

放电等离子烧结-非晶晶化法合成钛基块状非晶复合材料

李元元, 杨超, 李小强, 陈友

(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: 鉴于块状非晶合金(BAAs)的低塑性特征, 回顾了利用放电等离子烧结-非晶晶化法制备高性能块状材料的成形技术, 即先机械合金化制备钛基多组元非晶合金粉末, 然后利用放电等离子烧结在粉末的过冷液相区固结非晶粉末, 再利用非晶晶化法使烧结的非晶块体在随后的烧结和热处理过程中晶化析出 β -Ti 延性相, 控制延性相的形貌、尺度和分布, 合成以非晶相或 β -Ti 晶化相为基体的钛基块状非晶复合材料(CBBAAs), 研究不同添加或替换组元对 TiNbCuNiAl 非晶粉末颗粒尺寸、热物性和微观结构的作用, 探索了不同烧结参数对合成的 CBBAAs 微观结构和力学性能的影响规律, 揭示合成含晶化相 CBBAAs 的理论基础和非晶晶化过程中晶粒形核长大的规律, 提出并利用“发展的软硬模型”来阐释应力作用下 CBBAAs 的断裂机理。研究结果提供一种极具前途的粉末冶金复合材料制备方法, 该方法能制备尺寸较大、力学性能优异的含晶化相的块状复合材料。

关键词: 块状非晶合金; 纳米晶材料; 超细晶材料; 复合材料; 放电等离子烧结; 机械合金化; 晶化; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TB331; TF124

文献标志码: A

Fabrication of Ti-based composites based on bulk amorphous alloys by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase

LI Yuan-yuan, YANG Chao, LI Xiao-qiang, CHEN You

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

Abstract: In order to circumvent low plasticity of bulk amorphous alloys (BAAs), a material forming method by coupling spark plasma sintering with crystallization of amorphous phase, fabricating composites based on BAAs (CBBAAs) with excellent mechanical property was reviewed systematically. By appropriate annealing of sintered BAAs prepared from spark plasma sintering in the supercooled liquid region of a mechanically alloyed amorphous powder, crystallized ductile β -Ti phase with controllable grain size, phase morphology and distribution can precipitate from the amorphous phase, and therefore, CBBAAs with a matrix of amorphous phase or crystallized β -Ti phase were obtained. The effect of different additions or substitute elements on the particle size, thermal property and microstructure of TiNbCuNiAl amorphous powder, and the influence of different sintering parameters on the microstructure and mechanical property of fabricated CBBAAs were investigated. The theoretical bases of fabricating crystallized phase-containing CBBAAs, and nucleation and growth mechanism of crystalline phase during the crystallization process were elucidated. The fracture mechanism of fabricated CBBAAs under stress was explained based on a proposed “Developed hard-soft model”. The results provide a promising method for fabricating large-sized crystallized phase-containing bulk composites with excellent mechanical property by powder metallurgy.

Key words: bulk amorphous alloy; nanocrystalline materials; ultrafine-grained materials; composites; spark plasma sintering; mechanical alloying; crystallization; microstructure; mechanical property

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50325516); 国家重点基础研究发展计划前期研究专项(2010CB635104); 国家自然科学基金资助项目(50801028)

收稿日期: 2011-04-30; 修订日期: 2011-07-20

通信作者: 李元元, 教授, 博士; 电话: 020-87112933; E-mail: mehjli@scut.edu.cn

块状非晶合金(BAAs)是一种亚稳态的材料，没有位错、相界和第二相，是无晶体缺陷的固体。由于独特的微观结构，与普通晶态合金相比，BAAs具有高强度、高硬度、高弹性模量、高耐磨和耐腐蚀等优异的性能。作为一种新型的功能材料与工程材料，BAAs在航空航天、军工、汽车、电子、仪表仪器、体育器材、医疗器材等领域具有广泛的应用前景^[1]。然而，正是由于BAAs是不含第二相的单相固体，在应力作用下易诱发局部绝热剪切形成单重剪切裂纹而突然失效，在断裂失效前几乎不展现塑性变形特征，这极大地限制了其作为结构材料的应用。如何改善其低塑性，制备出高强度、高塑性的BAAs，以拓展其应用领域，一直是研究者不懈追求的目标。

基于弹性模量和泊松比控制、计算热力学和成分调制等理论，LIU等^[2]、YAO等^[3]和CHEN等^[4]利用铸造法分别在ZrCuNiAl、PdSi和CuZrAlTi等合金体系中制备了具有室温超塑性或大塑性的BAAs，其结构特征包括双玻璃相^[2]、微观结构不均^[3]或单一的玻璃相^[4]。鉴于晶体材料中位错受第二相的阻滞而增殖的原理，在BAAs中引入第二相将抑制单一剪切带的滑移，促使多重剪切带的产生和滑移。这样既保证复合材料具有BAAs所具有的高强、高弹、耐磨和耐蚀等特性，同时由于第二相的引入，增加了复合材料的塑性。于是，制备高强韧的基于块状非晶合金复合材料(CBBAAs)成为国内外的研究热点。

根据增强相和基体的类型，高强韧CBBAAs可以分为以下几种：1)以外加的难熔陶瓷或金属颗粒为增强相、以非晶相为基体的复合材料^[5~6]。在这种方法中，由于增强颗粒比较均匀地分布在非晶基体中并与基体有良好的润湿性，因此，对提高复合材料的强度和塑性极为有效；2)以内生的准晶、晶态金属或陶瓷颗粒为增强相、以非晶相为基体的复合材料^[7~8]；3)以内生 β -Ti延性树枝晶为增强相、以非晶相为基体的复合材料^[9~10]；4)以内生 β -Ti延性树枝晶为增强相、以纳米晶、超细晶或共晶为基体的复合材料^[11~13]。由于内生增强相与基体的界面能差较低，二者可以很稳定地结合在一起，因而使CBBAAs具有优异的力学性能。在内生增强相增强的CBBAAs中，由于高比强度、高比弹性模量和优异的塑性，以 β -Ti延性树枝晶为增强相的钛基CBBAAs已引起研究者的浓厚兴趣^[5~6, 9~13]。

制备内生 β -Ti延性树枝晶增强的钛基CBBAAs的核心是精心设计合金成分和精确控制合金熔体的凝固条件^[10~11]。另外，决定内生 β -Ti延性树枝晶增强的钛基CBBAAs的强度和塑性的主要因素包括^[5~6]：增强相的性能，比如弹性能、屈服强度及塑性，增强相

与基体的界面结合强度和润湿性，以及增强相的尺寸、形貌和体积分数。例如，KÜHN等^[12]制备出了89%(体积分数)内生延性 β -Ti增强的具有纳米结构基体的Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2}复合材料，其压缩屈服强度、断裂强度和断裂应变分别为1 195 MPa、2 043 MPa和30.5%。迄今为止，具有纳米结构的Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2}CBBAAs是延性 β -Ti增强的钛基复合材料中塑性最高的合金体系之一^[5~6, 9~13]。

另外，卢柯^[14]提出的非晶晶化法，也是近年来迅速发展的一种制备纳米晶和超细晶块状CBBAAs的新工艺。它通常包括BAAs的铸造法制备和晶化两个过程，其原理是通过控制BAAs的晶化动力学和晶化热力学过程，使其晶化析出纳米晶或超细晶。由于BAAs的制备较大程度上依赖于合金熔体的成分和冷却速率，且上述具有内生 β -Ti延性树枝晶增强相的钛基CBBAAs的合金成分很难通过铸造法获得BAAs。因此，非晶晶化法制备的CBBAAs大多无塑性，或者塑性提高不大(不到3%)^[5, 14]。

作为一种替代的材料成形方法，粉末冶金固结成形技术经常被用来制备具有复杂形状、近净成形的合金零件。与普通的多晶材料和传统的低维非晶材料不同的是，BAAs在受热发生晶化之前存在一个较宽的过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$ ，其中， T_g 表示玻璃转变温度， T_x 表示晶化温度)。 ΔT_x 是具有BAAs形成能力的合金所具有的特性，它的存在是采用粉末冶金固结成形技术制备CBBAAs的前提条件。许多研究结果都表明：BAAs与外加颗粒增强的CBBAAs在 ΔT_x 内都具有超塑性和易成形性^[15~16]。因此，利用具有BAAs形成能力合金体系的非晶粉末在 ΔT_x 内的超塑性和易成形性，使粉末材料在受力条件下发生均匀流变，从而使得利用粉末冶金固结成形技术制备高致密度的BAAs与CBBAAs成为可能。在这些研究工作中，所采用的粉末冶金固结成形技术包括放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)^[17]、挤压法^[18]和热压法^[19]等。然而，所制备的CBBAAs大多没有塑性或塑性有限(不超过3.5%)^[17~19]。

如上所述，铸造法制备的CBBAAs中增强相可具有各种不同的微观结构、形状和尺寸，基体可具有各种不同的微观结构。虽然BAAs与CBBAAs中的剪切带宽度在10~20 nm之间^[20]，剪切带之间的距离为150~500 nm^[21~22]，但是，由相关的剪切变形导致的热影响区的尺寸为200~1 000 nm^[23]。因此，只有尺寸大于剪切带间距的增强相区才能限制剪切带的扩展，促使多重剪切带的产生，从而提高CBBAAs的室温塑性。与此对应的是，不论铸造法制备的CBBAAs具有

何种类型的增强相和基体相, 其增强相区的尺度均为微米级, 因此, 与单相 BAAs 相比, CBBAAs 具有高强度高塑性等优异的力学性能^[2, 5-13, 17-22]。

在前期研究工作中, 在借鉴铸造法制备 CBBAAs 的研究结果的基础上, 本文作者结合 SPS 方法独特的特点和多组元非晶合金粉末的特殊物化性质, 以 TiNbCuNiAl 合金体系为研究对象, 提出采用 SPS—非晶晶化法制备优异力学性能 CBBAAs 的材料成形技术, 即先机械合金化制备多组元非晶合金粉末, 随后采用 SPS 在粉末的 ΔT_x 固结非晶粉末, 再运用非晶晶化法使固结的非晶块体在随后的烧结或热处理过程中晶化析出延性相, 通过调整升温速率、烧结温度和保温时间等工艺参数, 控制延性相的形貌、尺度和分布, 合成出高强韧的钛基 CBBAAs, 进而阐释了复合材料的合成和断裂机理等相关的基础科学问题。研究结果对理解新型复合材料的成分设计、合成工艺、微观结构与宏观性能的相互关系这一课题, 将提供一些有益的参考和借鉴。

1 实验

1.1 机械合金化制备非晶合金粉末

初始金属粉末的纯度均高于 99.9%(质量分数, Al 粉纯度为 99.4%), 粒度为 50~75 μm 。B₄C 粉的纯度为 99.9%, 粒度为 75 μm 。合金成分设计为以下 4 组: 第一组为 Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2}(简称 Nb13), 第二组为 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}(简称 Nb18), 第三组为 Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2}+2%(体积分数)(4TiB+TiC)(简称 Nb13BC), 第四组为 Ti₆₆V₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2}(简称 V13)。其中, TiB 或 TiC 等陶瓷相是通过在初始混合粉末中添加 B₄C 粉末, 随后在 SPS 过程中由非晶粉末晶化后形成的。设计以上合金成分的主要原因是其室温伪三元相图位于 β -Ti(Nb)区域^[24]。行星球磨机型号为 QM-2SP20, 罐体和磨球材料均为不锈钢。磨球直径分别为 15、10 和 6 mm, 质量比为 1:3:1。球料比为 12:1, 转速为 3.8 s^{-1} (226 r/min)。球磨过程中, 球磨罐内充高纯氩气保护(99.99%, 0.5 MPa), 以尽可能避免因引入杂质氧而导致非晶粉末在 ΔT_x 内黏度增大或生成其他恶化力学性能的氧化物^[25-27]。球磨每隔 5 h, 将粉体冷却至室温, 取出一定的粉末(大约 5 g)用于各种表征测试。

球磨过程中, 用 X 射线衍射(XRD, Cu K_α)对球磨合金粉末进行结构转变分析。其中, 为了研究球磨非晶合金粉末的相转变行为, 还对其开展了原位高温

X 射线衍射(In situ-XRD)测量。原位 XRD 测量在 D/max-2500/pc XRD 上进行, 实验步骤为: 试样所在的高温炉先抽真空到高于 10⁻³ Pa, 充高纯氩气保护, 随后以 20 K/min 的加热速率将试样从室温加热到高温, 每 15 K 在恒定的温度下记录一个 XRD 谱, 或者在恒定温度下每 10 min 记录一个 XRD 谱。同时, 用差示扫描量热仪(DSC)在高纯氩气保护下对球磨粉末进行热物性分析。另外, 用扫描电子显微镜(SEM)观测球磨合金粉末的形貌; 用透射电子显微镜(TEM)观测非晶合金粉末的微观结构, TEM 试样通过先机械研磨, 然后离子减薄来制备。

1.2 放电等离子烧结合成钛基 CBBAAs

粉末固结设备为 SPS-825 系统。先抽真空到低于 1 Pa, 充氩气保护, 预压钛基非晶合金粉末到 50 或 500 MPa, 3 min 加热到 50 °C, 然后以不同的升温速率加热到不同的烧结温度并保温不同时间, 对非晶粉末进行烧结和晶化处理。必须注意的是, 为了获得不同结构的钛基 CBBAAs, 需要选择特定的烧结温度和保温时间。要获得微观结构为非晶基体包围内生 β -Ti 晶化相的 CBBAAs, 烧结温度须位于 ΔT_x 内, 保温时间需大于临界晶化时间; 要获得基体和增强相分别为内生 β -Ti 晶化相和另一晶化相的 CBBAAs, 烧结温度需高于非晶粉末的 T_x 。烧结和冷却过程中的压力始终保持为 50 或 500 MPa。烧结样品为 d 20 mm×8 mm 或 d 10 mm×12 mm 的圆柱, 在圆柱中心线切割不同尺寸的样品, 机械抛光、研磨、金相抛光, 然后用于测试分析。

