

文章编号: 1004-0609(2015)-07-1876-06



Nb 添加对 $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x$ 非晶合金热稳定性及力学性能的影响

张丹^{1,2}, 邱克强¹, 任英磊¹, 李荣德¹, 胡壮麒³

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870;

2. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110142;

3. 中国科学院 金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要: 采用铜模铸造法, 制备了直径为 2 mm 的 $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x$ ($x=0, 1, 2, 4$, 摩尔分数, %)完全非晶棒材。分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、差示扫描量热计(DSC)和力学性能试验机对合金的相组成、结构、热物性参数和力学性能进行研究。结果表明: 添加 Nb 对所研究合金的玻璃转变温度 T_g 影响不大, 但提高了晶化温度 T_x 和过冷液相区 ΔT_x ; 当 $x=4$ 时, 合金具有最高的玻璃转变温度 $T_x=773.4$ K 和最大过冷液相区 $\Delta T_x=68.1$ K。依据耐温和热塑性成形要求, 非晶合金的热稳定性可用玻璃转变温度 T_x 和过冷液相区 ΔT_x 来分别表示。随着合金中 Nb 添加量的增加, 非晶合金的双重热稳定性提高。非晶合金的断裂强度随着 Nb 添加量的增加先减小后增加, 当 $x=4$ 时, 合金的最高断裂强度为 2032 MPa。

关键词: $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x$; 非晶合金; Nb 添加; 热稳定性; 力学性能

中图分类号: TG139.8 文献标志码: A

Effect of Nb addition on thermal stability and mechanical properties of $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x$ amorphous alloy

ZHANG Dan^{1,2}, QIU Ke-qiang¹, REN Ying-lei¹, LI Rong-de¹, HU Zhuang-qi³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

3. Shenyang National Laboratory for Material Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x$ ($x=0, 1, 2, 4$, mole fraction, %) amorphous alloy bar with 2 mm in diameter were fabricated by copper mold casting method. The phase constitution, microstructure, thermal property and mechanical properties of alloys were investigated by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC) and electronic testing machine. The results show that the effect of Nb addition on the glass transition temperature T_g of the alloys is slight. However, the crystallization temperature T_x and supercooled liquid region ΔT_x of the alloy obviously increase with increasing the Nb addition. When x is 4, the alloy has the highest glass crystallization temperature ($T_x=773.4$ K) and largest supercooled liquid region ($\Delta T_x=68.1$ K). According to the demand of heat tolerance and thermoplasticity shaping, the thermal stability of amorphous alloy can be represented by T_x and ΔT_x , respectively. And for this investigated system, the thermal stability of amorphous alloy can be enhanced by increasing the Nb content. The fracture strength decreases first and then increases with increasing the Nb content, and the fracture strength reaches the highest value of 2032 MPa while x is 4.

Key words: $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x$; amorphous alloy; Nb addition; thermal stability; mechanical property

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2011CB606301)

收稿日期: 2014-09-22; 修订日期: 2015-04-17

通信作者: 邱克强, 教授, 博士; 电话: 024-25499927; E-mail: kqqiu@163.com

Zr-Al-Cu-Ni体系因具有良好的非晶形成能力、热稳定性和力学性能,一直以来是非晶合金研究的热点成分^[1-3]。近年来,人们通过向Zr-Al-Cu-Ni中添加Ag^[4]、Ti^[5-6]、Ta^[7-9]、Y^[10-11]、Fe^[12]等金属元素制备出了一系列新型的大块非晶合金。对非晶合金及原位析出的复合材料而言,热稳定性、非晶形成能力、相结构均强烈依赖于合金成分和凝固条件。例如,具有韧性的B2 CuZr相容易在Zr_{50.5}Cu_{34.5}Ni₄Al₁₁合金中析出,当成分调整为Zr_{53.5}Cu_{36.45}Ni₅Al₁₂Ag₃时,非晶形成能力由直径为8 mm提高到20 mm^[13]。在Zr_{50.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}合金中1%(摩尔分数)的Zr被Nb替代时,直径超过3 mm可形成B2 ZrCu相,而3%的Zr被Nb替代时,B2 CuZr相被抑制,显微组织为完全非晶结构^[14]。Nb在含Ni的Zr基非晶合金中的作用普遍受到关注,美国科技博客的一篇报道^[15]认为,苹果下一代智能手机iPhone 5S很可能使用Liquidmetal公司研发Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8}(Vitreloy106a)非晶合金作为手机外壳,该合金在不太快的冷却速率下即可形成非晶,能够被注塑成需要的形状,且具有优良的耐磨性。

