# B2-CuZr 相增强非晶复合材料组织调控研究进展

张 震[1]，吕书林[1]，吴树森[1]，郭 威[1,2,3]

(1. 华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室，湖北 武汉 430074)

(2. 湖南大学 汽车车身先进设计及制造国家重点实验室，湖南 长沙 410082)

(3. 深圳华中科技大学研究院，广东 深圳 518057)

**摘 要**：B2-CuZr 相增强非晶合金因增强相特殊的“相变诱导塑性”而表现出优于传统增强相的综合力学性能，成为近年来材料领域的研究热点之一。然而原位自生 B2-CuZr 相的含量、尺寸及其分布难以调控，且铸造过程中易发生共析分解，限制了此类材料的应用范围。通过铸造工艺控制、合金成分调控及后处理等方法可有效解决上述问题。本文将对 B2-CuZr 相增强非晶复合材料的组织特点、增强机制及复合组织调控方法等方面进行综述，并对其未来发展进行简要展望。

**关键词**：非晶合金基复合材料；原位自生 B2-CuZr 相；组织调控；力学性能

**中图法分类号**：TG139.+8 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2023)06-2253-11

非晶合金由于具有长程无序、短程有序的特殊原子排布，表现出优于晶态材料的高强度、大弹性极限、高硬度等特点，在航空航天、军工武器等领域有着广泛的应用前景[1-3]。然而，大多数非晶合金的室温脆性制约了其应用。非晶合金依靠局部原子团簇剪切转变区的剪切流变进行形变。随着外加应力增大，剪切转变区数量增加且彼此相连，形成一条数十纳米宽的局域剪切带并伴随着温度升高及软化，导致其快速失稳[4]。研究表明，通过原位自生或直接添加的方法可在非晶合金基体中引入第二相，形成非晶复合结构，有效改善非晶合金的室温塑性[5-6]。通过调控第二相的结构、尺寸、体积分数和分布等，使得基体中的韧性第二相有效阻碍单一剪切带的快速扩展，使剪切带发生分枝、增殖等行为，形成多重剪切带（如图 1 所示），降低局域剪切流变程度，极大地提高了非晶合金的室温塑韧性[7]。然而，非晶复合材料的室温塑性虽有一定提高，但依然表现出加工软化特征，无法满足实际工程需要。

基于上述问题，Pauly[8]和 Wu[9]等提出了非晶复合材料的“TRIP”（Transformation-Induced Plasticity）效应，即向非晶基体中引入 B2 相（奥氏体相），其在形变过程中可发生应力诱发马氏体相变，从而使得复合材料不仅具有优异的室温塑性变形能力，而且表现出明显的加工硬化行为[10-12]。在现有的 B2 相增强非晶复合体系中，CuZr 基非晶合金相较于 ZrCo 基、TiCu 基非晶合金能够较易形成 B2 相，基体非晶形成能力强，更易制备成大尺寸非晶复合材料，因此 B2 相增强 CuZr 基非晶复合材料引起了学者的广泛关注[13-16]。

然而，CuZr 基非晶基体中析出的 B2-CuZr 相在凝固过程中的稳定性不足，易在凝固过程中分解为其他金属间化合物，或由残余热应力诱发部分马氏体转变。

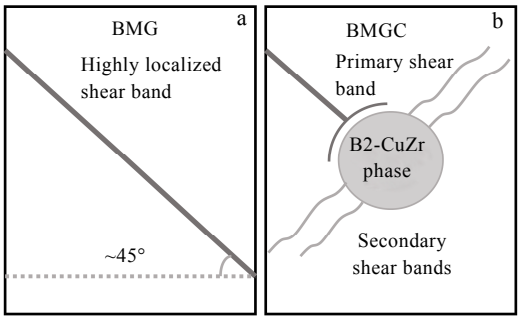


图 1 非晶合金及 B2-CuZr 相增强非晶复合材料中剪切带扩展示意图

Fig.1 Schematic diagrams of shear band propagation in amorphous alloy (a) and B2-CuZr (b) reinforced amorphous alloy matrix composites[7]

**收稿日期**：2022-06-17

**基金项目**：国家自然科学基金（52101138）；湖北省自然科学基金（2020CFB259）；新金属材料国家重点实验室开放基金（2020-Z01）；金属材料强度国家重点实验室开放基金（20202205）；广东省基础与应用基础研究基金（2020A1515110531）；汽车车身设计及制造国家重点实验室开放基金（32015001）

**作者简介**：张 震，男，1998 年生，硕士生，华中科技大学材料科学与工程学院，材料成形与模具技术国家重点实验室，湖北 武汉 430074，E-mail: zhang_zhen@hust.edu.cn

虽然通过元素微添加可提高 B2 相的稳定性，但不同元素种类及添加量的作用不同，其中规律比较复杂[17]。此外，B2-CuZr 相析出与生长过程较难控制，难以细化以进一步提高复合材料的机械性能。最后，B2-CuZr 相在应力作用下的变形机制尚未完全明确。本文将围绕 CuZr 非晶合金中 B2-CuZr 相的引入，复合材料成分－工艺－组织之间的关系，B2-CuZr 相的调控方法及变形机制进行简单综述与展望。

## 1　B2-CuZr 相增强非晶复合材料设计判据

根据 Zr-Cu 二元相图，在低于 988 K 的温度下，高温奥氏体 B2-CuZr 相会发生共析分解反应，生成稳定的 $Cu_{10}Zr_7$ 和 $CuZr_2$。因此，B2-CuZr 相是一种高温亚稳相，只能在共析分解起始温度($T_f$)以上稳定存在。因此，如何将 B2-CuZr 相保存至室温，制备得到 B2-CuZr 增强非晶复合材料制备是首先需要解决的一个关键问题。

图 2 为 Zr-Cu 合金的连续冷却转变（CCT）示意图[18]。在较高的冷速下（高于非晶临界冷却速率 $R_c$），体系可完全形成非晶结构。因此，非晶临界冷却速率($R_c$)反应了材料的非晶形成能力：$R_c$ 越小，体系非晶形成能力越大。$R_{B2}$（B2 相的临界冷却速率）则是 B2-CuZr 不发生马氏体转变（martensitic transformation，MT）的临界冷速，其大小反映了 B2-CuZr 的稳定性。同时，体系的共析分解起始温度($T_f$)也与 B2-CuZr 相的稳定性有关，较高的 $T_f$ 表示析出 B2-CuZr 相的稳定性降低，需要较高的冷速才能避免发生马氏体相变。从图 2 可以看出，通过成分及冷速的调控，是可以获得单一 B2-CuZr 相增强非晶复合材料的。冷速一定的条件下，需要合金体系具有较低的 $R_c$（易于析出第二相）和较低的 $R_{B2}$ 或较低的 $T_f$（B2 相易于形成且不易分解），但为了提高复合材料的尺寸，又需要合金体系的 $R_c$ 较低，同时材料成分对于非晶形成能力和 B2-CuZr 相稳定性的影响十分复杂。

