文章编号: 1004-0609(2009)07-1230-07

Cu 坯料纯度对 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅合金非晶形成能力与 显微硬度的影响

谢致薇,胡美贤,陈国栋,杨元政,陈先朝,白晓军,苏佳佳

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要:采用铜模吸铸法制备直径为 3 mm 的 Cu₄,Zr₄₂Al₇Gd₅ 块体非晶合金;研究 Cu 坯料纯度对该合金非晶形成 能力、热稳定性和显微硬度的影响。结果表明:采用纯度较低的 Cu 坯料,分别以 25%和 50%的比例替代纯度较高的 Cu 坯料后,仍可制备直径为 3 mm 的非晶态合金;当替代比例提高到 75%或更高时,合金呈现完全晶态相;当替代比例为 25%时,合金的玻璃化转变温度为 669 K,晶化温度为 749 K,过冷液相区为 80 K;当替代比例为 50%时,合金的玻璃转化温度为 684 K,晶化温度为 751 K,过冷液相区为 67 K;两种替代比例(25%和 50%)的合金经 573 K 保温 1 h 热处理后,仍然保持非晶态结构;当替代比例为 25%时,合金经 673 和 773 K 热处理后,合金由基体及弥散分布于其上的第二相组成,显微硬度明显提高;当替代比例为 50%时,经 673 K 处理后,合金由基体及弥散分布于其上的第二相组成,显微硬度有所提高,而经 773 K 处理后,由第二相弥散分布于白色基体的白色区域和由细小白、灰两相混合组成的灰色区域组成,显微硬度;纯度效应 中图分类号: TG 139.8 文献标识码: A

Effect of copper billet purity on glass forming ability and microhardness of Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ alloy

XIE Zhi-wei, HU Mei-xian, CHEN Guo-dong, YANG Yuan-zheng, CHEN Xian-zhao, BAI Xiao-jun, SU Jia-jia

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A bulk amorphous $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Gd_5$ alloy with a diameter of 3 mm was prepared by copper mould sucking cast. The effect of copper billet purity on the glass forming ability, thermal stability and microhardness of the alloy was studied. The bulk amorphous $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Gd_5$ alloy with a diameter of 3 mm can be prepared using copper billet with lower purity to replace copper billet with higher purity in the proportion of 25% and 50%, while the alloy shows the characteristic of crystalline in the proportion of 75% or above. When the copper billet with higher purity is replaced with lower purity billet in the proportion of 25%, the glass transition temperature is about 669 K, the crystallization temperature is about 749 K and the supercooled region is about 80 K. When the copper billet with higher purity is replaced with lower purity billet in the proportion of 50%, the glass transition temperature is 684 K, crystallization temperature is 751 K and supercooled region is 67 K. The alloys all keep amorphous structure after heat treatment at 573 K for 1 h. The alloys in 25% proportion crystallize after heat treatment at 673 and 773 K for 1 h, which consist of substrate and second fine phase and have higher microhardness. The alloys in 50% proportion also consist of substrate and second fine phase, and have higher microhardness after heat treatment at 673 K for 1 h. There are two kinds of microstructures after heat treatment at 773 K for 1 h, white area consists of substrate and second fine phase, and grey phase. The microhardness increases sharply.

Key words: Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ alloy; bulk amorphous alloy; crystallize heat treatment; microstructure; microhardness; purity effect

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50371020);广东省科技计划资助项目(2003B12106);广东省自然科学基金资助项目(20010056;4009459) 收稿日期:2008-05-10;修订日期:2009-02-07

