

放电等离子烧结-非晶晶化法合成 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ 复合材料

陈 友, 梁甲宏, 杨 超, 李小强, 肖志瑜, 李元元

(华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广州 510640)

摘 要: 采用机械合金化制备不含和含 2%(体积分数) B_4C 的钛基非晶合金粉末, 随后采用放电等离子烧结-非晶晶化法合成不含/含(TiB+TiC)的 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ 超细晶/细晶钛基复合材料; 运用 X 射线衍射分析(XRD)、差示扫描量热分析(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)和万能材料试验机等对制备的钛基非晶粉末和超细晶/细晶钛基复合材料进行表征。结果表明: 高能球磨 80 h 的钛基粉末中主要为非晶相, B_4C 颗粒的加入对钛基粉末的玻璃转变温度、晶化温度和晶化焓有显著的影响。另外, 不含/含(TiB+TiC)的复合材料的显微硬度分别为 5.47 和 5.33 GPa; 以 50 K/min 升温到 1 223 K 并保温 10 min 获得的 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ 块体试样的断裂强度和断裂应变分别为 2 098 MPa 和 11.5%。

关键词: 钛基复合材料; 放电等离子烧结; 机械合金化; 晶化

中图分类号: TG331

文献标志码: A

Fabrication of crystallized $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ composites by spark plasma sintering or crystallization of amorphous phase

CHEN You, LIANG Jia-hong, YANG Chao, LI Xiao-qiang, XIAO Zhi-yu, LI Yuan-yuan

(National Engineering Research Center of Near-net-shape Forming for Metallic Materials,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The Ti-based amorphous alloy powders without or with 2% (volume fraction, %) B_4C were synthesized by mechanical alloying, and subsequently the powders were consolidated into crystallized $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ ultrafine/fine-grained composites without or with (TiB+TiC) phases by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase. The synthesized powders and the consolidated ultrafine/fine-grained composites were examined by X-ray diffractometry (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and universal materials tester. The results show that, after a milling time of 80 h, the synthesized powders consist of amorphous phase with predominant volume fraction. The addition of B_4C particles has an obvious impact on the glass transition temperature, crystallization temperature and crystallization enthalpy for the synthesized powders. In addition, the microhardnesses of the consolidated composites without or with 2% B_4C are 5.47 and 5.33 GPa, respectively. Meanwhile, the consolidated $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ composite by heating to 1 223 K at 50 K/min and holding for 10 min has a high fracture strength of 2 098 MPa and a fracture strain of 11.5%.

Key words: Ti-based composite; spark plasma sintering; mechanical alloying; crystallization

基金项目: 国家重点基础研究发展计划前期研究专项基金资助项目(2010CB635104); 国家自然科学基金资助项目(50801028)

收稿日期: 2010-06-22; 修订日期: 2010-11-20

通信作者: 杨 超, 副教授, 博士; 电话: 020-87110099; E-mail: cyang@scut.edu.cn

与普通的晶体材料相比,大块金属玻璃(Bulk metallic glass, BMG)表现出高弹性极限、高强度和高硬度等优异的力学性能^[1-3]。然而,其长程无序、短程有序的微观结构导致其在应力作用下形成单重剪切带而突然失效,在断裂失效前几乎不展现塑性变形特征^[2],这限制了其作为结构材料的潜在应用前景。为改善 BMG 的塑性,获得高强韧的 BMG 及其相关的复合材料,采用固结非晶粉末合成细晶/超细晶/纳米晶复合材料引起了研究者的广泛关注^[4]。在晶体材料中,根据 Hall-Petch 公式^[5],晶粒越细小,材料的强度越高。因此,细晶/超细晶/纳米晶金属和合金具有极高的强度。然而,由于细晶/超细晶/纳米晶金属与 BMG 相似,在应力作用下主要呈剪切断裂特征^[6-10],因此,当晶粒尺寸减小到一定尺度时,其塑性可能反而降低。

