

大块非晶合金：历史发展和当前研究

Akihisa Inoue^{1,2}

摘要：通过关注采用传统模型铸造方法合成首批大块非晶合金的触发点，本文论述了大块非晶合金的当前研究进展情况。该综述涵盖大块非晶合金的背景、发现、特点和应用以及近期与其相关的研究主题。由于其性质独特，非晶形成能力高且成本低廉，大块非晶合金（尤其是铁基大块非晶合金）的应用范围正逐步扩大。在不久的将来，大块非晶合金在工程领域的重要性预计将稳步提高，预期将上述创新型金属材料用于基础科学研究的热度仍将持续。

关键词：大块非晶合金，模型铸造，金属材料，结构弛豫

1 背景和发现

在 20 世纪 80 年代中期，还没人相信存在大块非晶合金。这种大块非晶合金的开发属于无意之举。实际上，这些新材料是在对非晶态合金结构弛豫的长期基础研究中自然地创造出来的。发现大块非晶合金的首个触发点是将具有细微玻璃转化现象的非晶态合金用于结构弛豫研究。通过采用精确的差示扫描量热法 (DSC) 测量 [1–5] 合金成分、冷却速度、退火、变形和制备工艺等检测表现比热容和热焓的变化，从而完成上述研究。

在结构弛豫的一系列研究中，要获得高度可靠的数据，在晶化前使用具有玻璃转化和过冷却液区域的非晶态合金非常重要。1982 年，一些贵金属基底非晶态合金，如 Pd-Ni-P 系、Pt-Ni-P 系和 Pd-Cu-Si 系，被称为具有明显玻璃转化和过冷却液区域的金属玻璃 [6–9]。我们研究了采用回转水中熔融纺丝法制成的直径为 80~250 μm 的 Pd-Ni-P、Pt-Ni-P 和 Pd-Cu-Si 非晶合金丝，以及采用

水淬火制备的直径为 1~2 mm 的 Pd 基和 Pt 基非晶合金棒。我们将上述两种材料与采用熔融纺丝法制成的厚度为 20~40 μm 的非晶合金带进行了比较 [9, 10]。基于上述系统的测量，我们发现结构弛豫特性极度依赖合金成分、制备技术和冷却条件。

弛豫研究的重点随后转变为 Fe 基、Co 基、Ni 基和 Zr-Cu 基非晶态合金，它们被认为是更加重要的工程材料 [1, 2, 7, 11]。以前用于 DSC 测量的 Fe 基合金主要为非晶态材料，无玻璃转化和过冷却液区域。1983 年，我们开始在 Fe 基、Co 基、Ni 基和 Zr-Cu 基系统中寻找具有细微玻璃转化特性的非晶态合金，以期获得更加可靠的结构弛豫量化资料。

作为备选的研究领域，1987 年我们在 Al-Ln-LTM (Ln 表示镧系金属，LTM = Fe、Co、Ni 和 Cu) [12, 13] 与 Al-Zr-LTM [11, 14] 系统中发现了具有高强度、良好弯曲延性和轻微玻璃转化的 Al 基非晶态合金。数月后，Poon 教授的研究团队也报告在 Al-Ln-LTM 系统中发现了高强度 Al 基非晶态合金 [15]。完成上述发现后，数个研究小组花了多年时间继续开发具有明显玻璃转化和过冷却液区域的新式 Al 基非晶态合金 [16–18]。此外，研究人员已对上述材料的各种基本性质进行了大量研究，包括热稳定性和晶化特性 [19, 20]。

很明显，Al 基非晶合金 Al-Ln-LTM 和 Al-Zr-LTM 中的三种基本元素与 Ln-Al-LTM 系统中的 Ln 基大块非晶合金和 Zr-Al-LTM 系统中的 Zr 基大块非晶合金中的基本元素相同 [21, 22]。因此，我们将研究范围扩大到上述系统中的合金。

经观察与富 Al 的 Al-Ln-LTM 和 Al-Zr-LTM 合金相比，

¹ Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan; ² International Institute of Green Materials, Josai International University, Togane 283-8555, Japan

E-mail: ainoue@imr.tohoku.ac.jp

Received 18 June 2015; received in revised form 28 June 2015; accepted 30 June 2015

