

# 钛基非晶复合材料强韧化研究进展

毛帅澎<sup>1</sup>,李力源<sup>1</sup>,潘秋夷<sup>1</sup>,孙琳琳<sup>2,3</sup>,陈洁<sup>1</sup>,刘爱辉<sup>1</sup>

(1.淮阴工学院机械与材料工程学院,江苏淮安223003;2.渭南师范学院化学与材料学院,陕西渭南714099;3.西北工业大学凝固技术国家重点实验室,陕西西安710072)

**摘要:**钛基非晶复合材料结合了钛合金和非晶合金的结构特点,在获得高强度的同时,又解决了非晶合金室温脆性的问题,因而是一种极具潜力的轻质高强韧结构材料。作为一种新兴材料,从基础研究到大规模工程应用,需要解决一系列的关键科学技术问题。本文以钛基非晶复合材料的力学性能为主线,对钛基非晶复合材料研究进展进行综述,同时针对目前研究中存在的问题提出个人的见解及未来可能的研究方向进行总结与展望。

**关键词:**强韧化;非晶复合材料;杂质元素;微观组织特征;变形机制

中图分类号:TG139.8

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2023)09-0813-08

## Research Progress in Strengthening and Toughening of Ti-based Bulk Metallic Glass Composites

MAO Shuaipeng<sup>1</sup>, LI Liyuan<sup>1</sup>, PAN Qiuyi<sup>1</sup>, SUN Linlin<sup>2,3</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, LIU Aihui<sup>1</sup>

(1. Faculty of Mechanical & Material Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China; 2. School of Chemistry and Materials, Weinan Normal University, Weinan 714099, China; 3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Ti-based bulk metallic glass composites combine the microstructural characteristics of titanium alloys and bulk metallic glasses, which not only achieve high strength, but also solve the key problem of room temperature brittleness of traditional bulk metallic glasses. Therefore, they are considered as a new type of lightweight, high-strength and ductile structural materials with great potential. As a new material, a series of key scientific technological problems need to be solved from basic research to large-scale engineering applications. The mechanical properties of Ti-based bulk metallic glass composites are reviewed in this paper. At the same time, opinions and future research directions are proposed for the problems existing in the current research.

**Key words:** strengthening and toughening; bulk metallic glass composites; impurity elements; microstructural characteristics; deformation behavior

“一代材料,一代工艺,一代装备”,高性能材料构件是国防高端装备领域发展的重要需求。传统的钛合金由于具有高的比强度、比刚度,良好的强韧性匹配和可加工性能,已在航空、航天飞行器中作为关键承力构件而获得广泛应用。目前,航空用紧固件钛合金已基本完成了970 MPa(Ti-64、TB3)、1 100 MPa(β-C、Ti-153)、1 250 MPa(TB8)强度级别的研究,正在进行1 370 MPa级别的Ti-3553、Ti-7333合金的紧固件应用研究<sup>[1]</sup>。突破钛合金的性能极限,开发更高强度

的材料成为新型装备发展的未来需求。与此同时,非晶合金特殊的短程有序、长程无序的微观结构,赋予其诸多不同于传统晶态材料的优异性能,如超高的强韧性,超高的硬度以及优异的抗多种介质腐蚀的能力等<sup>[2-4]</sup>。经过了60年的研究,非晶合金已经逐步在高频软磁材料<sup>[5]</sup>、高强度结构件<sup>[6]</sup>等方面取得规模化商业应用。并因其高技术含量、高附加值、高节能环保的特点,成为世界公认的可持续发展战略性产业<sup>[7]</sup>。然而,非晶合金由于缺乏晶态合金中的位错滑

收稿日期:2023-03-11

基金项目:国家自然科学基金(52101140);江苏省高等学校基础科学(自然科学)面上项目(21KJB430013);淮安市淮上英才计划(Z302J21502)

作者简介:毛帅澎,2000年生,本科生,研究方向为金属结构材料的组织和性能.Email:1621801835@qq.com

通讯作者:李力源,1989年生,博士,讲师,研究方向为金属结构材料的组织与性能.Email:liliyuan1943@126.com

引用格式:毛帅澎,李力源,潘秋夷,等.钛基非晶复合材料强韧化研究进展[J].铸造技术,2023,44(9):813-820.

MAO S P, LI L Y, PAN Q Y, et al. Research progress in strengthening and youghening of Ti-based bulk metallic glass composites[J]. Foundry Technology, 2023, 44(9): 813-820.

移和孪生等变形协调机制,其室温变形只能依赖于数量有限的剪切带的扩展,从而导致裂纹过早萌生。作为新型结构材料,非晶合金的室温脆性成为亟待解决的关键工程问题。

在钛基非晶合金体系的成分基础上,引入V、Nb等高熔点元素,从而在快速凝固的过程中分步析出bcc结构的枝晶和非晶态的基体,这样所获得的钛基非晶复合材料可以结合钛合金和非晶合金的结构特点和性能优势,在具备非晶基体高强度的同时,利用变形过程中枝晶对剪切带的阻碍、增殖作用,获得显著的塑性<sup>[9]</sup>。良好的强塑性匹配,使得钛基非晶复合材料在国防高端装备和“新基建”相关领域中极具应用潜力。图1为航空紧固件用钛合金的发展及钛基非晶复合材料设计的示意图。

