

Al 对 Mg-Cu-Y 合金非晶形成能力及热稳定性的影响

宁向梅^{1,2}, 黄金亮¹, 贾淑果¹, 殷 鏢¹, 张兴渊¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471023;

2. 河南科技大学 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 洛阳 471023)

摘 要: 采用单辊快速凝固法制备出 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金薄带, 再将薄带在不同温度下进行退火处理, 利用 XRD、DSC 和 HRTEM 分析 Al 元素对 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金薄带的非晶形成能力及热稳定性的影响。结果表明: Al 的加入使得 Mg-Cu-Y 合金的玻璃转变温度和初始结晶温度升高, 过冷液相区宽度 ΔT_x 因 Al 部分置换 Mg 而增大, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 从 0.616 升至 0.631, 合金的非晶形成能力及热稳定性提高。随着退火温度的升高, $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的晶化率低于 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的。当退火温度为 523 K 时 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金均发生明显晶化, 在非晶基体上弥散析出大量 HCP-Mg 和 Mg_2Cu 纳米颗粒; 当温度升高至 573 K 时, $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金中有针状 AlMg 化合物相形成。

关键词: 镁基非晶合金; 非晶形成能力; 热稳定性; 晶化

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of Al on glass forming ability and thermal stability of Mg-Cu-Y alloys

NING Xiang-mei^{1,2}, HUANG Jin-liang¹, JIA Shu-guo¹, YIN Biao¹, ZHANG Xing-yuan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metals,

Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0,1$) alloy ribbons were prepared by single-roll rapidly solidification method. Then the samples were annealed at various temperatures. The effects of Al on the glass forming ability (GFA) and thermal stability of $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0,1$) alloys were studied by XRD, DSC and HRTEM. The results show that Al addition enhances the glass transition temperature and the onset temperature of crystallization of Mg-Cu-Y alloy. The width of supercooled liquid region ΔT_x is found to become larger with partial substitution of Mg by Al, and the reduced glass transition temperature T_{rg} increases slightly from 0.616 to 0.631, which result in the improvement of the glass forming ability and thermal stability. With the increase of annealing temperature, the crystallization degree of $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ alloy is lower than that of $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ alloy. The remarkable crystallization behavior of $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0,1$) alloys occurs after being annealed at 523 K, while the dispersed precipitation of HCP-Mg and Mg_2Cu nanoparticles takes place in the amorphous phase matrix. The acicular-shaped AlMg compound phase is formed in $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ alloy annealed up to 573 K.

Key words: Mg-based amorphous alloys; glass forming ability; thermal stability; crystallization

自 1960 年 DUWEZ 等^[1]采用快速凝固的方法成功制备出 Au-Si 非晶合金以来, 非晶合金以其独特的性

能迅速成为材料学界以及物理学界研究的热点。在过去的几十年里, 人们相继开发出了 Zr 基、Ti 基、Fe

基金项目: 河南省杰出青年基金资助项目(074100510008); 河南科技大学青年科学研究基金资助项目(2006QN028)

收稿日期: 2012-10-09; 修订日期: 2013-03-11

通信作者: 宁向梅, 副教授; 电话: 15838802816; E-mail: nxm168@163.com

基、Co 基、Pd 基、Al 基和 Mg 基等^[2-7]非晶合金系。与其他非晶合金系相比,镁基非晶合金具有低密度、高强度、高弹性极限和储量丰富等优点,因此,作为一种极具潜力的轻质高比强度绿色环保工程结构材料,镁基非晶合金具有广阔的应用前景。

近 20 年来,镁基非晶合金的研究主要集中在 Mg-Cu、Mg-Zn、Mg-Ca 和 Mg-Ni 等二元系合金以及 Mg-TM(过渡族元素)-Ln(稀土元素)三元系合金^[8-11],其中的 Mg-Cu-Y 系三元合金更是以其较强的非晶形成能力受到研究者的广泛关注。在 Mg-Cu-Y 三元合金的基础上,采用元素替代法,即用 Si^[12-13]、Co^[14]、Ag^[15]、Zn^[16]、B^[17] 和 Ti^[18]部分替代 Cu;用 Nd^[19-20]、Nb^[21]部分替代 Y 元素,或同时加入 Ni+Nd^[22]部分替代 Cu 和 Y、Ag+Pd^[19]部分替代 Cu,发展了四元甚至五元合金。研究表明,通过加入第四及第五元素,利用合金多组元之间的交互作用不仅可以使 Mg-Cu-Y 系合金保持较高的非晶形成能力,还可以改善其热稳定性及力学性能。由此可见,采用元素替代法发展新型的多元 Mg-Cu-Y 系非晶合金将成为镁基非晶合金研究的重要方向之一。

