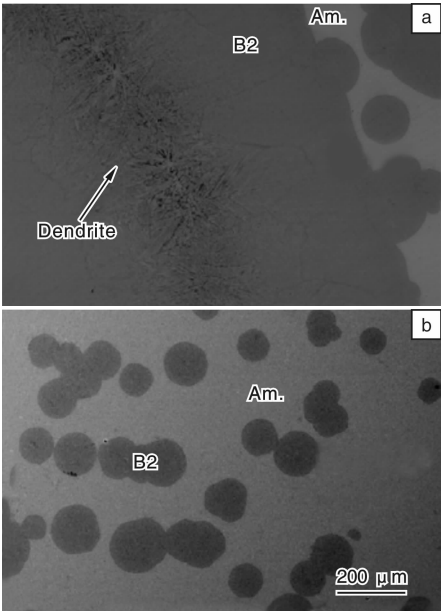


图 14 相同制备条件下无 Ta 合金化与加入 0.9% Ta 合金化后的复合材料组织形貌对比：(a) 未加入 Ta，(b) 加入 0.9% Ta^[53]

Fig. 14 Comparison of microstructure of TRIP-reinforced BMG composites without (a) and with 0.9% (b) Ta addition^[53]

B2-CuZr 相的分布均匀性，进而提高复合材料的整体性能^[53]。

5.2 优化马氏体相变

TRIP 效应韧塑化复合材料变形过程中的马氏体相变为该类复合材料综合性能的提高另辟蹊径，亦即可通过调节马氏体相变的趋势^[57]，例如改变马氏体相变发生的难易程度来优化复合材料的性能。通常情况下，较低的层错能有利于孪晶的形成和马氏体相变的发生^[58]。通过系统研究合金化元素对 B2-CuZr 相层错能的影响，并与对应复合材料力学性能进行关联，发现可以通过调节 B2-CuZr 相的层错能来优化 TRIP 韧塑化非晶合金复合材料的性能。

通过计算，发现在所有可能的滑移系中，B2-CuZr 相的最小层错能出现在 (011) [100] 滑移系^[59]。针对该滑移系，图 15a 为不同合金化元素替代 Cu 后的层错能变化，可以看出有些合金化元素会升高层错能，譬如 Ti，而有些元素则会降低层错能，譬如 Co^[36]。同时也发现当图 15a 中的元素替代 Zr 而非 Cu 时，B2-CuZr 相的层错能增加^[59]。合金化后的 B2-CuZr 相层错能也和

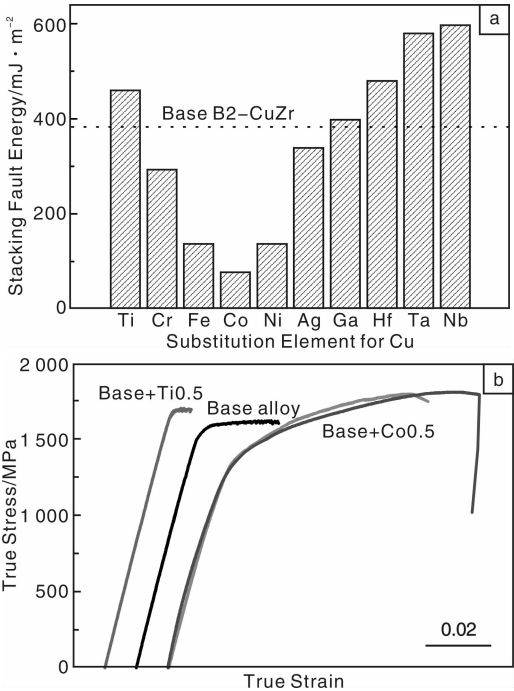


图 15 B2-CuZr 相中 Cu 元素被不同合金元素取代时 (011) [100] 滑移系的层错能(a)，Ti 和 Co 合金化后的非晶复合材料拉伸应力-应变曲线与未合金化复合材料拉伸曲线的对比 (b)^[36]

Fig. 15 Variation of SFE values of the doped B2-CuZr phase with different alloying elements (a) and tensile stress-strain curves of $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$, $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4\text{Ti}_{0.5}$, $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4\text{Co}_{0.5}$ TRIP-reinforced BMG composites (b)^[36]