为进一步说明热力学和动力学的协调关系，前期研究根据非晶体系的特征温度（玻璃化转变温度 $T_g$、初始结晶温度 $T_x$、共析分解起始温度 $T_f$、液相线温度 $T_l$ 等）提出了一系列参数来反映 ZrCu 基非晶合金的非晶形成能力及 B2 相的稳定性。例如，一般较大的过冷液相区（$\Delta T_x=T_x-T_g$）代表体系非晶形成能力越高，而较宽的马氏体相变温度范围（马氏体相变起始温度与结束温度之间的差值）则代表着 B2-CuZr 相稳定性越低。

近年来，Song[19]等人提出了一个新的参数 $K$（$K=T_f/T_l$）来表征 B2-CuZr 相的稳定性，其中 $T_f$ 和 $T_l$ 分别是加热过程中马氏体相变的最终温度及合金的液相线温度。他们认为 B2-CuZr 相的形成是在温度低于 $T_l$ 时与合金液相竞争，在当温度低于 $T_f$ 时与共析化合物竞争。根据上述理论，CuZr 基非晶合金可分为三组：$K$ 值低于 0.7，可制备得到尺寸较小的非晶复合材料或全结晶合金；$K$ 值在 0.7~0.94 之间，可制备出中等尺寸的非晶复合材料；$K$ 值大于 0.94，可制备得到同时含有 B2-CuZr 相和马氏体板条的非晶复合材料。

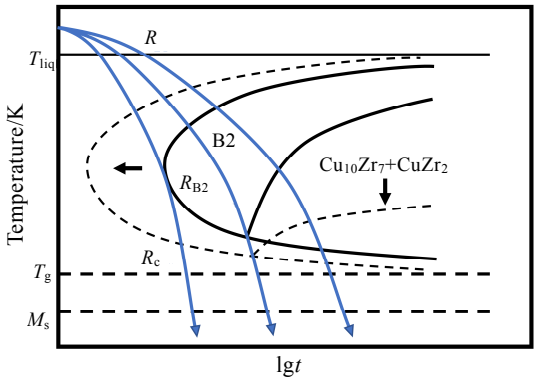


图 2　Zr-Cu 合金在冷却过程中的连续冷却转变(CCT)示意图

Fig.2　CCT curves of Zr-Cu alloy during solidification[18]

## 2　B2-CuZr 相的增强机制

B2 相具有 2 方面的增强机制[4]：一方面，基体中的剪切带不能穿透柔软且有延展性的 B2 相，因此可阻碍基体主剪切带快速扩展。同时，基体和 B2 相之间的界面提供了潜在的剪切带萌生位点，造成剪切带在界面处增殖。此外，传播方向的改变使得二次剪切带与主剪切带相交，造成剪切带间的交互作用，形成多重剪切带；另一方面，变形过程中的应力诱发马氏体相变提高了其加工硬化能力，相变过程释放了界面处的应力集中，延缓了自由体积的累积，造成剪切带扩展受阻，进一步提高材料的塑性变形能力。

含 B2 相的 CuZr 基非晶复合材料的变形在宏观上可分为弹性变形和塑性变形阶段，对应于微观上的非晶基体形变及 B2 相的形变与相变[20-21]，如图 3 所示，具体可描述为：（1）当样品受到外载荷时，基体与 B2 相同时发生弹性变形；（2）随着载荷的增加，超过 B2 相的弹性极限，B2 相开始塑性变形，而弹性极限更高的非晶基体仍处于弹性变形阶段，称为过渡变形阶段；（3）当外加应力超过非晶基体的弹性极限时，基体剪切带萌生，发生塑性变形；（4）外加应力超过宏观屈服应力后，复合材料进入塑性变形，直到被破坏。

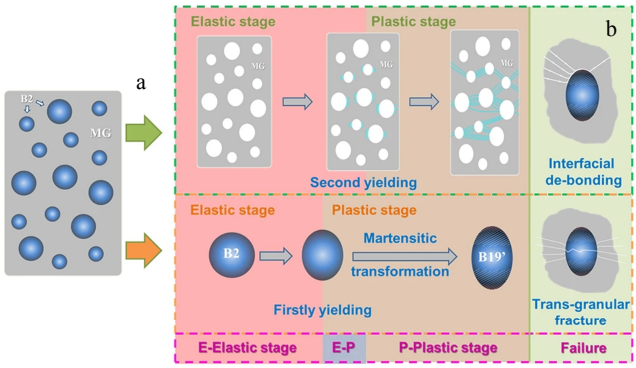


图 3　B2 相增强非晶复合材料的形变过程示意图

Fig.3　Schematic diagrams of the deformation process of B2 phase reinforced amorphous alloy matrix composites[21]: (a) amorphous alloy matrix composites containing B2 phase; (b) evolution of amorphous matrix and B2 phase during various deformation stage

铜模铸造是 B2-CuZr 相增强块体非晶复合材料的主要制备方法，铸模的“模壁冷却效应”使试样截面内存在较大的冷速差异，导致 B2-CuZr 相无法在截面内均匀形核生长，极易团聚形成大块 B2-CuZr 相。一般来说，试样表层冷速大易形成非晶，中心部位冷速小会大面积析出 B2-CuZr。随着试样截面的增大，内部冷速非均匀性提高，B2-CuZr 相的分布均匀性更差。总之，因铜模铸造过程中冷速的不可控性，造成析出的 B2-CuZr 相分布不均、尺寸粗大限制了原位自生 B2-CuZr 相增强非晶复合材料的力学性能提高[22]。

如图 4 所示，基于有限元模拟结果表明，B2 相分布不均匀时基体中仅形成主剪切带，表现出典型局域化剪切流变特征；而当 B2 相均匀分布时，应变场分布更加均匀，剪切带相互作用并发生增殖行为，最终有利于多重剪切带的形成，进一步提高复合材料的室温塑性[23-24]。Wu[24]等人也发现小尺寸 B2 相弥散分布时，基体剪切带的自由行程变短，有利于剪切带与 B2 相间的相互作用。虽然可通过合金成分调控（降低 B2 相析出量）来促进小尺寸 B2 相的弥散分布，但 B2 相含量降低又牺牲了材料的力学性能。因此，需开展高 B2 相含量下 B2 相尺寸及分布状态的调控优化研究。

上述研究发现，减小 B2 相尺寸并促进其分散均匀性，能够使复合材料表现出从单一剪切带的局部变形到均匀变形的转变。同时，B2 相的排列方式也会对复合材料的剪切机制和力学性能造成影响。李卫卫等[25]人通过分子动力学模拟研究了不同尺寸 B2 相对齐排列和交叉排列时，$Cu_{64}Zr_{36}$ 非晶力学性能的演化规律。如图 5 所示，对于尺寸较小的 B2 相模型，力学性能