Nb元素对Zr-Al-Cu-Ni大块非晶合金的影响主要集中在非晶形成能力、热稳定性、力学性能和晶化行为等方面的研究^[16-17]。但不同研究者获得的结论不尽相同,甚至截然相反。例如,在Zr_{69-x}Nb_xNi₁₀Cu₁₂Al₉(x=0~15)中^[16],随着Nb含量的增加,合金的过冷液相区增加,并推断其非晶形成能力也同步增加;而在Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni₁₀Nb_x(x=0, 2, 5)合金中^[17],随着Nb含量的增加,合金的过冷液相区、热稳定性和非晶形成能力降低,而压缩应变提高;在Zr_{50.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}非晶合金中,Nb具有诱发B2 ZrCu析出的趋势^[14],当Zr_{49.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb₁合金制备尺寸从3 mm增加到10 mm时,B2 ZrCu的体积分数从3%增加到42%,对直径均为5 mm的Zr_{49.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb₁和Zr_{50.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}铸态合金的过冷液相区比较发现,前者过冷液相区温度减少7 K。柳林等^[17]认为Nb的添加降低了合金的热稳定性。

虽然上述不同成分的依据实验结果获得了结论,然而这些结论难以确定Nb在Zr-Al-Cu-Ni非晶合金的作用。本文作者以Zr_{50.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}大块非晶合金为基础,通过Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)成分设计,研究了Nb对合金热稳定性及力学性能的影响,并结合有关文献阐述了Nb添加对非晶及复合材料热稳定性及力学性能的影响。

1 实验

选用纯度大于99.9%(质量分数)的Zr、Al、Ni、Cu、Nb作为原材料,在高纯氩气保护下首先将Ni和Nb制备成中间合金,然后按照名义成分为Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4, 摩尔分数, %)配料,经电弧炉熔炼成母合金铸锭。在熔炼过程中,采用Ti吸收以降低其含氧量,采用电磁搅拌技术且每个铸锭翻炼4次以保证成分尽可能均匀。将获得的合金锭破碎,在高纯氩气保护下,采用真空感应加热和铜模喷铸的方法,制备出直径为2 mm的圆棒试样。采用Shimadzu 7000S/L型X射线衍射仪(XRD)对样品进行结构分析;采用Netzsch STA449C型差示扫描量热计(DSC)以0.33 K/s的升温速度测定非晶合金的热物性参数;使用MTS E45.305型电子万能试验机对试样进行室温压缩试验,其高度与直径比为2:1,应变速率为1×10⁻⁴ s⁻¹;采用Hitachi S-3400型扫描电镜(SEM)观察横截面和压缩断口形貌;使用Tecnai G20型透射电镜(TEM)观察试样显微组织,并通过选区衍射分析相组成。

2 结果与分析

图1所示为直径2 mm的Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)合金棒的XRD谱。由图1可知,各合金的衍射谱图上只呈现了非晶特有的漫散射峰,在XRD的精度范围内没有检测到晶态相的存在。由于XRD

