2020 年 3 月

无序固体的力学行为专题

金属玻璃基复合材料的变形行为及 本构关系研究综述¹⁰

张娟*康国政*,2) 饶威*

*(西南交通大学力学与工程学院,应用力学与结构安全四川省重点实验室,成都 610031) [†](中国科学院力学研究所,北京 100190)

摘要 金属玻璃及其复合材料因其优良的力学性能而具有良好的应用前景,相关研究方兴未艾.本文主要总结 国内外的研究成果并结合本课题组的最新研究工作,针对块体金属玻璃基复合材料的变形行为、增韧机理和本 构关系研究现状进行较为全面的综述.首先,对近几十年来在块体金属玻璃基体材料的变形行为与失效机理以 及本构关系研究方面的丰硕成果进行简要回顾.其次,从实验研究和数值模拟两方面,重点对金属玻璃基复合 材料的变形行为与失效机理研究成果进行介绍,总结了金属玻璃基复合材料的塑性变形、增韧机理及影响因素. 然后,对金属玻璃基复合材料的本构关系研究最新进展进行评述,重点介绍了均匀化方法在该领域的应用.作 为代表,较为详细地介绍了作者新近提出的一个二次均匀化的方法,并在此基础上,结合纳米孔洞作为自变量 的失效判据而建立了本构模型,该模型对金属玻璃基复合材料的变形和失效行为进行了合理预测.最后,对该 领域的研究现状进行简单的总结,并对未来的研究问题进行展望.

关键词 金属玻璃基复合材料,变形行为,增韧机制,失效机理,本构关系

中图分类号: O344.1 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-20-038

REVIEW ON THE DEFORMATION BEHAVIOR AND CONSTITUTIVE EQUATIONS OF METALLIC GLASS MATRIX COMPOSITES ¹⁾

Zhang Juan* Kang Guozheng^{*,2)} Rao Wei[†]

*(Applied Mechanics and Structure Safety Key Laboratory of Sichuan Province, School of Mechanics and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China) [†](Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Metallic glass and metallic glass matrix composites have good application prospects because of their excellent mechanical properties, and now more and more researches have been conducting on them. The deformation behavior, toughening mechanism and constitutive relationship of metallic glass matrix composites are summarized and reviewed in this paper, based on the existing research results in literature by other groups and the latest work done by the authors. Firstly, the research progress in the deformation behavior, failure mechanism and constitutive relation of metallic glass in recent decades is briefly reviewed. Then, the state-of-the-arts in the deformation behavior and failure mechanism of metallic glass matrix composites are introduced from the aspects of experiments and numerical simulation, and the

2) 康国政,教授,主要研究方向:复合材料细观力学及先进材料的本构关系. E-mail: guozhengkang@swjtu.edu.cn

引用格式: 张娟, 康国政, 饶威. 金属玻璃基复合材料的变形行为及本构关系研究综述. 力学学报, 2020, 52(2): 318-332 Zhang Juan, Kang Guozheng, Rao Wei. Review on the deformation behavior and constitutive equations of metallic glass matrix composites. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2020, 52(2): 318-332

²⁰²⁰⁻⁰²⁻¹⁵ 收稿, 2020-03-06 录用, 2020-03-06 网络版发表.

¹⁾ 国家自然科学基金资助项目 (11372259, 11532010).

plastic deformation, toughening mechanism and their correspondent influencing factors of metallic glass matrix composites are summarized. Furthermore, the existing studies on the constitutive equations of metallic glass matrix composites are reviewed, with emphasis on the application of homogenization method in this field. In addition, a two-stepped ho-

mogenization method proposed by the authors is introduced in more details as a representative approach, and then the constitutive model established on the two-stepped homogenization method and with a help of a failure criterion obtained by introducing a concentration of nano-voids as an internal variable is addressed. The deformation and failure behavior of metallic glass matrix composites are predicted reasonably by the proposed constitutive model. Finally, the research progress of this field is briefly summarized, and some future topics are suggested.

Key words metallic glass matrix composites, deformation behavior, toughening mechanism, failure mechanism, constitutive equation

引 言

当熔融的金属合金熔液经过快速或近快速冷 凝,会形成一种长程无序、短程有序的亚稳态金属合 金. 这种亚稳态合金的微观结构是一种典型的玻璃 态结构.因此,人们把这种亚稳态金属合金称为非晶 合金或金属玻璃. 自 1960 年通过快速冷凝技术[1]第 一次将 Au-Si 液态金属合金制备成金属玻璃以来, 金属非晶薄带的制备发展迅速并在很大的范围内产 业化. 然而,由于薄带厚度尺寸的限制,金属玻璃 还无法作为结构材料进行大范围的推广和应用.直 到 1990 年,日本东北大学的 Inoue 等^[2]以及加州理 工学院的 Johnson 等^[3]发现有些合金具有相当高的 非晶形成能力,用慢速冷却的方法即可制备成非晶 态,从而促成了尺寸超过1mm的块体金属玻璃的诞 生. 块体金属玻璃具有高强度、高硬度和耐磨、耐腐 蚀等优异性能,具有成为新一代结构材料的巨大潜 力. 然而, 一般来说, 单相的块体金属玻璃塑性变形 能力很低,在室温下由于宏观塑性变形及相关强化 机制的缺乏在承载过程中会发生灾难性宏观脆性失 效,限制了其作为结构材料的广泛应用.

为了提高块体金属玻璃的宏观塑性变形能力, 大量学者借鉴传统陶瓷及玻璃的增韧方式,通过在 块体金属玻璃内引入第二相来制备块体金属玻璃基 复合材料从而实现增韧的目的.金属玻璃基复合材 料按照增韧相的引入方法分为内生相金属玻璃复合 材料和外加相金属玻璃复合材料两大类^[4].实验研究 表明^[5-7],不管是内生法还是外加法,第二相的加入 都不同程度地改善块状金属玻璃的塑性变形能力, 特别是在压缩变形状态下.但是,相比内生法,外加 法明显存在一些先天不足:首先,利用外加法制备的 块体金属玻璃基复合材料内第二相容易发生团聚, 因此,很难制备出体积分数较大、第二相分散性较 好的块体金属玻璃基复合材料^[8-9];其次,外加的第 二相与基体之间的界面强度远远低于内生法制备的 金属玻璃基复合材料的界面强度^[4,10-11].在变形过程 中,外加法制备的复合材料的界面极易发生失效,不 利于块体金属玻璃基复合材料的增韧效果提升.相 比较而言,目前通过内生法制备块体金属玻璃基复 合材料更为常见,制备出的复合材料也具有更好的 塑性变形能力^[7].

块体金属玻璃基复合材料既具有高强度、高弹 性、耐磨损、耐腐蚀等特性,同时又具有较好的塑性 变形能力,因而具有非常广阔的应用前景.作为一种 新兴的先进材料,为了进一步推进其工程应用,块体 金属玻璃基复合材料的力学性能也得到了较为系统 深入的研究.建立了一些能够合理描述其力学行为 的本构关系.然而,块体金属玻璃基复合材料力学行 为的外在表现和内在机理比较复杂,同时作为一种 复合材料,其力学性能对增韧相的含量和尺寸以及 界面强度等微结构特征也很敏感^[6,12],因此,对块体 金属玻璃基复合材料的变形行为、增韧机理和失效 机制以及本构关系的研究需要考虑众多因素,它是 目前固体力学材料本构关系研究方向中的热点和难 点问题,也是该类复合材料的工程应用中亟待解决 的重要问题.

块体金属玻璃出现和研究已有三十多年,取得 了丰硕的研究成果.已有学者对金属玻璃的结构、制 备、力学性能、变形机理等方面的研究做了很好的总 结与综述^[4,13-17].如 Wang^[14]总结了金属玻璃弹性性 能研究的现状,建立了弹性模量与金属玻璃弹性性 征之间的关系;Dai^[15]重点关注了金属玻璃中剪切带 的形核和演化问题,总结了剪切带的实验、原子模型 和理论研究的进展; 蒋敏强[16]介绍和总结了目前代 表性的非晶塑性流动理论;而雷现奇和魏宇杰[17]则 对非晶合金的力学性能,包括失效强度、屈服强度、 塑性变形机理及断裂与疲劳特性等进行了综述. 然 而目前针对金属玻璃基复合材料变形行为和本构关 系的总结还不是很多.因此,为了进一步促进相关研 究领域的发展和该类复合材料的工程应用,本文主 要对近十几年来在块体金属玻璃基复合材料的变形 行为、失效机制和本构关系研究方面取得的最新进 展进行评述和总结,同时对未来的研究方向进行一 定的展望.本文的主要内容安排如下:首先对金属玻 璃基体材料的变形与失效机理以及本构关系研究进 行回顾: 然后, 从实验研究和数值模拟两方面对金 属玻璃基复合材料的变形与失效机理以及增韧机制 的研究成果进行综述;进一步评述对金属玻璃基复 合材料本构关系研究的最新进展;最后,进行总结和 展望.