为促使多重剪切带的形成,引发更多的滑移面,通常依靠在 BMG 及其相关的复合材料中引入第二相来实现^[11-13]。根据第二相的引入方式可分为外加增强相法和内生增强相法。外加增强相法是在非晶粉末中直接引入晶体相,常为陶瓷颗粒或纤维增强相;内生增强相法是通过原位反应获得陶瓷颗粒或延性相^[4]。嵌入玻璃基体或细晶/超细晶/纳米晶基体中的陶瓷颗粒和毫米级延性相,能够有效地限制局部剪切带的扩展,促使多重剪切带的形成,从而显著提高材料的塑性^[4, 14-16]。

本文作者基于改进的非晶形成合金体系和课题组的前期研究结果,选取 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ 合金体系为研究对象,采用机械合金化制备含 2% B_4C 和不含 B_4C 的钛基非晶合金粉末,然后,采用放电等离子烧结-非晶晶化法合成了含/不含 (TiB+TiC) 的 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ 超细晶/细晶钛基复合材料。

1 实验

试验采用纯度为 99.9%(质量分数)的 Ti、Nb、Cu、Ni、Al 和 B_4C 粉末。按 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ (摩尔分数, %) 成分配比,作为 A 组混合粉末;在 A 组粉末中加入适量的 B_4C (体积分数为 2%) 作为 B 组混合粉末。将 A、B 两组混合粉末分别置于 QM-2SP20 型行星式球磨机中进行高能球磨,球料质量比为 12:1,转速为 226 r/min。球磨罐和磨球材料均为不锈钢,充高纯氩气保护粉末,使其不被氧化。球磨过程中,每隔 5 h 停机冷却,并取少许粉末进行测试分析。随后,利用放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)系统 (SPS-825) 对球磨获得的钛基非晶合金粉末进行预压、

烧结和晶化。实验参数如下:预压力和烧结压力均为 50 MPa,烧结腔真空度为 10^{-2} Pa;实验前 3 min 升温到 100 °C,随后以 50 K/min 升温至烧结温度(T_s)并保温 10 min。需要指出的是,选择的烧结温度高于非晶粉末的晶化温度,其目的是为了利用非晶晶化法制备晶化相增强的块体复合材料^[11]。

采用 D8 ADVANCE 型射线衍射仪(XRD, Cu K_α) 对球磨合金粉末和烧结试样进行相组成分析;用 NETSCH STA449C 差示扫描量热仪(DSC)对球磨合金粉末进行热物性分析;用 HVS-1000 维式硬度计测定烧结试样的显微硬度;压缩试验在 MTS TestStar 810 试验机上进行,试样尺寸为 $d 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ (长径比为 2:1),应变速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$;用 Nova Nano 430 扫描电子显微镜(SEM)对球磨粉末形貌、烧结试样显微组织和断口形貌进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 机械合金化制备非晶合金粉末

图 1 所示为不同球磨时间后 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6} + \text{B}_4\text{C}$ 合金粉末的 XRD 谱。由图 1 可见,在未球磨混合粉末的 XRD 谱中,Ti、Nb、Cu、Ni 和 Al 的特征 X 射线衍射峰清晰可见,表明此时粉末呈单质态。图 1 中未发现 B_4C 的衍射峰,原因是其含量太少(2%),导致其衍射峰强度太弱而被淹没在背底之中。此外,随着球磨时间的延长,合金粉末中各相的衍射峰逐渐宽化,强度逐渐变弱,这主要是因为机械合金化使粉末充分细化,甚至固溶扩散,最终形成了以非晶态组

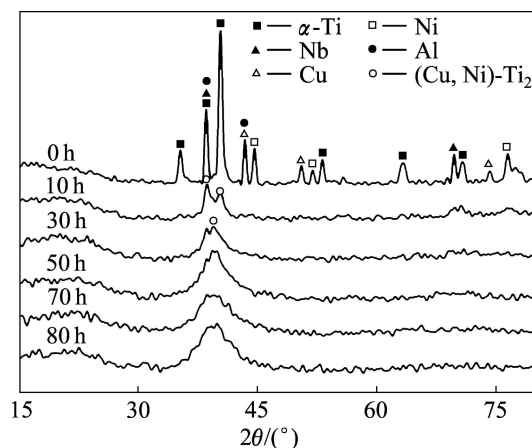


图 1 不同球磨时间后 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6} + 2\% \text{B}_4\text{C}$ 合金粉末的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of mechanically alloyed $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6} + 2\% \text{B}_4\text{C}$ powders after different milling times