目前,关于 Al 的加入对 Mg-Cu-Y 系合金非晶形成能力及热稳定性的影响研究甚少,尤其是对合金显微组织的影响未见报道,因此,本文作者在 Mg₈₀Cu₁₅Y₅ 非晶合金的基础上,选择 Al 部分替换 Mg,形成 Mg₇₉Al₁Cu₁₅Y₅ 四元合金系,采用单辊甩带法制备 Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅(x=0, 1)非晶合金薄带,并对其进行处理,利用 XRD、DSC 及 HRTEM 分析探讨添加 Al 对 Mg-Cu-Y 非晶合金的非晶形成能力及晶化行为的影响,从而为今后采用快速凝固粉末冶金技术制备大尺寸的非晶合金及纳米晶/非晶复合材料提供基础。

1 实验

选择纯度高于 99.9%(质量分数)的市售块状 Mg、Cu、Y、Al 纯金属为原料,按 Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅(x=0, 1)配比在高纯的流动氩气保护下经真空感应熔炼得到设计成分(摩尔分数)的母合金锭。采用快速凝固单辊甩带法制取镁合金薄带。具体步骤是将母合金锭破碎后放入下端带有喷嘴(喷嘴直径为 10 mm)的石英管内,在 SP009A 半自动非晶态条带制造设备上经高频感应加热重熔后,在氩气压力下将合金熔体喷射至石英管下面高速旋转的铜辊(辊速为 1600 r/min)上,制备出 Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅ 快速凝固合金薄带。所制取的薄带厚度在 40~60 μm,宽度在 6~8 mm 之间变化。将合

金薄带放入 SRJK-3-12 管式电阻炉中,在氩气的保护下分别在 523、573 和 623 K 进行保温 30 min 的退火热处理。

利用 D8 型 X 射线衍射仪确定退火热处理前后快速凝固 Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅(x=0, 1)合金薄带的相结构;采用 STA409PC 差示扫描量热仪研究非晶合金薄带样品的玻璃转变、晶化和熔化行为,升温速度 10 K/min,氩气保护;从所制备的退火薄带上截取样品,样品经离子减薄后在 JEM-2100 高分辨率透射电子显微镜上进行微观组织形貌观察。

2 结果与分析

2.1 非晶形成能力和热稳定性

图 1 所示为快速凝固 Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅(x=0, 1)合金的 XRD 谱。由图 1 可见,在辊速为 1600 r/min 下快速凝固制备的 Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅(x=0, 1)合金薄带的 XRD 谱显示出非晶结构典型的漫散峰特征,不存在任何尖锐的晶体相衍射峰,表明这两种成分合金为完全非晶态。与 Mg-Cu-Y 三元合金系相比,Mg-Al-Cu-Y 四元合金体系组成更复杂,原子间尺寸差异更大(Mg、Cu、Y 和 Al 原子半径分别为 0.160、0.128、0.182 和 0.143 nm),混合负热也更大(Mg-Y 为-6 kJ/mol, Cu-Y 为-22 kJ/mol, Mg-Cu 为-3 kJ/mol, Al-Y 为-38 kJ/mol^[23]),从而有利于合金形成更为随机密排的原子堆垛结构,这种结构不仅增大液固界面能,而且提高了液态合金黏度,使得原子的扩散更加困难,降低了向晶态转变的驱动力,抑制晶体的形核及长大,促进非晶的形成。

