文章编号: 1004-0609(2014)09-2295-07

## 冷却速率对 Cu70Zr30 合金初生相及包晶转变的影响

杨伟<sup>1,2</sup>,张燕龙<sup>1</sup>,余欢<sup>1,2</sup>,陈寿辉<sup>1</sup>,卢百平<sup>1</sup>,汪志太<sup>3</sup>

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室,南昌 330063;
2. 江西省航空制造业协同创新中心,南昌 330063;
3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,西安 710072)

**摘 要:**采用差热分析与阶梯铜模喷铸技术,研究不同冷却速率作用下 Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub>合金初生相尺寸、形貌以及包晶 层厚度等的演化规律,讨论相选择与包晶转变的形成机理。结果表明:近平衡凝固条件下,差热分析试样中初生 相形成与包晶转变的发生温度分别为 1042 ℃和 957 ℃,均滞后于平衡相图中相应的温度。由于包晶相两侧成分 区间相差不大,且固态中原子扩散系数较小,因此,平均包晶层厚度仅为 5 μm,并存在残余的 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub> 初生相。 铜模喷铸条件下,非平衡凝固组织中初生相结构未发生改变,但包晶转变得到有效抑制。随冷却速率提高,过冷 度的增加有利于形核发生,初生相形貌从定向束状向等轴晶发生转变。

关键词: Cu-Zr 合金; 冷却速率; 非平衡凝固; 相选择; 包晶转变

中图分类号: TG146.2 文献标志码: A

# Effects of cooling rate on primary phase and peritectic transformation in Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> alloy

YANG Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Yan-long<sup>1</sup>, YU Huan<sup>1,2</sup>, CHEN Shou-hui<sup>1</sup>, LU Bai-ping<sup>1</sup>, WANG Zhi-tai<sup>3</sup>

 National Defense Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

Collaborative Innovation Center for Aviation Manufacturing Industry of Jiangxi Province, Nanchang 330063, China;
 State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The effects of cooling rate on the size and morphology of primary phase in  $Cu_{70}Zr_{30}$  alloy, as well as the thickness of peritectic layer were investigated by differential thermal analysis and step copper mould spray casting techniques. The formation mechanisms of phase selection and peritectic transformation were discussed. The results show that the measured temperatures for primary phase and peritectic transformation are respectively 1042 °C and 957 °C in near-equilibrium solidification, which are smaller than the values from equilibrium phase diagram. Due to slight composition interval between the adjacent regions of peritectic phase and sluggish solute diffusion rate in solid, the average thickness of peritectic layer is merely 5  $\mu$ m with the presence of residual primary phase  $Cu_{51}Zr_{14}$ . The structure of primary phase is not changed by copper mould spray casting, while peritectic transformation is suppressed effectively. With increasing cooling rate, undercooling is enhanced to activate more nucleation events, which generates the morphology transition of primary phase from directionally bundle to equiaxed-grain microstructure.

Key words: Cu-Zr alloy; cooling rate; non-equilibrium solidification; phase selection; peritectic transformation

收稿日期: 2013-12-02; 修订日期: 2014-05-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51164028);国家高技术研究发展计划资助项目(2013AA064001);江西省教育厅资助项目(GJJ14504);轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放课题(GF201201003)

通信作者:杨 伟,博士;电话: 0791-86453167;传真: 0791-86453167; E-mail: weiyang@mail.nwpu.edu.en

Cu-Zr 合金作为非晶形成能力较强的二元合金, 具有强度高、硬度高、耐腐蚀以及成本低廉等诸多优 点<sup>[1-2]</sup>。通过添加合适的元素还可以进一步提高其非 晶形成能力与综合性能,因此,成为极具应用前景的 非晶结构材料<sup>[3-5]</sup>。XU 等<sup>[6]</sup>采用铜模吸铸方式,研究 了 Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub>(x=34~40) 非晶合金的临界尺寸,指出 Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> 的非晶形成能力最强。WANG 等<sup>[7]</sup>采用 Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>合金制备出直径为2mm的非晶棒。ABE 等<sup>[8]</sup> 采用热力学计算手段,讨论了初生相种类对相变驱动 力的影响。然而,现有研究大多集中于非晶形成能力 的预测、热力学数据的优化以及晶化动力学的描述方 面,有关冷却速率对该合金系晶化组织影响规律的研 究仍不系统。