织为主的合金粉末。当球磨时间达到 80 h 时,衍射峰变得非常圆滑,表明此时粉末已全部或绝大部分转变成非晶态。

图 2 所示为不同球磨时间后含/不含 B_4C 的 $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ 合金粉末的 DSC 曲线。由图 2 可见,随着球磨时间的延长,合金粉末经历无放热峰→出现放热峰→放热峰面积增大的转变过程。当球磨 20 h 时,含/不含 B_4C 的合金粉末分别在 750 和 758 K 开始出现比较明显的放热峰,这表明粉末中开始形成非晶相。随着球磨时间的进一步延长,放热峰的面积逐渐增强,说明非晶相所占的体积分数逐步增大。当球磨 80 h 时,放热峰的面积最大,这表明合金粉末中非晶相的体积分数达到最大。与此同时,随着球磨时间的连续增加,合金粉末的放热峰均向右偏移,这表明合金粉末的玻璃转变温度(T_g)、晶化温度(T_x ,切线法测量得到)和晶化峰值温度(T_p)均逐渐升高。对于球磨 80 h 的合金粉末,含 B_4C 的非晶合金粉末的 T_g 和 T_x 均较不含 B_4C 的非晶合金粉末稍低。如图 2(a)、(b)中 80 h 对应的曲线所示,含 B_4C 的非晶粉末的 T_g

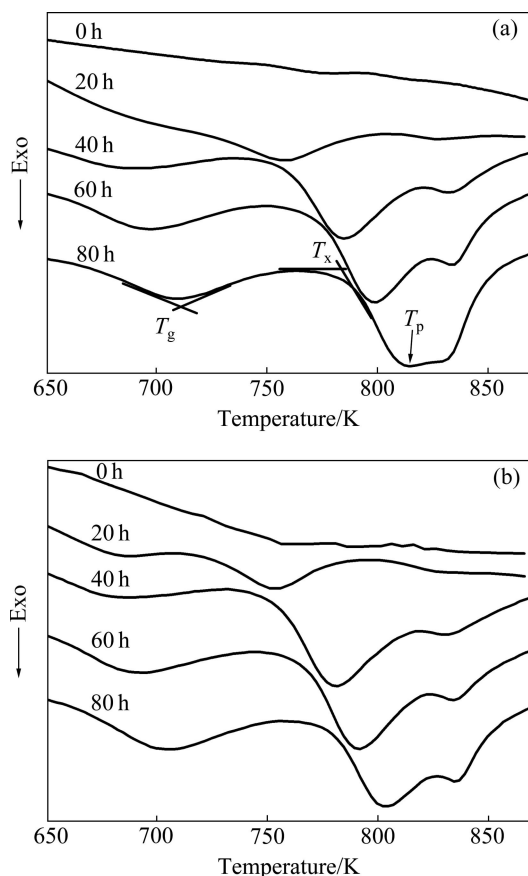


图 2 不同球磨时间后合金粉末的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of mechanically alloyed powders after different milling times: (a) $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ alloy powder; (b) $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}+2\% \text{B}_4\text{C}$ alloy powder

和 T_x 分别为 703 和 785 K,不含 B_4C 的非晶粉末的 T_g 和 T_x 分别为 708 和 788 K。这表明 B_4C 的加入稍微降低了合金粉末的热稳定性,但对合金粉末的过冷液相区 $\Delta T_x(\Delta T_x=T_x-T_g)$ 影响不大。本课题组前期制备的 $\text{Ti}_{66}\text{Nb}_{13}\text{Cu}_8\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{6.2}$ 非晶粉末的过冷液相区为 84 K^[17],与本研究获得的过冷液相区 82 和 80 K 差别不大。然而,不含 B_4C 的非晶粉末的晶化焓(ΔH_x ,其值为 DSC 曲线中晶化峰的积分面积)为 58.93 J/g,而含 B_4C 的非晶粉末的 ΔH_x 为 38.26 J/g,这表明 B_4C 的加入显著地降低合金粉末的晶化焓。

图 3 所示为球磨 80 h 后合金粉末的 SEM 像。球磨过程中,合金粉末颗粒经过不断的破碎、冷焊,发生了从细化→合金化→细化→非晶化的转变过程。球磨 80 h 后,含/不含 B_4C 的合金粉末平均颗粒尺寸分别为 75 和 70 μm ,且合金粉末有明显的团聚现象。