通讯作者:谢致薇,教授;电话: 020-39322570; E-mail: zwx8168@163.com

Cu-Zr 系是目前非晶形成能力最好的二元合金。 Cu_xZr_{100-x}(x=25%~75%)二元合金具有单相非晶结构和 宽的过冷液相区,添加合金元素可进一步提高合金的 非晶形成能力和性能^[1-3]。例如,添加 7%Al 可获得直 径为 5 mm 的块体非晶, 当 Zr 含量在 43%~45%之间 变动时,过冷液相区(ΔT_x)由 55.9 K 变为 53.1 K^[4-5]。 Cu₅₀Zr₄₃Al₇ 非晶合金断口的 TEM 分析结果表明,变形 诱发纳米晶化,形成在非晶基体上均匀分布的纳米晶 相^[6]。当 Al 含量增大至 8%时,形成直径小于 5 mm 的块体非晶, ΔT_X 为 50 K^[7]; 熔体过热处理有利于提 高合金的非晶形成能力^[8];不同冷却速度使圆锥试样 由表及里形成表面非晶区、中部过渡区(非晶与晶态的 混合)和芯部细等轴晶区^[9];晶态区显微硬度高,非晶 区硬度较高,过渡区硬度则较低^[10];随着热处理温度 升高和保温时间的延长,合金电阻呈先升后降的趋势 ^[11]。当 Al 含量为 10%时,块体非晶合金具有较好的 室温韧性^[12]。经过部分晶化退火的 Cu₅₀Zr₄₅Al₅ 合金具 有晶态相与非晶相混合的复合组织,在1 mol/L HCl、 3%NaCl和2mol/LH₂SO₄溶液中具有优于完全非晶态 和完全晶态合金的耐蚀性^[13]。此外,还可在 Cu-Zr 二 元系或 Cu-Zr-Al 三元系的基础上, 添加 Y^[14-15]、Nb^[16]、 Ag和 Be^[17]以改善合金的性能。

还有一些元素是以杂质的形式被带入合金中。在研究时,一般采用高纯度的原料以避免或减小杂质的影响。但工业化生产时要求降低成本,希望采用纯度要求不高的原料,此时需要考虑杂质的影响,但目前关于杂质影响方面的研究报道很少。本课题组曾在采用高纯度原料的条件下,添加 Gd 部分代替其中的 Cu和 Zr,可将铜模吸铸法条件下合金的完全非晶临界尺寸从直径 3 mm 提高到直径 8 mm,故本文作者以此合金为基础,研究不同纯度 Cu 坯料对合金非晶形成能力及显微硬度的影响。

1 实验

采用纯度为 99.8%Zr、99.5%Al、99.5%Gd 和 2 种不同纯度的 Cu 坯料配制合金, 其中 1 号 Cu 坯料为

表1 2种Cu坯料的化学成分

 Table 1
 Compositions of two kinds of copper billet

高纯原料,2号 Cu 坯料为广州某工厂目前使用的 Cu 原料,两种 Cu 坯料的化学成分如表1所列。在 WK-II型非自耗真空电弧炉、氩保护气氛中熔炼合金,在 熔炼合金前先熔炼纯钛锭以净化炉内气氛,熔炼过程 反复4次以保证合金熔体的成分均匀性。利用真空负 压将合金熔体吸入水冷铜模内,铸成直径为3 mm 的 圆柱状试样。

采用日本 D/MaxIIA 型 X 射线衍射仪分析铸锭试 样的结构,以判断是否形成非晶体,测试时采用 Cu K_a 辐射,扫描范围 20°~80°,扫描速度 0.05 和 0.1 (°)/s。 采用美国 SDT2960 型热重分析仪,在 DSC-TGA 模式 下测试试样的升温 DSC 曲线,升温速度为 20 K/min。 根据 XRD 和 DSC 的分析结果,选择具有非晶结构的 试样进行热处理,分别在 573、673 和 773 K 下保温 1 h,然后空冷至室温。采用上述 X 射线衍射仪分析试 样的结构变化。将试样研磨抛光后在 MVK-H3 型金相 显微镜所附显微硬度计上测量试样的显微硬度,采用 2 N 载荷,保持载荷时间为 10 s,取 5 点平均值。用 FeCl₃盐酸水溶液浸蚀试样,然后在 MVK-H3 型金相 显微镜下观察其显微组织。

2 结果与分析

Cu 坯料纯度对 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅合金非晶形成能 力的影响

采用纯度较高的 1 号 Cu 坯料配料时,可吸铸出 直径为 8 mm 的 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 块体非晶合金试样,在 此基础上,分别以 25%、50%、75%和 100%的替代比 例,用纯度较低的 2 号 Cu 坯料代替 1 号 Cu 坯料,吸 铸出直径为 3 mm 的试样,其 XRD 谱如图 1 所示。