由相图<sup>[2]</sup>可知,某些成分的 Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub>(x=10~38) 合金凝固阶段存在着诸多复杂相变过程,其中包括初 生相的形成、包晶及共晶等多相凝固<sup>[2]</sup>。由于相组成 和微观形貌对材料性能具有重要影响,因此,为最大 限度地开发合金应用潜力,准确理解并有效控制凝固 过程中各相及组织的形成尤为重要。

非平衡凝固作为材料科学领域中的研究热点,在 改善传统材料性能及合成新型亚稳相材料方面已发挥 出巨大潜力<sup>[9-12]</sup>,其中所形成的复杂组织结构既涉及 热力学和动力学耦合作用下的相选择<sup>[13]</sup>,又涉及形核 和生长过程间的相互竞争<sup>[14]</sup>。本文作者针对 Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金,采用差热分析与铜模喷铸技术,对比研究不同 冷却速率作用下合金的相组成及晶粒尺寸、形貌、取 向等微观组织的演化规律,从而为理解并有效控制该 类合金凝固过程提供理论参考。

## 1 实验

采用高真空电弧熔炼炉制备出 Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金,其 中 Cu 和 Zr 的纯度分别为 99.99%和 99.9%。将称量好 的合金原料(约 80 g)置于水冷铜坩埚内,抽真空至炉 内压力达 6.67×10<sup>-4</sup> Pa 后,返充 99.999%高纯氩气至 0.03 MPa。为保证合金成分均匀性,熔炼过程中在坩 埚下方进行电磁搅拌并翻转,反复熔炼 3 次。

差热分析在德国 NETZSCH STA449F3 同步热分 析仪上进行。首先采用线切割方式从合金锭中取出直 径为4mm、厚度为5mm的圆片,经砂纸打磨及超声 波清洗去除表面油污后,制备出质量约120mg 薄片试 样。实验在动态高纯氩气下进行,其中温度范围为 25~1200℃,升温速率为20K/min。为获得近平衡凝 固组织,冷却速率选择为5K/min。为消除热滞现象, 仪器所测温度与 In、Sn、Zn、Al、Ag 和 Au 等高纯金属的熔点进行校正,确保温度精度为±1 K。

非平衡凝固实验在高真空感应熔炼炉内进行。首 先将约 20 g 合金小块装入石英坩埚中(尺寸 d 15 mm×150 mm,下方开有直径为 0.5 mm 的小孔)。 采用机械泵+分子泵二级泵抽气系统实现 6.67×10<sup>-4</sup> Pa 极限真空,并返充高纯氩气至 0.03 MPa。通过改变 线圈输出功率,最高熔炼温度控制在 1300 ℃,并采用 高精度红外测温仪进行实时测温。合金熔化并保温 10 min 确保均匀混合后,在坩埚上方通入 0.02 MPa 氩气, 金属液垂直喷射入不同内径的阶梯铜模内(外径 80 mm,内径由下向上依次为 4、6、8 和 10 mm),制备 出不同冷却速率下的亚快速凝固试样。

试样经镶嵌、打磨、抛光及腐蚀(40%氢氟酸+60% 乙醇腐蚀液,质量分数)等工序后,在 VHX-600E 三 维超景深显微镜上进行低倍光学显微组织分析。采用 Quanta 200 扫描电镜进行高倍组织分析,利用 INCA 250 X-Max 50 型能谱仪对微区成分进行测定。采用 D8-X 射线衍射仪进行物相结构分析。

## 2 实验结果

## 2.1 差热分析曲线

根据相图可知<sup>[2]</sup>,平衡条件下  $Cu_{70}Zr_{30}$  合金相变 过程是:当熔体温度 1061 ℃时,首先从液相中析出  $Cu_{51}Zr_{14}$ 初生相;当温度降到包晶温度  $T_P$  (975 ℃)时, 发生包晶反应:  $L+Cu_{51}Zr_{14}\rightarrow Cu_8Zr_3$ ;当温度继续降到 885 ℃时,发生共晶反应  $L\rightarrow Cu_8Zr_3+Cu_{10}Zr_7$ 。凝固结 束后合金平衡组织由包晶相( $Cu_8Zr_3$ )和共晶相 ( $Cu_8Zr_3+Cu_{10}Zr_7$ )组成。然而,由于包晶相的形成需要 通过固相原子扩散来实现,因此,常规铸态组织中包 晶转变并不彻底。