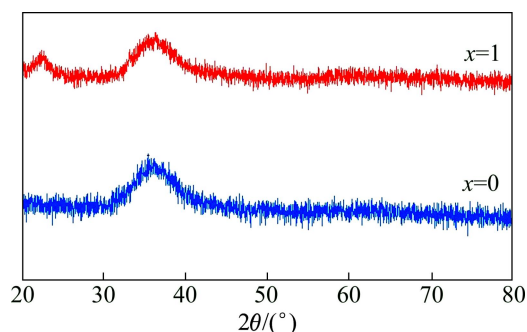


图 1 快速凝固 Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅(x=0, 1)合金的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of rapidly solidified Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅(x=0,1) alloys

图 2 所示为快速凝固 Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅(x=0, 1)非晶合金在连续加热(加热速率为 10 K/min)条件下的

DSC 曲线。由图 2 可以看出, 两个合金样品的 DSC 曲线上都出现了明显的玻璃转变吸热峰和两个晶化转变放热峰($x=0$ 的合金的晶化峰温度分别为 470 和 540 K, $x=1$ 的合金的晶化峰温度分别为 483 和 536 K), 其中第二晶化放热峰明显较第一放热峰尖锐, 且峰的面积也大, 表明在第二放热峰温度范围合金中有大量稳定晶体相形核并长大, 因此放热量大, 由此也说明两个合金的晶化主要在第二放热峰阶段进行。

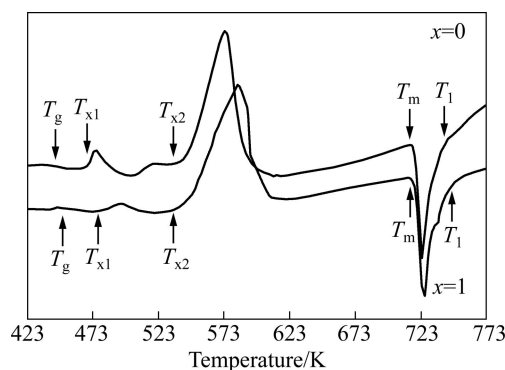


图 2 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) amorphous alloys (heating rate of 10 K/min)

表 1 列出了 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 非晶合金的玻璃化温度 T_g 、第一晶化峰起始温度 T_{x1} 、过冷液相区宽度 ΔT_x ($\Delta T_x = T_{x1} - T_g$)。由表 1 可以看出, Al 的加入提高了 Mg-Cu-Y 非晶合金的玻璃化温度 T_g 及过冷液相区宽度 ΔT_x 。通常认为玻璃化温度 T_g 的提高, 意味着非晶合金组元原子间结合力的增加和更高的热稳定性^[24]。由文献[25]可知, 过冷液相区宽度 ΔT_x 与合金组元间键参数(电负性差及原子尺寸参数)密切相关, 组元间电负性差及原子尺寸参数越大, 过冷液相区宽度 ΔT_x 越大。利用该文献中电负性差及原子尺寸参数的计算公式算出, $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的组元间电负性差(Mg、Al、Cu 及 Y 的电负性分别为 1.31、2.00、1.22 及 1.61)及原子尺寸参数都比 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的大, 因此其过冷液相区宽度 ΔT_x 也比 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的

表 1 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 非晶合金的热性能参数

Table 1 Thermal parameters of $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) amorphous alloys at heating rate of 10 K/min

Alloy	T_g/K	$\Delta T_{x1}/\text{K}$	$\Delta T_x/\text{K}$	T_m/K	T_{rg}
$\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$	443	470	27	719	0.616
$\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$	451	483	32	715	0.631

大。而过冷液相区宽度 ΔT_x 反映了非晶合金热稳定性的高低, 即合金可以在较大的温度范围内存在过冷而不结晶形核并长大的能力高低, ΔT_x 越大, 合金热稳定性越高。由此可知, 1%Al 的加入提高了 Mg-Cu-Y 非晶合金的热稳定性。