XRD 测试中, 仔细校订衍射仪, 获得烧结块状试样 20°~120°的 XRD 谱, 用 Jade5 全谱拟合程序把 XRD 谱扣除仪器半高宽宽化和角度宽化, 再扣背底、平滑、寻峰、全谱拟合, 获得 β -Ti 晶化相的体积分数。同时, 为了精确研究 β -Ti 的晶格常数随烧结参数的变化趋势, 选取 β -Ti 的(110)、(200)、(211)、(220)和(310)衍射峰的重心角度, 作出其晶格常数 a 随 Nelson-Riley 参数 N 的变化趋势, 然后线性外推到 $N=0$ 获得精确的晶格常数 a_0 。其中, 晶格常数 a 通过布拉格方程和晶面间距公式来计算, 公式为 $a=\lambda(h^2+k^2+l^2)^{1/2}/(2\sin \theta)$, Nelson-Riley 参数 $N=\cos^2 \theta/\sin \theta+\cos^2 \theta/\theta$ 。其中: θ 为衍射角的 1/2, λ 为 X 射线的波长, (hkl) 中 h , k , l 分别为 β -Ti 的晶面指数。通过以上方法计算的晶格常数 a_0 , 精度为 10⁻⁵ nm。

然后, 测试烧结试样封蜡前后的质量 m_1 、 m_2 和封蜡后在水中的质量 m_3 , 根据阿基米德定律, 计算出试样的密度 $\rho=m_1/(m_2-m_3)$, 用计算的密度 ρ 除以同成分

熔炼合金样品的密度可获得相对密度。将金相抛光的烧结试样用10%(体积分数)的氢氟酸腐蚀,用SEM及其附带的能谱装置观测其微观结构和成分。用TEM及其附带的特征X射线能谱仪(EDS)对试样进行微观结构和微区成分分析。钛基CBAAAs试样压缩加载下的力学性能用MTS TestStar 810测试,测试过程中,用安装在上、下WC压头之间的位移传感器来计量试样在压缩应力下的变形量,样品尺寸为 $d\ 3\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ (长径比为2:1),应变速率为 $5\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 。另外,压缩试样的断口形貌也用SEM来观测。

2 结果与讨论

2.1 机械合金化制备钛基非晶合金粉末

合成能在高温析出延性相的钛基非晶合金粉末,是采用SPS-非晶晶化法制备CBAAAs的前提。通过成分设计^[12, 24],作者利用机械合金化法合成了4种成分的钛基非晶合金粉末^[28-33]。

图1所示为球磨不同时间后4种钛基非晶合金粉末的XRD谱。球磨过程中,随着球磨时间的增加,不同成分混合粉末的衍射峰强度逐渐变弱,说明金属组元及其化合物晶粒尺寸不断减小。随后,对于Nb13合金粉末,出现一个最大值位于 $2\theta=39.3^\circ$ 处出现1个圆滑的衍射峰(漫散峰),这说明合金粉末中形成了非

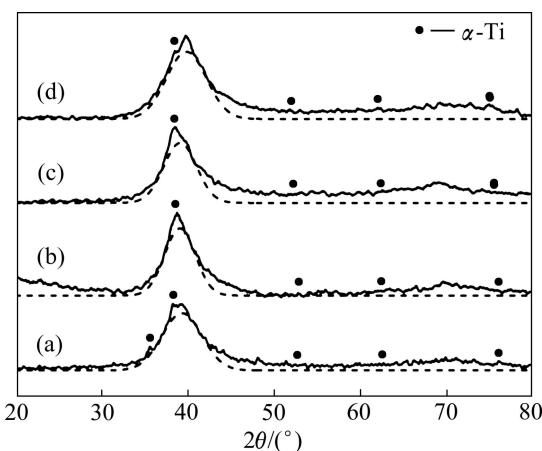


图1 球磨不同时间后获得的4种钛基非晶合金粉末的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of four types of Ti-based amorphous alloy powders obtained after different milling times (Dotted curves are fitting results of XRD patterns by multi-peak fitting with Gaussian function in Origin program): (a) Nb13 alloy powder after 80 h milling; (b) Nb18 alloy powder after 60 h milling; (c) Nb13BC alloy powder after 40 h milling; (d) V13 alloy powder after 40 h milling

晶相。随着球磨时间的继续延长,粉末混合物的衍射峰逐渐变宽,表明晶体相的体积分数逐渐减小,非晶相逐渐增多。球磨时间分别达到80 h(Nb13)^[28-29]、60 h(Nb18)^[30-31]、40 h(Nb13BC)^[32]和40 h(V13)^[33]后,粉末的衍射峰变得非常圆滑,所有粉末试样均绝大部分转变为非晶态(图1)。然而,在非晶合金粉末的XRD谱,仍然可以发现极弱的 α -Ti相衍射峰,这是达到稳态球磨后非晶粉末中的残留相^[28, 34]。另外,从图1的拟合曲线还可发现,随着时间球磨获得的Nb13、Nb18、Nb13BC和V13非晶粉末的漫散峰最大值(虚线所示)位置分别为 39.3° 、 39.1° 、 39.1° 和 39.8° 。相对含Nb的3种成分非晶粉末,V13非晶粉末的 2θ 最大值向右偏移了至少 0.5° ,这可能归因于在球磨过程中,由于V具有比Nb更小的原子体积,因此,将有更多的V原子固溶于钛形成 β -Ti。于是,根据Scherrer公式,形成的非晶相具有更加密堆的原子结构和更大的短程有序区域^[35]。

图2所示为不同球磨时间后Nb18合金粉末的SEM像。原始粉末为形状、大小不均一的混合物(见图2(a))。由于粉末混合物中含有Ti、Nb、Cu、Ni和Al等多种组元,经过不断的破碎、冷焊,因此,在球磨初期,随着球磨时间增加,粉末混合物颗粒尺寸急剧增大(见图2(b))。随着球磨时间继续增加,生成的脆性金属间化合物在剧烈碰撞中容易发生断裂,粉末颗粒尺寸持续变小(见图2(b)和(c))。随着球磨时间连续增加,合金粉末中开始形成非晶相,降低的黏度导致粉末发生了团聚现象。如图2(c)和(d)所示,球磨25 h后,部分粉末颗粒尺寸大于球磨15 h的粉末颗粒尺寸。随着球磨时间进一步增加,粉末中非晶相体积分数不断增加, ΔT_x 内粉末的黏度也连续减小,粉末颗粒尺寸出现增大的趋势(见图2(d)~(f))。当球磨达到60 h后,粉末中非晶相体积分数达到最大值, ΔT_x 内黏度则最小,球磨过程中粉末就越容易团聚,因而粉末颗粒尺寸达到极大值,这进一步证实了球磨60 h后粉末完全转变为非晶态^[30]。此时,非晶粉末的颗粒尺寸约为25 μm (见图2(f))。与此同时,球磨80 h的Nb13、球磨40 h的Nb13BC和球磨45 h的V13非晶合金粉末的颗粒尺寸分别为60^[28]、35^[32]和30 μm ^[33](见图3)。很明显,与Nb13非晶合金粉末相比,由于含有更多的Nb、添加了B₄C、以V代替Nb,因此,Nb18、Nb13BC和V13非晶合金的原子构型发生了改变,使其 ΔT_x 内的黏度升高,因而获得的非晶粉末颗粒尺寸减小。

图4所示为球磨不同时间后获得的4种钛基非晶合金粉末的DSC曲线。随着球磨时间增加,合金粉末的DSC曲线都经历无放热峰→出现放热峰→放热峰

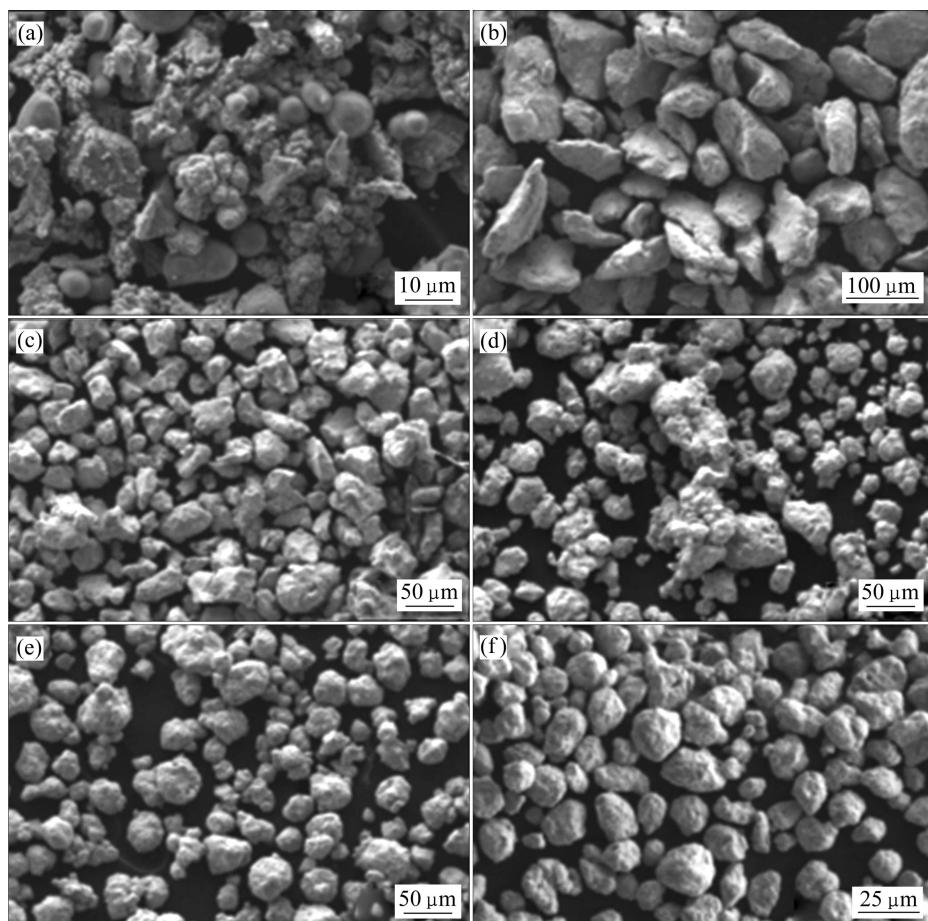


图2 不同球磨时间后 Nb18 合金粉末的 SEM 像

Fig.2 SEM images of Nb18 alloy powder after different milling times: (a) 0 h; (b) 5 h; (c) 15 h; (d) 25 h; (e) 40 h; (f) 60 h

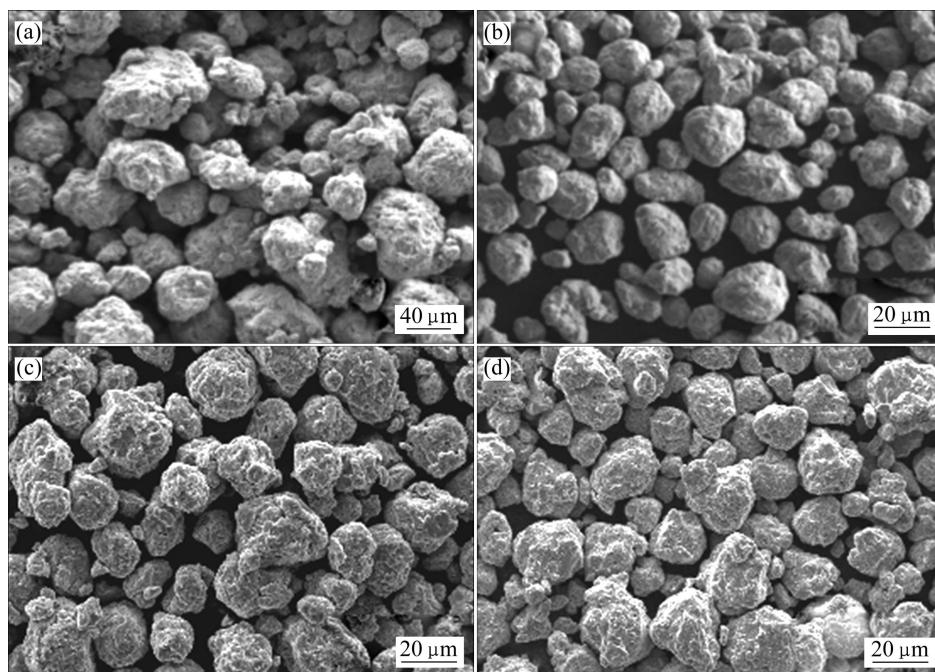


图3 球磨不同时间后获得的4种钛基非晶合金粉末的SEM像

Fig.3 SEM images of four types of Ti-based amorphous alloy powders obtained after different milling times: (a) Nb13 alloy powder after 80 h milling; (b) Nb18 alloy powder after 60 h milling; (c) Nb13BC alloy powder after 40 h milling; (d) V13 alloy powder after 40 h milling