图 1 所示为 Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金的差热分析曲线。由图 1 可知,其升温过程中出现 3 个主要吸热峰,峰值温 度分别为 912,941 和 1111 ℃。这与实际相图偏差较 大,可解释为在电弧熔炼过程中水冷铜坩埚强烈的激 冷效果导致合金内部形成复杂的相。在 5 K/min 的冷 却阶段,凝固放热峰减少为两个,分别为 1042 ℃时的 初生相凝固与 957 ℃时的包晶转变。由于存在过冷度 及包晶反应滞后现象,因此,所测凝固发生温度与包 晶转变温度均低于平衡相图中相应的温度<sup>[15]</sup>。此外, 由于包晶转变结束后残余液相体积分数较小,平衡相 图中的共晶反应未在差热分析曲线中出现。 1.5

0.5

Exo





图 1 加热速率为 20 K/min、冷却速度为 5 K/min 时 Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金的差热分析曲线

Fig. 1 Differential thermal analysis curves of Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> alloy at heating rate of 20 K/min and cooling rate of 5 K/min

#### 2.2 冷却速率对 Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金组织形貌的影响

图 2 所示为 Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金在冷却速率为 5 K/min 时的近平衡凝固以及铜模内径为10、6和4 mm时的 亚快速凝固光学组织。由图 2(a)可知,差热分析试样 中存在着明显的包晶转变层,厚度大约为5µm。即使 在5 K/min 缓冷条件下,包晶转变进行得仍不彻底,

可清楚地看到包晶层内部所包裹的残余 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub> 初生 相,并且晶界区域存在部分共晶组织。相比图 2(a)近 平衡凝固组织,该合金的非平衡凝固组织呈现出较为 复杂的变化(见图 2(b)~(d))。铜模喷铸条件下,包晶转 变得到有效抑制,即使在 d 10 mm 试样中包晶层也不 明显,并且在靠近铜模内壁处,初生相以定向束状生 长为主(见图 2(b))。随铜模内径的减小,合金冷却速 率不断提高,初生相形貌呈现出束状和等轴晶混合组 织(见图 2(c)),并且体积分数不断增加。当铜模内径为 4 mm 时, 非平衡凝固组织由完全非定向等轴晶组成, 尤其在试样边缘部位,初生相晶粒数目显著增多(见图 2(d))。

为确定各相成分,图 3 给出了差热分析试样与 d 4 mm 试样的扫描电镜组织与 EDS 能谱分析结果。 冷却速率 5 K/min 时,包晶相呈现非小平面特征(见图 3(a))。铜模喷铸条件下,由于包晶转变受到抑制,初 生相的原始小平面特征得以保存,同时该相周围存在 一定量的共晶组织(见图 3(b)中 E 点),说明冷却速率 的提高不能抑制共晶反应的发生。EDS 能谱分析(见 图 3(c)~(e))表明: 近平衡条件下,沿包晶层外侧向中 心移动, Zr 元素含量不断降低,由 19.25%(C 点)下降





Fig. 2 Optical microstructures of Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> alloy under different cooling conditions: (a) Cooling rate of 5 K/min; (b) Copper mould spray casting with inner diameter of 10 mm; (c) Copper mould spray casting with inner diameter of 6 mm; (d) Copper mould spray casting with inner diameter of 4 mm



2.3 冷却速率对 Cu70Zr30 合金相结构影响

图 4 所示为差热分析试样与 *d* 4 mmCu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 的 XRD 谱。其中,差热分析试样中主要相组成为 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>、Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>和Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>,这与图 2(a)和 3(a)组织分

到 15.81%(*A* 点),其中包晶层 Zr 含量为 16.28%(*B* 点), 从而说明包晶转变中的固态原子扩散特征。非平衡条 件下,初生相中 Zr 含量为 15.56%(*D* 点),与*A* 点的基 本接近,由此可判断初生相结构未发生改变。

析结果一致。此外,铜模喷铸组织中没有新相形成, 主要相仍为 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>相,这与图 3(c)中能谱分析结果 一致。然而由于包晶转变的抑制,亚快速凝固试样中 包晶相 Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>不再存在,因此,初生相与共晶相衍射 峰数目增多。



图 4 不同冷却条件下 Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of  $Cu_{70}Zr_{30}$  alloy under different cooling conditions