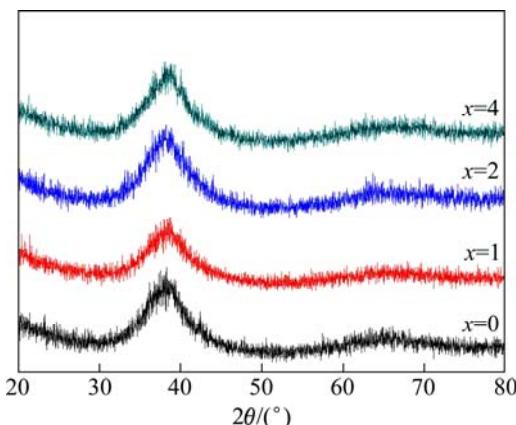


图1 Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)合金的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4) alloys

检测精度限制,因此采用SEM和TEM对铸态合金试样进行检测。结果表明,4种合金中均未发现晶态相。图2(a)和(b)所示分别为 $Zr_{46.5}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_4$ 的SEM像和TEM像。图2(a)中样品显微组织为典型的无特征组织,而图2(b)中样品内无微小的晶态相存在,由图2(b)中任意位置的选区衍射像可知,表明合金为非晶结构。上述结果表明:直径为2 mm的 $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)$ 铸态合金为完全非晶结构。

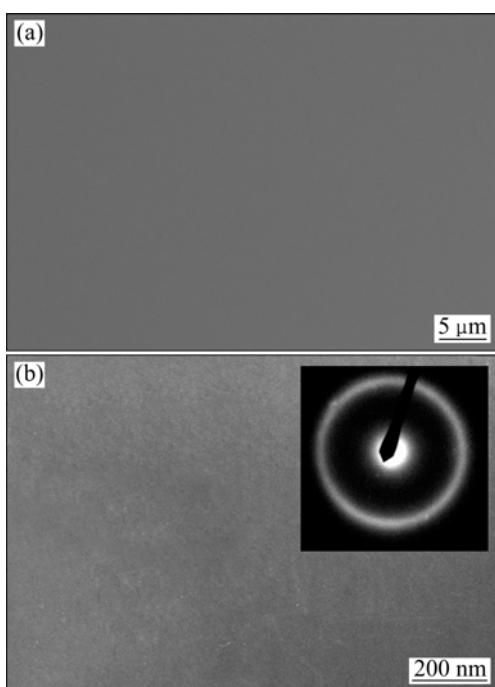


图2 $Zr_{46.5}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_4$ 合金的 SEM 像和 TEM 像

Fig. 2 SEM image (a) and TEM image (b) of $Zr_{46.5}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_4$ alloy

图3所示为 $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)$ 合金棒的DSC曲线。玻璃转变温度 T_g 和晶化起始温度 T_x 分别如图3中的箭头所示。表1所列为合金的 T_g 、 T_x 及二者的差值 ΔT_x 。由表1可以看出,玻璃转变温度 T_g 变化不大,晶化温度 T_x 随Nb含量的增加而升高,依次为758.7、767.7、768.8和773.4 K,过冷液相区 ΔT_x 从54.1 K逐渐增大到68.1 K,为了对比,表1中还给出了文献[17]中 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x(x=0, 2, 5)$ 合金的DSC测试结果。

结果表明:在样品为完全非晶结构的条件下,Nb对 $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)$ 非晶的 T_g 影响不大,却能显著提高晶化温度 T_x 和过冷液相区 ΔT_x ,因此无论以晶化温度 T_x ,还是以过冷液相区 ΔT_x 来表征非晶合金的热稳定性,Nb的添加均能达到效果。这

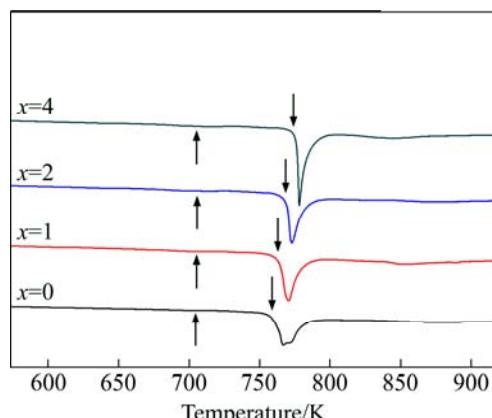


图3 $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)$ 合金的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves for $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)$ alloys