面积增大的转变过程。例如,当球磨20 h时,Nb13合金粉末在750 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。随着球磨时间连续增加,放热峰的强度逐渐增强,说明非晶相所占的体积分数逐步增大。当球磨80 h时,Nb13非晶粉末放热峰的面积最大,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 T_g 和 T_x (切线法测量得到)与晶化峰值温度(T_p)均逐渐升高。对于球磨不同时间后获得的Nb13、Nb18、Nb13BC和V13非晶合金粉末,其 T_x 逐渐降低,分别为799、790、780和770 K。由于B、C具有较小的原子尺寸以及TiB和TiC的低形成焓,因此,Nb13BC非晶粉末晶化过程中很容易优先形成TiB或TiC相。于是,Nb13BC非晶粉末的 T_g 和 T_x 均向低温偏移。同时,由于小原子添加能使非晶合金的结构更加密堆从而使其更加稳定^[36],这使Nb13BC非晶粉末具有比Nb13更大的 ΔT_x 宽度。根据微量添加对形成非晶合金的影响机理^[37],当添加相与基体合金存在大的密度和熔点差时,添加组元的聚合将剧烈地降低对形成非晶合金热物性的正添加效应。因此,与Nb13非晶粉末相比,Nb18、Nb13BC和V13非晶粉末的 Δh_x 均减小,这可能归因于添加相(如B₄C为2.52 g/cm³)与Nb13基体合金(5.42 g/cm³)的大密度差。另外,由表1可见,Nb13、

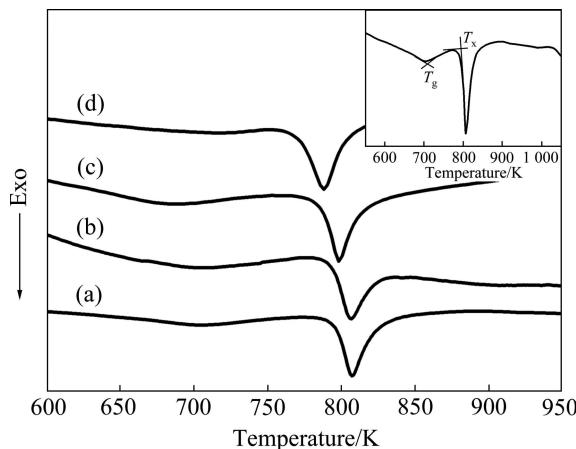


图4 球磨不同时间后获得的4种钛基非晶合金粉末的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of four types of Ti-based amorphous alloy powders obtained after different milling times (Inset is DSC curve of sample (a), presenting illustration of determination of T_g and T_x by tangent line method): (a) Nb13 alloy powder after 80 h milling; (b) Nb18 alloy powder after 60 h milling; (c) Nb13BC alloy powder after 40 h milling; (d) V13 alloy powder after 45 h milling

表1 球磨不同时间后获得的4种钛基非晶合金粉末的 T_g 、 T_x 、 ΔT_x 、 T_p 和 Δh_x

Table 1 T_g , T_x , ΔT_x , T_p and Δh_x of four types of Ti-based amorphous alloy powders obtained after different milling times at a heating rate of 20 K/min

Amorphous powder	$T_g/$ K	$T_x/$ K	$\Delta T_x/$ K	$T_p/$ K	$\Delta h_x/$ (J·g ⁻¹)	$\Delta h_x/$ (kJ·mol ⁻¹)
Nb13	715	799	84	809	55.2	3.0
Nb18	708	788	80	807	69.4	1.2
Nb13BC	668	780	112	801	37.1	2.0
V13	720	770	50	788	28.4	1.4

Nb13BC、V13和Nb18非晶粉末的 Δh_x 逐渐减小,其变化趋势与非晶粉末的颗粒尺寸变化趋势相同(图3)。因此, Δh_x 可能是决定非晶粉末颗粒尺寸的主要因素。 Δh_x 越大,非晶粉末 ΔT_x 内的黏度越小,球磨过程中粉末越容易团聚,最后获得的非晶粉末颗粒尺寸就越大。

为了直观地揭示不同含量Nb/V或B/C小原子对非晶合金粉末微观结构的影响,作者开展了球磨非晶合金粉末的TEM测试实验。图5所示为球磨不同时间后获得的Nb13BC和Nb13非晶合金粉末的TEM测试结果。由图可见,Nb13BC非晶粉末的微观结构包括非晶基体(M)与形状不规则且尺寸介于5~50 nm的纳米晶(P)^[32](见图5(a)和(c))。基体M的选区电子衍射图明显凸现出非晶相衍射特征的光晕,表明具有完全的非晶态特征(见图5(b))。同时,出现的其他微弱衍射环表明还存在一些残留的纳米晶。图5(c)所示为试样中某个细长纳米晶颗粒(P)的TEM明场相,其选区电子衍射图证实了此区域存在非晶相、TiC和其他未鉴别相(见图5(d))。成分分析表明,均匀非晶基体M的平均成分分别为67.1% Ti、11.7% Nb、11.4% Cu、5.2% Ni和4.6% Al(摩尔分数);颗粒P的平均成分分别为49.4% Ti、13.2% Nb、12.4% Cu、6.5% Ni、6.3% Al和12.2% C。然而,由于相对小的原子质量和体积分数,成分分析中未能探测到B元素。与含B/C的非晶合金粉末相比,Nb13、V13和Nb18非晶合金粉末的微观结构均由非晶基体和残留的均匀分布且尺寸小于8 nm的纳米晶构成(见图5(e))。高分辨TEM证实残留的纳米晶都为 α -Ti相,成分分析表明其主要组元为Ti,不含O,但含有极少量的Al^[28]。

为了验证合成的钛基非晶合金粉末在高温析出 β -Ti延性相的可能性,开展了球磨非晶合金粉末的高温In situ-XRD实验。图6所示为连续升温条件下球磨80 h的Nb13非晶合金粉末的In situ-XRD谱。正如

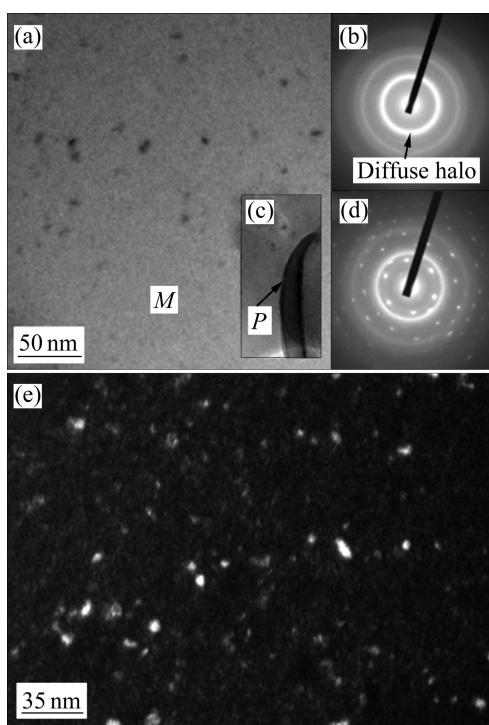


图 5 球磨 40 h 后 Nb13BC 非晶合金粉末的 TEM 明场相和 M 区的选区衍射模式, 以及颗粒 P 的 TEM 明场相和相应的选区衍射模式和球磨 80 h 后 Nb13 非晶合金粉末的 TEM 暗场相

Fig.5 TEM bright field images of Nb13BC amorphous alloy powder after 40 h milling (a), selected area diffraction pattern of region M (b), TEM bright field image of particle P (c), corresponding selected area diffraction pattern (d) and TEM dark field image of Nb13 amorphous alloy powder after 80 h milling (e)

预期, 随着温度的升高, 非晶合金粉末的初始晶化相为 β -Ti(见图 6(b))。而且, 随后的(Cu, Ni)-Ti₂ 晶化相在 β -Ti 具有较大的体积分数后才开始析出。随着温度进一步升高, 析出相的体积分数不断增大, 但是(Cu, Ni)-Ti₂ 具有更高的增大速率。在接近晶化温度 799 K 附近的 788 K 处, Nb13 非晶合金粉末中的 β -Ti 具有相对大的体积分数。这为在 ΔT_x 内或 T_g 以上合成高塑性的具有原位析出 β -Ti 晶化相的 CBBAAs 提供了可能性。应该指出的是, 在低于晶化温度的 788 K, 非晶合金粉末就开始晶化, 这可能归因于 In situ-XRD 测量中温度测量的不准确。另外, 在升温过程中残留 α -Ti 的衍射峰强度没有明显的变化, 预示着其晶粒尺寸变化不明显。球磨 80 h 的 Nb13 非晶合金粉末从室温 303 K 升温到 793 K 保温不同时间后, 也出现了同样的相演化顺序^[28]。这进一步证明了在 ΔT_x 内合成具

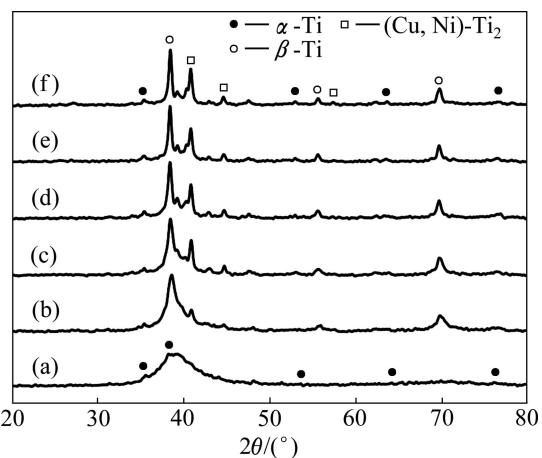


图 6 连续升温条件下球磨 80 h 的 Nb13 非晶合金粉末的 situ-XRD 谱

Fig.6 In situ-XRD patterns of Nb13 amorphous alloy powder after 80 h milling under continuous heating: (a) 303 K; (b) 788 K; (c) 803 K; (d) 833 K; (e) 878 K; (f) 923 K

有原位析出 β -Ti 晶化相的 CBBAAs 的可能性。

由于析出的延性 β -Ti 晶化相能显著提高 CBBAAs 的塑性, 因此, 本研究合成的 Nb13、Nb18、Nb13BC 和 V13 等钛基非晶合金粉末, 为通过 SPS-非晶晶化法合成高强度、高塑性的 CBBAAs 提供了优异的材料基础。

2.2 放电等离子烧结-非晶晶化法合成非晶相为基体的钛基 CBBAAs

采用 SPS-非晶晶化法, 在 ΔT_x 内烧结非晶粉末并保温超过临界晶化时间, 合成了以非晶相基体包围 β -Ti 与 TiB 或 TiC 晶化析出相的 CBBAAs。合成的 CBBAAs 试样尺寸为 $d = 20 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, 烧结温度为 723 K 和 743 K 时试样的致密度分别为 90.1% 和 98.1%, 试样表面和侧面具有明亮的金属光泽(见图 7(a))。进一步的 SEM 背散射形貌观察表明(见图 7(b)), 合成的 CBBAAs 中存在明显的孔洞, 其位置主要位于非晶粉末颗粒的边界。而且, 随着烧结温度升高, CBBAAs 试样中孔洞明显减少, 这同块体合金致密度的变化趋势一致。

图 8 所示为 500 MPa 下以 30 K/min 分别升温到 673 K 和 743 K 并保温 10 min 合成的 Nb13BC 块状 CBBAAs 的 XRD 谱。与制备的非晶合金粉末的圆滑漫散峰位于 $2\theta = 39.1^\circ$ 相比, 合成的 CBBAAs 试样中非晶相的漫散峰位置与非晶粉末相同。同时, 由于非晶粉末在 ΔT_x 内烧结时发生结构弛豫, 原子在小范围内重排, 进而发生 β -Ti(Nb)晶体相的形核和长大, 从而导致 XRD 谱中衍射峰变得更为尖锐(见图 8(b))。由

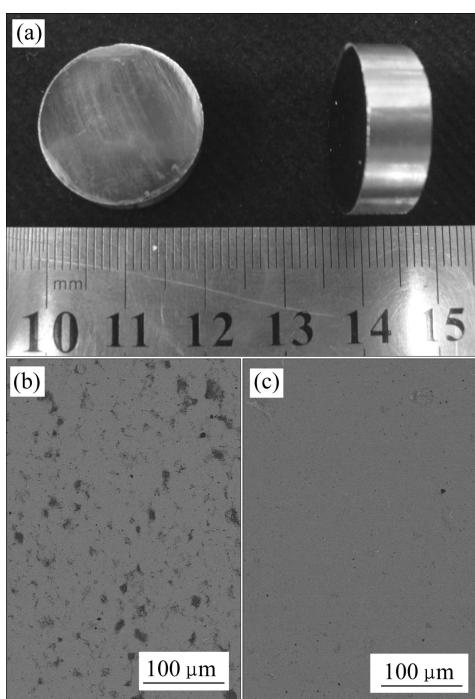


图7 500 MPa下以30 K/min升温到673 K并保温10 min,烧结和晶化的Nb13BC块状合金的宏观形貌和SEM背散射形貌

Fig.7 Optical (a) and SEM backscattered images of sintered and sintered Nb13BC bulk amorphous alloys consolidated by heating to 723 K (b) and 743 K (c) at 30 K/min and holding for 10 min under 500 MPa

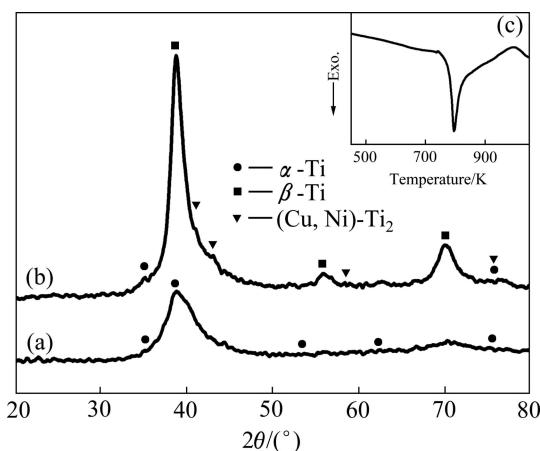


图8 球磨40 h的Nb13BC非晶合金粉末的XRD谱(a)以及500 MPa下以30 K/min升温到743 K并保温10 min烧结的块状非晶合金的XRD谱(b)(插入图(c)所示为20 K/min的升温速率下试样(b)的DSC曲线)