玻璃转化的合金成分区域在富 Ln 的 Ln-Al-LTM 与富 Zr 的 Zr-Al-LTM 合金中大幅增加, 这与如今使用的典型大块非晶合金系统相同。因此, 我们首次成功生产了在 80 K 以上具有明显玻璃转化和大过冷却液区域的 La-Al-(Ni,Cu)[23] 和 Zr-Al-(Ni,Cu) [24, 25] 多组分非晶态合金。随后, 通过利用高稳定性过冷却液, 我们尝试通过制备铜模吸铸、水淬火和压铸制备大块非晶合金。通过铜模吸铸工艺, 我们最终于 1989 年成功生产出 La-Al-(Ni,Cu) 系统的大块非晶合金 [26]。获得此项成功后, 我们又采用注入铜模吸铸生产出最大直径为 4 mm 的 Mg-Ln-LTM 大块非晶合金 [27], 通过高压压铸生产出直径接近 1 cm 的 Mg-Ln-LTM 大块非晶合金 [28], 由此开启了大块非晶合金以及铜模吸铸时代。

1990 年, 我们发现高于 100 K 时 Zr-Al-Ni-Cu 系统的非晶合金具有大的超冷却液相区域 [29]。通过在水冷铜坩埚 [22, 30] 上熔化和冷却合金, 上述合金可制成弧熔纽扣的形式, 质量约为 25 g, 高度为 7~8 mm。1989 年后, 经数年开发, 我们在超过 100 种合金系统 (包括 Ln-Al-(Ni,Cu)、Mg-Ln-(Ni,Cu) 和 Zr-Al-(Ni,Cu) 系统) 中发现了大量大块非晶合金。我们还证明上述非晶合金可凭借过冷却液区域 [14, 23, 30] 中的黏性流形成超过 10⁴% 的大幅拉伸而变形。此外, 我们还报告了上述大块非晶合金具有高屈服和断裂强度、高硬度、大弹性伸长以及低杨氏模量; 非晶合金与晶态合金之间的断裂强度、杨氏模量和弹性伸长的差异最多可达 3 倍 [30]。从 1987 年至 1992 年的六年里, 只有我们研究小组报告了关于大块非晶合金的所有数据及其基本性质; 这段时间内, 其他研究小组均未报告大块非晶合金的数据。因此, 当时我们曾怀疑大块非晶合金、稳定金属过冷却液和多组分型新式合金的学术重要性和未来前景。

2 发展和特点

1993 年, 约翰逊研究小组终于报告了通过水淬火在 Zr-Ti-Be-Ni-Cu 系统中形成直径为 12 mm 的大块非晶合金 [31]。自此之后, 人们对研究稳定过冷却液和大块非晶合金的兴趣迅速增加。在随后 20 年里, 稳定的过冷却液和大块非晶合金成为材料科学和工程行业 (包括物理和化学) 中最活跃的研究领域。由于用于金属合金 (其组成元素在金属合金的高温区域可轻易被清除) 的过冷却液抗结晶的高度稳定性十分罕见, 以及上述物质具有独一无二的基本性质和工程性质 (与晶态合金差异巨大), 致使众多研究人员被这一广阔的学术领域深深吸引。

过去 20 年间关于大块非晶合金重要发现的若干特

点 [30, 32] 总结如下: ①为了用于金属合金的过冷却液的稳定而提出合金成分规则; ②1993—1995 年, Zr-Al-(Ni,Cu) [33-35] 和 Zr-Ti-Be-Ni-Cu [31] 系统中形成厘米级直径的大块非晶合金; ③1995—1996 年, 铁磁体 Fe-(Al,Ga)-(P,Si)-(B,C) 大块非晶合金首次被合成 [36, 37]; ④在主要溶剂元素中添加无任何化合物形成能力的微量元素从而提高非晶形成能力的有效性 [38-40]; ⑤在 Cu-Zr-(Ti,Hf) 和 Cu-Zr-Al-(Ti,Hf) 系统中形成 Cu 基大块非晶合金 [41, 42]; ⑥形成厘米级直径的 Cu-Zr-Al-Ag 大块非晶合金 [43]; ⑦形成具有高强度和高耐腐蚀性的 Fe-Cr-Mo-B-C 大块非晶合金 [44, 45]; ⑧在无 Ni Ti-Zr-Ni-Pd 系统中形成厘米级 [46] 且具有良好的生物相容性 [47] 的 Ti 基大块非晶合金; ⑨形成厘米级 Fe-Cr-Mo-C-B-Ln 大块非晶合金 [48-51]; ⑩在 Co-Fe-B-Si-Nb 系统中形成具有接近零饱和磁化和高有效渗透率的 Co 基大块非晶合金 [52]; ⑪在 Ni-Pd-P-B 系统中形成厘米级 Ni 基大块非晶合金 [53]; ⑫形成具有良好的软磁性质和高饱和磁化的 Fe-(Si,P)-(B,C) 大块非晶合金 [54]; ⑬形成厘米级直径的 Mg 基 [55] 和 Ln 基 [56] 大块非晶合金; ⑭形成最大直径为 72~80 mm 的 Pd-Ni-Cu-P 大块非晶合金 [57, 58]; ⑮形成直径为 73 mm 的 Zr-Cu-Al-Ag-Pd-Be 大块非晶合金 [59]; ⑯形成断裂强度超过 5000 MPa 的 Co-Fe-Ta-B 基系统的超高强度大块非晶合金 [60, 61]; ⑰形成 130 K 以上具有大过冷却液区域和高磁电阻抗效应的 Co-Fe-Nb-Dy-B 大块非晶合金 [62] (并且形成在 100 K 以上具有大过冷却液区域和高巨磁电阻抗效应的 Fe-Si-Nb-Dy-B 大块非晶合金) [63]。

