第41卷 第7期 材料热处理学报 Vol.41 No.7
2020年 7月 TRANSACTIONS OF MATERIALS AND HEAT TREATMENT July 2020

DOI: 10.13289/j.issn.1009-6264.2020-0157

非晶合金深冷循环处理研究进展

殷 更[1]，刘 辉[1]，许永康[1]，龚 攀[1,2]
(1.华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室，湖北 武汉 430074;
2.深圳华中科技大学研究院，广东 深圳 518057)

摘 要: 非晶合金具有高强度、高硬度、大弹性极限等优异性能，是一种很有应用前景的先进金属材料，但较差的室温塑性严重制约其广泛应用。深冷循环处理作为一种简单有效的非晶合金室温塑韧性改善方法，受到学者们广泛关注。本文主要综述了非晶合金深冷循环处理相关研究成果，总结了不同深冷循环处理参数和样品因素对于非晶合金深冷循环处理效果的影响，并对非晶合金深冷循环处理技术的发展进行了展望。

关键词: 非晶合金; 深冷循环处理; 处理参数; 尺寸效应; 力学性能
中图分类号: TG139.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2020)07-0001-13

Research progress of deep cryogenic cycle treatment of metallic glasses

YIN Geng[1], LIU Hui[1], XU Yong-kang[1], GONG Pan[1,2]
(1.Huazhong University of Science and Technology, State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Wuhan 430074, China; 2.Shenzhen Huazhong University of Science and Technology Research Institute, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Bulk metallic glasses have excellent properties such as high strength, high hardness and large elastic limit, which promise their use as advanced metal materials, but poor room temperature plasticity seriously restricts its wide application.The room-temperature ductility of the bulk metallic glasses can be simply and effectively improved by deep cryogenic cycle treatment, which has been actively researched for this purpose. In this paper, the related research results of deep cryogenic cycle treatment of the bulk metallic glasses are reviewed, and the influence of different deep cryogenic cycle treatment parameters and sample factors on the cryogenic cycle treatment of the bulk metallic glasses is summarized, and the development of deep cryogenic cycle treatment technology for the bulk metallic glasses is prospected.

Keywords: metallic glasses; deep cryogenic cycle treatment; treatment parameter; size effect; mechanical property

块体非晶合金(Bulk metallic glass 简称 BMG)以其独特的内部原子结构导致其拥有许多优异的性能，例如:高强度、高硬度、大弹性极限、良好的耐摩擦性能等，被认为是一种新的具有广泛应用前景的结构材料[1-4]。但是非晶合金的一个致命缺点——室温脆性严重限制了非晶合金的实际应用[5-8]。因此如何改善非晶合金的室温塑韧性一直以来是非晶合金领域研究的热点与难点。

最近几十年，学者们对非晶合金脆性改进方法进行了大量的研究，目前为止开发出很多非晶合金增韧方法。如制备非晶合金复合材料[9-11]、进行表面喷丸处理[12-13]、通过开设缺口或孔洞预置剪切带进行增韧[14-15]、进行辐射处理[16]等，但是实现这些方法存在一定的局限性，如制备复合材料工艺复杂、成本较高;喷丸处理只能改变非晶合金表面性能;辐射处理的条件很难控制等缺点。近年来，学者们提出了一种新的

收稿日期: 2020-04-17; **修订日期:** 2020-05-10
基金项目: 湖北省自然科学基金面上项目(2018CFB576);广东省自然科学基金面上项目(2020A1515011524);湖北省自然科学基金创新群体项目(2018CFA003);中央高校基本科研业务费资助 HUST(2018KFYRCPT001)
作者简介: 殷 更(1996—),男,硕士研究生,主要研究方向为非晶合金增韧工艺,电话:027-87559815,E-mail:yingeng@hust.edu.cn。
通信作者: 龚 攀(1984—),男,副教授,博士,主要研究方向为非晶合金与高熵合金的制备及成形工艺,电话:027-87559815,E-mail:pangong@hust.edu.cn。
引用格式: 殷更,刘辉,许永康,等.非晶合金深冷循环处理研究进展[J].材料热处理学报,2020,41(7):1-13.
YIN Geng, LIU Hui, XU Yong-kang, et al. Research progress of deep cryogenic cycle treatment of metallic glasses [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(7):1-13.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

“热”处理方法——深冷循环处理(Deep cryogenic cycle treatment,简称DCT),可以有效改善非晶合金的室温塑韧性。深冷循环处理是指在室温和低温之间循环进行的一种热处理方法。相比较于其它增韧处理方法,深冷循环处理具有很多优点,例如:不破坏样品、不会导致晶化、成本低、操作简单、不受样品尺寸限制等,被认为是一种很有效的增韧方法[17]。2015年,Ketov等[18]对非晶合金进行了深冷循环处理工艺,经过不同循环次数的深冷循环处理之后,$Zr_{62}Cu_{24}Fe_5Al_9$非晶合金的室温压缩塑性从铸态的4.9%增加到了循环60次的7.6%。此后,对于非晶合金深冷循环处理研究进入了一个高潮,许多科研工作者对不同体系非晶合金进行了不同条件的深冷循环处理,发现在大部分非晶合金中,经过深冷循环处理之后其室温塑韧性都得到了显著的改善。

1 非晶合金深冷循环处理介绍

深冷循环处理是从深冷处理基础上发展而来的。深冷处理又叫做超低温处理,通常是以液氮为制冷剂,在低于-130 ℃的温度下对工件进行处理的方法,是传统热处理工艺的补充[19-21]。单纯的深冷处理能在不降低工件强度与硬度的情况下,显著提高工件的韧性。随着研究的深入,学者们发现深冷循环处理能取得比深冷处理更好的性能改善效果。深冷循环处理是指在某一温度(通常为室温-RT)和深冷温度(通常为液氮温度-LNT)之间进行循环处理的一种工艺,例如,黄利银[22]研究了深冷循环处理对于Ni基高温合金力学性能的影响,研究发现随着循环处理次数的增加,Ni基高温合金的结构更加稳定,硬度值最高提升了30.06%,抗拉强度与韧性也得到了一定的改善。这主要是因为深冷循环处理促进了晶粒的转动,导致形成了大量的孪晶;陈振华等[23]研究了深冷循环处理对于钛合金力学性能的影响,发现循环处理之后的钛合金,其显微组织发现了变化,经过循环处理之后的钛合金产生了更多的孪晶,每一次循环处理都会降低试样原有的残余应力,并且会形成亚晶结构,使晶粒细化,从而改善其力学性能。深冷循环处理对其他典型的镁合金、铝合金也有类似的效果[24-26]。

