

Fe 含量对 $(\text{Ti}_{69.7}\text{Nb}_{23.7}\text{Zr}_{4.9}\text{Ta}_{1.7})_{100-x}\text{Fe}_x$ 合金体系 非晶形成能力和热稳定性的影响

邹黎明^{1,2}, 杨超², 蔡一湘¹

(1. 广州有色金属研究院 粉末冶金研究所, 广州 510650; 2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510640)

摘要: 研究微量 Fe 含量对 Ti-Nb-Zr-Ta-Fe 合金体系的非晶形成能力和热稳定性影响。利用机械合金化方法合成 $(\text{Ti}_{69.7}\text{Nb}_{23.7}\text{Zr}_{4.9}\text{Ta}_{1.7})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 2, 6, 10$) 4 种非晶/纳米晶合金粉末。采用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和差示扫描量热仪(DSC)对合成粉末的相转变结构、形貌、微观结构和热物性等进行了表征。结果表明: 合金体系的非晶形成能力和热稳定性随着 Fe 元素含量的增大而增强, 当 $x=0$ 时, 终态粉末为纳米晶结构; 当 $x=10$ 时, 粉末合成为完全非晶态粉末。

关键词: 机械合金化; 非晶合金; 纳米晶; 钛合金; 热稳定性

中图分类号: TB331

文献标志码: A

Effect of Fe content on glass forming ability and thermal stability for $(\text{Ti}_{69.7}\text{Nb}_{23.7}\text{Zr}_{4.9}\text{Ta}_{1.7})_{100-x}\text{Fe}_x$ alloy system

ZOU Li-ming^{1,2}, YANG Chao², CAI Yi-xiang¹

(1. Institute of Powder Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;
2. School of Mechanical and Automotive Engineer, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of Fe content on glass forming ability and thermal stability for Ti-Nb-Zr-Ta-Fe alloy system was investigated. Four kinds of $(\text{Ti}_{69.7}\text{Nb}_{23.7}\text{Zr}_{4.9}\text{Ta}_{1.7})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 2, 6, 10$) amorphous/nanocrystalline powder were synthesized by mechanical alloying. The phase transition structure, morphology, microstructure and thermal properties of synthesized powder were characterized by XRD, SEM, TEM and DSC, respectively. The results show that the glass forming ability and thermal stability of alloy system become strong with the increase of Fe content. The synthesized alloy powders after the steady state milling transform from full nanocrystalline structure for $x=0$ to full amorphous structure for $x=10$.

Key words: mechanical alloying; amorphous alloy; nanocrystalline; titanium alloy; thermal stability

20 世纪 60 年代, 首先在凝固的金-硅合金中发现了非晶结构^[1]。由于非晶合金具有高强度、高硬度、优异的耐腐蚀性能等优点, 自被发现以来吸引了大量科研单位和企业对其进行研究。近二十年, 开发具备优秀非晶形成能力和力学性能的大块非晶合金成为了材料科学的研究热点^[2]。目前, 科研人员在提高合金的非晶形成能力方面开展了大量工作。

生物医用材料是目前材料科学研究的热点。钛合

金相比不锈钢、Co-Cr 合金, 具有更好的生物相容性和更低弹性模量的优点, 已成为主流开发产品^[3]。在所有钛合金中, β 型钛合金具有最低的弹性模量, 是目前国内外研究的重点。 β 型钛合金一般含有 Nb、Zr、Ta 等高熔点金属^[4-5], 在采用铸造法制备时, 由于这些元素熔点和密度差别较大, 容易造成偏析和晶粒粗大等缺陷^[6]。相比铸造法, 粉末冶金法能制备晶粒细小、化学成分均匀的医用 β 型钛合金。本课题组

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(50801028); “教育部新世纪优秀人才支持计划”基金(NCET-11-0163)

收稿日期: 2013-07-24; 修订日期: 2013-10-08

通信作者: 邹黎明, 工程师, 博士; 电话: 020-61086128; E-mail: leon.zou@163.com

前期采用放电等离子方法固结机械合金化合成的非晶粉末成功制备了高强韧钛合金^[7-10]。因此,合成较强非晶形成能力的钛合金粉末是采用放电等离子烧结制备高强度、低模量医用钛合金的必要条件。

为此,本文作者研究了Fe含量对 $(\text{Ti}_{69.7}\text{Nb}_{23.7}\text{Zr}_{4.9}\text{Ta}_{1.7})_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 2, 6, 10$) $(\text{TNZT})_{100-x}\text{Fe}_x$ 合金体系非晶形成能力和热稳定性的影响。 TiNbZrTaFe 合金体系因为具有优秀的生物相容性和较低弹性模量而被选择。