除大块非晶单相合金外, 嵌入非晶基体中的不同种类混合相大块合金 (由纳米晶体 [64]、准纳米晶体 [65] 和枝状晶体 [66, 67] 分散相组成) 已通过故意令合金成分偏离大块非晶合金的最优成分的方法制备出来; 上述混合相合金的延展性远优于单相合金。虽然由于尺寸大, 枝状晶体分散会导致屈服强度减少, 混合相合金的强度还是能通过纳米晶体和准纳米晶体相位分散增加。我们还研究了 Zr 基系统中 ZrC、TaC 和 WC 颗粒对大块非晶合金性质的分散效应 [68]。

与晶体合金相比, 大块非晶合金的特点包括: ①更高的屈服和断裂强度; ②更大的弹性伸长; ③较低的杨氏模量; ④较高的疲劳强度; ⑤同样高的断裂韧性; ⑥更高的耐蚀性; ⑦高精密铸造性能; ⑧更好的黏性流和易性; ⑨更好的纳米级可打印性; ⑩更高的表面平滑度; ⑪更高的光反射率; ⑫同样良好的低温延展性; ⑬更高的耐辐照诱发脆性抗性; ⑭更高的可加工性; ⑮更低的对杂质元素分解产生特性的敏感性 [30, 32]。大

块非晶合金还能使用不同的连接方法，如电子束焊接、激光焊接、摩擦焊接和液体连接 [69]。

在开发生产大块非晶合金的技术和流程的同时，我们发现了大块非晶合金的合金成分和其独一无二的特点 [69]。目前已报告的生产方法包括喷射铸造、真空吸铸、压挤铸造、倾斜铸造、帽式铸造、水淬火、双辊铸轧、定向铸造、高速喷射沉积、温压和温轧 [69]。喷射铸造和真空吸铸是最常用的铸造方法。

在几乎所有大块非晶合金系统中都已制备出厘米级大块非晶合金。Zr 基合金、Ti 基合金、非铁磁体 Fe 基与 Fe-Co 基合金、Pd 基合金、Pt 基合金、Cu-Zr 基合金、Ni 基合金、Mg 基合金和 Ln 基合金迄今报告的最大直径分别为 20~73 mm、12 mm、15~18 mm、80 mm、40 mm、30 mm、20 mm、15 mm 和 25 mm。铁磁体 Fe 基大块非晶合金已实现 5 mm 的直径。铁磁体 Fe 基大块非晶合金被视为最重要的工程材料之一。Al 基非晶合金已实现 0.8~1 mm 的直径 [70, 71]。若可开发直径大于 Fe 基和 Al 基合金直径同时保留其独一无二特性的全新大块非晶合金成分，则大块非晶合金的工程价值预计将大幅提高。

3 应用

本节汇总了过去和当前大块非晶合金的应用。20 世纪 90 年代中期，人们首次成功将 Zr-Al-Ni-Cu [72] 和 Zr-Ti-Be-Ni-Cu [73] 大块非晶合金用于高尔夫球杆（开球杆、铁杆和推杆），并持续了十余年。大块非晶合金的优点包括：①高屈服和断裂强度；②高疲劳强度；③高断裂韧性；④大弹性伸长；⑤高耐腐蚀性；⑥高玻璃形成能力；⑦良好的可铸性；⑧良好的可加工性。由于材料的机械性能和可成形性优越，采用 Zr 基大块非晶合金制成的开球杆具有更长的飞行距离、更长的撞击时间且使用非常舒适，这是因为大弹性伸长会产生高排斥能。在日本，采用 Zr-Al-Ni-Cu 大块非晶合金制成的高尔夫球杆在应用时未遇到任何困难，显示出该产品的高可靠性。然而不幸的是，将 Zr 基大块非晶合金用于高尔夫球杆于 2005 年左右停止，因为非晶合金的排斥比太高，无法满足高尔夫设备的限制规则。