Fig.8 XRD pattern of Nb13BC amorphous alloy powder after 40 h milling (a) and XRD pattern (b) of sintered and crystallized Nb13BC bulk alloy consolidated by heating to 743 K at 30 K/min and holding for 10 min under 500 MPa (Inset (c) is DSC curve of sample (b) at heating rate of 20 K/min)

图8的插入图(c)可见,与非晶合金粉末相似,合成的CBBAAs试样也在峰值温度 $T_p=800$ K处存在明显的放热峰。然而,与非晶合金粉末晶化焓为31.3 J/g相比,CBBAAs试样的晶化焓减小到17.2 J/g。这表明,烧结后CBBAAs试样中残留了大部分非晶相,由非晶粉末和块体试样的晶化焓之比可估算出CBBAAs试样中非晶相的体积分数约为55.3%。由于CBBAAs试样中存在明显的孔洞,因此,其断裂强度仅为833 MPa。另外,其断口呈现典型的脆性断裂特征,平滑光亮区域和断裂台阶清晰可见。优化 β -Ti(Nb)晶体相的尺度和体积分数,提高块状材料的致密度,以改善CBBAAs的力学性能,是今后进一步研究的重点。

2.3 放电等离子烧结-非晶晶化法合成 β -Ti晶化相为基体的钛基CBBAAs

采用SPS-非晶晶化法,在高于 T_x 的烧结温度下固结非晶合金粉末,合成了以 β -Ti晶化析出相基体包围(Cu, Ni)-Ti₂晶化析出相的高强韧钛基CBBAAs^[29-33, 38-42]。

图9所示为不同烧结参数条件下,烧结和晶化的钛基块状合金的XRD谱。显然,4种块状合金的晶化相主要为BCC β -Ti(Nb/V)和FCC(Cu, Ni)-Ti₂。在不同烧结参数条件下,合成的Nb13块状合金中 β -Ti的晶格常数均介于(3.254±0.003) Å之间,未超过纳米结构

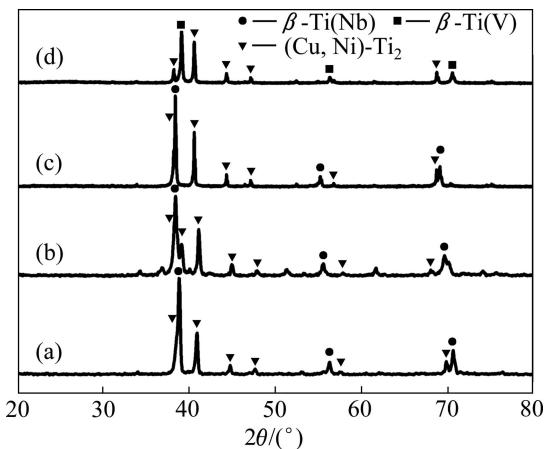


图9 不同烧结参数条件下烧结和晶化的钛基块状合金的XRD谱

Fig.9 XRD patterns of sintered and crystallized Ti-based bulk alloys under different sintering parameters: (a) Nb13 bulk alloy consolidated by heating to 1 173 K at 170 K/min and holding for 10 min; (b) Nb18 bulk alloy consolidated by heating to 1 173 K at 160 K/min and holding for 20 min; (c) Nb13BC bulk alloy consolidated by heating to 1 223 K at 160 K/min and holding for 15 min; (d) V13 bulk alloy consolidated by heating to 1 223 K at 96 K/min and holding for 5 min

的Nb13复合材料中 β -Ti树枝晶相的最大晶格常数值3.258 Å^[12]。另外, 合成的块状合金中 β -Ti的体积分数与升温速率、保温时间和烧结温度等参数均无关。由图9可见, 与Nb13块状合金相比, Nb18和Nb13BC块状合金中 β -Ti的衍射线位置明显左移, V13块状合金中 β -Ti的衍射线位置明显右移。与此对应的是, 各种合金中 β -Ti相的晶格常数分别为3.254 Å(Nb13₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀)、3.258 Å(Nb18₁₁₇₃₋₁₆₀₋₂₀)、3.276 Å(Nb13BC₁₂₂₃₋₁₆₀₋₁₅)和3.217 Å(V13₁₂₂₃₋₉₆₋₅)(见表2)。与Nb13块状合金相比, Nb18和Nb13BC块状合金中 β -Ti晶格常数稍微增大, 可能归因于其 β -Ti中固溶了更多的Nb原子或B、C原子; 同时, V13₁₂₂₃₋₉₆₋₅块状合金中 β -Ti晶格常数轻微减小, 其原因可能是由于V具有比Nb更小的原子尺寸, 因而在固溶相同原子数时 β -Ti(V)具有比 β -Ti(Nb)更小的晶格常数。

图10所示为以不同升温速率升温到1 023 K烧结和晶化的Nb13块状合金的SEM像。试样Nb13₁₀₂₃₋₅₀₋₀的微观结构为连续的(Cu, Ni)-Ti₂相区包围孤立的 β -Ti相区, 两个相区的尺寸介于80~180 nm之间(见图10(a))。与铸造法制备的纳米结构的Nb13复合材料的微观结构为FCC (Cu, Ni)-Ti₂纳米晶基体包围BCC β -Ti树枝晶不同^[12], 其他试样的微观结构都为BCC β -Ti基体包围FCC (Cu, Ni)-Ti₂相区, 但是他们具

有不同的形状、尺寸和分布。其中, 试样Nb13₁₀₂₃₋₁₁₆₋₀的微观结构为环形的(Cu, Ni)-Ti₂相区环绕大约3 μm的不规则圆形或条形的 β -Ti相区, 同时, 环形的(Cu, Ni)-Ti₂相区被另一小于6 μm的 β -Ti基体包围(见图10(b))。相对 β -Ti基体, 孤立的圆形或条形 β -Ti相区含有更多的Ti, 更少的Nb、Cu和Al, 不含Ni(见图10(b))。其他试样中的(Cu, Ni)-Ti₂相区都具有多边形形状(见图10(c)和(d))。同时, 试样中 β -Ti和(Cu, Ni)-Ti₂相区都具有微米尺寸的结构。除了升温速率, 保温时间对烧结和晶化的块状合金的微观结构也有很大影响。对于以170 K/min升温到1 173 K保温不同时间烧结和晶化的Nb13块状合金, 其微观结构仍然为 β -Ti相区包围(Cu, Ni)-Ti₂相区, 同时, 当保温时间延长到5 min, β -Ti和(Cu, Ni)-Ti₂相区的尺寸均不断增大, 当保温时间延长到10 min时(Nb13₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀), β -Ti相区的尺寸达到极大值, 约为2 μm, 随着保温时间进一步延长到15 min, β -Ti相区的尺寸将略微减小。进一步的TEM观察揭示了烧结和晶化的块状试样中这两个相区都由超细晶构成(除了试样Nb13₁₀₂₃₋₅₀₋₀), 晶粒尺寸介于200~980 nm之间。因此, 烧结和晶化的Nb13合金被称为超细晶CBBAAs。另外, 烧结和晶化的超细晶CBBAAs中也存在少量微孔。对于本研究中合成的4种块状合金, 其微观结构都为BCC β -Ti

表2 烧结和晶化的钛基块状合金的压缩、纳米压痕测试以及全谱拟合结果

Table 2 Summary of compression and nanoindentation test results and fitting XRD patterns for sintered and crystallized Ti-based bulk alloys

Ti-based bulk alloy	E/GPa	σ_y/MPa	$\varepsilon_y/\%$	σ_{\max}/MPa	$\varepsilon_f/\%$	$\varphi/\%$	$a_0/\text{\AA}$	E_p/GPa		Hardness/GPa	
								β -Ti	M-Ti ₂	β -Ti	M-Ti ₂
Ti(A) ^[12]	112.0	1 170	1.2	2 031	24.6	89.0	3.228	—	—	—	—
Ti(B) ^[12]	107.0	1 195	1.3	2 043	30.5	89.0	3.228	—	—	—	—
Nb13 ₁₀₂₃₋₅₀₋₀	71.3	2 077	3.1	2 136	3.8	65.2	3.256	—	—	—	—
Nb13 ₁₀₂₃₋₁₁₆₋₀	59.1	1 368	2.5	1 830	19.3	66.7	3.252	284	132	32.5	8.8
Nb13 ₁₀₂₃₋₂₃₃₋₀	67.8	1 557	2.4	2 168	22.2	67.5	3.253	192	144	22.5	7.3
Nb13 ₁₀₂₃₋₃₅₀₋₀	63.5	1 475	2.5	2 212	25.9	69.2	3.252	213	140	27.6	7.9
Nb13 ₁₀₂₃₋₇₀₀₋₀	63.8	1 502	2.6	2 210	24.0	59.4	3.251	205	138	29.4	8.2
Nb13 ₁₁₇₃₋₁₇₀₋₀	68.8	1 521	2.5	2 201	21.3	63.6	3.255	276	144	45.5	7.4
Nb13 ₁₁₇₃₋₁₇₀₋₅	65.2	1 446	2.4	2 415	31.8	57.9	3.254	223	146	32.8	8.1
Nb13 ₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀	65.6	1 467	2.4	2 415	32.6	60.8	3.254	248	122	31.1	6.8
Nb13 ₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₅	68.6	1 523	2.4	2 186	22.5	54.1	3.254	250	115	31.9	6.5
Nb18 ₁₁₇₃₋₁₆₀₋₂₀	63.9	1 946	2.7	2 340	7.2	—	3.258	—	—	—	—
Nb13BC ₁₂₂₃₋₁₆₀₋₁₅	55.8	1 473	2.8	1 880	10.8	—	3.276	—	—	—	—
V13 ₁₂₂₃₋₉₆₋₅	61.5	1 554	2.6	2 179	10.6	—	3.217	—	—	—	—

E 是弹性模量; σ_y 是屈服应力; ε_y 是弹性应变; σ_{\max} 是最大压缩应力; ε_f 是塑性应变; a_0 是晶格参数; φ 是 β -Ti的体积分数, 下标表示烧结温度、加热速率和保温时间。

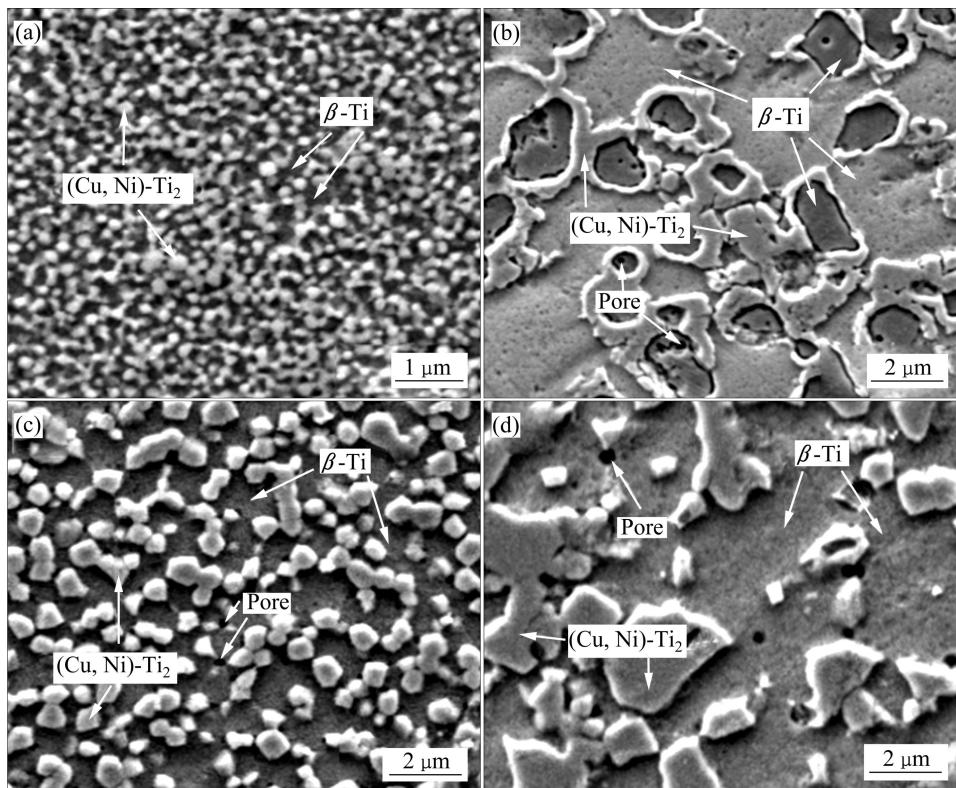


图 10 以不同升温速率升温到 1 023 K 烧结和晶化的 Nb13 块状合金的 SEM 像

Fig.10 SEM images of sintered and crystallized Nb13 bulk alloys consolidated by heating to 1 023 K at different heating rates:
(a) 50 K/min; (b) 116 K/min; (c) 233 K/min; (d) 350 K/min