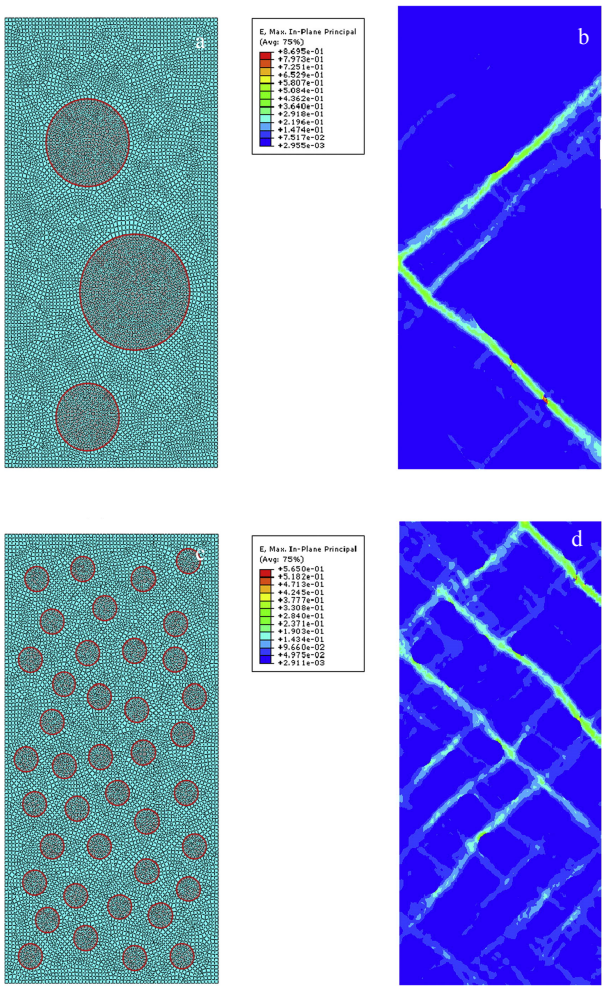


图 4　B2 相含量相同但尺寸与分布不同时的复合材料有限元分析模型及拉伸应变 4%时复合材料内部应变场分布状态

Fig.4　Finite element analysis models of B2 phase reinforced amorphous alloy matrix composites with the same volume fraction of B2 phase and different sizes and distributions (a, c); stress distributions at the tensile strain of 4% (b, d)[24]

没有因不同的 B2 相排列方式而表现出明显的差异，这是由于 B2 相尺寸较小，对剪切带的萌生和扩展不会产生很大影响。而随着 B2 相尺寸的增大，相对于交叉排列(AB)的复合材料模型而言，对齐排列(AA)的模型更容易造成局部应力集中，从而得到更高的极限应力，但同时由于其排列方式限制了剪切变形区域，使得塑性较差。

B2-CuZr 相的增强效果与增强相的体积含量、平均尺寸以及排列方式都息息相关，实际上 B2-CuZr 相增强非晶复合材料的变形机制十分复杂。例如，变形过程中的弹性能与经由孪晶界、相界等缺陷移动造成的能量耗散都很难估算，目前无论通过试验测试还是建立复合模型进行模拟，都难以完整清晰地解释

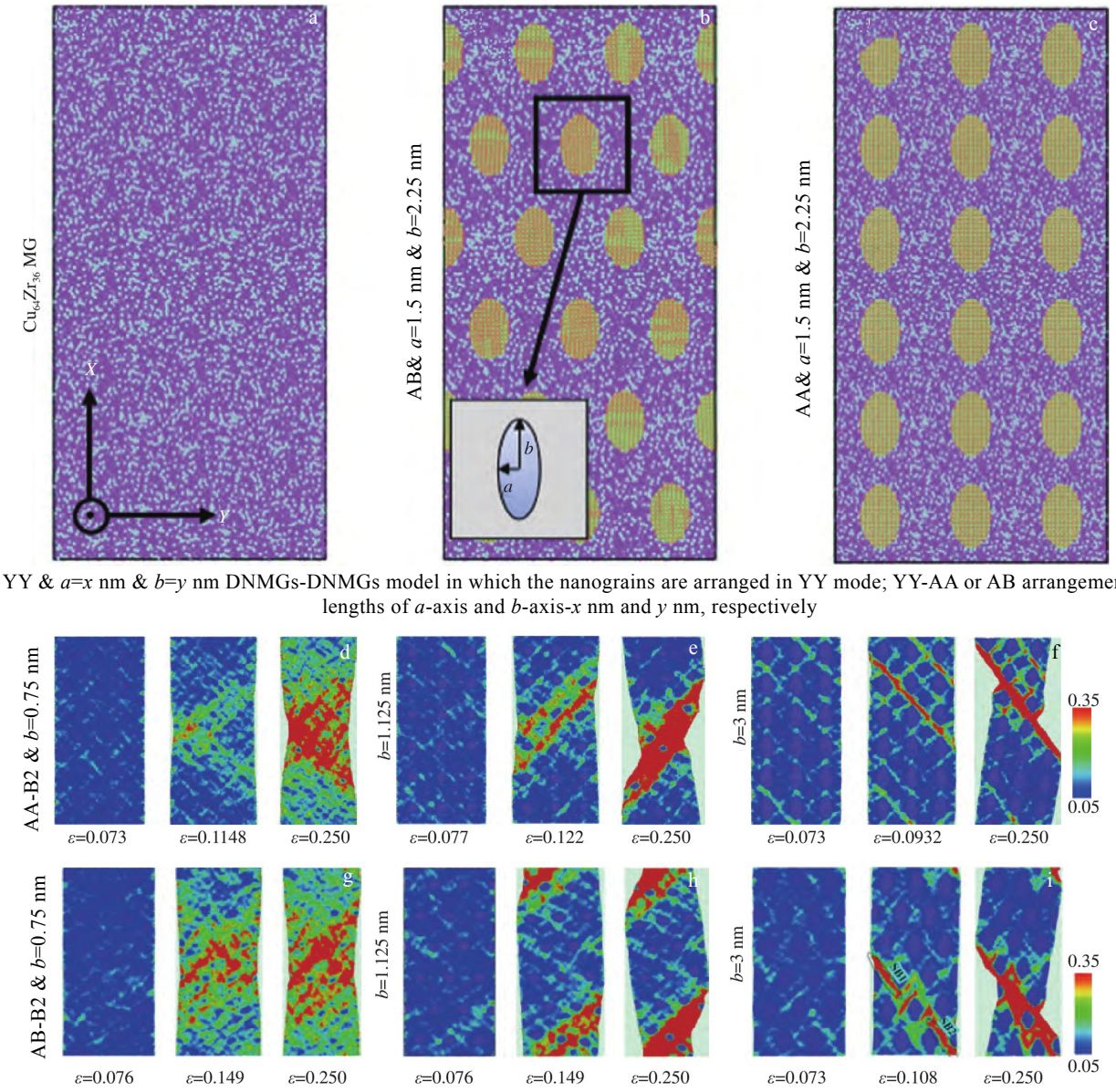


图 5　$Cu_{64}Zr_{36}$ 金属玻璃的建模模型，B2 相交叉排列(AB)复合材料的原子模型图，B2 相对齐排列(AA)双相复合材料的原子模型图及具有不同尺寸 AA 排列 B2 相复合材料在不同应变下的原子剪切应变图及具有不同尺寸 AB 排列 B2 相复合材料在不同应变下的原子剪切应变图