表1 $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)$ 与 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x(x=0, 2, 5)$ ^[17]热物性参数

Table 1 Thermal parameters of $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x(x=0, 1, 2, 4)$ and $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x(x=0, 2, 5)$ ^[17] alloys

x	T_g/K		T_x/K		$\Delta T_x/K$	
	This	Ref.	This	Ref.	This	Ref.
	work	[17]	work	[17]	work	[17]
0	704.6	639	758.7	742	54.1	103
1	705.1	—	767.7	—	62.6	—
2	704.9	650	768.8	739	63.9	89
4	705.3	—	773.4	—	68.1	—
5	—	662	—	730	—	68

与FAN等^[16]的研究结论是一致的。从表面上看,在相同成分下,与LIU等^[14]的研究结论相反,其原因在于直径3 mm以上的 $Zr_{49.5}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_1$ 已经含有部分晶态相,当直径为5 mm时,晶态相的体积分数已经达到14%。考虑到非晶基体内晶态相可作为非晶晶化的形核位置,因此晶化可以更容易,因此这里不应归结为Nb对非晶的热稳定性影响,而应归结为晶态相对非晶基体的热稳定性的影响。在 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x(x=0, 2, 5)$ ^[17]中,通过DSC分析发现,Nb含量为2%~5%时铸态合金的 T_g 和 T_x 均升高,而 ΔT_x 和晶化焓却显著减少,并产生了从不添加Nb的单步晶化到添加Nb的多步晶化行为,因此认为Nb的添加促进了非晶合金晶化的发生,即 $Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}Nb_x$ 合金在热的作用下稳定性降低。

根据表1中两种合金的DSC结果可知,由于 T_x 表征不发生晶化的最高温度,因此从抵抗温度而引起

的晶化反应而言, T_x 越高, 热稳定性越强。因此, Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x($x=0, 1, 2, 4$)的热稳定性高于 Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni₁₀Nb_x($x=0, 2, 5$)合金的, 且这种稳定性随 Nb 含量的增加而提高。但是, 如果考虑合金的塑性加工和元器件成形, 则选择 ΔT_x 作为热稳定性参数, 因为 ΔT_x 表征不发生晶化的最大热加工窗口, 即 ΔT_x 越高, 非晶在过冷液相区内可进行加工和变形的窗口越大。从表 1 可以看到, 虽然合金 Zr_{65-x}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni₁₀Nb_x 的 ΔT_x 高于 Zr_{50.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45} 合金的, 但是, Nb 的作用趋势是减少其热稳定性, 而对于 Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x, Nb 的作用趋势是增加热稳定性。

上述结果表明, Nb 对热稳定的影响, 首先必须基于完全非晶结构的样品; 其次, 根据耐温和热塑性成形要求, 可以分别用玻璃转变温度 T_x 和过冷液相区 ΔT_x 来考虑非晶材料的热稳定性。

图 4 所示为 Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x($x=0, 1, 2, 4$) 非晶合金棒在室温下的压缩应力-应变曲线。由图 4 可以看出, 所有样品均无塑性应变, 即弹性应力达到极限后发生断裂。断裂强度分别为 1910、1750、1988、2032 MPa。断裂强度随着 Nb 添加量的增加而先减小后增加, 表明适量的 Nb 有利于提高合金的压缩断裂强度。刘广桥等^[18]研究认为, 添加元素可以使原子错排密度程度增大而有利于提高块体金属玻璃的强度, 但由于 Nb 原子半径较大, 添加少量不利于非晶堆垛结构, 因此断裂强度随着 Nb 添加量的增加先减小后增加。