为改善非晶合金的室温塑韧性,学者们也开展了非晶合金深冷处理研究。Chen等[27]研究发现对$Cu_{45}Zr_{45}Ag_7Al_3$进行24 h深冷处理时,仍旧保持非晶态,但是当深冷处理的时间超过24 h,样品会逐渐发生晶化,而材料室温压缩塑性在深冷处理192 h后达到最大值0.5%,再进行更长时间处理时材料塑性反而降低;Wang等[28]的研究表明经过15天深冷处理之后的非晶合金$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$虽然仍旧保持非晶态,但是其室温压缩塑性与铸态非晶合金相比大约下降了50%。研究发现单纯的深冷处理并不能够有效地改善非晶合金的脆性。由于非晶合金中没有晶态材料中存在的晶界、位错等缺陷,并且是一种“亚稳态”材料,因此非晶合金的塑性变形机制与传统晶态金属材料完全不同。Spaepen[29]提出“自由体积理论”,认为非晶合金的室温塑性源于应力驱动单原子跳跃导致的自由体积产生。汪卫华[30]提出了“流变单元”(Flow unit)的概念,流变单元相当于非晶合金中的“缺陷”,和非晶合金中其它微观区域相比,其原子排列更松散,能量更高,是非晶合金中的“软”区,在受力条件下会演变成剪切带,与非晶合金宏观塑性紧密相关。因此,通过改变非晶合金内部的自由体积浓度或调控非晶合金中的“流变单元”,有望实现非晶合金室温塑韧性的改善。研究发现非晶合金在进行深冷处理时通常会发生结构弛豫现象,而经过深冷循环处理之后的非晶合金并没有发生结构弛豫,而是发生了回春(Rejuvenation)。非晶合金是一种亚稳态材料,在不同制备条件下具有不同的能量状态,如图1所示[31]。由高能量向低能量状态转变的过程称为结构弛豫(Relaxation);而由低能量向高能量状态转变的过程称为“回春”(Rejuvenation)。低能量状态是一种稳态,而高能量状态是一种亚稳态,因此非晶合金发生结构弛豫是一种自然趋势,而如何使其发生最大程度回春一直是非晶合金领域的一项挑战性工作。经过深冷循环处理之后的非晶合金会发生回春现象,使非晶合金处于更高的能量状态,这种高能量的状态会使非晶合金具有更好的塑韧性。因此通过深冷循环处理可以改善非晶合金的力学性能。

2 深冷循环处理参数对深冷循环处理效果的影响

2.1 深冷循环处理参数对于非晶合金结构与热稳定性的影响

非晶合金深冷循环处理具体实施时有很多需要设置的参数,比如深冷循环次数、深冷循环中室温(RT)和深冷温度(一般为液氮温度LNT)的选择、冷却/升温速率等,不同因素对于非晶合金结构与热稳定性的影响不同。目前的研究发现深冷循环处理不会使非晶合金发生晶化,这点与深冷处理对非晶合

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

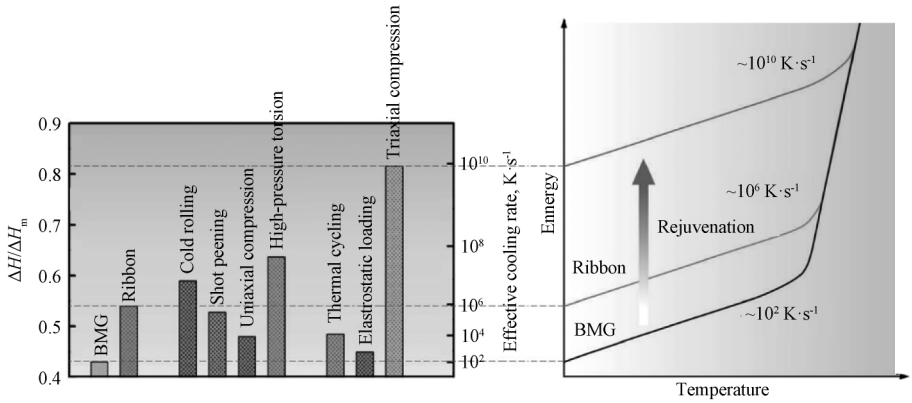

图 1　非晶合金在不同铸态条件、塑性变形或其他加工工艺下的相对焓(将熔化热 ΔH_m 标准化,且与退火晶体相有关),较高的相对焓对应于在较高冷却速率下预期达到的玻璃态[31]

Fig.1　Relative enthalpies of metallic glasses (normalized by the heat of melting ΔH_m and relative to the annealed crystal) in different as-cast conditions, and subjected to plastic deformation, or to other processes, higher relative enthalpy corresponds to glassy states expected to be achieved at higher cooling rates[31]

金结构的影响不同。目前,不同深冷循环处理参数例如: 循环次数、冷却/升温速率、深冷温度等都不会改变非晶合金的非晶态结构[32-35]。但是对于深冷处理,当深冷处理时间超过一定值时可能会使非晶合金发生晶化[27]。具体结果如图 2 所示。

深冷循环处理对非晶合金的热力学参数影响并不显著。Song 等[32]研究了深冷循环处理对于 Zr 基非晶合金热力学参数的影响,结果如图 3 所示。研究发现经过不同次数的深冷循环处理之后,非晶合金的玻璃转变温度 T_g、起始晶化温度 T_x 变化的幅度很低,且没有表现出明显的变化规律。Guo 等[34]研究了不同深冷温度和升温/冷却速率对非晶合金的 T_g、T_x 的影响,研究发现,不同深冷温度和冷却/升温速率对非晶合金的 T_g、T_x 几乎没有影响。

经过深冷循环处理之后的非晶合金在结构上会发生回春现象,这导致材料含有更多的自由体积,而自由体积在宏观上表现为材料密度的变化,所以经过深冷循环处理之后的非晶合金,其密度相对于铸态的有略微的变化。Guo 等[33,36]研究发现,经过 30 次深冷循环处理之后,$Zr_{55}Cu_{30}Al1_0Ni_5$ 非晶合金的密度由铸态的 6.824 g/cm^3 降低为循环 30 次之后的 6.816 g/cm^3,$(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Ni_{0.05}Al_{0.1})_{100-x}Ta_x$($x=1,3,5$)经过深冷循环处理之后也表现出相同的规律。通过 Slipenyuk 等[37]和 Haruyama 等[38]的研究可以知道非晶合金的弛豫焓与材料的密度有密切关系,经过深冷循环处理之后非晶合金的密度会发生改变,经过深冷循环处理之后非晶合金的弛豫焓也会发生改变。

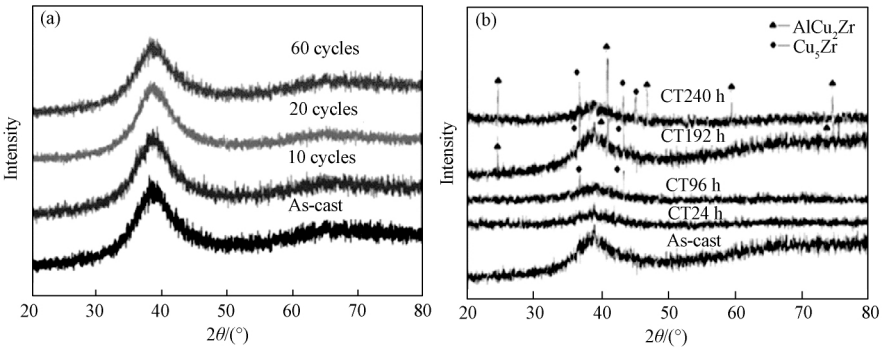

图 2　(a) 经过不同循环次数处理之后非晶合金 $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ 的 XRD 图谱; (b) 经过不同深冷时间处理之后非晶合金 $Zr_{45}Cu_{45}Ag_7Al_3$ 的 XRD 图谱[27,32]

Fig.2　(a) XRD patterns of $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ bulk metallic glass after different cycles of cryogenic treatment; (b) XRD patterns of $Zr_{45}Cu_{45}Ag_7Al_3$ bulk metallic glass after cryogenic treatment for different time[27,32]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