TURNBULL^[26] 提出的“约化玻璃转变温度” T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_l$) 是评价合金非晶形成能力的一个重要参数。通常认为, 具有较大 T_{rg} 的合金体系具有较强的非晶形成能力(通常 T_{rg} 在 0.56~0.69 范围内非晶形成能力较高)。影响合金非晶形成能力最关键的因素是合金成分, 随着合金组元类型或浓度的变化, 其非晶形成能力也将发生变化。合金成分位于共晶点或共晶点附近是合金具有大的非晶形成能力的必要条件^[27]。由图 2 可见, $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 和 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的熔化过程均表现为单一的吸热峰。它们的 T_m 及 T_l 依次分别为 719 和 741 K 及 715 和 747 K。 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的熔化温度区间比 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 的 22 K 稍宽, 为 32 K, 表明两种合金的成分都位于合金系共晶点附近, 所以取合金的熔化起始温度 T_m 作为 T_l 代入 $T_{rg} = T_g/T_l$ 式中, 由此得到的 T_{rg} 值如表 1 所列。由表 1 可知, $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的 T_{rg} 为 0.631, 较 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($T_{rg}=0.616$) 有所提高, 说明 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的非晶形成能力稍高于 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的。

图 3 所示为快速凝固 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金经不同温度退火处理后的 XRD 谱。由图 3 可以看出, 当退火温度为 523 K 时, 在非晶漫散峰的基底上出现了尖锐的晶体相衍射峰, 表明合金均发生了晶化。通过计算得知, 在该温度 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的晶化率为 54.87%, 而未加入 Al 的 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的晶化率为 67.45%, 即 Al 的加入减慢了合金的晶化速度, 提高了合金的热稳定性, 这与前面的 DSC 曲线分析结果相一致。经分析两种合金中形成的晶体相主要为 HCP-Mg 和金属间化合物 Mg_2Cu , 可见在 523 K 加热后, 合金已由加热前单一的非晶相转变为 HCP-Mg、 Mg_2Cu 晶体相和残余非晶相的三相混合物。温度升高至 573 K 时, XRD 谱中的晶体相衍射峰的数目及衍射强度增加, 说明合金的晶化率提高(其中 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金为 79.37%, $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金为 81.35%)。由分析可知, 加入 Al 的合金中除了 HCP-Mg 和金属间化合物 Mg_2Cu 晶体相外, 还产生了 AlMg 化合物新相。当温度达到 623 K 时, 漫散峰几乎完全消失, 两种合金的晶化率接近 100%, 非晶合金已转变为由 HCP-Mg 和一些金属间化合物($\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金为 Mg_2Cu 相, $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金为 Mg_2Cu 和 AlMg 相)组成的多相混合物结构。

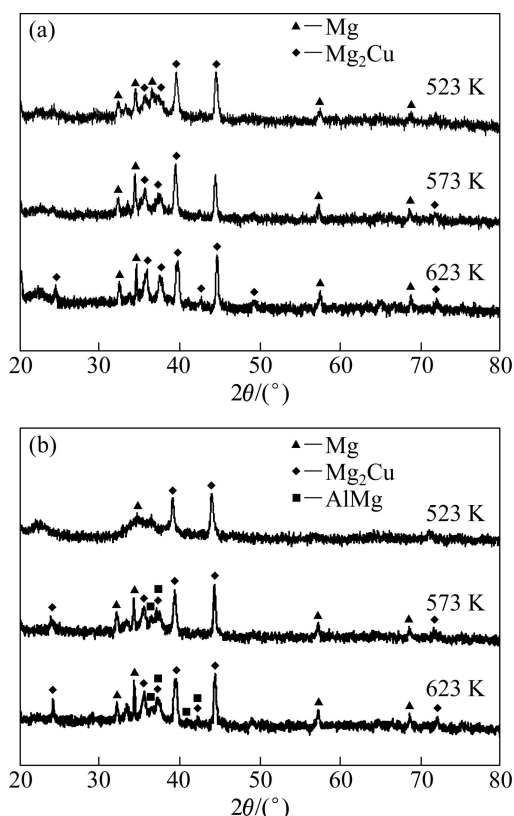


图 3 不同温度退火后的快速凝固 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of rapidly solidified $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ alloys ($x=0,1$) annealed at various temperatures: (a) $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$; (b) $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$

2.2 显微组织

图 4 所示为在 523 K 退火 30 min 后快速凝固 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金的明场像及其相应的 SAED 花样。由图 4 的明场像可以看出, 在合金基体中弥散析出大量尺寸约为 5~15 nm 的纳米颗粒, 这些颗粒取向随机, 除少数颗粒相互接触外, 大多处于相互独立的状态, 并且 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金(见图 4(b))中析出的颗粒较 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金(见图 4(a))尺寸小且数目少。它们相应的 SAED 像(见图 4(a)和(b)右上角)中出现了一些模糊不清的不完整的环状花样以及许多散乱分布的亮点状的斑点, 表明这两种成分的非晶合金加热至 523 K 时均出现晶化, 同时衍射花样中重叠在内侧的宽化的德拜环(由非晶散射产生)证明合金中非晶的存在。