1 金属玻璃的变形机理及本构关系

1.1 金属玻璃的变形行为与失效机理研究

由于其独特的微观结构特性,金属玻璃表现出 与晶体材料明显不同的力学性能. 尽管其弹性模量 与晶体合金的弹性模量处于同一数量级,但其室温 强度却远高于晶体合金. 另外,由于金属玻璃中 原子是以金属键相互连接的,而这些金属键的基本 特征是价电子公有化,这使得金属玻璃内部原子间 的金属键无方向性与饱和性,因此,与传统的氧化 玻璃不同, 金属玻璃具有一定的塑性变形能力. 实 验表明: 当金属玻璃的尺寸很小(亚微米尺寸)时, 能够表现出良好的塑性变形能力[18-21];然而,由于 缺乏硬化机制,块体金属玻璃内局部微结构失稳 使得该局部区域在非弹性变形过程中表现出显著 的应变软化行为[22-24],这将导致块体金属玻璃在室 温变形时极易发生局部剪切,进而成单一的、狭窄 的剪切带[25-27],从而使块体金属玻璃发生宏观脆性 断裂. 因而, 块体金属玻璃在室温下的宏观塑性 变形能力较差. Pampillo 和 Chen^[27]给出了块体金属 玻璃 Pd0.775Cu0.06Si0.16 局部化剪切带的微观图像,如 图1所示;图2则给出了该材料在不同温度下的压 缩应力-应变曲线.

Trexler 和 Thadhani^[13]总结认为,金属玻璃的宏观塑性屈服与失效过程由许多小尺度事件组成,包括: (1) 原子重新排列以适应施加的剪切应变,引起



图 1 Pd_{0.775}Cu_{0.06}Si_{0.16} 局部化的剪切变形带^[27]





Fig. 2 Compression stress-strain curves of $Pd_{0.775}Cu_{0.06}Si_{0.16}$ at different temperatures^[27]

剪切变形区的形核; (2) 剪切局部化传播或者剪 切带生长; (3) 局部变形区域绝热加热; (4) 剪切 带或剪切带附近纳米晶的成核; (5) 纳米孔洞在 剪切带内的成核;(6)孔洞聚结导致的破坏.已 有的实验[28-30]给出了一些证明这些小尺度事件 的 微 观 图 像 ,如 Wright 等^[28] 观 察 到Pd40Ni40P20 轴 向压缩试样的断裂面上有凝固的液滴(图3),表 明在断裂过程中有温度升高导致的局部融化现 象; Jiang 等^[29]捕捉到 Al₉₀Fe₅Gd₅在压缩区中剪 切带内产生的纳米晶粒(图4); Jiang 等^[30]则给出 了 Zr41.2Ti13.8Cu10Ni12.5Be22.5 压缩断面上由微孔洞形 成的蜂窝状结构的图像(图5).由此可见,剪切带 的形核与扩展是块体金属玻璃非弹性变形的主要机 制,而剪切带内剧烈的局部剪切将会诱导微裂纹在 剪切带内形核,进而导致块体金属玻璃发生宏观脆 性失效[31].



图 3 Pd40Ni40P20 轴向压缩试样断裂表面的扫描电镜图像^[28]

Fig. 3 Scanning electron micrograph of the fracture surface of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ sample failed in uniaxial compression ^[28]



图 4 Al₉₀Fe₅Gd₅ 压缩区域的TEM图像,在一条剪切带中 出现纳米晶^[29]

Fig. 4 TEM image of the compressive region of Al₉₀Fe₅Gd₅, showing a number of nano-crystallites at a shear band^[29]



图 5 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu₁₀Ni_{12.5}Be_{22.5} 压缩断裂面的蜂窝状结构^[30] Fig. 5 Honeycomb structures of the compressive fracture surface of a Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu₁₀Ni_{12.5}Be_{22.5} sample ^[30]

1.2 金属玻璃的本构关系研究

想要对金属玻璃的变形行为进行合理的描述, 就需要结合该类材料的变形机理构建合理的本构关 系.一般而言,固体材料的弹性变形主要取决于内部 原子之间的相互作用^[16],所以,目前对金属玻璃弹 性变形的描述一般采用的都是与晶态金属相同的经 典弹性本构关系,这里不再进行详细介绍.本节主要 对金属玻璃的塑性本构关系研究进展进行简要评述.

金属玻璃内部原子排列呈现长程无序性,且不存在位错、晶界等传统意义上的晶体缺陷,这导致 经典塑性理论在面对金属玻璃时遇到了前所未有的 挑战,不能直接应用于金属玻璃塑性变形行为的理 论描述.尽管目前对非晶合金原子结构图像的认知 还很不完善,但关于非晶合金的塑性流动,大家基 本上都认为其元过程是一种在激活能驱动下能够容 纳剪切变形的局部原子瞬态重排过程.因此,如何 建立这种微观动态事件与宏观塑性变形行为之间的 联系,就成为建立金属玻璃塑性变形理论的核心问 题^[16].本节将对此进行如下几方面的简要介绍:

(1)"自由体积"模型

1977年, Spaepen^[32]通过发展描述玻璃和液体扩 散流动的经典"自由体积"理论,建立了金属玻璃塑 性流动的自由体积模型. Spaepen^[32]认为,在应力驱 动下,单个原子以类似扩散跳跃的方式导致自由体 积的产生,一系列离散的原子跳跃最终引起宏观上 的塑性流动;进而以此为基础,建立了以自由体积为 内变量的金属玻璃塑性流动本构关系,其中,宏观塑 性剪切应变率 y 的表达式如下

$$\dot{\gamma} = \Delta f \exp\left(-\frac{\chi \upsilon^*}{\upsilon_{\rm f}}\right) 2\nu \sinh\left(\frac{\tau \Omega}{2k_{\rm B}T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^{\rm m}}{k_{\rm B}T}\right) \quad (1)$$

式中,右边第一项表示原子处在潜在跳跃点的几率 (这与自由体积直接相关),其余项表示原子发生 跳跃的频率 (取决于应力、温度和势垒). Δf 为潜在 跳跃点所占的体积分数,如果是均匀流动则 $\Delta f = 1$; χ 是考虑原子叠加的一个几何因子, v^* 是临界体积 (一般近似为原子的硬球体积), v_f 是每个原子的 平均自由体积, v 是原子振动频率, ΔG^m 是激活能, k_B 是 Boltzmann 常数, T 是温度, τ 是剪应力, Ω 是 原子体积.

通过考虑应力驱动引起的增殖和结构弛豫导致的湮灭这两个相互竞争的过程,Spaepen^[32]还推导出了如下形式的自由体积的运动方程

$$\dot{\upsilon}_{\rm f} = \upsilon^* \nu \exp\left(-\frac{\chi \upsilon^*}{\upsilon_{\rm f}}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^{\rm m}}{k_{\rm B}T}\right) \cdot \left\{\frac{2\chi k_{\rm B}T}{\upsilon_{\rm f}S} \left[\cosh\left(\frac{\tau\Omega}{2k_{\rm B}T}\right) - 1\right] - \frac{1}{n_{\rm D}}\right\}$$
(2)

报

式中, $n_{\rm D}$ 是湮灭自由体积 v^* 所需的原子跳跃步数, S 是 Eshelby 模量.

自由体积模型自建立以来得到了广泛的应用 和发展.在自由体积理论框架下,Johnson等^[33]发 展了一个稳态流动条件下动态自由体积的自洽模 型;Anand等^[34]和Yang等^[35]进一步将该理论模 型推广来描述非晶合金的大变形行为;Gao等^[36] 和Thamburaja等^[37]通过该模型的拓展,对金属玻 璃材料变形行为的热-力耦合效应进行了描述; Huang等^[38]、Jiang等^[39]和Thamburaja^[40]进一步对该 模型进行拓展,对金属玻璃材料塑性流动的局部化 剪切带形成和演化过程进行描述.然而,这些模型对 金属玻璃的失效行为未能给予合理的描述.