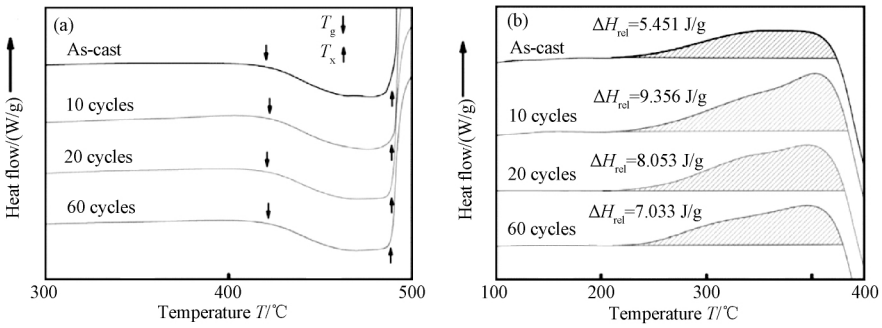

图3 (a) 不同循环次数下非晶合金 $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ 的 DSC 曲线; (b) 不同循环次数下非晶合金的弛豫焓[32]

Fig.3 (a) DSC curves and (b) relaxation enthalpy of the $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ BMG DCT-treated for different cycles[32]

2.1.1 不同循环次数对非晶合金弛豫焓的影响

对于深冷循环次数,随着深冷循环次数的增加,材料的弛豫焓并没有统一的变化规律。Song 等[32] 对 $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ 非晶合金进行 10、20 和 60 次深冷循环处理之后,材料的弛豫焓在第 10 次深冷循环处理时达到峰值,随后再随着循环次数的增加而降低,结果如图 3(b) 所示。Li 等[39] 对于 $Zr_{63.78}Cu_{14.72}Ni_{10}Al_{10}Nb_{1.5}$ 深冷循环处理的研究发现,经过 20、70、120 和 170 次深冷循环处理之后,非晶合金的弛豫焓是随着循环次数的增加而增加的,这与 Song 等的研究结果不同,Ketkaew 等[40] 研究发现对于不同体系的非晶合金,经过深冷循环处理之后,弛豫焓的变化趋势是不一样的,结果如图 4 所示。对于 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ 非晶合金的弛豫焓随着循环次数的增加先降低后增大;而对于非晶合金 $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ 的弛豫焓,对于 T_f(假想温度 Fictive temperature) 为 573 K 时,弛豫焓是随着循环次数的增加先变大后变小的。目前对于非晶合金经过深冷循环处理之后,其弛豫焓的变化是很复杂的,循环次数改变时,不同体系的非晶合金弛豫焓变化完全展现了不同的规律,这种变化也导致材料经过深冷循环处理之后性能变化的多样性。

2.1.2 冷却/升温速率对非晶合金弛豫焓的影响

Guo 等[34] 研究了在不同冷却/升温速率下进行深冷循环处理时,非晶合金弛豫焓的变化,研究发现不同冷却/升温速率对于非晶合金的弛豫焓影响不大,在冷却速率为 25 K/min 时,材料经过 30 次深冷循环处理之后的弛豫焓为 14.1 J/g,而在冷却速率为 50 K/min 时,经过相同的 30 次深冷循环处理之后,其弛豫焓为 14.6 J/g,几乎没有变化。但是目前由于设备有限,对于冷却/升温速率的研究范围较窄,对于在更高冷却/升温速率下是否也没有影响还有待研究。

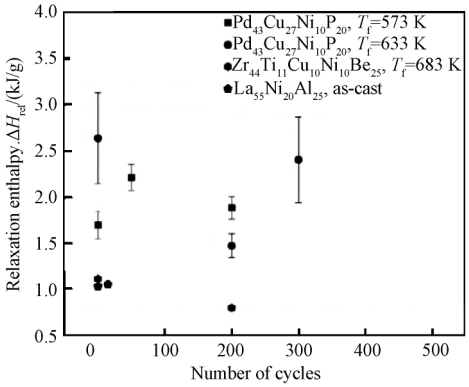

图4 不同体系非晶合金弛豫焓与循环次数的关系[40]

Fig.4 Relaxation enthalpy versus number of cycles for the different bulk metallic glasses[40]

2.1.3 深冷温度对非晶合金弛豫焓的影响

对于深冷温度,Guo 等[34] 研究发现对于 Zr 基非晶合金,当在 220、180、140 和 110 K 4 个不同深冷温度下进行 30 次深冷循环处理后,得到的弛豫焓分别为 13.1、14.1、14.4 和 14.6 J/g。这说明经过相同的深冷循环次数之后,随着深冷温度的降低,材料的弛豫焓更高,也就是回春的程度更高。

2.2 深冷循环处理参数对非晶合金力学性能的影响

2.2.1 不同深冷循环处理次数对于非晶合金力学性能的影响

在对于非晶合金深冷循环处理的研究中,首先研究的就是循环次数对于非晶合金室温压缩塑性的影响。2015 年,Ketov 等[18] 研究发现随着深冷循环处理次数的增加,$Zr_{62}Cu_{24}Fe_5Al_9$ 的室温塑性逐渐增大,室温压缩塑性从铸态的 4.9% 增加到了循环 60 次的 7.6%。2018 年,Song 等[32] 对 $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ 非晶合金的研究得到了相同的规律,其室温压缩塑性也是随着循环次数的增加而增加的。Wang 等[28] 研究发现经过 40、80、120、160 和 200 次深冷循环处理之后,其塑

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性随着循环次数的增加先增加后减少，在循环 80 次后室温压缩塑性达到峰值。具体原因还不是很清楚，这可能归因于处理过程中局部结构、自由体积(数量或分布)的变化，或冷却速度和铸造温度的影响。

对于目前研究的大多数非晶合金，经过不同次数的深冷循环处理之后，其室温压缩塑性相比较于铸态的非晶合金，都有明显的提升，而且，随着深冷循环次数的增加，室温塑性也相应地增加。塑性改善之后的非晶合金被回春了，通过对其弛豫焓的测定可以知道，经过深冷循环处理后的样品的弛豫焓相比较于铸态样品的弛豫焓是增大的，这是深冷循环处理后非晶合金在热力学上发生的最明显变化。所以通过对深冷循环前后样品弛豫焓的测定可以用来表征非晶合金是否对深冷循环处理敏感。现在循环次数对非晶合金室温塑性的影响中，研究次数都不是很高，若进一步提升循环次数，对于塑性改善是否存在一个极限值还不是很清楚，需要更进一步的研究，从而可以提出一个最优的处理参数。

相对于非晶合金的压缩性能，对非晶合金脆性的改善，断裂韧性是一个更好的评价指标，断裂韧性在非晶合金实际的应用中是一个更重要的参考指标。深冷循环处理对于非晶合金是一种有效的、易于控制的增韧热处理工艺。随着非晶合金深冷循环处理对压缩塑性影响研究的深入，许多科研工作者开始研究基于深冷循环处理后非晶合金断裂韧性的变化。