马氏体转变温度 (M_s) 关联, 较低的层错能对应于较高的马氏体转变温度^[36], 这表明通过调节层错能可以有效地改变马氏体相变难易程度。

Wu 等人^[36]同时发现, 具有相同晶体相体积分数的奥氏体型晶相具有不同层错能的非晶复合材料, 具有不同的力学性能, 如图 15b 所示。具有较低层错能的非晶复合材料表现出更低的屈服强度, 更高的塑性变形和加工硬化能力, 而层错能较高的非晶复合材料则恰恰相反, 这表明层错能对于复合材料力学性能有着明显的影响^[36]。那么, 从层错能的角度出发, 是否有一种简易可行的方法, 通过调节层错能进而调控该类复合材料的整体力学性能? 通过第一原理计算, 发现层错能大小与层错形成过程中电子浓度的转移相关联^[36]。在此基础上, 通过考察 CuZrAl 合金系中合金化元素的物理、化学性质与层错能的关系, 可以发现合金化元素的电负性和原子尺寸对合金化后层错能的变化具有显著影响。与被替代元素相比, 较小的电负性及原子尺寸差异有利于降低合金化后 B2-CuZr 相的层错能, 如图 16 所示^[36]。因而, 根据电负性和原子尺寸合理选择合金化元素, 可以降低该类复合材料中晶体相的层错能, 促进马氏体转变, 最终促使复合材料更早地屈服并表现出更大的塑性和加工硬化能力。

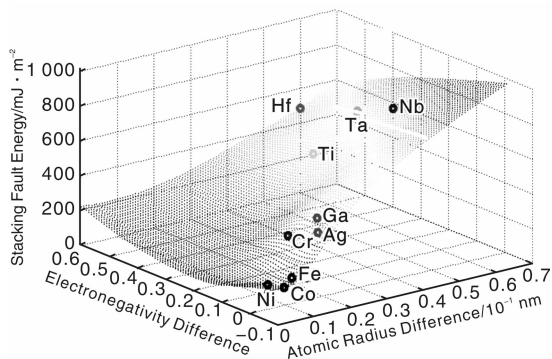


图 16 微合金化后 B2-CuZr 相层错能与合金化元素及被替换元素之间电负性及原子尺寸差的关系^[36]

Fig. 16 Dependence of the stacking fault energy of the doped B2-CuZr phase on the electronegativity and radius difference between the doping and substituted elements^[36]

6 结 语

对 TRIP 效应韧塑化非晶复合材料的研究, 今后还需从以下几个方面深入开展工作。

TRIP 效应在其他合金系中的应用 目前开发的 TRIP 效应韧塑化非晶复合材料多集中在 CuZr 基金属体系中以及少数的 Ti 基金属体系中, 在其他合金体系中还没有开发。在传统的晶态材料中, 譬如 TiNi 形状记忆合

金和 TRIP 钢都能发生形变诱导相变, 而大尺寸 Ti 基及 Fe 基非晶亦在多个合金成分中开发出来, 因而预期可以在这两类合金体系中引入 TRIP 效应而获得性能优异的非晶复合材料, 但目前这类复合材料却鲜有报道。因此, 通过合理地调控非晶形成能力和选择性地析出奥氏体型晶相, 有望在多种 Ti 基及 Fe 基金属体系中开发出性能优异的非晶合金复合材料。

大尺寸的开发 目前已开发的 TRIP 效应韧塑化非晶复合材料尺寸都较小, 为了更广泛的工程应用, 需要开发更大尺寸的非晶复合材料。因此, 需要在冷却速度降低时, 再提高合金非晶形成能力, 稳定奥氏体型晶相的同时又避免奥氏体型晶相非均匀性地聚集长大之间达到平衡, 采用的合金化策略和机理需要更深入细致地研究。

组织结构的均匀化 由于奥氏体型晶相为亚稳态, 在进行传统的半固态处理和退火处理等手段时会转变成马氏体相或者脆性金属间化合物相, 使材料失去原有性能。因而, 不能采用传统的半固态处理、退火处理等组织均匀化方式, 需要开发新的组织均匀化方式。