钛基非晶复合材料作为一种新兴结构材料,从基础研究到大规模工程应用,需要解决一系列的关键科学技术问题。

## 1 力学性能的稳定调控及优化设计

目前非晶复合材料塑性的获得在一定程度上以牺牲非晶基体超高强度为代价,因而存在非常大

的空间可以对非晶复合材料的强度、塑性、韧性进行权衡。由于受到制备过程中多种潜在因素的影响,非晶复合材料时常在力学性能上表现出较大的离散性。如图2所示,采用电弧熔炼(arc melting, AM)、感应熔炼(induction processed, IP)、半固态锻造(forging, F)、铜模吸铸(suction casting, SC)等不同方法制备相同成分的Zr<sub>36.6</sub>Ti<sub>31.4</sub>Nb<sub>7</sub>Cu<sub>5.9</sub>Be<sub>19.1</sub>(DH1)和Zr<sub>39.6</sub>Ti<sub>33.9</sub>Nb<sub>7.6</sub>Cu<sub>6.4</sub>Be<sub>12.5</sub>(DH3)两种非晶复合材料,在拉伸性能及加工硬化能力方面均表现出较大的离散性<sup>[9]</sup>。关注非晶复合材料制备过程中的各个潜在环节,实现对非晶复合材料结构和性能的稳定控制,不断开发非晶复合材料的性能潜力,一直是研究的热点。

为了实现非晶复合材料性能的优化,Hofmann<sup>[10-11]</sup>提出了两条经验性的设计准则:①引入的塑性增韧相的尺度要符合由非晶的断裂韧性和屈服强度所决定的裂纹尖端塑性区宽度,其近似计算公式如下式所示:

$$R_p \approx (1/2\pi)(K_{IC}/\sigma_Y)^2 \quad (1)$$

式中,R<sub>p</sub>为裂纹尖端塑性区宽度,单位为mm;K<sub>IC</sub>为平面应变的断裂韧性,单位为MPa;σ<sub>Y</sub>为裂纹尖端应力分量,单位为MPa。即当晶态第二相的尺寸和

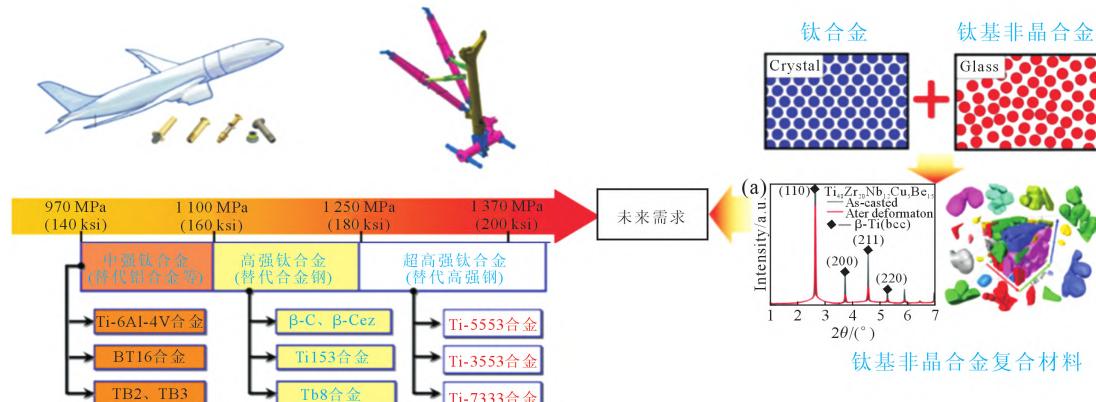


图1 航空紧固件用钛合金发展与钛基非晶复合材料设计

Fig.1 The development of titanium alloys for fastener applications in aerospace and the design of Ti-based bulk metallic glass composites

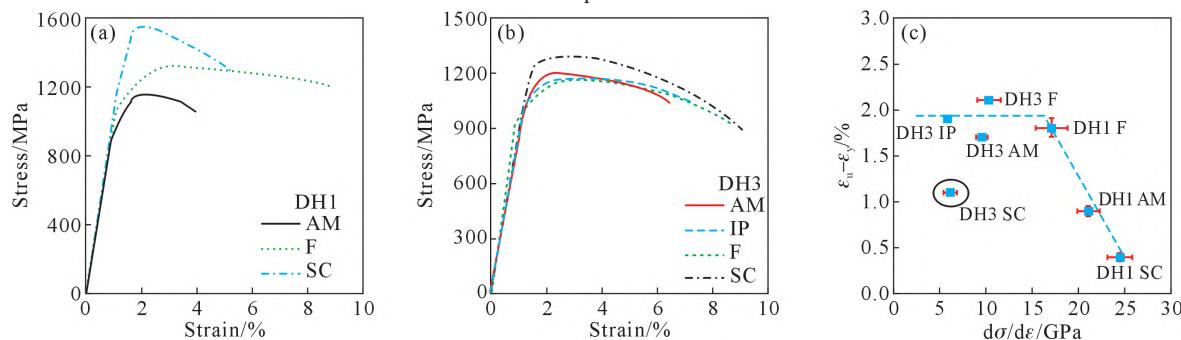


图2 非晶复合材料力学性能离散性:(a) 不同工艺制备DH1非晶复合材料的拉伸应力应变曲线,(b) 不同工艺制备DH3非晶复合材料的拉伸应力应变曲线,(c) 不同工艺制备的DH1和DH3非晶复合材料颈缩前的真塑性应变和初始加工硬化率<sup>[9]</sup>  
Fig.2 Dispersion of mechanical properties of bulk metallic glass composites: (a) tensile stress-strain responses of DH1 composites prepared by different preparation processes, (b) tensile stress-strain responses of DH3 composites prepared by different preparation processes, (c) variation of true plastic strain until necking as a function of initial hardening rate of DH1 and DH3 metallic glass composites prepared by different preparation processes<sup>[9]</sup>