目前，研究发现，对于经过深冷循环处理之后的非晶合金，深冷循环处理会增加其断裂韧性，但是当深冷循环次数增加到一定次数时断裂韧性会到达峰值，不会再随着循环次数的增加而增大，反而呈现出降低的趋势。2019 年，Li 等[39] 对尺寸为 2 mm×4 mm ×20 mm 的非晶合金 $Zr_{63.78}Cu_{14.72}Ni_{10}Al_{10}Nb_{1.5}$(at%)进行 20、70、120 和 170 次循环处理之后，研究发现在第 20 次循环时提升幅度最大，第 70 次循环时断裂韧性到达峰值 82 $MPa\cdot m^{1/2}$，再进行深冷循环处理时断裂韧性会逐渐降低。断裂韧性提高的原因主要是通过促进塑性变形和提高裂纹扩展行为，如图 5 所示，使裂纹在扩展时的路径更加曲折复杂，从而使 BMG 在深冷循环处理后提高了断裂韧性。2020 年，Ketkaew 等[40] 对 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$，$Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$，$Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}$ 以及 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 4 种非晶合金的断裂韧性进行了研究，非晶合金的尺寸都为 0.3 mm×5 mm×10 mm，缺口尺寸为长 2.5 mm，宽 1.25 mm，缺口半径 10 μm。发现对于 Pd 基和 Zr 基样品，随着深冷循环处理次数的增加，断裂韧性变化的趋势是不一样的。对于 Pd 基非晶合金，铸态样品的断裂韧性为(38±1) $MPa\cdot m^{1/2}$，先随着深冷循环次数的增加，断裂韧性逐渐增大，在经过深冷循环处理约 200 次之后，达到峰值(56±5) $MPa\cdot m^{1/2}$，增幅约为 45%，随后再进行深冷循环处理时，断裂韧性逐渐降低，在经过 300 次循环处理之后其断裂韧性约为(39±6) $MPa\cdot m^{1/2}$，几乎与铸态的一样。而对于 Zr 基非晶合金，随着循环次数的增加，其断裂韧性表现出先减少后增大的趋势，在循环 200 次时断裂韧性呈现出最低值，相比较于铸态的 Zr 基非晶合金的断裂韧性约下降了 50%，在循环到 700 次时断裂韧性几乎与铸态的非晶合金一样。作者对于 Pt 基非晶合金的研究表现出与 Zr 基非晶合金基本一致的变化规律，在经过 200 次深冷循环处理时，断裂韧性由铸态的

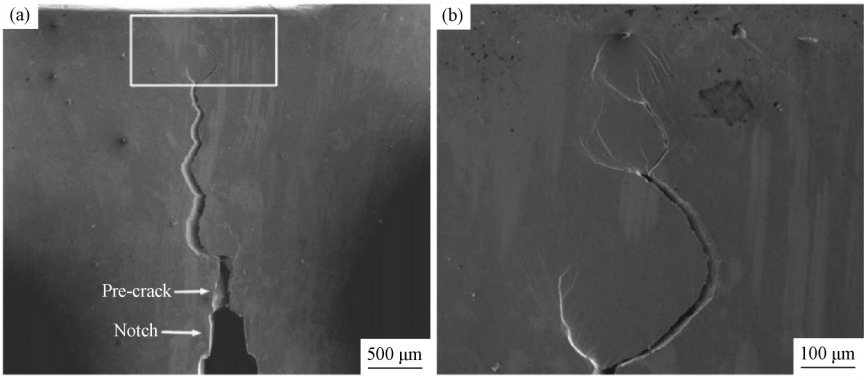

图 5　(a) 一个深冷循环 70 次样品的裂纹路径示例; (b) 位于(a) 中白色矩形的断裂末端的裂纹路径裂纹扩展方向为自下而上[39]

Fig.5　(a) Example of crack path of one TC-70 sample; (b) crack path at the end of fracture located in the white rectangle in (a) crack propagation direction was bottom to top[39]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(88±3) MPa·$m^{1/2}$降低为(60±2) MPa·$m^{1/2}$。对于这种现象,主要是由于剪切带的密度与材料的冲击韧性有着明显的关系。Narayan 等[41] 研究发现剪切带的数量越多,材料的断裂韧性也就越大。通过对材料剪切带的观察,就可以直观地看出深冷循环前后材料冲击韧性的变化。

非晶合金的高强度、高硬度本身是非晶合金的一个优异性能,通过对非晶合金进行深冷循环处理,希望能够改善材料韧性的同时,不导致材料的强度和硬度大幅度降低。目前对于非晶合金的硬度研究主要集中在使用纳米压痕方法测试其纳米硬度,其强度主要是通过压缩试验进行测试。

一般情况而言,经过深冷循环处理之后的非晶合金的纳米硬度和屈服强度都有所下降。Wang 等[28] 研究发现对于 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$非晶合金,经过 40、80、120、160 和 200 次循环处理之后,材料的断裂强度与屈服强度几乎没有变化,这可能与其在 423 K 进行处理时发生了结构弛豫现象导致材料脆化而在深冷温度产生的回春效果有关。Song 等[32] 研究发现,$Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ 非晶合金铸态的屈服强度约为 1838 MPa,而经过 10、20 和 60 次深冷循环处理之后,其屈服强度分别为 1845、1862 和 1760 MPa,说明深冷循环处理对材料的屈服强度影响不大。Guo 等[33] 研究发现经过深冷循环处理 30 次之后的非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$(at%) 的压缩断裂强度从 2070 MPa 增加到 2165 MPa,但是屈服强度从 1876 MPa 降低到 1706 MPa,纳米硬度从 5174 MPa 降低到 4422 MPa,降低幅度约为 17%。具体结果如表 1 所示。在一个特定的速率下进行纳米压痕试验,纳米硬度将随着流动缺陷浓度的降低而增加,而这些缺陷与自由体积的数量有关。所以材料的硬度与其自由体积含量有明显的关系。经过深冷循环处理之后被回春的样品中自由体积含量是增加的,所以导致硬度下降[42]。

表 1 深冷循环处理前后非晶合金力学性能[32-36,43] (H: 硬度; σ_f: 断裂强度; σ_y: 屈服强度; ε_p: 塑性应变)

Table 1 Mechanical properties of as-cast and DCT samples[31-34,42] (H: hardness; σ_f: fracture stress; σ_y: yeild stress; ε_p: plastic strain)

	Cycle numbers	H/MPa	σ_f/MPa	σ_y/MPa	ε_p/%
$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$	0	5174±63	2070	1876	4.0
	30	4422±47	2165	1706	11.0
$Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$	0	4294	1842±23	1262±23	3.3±0.2
	30	4427±18	1844±18	1281±21	2.6±0.3
$(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Ni_{0.05}Al_{0.1})_{99}Ta_1$	0	4461±43	2080	1660	4.4
	30	4321±21	2132	1440	12.5
$(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Ni_{0.05}Al_{0.1})_{97}Ta_3$	0	4529±38	2072	1638	5.6
	30	4379±23	2133	1520	13.1
$(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Ni_{0.05}Al_{0.1})_{95}Ta_5$	0	4632±51	2122	1620	9.0
	30	4402±42	2161	1568	14.4
$Zr_{46}Cu_{46}Al_8$	0	–	–	1838±40	0.22±0.06
	10	–	–	1845±30	0.50±0.08
	20	–	–	1862±36	0.82±0.06
	60	–	–	1760±55	2.02±0.12

2.2.2 冷却速度对于非晶合金力学性能的影响

冷却速率也是深冷循环处理中的一个重要条件,但是目前对于改变冷却/升温速率的研究较少。Guo 等[34] 研究发现,对于 Zr 基非晶合金,改变冷却速率,都经过 30 次深冷循环之后,非晶合金塑性改善的程度几乎一样。作者通过计算不同冷却/升温速率下深冷循环处理后的样品的弛豫焓发现,铸态样品的弛豫焓为 12.7 J/g,冷却速率在 50 ℃/min 时,经过深冷循环处理后样品的弛豫焓为 14.6 J/g,冷却速率在 25 ℃/min 时,经过深冷循环处理后样品的弛豫焓 14.1 J/g,这说明深冷循环处理时冷却/升温速率不是导致非晶合金发生回春的一个重要因素。深冷循环处理中冷却/升温速率对非晶合金的回春程度影响不大。

目前关于非晶合金深冷循环处理中冷却速率对于力学性能影响的研究还很少,采取的冷却/升温速率范围较窄,采取更高或更低的冷却/升温速率是否会改变回春的程度这些都不清楚,有待进一步研究。