非晶合金虽然具有高的弹性变形, 但一般情况下其弹性应变不超过 2%。本实验中合金的弹性应变均在此范围内。然而, 由于非晶合金为均一化的组织,

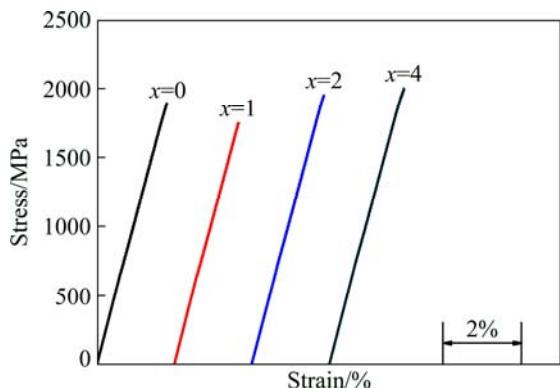


图 4 Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x($x=0, 1, 2, 4$)合金压缩应力-应变曲线

Fig. 4 Compressive stress-strain curves of Zr_{50.5-x}Al₉Ni_{4.05}-Cu_{36.45}Nb_x ($x=0, 1, 2, 4$) alloys

在压缩应力作用下, 剪切带一旦开动, 绝热的软化作用使其不会遇见阻力而表现为灾难性断裂, 因此, 完全非晶结构的样品一般不会表现出塑性应变, 但如果在非晶基体内出现阻碍非晶剪切带运动的第二相, 就会使非晶剪切带滑移受阻, 产生应力集中并积累能量, 诱发其它剪切带的产生^[19], 因此应力-应变曲线会表现出锯齿状。即使加入泊松比高的合金元素(Nb 的泊松比较低), 非晶合金的塑性应变也很有限^[20]。因此, 非晶合金的塑性应变必然伴随其内部组织的不均匀性。Nb 对 Zr-Al-Cu-Ni 的塑性应变贡献^[14,17]应来自于其内部的组织不均匀性。在文献 [14] 中 Zr_{49.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb₁ 的塑性应变很有限的原因在于其内部仅含有 3 %的微米大小的 B2 CuZr 相, 而含有 14% B2 CuZr 相的合金则表现为较大的塑性应变和加工硬化现象。

完全非晶结构的 Zr 基合金的断口形貌一般表现为连续的脉状纹, 而含有晶态相或其他强化相的合金的断口形貌一般表现为间断脉状纹^[21]。图 5 所示为 Zr_{46.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb₄ 的断口形貌。

由图 5(a)可见, 断口为典型的非晶绝热剪切所形成的脉状纹, 位置的放大形貌如图 5(b)所示。叶脉韧窝内部的白色小颗粒, 同样也是典型的非晶合金的断裂特征。根据自由体积模型^[22-23], 瞬间断裂过程中剪

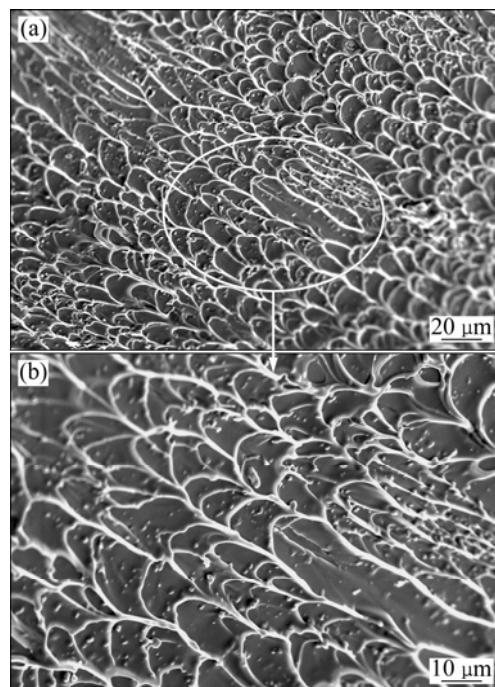


图 5 Zr_{46.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb₄ 合金断口形貌

Fig. 5 Fracture morphologies of Zr_{46.5}Al₉Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb₄ alloy: (a) Low magnification; (b) High magnification