原子尺度协同变形行为 TRIP 韧塑化非晶复合材料相比无相变增强的非晶复合材料的变形过程更加复杂, 不仅涉及非晶基体和晶体相的协同变形, 还涉及相变及相变生成相的协调变形, 这些过程的原子尺度协同变形行为尚不十分清楚。

纯非晶的相分离和相变强化 纯非晶合金可能具有较大的压缩塑性和韧性, 但目前尚未发现拉伸塑性。研究已经证明非晶合金中可能存在多种非晶相, 如果能够开发在变形过程中发生非晶到非晶相变的非晶合金, 则有望极大地提高非晶合金的塑性变形能力, 甚至产生拉伸塑性和加工硬化效果。

参考文献 References

- [1] Johnson W L. Bulk Glass-Forming Metallic Alloys; Science and Technology [J]. *MRS Bulletin*, 1999, 24: 42–56.
- [2] Inoue A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 279–306.
- [3] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. Mechanical Behavior of Amorphous Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 4 067–4 109.
- [4] Ashby M F, Greer A L. Metallic Glasses as Structural Materials [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 321–326.
- [5] Chen M W. Mechanical Behavior of Metallic Glasses; Microscopic Understanding of Strength and Ductility [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38: 445–469.
- [6] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. Difference in Compressive and Tensile Fracture Mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ Bulk Metal-

- lic Glass [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 1 167 – 1 179.
- [7] Wu F F, Zhang Z F, Mao S X, *et al.* Effect of Annealing Temperature on the Mechanical Properties and Fracture Mechanisms of $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ Bulk-Metallic-Glass Composite [J]. *Physical Review B*, 2007, 75: 134 201.
- [8] Bruck H A, Rosakis A J, Johnson W L. The Dynamic Compressive Behavior of Beryllium Bearing Bulk Metallic Glasses [J]. *Journal of Materials Research*, 1996, 11 (2): 503 – 511.
- [9] Dandliker R B, Conner R D, Johnson W L. Melt Infiltration Casting of Bulk Metallic-Glass Matrix Composites [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13 (10): 2 896 – 2 901.
- [10] Choi-Yim H, Busch H, Johnson W L. The Effect of Silicon on the Glass Forming Ability of the $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ Bulk Metallic Glass Forming Alloy During Processing of Composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83: 7 993 – 7 997.
- [11] Choi-Yim H, Conner R D, Szuets 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: 2 737 – 2 745.
- [12] Xue Y F, Cai H N, Wang L, *et al.* Deformation and Failure Behavior of a Hydrostatically Extruded $Zr_{38}Ti_{17}Cu_{10.5}Co_{12}Be_{22.5}$ Bulk Metallic Glass/Porous Tungsten Phase Composite Under Dynamic Compression [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 3 396 – 3 400.
- [13] Kim Y C, Fleury E, Lee J-C, *et al.* Origin of the Simultaneous Improvement of Strength and Plasticity in Ti-Based Bulk Metallic Glass Matrix Composites [J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20 (9): 2 474 – 2 479.
- [14] Szuets F, Kim C P, Johnson W L. Mechanical Properties of $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ Ductile Phase Reinforced Bulk Metallic Glass Composite [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 1 507 – 1 513.
- [15] Lee M L, Li Y, Schuh C A. Effect of a Controlled Volume Fraction of Dendritic Phases on Tensile and Compressive Ductility in La-Based Metallic Glass Matrix Composites [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 4 121 – 4 131.