Fig.5　Atomic models of $Cu_{64}Zr_{36}$ metallic glass (a); atomic model diagram of composite materials with cross arrangement (AB) (b); atomic model diagram of composite materials with orthogonal arrangement (AA) (c); atomic shear strain diagrams of the AA-B2 phase composites with different nanocrystalline distributions at different strains (d-f); atomic shear strain diagrams of the AB-B2 phase composites with different nanocrystalline distributions at different strains (g-i)[25]

B2-CuZr相增强非晶复合材料的变形机制。因此需要通过更多更深入的创新性手段来揭示变形过程中的组织微结构变化，建立更加准确的本构关系及复合材料模型，通过试验检测与仿真模拟相结合的方式揭示B2-CuZr相增强非晶复合材料的变形机制。

## 3　B2-CuZr 相增强非晶复合材料的组织调控手段

### 3.1　熔炼工艺及样品尺寸

由于含有 B2 相的 CuZr 基非晶合金的玻璃形成能

力、B2 相稳定性与凝固过程息息相关，因此材料的冷却速率、熔炼工艺等会显著影响复合材料的组织与性能。

铜模喷铸制备棒状非晶复合材料的过程中，棒材冷却速率可近似表示为[26-27]：

$$\dot{T}=10/R^2 \quad (1)$$

其中，$\dot{T}$ 指冷却速度，单位为 K/s；$R$ 表示样品半径，单位为 cm。随着冷速的降低，即样品尺寸增大，复合材料显微组织演变可归纳为：单一非晶相→非晶基体+B2-CuZr→B2-CuZr+共析化合物→共析化合物[28]。Wu 等人[9]还报道了另一种微观结构演变路线：单一非晶相→非晶基体+B2-CuZr→非晶基体+B2-CuZr+$ZrAl_2$。从上述组织演变规律可知，B2-CuZr 相的共析分解往往发生在较低冷却速率情况下。

B2-CuZr 相增强非晶复合材料的微观结构与熔化工艺也密切相关，即熔化电流（熔化温度）越低，复合组织中非晶基体的体积分数越高。例如，对于 $Cu_{46}Zr_{46}Ag_8$（原子比）非晶合金而言，在 80 A 的电弧电流下，可制备得到单一非晶材料，而在 150 A 的电弧电流下，则会形成 B2 相体积分数为 73%的非晶复合材料[29]。类似地，对于 $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$（原子比）非晶合金而言，较低熔化电流下可获得完全非晶态组织，而随着熔化电流的增加，凝固过程中晶化相会析出[30]。Liu 等人[31]通过增加铜模吸铸前母合金的熔炼次数成功细化 B2 相尺寸并使其分布更加均匀，进一步提高了材料的力学性能。他们发现，随着熔炼次数增多，熔体中氧化物及氮化物含量，促进了 B2 相的异质形核，有利于 B2 相的弥散分布。

### 3.2　合金成分

合金成分是影响非晶合金基体玻璃形成能力及析出相种类、体积含量等的重要因素。前期研究总结出不同元素对 B2-CuZr 相增强非晶复合材料的影响规律，优化 B2 相的体积分数及分布状态[5, 15, 32-34]。研究表明，添加少量 Ag、Zn、Ni 和 Be 等元素会提升体系的玻璃形成能力，提高非晶合金的临界尺寸，而 Co、Hf 等元素则会损耗体系的玻璃形成能力。$(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_{100-x}Ag_x$($x$=0~10，at%)非晶复合体系会随着 Ag 含量的升高，其临界冷却速率从 9.74 K/s 降低到 0.81 K/s，其中 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ 的临界直径能够达到 6 mm[35-36]。而对于 Co 掺杂$(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_{100-x}Co_x$($x$=2, 4, 5, 15)体系，玻璃形成能力会随着 Co 含量的升高而降低[36]，掺杂 Hf[37]和 Ni[38]时也发现了类似的现象。同时，不同掺杂元素对体系 B2 相的热稳定性也会产生影响。如图 6 所示，掺杂不同元素对于增强相的马氏体相变起始温度（$M_s$）与奥氏体相变起始温度（$A_s$）会产生不同影响。其中，Zr-Cu-Al 体系因具有较大的玻璃形成能力及和较低的 B2 相变温度，能够制备出尺寸较大的非晶复合材料，具有十分广阔的应用前景[9,18,34,39-42]。然而，由于喷铸过程中的截面冷速差异，B2 相易分解为其他金属化合物或由热应力诱发发生马氏体转变。为进一步提高此体系的临界尺寸及 B2 相稳定性，学者们在 Zr-Cu-Al 体系基础上，通过添加不同元素来提高 B2 相稳定性，获得仅含有非晶基体和 B2-CuZr 增强相，无其他杂质相的复合组织。表 1 列出了在 Zr-Cu 和 Zr-Cu-Al 体系基础上量添加不同元素种类及含量时体系热学性能的具体数据[43-47]。

通过实验方法来研究合金成分对体系非晶形成能力和 B2 相稳定性的影响，往往周期长、成本高，且易受设备差异干扰。相比之下，基于分子动力学和热力学的成分设计能够快速确定具有较高玻璃形成能力的合金成分区间。其原理是利用晶体熔化焓（$\Delta H_m$）、晶体熔化熵（$\Delta S_m$）、晶体熔点（$T_m$）等参数计算与非晶形成能力呈负相关的晶化热力学驱动力，选取驱动力低的成分体系，抑制晶化相的结晶析出，从而得到大尺寸非晶合金。如图 7 所示，Jiang 等人[48]通过计算 Cu-Zr-Al-Sn 体系中每种二元共晶的热力学驱动力来

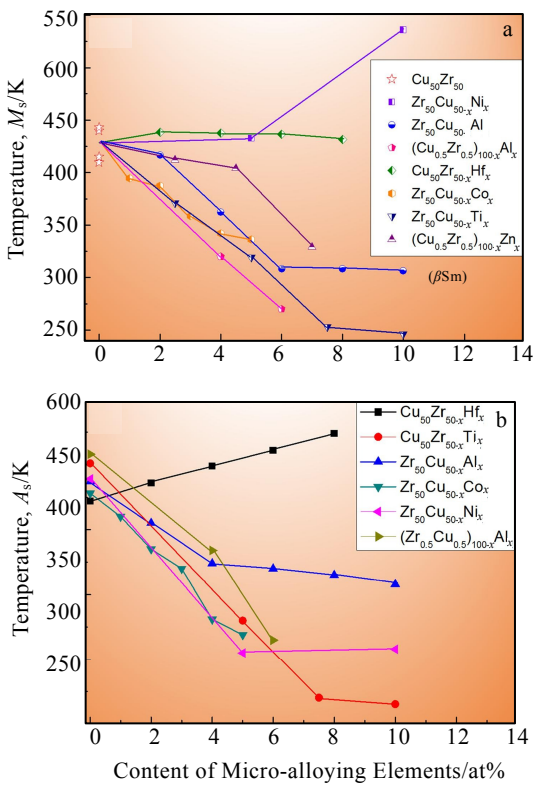


图 6　不同元素微添加对锆铜基非晶合金体系 $M_s$ 和 $A_s$ 的影响

Fig.6　Effects of micro-alloying of different elements and contents on $M_s$ (a) and $A_s$ (b) temperatures[9,18,34,39-42]