2.2.3 深冷温度对于非晶合金力学性能的影响

经过不同深冷温度的深冷循环处理,对于非晶合

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

金的力学性能有着不同的影响。2019 年,Guo 等[34]研究发现对于 Zr 基非晶合金在 110、140、180 和 220 K 4 个不同深冷温度进行 30 次深冷循环处理时,样品的塑性有明显的变化,随着深冷温度的提高,样品的塑性逐渐降低,分别为 11.0%、9.8%、7.5%和 6.5%。通过研究发现不同深冷温度下的深冷循环处理会使内应力不同,对于 110、140、180 和 220 K 4 个温度下的深冷循环处理,非晶合金的内应力分别为 18、15、11 和 7 MPa。很明显,内应力与深冷循环处理时的温度差有直接关系,所以不同的深冷循环温度,会导致非晶合金的内应力完全不同。更大的温度差会导致更高的内应力从而导致样品回春的程度更高。回春的程度与材料的剪切变形区的体积有一定的关系,材料回春的程度更高,塑性更高,导致剪切变形区的体积越大。可以通过公式(1)计算材料剪切变形区的体积[44]:

$$\Omega = \frac{\kappa T}{C' m H} \tag{1}$$

式中: κ 为 Boltzmann 常数,T 为温度,H 为纳米硬度,m 是应力应变敏感系数,C'对于 Zr 基非晶合金为一个常量[45-46]。通过计算发现,对于 110、140、180 和 220 K 4 个温度下的深冷循环处理,Ω 分别为 4.705、4.354、3.891 和 3.650 nm^3。深冷循环处理时不同深冷温度对于非晶合金塑性改善效果的影响明显。

2020 年,Ketkaew 等[40]研究发现经过相同的深冷循环次数和时间的深冷循环处理时,选择深冷温度分别为 77 K 和 195 K,经过深冷循环处理 50 次后,对于 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$,$Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$,两种非晶合金,只有 Pd 基非晶合金的断裂韧性略微增大,约从(38±1) $MPa \cdot m^{1/2}$ 增加至(42±1) $MPa \cdot m^{1/2}$,而 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$非晶合金的断裂韧性未观察到明显的改变。这可能是由于两种非晶原始结构不同导致对深冷循环处理敏感性不同,具体有待进一步研究。

深冷循环处理中深冷温度是一个很重要的参数,在不同的温度下,非晶合金的力学性能明显有不同的变化,就目前的研究而言,在更低的深冷温度下,塑性有更好的改善效果,而对于韧性而言,却没有同样的变化趋势,这可能主要是由于在更低的温度下,虽然塑性变得更好,但是经过更低温度处理之后的非晶合金的强度也下降了较大幅度,综合结果从而导致韧性变化不明显。因此在今后的研究中,需要找到塑性和韧性的一个平衡点,使其具有更优异的综合力学性能。

3　试样因素对非晶合金深冷循环处理效果的影响

3.1　合金体系/成分对深冷循环处理效果的影响

不同体系以及不同成分的非晶合金对于深冷循环处理的敏感性是完全不同的。Guo 等[33,43]研究发现,对于 Zr 基非晶合金,经过 30 次深冷循环处理之后,材料的力学性能发生了明显的改变,其塑性从铸态的 4.0%提升到了循环 30 次之后的 11.0%,纳米硬度从铸态的 5174 MPa 降低到了循环 30 次之后的 4422 MPa; 而对于 Pd 基非晶合金,同样经过 30 次深冷循环处理之后,其室温塑性和纳米硬度没有明显的改变。这两种体系的非晶合金对于深冷循环处理的敏感性不同主要是由于其微观结构不同。Guo 等[43]认为 Zr 基非晶合金本身处于一种“松散”的结构,而 Pd 基非晶合金处于一种更“致密”的结构,这种非晶合金本身微观结构的差异性导致进行同样的深冷循环处理时,Zr 基非晶合金更容易诱导产生自由体积从而能够改善塑性,这也充分说明不同体系的非晶合金对于深冷循环处理的敏感性不同。

即使是同一体系的非晶合金,当各元素比例改变时,非晶合金对于深冷循环处理的敏感性也会存在差异。Guo 等[36]研究了不同 Ta 含量的 Zr 基非晶合金对于深冷循环处理效果的影响,研究发现经过 30 次深冷循环处理之后,不同 Ta 含量非晶合金样品的处理效果差别明显,结果如图 6 所示。虽然 Ta 含量不同的 Zr 基非晶合金经过深冷循环处理之后都被回春了,但是随着 Ta 含量的增加,回春的程度更高,这主要是由于 Ta 的原子半径比 Cu、Al、Ni 的原子半径都要大,与 Zr 的原子半径相近,从而随着 Ta 含量的增加,会增加 Zr 基非晶合金的“松散”程度,使 Zr 基非晶合金的微观结构不均匀性增大,这种“松散”的结构在经过深冷循环处理时更容易产生内应力从而导致回春程度更高。

3.2　试样尺寸对于非晶合金深冷循环处理效果的影响

已有研究结果表明非晶合金的室温塑性存在着尺寸效应,即尺寸越小的样品会表现出更好的室温塑性[47-50]。非晶合金的深冷循环处理效果同样会受到试样尺寸的影响。Ktove 等[18]研究不同尺寸非晶合金棒材的深冷循环处理,结果如图 7 所示。研究发现,对于 La 基非晶合金,随着材料直径的增大,在

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

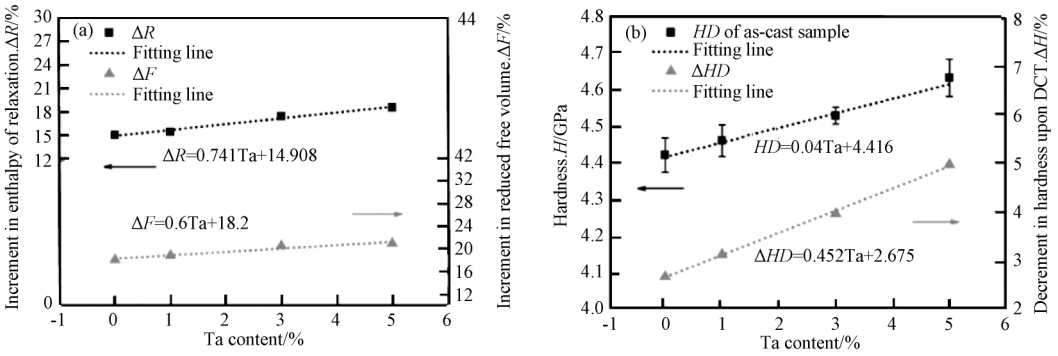

图6 (a) 弛豫焓的增量和减少自由体积的增量与Ta(at%)含量的关系;(b) 硬度和硬度减少量与Ta含量的关系[36]

Fig.6 (a) Increment in both enthalpy of relaxation (ΔR) and reduced free volume (ΔF) upon DCT, as a function of Ta(at%) content; (b) hardness (HD) and decrement in HD (ΔHD) upon DCT, as a function of Ta content[36]

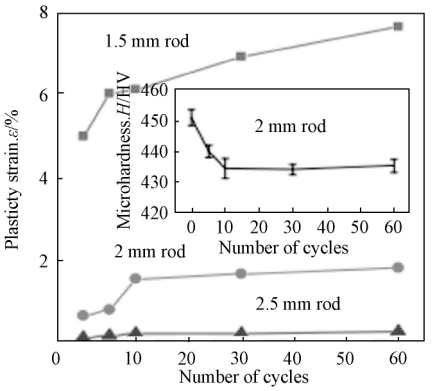

图7 不同尺寸下非晶合金塑性变形与循环次数的关系[18]