## 3 分析与讨论

### 3.1 包晶转变层分析

基于溶质扩散的包晶转变过程, St JOHN 等<sup>[16]</sup>提 出,当低于包晶温度时,包晶层厚度  $\Delta x$  随时间 t 的 变化关系为

$$\Delta x^2 = 2t\gamma (C_1 - C_2)D\tag{1}$$

式中: y 是与合金相图有关的因子; C<sub>1</sub>和 C<sub>2</sub>分别为包 晶层两侧溶质含量; D 为包晶相中的平均互扩散系数。

由式(1)可知,包晶相两侧成分区间越大,包晶转 变进行得越彻底。然而,由于本研究中包晶相 Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub> 为固定化学计量比,并且固相中溶质扩散系数非常小, 因此,包晶层厚度 Δx 随时间增加极为缓慢。5 K/min 缓冷条件下,Δx 仅为 5 μm 左右。随冷却速率提高, 包晶转变易被抑制。

#### 3.2 初生相结构选择

假设液态金属冷却过程中出现一个稳定晶核时即 开始凝固,该过程可表示为

$$\int_{T_{\rm N}}^{T_{\rm L}} IV \frac{\mathrm{d}T}{R_{\rm c}} = 1 \tag{2}$$

式中: T<sub>L</sub>为液相线温度; T<sub>N</sub>为形核温度; I 为形核速

率; V 为熔体体积; R<sub>c</sub>为冷却速率。 铜模喷铸过程中 R<sub>c</sub>的计算式为<sup>[17-18]</sup>

$$R_{c} = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = -\frac{\alpha(T_{L} - T_{0})}{\mathrm{d}\rho c_{p}}$$
(3)

式中:  $T_0$ 为铜模温度;  $\rho$ 为合金密度;  $c_p$ 为合金的比 热容; d为铜模内径;  $\alpha$ 为换热系数。

由式(2)~(3)可知,当 *d* 减小时,冷却速率 *R*<sub>c</sub> 增加。 在 *I*、*V*<sub>m</sub>及 *T*<sub>L</sub>不变的条件下,形核温度 *T*<sub>N</sub>下降,即 冷却速率越大,过冷度 Δ*T* 越大。因此,为研究相选 择及形核过程,需要定量分析不同相形成时的热力学 驱动力变化。

Cu-Zr 合金系具有较大的负混合焓,相图中存在 6 种化合物(Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub>, Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>, Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>, Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>, CuZr 和 CuZr<sub>2</sub>)。根据热力学自协模型,并利用 Cu-Zr 热力学 数据<sup>[8]</sup>,图 5 给出了 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>、Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>和 Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>析出 时所对应的驱动力变化 ΔG。由图 5 可知,随过冷度 增加,形核驱动力不断增加。根据最大驱动力原理, 当初生相为 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub> 时,系统自由能差最大,因此从 热力学上讲 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub> 相最易析出,这与本研究结果一 致,即铜模喷铸高冷却速率条件下初生相结构未发生 变化。类似结果在 Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> 合金静电悬浮实验中也有 报道<sup>[19]</sup>,当熔体过冷到 310 K 时,X 射线同步辐射检 测出的初生相 B2 结构没有改变。





**Fig. 5** Driving forces for formation of different compounds from  $Cu_{70}Zr_{30}$  alloy as function of undercooling degree

#### 3.3 形核过程分析

通过上述分析可知,冷却速率对熔体的形核及形 貌取向也有影响。对于 d 10 mm 的试样,形核一旦在 型壁处发生,将在熔体内部快速生长,从而形成束状 的定向组织,此时较大的冷却速率提高了初生相的择 优生长取向,但不影响形核数目(见图 2(b))。然而, 随冷却速率提高, d4 mm 试样的非平衡凝固组织以细 小等轴晶为主, 越靠近铜模处, 晶粒数目越多, 说明 该冷却速率条件下形核率得到显著提高(见图 2(d))。

根据经典形核理论,衡量形核难易程度的临界形 核功(Δ*G*<sup>\*</sup>)和临界形核半径(*r*<sup>\*</sup>)表达式分别为<sup>[20]</sup>

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} \tag{4}$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \tag{5}$$

式中: $\Delta G_V$ 为体积自由能差,可表示为 $\Delta G_V = \Delta G/V_m$ ,  $V_m$ 为摩尔体积; $\sigma$ 为液-固自由能,可表示为<sup>[21]</sup>

$$\sigma = \gamma \frac{\Delta S_{\rm f}}{N_{\rm A}^{1/3} V_{\rm m}^{2/3}} T \tag{6}$$