- [16] Tan H, Zhang Y, Li Y. Synthesis of La-Based In-Situ Bulk Metallic Glass Matrix Composite [J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1 203 – 1 205.
- [17] Kühn U, Eckert J, Mattern N, *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of Slowly Cooled Zr-Nb-Cu-Ni-Al Composites with Ductile Bcc Phase [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375 – 377: 322 – 326.
- [18] Fan C, Ott R T, Hufnagel T C. Metallic Glass Matrix Composite with Precipitated Ductile Reinforcement [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81: 1 020 – 1 022.
- [19] Kühn U, Eckert J, Mattern N, *et al.* ZrNbCuNiAl Bulk Metallic Glass Matrix Composites Containing Dendritic Bcc Phase Precipitates [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80: 2 478 – 2 480.
- [20] 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: 2 901 – 2 904.
- [21] 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: 145 506.
- [22] Chen G, Bei H, Cao Y, *et al.* Enhanced Plasticity in a Zr-Based Bulk Metallic Glass Composite with in Situ Formed Intermetallic Phases [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 081 908.
- [23] Hofmann D C, Suh J-Y, Wiest A, *et al.* Designing Metallic Glass Matrix Composites with High Toughness and Tensile Ductility [J]. *Nature*, 2008, 451: 1 085 – 1 090.
- [24] 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, USA*, 2008, 105: 20 136 – 20 140.
- [25] Zhu Z, Zhang H, Hu Z, *et al.* Ta-Particulate Reinforced Zr-Based Bulk Metallic Glass Matrix Composite with Tensile Plasticity [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62: 278 – 281.
- [26] Qiao J W, Wang S, Zhang Y, *et al.* Large Plasticity and Tensile Necking of Zr-Based Bulk-Metallic-Glass-Matrix Composites Synthesized by the Bridgman Solidification [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94: 151 905.
- [27] Zackay V F, Parker E R, Fahr D, *et al.* The Enhancement of Ductility in High-Strength Steels [J]. *Trans of ASM*, 1967, 60: 252 – 259.
- [28] Jacques P J, Furnémont Q, Lani F, *et al.* Multiscale Mechanics of TRIP-Assisted Multiphase Steels: I. Characterization and Mechanical Testing [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 3 681 – 3 693.
- [29] Pauly S, Das J, Bednarcik J, *et al.* Deformation-Induced Martensitic Transformation in Cu-Zr-(Al, Ti) Bulk Metallic Glass Composites [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60: 431 – 434.
- [30] Sun Y F, Wei B C, Wang Y R, *et al.* Plasticity-Improved Zr-Cu-Al Bulk Metallic Glass Matrix Composites Containing Martensite Phase [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 051 905.
- [31] Pauly S, Das J, Duhamel C, *et al.* Martensite Formation in a Ductile $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ Bulk Metallic Glass Composite [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9: 487 – 491.
- [32] Pauly S, Liu G, Wang G, *et al.* Microstructural Heterogeneities Governing the Deformation of $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ Bulk Metallic Glass Composites [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 5 445 – 5 453.