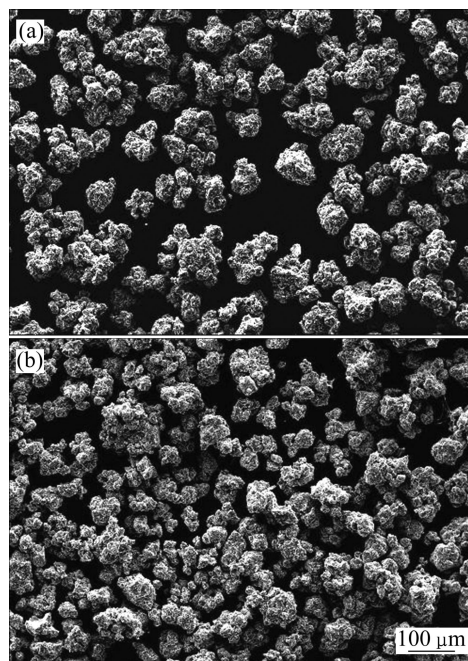


图 3 球磨 80 h 后合金粉末的 SEM 像

Fig.3 SEM images of mechanically alloyed amorphous powders after milling for 80 h: (a) $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ alloy powder; (b) $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}+2\% \text{B}_4\text{C}$ alloy powder

2.2 SPS 烧结和晶化的块体钛基复合材料

图 4 所示为不同烧结温度下烧结和晶化的块体试样的 XRD 谱。由图 4 可见,所有块体试样均主要由体心立方的 $\beta\text{-Ti}(\text{Nb})$ 和面心立方的 $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{-Ti}_2$ 组成。同时,含/不含 B_4C 的试样, $\beta\text{-Ti}(\text{Nb})$ 相的衍射峰强度都随烧结温度的升高而增大,不含 B_4C 的试样表现得更为明显。这说明随着烧结温度的升高, $\beta\text{-Ti}(\text{Nb})$ 相的体积分数逐渐增大。另外,与含 B_4C 的试样相比,不含 B_4C 的试样中 $\beta\text{-Ti}(\text{Nb})$ 相和 $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{-Ti}_2$ 相的衍射峰

都更尖锐。图 4 中没有检测到 TiB 和 TiC 的衍射峰, 主要原因是 TiB 和 TiC 的含量太少, 以致其衍射峰太弱而被淹没在背底之中。

图 5 所示为腐蚀(腐蚀剂为 10% HF 和 90%(体积分数)蒸馏水)后块体试样的 SEM 像。图 5(a)中, 试样的微观结构为连续分布的(Cu, Ni)-Ti₂ 相包围孤立的 β -Ti(Nb)相, 相区尺寸大约为 1 μm , 因此试样为细晶复合材料。随着烧结温度的升高, (Cu, Ni)-Ti₂ 相区尺寸呈变大的趋势, 且逐渐被体心立方的 β -Ti(Nb)分隔。从图 5(c)可以看出, 含 B₄C 的试样中包含明显的晶须状相。根据反应 $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 4\text{TiB} + \text{TiC}$ 的 $\Delta H_{298} = -754.36 \text{ kJ/mol}^{[18]}$, Ti 与 B₄C 反应更容易生成 TiB 和 TiC^[19]; 结合成分分析可知, 图 5(c)中的晶须状相为 TiB。对于不含 B₄C 的试样(见图 5(d)), 试样中(Cu, Ni)-Ti₂ 相呈连续分布, 其相区尺寸与同样条件下含 B₄C 的试样基本一样; 随着烧结温度的升高(见图 5(f)), 试样中 β -Ti(Nb)的相区尺寸增大, 且呈连续分布, 将(Cu, Ni)-Ti₂ 相(相区尺寸大约 1~2 μm)包围起来。