由图 1 可见,当替代比例为 25%时,直径为 3 mm 的试样为完全的非晶体,XRD 谱上仅出现中心位于约 38.2°处的馒头峰(见图 1(a)),将 2 号 Cu 坯料比例提高 到 50%时,直径为 3 mm 的试样依然为完全非晶体, XRD 谱上依然仅出现位于 38.2°处的馒头峰,但强度 稍有增加(见图 1(b))。当 2 号 Cu 坯料比例提高到 75% 和 100%时,试样均呈完全晶态,如图 1(c)和 1(d)所示。

Cu billet No	Mass fraction/%							
	Fe	Sn	Р	As	Ni	Bi	0	Cu
1	0.000 5	< 0.000 3	< 0.005	< 0.001 2	< 0.000 3	< 0.000 3	0.001 1	Bal.
2	0.002 4	< 0.001 2	0.008	0.000 9	0.000 3	< 0.000 3	0.001 1	Bal.



图 1 含不同比例低纯度 Cu 坯料的 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 合金的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Gd_5$ alloy with different proportions of lower purity Cu billet

与图 1(e) (Cu₁₀Zr₇相衍射线位置示意图)比较可知,亚 稳态组织依然与稳态组织有关,晶态试样的 3 个衍射 峰与 Cu₁₀Zr₇相的(004)、(712)和(426)衍射峰接近。

由此可见,2 号铜坯料替代比例不大于 50%时,可保证获得直径为3 mm 的完全非晶态合金,2 号铜 坯料降低了 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 合金的非晶形成能力。

Cu 坯料纯度对 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 非晶合金热稳定 性的影响

替代比例为 25%和 50%时,试样的 DSC 曲线如 图 2 所示,由此 DSC 曲线测得的玻璃化转变温度等热



图 2 含不同比例低纯度 Cu 坯料的 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Gd_5$ alloy with different proportions of lower purity Cu billet

力学数据如表 2 所列。由上述结果可知,50%替代比例试样的转变温度 T_g 、晶化起始温度 T_X 、晶化峰值温度 T_P 均比 25%替代比例的高,但过冷液相区 ΔT_X 却比 25%的小。可见,25%替代比例试样的非晶形成能力更好,但两者的热稳定性差别不大。

表 2 含不同比例低纯度 Cu 坯料的 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅合金的 T_{g} 、 T_{X} 、 T_{P} 和 ΔT_{X}

Table 2 T_{g} , T_{X} , T_{P} $\#\Delta T_{X}$ of Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ alloy with different proportions of lower purity Cu billet

		1 5		
Sample	$T_{\rm g}/{ m K}$	$T_{\rm X}/{ m K}$	$T_{\rm P}/{ m K}$	$\Delta T_{\rm X}/{ m K}$
25%	669	749	756	80
50%	684	751	758	67

图 3 和图 4 所示分别为 25%和 50%替代比例的试 样经 573 K(a)、673 K(b)和 773 K(c)保温 1 h 后的 XRD 谱。为便于比较,图中列出了 100%试样的 XRD 谱(见 图 3(d)和 4(d))。由图可见,无论是 25%还是 50%替代 比例的试样,经过 573 K 和 673 K 保温 1 h 热处理后, 均未出现晶化现象(见图 3(a)和 3(b),图 4(a)和 4(b)), 经 773 K 热处理后,出现轻微的晶化,中心位于 38.2° 附近的衍射峰的峰宽减小,并在其两侧出现多个衍射 峰,这些衍射峰与 100%试样的衍射峰并不相同,可 见,经 773 K 热处理后出现的亚稳相与铸后急冷得到 的亚稳相是不同的。此外,比较图 5 所示的 2 个试样 经 773 K 热处理后的 XRD 谱可知,峰位基本相同, 但峰形有区别,25%替代比例试样的 40.9°峰和 42.4° 峰明显宽化,强度略低。但仅凭这些 XRD 谱并不能 判断这些相的结构及其他细节,这还有待进一步研究。



图 3 25%替代比例的试样经不同温度热处理后的 XRD 谱 Fig.3 XRD patterns of sample with 25% of lower purity Cu billet after heat treatment at different temperatures



图 4 50%替代比例的试样经不同温度热处理后的 XRD 谱 Fig.4 XRD patterns of sample with 50% of lower purity Cu billet after heat treatment at different temperatures



图 5 含不同比例低纯度的 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 合金经 773 K 热 处理后的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Gd_5$ alloy after heat treatment at 773 K with different proportions of lower purity Cu billet