- [33] Pauly S, Liu G, Gorantla S, *et al.* Criteria for Tensile Plasticity in Cu-Zr-Al Bulk Metallic Glasses [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58; 4 883 – 4 890.
- [34] Wu Y, Wang H, Wu H H, *et al.* Formation of Cu-Zr-Al Bulk Metallic Glass Composites with Improved Tensile Properties [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59; 2 928 – 2 936.
- [35] Wu Y, Xiao Y H, Chen G L, *et al.* Bulk Metallic Glass Composites with Transformation-Mediated Work-Hardening and Ductility [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22; 2 770 – 2 773.
- [36] Wu Y, Zhou D Q, Song W L, *et al.* Ductilizing Bulk Metallic Glass Composite by Tailoring Stacking Fault Energy [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109; 245 506.
- [37] Kim C P, Oh Y S, Lee S, *et al.* Realization of High Tensile Ductility in a Bulk Metallic Glass Composite by the Utilization of Deformation-Induced Martensitic Transformation [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65; 304 – 307.
- [38] Gargarella P, Pauly S, Song K K, *et al.* Ti-Cu-Ni Shape Memory Bulk Metallic Glass Composites [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61; 151 – 162.
- [39] Oh Y S, Kim C P, Lee S, *et al.* Microstructure and Tensile Properties of High-Strength High-Ductility Ti-Based Amorphous Matrix Composites Containing Ductile Dendrites [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59; 7 277 – 7 286.
- [40] Schryvers D, Firstov G S, Seo J W, *et al.* Unit Cell Determination in CuZr Martensite by Electron Microscopy and X-Ray Diffraction [J]. *Scripta Materialia*, 1997, 36 (10); 1 119 – 1 125.
- [41] Seo J W, Schryvers D. TEM Investigation of the Microstructure and Defects of CuZr Martensite. Part I: Morphology and Twin Systems [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(4); 1 165 – 1 175.
- [42] Kozachkov H, Kolodziejska J, Johnson W L, *et al.* Effect of Cooling Rate on the Volume Fraction of B Phases in a CuZrAlCo Metallic Glass Matrix Composite [J]. *Intermetallics*, 2013, 39; 89 – 93.
- [43] Song K K, Pauly S, Zhang Y, *et al.* Strategy for Pinpointing the Formation of B₂ CuZr in Metastable CuZr-Based Shape Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59; 6 620 – 6 630.
- [44] Hu Zhuangqi(胡壮麒), Zhanghaifeng(张海峰). 块状非晶合金及其复合材料研究进展 [J]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 2010, 46(11); 1 391 – 1 421.
- [45] Wu Y, Song W L, Zhang Z Y, *et al.* Relationship between Composite Structures and Compressive Properties in CuZr-Based Bulk Metallic Glass System [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(36); 3 960 – 3 964.
- [46] Pauly S, Bednarcik J, Kühn U, *et al.* Plastically Deformable Cu-Zr Intermetallics [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63; 336 – 338.
- [47] Pauly S, Liu G, Wang G, *et al.* Modeling Deformation Behavior of Cu-Zr-Al Bulk Metallic Glass Matrix Composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95; 101 906.
- [48] Liu Z Q, Liu G, Qu R T, *et al.* Microstructural Percolation Assisted Breakthrough of Trade-Off between Strength and Ductility in CuZr-Based Metallic Glass Composites [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4; 4 167.
- [49] Louzguine-Luzgin D V, Vinogradov A, Xie G Q, *et al.* High-Strength and Ductile Glassy-Crystal Ni-Cu-Zr-Ti Composite Exhibiting Stress-Induced Martensitic Transformation [J]. *Philosophical Magazine*, 2009, 89; 2 887 – 2 901.
- [50] Hofmann D C. Shape Memory Bulk Metallic Glass Composites [J]. *Science*, 2010, 329; 1 294 – 1 295.
- [51] Song K K, Pauly S, Zhang Y, *et al.* Triple Yielding and Deformation Mechanisms in Metastable Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ Composites [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60; 6 000 – 6 012.
- [52] Liu Z Q, Li R, Liu G, *et al.* Pronounced Ductility in CuZrAl Ternary Bulk Metallic Glass Composites with Optimized Microstructure through Melt Adjustment [J]. *AIP Advances*, 2012, 2; 032 176.
- [53] Liu Z Q, Li R, Liu G, *et al.* Microstructural Tailoring and Improvement of Mechanical Properties in CuZr-Based Bulk Metallic Glass Composites [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60; 3 128 – 3 139.
- [54] Song K K, Pauly S, Wang Z, *et al.* Effect of TaW particles on the microstructure and mechanical properties of metastable Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 587; 372 – 380.
- [55] Zhang Z Y, Wu Y, Zhou J, *et al.* Effects of Sn Addition on Phase Formation and Mechanical Properties of TiCu-Based Bulk Metallic Glass Composites [J]. *Intermetallics*, 2013, 42; 68 – 76.
- [56] Zhang Z Y, Wu Y, Zhou J, *et al.* Strong Work-Hardening Behavior in a Ti-Based Bulk Metallic Glass Composite [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69; 73 – 76.
- [57] Ogata S, Li J, Yip S. Ideal Pure Shear Strength of Aluminum and Copper [J]. *Science*, 2002, 298; 807 – 811.
- [58] Wang X Q. Twinned Structure for Shape Memory: First-Principles Calculations [J]. *Physical Review B*, 2008, 78; 092 103.
- [59] Zhou D Q, Wu Y, Wang H, *et al.* Alloying Effects on Mechanical Properties of the Cu-Zr-Al Bulk Metallic Glass Composites [J]. *Computational Materials Science*, 2013, 79; 187 – 192.