1 实验

实验除Ti粉纯度为99.1%外,其余粉末纯度为99.9%,粉末粒度为45 μm 。将各单质元素按设计成分配料后,在V型混粉机上混合24 h后进行机械合金化。实验采用QM-2SP20高能球磨机,在球磨过程中采用氩气保护。球磨罐和磨球材质为不锈钢,球料比为12:1。球磨每隔5 h,停机冷却至室温,取出少量的粉末进行结构、形貌、热稳定性等各种表征测试。当合金粉末非晶含量达到最大值时(根据XRD和DSC分析判断),才结束球磨。

采用全自动X射线衍射仪(D8-Advance, Bruker, Germany)对粉末进行物相分析;采用差示扫描量热仪(STA449C, NETSCH, Germany)对粉末进行热物性分析;采用扫描电子显微镜(Quanta 2000, FEI, USA)观察球磨粉末的显微形貌;采用透射电子显微镜(JEM 2200FS, JEOL, Japan)观察球磨粉末的微观结构。

利用Williamson-Hall公式 $B\cos\theta=0.9\lambda/d+\eta\sin\theta$,计算MA过程中粉末的晶粒尺寸和微观应变,式中: B 为扣除仪器测量宽度的半峰高宽, λ 为Cu的 $K_{\alpha 1}$ 辐射波长, d 为晶粒尺寸, η 为微观应变, θ 为衍射角。MA后终态粉末的非晶相体积分数由公式 $\varphi=(I_1/I_2)\times 100\%$ 计算得出(式中: I_1 为非晶峰的强度; I_2 为100%完全晶态标样的衍射强度)。

2 结果与讨论

图1(a)所示为不同球磨时间后 $(\text{Ti}_{69.7}\text{Nb}_{23.7}\text{Zr}_{4.9}\text{Ta}_{1.7})_{90}\text{Fe}_{10}$ $(\text{TNZT})_{90}\text{Fe}_{10}$ 合金粉末的XRD谱。随着球磨时间的延长,Nb、Zr、Ta、Fe原子逐渐固溶于钛原子中,形成 $\beta\text{-Ti}$ 和FeTi固溶体。根据二元相图^[11],

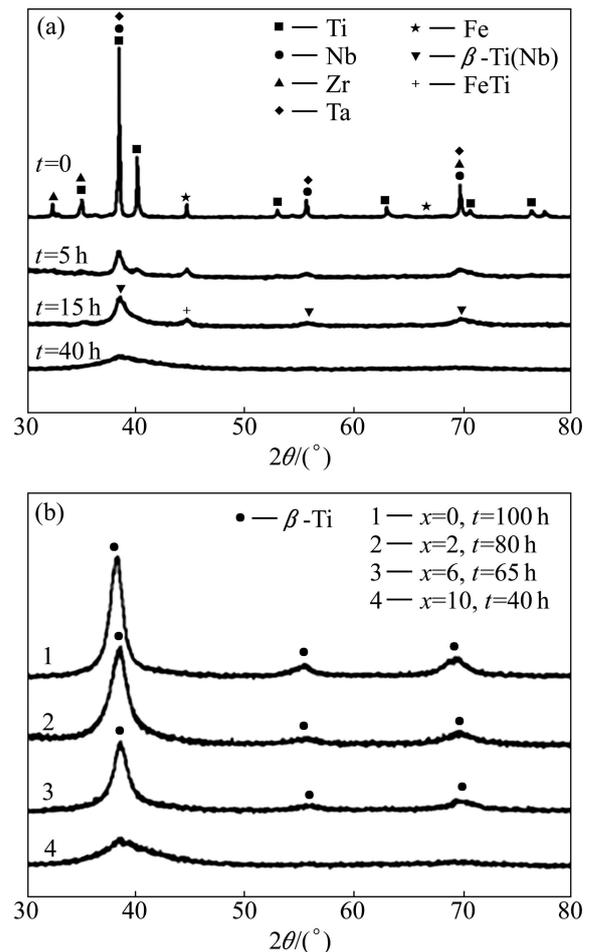


图1 不同球磨时间后 $(\text{TNZT})_{90}\text{Fe}_{10}$ 粉末的XRD谱(a)和 $(\text{TNZT})_{100-x}\text{Fe}_x$ 粉末球磨到终态的XRD谱(b)