表 1　元素微添加对玻璃转变温度($T_g$)，初始结晶温度($T_x$)，过冷液相区间($\Delta T_x=T_x-T_g$)，约化玻璃转变温度($T_{rg}=T_g/T_l$)和 $\gamma$ 系数 ($\gamma=T_x/(T_g+T_l)$)的影响

**Table 1　Effects of micro-alloying on glass transition temperature ($T_g$), onset crystallization temperature ($T_x$), supercooled liquid region ($\Delta T_x=T_x-T_g$), reduced glass transition temperature ($T_{rg}=T_g/T_l$) and $\gamma$ parameter ($\gamma=T_x/(T_g+T_l)$) [43-47]**

| Alloy | $T_g$/K | $T_x$/K | $\Delta T_x$/K | $T_{rg}$ | $\gamma$ | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu_{50}Zr_{50}$ | 665 | 712 | 47 | 0.543 | 0.377 | [43] |
| $Cu_{45}Zr_{50}Co_5$ | 676 | 712 | 35 | 0.507 | 0.355 | [43] |
| $Cu_{42.5}Zr_{50}Co_{10}$ | 687 | 728 | 41 | 0.485 | 0.349 | [43] |
| $Cu_{30}Zr_{50}Co_{20}$ | 690 | 717 | 27 | 0.595 | 0.327 | [43] |
| $Cu_{49.25}Zr_{49.25}Zn_{1.5}$ | 671 | 711 | 40 | 0.505 | 0.354 | [44] |
| $Cu_{48.75}Zr_{48.75}Zn_{2.5}$ | 673 | 721 | 48 | 0.506 | 0.359 | [44] |
| $Cu_{47.75}Zr_{47.75}Zn_{4.5}$ | 674 | 724 | 50 | 0.513 | 0.361 | [44] |
| $Cu_{49}Zr_{49}Ag_2$ | 675 | 721 | 46 | 0.577 | 0.382 | [45] |
| $Cu_{47}Zr_{47}Ag_6$ | 678 | 729 | 51 | 0.571 | 0.393 | [45] |
| $Cu_{46}Zr_{46}Ag_8$ | 670 | 735 | 65 | 0.597 | 0.399 | [46] |
| $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ | 683 | 737 | 54 | - | 0.403 | [46] |
| $Cu_{48}Zr_{48}Al_4$ | 410 | 470 | 60 | 0.573 | 0.396 | [47] |
| $Cu_{45}Zr_{48}Al_4Ga_3$ | 430 | 490 | 60 | 0.599 | 0.406 | [47] |
| $Cu_{40}Zr_{48}Al_4Ag_8$ | 411 | 483 | 72 | 0.606 | 0.417 | [47] |
| $Cu_{46.5}Zr_{48}Al_4Nb_{1.5}$ | 414 | 471 | 57 | 0.582 | 0.398 | [47] |
| $Cu_{47.5}Zr_{48}Al_4Ni_{0.5}$ | 415 | 470 | 55 | 0.577 | 0.395 | [47] |
| $Cu_{47.5}Zr_{48}Al_4V_{0.5}$ | 422 | 474 | 52 | 0.583 | 0.396 | [47] |
| $Cu_{47.7}Zr_{48}Al_4Co_{0.3}$ | 417 | 471 | 54 | 0.577 | 0.395 | [47] |
| $Cu_{47.5}Zr_{48}Al_4Cr_{0.5}$ | 416 | 471 | 55 | 0.577 | 0.395 | [47] |
| $Cu_{47.5}Zr_{48}Al_4Fe_{0.5}$ | 419 | 470 | 51 | 0.580 | 0.394 | [47] |

评估结晶相的析出能力，并由此确定初始混合比，构建合金体系中竞争结晶相之间的析出平衡，在此基础上微调混合系数，得到了晶化热力学驱动力最低的合金成分，开发出临界尺寸为 7 mm 的 $Cu_{47.3}Zr_{45.8}Al_{6.4}Sn_{0.5}$(at%)，并在试验中得到验证。

### 3.3　异质形核

由于 B2 相是在凝固过程中原位析出，因此引入 B2 相的异质形核基底将促进 B2 相的非均匀形核，细化其尺寸，并使其分布更加均匀化。前期研究中，基于在 Cu-Zr-Al 体系中微添加 Nb 元素[49-50]，发现体系保持高强度的同时，塑性能够达到 8%，且发生明显的加工硬化行为。研究发现，由于 Nb 的晶体结构是 bcc 结构，晶格参数 $a$=0.33004 nm，接近 B2-CuZr 相的晶格参数（$a$=0.32562 nm），并且 Nb 具有较高的熔点(2477 ℃)，在凝固过程中会优先析出、充当 B2-CuZr 相的异质形核基底，促进 B2 相的均匀析出（如图 8 所示），提高 B2 相增强非晶复合材料的室温塑性变形能力。此外，富 Nb 相的剪切模量和泊松比分别为 38 GPa 和 0.4，与基体接近，因此 Nb 的添加在提升塑性的同时不会牺牲材料的强度[51]。

受上述研究启发，后续学者们又陆续研究了其他难熔元素，如 Ta 和 W，对于 B2 相弥散分布的促进作用[52-56]。Song[57]等研究了 TaW 颗粒的形态，如尺寸、形状、体积分数等，发现加入 2~20 μm TaW 颗粒后合金由非晶基体、大量 B2-CuZr、TaW 相及少量马氏体相组成，而加入 70~500 μm 的 TaW 颗粒后合金由少量非晶基体与大量结晶相组成，包括 B2-CuZr、马氏体 CuZr 相及其他共析化合物相。上述结果说明较大的高熔点颗粒会促进 B2-CuZr 相的形成并加剧其共析分解反应。因此，孕育处理需引入大量的弥散型异质形核基底，来抑制 B2-CuZr 相的共析分解。另外，异质形核基底引入方式有原位自生或直接添加 2 种，其中由原位自生方法得到的异质形核基底与 B2-CuZr 间不存在氧化物层或界面层，且更容易大量引入并均匀分布，