大块非晶合金的其他应用包括：棒球杆，网球球拍框，手机外壳，手表和电磁设备，光纤连接设备，光学镜片，装饰配件，微型齿轮传动电动机部件，磁感应器铁芯，扼流线圈，电磁屏蔽，表面涂层，磁旋转传感器，磁扭矩传感器，机械部件和天线 [32, 33, 74]。

在上述应用中，大块非晶合金在磁感应器铁芯、扼

流线圈铁芯、表面涂层以及扭矩传感器方面的应用格外重要，因为它们的产量远大于其他应用。用于感应器铁芯的材料有两种：基于 Fe-Cr-(P,Si)-(B,C) 的 Licalloy [75] 和基于 Fe-Cr-Nb-(P,Si)-B 的 SENNTIX [76]。感应器铁芯通过以下简单工艺生产：①通过水雾化量产非晶合金粉末；②混合非晶合金粉末与聚合树脂；③在粉末表面形成薄树脂薄膜；④通过冷压形成固结芯；⑤芯退火以减少内部应力并加强粉末间的连接和固结状态。固结粉末芯在最高达 MHz 的高频范围内具有良好的高频渗透率，尽管其饱和磁化强度值并不总是很高。由于其具有良好的高频渗透率，而其他软磁材料（如 Sendust 和 Perm）不具备这一特点，2004 年以来 Licalloy 磁芯已被应用于多种不同类型的感应器，SENNTIX 芯的使用时间可追溯至 2009 年。上述产品的年产量预计可达到上千万。

研究 Fe 基大块非晶合金成功地实现有价值的批量应用的原因非常重要。原因在于其高玻璃形成能力可实现全粒度范围非晶合金粉末的量产，即使使用简单的水雾化量产工艺时也是如此。当相同的水雾化工艺用于普通的 Fe 基非晶态合金（如 Fe-Si-B 和 Fe-P-B 系统）时，产出粉末包括非晶态和晶态混合相，因此不具备良好的软磁性质。

除软磁 Fe 基非晶合金固结芯的量产应用外，Fe-Cr-Mo-C-B 系统中的非铁磁 Fe 基大块非晶合金已被用于具有高硬度、高耐磨性、高耐腐蚀性和高耐高温强度的涂层材料 [77, 78]。这些非常厚且表面积大的 Fe 基大块非晶合金板采用高速过冷却液喷涂技术生产的 Fe 基大块非晶合金制成。相同的高速喷涂技术还用于在采用普通金属合金制成的不同种类转子上形成软磁 Fe 基非晶合金层，从而使该材料应用于扭矩传感器和旋转传感器 [79]。

4 近期主题

本节探讨的主题包括延性 Fe 基大块非晶合金，高熵大块非晶合金以及大块非晶合金的稳定结构弛豫。

4.1 延性 Fe 基大块非晶合金

自 1995 年首次被合成以来，人们已开发出各种不同类型的 Fe 基大块非晶合金 [34]，并报告当处于室温下无明显塑性应变时，Fe 基大块非晶合金具有高断裂强度 (3000~4500 MPa)、高维氏硬度 (900~1200) 和高杨氏模量 (190~210 GPa) [80, 81]。此外，其断裂韧性值小于 $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。缺少延展性和断裂韧性妨碍了将 Fe 基大块非晶合金用作三维结构材料。因此，对开发具有高强度、高延展性和高

断裂韧性的 Fe 基大块非晶合金的需求旺盛。尽管近 20 年来人们已对延性 Fe 基大块非晶合金进行了大量研究, 关于高延展性 Fe 基大块非晶合金合成的报告仍然极少。

然而, Fe-Ni-P-C 系统中 1~2 mm 直径的 Fe 基大块非晶合金可通过水淬火制备, 并具有 2000~2500 MPa 高断裂强度和超过 10% 的压缩塑性应变 [82]。最近, 还发现 Fe-Co-B 系统中的 Fe 基纳米晶体 (bcc + 非晶态) 带材具有良好的弯曲延展性和高饱和磁化强度 (高于 1.7 T)。基于该新数据和知识的合金设计等的深入研究预计将使得开发不同种类的具有高延展性和其他有用特点的 Fe 基大块非晶合金成为现实。

4.2 高熵 (HE) 大块非晶合金

众所周知, 根据液体中形成非平衡相的热力学, 合金的玻璃形成能力会随形熵的增加而提高。基于这一理念, 我们生成了具有相同原子组成的 $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Ni_{20}$ 大块非晶合金并对其基本性质进行了检查 [83]。然而, 完成该研究后 10 年内没有生成具有相同原子组成的大块非晶合金的进一步报告。另一方面, 近期对晶粒结构高熵合金的研究已吸引越来越多的人的广泛关注 [84]。实践证明, 合金组分倍增会形成晶粒细化的超饱和面心立方 (fcc) 或体心立方 (bcc) 固溶体, 这些固溶体具有组成元素低扩散性和高高温强度等特点。