间距都略小于裂纹尖端塑性区宽度时,才能稳定剪切带,阻止裂纹扩展。②晶体相的剪切模量要低于非晶基体的剪切模量,即  $G_{\text{dendrite}} < G_{\text{matrix}}$  时,剪切带会被晶体相吸引,提高了非晶复合材料塑性和断裂强度;而当  $G_{\text{dendrite}} > G_{\text{matrix}}$  时,剪切带在传播过程中会远离晶体相,晶体相对于剪切带的阻碍能力较弱。

这两条准则指出了两条非晶复合材料性能优化设计的可行道路:①对非晶复合材料的微观组织结构进行调控,以期获得枝晶和非晶基体之间合适的结构匹配。在现有研究中已广泛采用了调控合金成分<sup>[12]</sup>,控制冷却速率<sup>[13]</sup>,调整半固态处理时间<sup>[14]</sup>等工艺方法,调控非晶复合材料的微观结构,并且对枝晶的体积分数<sup>[15]</sup>、尺寸<sup>[16]</sup>以及球度<sup>[17]</sup>等多方面微观结构参数进行了量化分析,构建了工艺-结构-性能之间的内在联系。②对非晶基体和枝晶进行显微力学性能研究,以期待获得枝晶和非晶基体性质的优化匹配。例如调整 Ti-Zr-Cu-Ni-Be-Mo,Ti-Zr-Nb-Cu-Be-Sn 等非晶复合材料中的 Mo<sup>[18]</sup>和 Sn<sup>[19]</sup>的含量,可以在不改变枝晶体积分数和枝晶微观结构的情况下,改变枝晶和非晶基体中的元素组成,影响枝晶和非晶基体的硬度,从而实现对非晶复合材料力学性能的调控。

随着显微电镜技术的快速发展,宏观上呈现完全脆性的非晶合金在纳米尺度的塑性流变成为了重要的科学发现<sup>[20]</sup>。非晶复合材料中的枝晶和非晶基体在原子排布、力学性质、变形机制等方面特性都截然不同,基于非晶复合材料组织性能关系的研究,从微观尺度上探索非晶复合材料的协调变形机制<sup>[21]</sup>,观察应力作用下枝晶和非晶基体内部以及两者界面处的结构转变<sup>[22]</sup>,探索变形带和剪切带的内部结构<sup>[23]</sup>,研究枝晶中的位错与非晶中变形带之间的传递、转化过程<sup>[24]</sup>,都有助于从原子尺度根源性的揭示非晶复合材料获得塑性的科学问题,为研发高

强韧性非晶复合材料提供更科学的理论指导。图 3 展示了非晶复合材料拉伸塑性变形过程中非晶基体内剪切带与亚稳  $\beta$ -Ti 枝晶内  $\omega$ -Ti 带的协同剪切机制<sup>[24]</sup>。

## 2 杂质元素的精准控制

由于非晶合金及其复合材料中的 Ti、Zr、Cu 等多种组成元素对 O、N 等杂质元素十分敏感且有很强的结合力,因而普遍观点认为杂质元素的存在会严重降低非晶合金的非晶形成能力,进而恶化性能<sup>[25]</sup>。在传统的非晶合金及其复合材料制备过程中,通常必须采用极高纯度的原料,在  $10^3$  Pa 级别的高真空下进行,从而尽量确保完全消除杂质。但高纯度原料和高真空设备的使用导致非晶复合材料的制备成本居高不下。抽高真空的漫长过程,也会严重迟滞非晶复合材料的制备周期。近期研究结果显示,在一些特定成分的 Ti/Zr 体系非晶复合材料中,保留适量的杂质元素也并非是一件坏事,反而可以在不损失材料塑性的同时,显著提高材料的强度<sup>[26]</sup>。此外,不同的杂质元素对非晶复合材料产生的影响也有所不同,例如当  $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$  非晶复合材料中的氧含量超过 0.4%时,材料将立刻失去原有的塑性<sup>[27]</sup>,氧含量更进一步增加甚至会导致材料强度的下降<sup>[28]</sup>。而在相同成分的非晶复合材料中即使添加了 1.4% (质量分数)的氮,材料在屈服强度提高了 1 000 MPa 的同时依然保有超过 10% 的塑性<sup>[29]</sup>。利用双球差矫正透射电子显微镜观察到引入过量氧元素后枝晶和非晶基体界面处出现的细小脆性  $\alpha$  相和多晶结构析出相<sup>[30]</sup>。

这些界面析出相是过冷液体中不同结构的中程团簇在快速凝固过程中产生的(图 4(a))<sup>[31]</sup>。位于界面处的硬脆相由于更大的应力集中而优先形成剪切带和微裂纹,同时又由于硬脆相尺寸太小不能有效阻

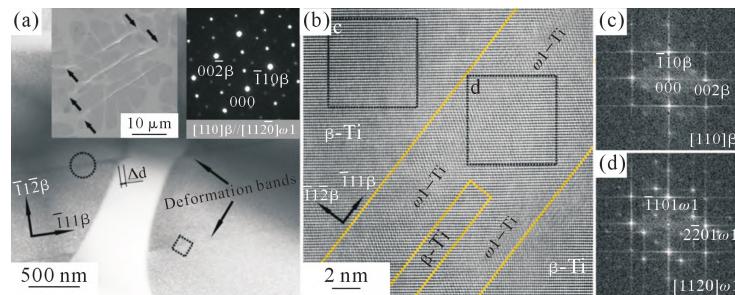


图 3 非晶复合材料拉伸塑性变形过程中非晶基体内剪切带与亚稳  $\beta$ -Ti 枝晶内  $\omega$ -Ti 带的协同剪切机制:(a) 拉伸断裂  $\text{Ti}_{45.7}\text{Zr}_{33}\text{Cu}_{5.8}\text{Co}_5\text{Be}_{12.5}$  非晶复合材料的透射电镜照片和扫描电镜照片(左插图),(a) 中的右插图是来自圆形区域的 SAED 图案,(b) (a) 图中方块区域的高分辨图像,(c-d) (b) 图中 c 和 d 区域的傅里叶转变图像<sup>[24]</sup>  
Fig.3 The cooperative shear mechanism between a shear band in the glassy matrix and an  $\omega$ -Ti band in the  $\beta$ -Ti dendrite during tensile plastic deformation of bulk metallic glass composite. The right inset in (a) is an SAED pattern from the circle region, (b) HRTEM image from the squared region in (a), (c-d) FFT images from region c and region d, respectively, in (b)<sup>[24]</sup>