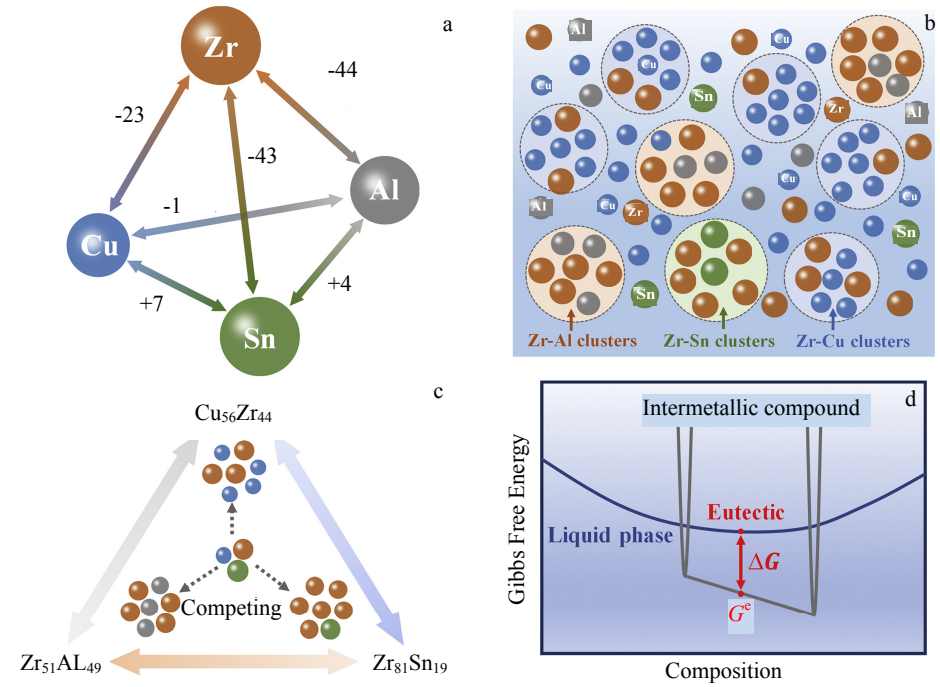


图 7　Cu-Zr-Al-Sn 合金体系中各组成元素的混合热关系示意图、合金熔体中可能生成的团簇结构示意图、二元共晶之间的竞争示意图；及共晶点平衡混合相的热力学驱动力计算

Fig.7　Schematic diagrams of the relationship of mixing heat among constituent elements in the Cu-Zr-Al-Sn alloy system (a), the possible cluster structures in the alloy melt (b), and the competition between binary eutectics (c); the calculation results of thermodynamic driving force of equilibrium mixture phase at the eutectic point (d)[48]

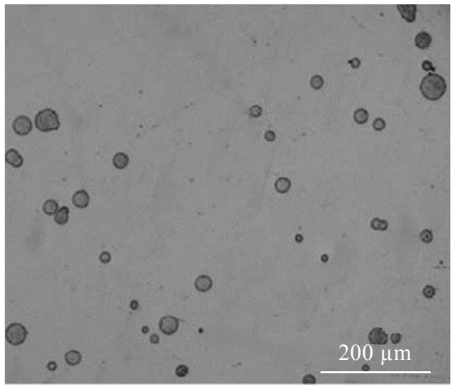


图 8　$Cu_{44.3}Zr_{48}Al_4Nb_{3.7}$ 非晶复合材料的 SEM 照片

Fig.8　SEM image of $Cu_{44.3}Zr_{48}Al_4Nb_{3.7}$(at%) amorphous alloy matrix composites[50]

可显著提升复合材料的力学性能[58]，但是原位自生方法工艺设计困难，需要学者们进一步研究。

### 3.4　非晶后处理法

虽然利用元素微添加、熔炼工艺调控、孕育处理等方法，可制备得到不同的 B2 相增强非晶复合材料。然而，上述方法仍有以下不足：(1) 难以确保 B2-CuZr 相的均匀分布；(2) 难以彻底避免其他脆性共晶化合物的生成。

非晶后续退火热处理过程中，退火温度和保温时间对样品微观结构起着至关重要的作用[59]。通常，退火温度位于玻璃化转变温度（$T_g$）和初始结晶温度($T_x$)之间，即所谓的过冷液相区间。退火保温时间则需根据合金种类及退火温度来确定。一般情况下，结构不均匀度更高的非晶基体需要更长的退火时间与更高的退火温度。根据二元 Zr-Cu 相图，在退火温度低于 988 K 时，B2-CuZr 不会优先从非晶基体中析出[60]，而是优先析出 $Cu_{10}Zr_7$ 和 $CuZr_2$ 等化合物[61]。Zhou 等人[62]将非晶态（$(Cu_{0.43}Zr_{0.48}Al_{0.09})_{98}Y_2$ 分别加热到 726、746 和 938 K，发现 $CuZr_2$ 在低温退火时优先析出，而高温退火时会形成 B2-CuZr 相。对 $Cu_{50}Zr_{50}$[60]、$Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$[63] 和 $(Cu_{0.5}Zr_{0.5})_{100-x}Ag_x$[32]进行退火处理发现，$Cu_{10}Zr_7$ 和 $CuZr_2$ 等化合物在结晶开始时首先析出，随着保温时间的延长，其体积分数逐渐升高。而随着退火温度的升高，在高于共晶点的退火温度下，析出相开始转变为 B2 相[60, 63]。由上述结果可知，B2-CuZr 相易在高温区析出，而平衡相易在低温区析出。常规退火处理的升温速率较低，不可避免地要经过低温相区，因此

常规退火方法难以得到单一 B2-CuZr 相增强的非晶复合材料。

为了克服上述常规退火时升温速率较低的缺点，研究者引入了快速退火方法来制造仅含有 B2-CuZr 相的非晶复合材料[64]，并提出了一系列工艺优化方案。快速退火方法根据热源分为快速电流加热和快速感应加热，其装置示意图如图 9 所示[65-66]。利用电流或电磁场对样品进行快速加热，然后迅速关闭电流，快速冷却保留析出的 B2-CuZr 相。快速退火的优势在于加热手段采用可控频率与大小的电流，加热速率得到极大提高，能够有效抑制低温平衡相的析出，得到仅含有 B2-CuZr 相的非晶复合材料。快速退火时样品最终组织与电流密度及作用时间密切相关。Kosiba 等人[65]通过快速感应加热处理后发现 ZrCu 基非晶复合材料的机械性能得到了极大提高。Okulov 等人[64]对 $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ 非晶条带进行快速电流加热处理时通过改变电流大小和作用时间，发现在一定的工艺条件下可得到由 B2-CuZr 和少量的 $Cu_{10}Zr_7$ 相（约 4%, 体积分数）组成的完全晶化组织；而在另一条件下能够制备出仅含尺寸为(5±2) μm、体积分数为 33%的 B2-CuZr 相增强非晶复合材料。热处理后的样品加工硬化和拉伸延展性显著提高。由此可见，在快速电流加热退火过程中，合金状态与电流密度和作用时间密切相关，需要对此进行深入研究。

对于仅需表面性能得到提高的服役要求，可通过表面激光处理细化复合组织，提升力学性能。通过严格控制表面激光处理的工作电压、脉冲宽度和光束扫描速度等参数，可在非晶基体中引入 B2 相[67]。Wu 等人[68]对 $Cu_{46.5}Zr_{47.5}Al_5Co_1$ 非晶棒在 220 V 的工作电压下进行表面激光处理，使用的激光扫描速度、脉冲宽度和直径分别为 200 mm/min、1 ms 和 1 mm，成功在非晶基体中引入了体积分数为 5%的微/纳米级球形 B2-CuZr 相。B2 相主要分布在热源集中的 120~160 μm 深度的表层中，同时在其周围 40 μm 宽的热影响区内不