在 523 K 退火 30 min 后的 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金 HRTEM 像如图 5 所示。图 5(a)和(b)中各种取向的晶格条纹区的出现证明非晶合金中晶体相的形成。每种取向的条纹区(由彼此平行的等间距直条纹所

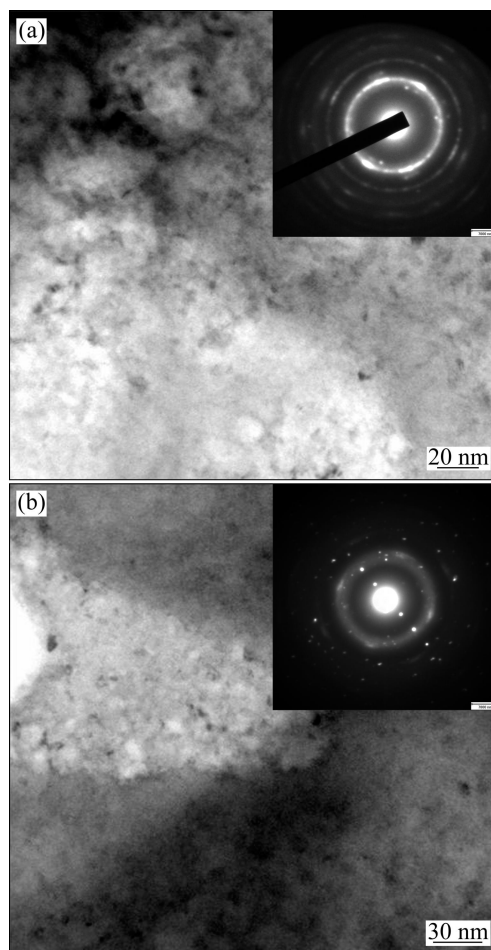


图 4 在 523 K 退火 30 min 后的快速凝固 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金薄带的 TEM 明场像及相应的 SAED 花样

Fig. 4 TEM bright field images and corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns of rapidly solidified $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0,1$) alloy ribbons annealed at 523 K for 30 min: (a) $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$; (b) $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$

组成)代表一个纳米晶粒, 在这些条纹区的周围仍保留有非晶结构特有的“无序点状特征”(无规则的弯曲条与亮斑点组成的斑纹状图案), 即纳米晶是被非晶所包围的。由合金的 HRTEM 图像可以清楚地看出在 523 K 加热 30 min 后两种成分的非晶合金均已转变为纳米晶体相与非晶相复合的组织结构。与 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金(见图 5(a))相比, $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金(见图 5(b))中非晶相(无序点状区域)所占的比例更大; 另外 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金晶格条纹区不仅数目多、尺寸大, 而且条纹也比 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金清晰且连续, 说明其形成的晶体点阵较为完整, 原子呈现规则性排列; 而 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的部分条纹区条纹强度分布非常不均匀, 原子排列处于断断续续的状态, 存在很多晶体缺陷(如空位、

层错), 晶体点阵相当不完整, 仍保留有原来非晶结构的痕迹。以上分析说明在 523 K 加热 30 min 后 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的晶化程度低于 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的, 即加入 1%Al 提高了 Mg-Cu-Y 非晶合金的热稳定性, 这与前面图 3 的 XRD 分析结果相一致。

图 6 所示为在 623 K 退火 30 min 后的快速凝固 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金薄带的组织形貌。与图 4 相比, 随着退火温度的升高, 原先在低温时形成的纳米颗粒明显长大, 且数目减少, 如图 6 (a) 和 (b) 所示; 而且 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金中晶粒的长大速度要比 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金的快, 这可能与低温时其晶粒较 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金晶粒更为细小有关。另外, $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金中出现了大量尺寸不一的针状新相(见图 6(b)), 该相均匀分布在原先的纳米颗粒和基体中, 表明它们是从 Mg_2Cu 、Mg 晶粒中脱溶析出。根据图 3(b) 所示 XRD 分析结果可知, 该针状相应为 AlMg 化合物相。