为了能够同时对金属玻璃的变形行为和失效行 为进行合理的本构描述,最近,Rao等^[41]基于已揭示 的金属玻璃失效机理,考虑纳米孔洞的作用,在自由 体积模型中引入纳米孔洞浓度作为另一个与失效过 程相关的内变量,提出了一个三维的块体金属玻璃 本构关系,并结合合理的失效判据,对金属玻璃的变 形和失效行为同时进行了合理的本构描述.同时, Rao等^[41]在失效判据中引入了应力三轴度的影响, 以此来描述块体金属玻璃的失效行为对应力状态的 依赖性.该失效判据表示如下

$$\omega_{\rm cr} = \omega_t + \operatorname{sign}(\phi) \,\mathrm{e}^{-|\phi|} \omega_{\rm sh} \tag{3}$$

式中, $\omega_t = \omega_t(\tau, T)$ 表示金属玻璃在静水压力下发 生失效时的临界纳米孔洞浓度; $\omega_{sh} = \omega_{sh}(p, T)$ 表示 与金属玻璃剪应力失效相关的临界纳米孔洞浓度; $\phi = p/\tau$ 为应力三轴度,用来度量材料的应力状态.

该失效模型认为纳米孔洞的形核是由剪切带内 局部区域过饱和的自由体积浓度汇聚所致;并且随 着局部区域的纳米孔洞浓度的升高,纳米孔洞浓度 一旦超过其临界值,纳米孔洞将自发汇聚形成微裂 纹,进而导致块体金属玻璃发生失效.Rao等^[41]提出 的本构关系能够合理地描述块体金属玻璃宏观变形 和失效行为,包括单调拉伸下的宏观脆性和单调压 缩下表现出的少量塑性变形;同时,其对块体金属 玻璃在单调拉伸和压缩载荷下断裂倾角的预测也与 实验结果吻合较好;另外,该模型还能够间接地预 测块体金属玻璃在单调拉伸和压缩载荷下的失效模 式.该本构关系对金属玻璃材料的应力-应变曲线和 断裂倾角的预测结果分别如图 6 和图 7 所示.



图6 模拟和实验拉伸、压缩应力-应变曲线的比较[41]

Fig. 6 Comparison between the simulated stress-strain curves and experimental ones ^[41]



Fig. 7 Prediction of tension and compression fracture angle ^[41]

(2)"剪切转变"模型

1979年, Argon^[42]在自由体积模型的基础上提 出了剪切转换模型.与自由体积模型相比,剪切转 换模型认为金属玻璃塑性变形的最基本方式是原子 团簇的协同重排,而非是单个原子的跃迁.在热-力 耦合作用下,材料通过一系列的"剪切转变"过程,容 纳局部的塑性剪切变形,最终以一种类似雪崩自组 织的方式导致宏观尺度的塑性流动^[16]. Argon^[42]进 一步认为,这些"剪切转变"过程并不是自由的,而 是被周围没有发生"剪切转变"的弹性介质所约束. 因此,"剪切转变"类似于经典的 Eshelby 夹杂问题, 将在周围弹性介质中产生各向异性的弹性应力场. 基于 Eshelby 的等效夹杂理论^[43], Argon^[42]计算了这 种"剪切转变"的激活自由能,如下式所示

$$\Delta F_0 = \left[\frac{7 - 5\nu_0}{30(1 - \nu_0)} + \frac{1(1 + \nu_0)}{9(1 - \nu_0)}l^2 + \frac{1}{2\gamma_0}\frac{\tau_0}{\mu(T)}\right]\mu(T)\gamma_0^2\Omega_0$$
(4)

式中, v_0 是泊松比, τ_0 是无热剪切应力, $\mu(T)$ 是温度 依赖的剪切模量, Ω_0 是剪切转变区域的特征体积, l是体积应变和剪切应变的比值, γ_0 是特征剪切应 变.宏观塑性剪切应变率的表达式如下

$$\dot{\gamma} = \alpha_0 v \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_{\rm B}T}\right) \sinh\left(\frac{\tau V_{\rm a}}{k_{\rm B}T}\right) \tag{5}$$

式中, $V_a = \gamma_0 \Omega_0$ 是剪切转变区域的激活体积, α_0 是 与发生塑性变形的材料体积分数相关的因子, 其他 符号的含义与前面相同. 事实上, "剪切转变"可以通 过 α_0 因子与体积进行关联, Spaepen^[44]据此提出

$$\alpha_0 \propto \exp\left(-\frac{\chi \upsilon^*}{\upsilon_{\rm f}}\right)$$
(6)

这样,在"剪切转变"模型体系下,仍然可以引入自由 体积这一重要的物理量来描述金属玻璃材料的变形 行为.

"剪切转变"理论提出以后,学者们对此进行 了一系列的实验和模拟研究,但是,直到2007 年 Schall 等^[45]才通过一种胶体玻璃的剪切实验, 获得了这种"剪切转变"的实验图像.目前,剪切转换 模型已经得到广泛的认可.近年来,为了解释块体 金属玻璃的韧脆转换,Jiang 等^[46]通过一系列实验探 究了不同加载条件下块体金属玻璃的变形与失效行 为,并在剪切转换模型的基础上提出了拉伸转换模 型.拉伸转换模型是剪切转换模型的一种很好的补 充,两种模型联合起来能够解释很多块体金属玻璃 失效相关的实验现象,例如断裂模式的演化、拉压 非对称及韧-脆转换等.

(3) 其他模型

当然,除了上述所提到的一些模型以外,还有 部分学者基于大量的实验结果,提出了一些新的 模型^[47-52].例如,Flak和Langer^[47]基于对非晶合金 黏塑性行为的分子动力学模拟,提出了"剪切转变 区"模型,认为在非晶合金中存在一些区域,这些区 域能够在自由体积辅助下发生从非弛豫态到弛豫态 的一次性剪切转变,采用平均场的方法处理,就可 以得到塑性应变率的表达式."剪切转变区"模型可 以看作是"剪切转变"理论的一种平均场近似和解耦 处理,但是,这种近似处理无法描述"剪切转变"的 空间演化.最近,Zhu等^[52]和王铮等^[53]认为非晶合 金中可能存在类似于晶体中缺陷的"流变单元" (flow unit),据此提出了流变单元模型.该类模型把产生 流变单元的区域看成是不同于弹性基底 (类固相) 的 类液相^[54].因此非晶合金可模型化为弹性的理想非 晶和流变单元的组合,进而采用平均场的方法来处 理非晶合金的应力和应变的演化.该类模型^[54]可以 解释许多非晶材料的重要物理问题,如形变、玻璃转 变、动态弛豫等,并且初步证明了流变单元的性质与 非晶合金性能之间的联系,为非晶材料的性能调控打 下良好的理论基础,是一种非常具有发展前景的模 型.然而,目前流变单元理论模型研究还刚刚起步, 理论体系上还需要进一步严格和完善.

总之,对金属玻璃本构关系的研究已经比较深入,目前已有的模型都能较好地解释块体金属玻璃 变形过程中表现出的部分实验现象;但是,到目前为 止,还没有一种理论能够完美地解释块体金属玻璃 变形过程中所表现出的所有实验现象.

2 金属玻璃基复合材料的变形与失效行为

2.1 实验研究

20世纪90年代以来,国内外学者对各种不同 制备方式得到的块体金属玻璃基复合材料的力学 性能进行了一系列的实验研究,取得了较多研究成 果.实验结果表明,不管是内生法还是外加法,第 二相的加入都不同程度地改善了块状金属玻璃的塑 性变形能力.例如:Johnson研究小组通过外加法 制备了含WC,SiC,W或Ta颗粒的大块金属玻璃基 复合材料,其压缩塑性应变为5%^[55];Chen等^[56]通 过内生晶相法制备的Zr基金属玻璃复合材料,其拉 伸塑性应变可达 6.2%.目前报道的块体金属玻璃 基复合材料室温下单调拉伸时的最大塑性应变可 达 15%以上^[57],如图 8 所示;而压缩时的最大塑性 应变可达 50%^[58],如图 9 所示.另外,已有的实验研



Fig. 8 Tensile true stress–strain curves of $Ti_{46}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{17}$ at room temperature ^[57]



in uniaxial compression [58]

究表明^[59-60], 金属玻璃基复合材料的单调拉伸和压 缩力学性能不相同;同时,其拉伸和压缩力学性能 对温度和加载率都很敏感. 例如,Li等^[60]发现外 加 Ta颗粒的 Zr 基金属玻璃复合材料在过冷液相区 的单调压缩力学性能具有明显的温度依赖性和加载 率依赖性.