Fig. 1 XRD patterns of milled $(\text{TNZT})_{90}\text{Fe}_{10}$ powders (a) and $(\text{TNZT})_{100-x}\text{Fe}_x$ powders (b) after different milling time

Nb和Ta都可无限固溶于Ti,Ti和Zr是同族元素,可以互相取代,而Fe与Ti则会形成2种化合物。在球磨开始时,在磨球机械撞击下,Nb、Zr、Ta元素很容易固溶于 $\alpha\text{-Ti}$ 中形成 $\beta\text{-Ti}$,而Fe则在初始与Ti形成FeTi化合物,且 $\beta\text{-Ti}$ 衍射峰不断宽化,强度不断下降。这归因于球磨过程中 $\beta\text{-Ti}$ 晶粒不断细化,且持续的磨球撞击使晶粒的内应力和内应变不断增大^[12]。这表明非晶相所占的体积分数越来越大,晶化相含量越来越少。当球磨时间达到40 h后,其他衍射峰消失,仅在 $2\theta=38^\circ$ 处出现一个宽的漫射峰(图1(a)),结合后面的DSC分析可知此时非晶相含量达到了最大值。

图1(b)所示为4种不同成分合金粉末非晶相达到最大值时(从XRD和DSC数据判断)的XRD谱。由图1(b)可见,随着Fe含量的增加,达到球磨终态的时间也相应减小。4种合金达到球磨终态的时间分别是

100、80、65 和 40 h(分别对应于 $x=0$ 、2、6、10)。4 种合金中, 仅当 $x=10$ 时, 合金粉末基本为纯非晶态; 当 $x=2$ 和 6 时, 最终合金粉末为 β -Ti 纳米晶和非晶相共存; 当 $x=0$ 时, 终态合金粉末为纯 β -Ti 纳米晶, 无非晶相形成。因此, 文中把合成的粉末称为非晶/纳米晶粉末。随着 Fe 含量的增加, β -Ti 峰的强度不断减弱, 这归因于合金粉末中晶体相体积分数的下降(见表 1)。因此, 合金体系的非晶形成能力随 Fe 含量的增加而增强。表 1 所列为 4 种球磨终态合金粉末的晶粒尺寸、微观应变和非晶相分数。可见, 晶粒尺寸和微观应变随球磨时间的增加而减少。图 2(a)所示为加热速率为 20 K/min 时不同球磨时间后(TNZT)₉₀Fe₁₀ 粉末的 DSC 曲线。当球磨时间为 5 h 时, 没有出现放热峰。而当球磨时间增加到 15 h 时, 在 870 K 出现一个较小的晶化放热峰, 进一步证实了 XRD 分析得到球磨粉末中出现了非晶相。随着球磨时间的进一步增加, 放热峰的强度逐渐增大且峰值逐渐向右偏移, 这表明随着球磨时间的延长, 非晶相的体积分数逐渐增大, 合金粉末的玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 和晶化峰值温度 T_p 均逐渐升高。当球磨时间达到 30 h 后, 球磨粉末的晶化放热峰面积不再增加。当 $x=2$ 和 6 时, 合金粉末的 DSC 曲线也经历了和无放热峰→出现放热峰→放热峰面积增大→放热峰面积不变的转变过程。

表 1 4 种合金粉末球磨终态的晶粒尺寸、微观应变和非晶相体积分数

Table 1 Grain size, micro strain and volume fraction of amorphous phases for four kinds of alloy powders

Alloy	Grain size/nm	Micro strain/%	Volume fraction/%
(TNZT) ₁₀₀	9	1.23	0
(TNZT) ₉₈ Fe ₂	7	1.56	30.45
(TNZT) ₉₄ Fe ₆	6	1.87	56.89
(TNZT) ₉₀ Fe ₁₀	-	-	100

图 2(b)所示为加热速率为 20 K/min 时不同 Fe 含量合金粉末球磨终态的 DSC 曲线, 再一次证实了 Fe 含量对合金体系结构转变和非晶形成能力产生了重大影响。当 Fe 含量为 0 时, 没有非晶放热峰出现, 证实了 XRD 分析得到球磨粉末无非晶相出现(见图 1(b))。随着 Fe 元素含量增加, 非晶放热峰面积也随之增大, 其对应的非晶放热焓也增加, 表明其非晶形成能力亦