最近, 我们提供了高熵 $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ [85] 和伪高熵 $Zr_{55}Al_{10}Fe_6Co_6Ni_6Cu_6Ag_5Pd_6$ [86] 合金的高熵大块非晶合金的部分数据。伪高熵 Zr 基大块非晶合金的直径为 6 mm, 与普通的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_3$ 大块非晶合金相比, 其在晶化反应中具有更高的晶体成核速度和较低的晶体生长速度。即使在接近结晶温度下长时间退火, 也未发现明显的嵌入玻璃基质的结晶相晶粒成长。因此, 研究结果证明合金组分倍增提高会抑制原子重整化, 造成玻璃相生长速度大幅降低, 提高稳定性。对高阶多组分大块非晶合金的后续的系统详细的研究预计将带来功能更强且具有新特点的大块非晶合金。

4.3 稳定的结构弛豫

人们在大块非晶合金结晶前一直能观察到玻璃转化和过冷却液区域, 而非晶态合金结晶时却无上述区域。过冷却液的高稳定性导致出现宽阔的过冷却液区域, 从而形成大块非晶合金。合金过冷却液的高稳定性通常被公认为具有以下三项组分规则: ①均为多组分, 包含三种或更多元素; ②主要组成元素均具有明显的原子大小不匹配 (超过 12%) ; ③均具有负混合焓 [22, 32]。可在

过冷却液中自动形成的独特的中程网状原子组态 (符合三种组分规则) 可抑制结晶进程中必需的远程重排, 从而形成大块非晶合金。另一方面, 非晶态合金无特别的中程原子组态, 会造成非晶相直接结晶, 无玻璃转化和过冷却液区域。为抑制过冷却液的结晶反应, 需要极高的冷却速度才能形成非晶相。我们对原子组态中这一巨大差异对结构弛豫特性的影响所知甚少。

最近, 我们对退火后典型大块非晶合金 (如 Zr-Al-Ni-Cu、Zr-Al-Cu、Ni-Pd-P-B 和 Pd-Ni-P-B 系统) 的结构弛豫特性进行了研究, 并与非晶态合金结构弛豫的众多数据进行了对比。尽管大块非晶合金中金属元素的数量多于非晶态合金, Zr 基大块非晶合金的结构弛豫仍会以单一模式发生, 在这一模式下结构弛豫反应会随退火温度升高而逐渐升高, 而不会显示含有两种金属元素的金属-金属非晶态合金以及金属-金属 Zr-Cu-Ni 和 Zr-Cu-Co 合金中常见的二级结构弛豫特性。更加均匀的中程网状原子组态产生大块非晶合金的单级松弛模式, 这与过冷却液的高稳定性机制一致。对不同类型大块非晶合金结构弛豫的系统性研究将有助于人们发现大块非晶合金与非晶态合金之间在结构和原子迁移率方面的差异。

5 结论

大块非晶合金的研究领域通常包括不同类型的复合材料, 如纳米晶体 + 玻璃、准纳米晶体 + 玻璃、枝状晶体 + 玻璃以及化合物 + 玻璃, 本综述关注的是无故意分散第二相的大块非晶合金。从 1989 年首次合成大块非晶合金, 到现在的 25 年时间里, 日本一直是大块非晶合金研究领域最活跃的国家; 截至 2007 年, 日本在该领域的论文发表数量最高。然而, 如今按该领域发表论文数量排名, 依次是中国、美国、德国和日本。最近数年, 中国在该领域的研究活动快速增加, 美国和德国紧随其后。除日本以外的各国在该领域的研究活动稳定增加, 预计将促进作为基础科学和工程材料的大块非晶合金的持续发展, 与此形成鲜明对比的是晶体大块金属的开发活动已接近饱和。

References

1. A. Inoue, T. Masumoto, M. Hagiwara, H. S. Chen. The structural relaxation behavior of $Pd_{48}Ni_{32}P_{20}$, $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ and $Co_{72.5}Si_{12.5}B_{15}$ amorphous alloy wire and ribbon. *Scr. Metall.*, 1983, 17(10): 1205–1208
2. A. Inoue, T. Masumoto, H. S. Chen. Enthalpy relaxation behaviour of (Fe, Co, Ni)₇₅Si₁₀B₁₅ amorphous alloys upon low temperature annealing. *J. Mater. Sci.*, 1984, 19(12): 3953–3966