另外,已有的研究^[56,61-65]还表明:作为一种复 合材料,块体金属玻璃基复合材料的变形和失效 行为明显受第二相的形貌、体积分数和力学性能 等因素影响.例如:Dong等^[63]对不同增韧相体积分 数的块体金属玻璃基复合材料力学性能实验研究 表明,在一定范围内,复合材料的压缩塑性变形能 力随增韧相体积分数的增加而增大,如表1所示; Chen等^[56]对含有不同尺寸的β-Zr枝晶相的块体金 属玻璃基复合材料进行了单调拉伸实验研究,结 果表明,复合材料的拉伸塑性在一定程度上随着β-Zr 枝晶相尺寸的增大而增大,如图10所示.

表 1 不同 Ta 含量的金属玻璃基复合材料的 压缩力学性能^[63]

 Table 1 Compressive mechanical properties formetallic glass

 matrix composites with different Ta contents [63]

Та	Sample	Yield	Ultimate	Fracture
contentat/%	No.	stress/MPa	stress/MPa	strain/%
6	17-1	1800	2090	7.5
	17-2	1700	2170	13.5
8	18-1	1600	2200	17.5
	18-2	1650	2120	17.5
10	19-1	1400	2100	18.5
	19-2	1450	2200	21.5
	19-3	1450	2200	22.5



图 10 含不同尺寸的 β-Zr 颗粒的金属玻璃基复合材料的拉伸 应力-应变曲线^[56]

Fig. 10 Tensile engineering stress-strain curves for the metallic glass matrix composites with different size β -Zr particles^[56]

为了深入揭示块体金属玻璃基复合材料变形与 失效机理,不少学者利用扫描电镜或透射电镜对试 样的断面进行了微观观察,结果表明^[66-67]:由于增 韧相和基体之间的交互作用,基体内部的剪切带发 生了增殖和偏转,单一狭窄的剪切带的扩展受到了 阻碍;块体金属玻璃基体相内的剪切带一般比纯块 体金属玻璃内的剪切带更短,且数量更多.根据这些 实验观测的结果,一些学者^[68-73]推测:韧性析出相 主要是通过诱导基体内部剪切带的增殖来实现对块 体金属玻璃基复合材料的增韧;而硬质脆性相则是 通过阻止剪切带的扩展、促使剪切带发生偏转或分 叉来实现对块体金属玻璃基复合材料的增韧.还有 一些文献^[74-76]认为:某些增韧相在块体金属玻璃基 复合材料变形过程中存在长大机制,该过程会耗散 掉部分能量,这对复合材料的增韧也是有益的.

2.2 数值模拟

除了实验研究之外,很多学者也从微观、细观 等不同尺度,利用分子动力学、有限元法等工具,对 金属玻璃基复合材料的变形和失效行为进行数值模 拟,进一步探讨其变形和增韧机理.

Zhou 等^[77]首先对金属玻璃基复合材料的变形 行为进行了分子动力学模拟,模拟结果表明:晶体 第二相在金属玻璃基体中引入了额外的结构长度尺 度.通过将这种结构长度尺度与金属玻璃基体的固 有长度尺度 (例如新形成的剪切带的厚度) 相匹配, 可以使剪切转变区均匀形核或多剪切带萌生,从而 提高复合材料整体塑性.图 11 给出了 Zhou 等^[77]模 拟的剪切带与晶体第二相之间的交互作用图像. Zhou 等^[77]的研究结果还表明,晶体相(即增韧相)与 基体之间的界面对于复合材料的塑性变形和失效具 有重要的作用,具体体现为:在变形过程中首先是 金属玻璃中的塑性剪切被纳米晶体阻挡,局部剪切 带被迫沿玻璃与晶体界面偏转,然后纳米晶才出现 晶格滑移;此后,位错在玻璃与晶体界面上形核,同 时在附近的非晶基体上形成剪切转变区,以容纳与 晶格位错相关的剪切位移.当施加的应变增加时,大 多数位错将被纳米晶对面的玻璃与晶体界面吸收; 同时,许多剪切转变区在玻璃与晶体界面的吸收点 位附近被激活,以充分容纳由位错造成的局部剪切 应变.





(b) 严重变形的纳米晶体反过来又限制 了其后的剪切带,从而促进了其他局部 煎切带的形成

(b) Severely deformed nanocrystals, in turn, restrict subsequent shear banding across them, thus promoting the initiation of local shear bands in other glass subdomains

图 11 剪切带和第二相纳米晶体之间的相互作用的 典型的原子结构^[77]

Fig. 11 Typical atomistic configurations illustrating the interaction between the operating shear bands and the second-phase nanocrystals^[77]

近年来,Albe 团队也利用分子动力学方法对金属玻璃基复合材料微观结构与其韧性之间的关系开展了一系列的研究^[72,78],其研究对象主要包括辐射诱导的、含有纳米晶夹杂的金属玻璃基复合材料,结果表明:金属玻璃基复合材料微观结构对其韧性有着较为显著的影响.Sopu等^[79]利用分子动力学探究了嵌入基体内部的CuZr晶丝对金属玻璃基体内剪切带演化的影响,研究结果证实了CuZr纳米丝的马氏体相变能够有效地改变金属玻璃的局部变形模式,进而抑制破坏性剪切带的形成.最近,一些学者^[80-82]利用分子动力学的方法进一步探究了非晶相与晶相间界面性能对金属玻璃基复合材料变形行为的影响,结果表明:与晶相和非晶相相比,界面处材

料的成分与微结构发生了极大的转变,这使得界面 对毗邻的非晶基体和晶相的变形行为产生了极大的 影响,这种影响程度及界面的可靠性极度依赖于晶 体相的晶面取向. Cheng 和 Trelewicz^[83]对晶体-非晶 纳米层压复合材料内晶界及界面之间的协同作用也 开展了详细的研究,进一步证实了界面对复合材料 的塑性变形的显著影响.

Jiang 等^[84-85]利用有限元方法,在代表性体积单 元的基础上对块体金属玻璃基复合材料的单调拉伸 变形行为进行了数值模拟,探讨了单调拉伸过程中 剪切带的演化规律以及增韧相的体积分数、力学性 能及形貌对块体金属玻璃基体中剪切带扩展的影响. 图 12 给出了 Jiang 等^[84]模拟的金属玻璃基复合材料 在单轴拉伸载荷下局部剪切带的演化过程.



图 12 韧性颗粒中的位错滑移和金属玻璃基体中的剪切带随着 金属玻璃基复合材料宏观变形的演化图^[84]

Fig. 12 Evolutions of dislocation sliding in ductile particles and shear banding in bulk metallic glass matrix with the applied macroscopic deformation for bulk metallic glass matrix composites ^[84]

Shete 等^[86-87]则利用有限元方法探究了增韧相 的应变硬化、体积分数和形貌对基体内剪切带形核 与扩展的影响.由于 Shete 等^[86-87]采用了大变形非局 部本构关系和晶体塑性模型分别来描述块体金属玻 璃基体及增韧相的变形行为,因此模拟结果很好地 捕获了剪切带的宽度、增韧相的塑性剪切与晶格旋 转等微观结构的演化.另外,已有学者^[88-92]利用有限 元方法研究了单调拉伸变形过程中增韧相的大小、 几何结构、相变、孪生及界面强度等因素对块体金属 玻璃基复合材料宏观变形行为及微观结构演化的影 响.这些工作的关注点各不相同,例如: Chu 等^[91]讨 论了界面强度对锆基块体金属玻璃基复合材料变形 行为的影响; Jeon 等^[92]研究了枝晶相的尺寸对块体 金属玻璃基复合材料变形行为的影响.

SDV3 (Avg: 75%)

SDV3

(Avg: 75%)

3.407e-01 1.600e-01 1.483e-01

+1.483e-01 +1.367e-01 +1.250e-01 +1.133e-01 +1.017e-01 +9.000e-02 +7.833e-02 +6.667e-02 +5.500e-02 +4.333e-02 +4.333e-02

+3.167e-02 +2.000e-02

5.171e-01 1.600e-01 1.483e-01

+1,483e-01 +1,367e-01 +1,250e-01 +1,133e-01 +1,1017e-01 +9,000e-02 +5,500e-02 +5,500e-02 +3,167e-02 +2,000e-02 +1,956e-02

最近, Rao 等^[93]则通过有限元模拟探讨了拉伸 与压缩下不同的剪切带萌生与扩展规律,并进一步 讨论了增韧相体积分数、形状、取向及屈服强度的 影响,探讨块体金属玻璃基复合材料变形过程中产 生拉压非对称行为的物理机制,结果表明:拉伸变 形过程中增韧相的几何特征对金属玻璃基体内剪切 带演化的影响要比压缩过程中的更为显著;另外,

尽管拉伸变形比压缩变形更容易诱发多条剪切带的 形核,但是,由于拉伸变形过程中剪切带的快速扩 展很难被有效抑制,进而导致块体金属玻璃基复合 材料在拉伸变形过程中的剪切局部化程度更为剧烈. 图 13 给出了具有不同增韧相体积分数的金属玻璃 基复合材料在拉伸和压缩载荷 (ε_{xx} = 5%)下的剪切 带形貌.