式中: $\gamma$ 为晶体结构因子; $\Delta S_{f}$ 为熔化熵; $N_{A}$ 为阿伏伽 德罗常数。

合金凝固过程中非均质形核率为[20]

$$I_{\text{het}} = A_V N_s^0 v \exp[\frac{\Delta G^*}{kT} f(\theta)]$$
(7)

式中:  $A_v$  为单位体积内有效形核质点面积;  $N_s^0$  为与 形核质点接触的液态原子数目; v 为原子振动频率;  $f(\theta)$ 为接触因子。

利用合金热物性参数<sup>[2]</sup>,由式(4)~(6)可计算出不 同过冷度条件下 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>初生相形成时的 ΔG<sup>\*</sup>和 r<sup>\*</sup>(见 图 6(a))。分析可知,随过冷度增加,二者均出现不同 程度的下降,说明有利于形核。由式(7)可计算出合金 形核率随过冷度的变化(见图 6(b))。可以看出,当过 冷度达到一定程度时,形核率急剧增加。这与图 2(d) 中结果一致。

## 4 结论

 冷却速率为5 K/min 时, Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub>合金差热分 析实验中初生相凝固及包晶转变温度分别为 1042 和
 957 ℃,均滞后于平衡相图,凝固组织由 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>、 Cu<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>和 Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>组成。由于包晶相两侧成分相差不 大,且固态原子扩散系数较小,因此,包晶层厚度仅 为5 μm,存在残余初生相 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>。

2) 铜模喷铸条件下, Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金非平衡凝固组 织由Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub>和Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>组成,包晶转变得到有效抑制。 相变驱动力计算结果表明, Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub> 相析出时热力学 驱动力最大。在所研究冷却速率范围内,初生相结构 未发生改变。



**图 6** Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> 合金临界形核半径与临界形核功随过冷度变化以及形核速率随过冷度变化

Fig. 6 Critical nucleation radius, critical nucleation work (a) and nucleation rate (b) for  $Cu_{70}Zr_{30}$  alloy as function of undercooling degree

 冷却速率的提高导致形核过冷度增加,形核率 显著提高,初生相形貌从定向束状向等轴晶发生转变, 越靠近铜模位置处,晶粒数目越多。

#### REFERENCES

- 张程煜,姚可夫. Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> 非晶合金的晶化动力学[J]. 稀有金 属材料与工程, 2006, 35(1): 158-160.
   ZHANG Cheng-yu, YAO Ke-fu. Crystallization kinetics of Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> amorphous alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(1): 158-160.
- [2] YANG W, LIU F, LIU H, WANG H F, CHEN Z, YANG G C. Glass forming ability in Cu-Zr binary alloy: Effect of nucleation mode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484: 702–707.
- [3] 寇生中,陈 延,刘广桥,李 娜,郑宝超,黄文军,索红莉. 半固态处理对 Zr<sub>60</sub>Cu<sub>17.5</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub> 非晶形成能力和力学性能

2301

的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1875-1880.

KOU Sheng-zhong, CHEN Yan, LIU Guang-qiao, LI Na, ZHENG Bao-chao, HUANG Wen-jun, SUO Hong-li. Effect of semi-solid processing on glass forming ability and mechanical properties of Zr<sub>60</sub>Cu<sub>17.5</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub> bulk amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1875–1880.

[4] 潘 治,纪秀林,皮锦红,张 露. 微量元素对 Cu-Zr-Al 块体金属玻璃形成能力及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2011,21(3):583-587.

PAN Ye, JI Xiu-lin, PI Jing-hong, ZHANG Lu. Effects of minor alloying additions on glass forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 583–587.