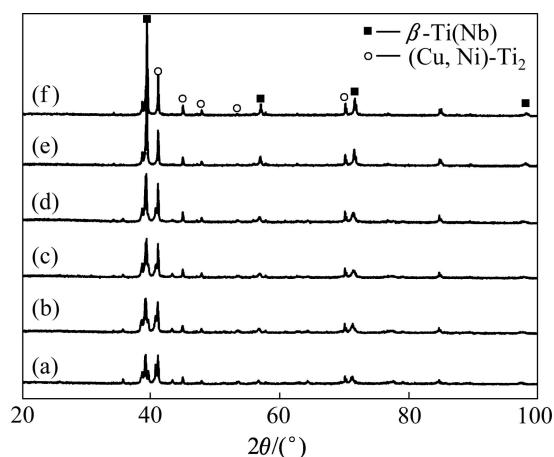


图 4 不同烧结温度下烧结和晶化的块体试样的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of sintered and crystallized bulk alloys $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6} + 2\% \text{B}_4\text{C}$ ((a)–(c)) and $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ ((d)–(f)) consolidated at different sintering temperatures: (a) 1 073 K; (b) 1 123 K; (c) 1 223 K; (d) 1 073 K; (e) 1 123 K; (f) 1 223 K

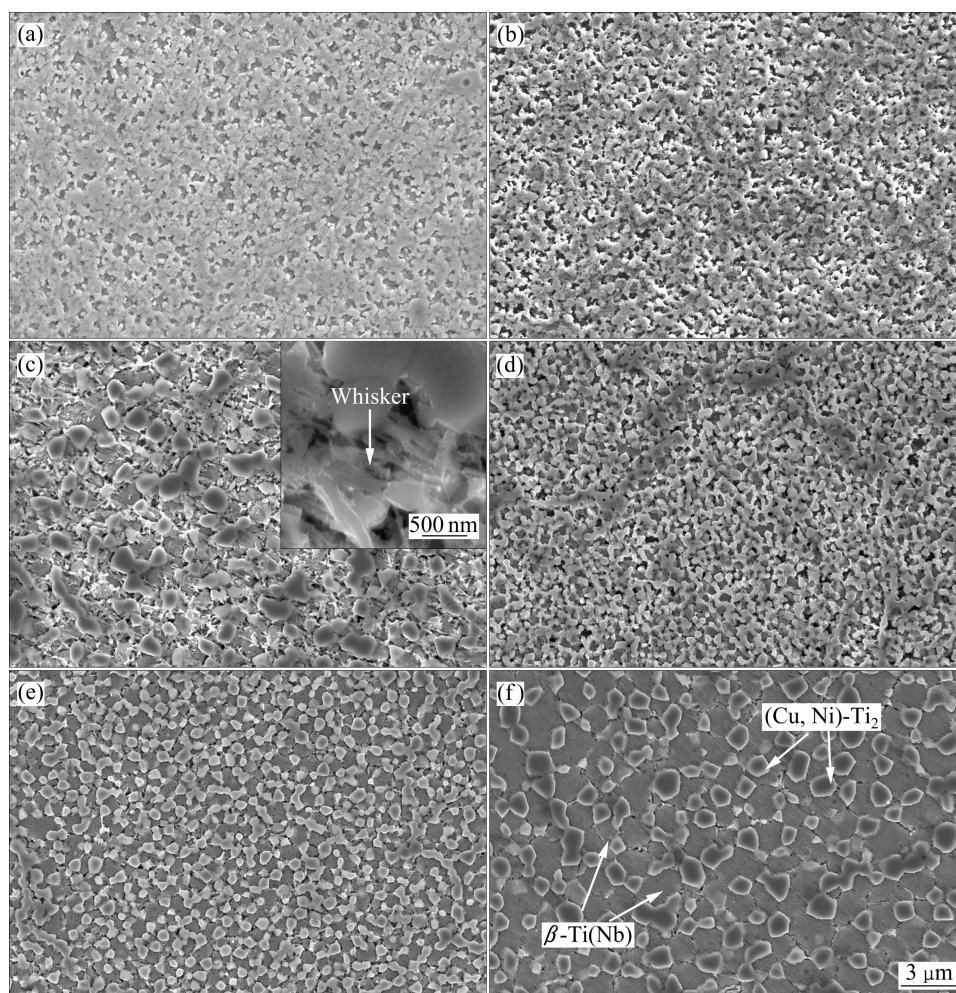


图 5 不同烧结温度下烧结和晶化块体试样的 SEM 像

Fig.5 SEM images of sintered and crystallized bulk alloys $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6} + 2\% \text{B}_4\text{C}$ ((a)–(c)) and $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ ((d)–(f)) consolidated at different sintering temperatures: (a) 1 073 K; (b) 1 123 K; (c) 1 223 K; (d) 1 073 K; (e) 1 123 K; (f) 1 223 K