(a) f = 10%





(b) f = 10%

(d) f = 20%



(c) f = 20%



(e) f = 30%

(f) f = 30%

图 13 应变为 ε_{xx} = 5% 时,不同颗粒体积分数的金属玻璃基复合材料在拉伸((a), (c), (e))和压缩((b), (d), (f))下的剪切带形貌^[93] Fig. 13 Shear bands of the bulk metallic glass matrix composites with different particle volume fractions in tension ((a), (c) and (e)) and in compression ((b), (d) and (f)) at the strain $\varepsilon_{xx} = 5\%$ ^[93]

总的来说,由于金属玻璃基复合材料变形行为 与失效行为的外在表现和内在机理比较复杂,尽管 目前已经得到了一定的研究成果,这些成果也在推 动金属玻璃基复合材料的发展和应用方面发挥了重 要的指导作用,但关于其变形机理和失效行为的实 验和模拟研究仍需大力开展.在已有研究成果的基础 上,采用多尺度分析方法(包括实验和数值模拟),进 一步理清金属玻璃基复合材料塑性变形机制和增韧 机制的物理图像是今后需要重点关注的研究内容.

3 金属玻璃基复合材料的本构关系

目前关于金属玻璃基复合材料的本构关系研究 还处于发展阶段,相关研究还不是很充分.已有的研 究中多采用复合材料均匀化方法来构建金属玻璃基 复合材料本构关系,其他类型的本构关系很少.下面 对这些已有的模型进行简要评述.

3.1 基于均匀化方法的本构关系

均匀化方法可以充分考虑复合材料中的两相 材料的特性,所以,利用该方法来构建金属玻璃基 复合材料的细观本构关系是比较有效的.例如, Marandi 等^[94]利用 Voigt 方法,建立了大变形框架下 块体金属玻璃基复合材料的细观本构关系.该模型 中描述基体相的塑性剪切率演化的方程为

$$\dot{\gamma}_{(M)} = \operatorname{sign}\left(\bar{\tau}_{(M)}\right) \dot{\gamma}_{0(M)} \left(\frac{\left|\bar{\tau}_{(M)}\right|}{s_{(M)} + \mu \bar{P}_{(M)}}\right)^{1/n_{(M)}}$$
(7)

式中, 驱动力 $\bar{\tau}_{(M)}$ 为等效剪切应力, $\dot{\gamma}_{O(M)}$ 为参考塑 性剪切率, $n_{(M)}$ 为率敏感系数, μ 为静水压力敏感系 数, $\bar{P}_{(M)}$ 为静水压力; $s_{(M)}$ 为塑性流动抗力, 其演化 率 $\dot{s}_{(M)}$ 与剪切塑性应变率 $\dot{\gamma}_{(M)}$ 之间成线性关系, 可 以表述为

$$\dot{s}_{(M)} = h_{0(M)} \left[s_{k(M)} \left(1 - \beta_d \exp(-\frac{\varphi}{\xi}) \right) - s_{(M)} \right] \dot{\gamma}_{(M)}$$
 (8)

式中, $h_{0(M)}$ 为无量纲参数, $s_{k(M)}$ 为临界流动抗力, β_d 为自由体积导致软化相关的无量纲参数, φ 为无 量纲参数(由试错法确定);自由体积浓度 ξ 的演化 方程为

$$\dot{\xi} = \varsigma \dot{\gamma}_{(\mathrm{M})} - \left(\frac{\dot{\gamma}_{0(\mathrm{M})}}{s_{\xi_{II}}}\right) \bar{P}_{(\mathrm{M})} - \left(\frac{\dot{\gamma}_{0(\mathrm{M})} s_{\xi_{I}}}{s_{\xi_{II}}}\right) (\xi - \xi_{T}) \quad (9)$$

式中, **s** 为自由体积形核系数, *s*_{*s*1} 为缺陷能相关参数, *s*_{*s*1} 为单位体积能相关参数, *sT* 为热平衡 (完全退火) 状态下的自由体积浓度.

另外,模型中采用的增韧相塑性流动演化方程 则为

$$\dot{\gamma}_{(\mathrm{I})} = \mathrm{sign}\left(\bar{\tau}_{(\mathrm{I})}\right) \dot{\gamma}_{0(\mathrm{I})} \left(\frac{\left|\bar{\tau}_{(\mathrm{I})}\right|}{s_{(\mathrm{I})}}\right)^{1/n_{(\mathrm{I})}} \tag{10}$$

式中, $\bar{\tau}_{(1)}$ 为等效剪应力, $\dot{\gamma}_{0(1)}$ 为参考流动率, $n_{(1)}$ 为率相关系数; $s_{(1)}$ 为流动抗力,其演化率与塑性流动率成线性关系,可表示为

$$\dot{s}_{(\mathrm{I})} = h_{0(\mathrm{I})} \left(1 - \frac{s_{(\mathrm{I})}}{s_{c(\mathrm{I})}^*} \right)^a \dot{\gamma}_{(\mathrm{I})}$$
(11)

式中, $h_{0(1)}$ 为无量纲参数, $s^*_{c(1)}$ 为饱和流动抗力,a为率相关系数.

模型中基体相和增韧相之间的交互作用采用 Voigt 方法描述. 根据 Voigt 方法,可以给出基体相和增韧相的变形梯度及 Cauchy 应力与复合材料整体变形梯度及 Cauchy 应力之间的关系为

$$F = F_{(M)} = F_{(I)}$$

$$T = (1 - v_I) T_{(M)} + v_I T_{(I)}$$

$$(12)$$

式中, v_I 为增韧相体积分数. 该模型^[94]能够对含有不同体积分数增韧相的钛基块体金属玻璃基复合材料的变形行为进行合理地预测. 但是,由于 Voigt 方法本身的局限性,该模型过强地考虑了两相组元之间的相互作用.

Jiang 等^[95]将 Weng 等^[96]提出的韧性材料的细 观本构模型进行了拓展,构建了一个能够描述块体 金属玻璃基复合材料变形行为的细观本构模型.该 模型中,采用自由体积模型描述基体相的变形;而 夹杂相的演化方程为

$$\sigma_{eq} = \sigma_{y(I)} + h \left(\varepsilon_{eq(I)}^{p} \right)^{n}$$

$$\varepsilon_{ij(I)}^{p} = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_{eq(I)}^{p}}{\sigma_{eq(I)}} \sigma'_{ij(I)}$$
(13)

式中, $\sigma_{y(1)}$ 为初始屈服应力, h 为硬化系数, n 为硬化指数. 基体和增韧相之间的交互作用则通过以下方程描述

$$\bar{\sigma}_{kk} = 3\kappa_{(M)} \left[1 + \frac{v_{(I)} (\kappa_{(I)} - \kappa_{(M)})}{v_{(M)} \alpha_{(M)}^{s} (\kappa_{(I)} - \kappa_{(M)}) + \kappa_{(M)}} \right] \bar{\varepsilon}_{kk}$$

$$\sigma'_{ij} = 2\mu^{s}_{(M)} \left[1 + \frac{c_{(I)} (\mu_{(I)} - \mu_{(M)})}{c_{(M)} \beta^{s}_{(M)} (\mu_{(I)} - \mu_{(M)}) + \mu_{(M)}} \right] \bar{\varepsilon}'_{ij} - \frac{c_{(I)} \mu_{(I)}}{c_{(M)} \beta^{s}_{(M)} (\mu_{(I)} - \mu_{(M)}) + \mu_{(M)}} \bar{\varepsilon}^{p}_{ij(I)}$$

$$(14)$$

式中, $\alpha_{(M)}^s$ 和 $\beta_{(M)}^s$ 为 Eshelby 张量相关的系数, μ 和 κ 分别为剪切模量和体积模量, $v_{(M)}$ 和 $v_{(I)}$ 分别为基

体和增韧相体积分数.由于 Weng 等^[96]提的细观本 构模型中采用了割线法对两相材料进行线性化处 理, Jiang 等^[95]提出的金属玻璃基复材料细观本构模 型也过强地考虑了两相组元之间的交互作用.