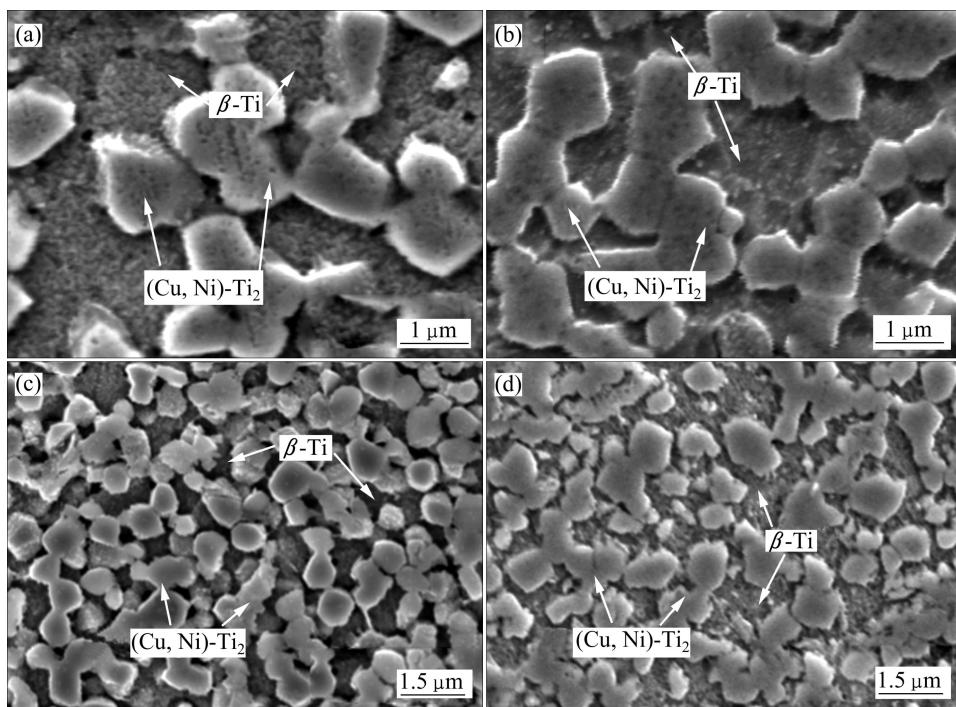


图 11 图 9 中 4 种块状合金试样的 SEM 像

Fig.11 SEM images of four types of Ti-based bulk alloys shown in Fig.9: (a) Nb13 bulk alloy consolidated by heating to 1 173 K at 170 K/min and holding for 10 min; (b) Nb18 bulk alloy consolidated by heating to 1 173 K at 160 K/min and holding for 20 min; (c) Nb13BC bulk alloy consolidated by heating to 1 223 K at 160 K/min and holding for 15 min; (d) V13 bulk alloy consolidated by heating to 1 223 K at 96 K/min and holding for 5 min

基体包围 FCC (Cu, Ni)-Ti₂ 相区(见图 11), 且两个相区都由超细晶粒构成, 因此, 都是超细晶 CBBAAs。

表 2 所列为烧结和晶化的 Nb13 超细晶 CBBAAs 中 β -Ti 和(Cu, Ni)-Ti₂ 相区的弹性模量和硬度。由于试样 Nb13₁₀₂₃₋₅₀₋₀ 具有极小的相区尺寸, 无法对该试样进行纳米压痕测试(见图 10(a))。对于超细晶 CBBAAs 中的两个相区, 在加载和卸载位移曲线上都可以观察到突然的位移漂移(pop-ins)(见图 12), 这意味着位错的形成和运动与剪切带的即时迸发^[43-44]。在卸载过程中, 位移没有完全回复, 意味着两相区都发生了塑性变形。而且, 在相同的应力下, β -Ti 相区的压痕深度远远小于(Cu, Ni)-Ti₂ 相区的。从表 2 和图 12 可知, β -Ti 相区的硬度比(Cu, Ni)-Ti₂ 相区的硬度至少高 2 倍, 这意味着超细晶 CBBAAs 的微观结构为硬的 β -Ti 基体包围软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区。

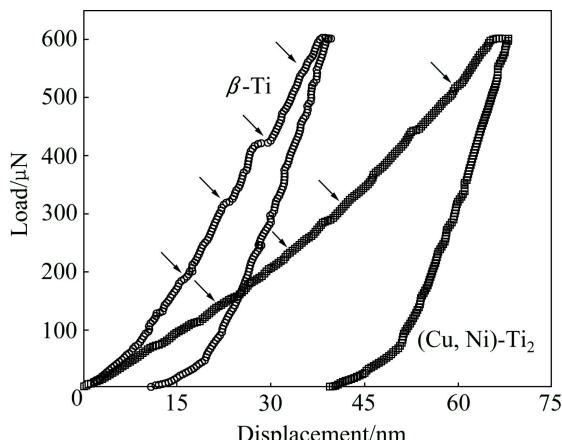


图 12 以 170 K/min 升温到 1 173 K 并保温 10 min 烧结和晶化的 Nb13 超细晶 CBBAAs 中 β -Ti 和(Cu, Ni)-Ti₂ 相区在纳米压痕加载下的加载—位移曲线

Fig.12 Load—displacement plots from nanoindentation test for β -Ti and (Cu, Ni)-Ti₂ phase regions in sintered and crystallized Nb13 bulk alloy consolidated by heating to 1 173 K at 170 K/min and holding for 10 min

图 13 所示为以 170 K/min 升温到 1 173 K 保温不同时间烧结和晶化的 Nb13 超细晶 CBBAAs 的室温压缩应力—应变曲线。相应的力学性能数据见表 2。很明显, 由于相对较小的孤立的 β -Ti 相区尺寸(见图 10(a)), 试样 Nb₁₀₂₃₋₅₀₋₀ 呈现出较高的屈服强度(2 077 MPa), 然而塑性很小。其他试样都表现出高的屈服强度、断裂强度和显著的塑性。在所有试样中, 试样 Nb₁₀₂₃₋₁₁₆₋₀ 具有软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区环绕硬的孤立的 β -Ti 相区的独特结构(见图 10(b)), 导致压缩变形过程中孤立的 β -Ti 相区被挤压滑移出基体, 这决定了其较

小的屈服和断裂强度(见表 2)。同时, 与 β -Ti 相区尺寸的变化相对应, 随着其尺寸的增大, 试样的塑性也增大, 当 β -Ti 相区的尺寸达到极大值时, 试样的塑性也达到最大(如 Nb₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀)。特别是, 试样 Nb₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀ 的屈服强度、断裂强度和断裂应变分别达到了 1 467 MPa、2 415 MPa 和 32.6%, 远远优于铸造法制备的具有 β -Ti 树枝晶的纳米结构 Nb13 块状复合材料(见表 2)。图 13(b)所示为试样 Nb₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀ 的真应力—真应变曲线, 显示试样具有典型的塑性变形特征。对于图 11 中 4 种超细晶 CBBAAs 试样, 其屈服强度分别为 1 467、1 946、1 473 和 1 554 MPa, 断裂强度分别为 2 415、2 340、1 880 和 2 179 MPa, 断裂应变分别为 32.6%、7.2%、10.8% 和 10.6%(见表 2)。

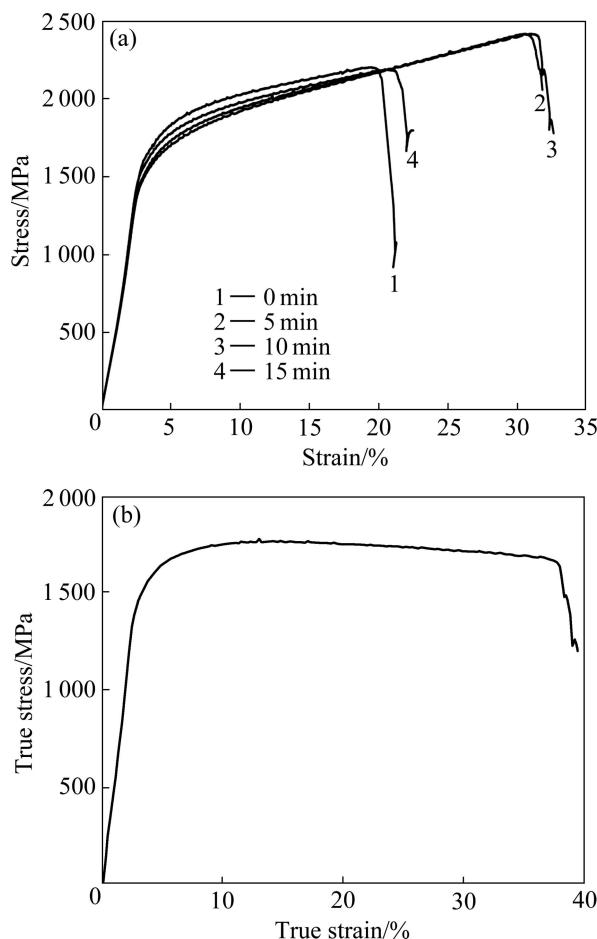


图 13 以 170 K/min 升温到 1 173 K 保温不同时间烧结和晶化的 Nb13 超细晶 CBBAAs 的室温压缩应力—应变曲线和真应力—真应变曲线

Fig.13 Room-temperature compression engineering stress—strain curves for sintered and crystallized Nb13 ultrafine-grained CBBAAs consolidated by heating to 1 173 K at 170 K/min and holding for different times(a) and true stress—true strain curve for sample Nb₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀(b)

与 $\text{Nb}_{13\text{--}170\text{--}10}$ 试样相比, $\text{Nb}_{18\text{--}160\text{--}20}$ 较大的屈服强度可能归因于 $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{-Ti}_2$ 相区具有更多的 Nb 原子, 从而提高了其硬度和强度。同时, 相对 $\text{Nb}_{13\text{--}170\text{--}10}$ 试样, $\text{Nb}_{18\text{--}160\text{--}20}$ 、 $\text{Nb}_{13\text{BC}}\text{--}160\text{--}15$ 和 $\text{V}_{13}\text{--}1223\text{--}96\text{--}5$ 试样较小的断裂强度和断裂应变, 归因于其 $\beta\text{-Ti}$ 相区具有较小的尺寸。另外, 试样 $\text{Nb}_{1023\text{-y-0}}$ 的相对密度分别为 98.0%、98.4%、99.3%、99.6% 和 98.9%。于是, 可得出如下结论^[38-42]: 超细晶 CBBAAs 的塑性主要取决于 $\beta\text{-Ti}$ 相区的分布、形貌和尺度, 与其密度、 $\beta\text{-Ti}$ 的体积分数和晶格常数的关系不大。

图 14 所示为以不同升温速率升温到 1 023 K 烧结和晶化的 Nb13 超细晶 CBBAAs 压缩断裂后的 SEM 像。很明显, 试样 $\text{Nb}_{1023\text{-}50\text{-}0}$ 的断口展现出脆性断裂特征(见图 14(a))。相反地, 超细晶 CBBAAs 的断裂表面都表现出大塑性变形特征: ① 断裂面的形貌为蜂窝状, 这也证实了合成材料的超细晶结构(见图 14(b)); ② 压缩断裂后的试样为桶形(见图 14(c)的插入图), 断裂角为 41°, 类似于高塑性的 BAAs 与 CBBAAs, 对试样 $\text{Nb}_{13\text{--}170\text{--}10}$, 圆柱面变为桶形后, 最大直径从 3 mm 增大到 4.03 mm; ③ 由于断裂时极大的弹性能量释放, 断裂面出现了融化现象(见图 14(c)); ④ 在断裂面上出现了高密度剪切带的相互作用、分叉(椭圆所示)、分枝和滑移(见图 14(d)), 对试样 $\text{Nb}_{1023\text{-}350\text{-}0}$ 来说,

初级剪切带的滑移距离约为 16.4 μm , 与初级剪切带垂直的次级剪切带的滑移距离约为 6.9 μm 。

2.4 合成含晶化相的钛基 CBBAAs 的理论基础

在前期研究中, 利用 SPS-非晶晶化法, 合成出以非晶相或 $\beta\text{-Ti}$ 晶化相为基体的钛基 CBBAAs^[29-31, 38-42]。尤其是, 合成的以硬的 $\beta\text{-Ti}$ 晶化相为基体、软的 $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{-Ti}_2$ 晶化相为增强相的 CBBAAs, 具有极高的屈服强度、断裂强度和断裂应变。其详细制备过程如下: 先机械合金化制备多组元钛基非晶合金粉末, 然后采用 SPS 在粉末的 ΔT_x 内固结非晶粉末, 再运用非晶晶化法使固结的近全致密 BAAs 在随后的烧结或热处理过程中晶化析出延性相, 通过调整烧结工艺参数, 控制延性相的形貌、尺度和分布, 合成出高强度、高塑性的钛基 CBBAAs。因此, 本合成过程包括机械合金化、SPS 和非晶晶化 3 个阶段。

机械合金化是一种快速发展的亚稳材料合成方法, 已经被广泛地用来制备纳米晶、准晶、金属间化合物、固溶体和非晶合金等具有可控结构的亚稳材料^[45]。机械合金化的一个独特优势是, 能在利用熔体淬火法难以形成非晶合金的成分范围内合成非晶合金粉末^[46]。如图 15 所示^[47], 根据二元合金 A_nB_m 的自由