2.3 热处理对 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 块体非晶合金显微组 织的影响

25%替代比例的试样经 573 K 保温 1 h 热处理后, 仍然保持非晶态的组织特征(见图 6(a))。由图 6(a)可 见,显微镜下除出现少量腐蚀孔外,并无其他组织特 征;经过 673 K 保温 1 h 后,组织变化很大,由白色 基体和分布于其上的第二相和孔隙组成,第二相(灰色) 的最大尺寸约为 1~2 μm,数量少,不足以在 XRD 谱 上形成晶态衍射峰,孔隙(黑色)大小约为 2~5 μm(见 图 6(b));经 773 K 保温 1 h 后,第二相粒子数量增多, 尺寸稍微增大,孔隙数量减少(见图 6(c)),说明浸蚀液 的腐蚀已转向两相之间的界面,与晶态组织特征相符。 50%替代比例试样的情况稍复杂,经 573 K 保温 1 h 后,也保持非晶态的组织特征,但腐蚀孔较大(见图 7(a));经 673 K 保温1h后,出现灰色和白色两种区 域,灰色区域较多,仔细观察可发现,两种区域特征 均为在白色基体上分布灰色第二相颗粒,只是白色区 域中的析出相较少。两种区域中的析出相尺寸均比 25%的小得多(见图 7(b));经 773 K 保温1h后,白色 区域比例增大,其内析出相增多,但析出相粒子尺寸 变化不明显,灰色区域中的第二相数量急剧增多,形 成类似于点状共晶的组织(见图 7(c))。

Cu 坯料纯度对 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 非晶合金显微硬 度的影响

图 8 所示为 25%和 50%替代比例试样经热处理 1 h 后的显微硬度随热处理温度的变化曲线。由图 8



图 6 25% 替代比例试样经不同温度热处理后的显微组织 Fig.6 Microstructures of sample with 25% of lower purity Cu billet after heat treatment at different temperatures: (a) 573 K; (b) 673 K; (c) 773 K



图 7 50%替代比例试样经不同温度热处理后的显微组织 Fig.7 Microstructures of sample with 50% of lower purity Cu billet after heat treatment at different temperatures: (a) 573 K; (b) 673 K; (c) 773 K

可见,在 293 K 时显微硬度为未经热处理试样的显微 硬度值,完全晶态的 75%试样和 100%试样的显微硬 度分别为 HV_{2N}514 和 HV_{2N}526。由此可见,未经热处 理的完全非晶态试样和完全晶态试样的显微硬度区别 不大。两种试样的显微硬度均随热处理温度的升高而 提高,在 773 K 时达到最高值。25%替代比例试样的 显微硬度变化要平缓一些,而 50%替代比例试样在经 573 K 和 673 K 热处理后的显微硬度均较相同热处理 条件下 25%替代比例的低,只是在 773 K 处理后,显 微硬度值急剧升高,突破 HV700,比 25%的高,这可 能与前面提到的 50%替代比例试样中出现非常独特的 显微组织,即白色区域中存在大量弥散析出的第二相、 灰色区域中存在细小两相组织有关。



图 8 含不同比例低纯度 Cu 坯料的 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 合金经 不同温度热处理后的显微硬度

Fig.8 Microhardness of $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Gd_5$ alloy with different proportions of lower purity Cu billet after heat treatment at different temperatures