最近, Jiang 等^[97]又将上述本构模型进行了拓展,利用折减刚度法来描述金属玻璃基体的损伤,进而构建了一个能够描述块体金属玻璃基复合材料变形和失效行为的细观本构模型.其折减刚度法的基本演化方程为

$$\frac{E}{E_{\rm in}} = \left[1 + \frac{16\left(1 - \phi_{\rm in}^2\right)\left(1 - 3\phi_{\rm in}/10\right)}{9\left(1 - \phi_{\rm in}/2\right)}\rho \right]^{-1} \\
\frac{\mu}{\mu_{\rm in}} = \left[1 + \frac{16\left(1 - \phi_{\rm in}\right)\left(1 - \phi_{\rm in}/5\right)}{9\left(1 - \phi_{\rm in}/2\right)}\rho \right]^{-1} \\
\frac{\varphi}{\phi_{\rm in}} = \frac{E}{E_{\rm in}} \left[1 + \frac{8\left(1 - \phi_{\rm in}^2\right)}{45\left(1 - \phi_{\rm in}/2\right)}\rho \right]^{-1} \right]$$
(15)

式中,()_{in}为没有出现剪切带之前的值; ρ 为剪切带 密度,其演化方程为

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 - \exp\left[1 - \left(\frac{\varepsilon^P}{\varepsilon_0}\right)^m\right] \right\} (1 - v_I) \left[1 - \langle v_{\rm cr} - v_I \rangle^{\chi}\right]$$
(16)

式中, ρ_0 为初始剪切带密度, ε^P 为塑性应变, ε_0 为 参考应变,m 为幂率指数, v_{cr} 和 χ 均为无量纲参数. 由于该模型将整个基体看成一个整体,Jiang 等^[97]提 出的细观本构模型不能有效地考虑块体金属玻璃基 体相内的局部变形与失效行为.

作为一种增韧复合材料,块体金属玻璃基复合 材料的局部失效(主要是基体相的局部失效)对复合 材料的整体力学响应有着至关重要的影响,因此必 须加以合理的考虑.2019年,Rao等^[98]提出了一个 二步均匀化方法,将金属玻璃基体分为内、外基体 相两部分,合理地考虑了块体金属玻璃基复合材料 的局部变形和失效行为,进而建立了相应的细观本 构关系.该模型不仅准确地描述块体金属玻璃基复 合材料的单调拉伸和压缩变形行为,还能成功预测 复合材料在单调拉伸与压缩载荷下的局部失效行 为.Rao等^[98]提出的二步均匀化方法的实施过程如 图 14 所示.该模型对含有内生枝晶相和外加颗粒 相的块体金属玻璃基复合材料的单调拉伸和压缩的 变形及失效行为都进行了合理地预测,预测结果见 图 15 和图 16.



图 14 两步均匀化方法示意图: (a) 块体金属玻璃基复合材料与其内 部三相材料之间的关系; (b) 针对内基体相和增韧相的第一步均匀 化; (c) 针对外基体相和等效夹杂相的第二步均匀化^[98]

Fig. 14 Diagram for the two-stepped homogenization method: (a) the relation between the bulk metallic glass matrix composites and three phases in the composites; (b) the first homogenization for the inner matrix and TP; (c) the second homogenization for the outer matrix

and equivalent inclusion [98]



图 15 Zr 基块体金属玻璃基复合材料应力-应变曲线的预测结果 与实验结果^[98]





图 16 石墨颗粒增韧的块体金属玻璃基复合材料应力-应变曲线的 预测结果与实验结果^[98]

Fig. 16 Modeled and experimental stress-strain responses of bulk metallic glass matrix composites containing graphite TP ^[98] 第 2 期

3.2 其他类型的本构关系

除了采用均匀化方法构建金属玻璃基复合材料 的本构关系以外,也有学者提出了一些其他类型的 模型.例如,Qiao等^[99]提出了一个一维唯象的块体 金属玻璃基复合材料本构模型,成功预测了块体金 属玻璃基复合材料变形过程中弹性段、硬化段及软 化段的应力-应变响应的演化趋势;然而,由于该模 型没有考虑块体金属玻璃基复合材料的变形机制, 因此不能有效地反映复合材料的整体力学行为与其 微观结构之间的关联,预测结果的精确度也有待提 高.另外,Xia等^[100]基于应变梯度塑性理论,通过引 入柔性相的尺寸与体积分数等微结构参数,基于局 部变形带的增生与扩展提出了一个适合于块体金属 玻璃基复合材料的细观本构模型;但是,他们并没有 进一步验证其建立的本构模型在块体金属玻璃基复 合材料变形和失效行为预测方面的有效性和准确性.

总的来说,关于金属玻璃基复合材料本构关系的研究还不多,并且,现有的本构模型一般都只是 考虑了影响金属玻璃基复合材料变形的一个或几个 因素,还不能较为全面反映金属玻璃基复合材料力 学行为的一些重要影响因素,还需要大力发展.

4 结语

作为一种新兴的先进材料,金属玻璃基复合材 料既具有金属玻璃的高强度、高弹性、耐磨损、耐腐 蚀等特性,同时又具有一定的塑性变形能力,因而 具有非常广阔的工程应用前景.但是,由于金属玻璃 基复合材料变形行为的外在表现和内在机理比较复 杂,尽管目前已经得到了一定的研究成果,这些成果 也在推动金属玻璃基复合材料的发展和应用方面发 挥了重要的指导作用,关于其变形机理和本构关系 的研究仍还需要大力发展.

如前所述, 块体金属玻璃基复合材料的变形和 失效行为的实验研究已经取得了较为丰硕的成果, 然而, 现有的实验大多局限于单调、单轴荷载作用 下的研究, 缺乏对循环加载以及多轴加载等复杂载 荷形式下该类复合材料的力学行为研究; 同时, 由 于不同种类的复合材料内部微结构特征不同, 它们 的变形和断裂机理也不尽相同, 还需要大量的实验 研究来揭示. 另外, 目前对块体金属玻璃基复合材料 的本构关系研究更还处于初步探索阶段. 尽管已经 建立了一些金属玻璃基复合材料力学行为的本构关 系, 但如何在现有的理论基础上面对复杂载荷下 (如 非比例多轴加载、循环加载和热-力耦合加载等) 金 属玻璃基复合材料的力学响应发展更为合理而准确 的本构关系还有待于进一步深入的研究,并且如何 在理论模型中反映金属玻璃基复合材料特殊的增韧 机理也还是一个严峻挑战.

综上所述,金属玻璃基复合材料变形行为、变形 机理和本构关系研究还需在以下几方面大力加强:

(1) 采用多尺度分析方法(包括实验和数值模拟),进一步理清金属玻璃基体以及金属玻璃基复合材料塑性变形机制和增韧机制的物理图像.

(2)发展能够全面考虑微结构参数,如体积分数、增韧相尺寸、界面等影响的金属玻璃基复合材料本构关系.

(3)发展能够合理反映金属玻璃基复合材料增韧 机理,并能准确预测复合材料失效行为的本构关系.

(4) 进行循环加载和非比例多轴加载等复杂载荷 作用下金属玻璃基复合材料力学行为的研究,包括 实验研究、数值模拟和本构关系构建,为该类材料的 发展和工程应用提供坚实的理论支持.