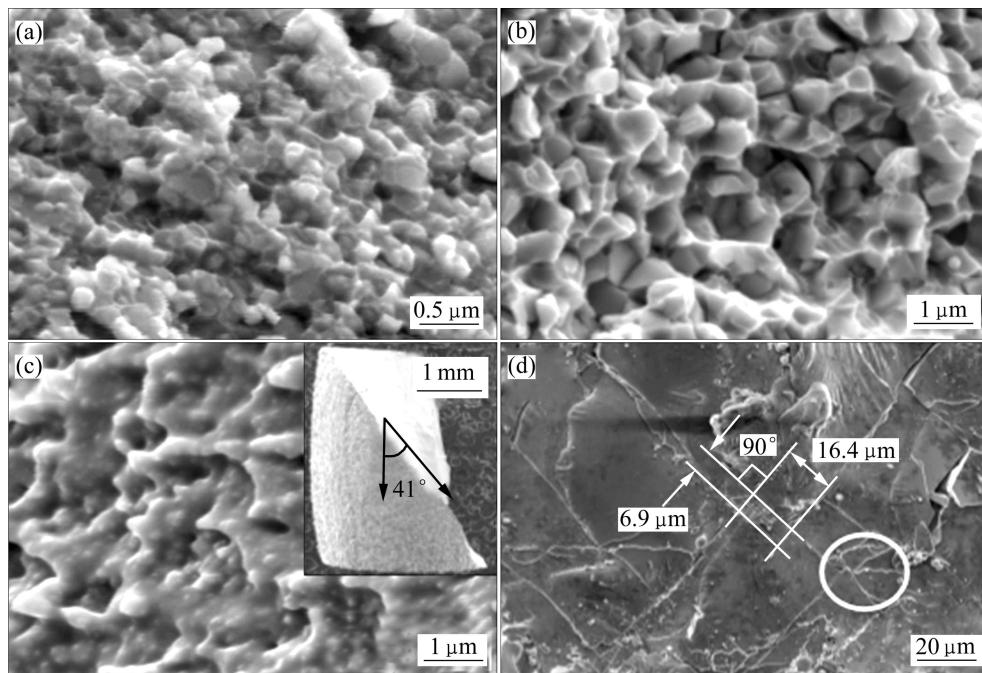


图 14 以不同升温速率升温到 1 023 K 烧结和晶化的 Nb13 超细晶 CBBAAs 压缩断裂后的 SEM 像

Fig.14 SEM fractographs of sintered and crystallized Nb13 ultrafine-grained CBBAAs consolidated by heating to 1 023 K at different heating rates: (a) 50 K/min; (b) 350 K/min; (c) Local melting on fractured surface of sample $\text{Nb}_{1023\text{-}350\text{-}0}$; (d) Interaction and multiplication of shear bands on surface of sample $\text{Nb}_{1023\text{-}350\text{-}0}$

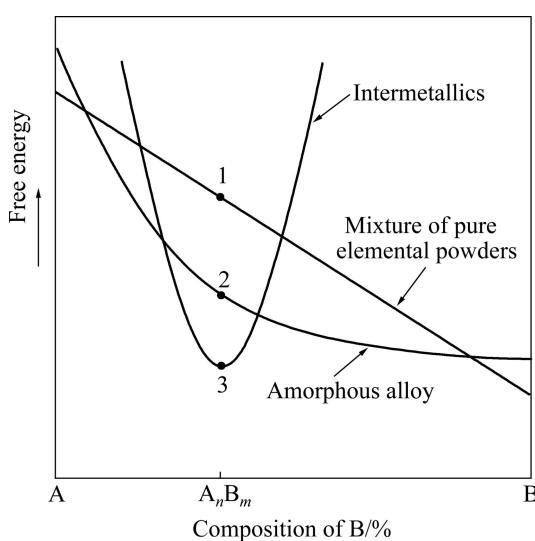
图 15 二元合金 A_nB_m 的自由能与成分关系示意图

Fig.15 Schematic free energy vs composition curves for A_nB_m binary alloy system: 1—Mixture of pure elemental powders; 2—Amorphous alloy; 3—Intermetallics compound

能与成分关系示意图, 机械合金化过程中, 多组元纯金属元素粉末混合物的非晶化^[28-33]的实现路径为(1)→(3)→(2)的固态相变。由于(3)→(2)是一个自由能升高的过程, 因此, 非晶化归因于结构缺陷增加导致合金体系自由能的升高。在随后利用 SPS-非晶晶化法制备 CBBAAs 的过程中, 非晶粉末(或烧结的 BAAs)将发生(2)→(3)的晶化过程。总之, 以多组元纯金属元素粉末混合物为初始原料, 合成 CBBAAs 是一个合金体系自由能下降、趋于稳定的过程。因此, 从动力学和能量的观点来讲, 利用 SPS-非晶晶化法制备 CBBAAs 是可行的。

SPS 是一种集粉末成形与烧结于一体的材料成形技术, 能实现相对低的烧结温度、短的保温时间和快的冷却速率。特别地, 其突出优点之一是能提供高达几百 K/min 的升温速率, 同时实现粉末烧结和烧结块体材料热处理的结合。因此, 由于对粉末颗粒独特的烧结机理^[48], SPS 能合成具有可控微观结构的纳米晶、超细晶或细晶块状合金。与普通的多晶材料和传统的低维非晶材料不同的是, BAAs 在受热升温发生晶化之前存在一个宽 ΔT_x 。宽 ΔT_x 是具有 BAAs 形成能力的合金所具有的独特物性之一。在 ΔT_x 内 BAAs 黏度降低, 具有粘滞流变行为和易成形性, 表现出与氧化物玻璃极为类似的性质。据文献[49]报道, 当温度从室温上升到 T_x 处, BAAs 的黏度至少降低 100 倍(见图 16)。因此, 宽 ΔT_x 是采用 SPS 固结非晶合金粉末合成 BAAs 或 CBBAAs 的前提条件。同时, SPS 能提供几

百 K/min 的升温速率, 而其他烧结设备则难以提供如此高的升温速率。随着升温速率的增大, 多组元非晶合金粉末在相同的温度下黏度逐渐降低, 如图 16 所示。当升温速率从 20 K/min 增大到 400 K/min 时, BAAs 在 ΔT_x 的黏度大约降低 100 倍(T_x 处的黏度至少约为室温黏度的 1/10 000)。由升温到 ΔT_x 和高升温速率两个因素导致的黏度降低, 为通过 SPS 固结非晶合金粉末合成近全致密的 CBBAAs, 提供了一条简便可行的途径。另外, 高达几百 K/min 的升温速率虽然对 T_g 影响不大, 然而, 其在提高 T_x 的同时极大地提高非晶合金粉末的 ΔT_x 宽度^[49]。当升温速率从 20 K/min 增大到 400 K/min 时, BAAs 的 ΔT_x 宽度可增加 30 K。这进一步为利用 SPS 固结非晶合金粉末合成近全致密的 CBBAAs 提供了有利条件。

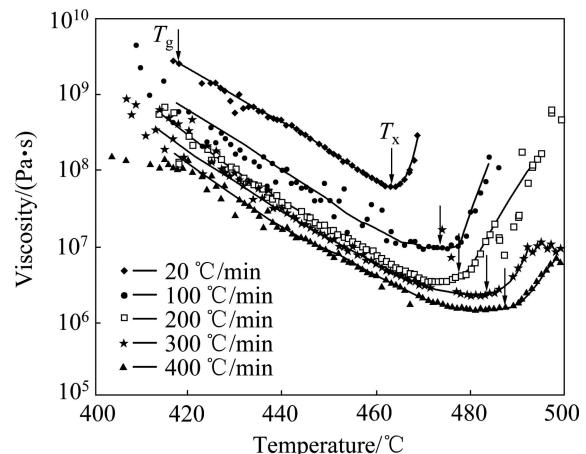
图 16 不同升温速率下 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ BAAs 的黏度随温度的变化关系^[49]

Fig.16 Viscosity of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ BAAs as function of temperature at various heating rates^[49]

通常情况下, 在 ΔT_x 内利用 SPS 固结非晶合金粉末, 能获得保持非晶结构的近全致密的块状合金(BAAs)。随后, 随着温度继续升高或保温时间延长, 烧结的 BAAs 将发生晶化。对 SPS 条件下的非晶晶化来说, 晶粒的形核和长大可以被看作是脉冲电流退火条件下晶体相的形成过程。根据经典形核长大理论, 非晶晶化过程中晶体相的形成可以认为是一个高形核率和低晶粒长大率的联合过程。对于均匀形核过程, 非晶晶化时的稳态形核率为^[14]

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \exp\left(\frac{-L\Delta G_c}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: I_0 为速率常数; L 为洛施密特数; Q 为形核激活能(大约等于扩散激活能); ΔG_c 为形成临界晶核所需

的自由能。很明显,形核率 I 在较大程度上取决于温度。理论计算表明,在某个临界温度,形核率 I 存在一个最大值。同时,形核率 I 还可被形核激活能 Q 影响。在本研究中,通过增大升温速率将导致非晶合金粉末在某一温度下黏度降低,这将导致扩散激活能(形核激活能 Q)减小,从而导致形核率 I 增大。

对于晶核长大过程,长大速率 u 可表示为^[14]

$$u = r_a v_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: r_a 为原子直径, v_0 为原子跃迁频率, Q_g 为晶核长大激活能。由式(2)可见,晶粒长大率 u 随温度升高而增大。从形核率和晶核长大率与温度的关系可以看出,在非晶晶化过程中存在一个温度范围,其内形核率大而晶核长大率小,在此温区内烧结有利于得到纳米晶。随后,调控烧结参数继续保温或升温可获得超细晶。

在 SPS-非晶晶化过程中,随着烧结温度升高,多组元非晶合金粉末的黏度逐渐减小。由于存在宽的 ΔT_x ,非晶合金粉末在 T_x 时黏度最小(见图 16)。在 SPS 过程中,非晶合金粉末在 ΔT_x 内一般能达到高致密或近全致密。随后,随着温度进一步升高,非晶合金粉末的黏度逐渐增大。当以某一升温速率升温到 ΔT_x 内的某一温度 T ,且保温时间超过某一临界值 t 时,烧结的 BAAs 将会发生形核长大,即晶化现象(见图 17)。

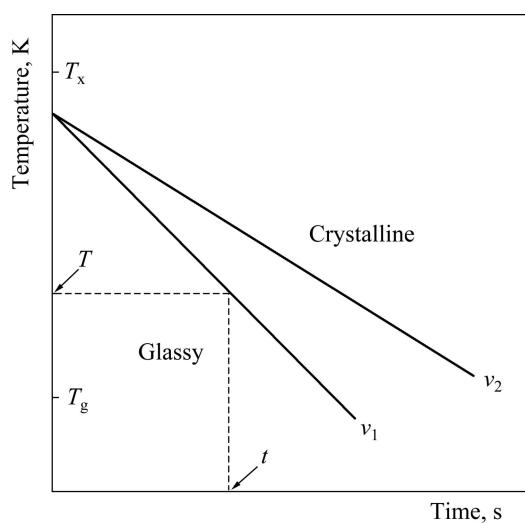


图 17 不同升温速率下非晶合金粉末晶化的时间—温度—转变(TTT)图

Fig.17 Time—temperature—transformation diagram for onset crystallization of amorphous alloy powders at different heating rates (T_g and T_x denote glass transition temperature and onset crystallization temperature, respectively; v_1 and v_2 stand for heating rate ($v_1 < v_2$))

同时,当以不同的升温速率升温到 ΔT_x 内的某一温度 T 时,烧结的 BAAs 在更高的升温速率下晶化将需要更长的保温时间。

综上所述,在采用 SPS-非晶晶化法固结多组元非晶合金粉末合成 CBAAAs 的过程中,机械合金化制备的多组元非晶合金粉末在其宽的 ΔT_x 内黏度很小,SPS 提供的高升温速率使非晶粉末在 ΔT_x 内的黏度进一步减小,而且,高升温速率还能提高非晶合金粉末的 ΔT_x 宽度。于是,在 ΔT_x 内就能合成保持非晶结构的近全致密的块状合金(BAAs)。同时,非晶晶化法的独特优势是,通过调控升温速率、烧结温度、保温时间等工艺参数,可以改变多组元非晶合金粉末的 ΔT_x 宽度和黏度等物性参数,从而调控烧结 BAAs 的形核率 I 和晶核长大率 u ,保证在合成高性能 CBAAAs 的同时,获得纳米晶、超细晶和细晶等可控的理想结构。另外,非晶晶化过程中烧结 BAAs 的无序→有序转变可以提高材料的致密度^[50]。因此,SPS-非晶晶化法结合了 SPS 的突出特点和非晶合金粉末的独特物性,是一种极具前途的制备高致密度、优异力学性能的含晶化相的 CBAAAs 的方法^[38-42, 51]。

3.5 升温速率对晶体相形核长大的影响机制

如上所述,随着升温速率的增大,非晶合金粉末在 ΔT_x 内的某一温度时黏度降低。这将导致非晶合金粉末致密化速率的增大。如图 18 所示,在某一特定的温度, Nb13 非晶合金粉末的致密化速率随升温速率的增大而增大。同时,降低的黏度将使扩散激活能(形核激活能 Q)减小。根据描述非晶晶化时形核率的表达式(见式(1)),烧结 BAAs 晶化的形核率 I 随形核激活能 Q 的减小而增大。因此,形核率 I 随升温速率的增大而增大。另外,升温速率的增大能通过提高非晶合金的 T_x 从而增大 ΔT_x 宽度^[49]。这意味着在 ΔT_x 内某一特定的温度 T ,高升温速率下能保持的非晶结构在低升温速率下可能会发生晶化(见图 17)。根据描述晶体长大速率的表达式(见式(2)),晶体长大率 u 随温度的升高单调增大。同时,在 ΔT_x 内某一特定的温度 T ,烧结的 BAAs 在更高的升温速率下晶化将需要更长的保温时间(见图 17)。因而,在某一特定的温度 T ,烧结的 BAAs 在更高的升温速率下具有更低的晶体长大率 u 。综上所述,可以获得如下结论:在 SPS-非晶晶化过程中,烧结 BAAs 中晶体相的形成可通过高升温速率下的高形核率和低长大率来实现。于是,在相同的烧结时间内,升温速率越高,合成的 CBAAAs 的晶粒尺寸越小^[39, 41]。

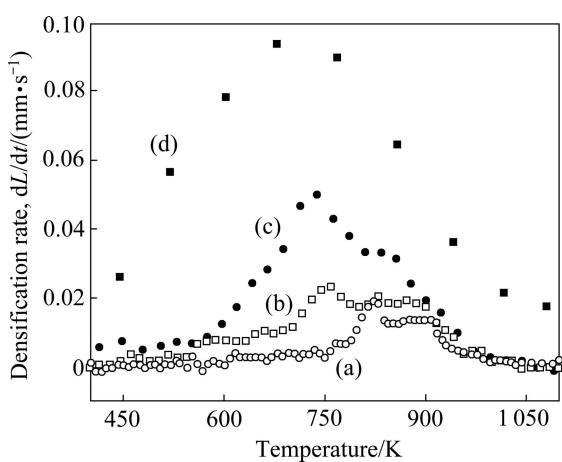


图 18 不同升温速率下加热到 1173 K Nb13 非晶合金粉末的致密化速率随温度的变化关系

Fig.18 Variation of densification rate as function of temperature for amorphous Nb13 alloy powder by heating to 1173 K at different heating rates: (a) 94 K/min; (b) 170 K/min; (c) 283 K/min; (d) 850 K/min