Fig.7 Relationship between plastic strain and cycle number of bulk metallic glass with different sizes[18]

相同的深冷循环处理条件下,塑性改善效果更明显。虽然样品经过深冷循环处理之后塑性都得了改善,但是改善的幅度却不一样。尺寸越大的样品,深冷循环处理之后样品的塑性提升程度越低,这可能由两个原因导致的。一是材料原始的尺寸效应导致的,在非晶合金中,尺寸越大的样品,在同样的冷却速率下制备时会使样品原始自由体积含量降低[50]。这种"更致密"的结构会使得材料对于深冷循环处理不敏感,从而改善塑性的幅度更低;二是样品的尺寸越大,经过同样条件的深冷循环处理之后,其内部受到低温的影响程度更低,从而导致深冷循环处理的效果变差。

3.3 试样状态对于非晶合金深冷循环处理效果的影响

同一种非晶合金,在进行深冷循环处理前经过其它热处理或者机械处理后,会改变其内部结构或者原子分布,导致具有不同的原始状态,这种原始状态的差异会使得非晶合金在进行深冷循环处理后有不同的性能表现。对于起始状态不同的非晶合金,对深冷循环处理的敏感性完全不同。Ketov等[18]研究了不同状态的$Cu_{46}Zr_{46}Al_7Gd_1$非晶合金,结果如图8所示。发现对于原始非晶合金为部分弛豫(400 ℃退火1 h)的样品,经过深冷循环处理之后,相比于铸态非晶合金1.4%的室温压缩塑性,其室温塑性改善效果最好,达到了5.1%;对于完全弛豫(400 ℃退火1.5 h)的非晶合金,经过深冷循环处理之后,其室温压缩塑性几乎为0%,远不如铸态的非晶合金。Kang等[51]研究发现在深冷循环处理前对非晶合金$Zr_{46}Cu_{38}Al_8Ag_8$进行不同时间的退火处理,改变其原始结构,会使非晶合金在进行深冷循环处理时回春程度完全不一样。研究结果表明进行2、20和240 h退火处理的样品的室温塑性几乎都为0%,而经过30次深冷循环处理之后的样品的室温塑性分别为0.27%、0.21%和0%。这充分说明不同起始状态的样品经过深冷循环处理之后其室温塑性改善程度不一样。这主要是因为经过不同时间退火之后,材料微观结构的均匀性完全不同导致回春效果不同。Li等[39]研究了非晶合金$Zr_{63.78}Cu_{14.72}Ni_{10}Al_{10}Nb_{1.5}$铸态(As-cast)和经过冷轧(Cool rolled)之后的样品对于深冷循环处理的敏感性,结果如图9所示。研究发现经过冷轧之后的样品与铸态非晶合金同时进行70次深冷循环处理之后,得到的平均断裂韧性没有几乎一样,但是冷轧过的非晶合金每一个点的标准差却比铸态的低68%,这说明经过冷轧之后的样品的结构更加稳定。但不能改变其对于深冷循环热处理的敏感性。2020年,Ketkaew等[40]对$Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$、$Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$、$Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}$和$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 4种非晶合金的断裂韧性进行了研究,结果如图10所示。发现在不同假想温度(Fictive temperature T_f)下,同一种非晶合金对于深冷循环处理的效果不

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

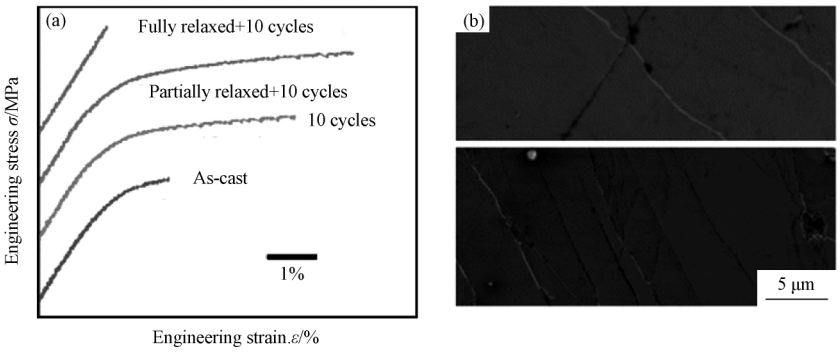

图 8　(a) 尺寸为 1.5 mm×1.5 mm×3.0 mm、不同状态的 $Cu_{46}Zr_{46}Al_7Gd_1$ 非晶合金的应力-应变图; (b) 铸态(上)和循环 10 次之后(下)的 $Cu_{46}Zr_{46}Al_7Gd_1$ 非晶合金样品的压缩断口 SEM 图[18]

Fig.8　(a) Stress-strain diagram of $Cu_{46}Zr_{46}Al_7Gd_1$ bulk metallic glass in different state (1.5 mm×1.5 mm×3.0 mm cuboids of $Cu_{46}Zr_{46}Al_7Gd_1$ bulk metallic glass); (b) scanning electron microscopy (SEM) image of compression fracture of as-cast (top) and 10 cycles treated (bottom) $Cu_{46}Zr_{46}Al_7Gd_1$ BMG samples[18]

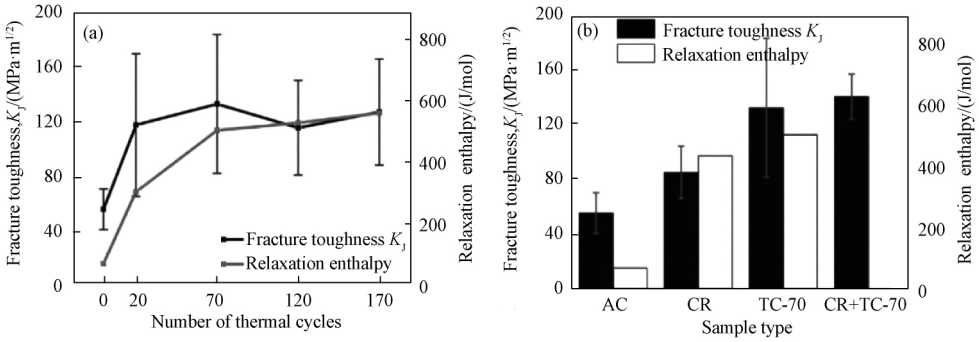

图 9　(a) 不同循环次数时非晶合金断裂韧性与弛豫焓的关系; (b) 不同类型下非晶合金弛豫焓与断裂韧性的关系[39]

Fig.9　(a) A comparison of the fracture toughness and relaxation enthalpy results for samples with increasing thermal cycles; (b) a comparison of the fracture toughness and relaxation results for cold rolled (CR) and thermally cycled (TC) samples[39]

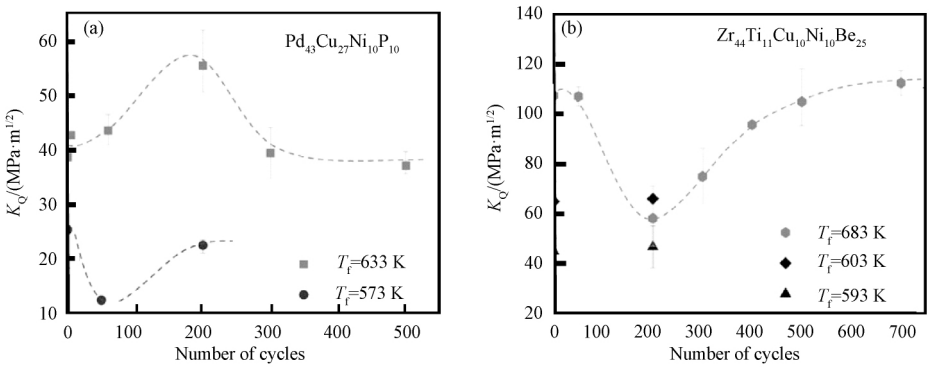

图 10　不同假想温度下(a) Pd 基非晶合金和(b) Zr 基非晶合金断裂韧性与循环次数的关系[40]