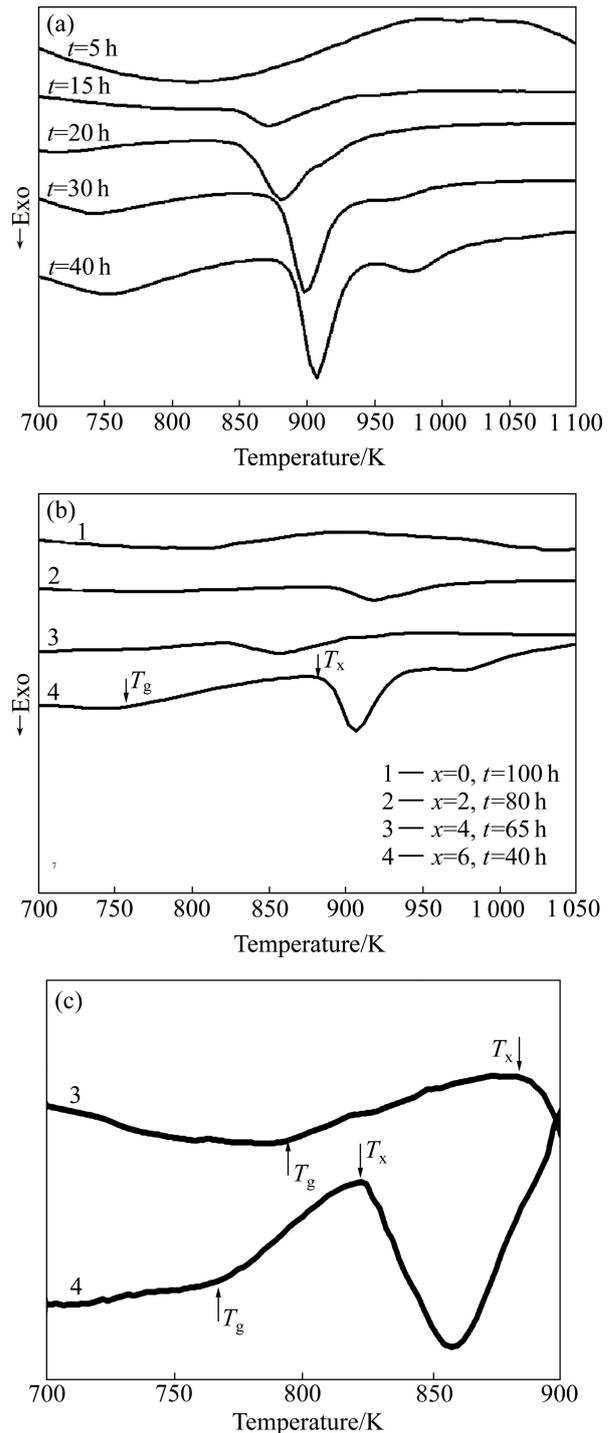


图 2 (TNZT)₉₀Fe₁₀ 合金粉末(a)和(TNZT)_{100-x}Fe_x 合金粉末 (b), (c)球磨不同时间的 DSC 曲线(升温速率 20 K/min)

Fig. 2 DSC curves of (TNZT)₉₀Fe₁₀ alloy powder (a) and milled (TNZT)_{100-x}Fe_x powder (b) and (c) after different milling time at heating rate of 20 K/min

变强。当 $x=10$ 时, 其对应 DSC 曲线有 2 个晶化放热峰, 这说明合金粉末可能出现两步晶化现象。表 2 所列为从 DSC 曲线上分析得到的玻璃转变温度(T_g)、晶

化温度(T_x)、过冷液相区(ΔT_x)、晶化峰值温度(T_p)、熔化温度(T_m)、约化玻璃转变温度($T_{rg}=T_g/T_x$)和晶化焓(ΔH_x , 其值为 DSC 曲线中晶化峰的积分面积)。根据 TURNBULL^[13]关于非晶合金形成的准则, T_{rg} 能反映合金非晶形成能力的强弱。可见, 随着 Fe 含量的增加, T_{rg} 也相应变大, 因此, Fe 元素的添加提高了合金体系的热稳定性和非晶形成能力。球磨得到非晶/纳米晶粉末随着 Fe 含量的增加, T_g 变得越来越小, T_x 大于其他文献^[14-15]报道的钛合金非晶粉末, 合金体系具有较高的 T_x 和 T_p 可能是因为包含较高熔点的 Nb、Ta 和 Zr 的缘故。因此, 合成的非晶/纳米晶粉末具有较高的热稳定性。此外, 所有合成的非晶/纳米晶粉末均具有宽的过冷液相区 ΔT_x , 当 $x=10$ 时, 其过冷液相区宽度达到了 122 K, 这是目前文献报道的钛基非晶粉末 ΔT_x 的最大值^[14-15]。合成超宽过冷液相区的非晶粉末为后续放电等离子烧结方法固结成非晶粉末, 制备具有优异力学性能的复合材料奠定了坚实的基础。