3. H. S. Chen, A. Inoue, T. Masumoto. Two-stage enthalpy relaxation behaviour of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{P}_{17}$ and $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{B}_{17}$ amorphous alloys upon annealing. *J. Mater. Sci.*, 1985, 20(7): 2417–2438
4. H. S. Chen, A. Inoue. Sub- T_g enthalpy relaxation in PdNiSi alloy glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, 61–62(Part 2): 805–810
5. A. Inoue, H. S. Chen, J. T. Krause, T. Masumoto. The effects of quench rate and cold drawing on the structural relaxation and young's modulus of an amorphous $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ wire. *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, 61–62(Part 2): 949–954
6. H. S. Chen. Glassy metals. *Rep. Prog. Phys.*, 1980, 43(4): 353–432
7. O. Yoshinari, M. Koitwa, A. Inoue, T. Masumoto. Hydrogen related internal friction peaks in amorphous and crystallized Pd-Cu-Si alloys. *Acta Metall.*, 1983, 31(12): 2063–2072
8. H. S. Chen, J. T. Krause, A. Inoue, T. Masumoto. The effect of quench rate on the young's modulus of Fe-, Co-, Ni- and Pd-based amorphous alloys. *Scr. Metall.*, 1983, 17(12): 1413–1414
9. A. Inoue, Y. Masumoto, N. Yano, A. Kawashima, K. Hashimoto, T. Masumoto. Production of Ni-Pd-Si and Ni-Pd-P amorphous wires and their mechanical and corrosion properties. *J. Mater. Sci.*, 1985, 20(1): 97–104
10. A. Inoue, H. S. Chen, J. T. Krause, T. Masumoto, M. Hagiwara. Young's modulus of Fe-, Co-, Pd- and Pt-based amorphous wires produced by the in-rotating-water spinning method. *J. Mater. Sci.*, 1983, 18(9): 2743–2751
11. A. Inoue, T. Masumoto, H. S. Chen. Enthalpy relaxation behaviour of metal-metal (Zr-Cu) amorphous alloys upon annealing. *J. Mater. Sci.*, 1985, 20(11): 4057–4068
12. A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, T. Masumoto. New amorphous alloys with good ductility in Al-Y-M and Al-La-M (M = Fe, Co, Ni or Cu) systems. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, 27(Part 2, No. 3): L280–L282
13. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Mater. T. JIM*, 1989, 30(12): 965–972
14. A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto. Ductile Al-Ni-Zr amorphous alloys with high mechanical strength. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1988, 7(8): 805–807
15. Y. He, S. J. Poon, G. J. Shiflet. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum. *Science*, 1988, 241(4873): 1640–1642
16. Z. C. Zhong, X. Y. Jiang, A. L. Greer. Microstructure and hardening of Al-based nanophase composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 1997, 226–228: 531–535
17. Y. He, G. J. Shiflet, S. J. Poon. Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses. *Acta Metall. Mater.*, 1995, 43(1): 83–91
18. J. C. Foley, D. R. Allen, J. H. Perepezko. Analysis of nanocrystal development in Al-Y-Fe and Al-Sm glasses. *Scr. Mater.*, 1996, 35(5): 655–660
19. W. H. Jiang, F. E. Pinkerton, M. Atzmon. Effect of strain rate on the formation of nanocrystallites in an Al-based amorphous alloy during nanoindentation. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(11): 9287–9290
20. A. Inoue. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Prog. Mater. Sci.*, 1998, 43(5): 365–520
21. A. Inoue. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview). *Mater. T. JIM*, 1995, 36(7): 866–875
22. A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater.*, 2000, 48(1): 279–306
23. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Mater. T. JIM*, 1989, 30(12): 965–972
24. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Mater. T. JIM*, 1990, 31(3): 177–183
25. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. New amorphous alloys with significant supercooled liquid region and large reduced glass transition temperature. *Mater. Sci. Eng. A*, 1991, 134: 1125–1128