3 讨论

3.1 关于非晶形成能力

采用2号Cu坯料部分代替1号Cu坯料后,会降 低 Cu46Zr42Al7Gd5合金的非晶形成能力。从表 1 可知, 两种 Cu 坯料的氧含量相同, Bi 含量在同级别范围内, 不同的是2号Cu坯料中含有较多的Fe、Sn、P,和不 同级别的 As 和 Ni。以下从 3 个方面分析这些杂质的 作用。首先从原子半径的角度分析,4种主元素Cu、 Zr、Al和Gd的原子半径分别为0.128、0.162、0.143 和 0.178 nm, 5 种杂质元素 Fe、Sn、P、As 和 Ni 的原 子半径分别为 0.124、0.141、0.109、0.125 和 0.125 nm, 合金元素与杂质元素的原子半径相对差别如表 3 所 列。由表 3^[18]可见,除 Fe、As、Ni 与 Cu、Sn 与 Al 的原子半径比较接近外,杂质与合金中4种组元的原 子半径相对差别均在10%以上,因此,这些杂质应有 利于非晶的形成。其次考虑混合热问题,从表4数据 ^[18]可知, P与Cu、Zr、Al和Gd均具有较大的负混合 热,As与Cu、Zr、Al、Gd均具有负的混合热,应有 利于非晶的形成, Fe 与 Zr、Al、Gd, Sn 与 Zr、Gd, Ni 与 Zr、Al、Gd 均具有负的混合热,对非晶的形成 应具有一定的促进作用。然而满足 Inoue A 3 个经验规 律的这些有利组元有一定的含量要求,并非任意含量 有利组元都能促进非晶化。当有利组元含量在微量量 级时,可能迭加到相近组元上,形成伪四元系。微量 杂质的迭加使合金成分点移动,玻璃形成能力发生变 化。

表3 杂质元素与合金元素的原子半径相对差别[18]

 Table 3
 Relative difference of atomic radius between impurity element and alloying element^[18]

Impurity	$\Delta r / \%$					
element	Cu	Zr	Al	Gd		
Fe	3.13	23.46	13.29	30.34		
Sn	10.16	12.96	1.40	20.79		
Р	14.84	32.72	23.78	38.76		
As	2.34	22.84	12.59	29.78		
Ni	2.34	22.84	12.59	29.78		

 $\Delta r = [(r_{\text{alloy}} - r_{\text{impurity}})/r_{\text{alloy}}] \times 100\%.$

表4 杂质元素与合金元素的混合热^[18]

 Table 4 Mixing heat between impurity element and alloying element^[18]

Impurity	$\Delta H/(\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1})$				
element	Cu	Zr	Al	Gd	
Fe	13	-59	-11	-1	
Sn	7	-43	4	-51	
Р	-17	-127.5	-20.5	-113.5	
As	-3	-85	-6	-80	
Ni	4	-49	-22	-31	

由表 3 和表 4 可知,除 P 外,杂质均与合金中某 一组元的原子半径接近,且混合热小,例如 Fe 与 Cu、 Sn 与 Al、As 与 Cu、Ni 与 Cu,可认为这些杂质均可 与相应组元的作用迭加,其作用的大小可用迭加系数 k_j 来表示。设某一主组元 *i* 的摩尔分数为 x_i^A ,其中上 标 A 表示合金元素;某一杂质元素 *j* 的摩尔分数为 x_j^I , 其中上标 I 表示杂质元素,则被杂质迭加后的 *i* 组元 在体系中的实际作用浓度,即有效摩尔分数 $x_i'^A$ 可表 示为

$$x_i^{\prime A} = x_i^A + \sum_j k_j \cdot x_j^{\mathrm{I}} \tag{1}$$

合金中两种组元的有效摩尔分数为

$$x_{\rm Cu}^{\prime \rm A} = x_{\rm Cu}^{\rm A} + k_{\rm Fe} \times x_{\rm Fe}^{\rm I} + k_{\rm As} \times x_{\rm As}^{\rm I} + k_{\rm Ni} \times x_{\rm Ni}^{\rm I}$$
(2)

$$x_{\rm Al}^{\prime \rm A} = x_{\rm Al}^{\rm A} + k_{\rm Sn} \times x_{\rm Sn}^{\rm I} \tag{3}$$

杂质与合金中另两组元 Zr、Gd 的原子半径差别 和混合热大,无迭加作用,实际作用浓度仍等于原浓 度。显然,不同替代比例合金中,Cu 和 Al 有效浓度 的变化是不同的,再加上 P 的影响,从而使迭加后新 体系成分点的偏移程度不同。

一般认为,合金成分在深共晶点或共晶点附近时, 其约化玻璃转变温度 T_{rg}较高,可具有较高的非晶形成 能力。采用高纯度 Cu 坯料制备的 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 合金 具有较高的非晶形成能力,成分在共晶点附近。根据 图 7(b)和 7(c),如果把白色区域看作先共晶相,灰色 区域看作共晶体,可认为 50%替代比例试样的成分距 共晶点较远。因此,采用 2 号 Cu 坯料部分替代高纯 Cu 后,Cu 和 Al 有效浓度增大,成分点偏离共晶点, 使非晶形成能力下降,且随着 2 号 Cu 坯料替代比例 的增大,非晶形成能力下降程度增大,全部替代后, 得到完全的晶态组织。