为了从微观上直观地揭示 Fe 元素添加对合金粉末结构转变和非晶形成过程的巨大影响, 对球磨非晶/纳米晶粉末进行了 TEM 测试。图 3 所示为球磨终态

(TNZT)_{100-x}Fe_x($x=6, 10$)合金粉末的高分辨 TEM 像以及选区电子衍射谱。可见, 当 $x=6$ 时, 其结构由 2 种相区组成, 大部分区域为迷宫状, 这是典型的非晶相特征。小部分区域原子呈规则排列, 结合 XRD 分析(图 2(b)), 该区域为纳米晶 β -Ti 相。选区电子衍射谱也证实了这一点, 可以观察到明显的非晶衍射特征的光晕以及微弱的多晶衍射环。当 $x=10$ 时, 其微观结构为纯非晶相, 选区电子衍射谱表现出非晶衍射特征的光晕, 表明其具有完全的非晶态特征。

图 4 所示为不同球磨时间后(TNZT)₉₈Fe₂合金粉末的 SEM 像。由图 4 可见, 原始混合粉末由形状和粒径都不同的粉末组成(见图 4(a))。高能球磨是一个粉末颗粒经历反复锻延、冷焊的过程。在球磨初期, 混合粉末具有良好的塑性, 因此, 在高速不锈钢球的撞击下, 粉末反复被压扁, 变成层片状, 相互焊合在一起形成较粗的团聚体(见图 4(b))。随着球磨时间的延长, 粉末颗粒尺寸呈现变小的趋势(见图 4(c)), 这是由于在球磨过程中粉末颗粒产生极大应力、应变, 缺陷增加。缺陷的存在诱发了微裂纹, 且由于加工硬化作用, 粉末变脆, 使得粉末在剧烈碰撞中容易发生脆性断裂,

表 2 球磨终态(TNZT)_{100-x}Fe_x粉末的 T_g , T_x , ΔT_x , T_p , T_m , T_{rg} 和 ΔH_x 值(加热速率 20 K/min)

Table 2 T_g , T_x , T_p , ΔT_x , T_m , T_{rg} and ΔH_x obtained from DSC analysis for milled (TNZT)_{100-x}Fe_x alloy powders at heating rate of 20 K/min

Alloy	T_g /K	T_x /K	ΔT_x /K	T_p /K	T_m /K	T_{rg}	ΔH_x (J·g ⁻¹)
(TNZT) ₁₀₀	—	—	—	—	—	—	—
(TNZT) ₉₈ Fe ₂	793±2	883±2	90±2	916±2	1484±2	0.53	7.51±0.10
(TNZT) ₉₄ Fe ₆	771±2	824±2	59±2	857±2	1423±2	0.54	11.34±0.08
(TNZT) ₉₀ Fe ₁₀	758±2	880±2	122±2	906±2	1381±2	0.55	20.01±0.06

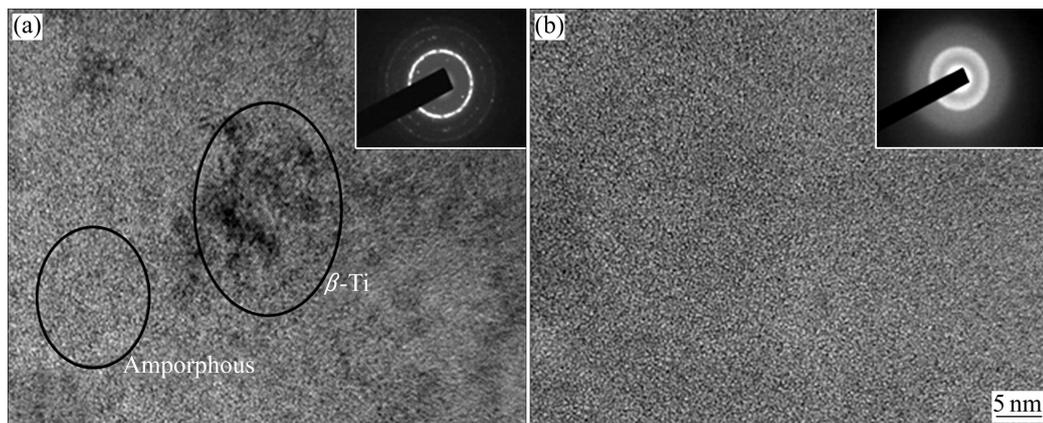


图 3 球磨终态(TNZT)_{100-x}Fe_x合金粉末高分辨 TEM 像及相应的选区电子衍射谱

Fig. 3 High-resolution TEM image and corresponding selected area diffraction patterns of milled (TNZT)_{100-x}Fe_x powders: (a) $x=6$, $t=65$ h; (b) $x=10$, $t=40$ h