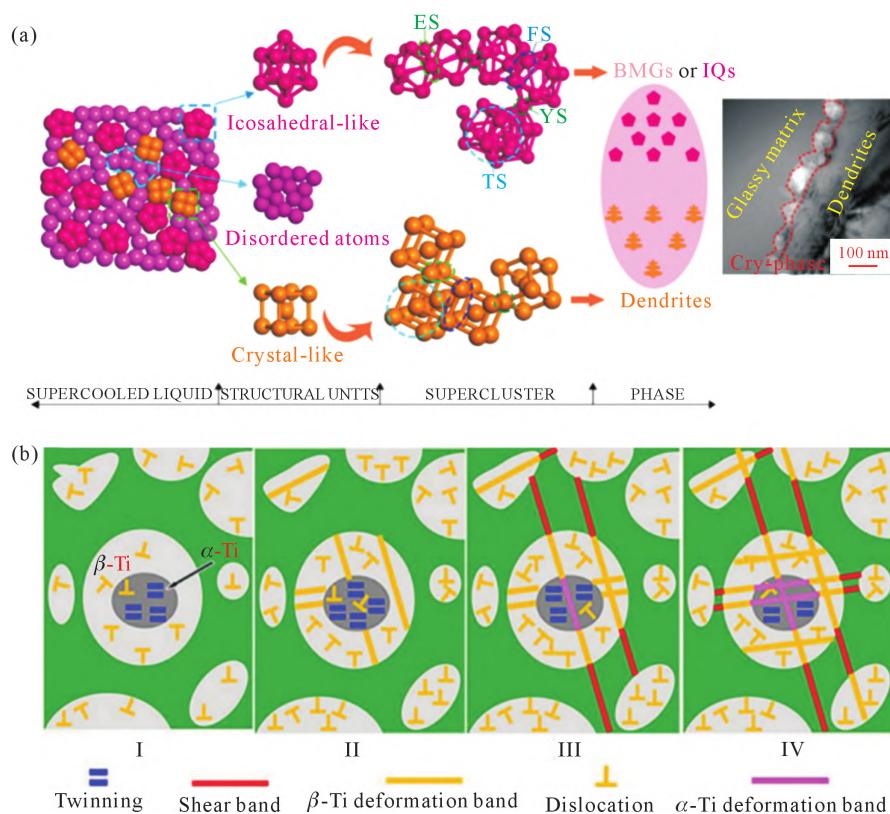


图4 非晶复合材料凝固过程中的变化:(a)成分调整诱发非晶复合材料结构演化示意图,(b)双相晶体结构的钛基非晶复合材料的变形机制示意图<sup>[31,33]</sup>

Fig.4 Changes in the solidification process of bulk metallic composites: (a) schematic illustration of the structural evolutions of metallic glass matrix composites due to composition modulation, (b) schematic views of the deformation mechanism of the Ti-based bulk metallic glass composite with dual-phase of  $\beta$ -phase and  $\alpha$ -phase in the embedded crystals<sup>[31,33]</sup>

碍微裂纹的扩展,从而导致材料在变形过程中发生灾难性的脆性断裂。而利用定向凝固等方法可以获得如图4(b)所示的 $\alpha$ -Ti在芯部, $\beta$ -Ti在外部的核壳结构枝晶。枝晶外部和非晶基体保持原有良好界面特性的同时,利用芯部的 $\alpha$ -Ti的钉扎作用而使得原本 $\beta$ -Ti固溶体单一结构的枝晶获得强化,从而将过量的氧元素进一步变废为宝,显著提高非晶复合材料的强度和韧性<sup>[32-33]</sup>。同时也有研究发现 $Ti_{40}Ni_{39.5}Cu_8Zr_{10}Co_2Y_{0.5}$ 合金在平台期发生的TiNi马氏体和奥氏体的可逆相变能够引起超弹性<sup>[34]</sup>。这种超弹性效应可以引起强度达到2 500 MPa和塑性变形超过20%的强度与塑性的组合<sup>[35]</sup>。

目前有关非晶复合材料中杂质元素的研究方兴未艾,未来有很大的研究空间:一方面,由于氮、氧等杂质小原子的含量差别在对非晶复合材料显微结构造成很难甄别影响的同时,就足以对材料的室温拉伸、压缩等力学性能造成极大的离散。随着非晶复合材料成熟度的不断提高,断裂韧性、冲击韧性、剪切、扭转、疲劳等方面力学性能的研究已成为关注热点<sup>[36]</sup>。所以杂质元素对非晶复合材料这些方面力学性能所造成的影响存在一个非常广阔的研究空间。另一方面,近年来分析设备的极大发展