图 19 所示为在相同时间内升温到不同的烧结温度合成的超细晶 CBBAAs 的断口 SEM 形貌。由图 19 可见, 与 1 min 升温到 1173 K 合成的 CBBAAs 相比(见图 19(a)), 1 min 升温到 1023 K 合成的 CBBAAs 具有

更大的晶粒尺寸(见图 19(b))。这进一步证实了在相同烧结时间内、更高的升温速率下合成的 CBBAAs 具有更小的晶粒尺寸。2 min 升温到 1173 K(见图 19(c))和 1 023 K(见图 19(d))合成的 CBBAAs 也出现了相似的实验结果。由于在相同的烧结时间内以更高的升温速率升温到更高的烧结温度需要更大的脉冲电流, 因此, 在采用 SPS-非晶晶化法固结多组元非晶合金粉末的过程中, 更高的升温速率(更大的脉冲电流)可以促进晶体相的形核, 抑制晶体相的长大, 从而有利于合成更细晶粒尺寸的 CBBAAs^[39, 41]。

2.6 压缩过程中 CBBAAs 的断裂机理

在前期研究中, 合成了以非晶相或 β -Ti 晶化相为基体的钛基 CBBAAs^[38-42]。对于以非晶相为基体、含纳米晶的钛基 CBBAAs 来说, 其断裂机理主要与纳米晶的体积分数有关^[5]。在临界体积分数以下, 纳米晶孤立均匀地分布在基体中。因其尺寸小于剪切带间距, 因此, 它们通过增加剪切带内的黏度从而提高 CBBAAs 抗流动变形的能力^[52]。因而, 非晶基体的硬化导致了 CBBAAs 更高的强度。当超过临界体积分数后, 纳米晶颗粒/晶体将发生团聚^[53], 晶体相微观上的长度尺度将粗化, 大于剪切带间隔。这将使晶态相和基体之间发生应力集中, 产生微裂纹, 从而加速已有

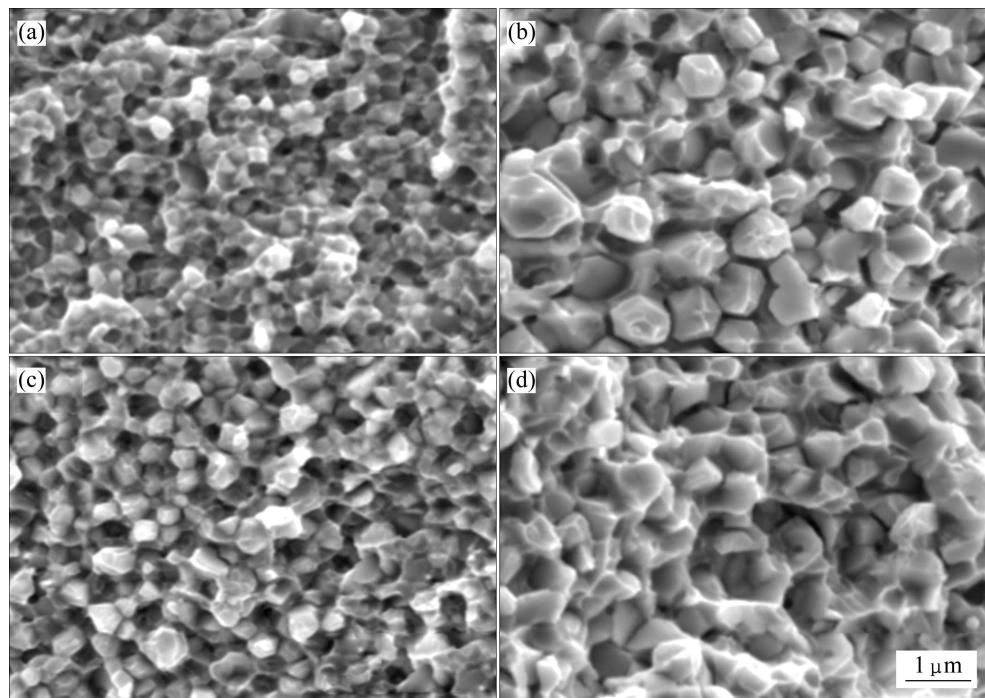


图 19 相同时间内升温到不同的温度烧结和晶化的超细晶 Nb13 CBBAAs 压缩断裂后的 SEM 形貌

Fig.19 SEM fractographs for sintered and crystallized Nb13 ultrafine-grained CBBAAs consolidated by heating to different sintering temperatures at the same time: Heating to 1173 K (a) and 1 023 K (b) in 1 min, and heating to 1173 K (c) and 1 023 K (d) in 2 min

裂纹的扩展。因而, CBAAAs 的强度将减小。

对于具有室温大塑性变形能力的 BAAs 和 CBAAAs, 研究者们提出了用“软硬模型”来解释其大塑性变形能力^[2, 9]。在本研究中, 对于以硬的 β -Ti 晶化相为基体、软的(Cu, Ni)-Ti₂ 晶化相为增强相的 CBAAAs, 基于其独特的微观结构, 本文作者提出用“发展的软硬模型”来解释其大塑性变形能力。在压缩应力作用下, 超细晶 CBAAAs 的形变过程包括以下几个阶段^[39, 41]。根据 Tabor 方程^[54], 合金材料的硬度值大约等于其屈服强度的 3 倍。如表 2 所示, 软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区硬度值小于硬 β -Ti 相区硬度值的 1/3。因此, 在压缩加载过程中, 软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区首先发生屈服变形。随后, 随着压缩应力的增大, 软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区开始塑性变形。在这个阶段的变形过程中, 位错运动将导致形成滑移带, 从而软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区中先形成宽约 16 nm 的初级剪切带(见图 20(a)), 其内部晶格只发生扭转而不产生相变。此时, 周围硬的 β -Ti 相区仍然处于弹性变形阶段。位错和剪切带的扩展将会被硬的 β -Ti 相区抑制^[2, 9]。这将有助于位错和剪切带的增值, 从而导致次级剪切带的形成(见图 14(d))。剪切带和硬的 β -Ti 相区的相互作用将补偿形成初级剪切带导致的软化效应。由于软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区和硬的 β -Ti 相区间极大的屈服强度差(大于 3 倍), 因此, 断裂行为在足够高的压缩应力下首先择优出现于软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区(图 20(b)中黑实线箭头所示)与(Cu, Ni)-Ti₂ 相区和 β -Ti 相区的界面(图

20(b)中黑虚线箭头所示), 如图 20(b)中所示的纳米尺寸裂纹。最后, 随着压缩应力的进一步增大(超过屈服强度), 塑性变形出现于硬的 β -Ti 相区。在这个阶段, 与软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区中的形变过程相似, 在剪切应力作用下硬的 β -Ti 相区中发生了位错扩展、形成了剪切带(见图 12)。这进一步提高了超细晶 CBAAAs 的强度和塑性。在本研究中, 位错的扩展和剪切带的形成也可被图 12 中加载和卸载位移曲线上突然的位移漂移所证实^[43-44]。基于以上讨论的形变过程, 可以得出以下结论: 软的(Cu, Ni)-Ti₂ 相区主要决定 CBAAAs 的屈服强度, 而硬的 β -Ti 相区主要决定 CBAAAs 的断裂强度和塑性^[39, 41]。

另外, 从图 20(b)中的白色双向箭头还可看出, 硬的 β -Ti 相区内剪切带之间的距离为 150~300 nm, 此值小于超细晶 CBAAAs 中的晶粒尺寸和相区尺寸(见图 10 和 11)。因此, 形变过程中剪切带必须经过晶粒内部, 这也有利于提高 CBAAAs 的强度和塑性。与此同时, β -Ti 相区尺寸越大, 形变过程中产生的剪切带和位错数量也越大。于是, 如上所示, 除了具有不同形变机制的含两种不同 β -Ti 相的试样 Nb13₁₀₂₃₋₁₁₆₋₀ 外^[39], β -Ti 相区尺寸越大, CBAAAs 的强度和延性也越大。

2.7 杂质氧对合成的 CBAAAs 的影响

参考文献[28]所示, 机械合金化制备的 Nb13 非晶合金粉末的氧含量为 0.49%(质量分数)。经过 SPS-非晶晶化过程后, 合成的 CBAAAs 的氧含量增至 0.66%。

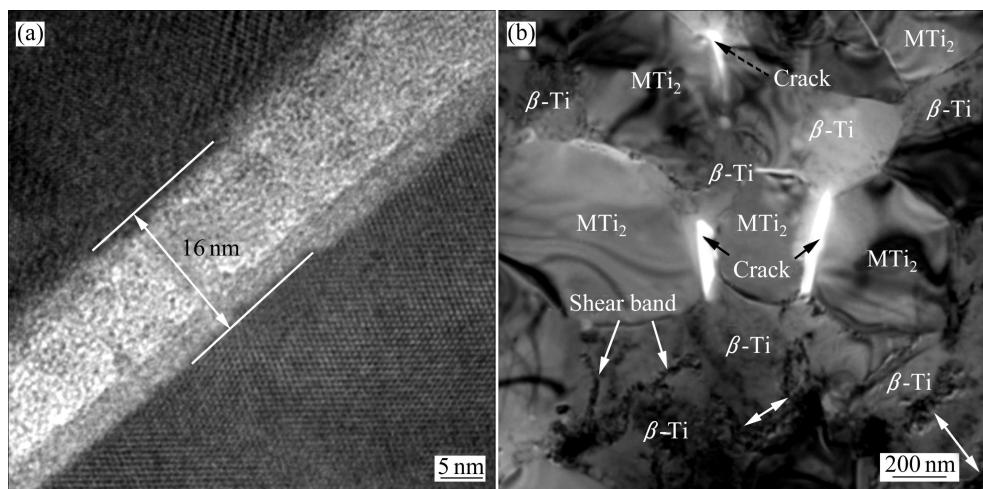


图 20 部分形变(应变为 7.5%)试样 Nb13₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀ 中 MTi₂ (M=Cu, Ni)相区的高分辨 TEM 像和部分形变(应变为 25.5%)试样 Nb13₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀ 的 TEM 像

Fig.20 High-resolution TEM micrograph of MTi₂ (M=Cu, Ni) in partially deformed (strain=7.5%) sample Nb13₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀, showing initiated shear band during deformation process(a) and TEM micrograph of partially deformed (strain=25.5%) sample Nb13₁₁₇₃₋₁₇₀₋₁₀ presenting formed shear bands and emerged preferentially nano-sized cracks in soft MTi₂ regions and at interfaces between soft MTi₂ and hard β -Ti regions(b)

据报道, 氧对非晶合金热物性的影响为在增大 T_g 的同时减小 $T_x^{[26]}$ 。这将减小非晶合金的 ΔT_x 宽度, 同时增大 ΔT_x 内非晶合金的黏度^[27]。如上所述, 宽 ΔT_x 和低黏度有利于采用 SPS-非晶晶化法合成高致密度的含晶化相的 CBBAAs。于是, 本研究中由引入的氧导致的 ΔT_x 宽度的减小和黏度的增大不利于合成更高致密度的 CBBAAs。同时, 如上所述, 根据式(1), 烧结 BAAs 晶化的形核率 I 随形核激活能 Q (扩散激活能)的减小而增大。因此, 由引入的氧导致的黏度增大使晶化过程中 β -Ti 和(Cu, Ni)-Ti₂ 的形核率减小^[41]。

另一方面, 氧能在提高钛合金屈服和断裂强度的同时降低其塑性^[55]。而且, 微裂纹通常择优起源于各种脆性氧化物析出相的周围。对于本研究中合成的 CBBAAs, 在 XRD、SEM 和 TEM 测试中未能观察到可见的氧化物析出相(见图 9~11 和 20)。同时, TEM 测试中的化学成分分析也证实了氧元素均匀分布于 β -Ti 和(Cu, Ni)-Ti₂ 相区内。考虑到合成的 CBBAAs 具有很高的强度和塑性, 因此, 根据前述 CBBAAs 的断裂机制, 引入的氧可能有助于提高 CBBAAs 的屈服和断裂强度, 但并没有明显降低 CBBAAs 的塑性。因而, 非晶合金粉末中合适的氧含量也许有利于合成具有室温高强度、大延性的 CBBAAs^[39, 41]。

3 结束语

BAAs 是不含第二相的单相固体, 在应力作用下形成单重剪切带从而展现出低塑性, 这极大地限制了其在结构材料领域的应用。因此, 许多研究者开展了利用铸造法制备高强度、高塑性 BAAs 和 CBBAAs 的研究工作。为了进一步探索高强度、高塑性 CBBAAs 的制备方法, 在借鉴铸造法制备 CBBAAs 的研究结果基础上, 作者开展了采用 SPS-非晶晶化法合成高强韧 CBBAAs 的研究工作。与铸造法制备 CBBAAs 是一个从非晶态(液态)直接到晶态的相变过程相比, 本研究回顾的粉末冶金法先制备非晶粉末, 然后采用 SPS-非晶晶化法合成含晶化相的 CBBAAs, 也是一个从非晶态(固态)到晶态的相变过程。对于合成的以 β -Ti 相区为基体的 CBBAAs, 其塑性主要取决于 β -Ti 相区的分布、形貌和尺度, 与其密度、 β -Ti 的体积分数和晶格常数的关系不大。对于合成的以非晶相为基体的 CBBAAs, 其强度和塑性较低。总之, 合成高强韧 CBBAAs 的关键是, 控制 β -Ti 晶化析出相的尺度, 使其大于剪切带间距。另外, 由于 SPS 对粉末颗粒独特的烧结机理, 材料常发生不同于一般常规条件下的组