导致粉末颗粒尺寸变小。当球磨时间延长到 40 h 时, 粉末颗粒又开始增大(见图 4(d)), 这是由于非晶相的出现, 导致粉末粘度下降, 从而出现团聚现象。球磨时间继续延长时, 粉末颗粒在球磨后期发生冷焊、团聚的趋势也变大, 从而使粉末进一步细化变得困难。粉末断裂和冷焊趋于平衡, 最终趋于稳定(见图 4(e)和(f))。最后, 粉末颗粒为 20 μm 左右, 粉末为近球形。

由上可知, Fe 含量对 $(\text{TNZT})_{100-x}\text{Fe}_x$ 合金体系非晶形成能力和热稳定性具有显著的影响。首先, 可以从二元相图中化合物数量总和这一方面来加以解释。对 $(\text{TNZT})_{100}$ 合金, 根据 Ti-Nb、Ti-Zr 和 Ti-Ta 二元相图^[11], Nb、Zr 和 Ta 原子能完全固溶于 Ti 原子。因此, 球磨开始时, 在机械力作用下, 这 3 种原子迅速固溶

于 Ti 原子中, 合金晶体结构由 α -Ti 转变为 β -Ti。随着球磨时间的延长, 形成了稳定的 β -Ti 固溶体, 当球磨时间延长到 100 h 后没有非晶相形成。这是因为球磨过程中位错和晶界的增加导致体系自由能增加, G_C 为晶体相的自由能, G_D 为晶体缺陷产生的自由能, G_A 为非晶相形成所需自由能。当形成稳定固溶体后, $G_C+G_D < G_A$ 。即晶体缺陷增加的自由能还不足以高于形成非晶相需要的自由能^[16]。继续延长球磨时间, 随着晶体缺陷的增加, 在某个时间点有可能会形成非晶相。

根据 Ti-Fe 相图^[11], 存在 2 个化合物 FeTi 和 FeTi_2 。当 Fe 元素加入 TNZT 合金体系后, 随着球磨时间的延长, FeTi 金属间化合物和 β -Ti 固溶体会同时出现