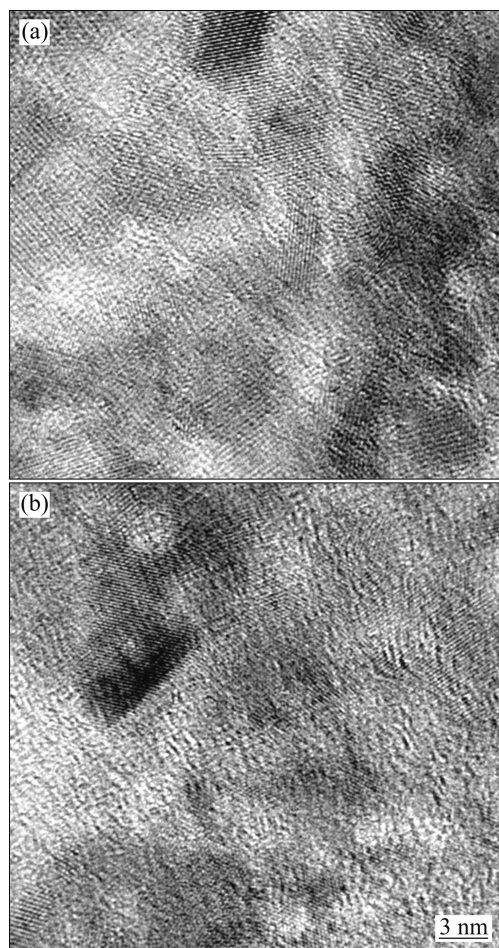


图 5 在 523 K 退火 30 min 的快速凝固 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金薄带的 HRTEM 像

Fig. 5 HRTEM images of rapidly solidified $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) alloy ribbons annealed at 523 K for 30 min: (a) $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$; (b) $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$

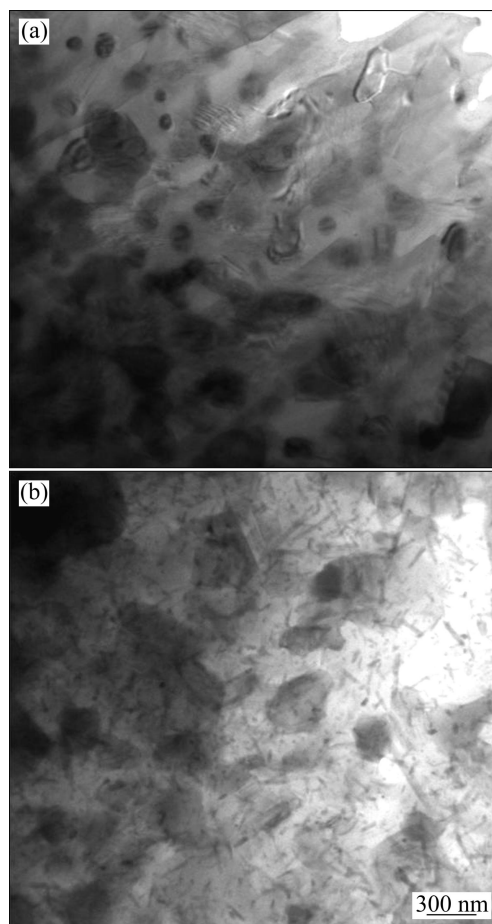


图 6 在 623 K 退火 30 min 的快速凝固 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金薄带的显微组织

Fig. 6 Microstructures of rapidly solidified $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) alloy ribbons annealed at 623 K for 30 min: (a) $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$; (b) $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$

3 结论

1) $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 非晶合金的过冷液相区宽度 ΔT_x 约为 32 K, 比 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 非晶合金的 ΔT_x 值 27 K 高, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 从 0.616 升至 0.631, 说明 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 非晶合金的热稳定性及非晶形成能力均高于 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 非晶合金的。