织结构转变, 因而 SPS 能合成具有可控微观结构的纳米晶、超细晶或细晶等新型块状合金。因此, 制备具有宽 ΔT_x 的非晶合金粉末, 调整升温速率、烧结温度和保温时间等工艺参数, 从而控制晶化析出相的形貌、尺度和分布, 合成高强韧的新型 CBBAAs, 将是未来本领域的研究重点。

REFERENCES

- WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glass[J]. Mater Sci Eng R, 2004, 44: 45–89.
- LIU Y H, WANG G, WANG R J, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature[J]. Science, 2007, 315: 1385–1388.
- YAO K F, RUAN F, YANG Y Q, CHEN N. Superductile bulk metallic glass[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 122106.
- CHEN L Y, FU Z D, ZHANG G Q, et al. New class of plastic bulk metallic glass[J]. Phys Rev Lett, 2008, 100: 075501.
- ECKERT J, DAS J, PAULY S, DUHAMEL C. Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites[J]. J Mater Res, 2007, 22: 285–301.
- 张哲峰, 伍复发, 范吉堂, 张辉. 非晶合金材料的变形和断裂[J]. 中国科学: G, 2008, 38(4): 349–372.
ZHANG Zhe-feng, WU Fu-fa, FAN Ji-tang, ZHANG Hui. Deformation and fracture of amorphous alloy[J]. Materials Sci China: G, 2008, 8(4): 349–372.
- SUN G Y, CHEN G, LIU C T, CHEN G L. Innovative processing and property improvement of metallic glass based composites[J]. Scripta Mater, 2006, 55: 375–378.
- FU H M, ZHANG H F, WANG H, ZHANG Q S, HU Z Q. Synthesis and mechanical properties of Cu-based bulk metallic glass composites containing in-situ TiC particles[J]. Scripta Mater, 2005, 52: 669–673.
- HOFMANN D C, SUH J Y, WIEST A, DUAN G, LIND M L, DEMETRIOU M D, JOHNSON W L. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility[J]. Nat Mater, 2008, 451: 1085–1089.
- HOFMANN D C, SUH J Y, WIEST A, LIND M L, DEMETRIOU M D, JOHNSON W L. Development of tough, low-density titanium-based bulk metallic glass matrix composites with tensile ductility[J]. PNAS, 2008, 105(51): 20136–20140.
- HE G, ECKERT J, LÖSER W, SCHULTZ L. Novel Ti-base nanostructure–dendrite composite with enhanced plasticity[J]. Nat Mater, 2003, 2: 33–37.
- KÜHN U, MATTERN N, GEBERT A, KUSY M, BOSTRÖM M, SIEGEL U, SCHULTZ L. Nanostructured Zr- and Ti-based composite materials with high strength and enhanced plasticity[J]. J Appl Phys, 2005, 98: 054307.

- [13] ZHANG L C, LU H B, MICKEL C, ECLERT J. Ductile ultrafine-grained Ti-based alloys with high yield strength[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 051906.
- [14] 卢柯. 非晶态合金向纳米晶体的相转变[J]. *金属学报*, 1994, 30(1): B1-B21.
LU Ke. Phase transformation from an amorphous alloy into nanocrystalline materials[J]. *Acta Metall Sin*, 1994, 30(1): B1-B21.
- [15] WANG G, SHEN J, SUN J F, HUANG Y J, ZOU J, LU Z P, STACHURSKI Z H, ZHOU B D. Superplasticity and superplastic forming ability of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass in the supercooled liquid region[J]. *J Non-cryst Solids*, 2005, 351: 209-217.
- [16] CHAN K C, CHEN Q, LIU L. Deformation behavior of Zr_{55.9}Cu_{18.6}Ta₈Al_{7.5}Ni₁₀ bulk metallic glass matrix composite in the supercooled liquid region[J]. *Intermetallics*, 2007, 15: 500-505.
- [17] XIE G Q, LOUZGUINE-LUZGIN D V, KIMURA H, INOUE A, WAKAI F. Large-size ultrahigh strength Ni-based bulk metallic glassy matrix composites with enhanced ductility fabricated by spark plasma sintering[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 121907.
- [18] ZHANG L C, XU J, MA E. Consolidation and properties of ball-milled Ti₅₀Cu₁₈Ni₂₂Al₄Sn₆ glassy alloy by equal channel angular extrusion[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 434: 280-288.
- [19] LIN H M, CHEN C Y, TSAY C Y, HSU C F, LEE P Y. Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed Al₂O₃/Ti-Cu-Ni-Sn bulk metallic glass composites prepared by vacuum hot-pressing[J]. *J Alloy Compd*, 2010, 504(S): S110-S113.
- [20] PEKARSKAYA E, KIM C P, JOHNSON W L. In situ transmission electron microscopy studies of shear bands in a bulk metallic glass based composite[J]. *J Mater Res*, 2001, 16: 2513-2518.
- [21] DAS J, TANG M B, KIM K B, THEISSMANN R, BAIER F, WANG W H, ECKERT J. "Work-hardenable" ductile bulk metallic glass[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 205501.
- [22] KIM K B, DAS J, XU W, ZHANG Z F, ECKERT J. Microscopic deformation mechanism of a Ti_{66.1}Nb_{13.9}Ni_{4.8}Cu₈Sn_{7.2} nanostructure-dendrite composite[J]. *Acta Mater*, 2006, 54: 3701-3711.
- [23] LEWANDOWSKI J J, GREER A L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses[J]. *Nat Mater*, 2006, 5: 15-18.
- [24] ECKERT J, KÜHN U, DAS J, SCUDINO S, RADTKE N. Nanostructured composite materials with improved deformation behavior[J]. *Adv Eng Mater*, 2005, 7(7): 587-596.
- [25] LI Y Y, YANG C, CHEN W P, LI X Q, ZHU M. Oxygen-induced amorphization of metallic titanium by ball milling[J]. *J Mater Res*, 2007, 22: 1927-1932.
- [26] LU Z P, BEI H, WU Y, CHEN G L, GEORGE E P, LIU C T. Oxygen effects on plastic deformation of a Zr-based bulk metallic glass[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 011915.
- [27] KÜBLER A, ECKERT J, GEBERT A, SCHULTZ L. Influence of oxygen on the viscosity of Zr-Al-Cu-Ni metallic glasses in the undercooled liquid region[J]. *J Appl Phys*, 1998, 83: 3438-3440.
- [28] 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.
- [29] LI Y Y, YANG C, CHEN W P, LI X Q, QU S G. High plastic Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} composites with in-situ β-Ti phase synthesized by spark plasma sintering of mechanically alloyed glassy powders[J]. *Mater Sci Forum*, 2010, 638/642: 1642-1647.
- [30] 陈维平, 伍雪梅, 杨超, 吕瑛, 屈盛官, 陈敏丹. 放电等离子烧结合成晶化相增强的块状 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}细晶复合材料[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(6): 1285-1291.
CHEN Wei-ping, WU Xue-mei, YANG Chao, LÜ Ying, QU Sheng-guan, CHEN Min-dan. Bulk Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} fine grain composites reinforced by crystallized phases fabricated by spark plasma sintering[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(6): 1285-1291
- [31] 陈敏丹. 放电等离子烧结制备 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}块状合金的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2009.
CHEN Min-dan. Synthesis of Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} bulk alloy by spark plasma sintering[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2009.
- [32] LI Y Y, CHEN Y, LIANG J H, YANG C. Effects of minor B₄C or C on amorphous Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} alloy powders synthesized by mechanical alloying[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, DOI: 10.1007/s10904-011-9566-7.
- [33] WU X M, CHEN W P, YANG C, QU S G, LI Y Y. Fabrication of Ti₆₆V₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} bulk composites with high strength by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase[J]. *Adv Mater Res*, 2011, 284/286: 25-31.
- [34] ZHANG L C, XU J, MA E. Mechanically alloyed amorphous Ti₅₀(Cu_{0.45}Ni_{0.55})_{44-x}Al_xSi₄B₂ alloys with supercooled liquid region[J]. *J Mater Res*, 2002, 17: 1743-1749.
- [35] YANG C, CHEN W P, ZHAN Z J, CHEN M D, YANG J Y, GUO L, ZHANG X Y, LIU R P, WANG W K. Phase transition of shock-loaded ZrTiCuNiBe bulk metallic glass under continuous heating[J]. *Mater Trans JIM*, 2008, 49(4): 869-873.
- [36] MALEKAN M, SHABESTARI S G, ZHANG W, SEYEDEIN S H, GHOLAMPOUR R, MAKINO A, INOUE A. Effect of Si addition on glass-forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glass[J]. *Mater Sci Eng A*, 2010, 527: 7192-7196.
- [37] WANG W H. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses[J]. *Prog Mater Sci*, 2007, 52: 540-596.
- [38] 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: China, 200810219203.4[P]. 2009-07-29.
- [39] LI Y Y, YANG C, CHEN W P, LI X Q, QU S G. Ultrafine-grained $Ti_{66}Nb_{13}Cu_8Ni_{6.8}Al_{6.2}$ composites fabricated by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase[J]. *J Mater Res*, 2009, 24: 2118-2122.
- [40] LI X Q, YANG C, CHEN W P, QU S G, LI Y Y. Microstructure and mechanical properties of SPSed (spark plasma sintered) $Ti_{66}Nb_{13}Cu_8Ni_{6.8}Al_{6.2}$ bulk alloys with and without WC addition[J]. *Mater Trans*, 2009, 50: 1720-1724.
- [41] 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 $Ti_{66}Nb_{13}Cu_8Ni_{6.8}Al_{6.2}$ composites by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase[J]. *Mater Sci Eng A*, 2010, 528: 486-493.
- [42] 陈友, 梁甲宏, 杨超, 李小强, 肖志瑜, 李元元. 放电等离子烧结-非晶晶化法合成 $Ti_{70}Nb_{7.8}Cu_{8.4}Ni_{7.2}Al_{6.6}$ 复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1335-1341.
CHEN You, LIANG Jia-hong, YANG Chao, LI Xiao-qiang, XIAO Zhi-yu, LI Yuan-yuan. Fabrication of crystallized $Ti_{70}Nb_{7.8}Cu_{8.4}Ni_{7.2}Al_{6.6}$ composites by spark plasma sintering or crystallization of amorphous phase[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(6): 1335-1341.
- [43] GOULDSTONE A, KOH H J, ZENG K Y, GIANNAKOPOULOS A E, SURESH S. Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films[J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 2277-2295.
- [44] YANG B, NIEH T G. Effect of the nanoindentation rate on the shear band formation in an Au-based bulk metallic glass[J]. *Acta Mater*, 2007, 55: 295-300.
- [45] SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling[J]. *Prog Mater Sci*, 2001, 46: 1-184.
- [46] ECKERT J. Mechanical alloying of highly processable glassy alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, 226/228: 364-373.
- [47] KIM M S, KOCH C C. Structural development during mechanical alloying of crystalline niobium and tin powders[J]. *J Appl Phys*, 1987, 62: 3450-3453.
- [48] 杨俊逸, 李小强, 郭亮, 陈维平, 李元元. 放电等离子烧结(PS)技术与新材料研究[J]. *材料导报*, 2006, 20(6): 94-97.
YANG Jun yi, LI Xiao-qiang, GUO Liang, CHEN Wei-ping, LI Yuan-yuan. Spark plasma sintering technology and its application in preparation of advanced materials[J]. *Materials Review*, 2006, 20(6): 94-97.
- [49] YAMASAKI T, MAEDA S, YOKOYAMA Y, OKAI D, FUKAMI T, KIMURA H M, INOUE A. Viscosity measurements of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ supercooled liquid alloys by using penetration viscometer under high-speed heating conditions[J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 1102-1106.
- [50] KODERA Y, YAMAMOTO T, TOYOFUKU N, OHYANAGI M, MUMIR Z A. Role of disorder-order transformation in consolidation of ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41: 727-732.
- [51] 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]. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528: 1897-1900.
- [52] SPAEPEN F. A microscopic mechanism for steady-state inhomogeneous flow in metallic glasses[J]. *Acta Metall*, 1977, 25: 407-415.
- [53] HAJLAOUI K, YAVARI A R, DOISNEAU B, LEMOULEC A, BOTTA W J F, VAUGHAN G, GREER A L, INOUE A, ZHANG W, KVICK A. Shear delocalization and crack blunting of a metallic glass containing nanoparticles: In situ deformation in TEM analysis[J]. *Scripta Mater*, 2006, 54: 1829-1834.
- [54] TABOR D. *The Hardness of metals*[M]. New York: Oxford University Press, 1951.
- [55] LEYENS C, PETERS M. *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

(编辑 龙怀中)

李元元教授简介

李元元, 博士, 教授, 博士生导师, 国家杰出青年科学基金获得者。现任国家金属材料近净成形工程技术研究中心主任, 兼任中国材料研究学会副理事长、中国有色金属学会粉冶委员会副主任委员、中国金属学会材料科学分会副主任委员等职务。长期从事材料加工工程、材料成形装备制造等方向的教学和科研工作。先后主持国家自然科学基金重点、国家科技支撑计划、国家“863”计划、国防军品配套等国家级项目24项、部省级项目32项。获国家科技进步二等奖2项和省部科技一等奖4项、二等奖2项, 中国专利优秀奖1项; 获授权发明专利40项, 软件著作权3项; 发表学术论文216篇, 其中SCI收录92篇, EI收录152篇; 出版和合作出版专著各1部、出版教材1部, 参编著作3部。