Fig.10　Effect of thermal cycling (between 70 K and 300 K with 60 s holding time) on the fracture toughness, K_Q, of (a) Pd-based bulk metallic glass and (b) Zr-based bulk metallic glass with various fictive temperatures[40]

一样。T_f 为 633 K 时,随着循环次数的增加,断裂韧性先增大后减少,而在 T_f 为 573 K 时,随着循环次数多的增大,断裂韧性表现出先减小后增大的变化趋势。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

最近研究表明，不同起始状态的非晶合金其原子在纳米尺度内的排布是完全不一样的。块体非晶合金在纳米范围内结构的差异导致非晶合金在经过深冷循环处理时，由于温度的差异会产生内应力，导致非晶合金内部结构发生变化，从而引起宏观性能的改变，例如高的延展性以及更低的硬度。不同起始状态的同一种非晶合金，其微观结构中原子排布肯定不同，从而使非晶合金在纳米尺度的均匀性不同，在纳米范围内表现出“硬区”与“软区”。在经过深冷循环处理时，这种结构的差异性在微观纳米尺度范围内呈现为“硬区”更容易软化而“软区”没有明显的变化，所以这种结构的异质性导致深冷循环处理使非晶合金的微观结构发生非均匀软化，并不会改变其微观形貌以及非晶态的本质[52]。

4 非晶合金深冷循环处理总结与展望

深冷循环处理作为一种易控制、成本低的热处理方式，应用于非晶合金领域能够起到很好的室温塑韧性改善的效果。深冷循环处理不会改变非晶合金的非晶态结构，对非晶合金热稳定性的影响也不显著。对于Zr基、La基等体系，会使非晶合金发生回春，弛豫焓显著增加，从而使合金内部产生更多的自由体积，受力时促使更多流变单元转化为剪切带，从而提高非晶合金的室温塑韧性。但对于Pd基非晶合金，深冷循环处理对室温塑韧性改善的效果不明显。对于深冷循环处理参数，深冷温度对回春程度影响较大，深冷温度越低，回春的程度越大，对非晶合金室温压缩塑性改善效果越好；而冷却/升温速率对非晶合金塑性改善效果几乎没有影响。

由于非晶合金深冷循环处理的研究起步较晚，现有研究工作还不够系统。如非晶合金深冷循环处理的成分依赖性方面，现有研究集中在Zr基、Pd基等少数非晶合金体系，为深入全面认识非晶合金深冷循环处理效果的普遍规律，应尝试更多合金体系；深冷循环处理的实验设计与具体实现方面，现有研究大多关注循环次数对非晶合金性能的影响，对于深冷温度和冷却/升温速率等其它循环参数的研究较少，后续可系统深入研究不同循环参数对处理效果的影响规律，进一步优化深冷循环处理工艺，如利用考察更高量级（10^2 K/min）的升温/冷却速率对处理效果的影响，或采用深冷箱等专业设备获得不同的深冷处理温度等；处理效果方面，现有研究主要考察了深冷循环处理对非晶合金力学性能，尤其是室温压缩性能的影响，缺乏对更有工程应用价值的拉伸性能的关注，对其它物理、化学性能，如磁学性能、耐蚀耐磨性、电阻率等研究也很少，有待后续开展研究；塑韧性改善机制方面，经过深冷循环处理之后，非晶合金发生回春的机制有待进一步揭示，例如深冷处理如何诱导非晶合金中自由体积产生？如何影响流变单元？这些问题均有待后续实验与理论深入研究。

参 考 文 献

[1] Vaidyanathan R, Dao M, Ravichandran G, et al. Study of mechanical deformation in bulk metallic glass through instrumented indentation [J]. Acta Materialia, 2001, 49(18): 3781-3789.

[2] 丁华平，龚攀，姚可夫，等. 非晶合金零件成形技术研究进展 [J]. 材料导报，2020，34(3)：3133-3141.
DING Hua-ping, GONG Pan, YAO Ke-fu, et al. The forming of amorphous alloy parts: a technological review [J]. Materials Reports, 2020, 34(3): 3133-3141.

[3] He G, Zhang Z F, Loser W, et al. Effect of Ta on glass formation, thermal stability and mechanical properties of a $Zr_{52.25}Cu_{28.5}Ni_{4.75}Al_{9.5}Ta_5$ bulk metallic glass [J]. Acta Materialia, 2003, 51(8): 2383-2395.

[4] Kim Y C, Lee J S, Cha P R, et al. Enhanced glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 437(2): 248-253.

[5] Liu Z, Li R, Liu G, et al. Microstructural tailoring and improvement of mechanical properties in CuZr-based bulk metallic glass composites [J]. Acta Materialia, 2012, 60(6/7): 3128-3139.

[6] Wu Y, Wang H, Wu H H, et al. Formation of Cu-Zr-Al bulk metallic glass composites with improved tensile properties [J]. Acta Materialia, 2011, 59(8): 2928-2936.

[7] Szuecs F, Kim C P, Johnson W L. 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 glass composite [J]. Acta Materialia, 2001, 49(9): 1507-1513.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[8] Zhang Y, Wang W H, Greer A L. Making metallic glasses plastic by control of residual stress [J]. Nature Materials, 2006, 5(11): 857-860.

[9] Qu R T, Zhang Q S, Zhang Z F. Achieving macroscopic tensile plasticity of monolithic bulk metallic glass by surface treatment [J]. Scripta Materialia, 2013, 68(11): 845-848.

[10] 薛春娥, 吴晓. 非晶复合材料的研究现状 [J]. 材料导报, 2012, 26(1): 421-425.
XUE Chun-e, WU Xiao. Currect research of amorphous composite material [J]. Materials Review, 2012, 26(1): 421-425.

[11] 魏怡芸, 王敬丰, 刘郭平, 等. 镁基非晶复合材料制备、性能及应用的研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(19): 98-103.
WEI Yi-yun, WANG Jing-feng, LIU Guo-ping, et al. Development in fabrication, properties and application of Mg-based amorphous composites [J]. Materials Review, 2010, 24(19): 98-103.

[12] Sha Z D, Zhang Y W, Feng Y P, et al. Molecular dynamics studies of short to medium range order in $Cu_{64}Zr_{36}$ metallic glass [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(33): 8816-8322.

[13] Concustell A, Méar F O, Surinach S, et al. Structural relaxation and rejuvenation in a metallic glass induced by shot-peening [J]. Philosophical Magazine Letters, 2009, 89(12): 831-840.

[14] Guo S F, Liu L, Li L, et al. Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity [J]. Scripta Materialia, 2010, 62(6): 329-332.

[15] Magagnosc D J, Kumar G, Schroers J, et al. Effect of ion irradiation on tensile ductility, strength and fictive temperature in metallic glass nanowires [J]. Acta Materialia, 2014, 74: 165-182.

[16] Maaβ R, Klaumünzer D, Preiβ E I, et al. Single shear-band plasticity in a bulk metallic glass at cryogenic temperatures [J]. Scripta Materialia, 2012, 66(5): 231-234.

[17] Ketov S V, Trifonov A S, Ivanov Y P, et al. On cryothermal cycling as a method for inducing structural changes in metallic glasses [J]. NPG Asia Materials, 2018, 10(4): 137-145.