切带内存在很大的应力集中并存储了大量的弹性应变能,这导致剪切带附近合金结构的更加无序化并形成更多的自由体积,致使部分合金软化成像一层流体层一样粘滞性流动,在应力作用下便产生了典型脉状花纹,断裂瞬间发生的局部熔化便形成了韧窝内部的白色小颗粒。

3 结论

1) Nb 添加对 $Zr_{50.5-x}Al_9Ni_{4.05}Cu_{36.45}Nb_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 非晶合金的玻璃转变温度 T_g 影响不大,而晶化温度 T_x 和过冷液相区 ΔT_x 随着 Nb 含量的增加而升高,当 $x=4$ 时,合金具有最高的玻璃转变温度 $T_x=773.4$ K 和最大的热加工窗口 $\Delta T_x=68.1$ K。

2) 依据耐温和热塑性成形要求,明确了非晶合金热稳定性的两种判定方法。无论以玻璃转变温度 T_x ,还是以过冷液相区 ΔT_x 来表征非晶合金的热稳定性,Nb 的添加均能达到提高热稳定性的目的。

3) 断裂强度随着 Nb 添加量的增加先减小后增加,当 x 为 4 时合金的最高断裂强度为 2032 MPa。

REFERENCES

- [1] SUN Y J, QU D D, HUANG Y J, LISS K D, WEI X S, XING D W, SHEN J. Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glass with superhigh glass-forming ability[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 1290–1299.
- [2] 张志豪, 周成, 谢建新. $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 大块非晶合金的超塑性挤压成形性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 33–37.
ZHANG Zhi-hao, ZHOU Cheng, XIE Jian-xin. Superplastic extrusion behaviors of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(1): 33–37.
- [3] 胡桥, 林鑫, 杨高林, 黄卫东, 李金富. 不同形态和热历史条件下 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金的晶化行为[J]. 金属学报, 2012, 48(12): 1467–1473.
HU Qiao, LIN Xin, YANG Gao-lin, HUANG Wei-dong, LI Jin-fu. Crystallization behavior of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ amorphous alloys with different morphologies and thermal history conditions[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(12): 1467–1473.
- [4] ZHOU W, LIN X, LI J F. Effects of Ag addition on crystallization, microstructure and mechanical properties of Zr-Cu-Ni-Al-Ag bulk metallic glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 552: 102–106.
- [5] XING Da-wei, SHEN Jun, ZHANG Lun-yong, SUN Jian-fei, WANG Xiao-dong, WANG Huan, HUANG Yong-jiang, LIAW Peter-k. Investigation of precipitation phases in as-cast wedge ingot of bulk amorphous $Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti_4$ alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481: 531–538.
- [6] XING Da-wei, SHEN Jun, ZHANG Lun-yong, SUN Jian-fei, WANG Xiao-dong, HUANG Yong-jiang, LIAW P K. Evolution of the primary crystals and amorphous matrix following annealing of a bulk $Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti_4$ metallic glass[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 513/514: 8–12.
- [7] OTT R T, FAN C, Li J, HUFNAGEL T C. Structure and properties of Zr-Ta-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses and metallic glass matrix composites[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 317: 158–163.
- [8] ZHU Z, ZHANG H, HU Z, ZHANG W, INOUE A. Ta-particulate reinforced Zr-based bulk metallic glass matrix composite with tensile plasticity[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62: 278–281.
- [9] DONG Wen-bo, ZHANG Hai-feng, SUN Wen-sheng, WANG Ai-min, LI Hong, HU Zhuang-qi. Zr-Cu-Ni-Al-Ta glassy matrix composites with enhanced plasticity[J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(6): 1490–1499.
- [10] YAN Ming, ZOU J, SHEN J. Effect of over-doped yttrium on the microstructure, mechanical properties and thermal properties of a Zr-based metallic glass[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 3627–3635.
- [11] YAN M, SHEN J, SUN J F, ZOU J. Cooling rate dependent as-cast microstructure and mechanical properties of Zr-based metallic glasses[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: 4233–4239.
- [12] LIU Guang-qiao, KOU Sheng-zhong, LI Chun-yan, ZHAO Yan-chun, SUO Hong-li. Effect of minor Fe addition on glass forming ability and mechanical properties of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 590–595.
- [13] DENG S T, ZHANG H F, WANG A M, LI H, DING B Z, HU Z Q. Improving glass forming ability of $Zr_{50.5}Cu_{36.5}Ni_4Al_9$ alloy by suppressing CuZr phase precipitation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460: 182–185.
- [14] LIU Jin-min, ZHANG Hai-feng, FU Hua-meng, HU Zhuang-qi. In situ spherical B2 CuZr phase reinforced ZrCuNiAlNb bulk metallic glass matrix composite[J]. *Journal of Materials Research*, 2010, 25(6): 1159–1163.
- [15] GELLER J S. The Biy Genius Report: iPhone 5S to feature indestructible Liquid Metal case [EB/OL]. [2013-07-17]. <http://bgr.com/2013/07/17/apple-iphone-5s-case-launch-liquidmetal/>.
- [16] FAN Cang, LI Chen-fei, INOUE Akihisa. Effects of Nb addition on icosahedral quasicrystalline phase formation and glass-forming ability of Zr-Ni-Cu-Al metallic glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(7): 1024–1026.
- [17] 柳林, 孙民, 谌祺, 刘兵, 邱春雷. Zr-Cu-Ni-Al-Nb 大块非晶合金的晶化行为、力学性能及电化学腐蚀行为的研究