参考文献

- Klement W, Willens RH, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 1960, 187: 869-870
- 2 Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni Amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Mater Trans, JIM*, 1989, 30: 965-972
- 3 Peker A, Johnson WL. A highly processable metallic glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 2342-2344
- 4 胡壮麒, 张海峰. 块状非晶合金及其复合材料研究进展. 金属学报, 2010, 46(11): 1391-1421 (Hu Zhuangqi, Zhang Haifeng. Recent progress in the area of bulk armorphous alloys and composites. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(11): 1391-1421 (in Chinese))
- 5 Choi-yim H, Busch R, Koester U, et al. Synthesis and characterization of particulate reinforced Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6} bulk metallic composites. *Acta Mater*, 1999, 47: 2455-2462
- 6 Chen G, Cheng JL, Liu CT. Large-sized Zr-based bulk- metallicglass composite with enhanced tensile properties. *Intermetallics*, 2012, 28: 25-33
- 7 Qiao JW, Sun AC, Huang EW et al. Tensile deformation micromechanisms for bulk metallic glass matrix composites: From workhardening to softening. *Acta Mater.*, 2011, 59: 4126-4137
- 8 Qiao JW, Jia H, Liaw PK. Metallic glass matrix composites. *Mater Sci Eng R*, 2016, 100: 1-69
- 9 Kato H, Inoue A. Synthesis and mechanical properties of bulk amorphous Zr-Al-Ni-Cu alloys containing ZrC particles. *Mater, Trans*, 1997, 38: 793-800
- 10 Ma G, Zhang HF, Li H, et al. Wetting behavior of CuZr-based BMGs/alumina system. J Alloys and Compounds, 2008, 462: 343-346

- 11 Liu N, Ma G, Zhang HF, et al. Wetting behavior of Zr-based bulk metallic glasses on W substrate. *Mater Lett*, 2008, 62: 3195-3197
- 12 Li JB, Jang JSC, Li C et al. Significant plasticity enhancement of Zr Cu-based bulk metallic glass composite dispersed by in situ and ex situ Ta particles. *Mater Sci Eng A*, 2012, 551: 249-254
- 13 Trexler MM, Thadhani NN. Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progr Mater Sci*, 2010, 55: 759-839
- 14 Wang WH. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 2012, 57: 487–656
- 15 Dai LH. Shear Banding in Bulk Metallic Glasses. In: Dodd B, Bai YL, eds. Adiabatic Shear Localization: Frontiers and Advances. Massachusetts: Elsevie, 2012. 311-361
- 16 蒋敏强. 非晶合金塑性理论研究进展. 中国材料进展, 2014, 33(5):
 257-264 (Jiang Minqing. Advances in plasticity theory for amorphous alloys. *Materials China*, 2014, 33(5): 257-264(in Chinese))
- 17 雷现奇,魏宇杰. 金属非晶的强度和变形特性. 固体力学学报, 2016, 37(4): 312-339 (Lei Xianqi, Wei Yujie. The strength and deformation behavior of metallic glasses. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2016, 37(4): 312-339 (in Chinese))
- 18 Volkert CA, Donohue A, Spaepen F. Effect of sample size on deformation in amorphous metals. J Appl Phys, 2008, 103: 083539
- 19 Wu F, Zhang Z, Mao SX. Size-dependent shear fracture and global tensile plasticity of metallic glasses. Acta Mater, 2009, 57: 257-266
- 20 Jang D, Greer JR. Transition from a strong-yet-brittle to a strongerand-ductile state by size reduction of metallic glasses. *Nature Mater*, 2010, 9: 215-219
- 21 Chen D, Jang D, Guan KM, et al. Nanometallic glasses: size reduction brings ductility, surface state drives its extent. *Nano Lett*, 2013, 13: 4462-4468
- 22 Polk DE, Turnbull D. Flow of melt and glass forms of metallic alloys. Acta Metall, 1972, 20: 493-498
- 23 Pampillo CA. Localized shear deformation in a glassy metal. Scripta Metall, 1972, 6: 915-917
- 24 Chen HS, Leamy HJ, Obrien MJ. Bending deformation in metallic glasses. *Scripta Metall*, 1973, 7: 415-419
- 25 Greer AL, Cheng YQ, Ma E. Shear bands in metallic glasses. *Mater Sci Eng R*, 2013, 74(4): 71-132
- 26 Schuster BE, Wei Q, Ervin MH, et al. Bulk and microscale compressive properties of a Pd-based metallic glass. *Scripta Mater*, 2007, 57: 517-520
- 27 Pampillo CA, Chen HS. Comprehensive plastic deformation of a bulk metallic glass. *Mater Sci Eng A*, 1974, 13: 181-188
- 28 Wright WJ, Schwarz RB, Nix WD. Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng A*, 2001, 319-321: 229-232
- 29 Jiang WH, Atzmon M. The effect of compression and tension on shear-band structure and nanocrystallization in amorphous Al90Fe5Gd5: A high-resolution transmission electron microscopy study. Acta Mater, 2003, 51: 4095-4105
- 30 Jiang MQ, Ling Z, Meng JX, et al. Energy dissipation in fracture of bulk metallic glasses via inherent competition between local softening and quasi-cleavage. *Phil Mag*, 2008, 88: 407-426

- 31 Sun BA, Wang WH. The fracture of bulk metallic glasses. Prog Mater Sci, 2015, 74: 211-307
- 32 Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. Acta Metall, 1977, 25: 407-415
- 33 Johnson WL, Lu J, Demetriou MD. Deformation and flow in bulk metallic glasses and deeply undercooled glass forming liquids—A selfconsistent dynamic free volume model. *Intermetallics*, 2002, 10: 1039-1046
- 34 Anand L, Su C. A theory for amorphous viscoplastic materials undergoing finite deformations, with application to metallic glasses. J Mech Phys Solids, 2005, 53: 1362-1396
- 35 Yang Q, Mota A, Ortiz M. A Finite-deformation constitutive model of bulk metallic glass plasticity. *Comput Mech*, 2006, 37: 194-204
- 36 Gao YF, Yang B, Nieh TG. Thermomechanical instability analysis of inhomogeneous deformation in amorphous alloys. *Acta Mater*, 2007, 55: 2319-2327
- 37 Thamburaja P, Ekambaram R. Coupled thermo-mechanical modelling of bulk-metallic glasses: Theory, finite-element simulations and experimental verification. *J Mech Phys Solids*, 2007, 55: 1236-1273
- 38 Huang R, Suo Z, Prevost JH et al. Inhomogeneous deformation in metallic glasses. J Mech Phys Solids, 2002, 50:1011-1127
- 39 Jiang MQ, Dai LH. On the origin of shear banding instability in metallic glasses. J Mech Phys Solids, 2009, 57: 1267-1292
- 40 Thamburaja P. Length scale effects on the shear localization process in metallic glasses: A theoretical and computational study. *J Mech Phys Solids*, 2011, 59: 1552-1575
- 41 Rao W, Zhang J, Kang GZ. A failure mechanism based constitutive model for bulk metallic glass. *Mech Mater*, 2018, 125: 52-69
- 42 Argon AS. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall*, 1979, 27: 47-58
- 43 Eshelby JD. The Determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc Roy Soc London A*, 1957, 241: 376-396
- 44 Spaepen F. Defects in amorphous metals//Balian R, Kleman M, Poirier J. Physics of Defects. Amsterdam: North-Hollan Press, 1981: 133-174
- 45 Schall P, Weitz DA, Spaepen F. Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses. *Science*, 2007, 318: 1895-1899
- 46 Jiang MQ, Ling Z, Meng JX, et al. Energy dissipation in fracture of bulk metallic glasses via inherent competition between local softening and quasi-cleavage. *Phil Mag*, 2008, 88: 407-426
- 47 Falk ML, Langer JS. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Phys Rev E*, 1998, 57: 7192-7205
- 48 Malandro DL, Lacks DJ. Relationships of shear-induced changes in the potential energy landscape to the mechanical properties of ductile glasses. J Chem Phys, 1999, 110: 4593-4601
- 49 Langer JS. Dynamics of shear-transformation zones in amorphous plasticity: Formulation in terms of an effective disorder temperature. *Phys Rev E*, 2004, 70: 041502
- 50 Demetriou MD, Harmon JS, Tao M, et al. Cooperative shear model for the rheology of glass-forming metallic liquids. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 065502

- glass composite with enhanced tensile properties. *Intermetallics*, 75 Song G, Lee C, Hong SH, et al. Martensitic tran
- 57 Qiao JW, Sun AC, Huang EW, et al. Tensile deformation micromechanisms for bulk metallic glass matrix composites: From work-hardening to softening. *Acta Mater*, 2011, 59: 4126-4137

51 Jiao W, Sun BA, Wen P, et al. Crossover from stochastic activa-

52 Zhu Z, Wen P, Wang DP, et al. Characterization of flow units in

53 王铮, 汪卫华. 非晶合金中的流变单元. 物理学报, 2017, 66(17):

54 汪卫华. 非晶中"缺陷"—流变单元研究. 中国科学: 物理学 力学

55 Choi-yim H, Busch R, Koester U, et al. Synthesis and characteriza-

56 Chen G, Cheng JL, Liu CT. Large-sized Zr-based bulk-metallic-

glasses. Acta Phys Sin, 2017, 66(17): 176103 (in Chinese))