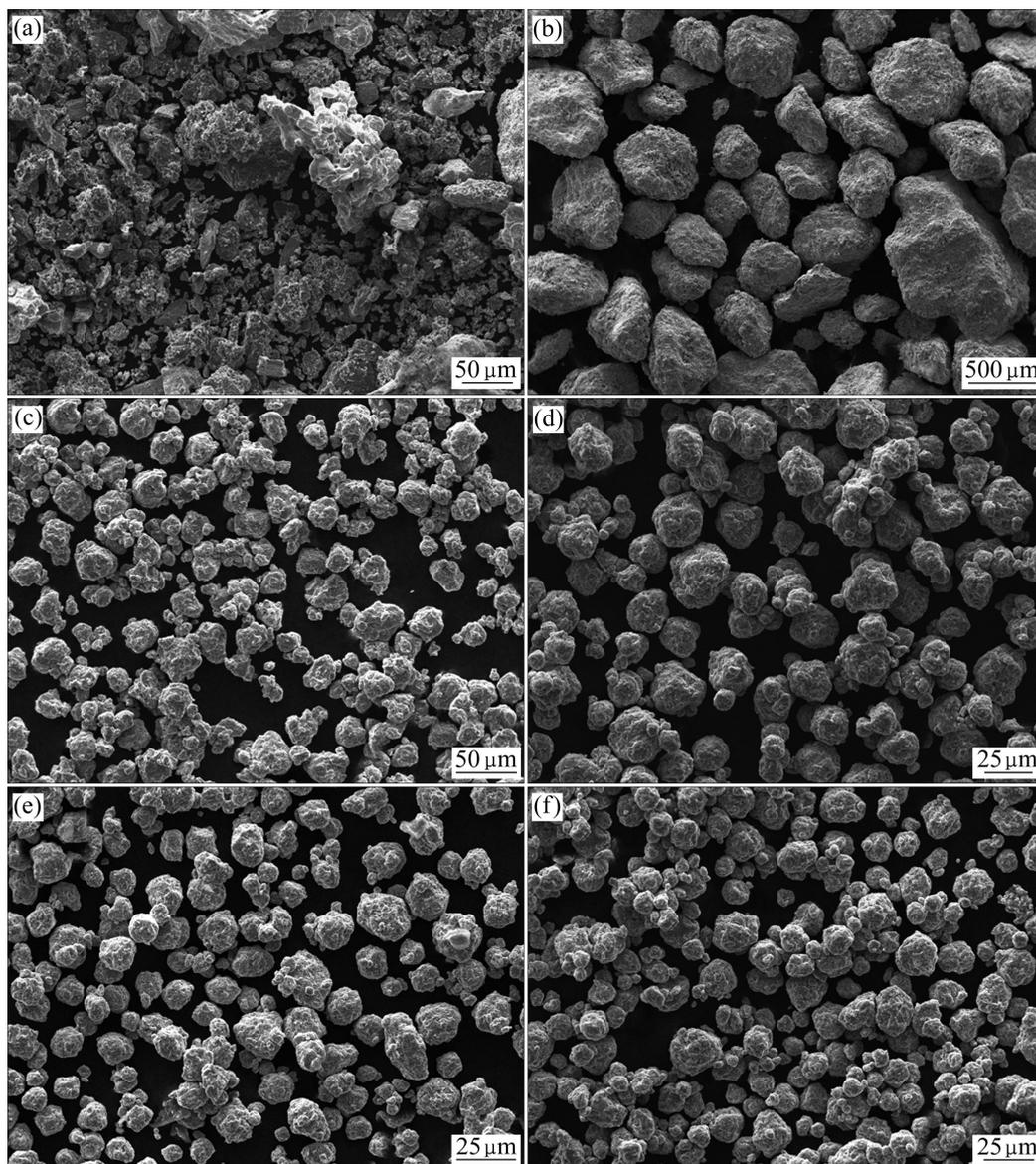


图 4 不同球磨时间后 $(\text{TNZT})_{98}\text{Fe}_2$ 合金粉末的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of $(\text{TNZT})_{98}\text{Fe}_2$ alloy powder after different milling time: (a) 0; (b) 10 h; (c) 20 h; (d) 40 h; (e) 60 h; (f) 80 h

(图 1(a))。在这种情况下,体系自由能的增加不仅由位错和晶界的增加引起,还由 FeTi 化合物产生的无序化引起^[17-19]。所以,体系增加的自由能够超越形成非晶相所需要的自由能。同时,在(TN_{ZT})_{100-x}Fe_x合金体系中,随着 Fe 含量的增加,FeTi 化合物的数量也相应增加。因此,由 FeTi 化合物引起的无序化程度也变大,从而导致其非晶形成能力的增强。此外,在(TN_{ZT})_{100-x}Fe_x合金体系中,非晶形成能力差异也可以由原子尺寸差和元素之间混合焓的关系来解释。表 3 所列为合金体系中不同元素之间的原子半径差($\Delta R/R$)和混合焓(ΔH_{mix})。可见,Ti 和 Nb、Zr、Ta 的原子半径差都小于 12%,但是 Fe 和 Ti、Nb、Zr、Ta 的原子半径差都远大于 12%。Fe 元素的加入引起大的原子半径差有效地产生则密堆结构从而有助于非晶形成。此外,Ti 和 Nb、Zr、Ta 的混合焓 ΔH_{mix} 都为正,这阻碍了 TN_{ZT} 合金体系中非晶相的形成。然而,Fe 和 Ti、Nb、Zr、Ta 的混合焓都为负值,这为(TN_{ZT})_{100-x}Fe_x合金体系中非晶相的形成提供了大的热力学驱动力。

表 3 不同元素之间的原子半径差($\Delta R/R$)和混合焓(ΔH_{mix})

Table 3 Atomic radius difference ($\Delta R/R$) and heat of mixing (ΔH_{mix}) between different atomic pairs

Atomic pair	($\Delta R/R$)/%	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Ti-Nb	2.80	2
Ti-Zr	9.26	0
Ti-Ta	2.04	1
Ti-Fe	15.6	-17
Fe-Nb	13.3	-16
Fe-Zr	23.4	-25
Fe-Ta	13.3	-15