表 1 所列为烧结和晶化的块体钛基复合材料的显微硬度。由表 1 可知, $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ 试样的显微硬度随烧结温度的升高而降低, 这主要归因于随着烧结温度的升高, 试样中的两相区尺寸和晶粒尺寸均逐渐增大^[5](见图 5(d)、(e)和(f))。含 B_4C 块体试样的显微硬度值随烧结温度的变化不大, 这主要归因于试样中生成了 TiB 和 TiC 以及 $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{-Ti}_2$ 相的连续分布。

图 6 所示为不同烧结温度下烧结和晶化的块体试样的室温应力—应变曲线。试样 a 和 b 的断裂强度分

表 1 烧结和晶化的块体钛基复合材料的显微硬度

Table 1 Microhardness of sintered and crystallized bulk Ti-based composites

Composite	T/K	Hardness/GPa
$\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$	1 075	5.47
	1 123	4.75
	1 223	4.63
$\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}+2\% \text{B}_4\text{C}$	1 075	5.16
	1 123	5.33
	1 223	5.15

别为 2 102 和 2 105 MPa, 具有一定的塑性。图 7 所示为不同烧结温度下烧结和晶化块体试样断裂后的 SEM

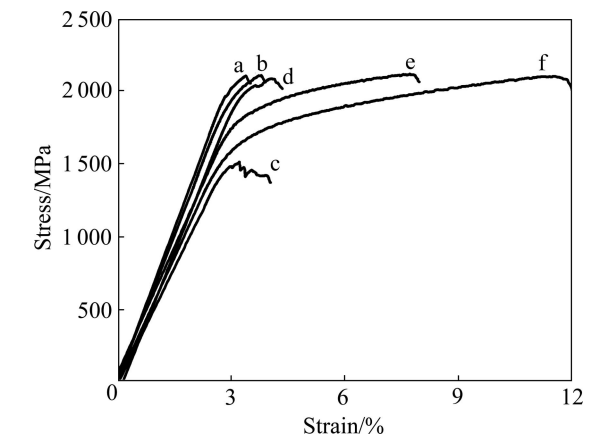


图 6 不同烧结温度下烧结和晶化块体试样的室温应力—应变曲线

Fig.6 Room-temperature compression stress—strain curves of sintered and crystallized bulk alloys $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}+2\% \text{B}_4\text{C}$ ((a)–(c)) and $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ ((d)–(f)) consolidated at different sintering temperatures: (a) 1 073 K; (b) 1 123 K; (c) 1 223 K; (d) 1 073 K; (e) 1 123 K; (f) 1 223 K