也使得有关合金中杂质原子存在形式的问题成为科学前沿问题。

例如使用透射电子显微镜和纳米力学表征手段,可以直接观测纯 $\alpha$ -Ti中低浓度氧元素的溶质分布状况(图5)和强硬化效应<sup>[37]</sup>,使用高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)可以观测到造成高熵合金强度和塑性同时提高的有序氧配合物结构<sup>[38]</sup>。借助于HAADF-STEM等精密微观结构分析设备,从纳米、原子尺度上深入的研究杂质元素在非晶复合材料中诱发结构转变的完整过程,探寻杂质元素造成非晶复合材料性能“改善”到“恶化”之间的分水岭,在逐步揭示相关科学问题的同时,指导实际生产过程中对于杂质元素含量的精确控制,实现对钛基非晶复合材料力学性能的有效调节,推动高性能、低成本钛基非晶复合材料的发展。

### 3 非晶复合材料在极端条件下的服役行为

作为一种未来航空航天结构材料,在超低温等极端环境中的力学性能是一个不可忽视的重要指标<sup>[39]</sup>。之前的观点普遍认为,随着温度的降低,枝晶中原子的运动变得困难,位错开动需要更大的临界

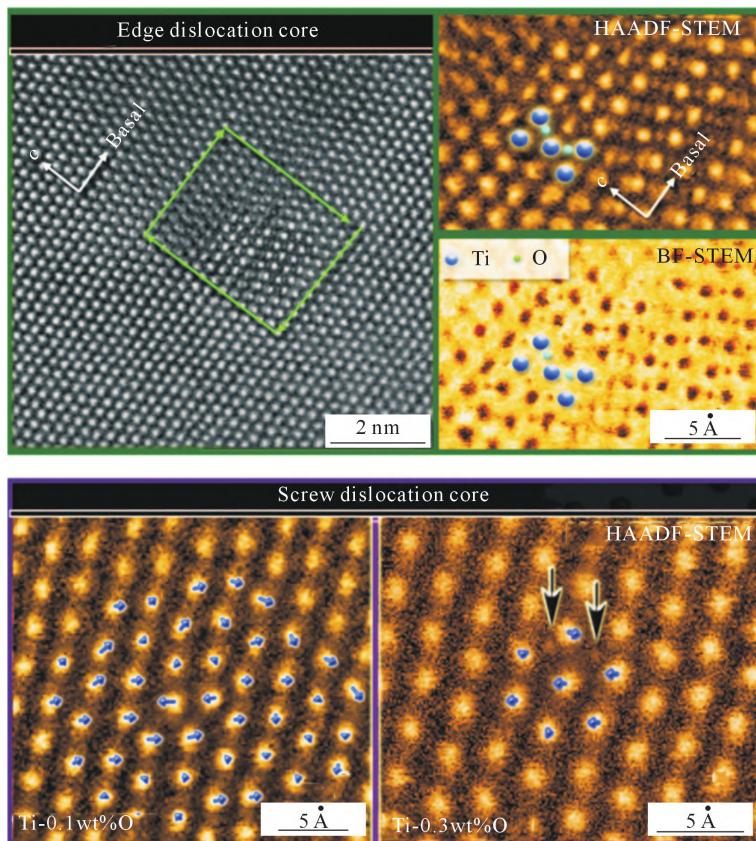


图 5 钛中氧间隙的成像及其对位错核的影响<sup>[37]</sup>  
Fig.5 Imaging of oxygen interstitials and their effect on the dislocation cores in Ti<sup>[37]</sup>

应力,枝晶的强度提高,塑性下降,其对基体变形的协调能力降低,从而导致了非晶复合材料在获得低温强化的同时也发生了明显的韧脆转变,图 6(a)为不同温度下  $Ti_{47}Zr_{19}Be_{15}V_{12}Cu_7$  非晶复合材料的压缩真应力-应变曲线<sup>[40]</sup>。然而  $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$  非晶复合材料的低温力学实验结果却显示,这种非晶复合材料在低温环境中获得强度提升的同时却未发生韧脆转变,即使温度低至 77 K,依然保有非常可观的拉伸、压缩塑性,  $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$  非晶复合材料在不同温度下的拉伸曲线如图 6(b)所示<sup>[41-42]</sup>。

非晶复合材料低温塑性的发现在解决工程问

题的同时,也使得研究非晶复合材料低温变形行为,并从本质上揭示非晶复合材料低温韧脆转变机制被关注。非晶复合材料兼具晶态材料和非晶态材料这两种迥异的微观结构,其低温力学行为会因两种结构在变形过程中的协调、耦合与竞争关系变得更加复杂,原因如下:

(1) 低温在强化枝晶的同时,也会使得非晶合金中的自由体积变得更加难以形成和累积,从而导致非晶基体强度和硬度的提高,所以非晶复合材料的低温强化是枝晶和非晶基体协同强化的结果。