Astronomica, 2014, 44(4): 396-405 (in Chinese))

composites. Acta Mater, 1999, 47: 2455-2462

glasses. Appl Phys Lett, 2013, 103: 081904

tion to cooperative motions of shear transformation zones in metallic

metallic glass through structural relaxations. J Appl Phys, 2013,

176103 (Wang Zheng, Wang Weihua. Flow unit model in metallic

天文学, 2014, 44(4): 396-405 (Wang Weihua. Flow units: the "de-

fects" of amorphous alloys. Scientia Sinica: Physica, Mechanica &

tion of particulate reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic

- 58 Inoue A, Zhang W, Tsurui T, et al. Unusual room- temperature compressive plasticity in nanocrystal-toughened bulk copper-zirconium glass. *Phil Mag Lett*, 2005, 85: 221-229
- 59 Szuecs F, Kim CP, Johnson WL. Mechanical properties of Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5} ductile phase reinforced bulk metallic glasses composite. *Acta Mater*, 2001, 49: 1507-1513
- 60 Li JB, Zhang HZ, Jang JSC, et al. Viscous flow and thermoplastic forming ability of a Zr-based bulk metallic glass composite with Ta dispersoids. J Alloys and Compounds, 2012, 536S: S165-S170
- 61 Conner RD, Choi-Yim H, Johnson WL. Mechanical properties of Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6} metallic glass matrix particulate composites. *J Mater Res*, 1999, 14: 3292-3297
- 62 Qiu KQ, Wang AM, Zhang HF, et al. Mechanical properties of tungsten fiber reinforced ZrAlNiCuSi metallic glass matrix composite. *Intermetallics*, 2002, 10: 1283-1288
- 63 Dong W, Zhang H, Sun WS, et al. Zr-Cu-Ni-Al-Ta glassy matrix composites with enhanced plasticity. J Mater Res, 2006, 21: 1490-1499
- 64 Siegrist ME, Löffler JF. Bulk metallic glass-graphite composites. Scripta Mater, 2007, 56: 1079-1082
- 65 Jang JSC, Li TH, Tsai PH, et al. Critical obstacle size to deflect shear banding in Zr-based bulk metallic glass composites. *Intermetallics*, 2015, 64: 102-105
- 66 Lee JC, Kim YC, Ahn JP, et al. Enhanced plasticity in a bulk amorphous matrix composite: Macroscopic and microscopic viewpoint studies. *Acta Mater*, 2005, 53:129-139
- 67 Hofmann DC, Suh JY, Wiest A, et al. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*, 2008, 451:1085-1089
- 68 Jang JSC, Jian SR, Li TH, et al. Structural and mechanical characterizations of ductile Fe particles-reinforced Mg-based bulk metallic glass composites. J Alloys and Compounds, 2009, 485: 290-294

- 69 Jang JSC, Ciou JY, Li TH, et al. Dispersion toughening of Mgbased bulk metallic glass reinforced with porous Mo particles. *Intermetallics*, 2010, 18: 451-458
- 70 Pauly S, Gorantla S, Wang G, et al. Transformation-mediated ductility in CuZr-based bulk metallic glasses. *Nature Mater*, 2010, 9: 473-477
- 71 Song K, Pauly S, Sun BA, et al. Correlation between the microstructures and the deformation mechanisms of CuZr-based bulk metallic glass composites. *AIP Advances*, 2013, 3: 012116
- 72 Brink T, Peterlechner M, Rösner H, et al. Influence of crystalline nanoprecipitates on shear-band propagation in Cu-Zr-based metallic glasses. *Phys Rev Appl*, 2016, 5: 054005
- 73 Sarac B, Schroers J. Designing tensile ductility in metallic glasses. *Nature Comm*, 2013, 4: 2158
- 74 Lee SW, Huh MY, Fleury E, et al. Crystallization-induced plasticity of Cu-Zr containing bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2006, 54: 349-355
- 75 Song G, Lee C, Hong SH, et al. Martensitic transformation in a B2containing CuZr-based BMG composite revealed by in situ neutron diffraction. J Alloys and Compounds, 2017, 72: 714-721
- 76 Liu Y, Yao H, Zhang T et al. Designing ductile CuZr-based metallic glass matrix composites. *Mater Sci Eng A*, 2017, 682: 542-549
- 77 Zhou H, Qu S, Yang W. An atomistic investigation of structural evolution in metallic glass matrix composites. *Int J Plast*, 2013, 44: 147-160
- 78 Avchaciov K, Ritter Y, Djurabekova F, et al. Controlled softening of Cu64Zr36 metallic glass by ion irradiation. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 181910
- 79 Sopu D, Stoica M, Eckert J. Deformation behavior of metallic glass composites reinforced with shape memory nanowires studied via molecular dynamics simulations. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 211902
- 80 Brandl C, Germann TC, Misra A. Structure and shear deformation of metallic crystalline-amorphous interfaces. *Acta Mater*, 2013, 61: 3600-3611
- 81 Gao X, Muser MH, Kong LT, et al. Atomic structure and energetics of amorphous–crystalline CuZr interfaces: A molecular dynamics study. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 2014, 22: 065007
- 82 Shi Y, Falk ML. A computational analysis of the deformation mechanisms of a nanocrystal-metallic glass composite. *Acta Mater*, 2008, 56: 995-1000
- 83 Cheng B, Trelewicz JR. Mechanistic coupling of dislocation and shear transformation zone plasticity in crystalline-amorphous nanolaminates. *Acta Mater*, 2016, 117: 293-305
- 84 Jiang Y, Qiu K. Computational micromechanics analysis of toughening mechanisms of particle-reinforced bulk metallic glass composites. *Mater Des*, 2015, 65: 410-416
- 85 Jiang Y, Shi X, Qiu K. Numerical study of shear banding evolution in bulk metallic glass composites. *Mater Des*, 2015, 77: 32-40
- 86 Shete MK, Singh I, Narasimhan R, et al. Effect of strain hardening and volume fraction of crystalline phase on strength and ductility of bulk metallic glass composites. *Scripta Mater*, 2016, 124: 51-55
- 87 Shete MK, Dutta T, Singh I, et al. Tensile stress-strain response of metallic glass matrix composites reinforced with crystalline dendrites: Role of dendrite morphology. *Intermetallics*, 2017, 83: 70-82

114: 083512

2012. 28: 25-33

- 88 Jiang Y, Sun L, Wu Q, et al. Enhanced tensile ductility of metallic glass matrix composites with novel microstructure. J Noncrystalline Solids, 2017, 459: 26-31
- 89 Fan J, Qiao JW, Wang Z, et al. Twinning-induced plasticity (TWIP) and work hardening in Ti-based metallic glass matrix composites. *Sci Rep*, 2017, 7: 1877
- 90 Zhang X, Ren J, Ding X. Synergistic effects among the structure, martensite transformation and shear band in a shape memory alloymetallic glass composite. *Appl Comp Mater*, 2019, 26: 455-467
- 91 Chu Z, Yuan G, Kato H, et al. The study on interface and property of TiNb/Zr-based metallic glassy composite fabricated by SPS. *J Non-crystalline Solids*, 2015, 426: 83-87
- 92 Jeon C, Lee H, Kim CP, et al. Effects of effective dendrite size on tensile deformation behavior in Ti-based dendrite-containing amorphous matrix composites modified from Ti-6Al-4V alloy. *Metall Mater Trans A*, 2015, 46: 235-250
- 93 Rao W, Zhang J, Kang GZ, et al. Numerical simulation on the deformation behaviors of bulk metallic glass composites under uniaxial tension and compression. *Comp Struct*, 2018, 187: 411-428

- 94 Marandi K, Shim VPW. A finite-deformation constitutive model for bulk metallic glass composites. *Contin Mech Therm*, 2014, 26: 321-341
- 95 Jiang Y. Micromechanics constitutive model for predicting the stress–strain relations of particle toughened bulk metallic glass matrix composites. *Intermetallics*, 2017, 90: 147-151.
- 96 Weng GJ. The overall elastoplastic stress-strain relations of dualphase metals. J Mech Phys Solids, 1990, 38: 419-441
- 97 Jiang Y. Mesoscopic constitutive model for predicting failure of bulk metallic glass composites based on the free-volume model. *Materi*als, 2018, 11: 327
- 98 Rao W, Zhang J, Kang GZ, et al. A meso-mechanical constitutive model for the bulk metallic glass composites with considering the local failure of matrix. *Int J Plast*, 2019, 115: 238-267
- 99 Qiao JW, Zhang T, Yang FQ, et al. A tensile deformation model for in-situ dendrite/metallic glass matrix composites. *Sci Rep*, 2013, 3: 2816
- 100 Xia SH, Wang JT. A micromechanical model of toughening behavior in the dual-phase composite. *Int J Plast*, 2010, 26: 1442-1460