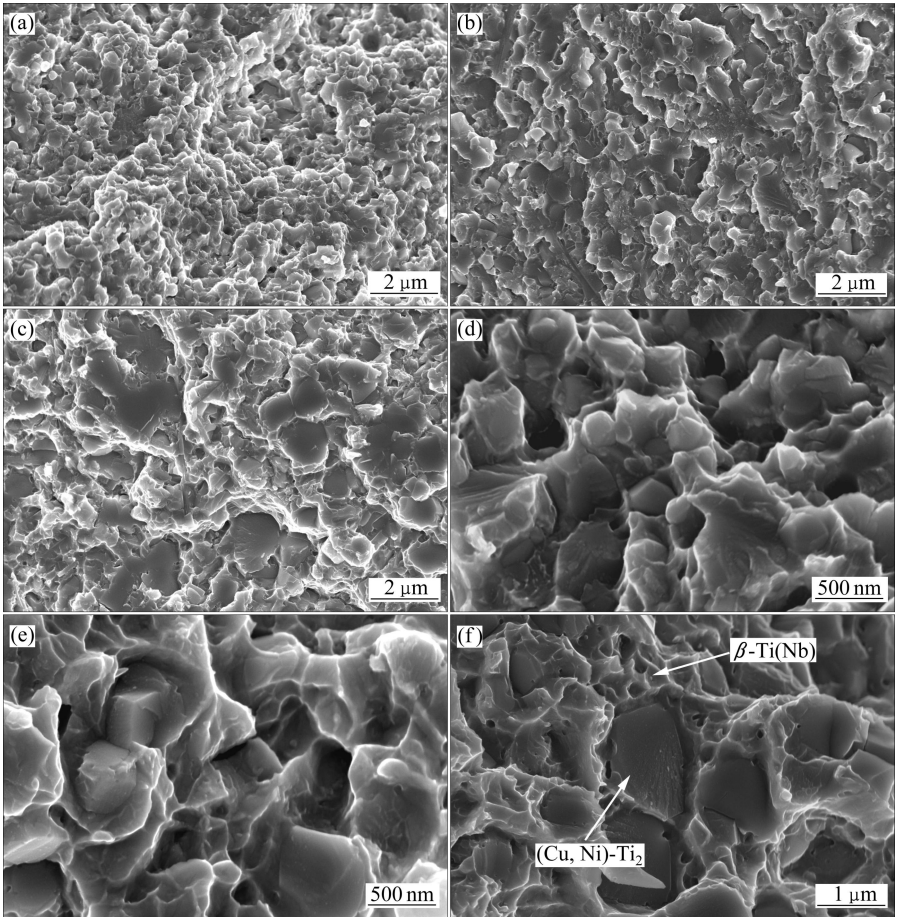


图 7 不同烧结温度下烧结和晶化块体试样断裂后的 SEM 像

Fig.7 SEM fracture images of sintered and crystallized bulk alloys $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}+2\% \text{B}_4\text{C}$ ((a)–(c)) and $\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{7.8}\text{Cu}_{8.4}\text{Ni}_{7.2}\text{Al}_{6.6}$ ((d)–(f)) consolidated at different sintering temperatures: (a) 1 073 K; (b) 1 123 K; (c) 1 223 K; (d) 1 073 K; (e) 1 123 K; (f) 1 223 K

像。从断裂形貌图可以看到试样具有明显的解理台阶(见图 7(a)和(b))。试样(c)具有明显的低强度和低塑性,从图 7(c)也可以发现,试样呈脆性解理断裂,试样 c 腐蚀后的 SEM 像(见图 5(c))中可以观察到脆性相(Cu, Ni)-Ti₂ 相区尺寸粗大,被 β -Ti(Nb)相分隔开,而延性相 β -Ti(Nb)并未连续分布,即试样 c 中未形成一相包围另一相的显微结构,故材料的强度和塑性都明显降低。而不含 B₄C 的块体试样表现出高强度的同时展现出良好的塑性。试样 d、e 和 f 的断裂强度分别为 2 083、2 114 和 2 098 MPa,断裂应变分别为 4.1%、7.6%和 11.5%。试样 d 的断口呈脆性穿晶断裂(见图 7(d)),局部有略微的韧窝状,这也说明试样具有轻微的塑性。而试样 e 具有脆性断裂和韧性断裂的混合特征(见图 7(e)),其中脆性相(Cu, Ni)-Ti₂ 相穿晶断裂,同时在脆性断裂附近又呈现出蜂窝状的韧性断裂特征。图 7(f)所示为烧结温度 1 223 K 时试样断裂后的形貌,图中脆性颗粒被韧窝状的组织包围起来,韧窝状的组织呈连续分布,这与试样的 SEM 形貌一致,所以试样体现高强度的同时具有显著的塑性。

3 结论

1) 高能球磨 80 h 的钛基合金粉末中主要为非晶相,含 B₄C 的钛基非晶合金粉末的玻璃转变温度和晶化温度分别为 703 和 785 K,不含 B₄C 的钛基非晶合金粉末的分别为 708 和 788 K,这表明 B₄C 的加入降低了钛基非晶合金粉末的玻璃转变温度和晶化温度;另外, B₄C 的加入显著地降低了非晶合金粉末的晶化焓。

2) 采用不同 SPS 工艺固结非晶粉末后,烧结和晶化块体复合材料中主要的晶化相为体心立方 β -Ti(Nb) 和面心立方(Cu, Ni)-Ti₂。烧结温度对材料显微结构和力学性能影响显著,随着烧结温度的升高, β -Ti(Nb) 相晶粒长大明显;当烧结温度为 1 223 K 时,不含 B₄C 的块体试样中延性相 β -Ti(Nb) 为基体,脆性相(Cu, Ni)-Ti₂ 为增强相,其断裂强度和断裂应变分别为 2 098 MPa 和 11.5%。

REFERENCES

[1] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 279–306.