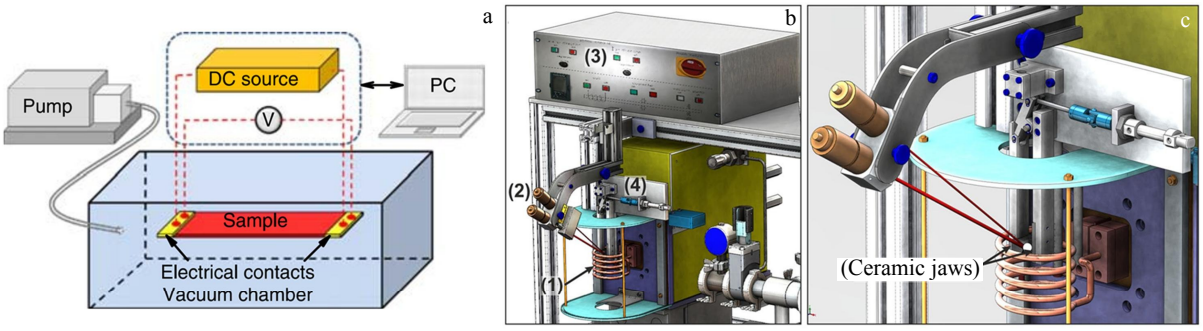


图 9　快速退火试验装置示意图

Fig.9　Schematic diagrams of rapid annealing instrument (a); appearances of rapid current heating and annealing (b) and rapid induction heating and annealing (c) [65-66]

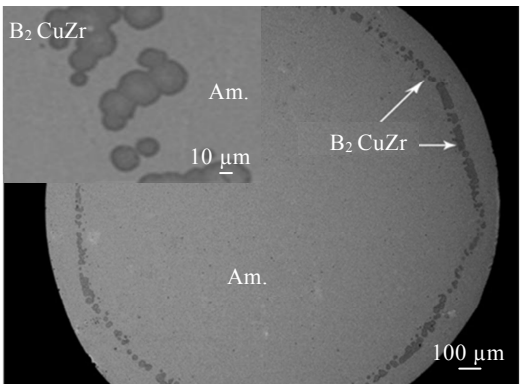


图 10　退火 Zr-Cu-Al-Co 非晶复合材料的组织结构

Fig.10　Microstructures of annealed Zr-Cu-Al-Co amorphous alloy matrix composites[68]

同程度地析出了纳米晶（如图 10 所示）[68]。Cheng 等人[69]分别以 65、100 和 150 mm/min 的光束扫描速度处理 $Cu_{45.75}Zr_{46.75}Al_{6.5}Co_{1.0}$ 非晶板材，发现在 65 mm/min 时，B2-CuZr 相可从基体中析出，而在 100 和 150 mm/min 时，没有观察到 B2-CuZr 相。Fornell 等人[70]以 3 种不同强度电流 28.5、29 和 30 A 处理 $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ 棒材时发现在 29 A 下处理得到的复合材料中只有 B2- CuZr 相，而在 30 A 时还有出现 $Al_2O_3$ 和 ZrO。可见，激光熔化处理时复合材料的微观结构对激光参数非常敏感。

## 4　结果与展望

B2-CuZr 相增强非晶复合材料中，B2 相易分解为其他金属化合物，或由热应力诱发发生马氏体转变，

同时样品截面的冷速分布又会造成 B2 相尺寸粗大、分布不均，极大限制了 B2-CuZr 相增强非晶复合材料的应用。研究者提出一系列方法来调控 B2-CuZr 相的含量、分布、尺寸及稳定性，主要总结为以下几点：

1）通过控制熔炼工艺参数（电流大小、熔炼次数、样品尺寸）等调控复合组织，可得到一定尺寸的 B2-CuZr 相增强非晶复合材料产品，但受“模壁冷却效应”影响，B2-CuZr 相不能实现均匀分布。

2）通过调整合金成分改善非晶形成能力，能够降低 B2 相析出量来促进小尺寸 B2 相的弥散分布，但是 B2 相含量降低又牺牲了材料的力学性能，而且合金成分对于体系的非晶形成能力和 B2-CuZr 相稳定性的影响十分复杂，基于分子动力学和热力学的成分设计方法能够快速确定目标成分区间，大大提升研究效率。

3）异质形核方法通过高熔点形核剂在凝固过程中优先析出、充当 B2-CuZr 相的异质形核基底，促进 B2 相的均匀析出，能够在保证强度的同时有效提高 B2 相增强非晶复合材料的室温塑性变形能力，但是体积较大的形核剂会加剧 B2-CuZr 相的共析分解反应，未来需要设计原位自生方法来引入大量的弥散型异质形核基底。

4）将快速退火、表面激光处理等后处理技术应用于非晶合金，能够有效控制 B2-CuZr 相的含量和分布，克服了“模壁冷却效应”的影响。但是受设备性能参数和工艺成熟水平限制，仍然难以避免会生成少量其他晶化相。

B2-CuZr 相增强非晶复合材料的未来发展方向主要在两方面：一方面在于继续优化合金成分，以模拟与实验相结合的方式，开发具有更高非晶形成能力和 B2 相稳定性的新型非晶成分体系；另一方面在于开发更加有效的非晶合金后处理技术，包括先进设备的开发和工艺参数的优化。

**参考文献　　References**


[1] Wang Weihua(汪卫华). *Advances in Physics*(物理学进展)[J], 2013, 33(5): 175

[2] Chen Y, Tang C, Jiang J Z. *Progress in Materials Science*[J], 2021, 121: 100 799

[3] Liu Riping(刘日平), Ma Mingzhen(马明臻), Zhang Xinyu(张新宇). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(4): 515

[4] Dong Jie(董　杰), Wang Yutian(王雨田), Hu Jing(胡　晶) *et al*. *Acta Mechanica Sinica*(力学学报)[J], 2020, 52(2): 379

[5] Lin Y, Lin C, Cao Z *et al*. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 272: 1

[6] Liu Xingfa(刘兴发), Chen Yan(陈　艳), Dai Lanhong(戴兰宏) *Science in China: Physics, Mechanics, Astronomy*(中国科学: 物理学、力学、天文学)[J], 2020, 50(6): 49

[7] Tercini M, de Aguiar Veiga R G, Zuniga A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 819: 153 046

[8] Pauly S, Gorantla S, Wang G *et al*. *Nature Materials*[J], 2010, 9(6): 473

[9] Wu Y, Wang H, Wu H H *et al*. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(8): 2928

[10] Zhang P C, Zhang C, Ouyang D *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2021, 192: 7

[11] Chen Y, Jiang J Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 856: 157 130

[12] Mousavian R T, Zavasnik J, Heidarzadeh A *et al*. *Applied Surface Science*[J], 2020, 505: 144 535

[13] Shao Y, Zhang Z, Guo W *et al*. *Intermetallics*[J], 2021, 137: 107 294

[14] Wang Haojie(王浩杰), Chen Shuangshuang(陈双双), Hu Qiang(胡　强) *et al*. *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2020, 28(5): 38