2) 在退火温度为 523 K 时, $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金均由 HCP-Mg、 Mg_2Cu 和残余非晶相组成, 但 $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 非晶合金的晶化率低于 $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 非晶合金。当温度超过 573 K 时, $\text{Mg}_{79}\text{Al}_1\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 非晶合金中有 AlMg 化合物新相形成; 至 623 K 时 $\text{Mg}_{80-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ ($x=0, 1$) 合金则完全转变为由 HCP-Mg 和一些金属间化合物 ($\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{15}\text{Y}_5$ 合金为 Mg_2Cu 相,

Mg₇₉Al₁Cu₁₅Y₅合金为Mg₂Cu和AlMg相)组成的多相混合物结构。

3) 在523 K加热后, Mg_{80-x}Al_xCu₁₅Y₅($x=0, 1$)合金组织为在非晶基体上均匀弥散分布着大量的纳米颗粒; 当加热温度升高到573 K时, Mg₇₉Al₁Cu₁₅Y₅合金中有针状AlMg相形成。

REFERENCES

- [1] CLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. *Nature*, 1960, 187: 869-870.
- [2] 张宝庆, 曹国华, 郎庆斌, 张 志, 战再吉, 刘日平, 王文魁. Zr₄₇Cu₄₄Al₉大块非晶合金的制备及其力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(1): 112-117.
ZHANG Bao-qing, CAO Guo-hua, LANG Qing-bin, ZHANG Zhi, ZHAN Zai-ji, LIU Ri-ping, WANG Wen-kui. Preparation and mechanical properties of Zr₄₇Cu₄₄Al₉ bulk metallic glass[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(1): 112-117.
- [3] 袁子洲, 包石磊, 佟亚东, 姚 林. 晶化对 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5}非晶合金磁性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(5): 851-856.
YUAN Zi-zhou, BAO Shi-lei, TONG Ya-dong, YAO Lin. Effect of crystallization on magnetic properties of Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} amorphous alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(5): 851-856.
- [4] 王建强, 马长松, 张 甲, 侯万良, 常新春. Al基金属体系非晶形成能力的相关理论进展[J]. *材料研究学报*, 2008, 22(2): 113-119.
WANG Jian-qiang, MA Chang-song, ZHANG Jia, HOU Wan-liang, CHANG Xin-chun. Progress in research on glass forming ability of Al-based metallic glasses[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, 22(2): 113-119.
- [5] 王敬丰, 柳 林, 邹 辉, 蒲 健, 肖建中. 大块金属玻璃 Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀结构弛豫的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1): 98-101.
WANG Jing-feng, LIU Lin, ZOU Hui, PU Jian, XIAO Jian-zhong. Study on the structure relaxation of Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ bulk metallic glass[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(1): 98-101.
- [6] 白 琴, 满 华, 唐永军, 郝彦斐, 徐 晖, 夏 爽, 胡业旻. 铜模吸铸法制备 Fe-Nd-Al-B-Dy合金的结构和磁性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(5): 1118-1122.
BAI Qin, MAN Hua, TANG Yong-jun, HAO Yan-pei, XU Hui, XIA Shuang, HU Ye-min. Structure and magnetic properties of Fe-Nd-Al-B-Dy alloys by suction casting[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(5): 1118-1122.
- [7] HUANG K, CHEN G, ZHAO Y, WANG G, SHAO Y. Crystallization microstructure of Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ bulk amorphous alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(4): 831-836.
- [8] MATSUURA M, KONNO K, YOSHIDA M, NISHIJIMA M, HIRAGA K. Amorphous particles embedded in hcp Mg grains of melt-quenched Mg₉₈Cu₁Gd₁ alloys[J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(2): 387-389.
- [9] BAE G T, LEE S B, KIM N J. Effect of alloying elements on the crystallization kinetics of Mg-Cu-(Y,Gd) bulk amorphous alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449/451: 489-492.
- [10] LIU L Y, TEHG X Y, WANG Y J, LIU T. Glass-forming ability and crystallization of Mg-Ni amorphous alloys with Y addition[J]. *Rare Metals*, 2012, 31(3): 244-249.
- [11] 邱克强, 王 猛, 张洪兵, 柏笑君, 任英磊, 张 涛. Cu对Mg-Zn-Ca合金非晶形成能力与力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(4): 677-681.
QIU Ke-qiang, WANG Meng, ZHANG Hong-bing, BAI Xiao-jun, REN Ying-lei, ZHANG Tao. Effect of Cu on glass forming ability and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(4): 677-681.
- [12] LIU K M, ZHOU H T, YANG B, LU D P, ATRENS A. Influence of Si on glass forming ability and properties of the bulk amorphous alloy Mg₆₀Cu₃₀Y₁₀[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(29/30): 7475-7479.
- [13] 刘克明, 杨 滨, PRYDS Nini. Mg-Cu-Y-Si合金玻璃形成能力及力学性能[J]. *北京科技大学学报*, 2008, 30(2): 141-143.
LIU Ke-ming, YANG Bin, PRYDS N. Glass-forming ability and mechanical properties of Mg-Cu-Y-Si alloy[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, 30(2): 141-143.
- [14] 门 华, 杨明川, 徐 坚. 添加Co对Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀合金玻璃形成能力的影响[J]. *材料研究学报*, 2002, 16(4): 379-384.
MEN Hua, YANG Ming-chuan, XU Jian. The effect of Co addition on glass-forming ability of Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ alloy[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, 16(4): 379-384.
- [15] WANG Xiao-jun, XIA Tian-dong, CHEN Xue-ding. Kinetics study on non-isothermal crystallization of amorphous alloy Mg₆₅Cu₁₅Ag₁₀Y₁₀[J]. *Advanced Materials Research: Materials Science and Engineering Application II*, 2012, 413: 432-438.
- [16] 门 华, 徐 坚. Mg-Cu-Zn-Y块体金属玻璃的形成[J]. *金属学报*, 2001, 37(12): 1243-1246.
MEN Hua, XU Jian. Formation of Mg-Cu-Zn-Y bulk metallic glass[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(12): 1243-1246.
- [17] CHENG Y T, HUNG T H, HUANG J C, HSIEH P J, JANG J S C. Thermal stability and crystallization kinetics of Mg-Cu-Y-B quaternary alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449/451: 501-505.
- [18] LIU G B, GAO P, XUE Z, YANG S Q, ZHANG M L. Study on