26. A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. Production of amorphous cylinder and sheet of $\text{La}_{35}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alloy by a metallic mold casting method. *Mater. T. JIM*, 1990, 31(5): 425–428
27. A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S. G. Kim, T. Masumoto. Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method. *Mater. T. JIM*, 1991, 32(7): 609–616
28. A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, T. Masumoto. Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method. *Mater. T. JIM*, 1992, 33(10): 937–945
29. T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto. Amorphous Zr-Al-TM (TM = Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K. *Mater. T. JIM*, 1991, 32(11): 1005–1010
30. C. Suryanarayana, A. Inoue. *Bulk Metallic Glasses*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010
31. A. Peker, W. L. Johnson. A highly processable metallic glass: $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(17): 2342–2344
32. A. Inoue, A. Takeuchi. Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Mater.*, 2011, 59(6): 2243–2267
33. A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, T. Masumoto. Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ alloy. *Mater. T. JIM*, 1993, 34(12): 1234–1237
34. A. Inoue, Y. Yokoyama, Y. Shinohara, T. Masumoto. Preparation of bulky Zr-based amorphous alloys by a zone melting method. *Mater. T. JIM*, 1994, 35(12): 923–926
35. A. Inoue, T. Zhang. Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold. *Mater. T. JIM*, 1995, 36(9): 1184–1187
36. A. Inoue, J. S. Gook. Multicomponent Fe-based glassy alloys with wide supercooled liquid region before crystallization. *Mater. T. JIM*, 1995, 36(10): 1282–1285
37. A. Inoue, Y. Shinohara, J. S. Gook. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting. *Mater. T. JIM*, 1995, 36(12): 1427–1433
38. Z. P. Lu, C. T. Liu. Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39(12): 3965–3974
39. W. H. Wang. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.*, 2007, 52(4): 540–596
40. C. T. Liu, Z. P. Lu. Effect of minor alloying additions on glass formation in bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2005, 13(3–4): 415–418
41. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. *Acta Mater.*, 2001, 49(14): 2645–2652
42. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka. Cu-based bulk glassy alloys with good mechanical properties in Cu-Zr-Hf-Ti system. *Mater. Trans.*, 2001, 42(8): 1805–1812
43. Q. Zhang, W. Zhang, A. Inoue. New Cu-Zr-based bulk metallic glasses with large diameters of up to 1.5 cm. *Scr. Mater.*, 2006, 55(8): 711–713
44. S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance. *Acta Mater.*, 2002, 50(3): 489–497
45. S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue. Formation of bulk glassy $\text{Fe}_{75-x-y}\text{Cr}_x\text{Mo}_y\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ alloys and their corrosion behavior. *J. Mater. Res.*, 2002, 17(3): 701–704
46. S. L. Zhu, X. M. Wang, A. Inoue. Glass-forming ability and mechanical properties of Ti-based bulk glassy alloys with large diameters of up to 1 cm. *Intermetallics*, 2008, 16(8): 1031–1035
47. S. L. Zhu, X. M. Wang, F. X. Qin, A. Inoue. A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, 459(1–2): 233–237
48. V. Ponnambalam, S. J. Poon, G. J. Shiflet. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. *J. Mater. Res.*, 2004, 19(5): 1320–1323
49. Z. P. Lu, C. T. Liu, J. R. Thompson, W. D. Porter. Structural amorphous steels. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(24): 245503
50. J. Shen, Q. Chen, J. Sun, H. Fan, G. Wang. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(15): 151907
51. K. Amiya, A. Inoue. Fe-(Cr, Mo)-(C, B)-Ti bulk metallic glasses with high strength