[18] Ketov S V, Sun Y H, Nachum S, et al. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain [J]. Nature, 2015, 524(7564): 200-203.

[19] 黄树海, 赵祖德, 肖远伦, 等. 冷热循环对铝合金锥形件淬火残余应力和加工变形的影响 [J]. 机械工程学报, 2010, 46(14): 77-82.
HUANG Shu-hai, ZHAO Zu-de, XIAO Yuan-lun, et al. Influence of thermal-cooling cycle on both quenching-induced residual stress and machining-induced distortion of aluminum cone-shaped part [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2010, 46(14): 77-82.

[20] 王会敏, 易幼平, 黄始全. 冷热循环处理对 6061 铝合金组织与力学性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2016, 37(10): 63-67.
WANG Hui-min, YI You-ping, HUANG Shi-quan. Effect of thermal-cold cycling treatment on microstructure and tensile properties of 6061 aluminum alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(10): 63-67.

[21] 杨金侠, 郑启, 孙晓峰, 等. K465 合金在冷热循环过程中碳化物的析出行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 42-45.
YANG Jin-xia, ZHENG Qi, SUN Xiao-feng, et al. Precipitation behaviour of carbides in K465 alloy during the alternate heating/cooling cycles [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 42-45.

[22] 黄利银. 循环深冷-热处理对镍基高温合金 GH3030 力学性能和组织的影响 [J]. 热加工工艺, 2016, 45(14): 177-179.
HUANG Li-yin. Influence of cryogenic-heating treatment on mechanical properties of GH3030 Nickel-based super alloy [J]. Hot Working Technology, 2016, 45(14): 177-179.

[23] 陈振华, 谢配孺, 姜勇, 等. 钛合金深冷及冷-热循环处理研究 [J]. 湖南大学学报(自然科版), 2014, 41(7): 1-5.
CHEN Zhen-hua, XIE Pei-ru, JIANG Yong, et al. Study on the performance improvement of titanium alloy through deep cryogenic and thermal-cold cycling treatment [J]. Journal of Hunan University (Natural Science), 2014, 41(7): 1-5.

[24] 谢丽初, 姜勇, 蒋琼, 等. 冷热循环处理对铸态镁合金组织及力学性能的影响 [J]. 金属热处理, 2012, 37(11): 71-75.
XIE Li-chu, JIANG Yong, JIANG Qiong, et al. Effect of thermal-cold cycling treatment on microstructure and mechanical properties of as-cast magnesium alloys [J]. Heat Treatment of Metals, 2012, 37(11): 71-75.

[25] 王洪锋, 陈殿贺, 李巍, 等. 冷热循环处理对铝合金工件结构稳定性的影响 [J]. 铸造, 2017, 66(3): 269-272.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

WANG Hong-feng, CHEN Dian-he, LI Wei, et al. The effect of thermal-cooling cycling treatment on structural stability of aluminum alloy work piece [J]. Foundry, 2017, 66(3): 269-272.

[26] 刘立彬,王浩军,胡生双,等.冷热循环处理对7050铝合金力学性能和尺寸稳定性的影响[J].金属热处理,2019,44(3):149-152.

LIU Li-bin, WANG Hao-jun, HU Sheng-shuang, et al. Effect of cold and heat cycle treatment on mechanical properties and dimensional stability of 7050 aluminum alloy [J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(3): 149-152.

[27] Chen Z H, Zhang L K, Liu J Z, et al. Cryogenic treatment induced hardening for Cu-Zr-Ag-Al bulk metallic glasses [J]. Science China Technological Sciences, 2013, 56(3): 637-641.

[28] Wang X, Shao Y, Gong P, et al. Effect of thermal cycling on the mechanical properties of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy [J]. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 2012, 55(12): 2357-2361.

[29] Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses [J]. Acta Metallurgica, 1977, 25(4): 407-415.

[30] 汪卫华.非晶中"缺陷"——流变单元研究[J].中国科学:物理学 力学 天文学,2014,44(4):396-405.

WANG Wei-hua. Flow units: the "defects" of amorphous alloys [J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, 2014, 44(4): 396-405.

[31] Pan J, Wang Y X, Guo Q, et al. Extreme rejuvenation and softening in a bulk metallic glass [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1-9.

[32] Song W L, Meng X, Wu Y, et al. Improving plasticity of the $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ bulk metallic glass via thermal rejuvenation [J]. Science Bulletin, 2018, 63(13): 840-844.

[33] Guo W, Yamada R, Saida J J. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment [J]. Intermetallics, 2018, 93: 141-147.

[34] Guo W, Shao Y M, Zhao M, et al. Varying the treating conditions to rejuvenate metallic glass by deep cryogenic cycling treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819: 152997.

[35] Guo W, Saida J J, Zhao M, et al. Thermal rejuvenation of an Mg-based metallic glass [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019, 50(3): 1125-1129.

[36] Guo W, Shao Y M, Saida J J, et al. Rejuvenation and plasticization of Zr-based bulk metallic glass with various Ta content upon deep cryogenic cycling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 314-318.

[37] Slipenyuk A, Eckert, J. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metallic glass [J]. Scripta Materialia, 2004, 50(1): 39-44.

[38] Haruyama O, Inoue A. Free volume kinetics during sub-Tg structural relaxation of a bulk $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(13): 131906.

[39] Li B S, Sheng H X, Kruzic J J, et al. Toughness enhancement and heterogeneous softening of a cryogenically cycled Zr-Cu-Ni-Al-Nb bulk metallic glass [J]. Acta Materialia, 2019, 176: 278-288.

[40] Ketkaew J, Yamada R, Wang H, et al. The effect of thermal cycling on the fracture toughness of metallic glasses [J]. Acta Materialia, 2020, 184: 100-108.

[41] Narayan R L, Raut D, Ramamurty U. A quantitative connection between shear band mediated plasticity and fracture initiation toughness of metallic glasses [J]. Acta Materialia, 2018, 150: 69-77.

[42] Li N, Liu L, Chen Q, et al. The effect of free volume on the deformation behaviour of a Zr-based metallic glass under nanoindentation [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(19): 6055-6059.

[43] Guo W, Saida J J, Zhao M, et al. Unconspicuous rejuvenation of a Pd-based metallic glass upon deep cryogenic cycling treatment [J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 759: 59-64.

[44] Pan D, Inoue A, Sakurai T, et al. Experimental characterization of shear transformation zones for plastic flow of bulk metallic glasses [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(39): 14769-14772.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[45] Johnson W L, Samwer K. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence [J]. Physical Review Letters, 2005, 95(19): 195501.

[46] Senkov O N, Miracle D B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(12): 2183-2198.

[47] Lee C J, Huang J C, Nieh T G. Sample size effect and microcompression of $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ metallic glass [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(16): 161913.

[48] Choi I, Zhao Y, Kim Y J, et al. Indention size effect and shear transformation zone size in a bulk metallic glass in two different structural states [J]. Acta Materialia, 2012, 60(19): 6862-6868.

[49] Xie S J, George E P. Size-dependent plasticity and fracture of a metallic glass in compression [J]. Intermetallics, 2008, 16(3): 485-489.

[50] Laws K J, Gun B, Ferry M. Influence of casting parameters on the critical casting size of bulk metallic glass [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40(10): 2377-2387.

[51] Kang S J, Cao Q P, Liu J, et al. Intermediate structural state for maximizing the rejuvenation effect in metallic glass via thermo-cycling treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 493-500.

[52] Li W D, Bei H, Tong Y, et al. Structural heterogeneity induced plasticity in bulk metallic glasses: from well-relaxed fragile glass to metal-like behavior [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(17): 171910.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net