- the formation of new Mg-Cu-Ti-Y quaternary bulk metallic glasses with high mechanical strength[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(23): 3084–3088.
- [19] 吴树森, 刘 伟, 毛有武, 安 萍. Nd 对块体 Mg-Cu-Y-Nd 非晶合金玻璃形成能力的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(6): 852–857.
- WU Shu-sen, LIU Wei, MAO You-wu, AN Ping. Effect of Nd on glass forming ability of bulk amorphous Mg-Cu-Y-Nd alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(6): 852–857.
- [20] ZHENG Q, MA H, MA E, XU J. Mg-Cu-(Y, Nd) pseudo-ternary bulk metallic glasses: The effects of Nd on glass-forming ability and plasticity[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(6): 541–544.
- [21] ZHANG C M, HUI X, Li Z G, CHEN G L. Improving the strength and the toughness of Mg-Cu-(Y,Gd) bulk metallic glass by minor addition of Nb[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 467(1/2): 241–245.
- [22] LI Q F, QIU K Q, YANG X, YUAN X G, ZHANG T. Glass forming ability and reliability in fracture stress for Mg-Cu-Ni-Nd-Y bulk metallic glasses[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 491(1/2): 420–424.
- [23] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2817–2829.
- [24] 袁广银, 尹 健, 丁文江. Mg-Cu-Ni-Gd 非晶合金结构弛豫及力学性能[J]. *金属学报*, 2008, 44(2): 222–226.
- YUAN Guang-yin, YIN Jian, DING Wen-jiang. Structural relaxation and mechanical properties of Mg-Cu-Ni-Gd amorphous alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(2): 222–226.
- [25] FANG Shou-shi, XIAO Xue-shan, XIA Lei, LI Wei-huo, DONG Yuan-da. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 321(1/2): 120–125.
- [26] TURNBULL D. Under what conditions can a glass be formed[J]. *Contemporary Physics*, 1969, 10(5): 473–488.
- [27] BUSCH R, LIU W, JOHNSON W L. Thermodynamics and kinetics of the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ bulk metallic glass forming liquid[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(8): 4134–4142.

(编辑 何学锋)