3 结论

1) Fe 含量对合金体系非晶形成能力和热稳定性影响显著。合金的非晶形成能力随 Fe 含量的增加而增强。当 $x=0$ 时,球磨终态粉末无非晶相出现;当 $x=10$ 时,球磨终态粉末为纯非晶结构; x 为 2 和 6 时,球磨终态粉末为非晶/纳米晶复合结构。这是因为合金体系中随着 Fe 含量的增加,化合物的数量也相应增加,由化合物引起的无序化也变大,从而导致其非晶形成能力增强。非晶形成能力差异可以由原子尺寸差和元素之间混合焓的关系来解释。

2) 合成的非晶/纳米晶粉末具有较高的热稳定

性,所有合成非晶/纳米晶粉末具有宽的过冷液相区 ΔT_x 。当 $x=10$ 时,其过冷液相区宽度达到了 122 K,且随着 Fe 含量的增加, T_{fg} 也相应变大,表明合成粉末热稳定性随 Fe 含量增大而增加。

3) 在机械合金化过程中,粉末颗粒尺寸经历增大(团聚)→减小(破碎)→增大(非晶相导致的高温粘度下降)→均匀的过程,最终粉末形状为球形。

REFERENCES

- [1] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. *Nature*, 1960, 187: 869-870.
- [2] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glasses [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2004, 44: 45-89.
- [3] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, GOGIA A K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review [J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54: 397-425.
- [4] 张新平,于思荣,何镇明,韩秋华. 新型 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系钛合金的力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): s78-s82.
ZHANG Xin-ping, YU Si-rong, HE Zhen-ming, HAN Qiu-hua. Mechanical properties of new type Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr titanium alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(S1): s78-s82.
- [5] 陈锋,王煜. Sn、Zr、Mo 对 Ti35Nb 基金组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1560-1566.
CHEN Feng, WANG Yu. Influence of Sn, Zr and Mo elements on microstructure and mechanical properties of Ti35Nb based alloys [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(6): 1560-1566.
- [6] MITCHELL A. Melting, casting and forging problems in titanium alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 243: 257-262.
- [7] LI Y Y, YANG C, WEI T, LI X Q, QU S G. Ductile fine-grained Ti-O-based composites with ultrahigh compressive specific strength fabricated by spark plasma sintering [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528: 1897-1900.
- [8] LI Y Y, YANG C, QU S G, LI X Q, CHEN W P. Nucleation and growth mechanism of crystalline phase for fabrication of ultrafine-grained $\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{13}\text{Cu}_8\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{6.2}$ composites by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 528: 486-493.
- [9] LI Y Y, YANG C, CHEN W P, LI X Q, QU S G. Ultrafine-grained $\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{13}\text{Cu}_8\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{6.2}$ composites fabricated by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24: 2118-2122.

- [10] 李元元, 杨超, 李小强, 陈友. 放电等离子烧结-非晶晶化法合成钛基块状非晶复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2305-2323.
LI Yuan-yuan, YANG Chao, LI Xiao-qiang, CHEN You. Fabrication of Ti-Based composites based on bulk amorphous alloys by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2305-2323.
- [11] NAGASAKI S, HIRABAYASHI M. Binary alloy phase diagrams [M]. Tokyo: AGNE Gijutsu Center Co. Ltd., 2002.
- [12] SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46: 1-184.
- [13] TURNBULL D. Under what conditions can a glass be formed [J]. Contemporary Physics, 1969, 10: 473-488.
- [14] ZHANG L C, XU J, MA E. Mechanically alloyed amorphous $\text{Ti}_{50}(\text{Cu}_{0.45}\text{Ni}_{0.55})_{44-x}\text{Al}_x\text{Si}_4\text{B}_2$ alloys with supercooled liquid region [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17: 1743-1749.
- [15] WANG Y L, XU J, YANG R. Glass formation in high-energy ball milled $\text{Ti}_x(\text{Cu}_{0.45}\text{Ni}_{0.55})_{94-x}\text{Si}_4\text{B}_2$ alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 352: 112-117.
- [16] SHARMA S, VAIDYANATHAN R, SURYANARAYANAA C. Criterion for predicting the glass-forming ability of alloys [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90: 111915.
- [17] CHO Y S, KOCH C C. Mechanical milling of ordered intermetallic compounds: The role of defects in amorphization [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 194: 287-294.
- [18] KOCH C C, WHITTENBERGER J D. Mechanical milling/alloying of intermetallics [J]. Intermetallics, 1996, 4: 339-355.
- [19] ZHAO Y H. Thermodynamic model for solid-state amorphization of pure elements by mechanical milling [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 5578-5585.

(编辑 李向群)