[15] Sun Xiaojun(孙小钧) , Jiang Hongxiang(江鸿翔), Zhang Lili (张丽丽) *et al*. *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2021, 41(1): 16

[16] Xu J, Ma L L, Xue Y F *et al*. *Journal of Materials Science*[J], 2016, 51(12): 5992

[17] Zeng Qiaoshi(曾桥石), Yi Ziliang(尹梓梁), Lou Hongbo (楼鸿波). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(4): 491

[18] Javid F A, Mattern N, Khoshkhoo M S *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 590: 428

[19] Song K K, Pauly S, Zhang Y *et al*. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(17): 6620

[20] Wang D M, Chen Y, Mu J *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2018, 153: 118

[21] Sun H C, Ning Z L, Wang G *et al*. *Scientific Reports*[J], 2018, 8: 1

[22] Zhang Zhihao(张志豪), Liu Xinhua(刘新华), Zhou Cheng(周成) *et al*. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(7): 1073

[23] Sopu D, Yuan X, Moitzi F *et al*. *Materials*[J], 2019, 12(9): 1

[24] Wu Y, Wang H, Wu H H *et al*. *Acta Materialia*[J], 2011, 59: 2928

[25] Li Weiwei(李卫卫), Song Haiyang(宋海洋), An Mingrong (安敏荣) *et al*. *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2021, 38(12): 4239

[26] Kuo C N, Huang J C, Li J B *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 590: 453

[27] Fan J T, Wu F F, Zhang Z F *et al*. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2007, 353(52-54): 4707

[28] Fan J T, Yan Y M. *Materials & Design*[J], 2018, 143: 20

[29] Tan J, Zhang Y, Sun B A *et al*. *Applied Physics Letters*[J], 2011, 98(15): 1

[30] Antonysamy A A, Pauly S, Dhindaw B K *et al*. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2011, 20(7): 1196

[31] Liu Z Q, Li R, Liu G *et al*. *AIP Advances*[J], 2012, 2(3): 1

[32] Song Huafeng(宋华锋), Wang Qing(王 庆), Fu Tao(付 涛) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2131

[33] Wang Yuan(王 远), Li Zhaolan(李朝岚), Zheng Jin(郑 进) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2584

[34] Wang Yuan(王 远), Zhan Zhaolin(詹肇麟),Yu Xiaohua(于晓华) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 427

[35] Song K K, Gargarella P, Pauly S *et al*. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 112(6): 1

[36] Pauly S, Kosiba K, Gargarella P *et al*. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2014, 30(6): 584

[37] Gao W H, Meng X L, Song G B *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 662: 578

[38] Yi G H, Zhang X Y, Qin J Q *et al*. *Computational Materials Science*[J], 2015, 110: 121

[39] Pauly S, Das J, Bednarcik J *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2009, 60(6): 431

[40] Meng F Q, Tsuchiya K, Yin F X *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 522: 136

[41] Qiu F, Shen P, Liu C *et al*. *Materials & Design*[J], 2012, 34: 143

[42] Jiang S S, Huang Y J, Wu F F *et al*. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2018, 483: 94

[43] Wang Z T, Pan J, Li Y *et al*. *Physical Review Letters*[J], 2013, 111: 135 504

[44] Ma Z C, Zhao H W, Ma X X *et al*. *Materials Letters*[J], 2020, 264: 127 315

[45] Ruiz-Larrea I, Lopez-Echarri A, Breczewski T *et al*. *Metals*[J], 2018, 8(4): 246

[46] Pushin V G, Pushin A V, Kuranova N N *et al*. *Physics of Metals and Metallography*[J], 2016, 117(12): 1261

[47] Cao D, Wu Y, Liu X J *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 382

[48] Jiang H R, Wei X S, Lu W F *et al*. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2019, 521: 119 531

[49] Ning Z L, Liang W Z, Zhang M X *et al*. *Materials & Design*[J], 2016, 90: 145

[50] Samavatian M, Gholamipour R, Samavatian V *et al*. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(6): 1

[51] Liao Y C, Song S M, Li T H *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 774: 547

[52] Guo W, Saida J. *Materials Letters*[J], 2017, 191: 42

[53] Lyu G J, Qiao J C, Pelletier J M *et al*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J], 2018, 711: 356

[54] Guo W, Saida J, Zhao M *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 775: 1002

[55] Tian Angfeng(田昂峰), Ma Zhaoli(马朝利), Zhang Tao(张涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 741

[56] Shen Yonghua(沈永华), Zhang Yuping(张玉平), Cheng Huanwu(程焕武) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 737

[57] Song K K, Pauly S, Wang Z *et al*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J], 2013, 587: 372

[58] Guo W, Kato H, Yamada R *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 707: 332

[59] Zhao Zhenxiang(赵珍祥), Li Chunyan(李春燕), Li Xinling(李新玲) *et al*. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2021, 31(8): 2185

[60] Cullinan T, Kalay I, Kalay Y E *et al*. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2015, 46A(2): 600

[61] Sarac B, Bernasconi A, Wright J *et al*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J], 2017, 707: 245

[62] Zhou J, Wu H H, Wu Y *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2020, 186: 346

[63] Song K K, Pauly S, Zhang Y *et al*. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J], 2013, 559: 711

[64] Okulov I, Soldatov I, Kaban I *et al*. *Nanomaterials*[J], 2020, 10(1): 1

[65] Kosiba K, Pauly S. *Scientific Reports*[J], 2017, 7: 1

[66] Okulov I V, Soldatov I V, Sarmanova M F *et al*. *Nature Communications*[J], 2015, 6: 1

[67] Gao X D, Liu Z L, Li J H *et al*. *Materials Letters*[J], 2020,

259: 126724

[68] Wu G J, Li R, Liu Z Q *et al*. *Intermetallics*[J], 2012, 24: 50

[69] Cheng Y Y, Pang S J, Chen C *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 688: 724

[70] Fornell J, Pellicer E, Garcia-Lecina E *et al*. *Applied Surface Science*[J], 2014, 290: 188

# Research Progress on Microstructural Optimization of B2-CuZr Phase Reinforced Amorphous Alloy Matrix Composites

Zhang Zhen[1], Lü Shulin[1], Wu Shusen[1], Guo Wei[1,2,3]

(1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, China)

(3. Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

**Abstract:** B2-CuZr phase reinforced amorphous matrix composites usually show better mechanical properties than those with conventional reinforcement phases due to their unique “transformation-induced plasticity” phenomenon. However, the volume fraction, size and distribution of in-situ B2-CuZr phase are difficult to control, and B2-CuZr tends to suffer eutectoid decomposition, which restricts the widespread application of these materials. The microstructural optimization can be realized via tailoring the casting parameter, composition and after treatment. The present paper gave a review on the microstructural characterization, reinforcement mechanism and microstructural tailoring methods of B2-CuZr phase reinforced amorphous matrix composites.

**Key words:** amorphous alloy matrix composites; in-situ B2-CuZr phase; microstructural optimization; mechanical property

---

Corresponding author: Guo Wei, Associate Researcher, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, E-mail: weiguo@hust.edu.cn