(2) 低温环境可致使非晶合金弛豫焓的增加,并

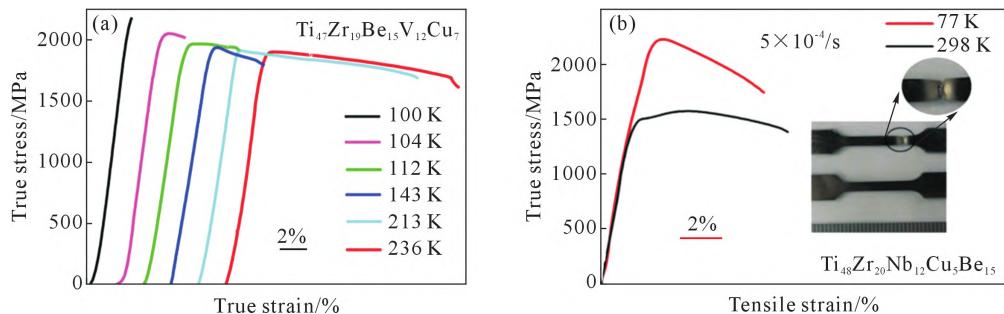


图 6 温度对不同钛基非晶复合材料力学性能影响:(a) 不同温度下  $Ti_{47}Zr_{19}Be_{15}V_{12}Cu_7$  非晶复合材料的应力-应变曲线,  
(b) 77 K 和 298 K 温度下  $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$  非晶复合材料的拉伸应力-应变曲线<sup>[40-41]</sup>  
Fig.6 Effect of temperature on the mechanical properties of different Ti-based bulk metallic composites: (a) stress-strain curves of the  $Ti_{47}Zr_{19}Be_{15}V_{12}Cu_7$  bulk metallic glass composite at different temperatures, (b) tensile stress vs. strain curves of the  $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$  bulk metallic glass composite at 77 K and 298 K<sup>[40-41]</sup>

形成高密度剪切带,获得低温塑性<sup>[43-44]</sup>,低温处理方法可以促使 La<sub>55</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>35</sub> 等非晶合金“回春”,在提高塑性的同时又提高其抗老化能力<sup>[45]</sup>。有关非晶合金的“回春”作用是目前人们讨论的焦点。非晶合金“回春”作用的提出者 Ketov 在 2018 年的一篇文章中指出“低温循环处理对不同成分非晶合金的回春作用,这种效应在非晶薄带上要比在块体非晶上表现得更明显,此外在非晶复合材料中,这种效应可以忽略”<sup>[46]</sup>。同年 Liu 的一篇文章中也提到“在初始态不均匀的非晶合金中(例如非晶薄带)应该可以产生更大的热应变。这也意味着一旦获得了一个好的热弛豫状态,通过冷处理的方法将无法有效回春”<sup>[47]</sup>。然而随后的研究发现,对于 Ti<sub>48</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>12</sub>Cu<sub>5</sub>Be<sub>15</sub>(DV1)非晶复合材料进行 4 次低温冷循环处理就可以利用非晶基体的回春作用将材料的塑性从 8.3% 提高到 15.7%<sup>[48]</sup>,图 7(a)为低温循环处理对非晶复合材料结构转变影响的示意图,图 7(b)为非晶复合材料在 77 K 和 298 K 下  $\beta$  相主导的精炼过程示意图。研究非晶复合材料的超低温服役行为也有助于探索非晶合金回春的本质,为研发高韧性块体非晶合金及其复合材料奠定基础。

(3)近年来晶态合金和非晶合金在低温力学性能和变形机制方面的研究均取得了一些颠覆性的成果:高熵合金由于复杂化学成分和简单晶体结构的独特组合,在低温下借助滑移和孪生机制的共同作用

和竞争关系,可以同时获得更高的强度和塑性<sup>[49-50]</sup>。非晶复合材料中的枝晶通常也会具有与之类似的晶体结构,温度从室温降低到 153 K 的过程中,CuZr 基非晶复合材料应力诱发 B2 相到 B19' 相马氏体转变的程度显著提高,导致了该非晶复合材料在低温环境中表现出更高的屈服强度和断裂强度,以及更大的加工硬化能力和塑性<sup>[51]</sup>。在 77 K 的超低温环境中,受到低温强化的枝晶由于屈服强度超过了马氏体转变的触发应力,因而在室温变形过程中并不发生马氏体转变的 Ti<sub>50</sub>Zr<sub>22</sub>Nb<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Be<sub>15</sub> 非晶复合材料在低温变形过程中却可以发生马氏体转变<sup>[52]</sup>。

研究非晶复合材料的低温变形行为既是工程上的实际需要,也是大量科学问题的集中所在。在后续的研究中,一方面结合宏观力学和显微力学性能的测试构建非晶复合材料的低温力学模型;另一方面综合运用晶态材料和非晶合金低温力学行为方面研究的最新分析方法,从微观尺度上把握非晶基体和枝晶内部以及两者界面处的结构变化,探索非晶复合材料在低温服役过程中的协调变形机制,可以为低温高强韧非晶复合材料的精确设计提供思路。

#### 4 结语

钛基非晶复合材料作为一类新开发的合金体系,具有广泛的应用前景和研究价值。而在该材料走向成熟化的过程中,需要解决力学性能稳定调控、

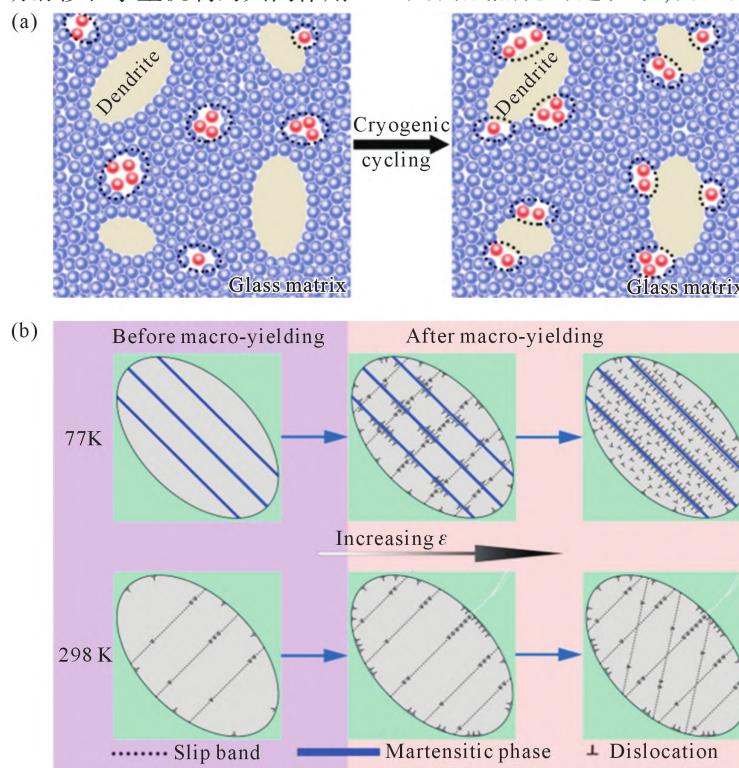


图 7 低温环境中的结构转变示意图:(a) 非晶基体回春,(b) 枝晶中的马氏体转变<sup>[48,52]</sup>

Fig.7 Schematic diagram of structural transformation in a low temperature environment: (a) rejuvenation of the metallic glass matrix,  
(b) martensitic transformation in dendrites<sup>[48,52]</sup>