- and high glass-forming ability. *Mater. Trans.*, 2006, 47(6): 1615–1618
52. C. Chang, B. Shen, A. Inoue. Co-Fe-B-Si-Nb bulk glassy alloys with superhigh strength and extremely low magnetostriction. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(1): 011901
 53. Y. Zeng, N. Nishiyama, A. Inoue, Development of Ni-Pd-P-B bulk metallic glasses with high glass-forming ability. *Mater. Trans.*, 2009, 50(6): 1243–1246
 54. C. Chang, C. Qin, A. Makino, A. Inoue. Enhancement of glass-forming ability of FeSiBP bulk glassy alloys with good soft-magnetic properties and high corrosion resistance. *J. Alloys Compd.*, 2012, 533: 67–70
 55. H. Ma, E. Ma, J. Xu. A new $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ bulk metallic glass with strong glass-forming ability. *J. Mater. Res.*, 2003, 18(10): 2288–2291
 56. A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang, T. Masumoto. Bulky La-Al-TM (TM = transition metal) amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method. *Mater. T. JIM*, 1993, 34(4): 351–358
 57. A. Inoue, N. Nishiyama, H. Kimura. Preparation and thermal stability of bulk amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Mater. T. JIM*, 1997, 38(2): 179–183
 58. N. Nishiyama, K. Takenaka, H. Miura, N. Saidoh, Y. Zeng, A. Inoue. The world's biggest glassy alloy ever made. *Intermetallics*, 2012, 30: 19–24
 59. H. B. Lou, et al. 73 mm-diameter bulk metallic glass rod by copper mould casting. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(5): 051910
 60. A. Inoue, B. Shen, H. Koshiba, H. Kato, A. R. Yavari. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties. *Nature Mater.*, 2003, 2(10): 661–663
 61. A. Inoue, B. L. Shen, H. Koshiba, H. Kato, A. R. Yavari. Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys. *Acta Mater.*, 2004, 52(6): 1631–1637
 62. Q. Man, A. Inoue, Y. Dong, J. Qiang, C. Zhao, B. Shen. A new CoFe-based bulk metallic glasses with high thermoplastic forming ability. *Scripta Mater.*, 2013, 69(7): 553–556
 63. J. Li, H. Men, B. Shen. Soft-ferromagnetic bulk glassy alloys with large magnetostriction and high glass-forming ability. *AIP Adv.*, 2011, 1(4): 042110
 64. C. Fan, A. Inoue. Ductility of bulk nanocrystalline composites and metallic glasses at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(1): 46–48
 65. A. Inoue. Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys. *Nanostruct. Mater.*, 1995, 6(1–4): 53–64
 66. G. Y. Sun, G. Chen, C. T. Liu, G. L. Chen. Innovative processing and property improvement of metallic glass based composites. *Scr. Mater.*, 2006, 55(4): 375–378
 67. J. Eckert, J. Das, S. Pauly, C. Duhamel. Processing routes, microstructure and mechanical properties of metallic glasses and their composites. *Adv. Eng. Mater.*, 2007, 9(6): 443–453
 68. H. Kato, T. Hirano, A. Matsuo, Y. Kawamura, A. Inoue. High strength and good ductility of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk glass containing ZrC particles. *Scr. Mater.*, 2000, 43(6): 503–507
 69. A. Inoue, F. L. Kong, S. L. Zhu, E. Shalaaan, F. M. Al-Marzouki. Production methods and properties of engineering glassy alloys and composites. *Intermetallics*, 2015, 58: 20–30
 70. A. Inoue, N. Matsumoto, T. Masumoto. Al-Ni-Y-Co amorphous alloys with high mechanical strengths, wide supercooled liquid region and large glass-forming capacity. *Mater. T. JIM*, 1990, 31(6): 493–500
 71. L. Zhuo, B. Yang, H. Wang, T. Zhang. Spray formed Al-based amorphous matrix nanocomposite plate. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509(18): L169–L173
 72. H. Kakiuchi, A. Inoue, M. Onuki, Y. Takano, T. Yamaguchi. Application of Zr-based bulk glassy alloys to golf clubs. *Mater. Trans.*, 2001, 42(4): 678–681
 73. W. L. Johnson. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. *MRS Bull.*, 1999, 24(10): 42–56
 74. W. L. Johnson. Bulk amorphous metal—An emerging engineering material. *JOM*, 2002, 54(3): 40–43
 75. H. Koshiba, Y. Naito, T. Mizushima, A. Inoue. Development of the Fe-based glassy alloy “Liquialloy™” and its application to powder core. *Materia Japan*, 2008, 47(1): 39–41
 76. H. Matsumoto, A. Urata, Y. Yamada, A. Inoue. FePbNbCr soft-magnetic glassy alloys with low loss characteristics for inductor cores. *J. Alloys Compd.*, 2010, 504(Supplement 1): S139–S141
 77. A. Kobayashi, S. Yano, H. Kimura, A. Inoue. Mechanical property of Fe-base metallic glass coating formed by gas tunnel type plasma spraying. *Surf. Coat. Tech.*, 2008, 202(12): 2513–2518
 78. H. G. Kim, et al. Effect of particle size distribution of the feedstock powder on the microstructure of bulk metallic glass sprayed coating by HVOF on aluminum alloy substrate. *Mater. Sci. Forum*, 2008, 580–582: 467–470
 79. A. Inoue, N. Nishiyama. New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical, and structural materials. *MRS Bull.*, 2007, 32(8): 651–658
 80. B. Shen, C. Chang, T. Kubota, A. Inoue. Superhigh strength and excellent soft-magnetic properties of $[(Co_{1-x}Fe_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ bulk glassy alloys. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(1): 013515
 81. A. Inoue, B. L. Shen, C. T. Chang. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ system. *Acta Mater.*, 2004, 52(14): 4093–4099
 82. W. Yang, et al. Mechanical properties and structural features of novel Fe-based bulk metallic glasses with unprecedented plasticity. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6233
 83. L. Ma, L. Wang, T. Zhang, A. Inoue. Bulk glass formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M (M = Fe, Co, Ni) alloys. *Mater. Trans.*, 2002, 43(2): 277–280
 84. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan. *High-Entropy Alloys*. London: Butterworth-Heinemann, 2014
 85. A. Takeuchi, et al. $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter. *Intermetallics*, 2011, 19(10): 1546–1554
 86. A. Inoue, et al. Effect of high-order multicomponent on formation and properties of Zr-based bulk glassy alloys. *J. Alloys Compd.*, 2015, 638: 197–203