- [J]. 物理学报, 2006, 55(4): 1930–1935.
- LIU Lin, SUN Min, CHEN Qi, LIU Bing, QIU Chun-lei. Crystallization, mechanical and corrosion properties of Zr-Cu-Ni-Al-Nb bulk glassy alloys[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(4): 1930–1935.
- [18] 刘广桥, 寇生中. Nb含量对Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀块体金属玻璃热稳定性和力学性能的影响[J]. 稀有金属, 2013, 37(4): 576–582.
- LIU Guang-qiao, KOU Shen-zhong. Effect of Nb on thermal stability and mechanical properties of Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ bulk metallic glass[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013, 37(4): 576–582.
- [19] QIU K Q, HU N N, ZHANG H B, JIANG W H, REN Y L, LIAW P K. Mechanical properties and fracture mechanism of as-cast Mg₇₇TM₁₂Zn₅Y₆(TM=Cu, Ni) bulk amorphous matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478: 419–422.
- [20] LI Q F, QIU K Q, YANG X, REN Y L, 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: 420–424.
- [21] 邱克强, 任英磊. 钨颗粒增强大块非晶复合材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(1): 66–69.
- QIU Ke-qiang, REN Ying-lei. Tungsten particulate reinforced Zr based bulk metallic glass composites[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(1): 66–69.
- [22] 贺自强, 王新林, 全白云, 张羊换, 赵小龙, 王鑫. 非晶态合金的局域剪切变形与断裂机制[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(1): 132–138.
- HE Zi-qiang, WANG Xin-lin, QUAN Bai-yun, ZHANG Yang-huan, ZHAO Xiao-long, WANG Xin. Mechanisms of localized shear deformation and fracture in amorphous alloys[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2007, 25(1): 132–138.
- [23] 张婧, 马朝利, 张涛. 塑性Zr-Cu-Fe-Al-Y非晶态合金及其力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 691–694.
- ZHANG Jing, MA Chao-li, ZHANG Tao. Mechanical properties of Zr-Cu-Fe-Al-Y amorphous alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(4): 691–694.

(编辑 王超)