成本控制和极端服役条件下的力学行为这3方面的实际问题。基于非晶复合材料现有的研究成果,将杂质元素的作用和低温变形机制相结合,阐明杂质元素诱发钛基非晶复合材料中微观结构转变的详细过程,构建杂质元素对钛基非晶复合材料低温力学性能的影响规律,揭示杂质元素在钛基非晶复合材料低温变形过程中的作用机制。在深入开发该材料性能潜力的同时,加深对于材料有关结构-性能-机制等方面问题的理解。在轻质高强韧低温结构材料领域具有重要的理论研究意义和工程应用价值。

### 参考文献:

- [1] 董瑞峰,李金山,唐斌,等.航空紧固件用钛合金材料发展现状[J].航空制造技术,2018,61(4): 86-91.
- [2] DONG R F, LI J S, TANG B, et al. Research development of titanium for fastener application in aerospace[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61(4): 86-91.
- [3] DEMETRIOU M D, LAUNAY M E, GARRETT G, et al. A damage-tolerant glass[J]. Nature Materials, 2011, 10: 123-128.
- [4] WANG W H. The nature and properties of amorphous matter[J]. Progress in Physics, 2013, 33(5): 177-351.
- [5] CHENG J L, CHEN G, XU F, et al. Correlation of the microstructure and mechanical properties of Zr-based in-situ bulk metallic glass matrix composites[J]. Intermetallics, 2010, 18: 2425-2430.
- [6] LIUD M, ZHOU W, LI Z K, et al. Modulating work-hardening behaviors and tensile plasticity of in-situ formed ductile dendrite Ti-based bulk metallic glass composites with tailored dendrite composition[J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 22-26.
- [7] ZHOU Q, REN Y, DU Y, et al. Identifying the significance of Sn addition on the tribological performance of Ti-based bulk metallic glass composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780: 671-679.
- [8] JANG D C, GREER J R. Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses[J]. Nature Materials, 2010, 9: 215-219.
- [9] LIU Y Y, LIU P Z, LI J J, et al. Universally scaling Hall-Petch-like relationship in metallic glass matrix composites[J]. International Journal of Plasticity, 2018, 105: 225-238.
- [10] LI H Y, QIAO J W, WANG Z, et al. A semi-empirical model for predicting yielding in metallic glass matrix composites[J]. Scripta Materialia, 2019, 170: 71-75.
- [11] HOFMANN D C, SUH J Y, WIESTA, et al. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility[J]. Nature, 2008, 451: 1085-1089.
- [12] NARAYAN R L, SINGH P S, HOFMANN D C, et al. On the microstructure tensile property correlations in bulk metallic glass matrix composites with crystalline dendrites [J]. Acta Materialia, 2012, 60(13-14): 5089-5100.
- [13] HOFMANN D C, SUH J Y, WIESTA, et al. Development of tough, low-density titanium-based bulk metallic glass matrix composites with tensile ductility[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(51): 20136-20140.
- [14] HOFFMANN D C. Shape memory bulk metallic glass composites [J]. Science, 2010, 329: 1294-1295.
- [15] TANG M Q, ZHU Z W, FU H M, et al. Ti-based amorphous composites with quantitatively controlled in-situ formation of dendrites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(7): 861-866.
- [16] LIU Y Y, LI J J, WANG Z, et al. Prediction of tensile yielding in metallic glass matrix composites[J]. Intermetallics, 2019, 108: 72-76.
- [17] WANG J, BAI J, LI L Y, et al. Dendrite size dependence of mechanical properties of in-situ Ti-based bulk metallic glass matrix composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 704: 77-81.
- [18] YANG Y J, FAN X D, WANG F L, et al. Effect of Nb content on corrosion behavior of Ti-based bulk metallic glass composites in different solutions[J]. Applied Surface Science, 2019, 471: 108-117.
- [19] ZHANG T, YEH Y, SHI J Y, et al. Dendrite size dependence of tensile plasticity of in situ Ti-based metallic glass matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 583: 593-597.
- [20] CHENG J L, CHEN G, XU F, et al. Correlation of the microstructure and mechanical properties of Zr-based in-situ bulk metallic glass matrix composites[J]. Intermetallics, 2010, 18: 2425-2430.
- [21] LIUD M, ZHOU W, LI Z K, et al. Modulating work-hardening behaviors and tensile plasticity of in-situ formed ductile dendrite Ti-based bulk metallic glass composites with tailored dendrite composition[J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 22-26.
- [22] ZHOU Q, REN Y, DU Y, et al. Identifying the significance of Sn addition on the tribological performance of Ti-based bulk metallic glass composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780: 671-679.
- [23] JANG D C, GREER J R. Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses[J]. Nature Materials, 2010, 9: 215-219.
- [24] LIU Y Y, LIU P Z, LI J J, et al. Universally scaling Hall-Petch-like relationship in metallic glass matrix composites[J]. International Journal of Plasticity, 2018, 105: 225-238.
- [25] LI H Y, QIAO J W, WANG Z, et al. A semi-empirical model for predicting yielding in metallic glass matrix composites[J]. Scripta Materialia, 2019, 170: 71-75.
- [26] CHENG J L, CHEN G, LIU C T, et al. A new microscopic deformation mechanism of Ti-based bulk metallic composites during the standard tensile test[J]. Scripta Materialia, 2019, 172: 23-27.
- [27] ZHANG L, NARAYAN R L, SUN B A, et al. Cooperative shear in bulk metallic glass composites containing metastable  $\beta$ -Dendrites[J]. Physical Review Letters, 2020, 125: 055501.
- [28] LU Z P, BEI H, WU Y, et al. Oxygen effects on plastic deformation of a Zr-based bulk metallic glass[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92: 011915.
- [29] CHENG J L, CHEN G, LIU C T, et al. Innovative approach to the design of low-cost Zr-based BMG composites with good glass formation[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2097.
- [30] LI LY, KOU H C, WANG J, et al. Enhanced mechanical properties