[2] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glass[J]. *Mater Sci Eng R*, 2004, 44: 45–89.

[3] SALIMON A I, ASHBY M F, BRÉCHET Y, GREER A L. Bulk metallic glasses: what are they good for[J]. *Mater Today*, 2004, 3: 36–43.

[4] JÜRGEN E, UTA K, JAYANTA D, SERGIO S, NICOLLE R. Nanostructured composite materials with improved deformation behavior[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7(7): 587–596.

[5] 钟家湘, 郑秀华, 刘 颖. 金属学教程[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995: 315.

ZHONG Jia-xiang, ZHENG Xiu-hua, LIU Ying. The metallography course[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1995: 315.

[6] NIEMAN G W, WEERTMAN J R, SIEGEL R W. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium[J]. *Acta Materialia*, 1991, 45(10): 4019–4025.

[7] WEI Q, JIA D, RAMESH K T, MA E. Evolution and microstructure of shear bands in nanostructured Fe[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(7): 1240–1243.

[8] CARSLY J E, MILLIGAN W W, HACKCEY S A, AIFANTIS E C. Glasslike behavior in a nanostructured Fe/Cu alloy[J]. *Metall Mater Trans*, 1995, 26(9): 1543–1940.

[9] WITNEY A B, SANDERS P G, WEERTMAN J R, EASTAMAN J A. Fatigue of nanocrystalline copper[J]. *Scr Metall Mater*, 1995, 33(12): 2025–2030.

[10] LIU C T, HEATHERLY L, EASTON D S. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys[J]. *Metall Mater Trans A*, 1998, 29(7): 1543–1940.

[11] LI Y Y, YANG C, CHEN W P, LI X Q, QU S G. Ultrafine-grained Ti₆₈Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} composites fabricated by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase[J]. *J Mater Res*, 2009, 24: 2118–2122.

[12] LI X Q, YANG C, CHEN W P, QU S G, LI Y Y. Microstructure and mechanical properties of SPSed (Spark plasma sintered) Ti₆₈Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} bulk alloys with and without WC addition[J]. *Materials Transactions*, 2009, 50(7): 1720–1724.

[13] 李元元, 杨 超, 陈维平, 李小强, 屈盛官, 夏 伟, 邵 明, 张 文. 一种高塑性钛基超细晶复合材料及其制备方法: 中国, 200810219203.4[P]. 2009–07–29.

LI Yuan-yuan, YANG Chao, CHEN Wei-ping, LI Xiao-qiang, QU Sheng-guan, XIA Wei, SHAO Ming, ZHANG Wen. A method to prepare Ti-based ultrafine-grained composites with high plasticity: CN 200810219203.4[P]. 2009–07–29.

[14] 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]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(13): 2901–2904.
- [15] KÜHN U, ECKERT J, MATTERN N, SCHULTZ L. ZrNbCuNiAl bulk metallic glass matrix composites containing dendritic bcc phase precipitates[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2478–2492.
- [16] HE G, ECKERT J, LÖSER W. Novel Ti-base nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity[J]. *Nature Mater*, 2003, 2: 33–39.
- [17] LI Y Y, YANG C, CHEN W P, LI X Q. Effect of WC content on glass formation, thermal stability, and phase evolution of a TiNbCuNiAl alloy synthesized by mechanical alloying[J]. *J Mater Res*, 2008, 23: 745–754.
- [18] BHAT R B V, SUBRAMANYAM J, PRASAD B V V. Preparation of Ti-TiB-TiC and Ti-TiB composites by in-situ reaction hot pressing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 325: 126–130.
- [19] NI D R, GENG L, ZHANG J, ZHENG Z Z. TEM characterization of symbiosis structure of in situ TiC and TiB prepared by reactive processing of Ti-B₄C[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 686–688.
- (编辑 龙怀中)