- [5] DEO L P, MENDES M A B, COSTA A M S, CAMPOS NETO N D, de OLIVEIRA M F. Applying a new criterion to predict glass forming alloys in the Zr-Ni-Cu ternary system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 553: 212–215.
- [6] XU D H, LOHWONGWATANA B, DUAN G, JOHNSON W L, GARLAND C. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series-Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub> (x=34, 36, 38.2, 40 at%) and mechanical properties of bulk Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> glass[J]. Acta Materialia, 2004, 52(9): 2621–2624.
- [7] WANG D, LI Y, SUN B B, SUI M L, LU K, MA E. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(20): 4029–4031.
- [8] ABE T, SHIMONO M, ODE M, ONODERA H. Thermodynamic modeling of the undercooled liquid in the Cu-Zr system[J]. Acta Materialia, 2006, 54(4): 909–915.
- [9] YANG W, YU H, WANG J H, CAI C C, XU Z F, LI S, LIU F, YANG G C. Application of dendrite fragmentation to fabricate the homogeneous dispersed structure in undercooled Cu-Co immiscible alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 9675–9678.
- [10] 赵国际, 盛光敏, 罗 军. 快速凝固对 Sn-6.5Zn 钎料合金特 性及钎料/Cu 焊点力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2805-2810.
  ZHAO Guo-ji, SHENG Guang-min, LUO Jun. Influence of rapid solidification on characteristics of Sn-6.5Zn solder alloy and mechanical properties of solder/Cu joints[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2805-2810.
- [11] 穆丹宁,杨长林,魏晓伟,刘峰. 深过冷铁钴基块体非晶合金的细晶化研究[J]. 金属学报, 2012, 48(12): 1409-1414.
  MU Dan-ning, YANG Chang-lin, WEI Xiao-wei, LIU Feng. Research on grain refinement in bulk undercooled Fe-Co base alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(12): 1409-1414.
- [12] 李 圣,刘 峰,杨根仓,杨 伟.溶质含量对快速凝固 Co-Cu 不混溶合金晶粒细化组织的影响[J].中国有色金属学

报, 2013, 23(4): 1012-1018.

LI Sheng, LIU Feng, YANG Gen-cang, YANG Wei. Effect of solute content on grain refinement microstructure of rapid solidified Co-Cu immiscible alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1012–1018.

- [13] HERLACH D M, GILLESSEN F, VOLKMANN T, WOLLGARTEN M, URBAN K. Phase selection in undercooled quasicrystal forming Al-Mn alloy melts[J]. Physical Review B, 1992, 46: 5203–5210.
- [14] LIU F, CHEN Y Z, YANG G C, LU Y P, CHEN Z, ZHOU Y H. Competitions incorporated in rapid solidification of the bulk undercooled eutectic Ni<sub>78.6</sub>Si<sub>21.4</sub> alloy[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22: 2953–2963.
- [15] 胡小武,李双明,高斯峰,刘 林,傅恒志. Pb-Bi包晶合金凝 固过程的 DSC 差热分析[J]. 特种铸造及有色合金,2010, 30(7):589-592.

HU Xiao-wu, LI Shuang-ming, GAO Si-feng, LIU Lin, FU Heng-zhi. DSC analysis of Pb-Bi peritectic alloys during solidification process[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2010, 30(7): 589–592.

- [16] STJOHN D H, HOGAN L M. A simple prediction of the rate of the peritectic transformation[J]. Acta Metallurgica, 1987, 35(1): 171–174.
- [17] KONG J, YE Z T, LÜ F. Non-equilibrium solidification character of Zr<sub>56.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Nb<sub>5.0</sub>Cu<sub>6.9</sub>Ni<sub>5.6</sub>Be<sub>12.5</sub> bulk metallic glass composites containing ductile dendrite phase[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478: 202–205.
- [18] 杨 伟,陈寿辉,张守银,余 欢,严青松,蔡长春. 冷却速 率对 AZ91D 镁合金非平衡凝固组织的影响[J]. 中国有色金 属学报, 2014, 24(3): 593-599. YANG Wei, CHEN Shou-hui, ZHANG Shou-yin, YU Huan, YAN Qing-song, CAI Chang-chun. Effect of cooling rate on non-equilibrium solidified microstructure of AZ91D magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 593-599.
- [19] GEGNER J, SHULESHOVA O, KOBOLD R, HOLLAND-MORITTZ D, YANG F, HORNFECK W, BEDNARCIK J, HERLACH D M. In situ observation of the phase selection from the undercooled melt in Cu-Zr[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 576: 232–235.
- [20] 李建国, 胡侨丹. 凝固原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010:17.

LI Jian-guo, HU Qiao-dan. Principle of solidification[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 17.

[21] SPAEPEN F. A structural model for the solid-liquid interface monatomic system[J]. Acta Metallurgica, 1975, 23(6): 729–743.

(编辑 陈卫萍)