- of Ti-based metallic glass composites prepared under medium vacuum system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 413: 15-19.
- [28] ZHAO R F, LI L Y, WANG J, et al. Oxygen induced mechanical property variations of rapid solidified Ti-based bulk metallic composites[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 522: 119583.
- [29] LI L Y, LI J S, WANG J, et al. Tune the mechanical properties of Ti-based metallic glass composites by additions of nitrogen [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 694: 93-97.
- [30] LI LY, LI J S, HE Y X, et al. Tensile property and micro-deformation mechanism of Ti-based metallic glass composite containing impurity elements[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 220-230.
- [31] ZHU Y H, GE S F, LI H, et al. Developing in-situ Zr-based bulk metallic glass composites from multi-cluster competition strategy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 856: 158149.
- [32] CHENG J L, WANG J J, YUN Y L, et al. A novel core-shell structure reinforced Zr-based metallic glass composite with combined high strength and good tensile ductility[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 803: 413-416.
- [33] LIN S F, GE S F, ZHU Z W, et al. Double toughening Ti-based bulk metallic glass composite with high toughness, strength and tensile ductility via phase engineering [J]. *Applied Materials Today*, 2021, 22: 100944.
- [34] JIANG J, KO W S, JOO S H, et al. Experimental and molecular dynamics studies of phase transformations during cryogenic thermal cycling in complex TiNi-based crystalline/amorphous alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 854: 155379.
- [35] JIANG J, WEI D X, WADAT, et al. The mechanical cycling behavior of TiNi based crystal/glassy alloy in the superelastic mode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 768: 176-180.
- [36] YAN T Y, ZHANG L, NARAYAN R L, et al. Effects of Al addition and cryogenic cyclic treatment on impact toughness of phase-transformable Ti-based bulk metallic glass composites [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 140: 210-220.
- [37] YU Q, QI L, TSURUT, et al. Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium[J]. *Science*, 2015, 347: 635-639.
- [38] LEI Z F, LIU X J, WU Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high entropy alloy via ordered oxygen complexes[J]. *Nature*, 2018, 563: 546-550.
- [39] REN Y, YAN T, HUANG Z, et al. Cryogenic wear behaviors of a metastable Ti-based bulk metallic glass composite[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 134: 33-41.
- [40] WANG Y S, HAOG J, ZHANG Y, et al. Effect of temperature on mechanical properties of Ti-based metallic glass matrix composite [J]. *Intermetallics*, 2015, 67: 121-126.
- [41] BAI J, LI J S, QIAO J W, et al. Tensile deformation mechanisms of an in-situ Ti-based metallic glass matrix composite at cryogenic temperature[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32287.
- [42] QIAO J W, JIA H L, LIAW P K. Metallic glass matrix composites [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2016, 100: 1-69.
- [43] LV J W, WANG F L, YIN D W, et al. Effect of deep cryogenic cycling treatment on the microstructure and mechanical properties of Ti-based bulk metallic glass[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 887: 161386.
- [44] MADGESV, LOUZGUINE-LUZGINDV, KAWASHIMAA, et al. Compressive plasticity of a La-based glass-crystal composite at cryogenic temperatures[J]. *Materials & Design*, 2016, 101: 146-151.
- [45] KETOVS, SUN Y H, NACHUMS, et al. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain[J]. *Nature*, 2015, 524: 200-203.
- [46] KETOVS, TRIFONOVS, IVANOVYP, et al. On cryothermal cycling as a method for inducing structural changes in metallic glasses[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10: 137-145.
- [47] LIU C Y, MAAß R. Elastic fluctuations and structural heterogeneities in metallic glasses[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(30): 1800388.
- [48] DU Y, HAN W C, ZHOU Q, et al. Enhancing the plasticity of a Ti-based bulk metallic glass composite by cryogenic cycling treatments[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155247.
- [49] NAEEMM, HE H Y, ZHANG F, et al. Cooperative deformation in high-entropy alloys at ultralow temperatures[J]. *Science Advances*, 2020, 6(13): eaax4002.
- [50] DING Q Q, ZHANG Y, CHEN X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys[J]. *Nature*, 2019, 574: 223-227.
- [51] JIANG S S, HUANG Y J, XUE P, et al. Temperature-dependent deformation behavior of a CuZr-based bulk metallic glass composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 858: 158368.
- [52] LI H Y, WANG Z, YANG H J, et al. Work hardening and homogeneous elongation in metallic glass matrix composite at cryogenic temperature[J]. *Intermetallics*, 2020, 126: 106877.