3.2 热处理硬化

不同替代比例的合金偏离共晶点的程度不同,在 热处理过程中的组织变化是不同的。25%替代比例试 样的成分点偏离共晶点较小,平衡组织中的先共晶相 比例较低。在低于转变温度(573 K)下热处理时主要发 生组元的偏聚、驰豫,显微硬度略有上升,在高于转 变温度(673 和 773 K)下处理时,主要以第二相的析出 为主,随热处理温度升高,析出相数量增多,显微硬 度逐步升高。50%替代比例试样的成分点偏离共晶点 较大,平衡组织中的先共晶相比例较高。在低于转变 温度(573 K)下热处理时组元的扩散不如 25%替代比 例试样的,显微硬度无明显变化;经 673 K 热处理后, 显微组织中出现灰色和白色(少量)两种区域,实际上 是共晶相与先共晶相的初步分离过程,两种区域中弥 散析出的第二相使合金显微硬度升高; 经 773 K 热处 理后,相分离过程更明显,相当于先共晶相的白色区 域比例增大,其内析出相更多,更趋向于弥散分布, 灰色区域中,白色和灰色两相协同生长,形成由灰、 白两相组成的共晶组织。第二相弥散强化的先共晶相 和细小的共晶组织大幅度提高了合金的显微硬度。可 见,杂质可通过改变合金的热处理组织提高其显微硬 度。

4 结论

 采用纯度较低的 2 号 Cu 坯料,以不大于 50% 的比例替代纯度较高的 1 号 Cu 坯料后,仍然可以制 备出直径为 3 mm 的完全非晶态的 Cu₄₆Zr₄₂Al₇Gd₅ 合 金。

2) 当 2 号 Cu 坯料的替代比例提高至 75%或更高时,合金呈现完全晶态相。

3) 当2号Cu坯料的替代比例为25%时,合金的 玻璃化转变温度为669K,晶化温度为749K,过冷液 相区为80K;当替代比例增大到50%时,合金的转化 温度为684K,晶化温度为751K,过冷液相区为67K。 4) 25%和 50%替代比例的合金经 573 K 保温 1 h 热处理后,仍然保持非晶态结构; 2 号 Cu 坯料替代比例为 25%时,经 673 和 773 K 热处理后,由基体及弥散分布于其上的第二相组成,显微硬度明显提高;替代比例为 50%时,经 673 K 热处理后,合金由基体及不均匀弥散分布于其上的第二相组成,显微硬度有所提高,经 773 K 热处理后,合金由第二相弥散分布于白色基体的白色区域和由细小白、灰两相混合组成的灰色区域组成,显微硬度大幅度提高。

REFERENCES

- 王 清,王英敏,羌建兵,张新房,王德和,董 闯. Cu 基 Cu-Zr-Al 块体非晶合金的成份设计[J]. 金属学报, 2004, 40(11): 1183-1188.
 WANG Qing, WANG Ying-min, QIANG Jian-bing, ZHANG Xin-fang, WANG De-he, DONG Chuang. Composition optimization of the Cu-based Cu-Zr-Al bulk metallic glasses[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(11): 1183-1188.
- [2] INOUE A, YOSHIDA H, YAMAURA S, KIMURA H. Effect of additional elements on thermal stability of the Cu-Zr glassy alloys[J]. Materials Science Forum, 2005, 502: 281–286.
- [3] 朱 健, 齐 民. 添加 AI对 Cu基合金非晶形成能力影响的团 簇模型[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1145–1148. ZHU Jian, QI Min. Cluster models for effect of Al addition on glass forming ability of Cu-based amorphous alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 1145–1148.
- [4] 叶 斌, 熊建钢, 李 波, 李志远. Zr₄₃Cu₅₀Al₇ 块体非晶合金 的结构弛豫和晶化研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(7): 385-388.

YE Bin, XIONG Jian-gang, LI Bo, LI Zhi-yuan. Structure relaxation and crystallization of bulk amorphous $Zr_{43}Cu_{50}Al_7$ alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(7): 385–388.

 [5] 李 波,李志远,熊建钢,邢 丽. 块体非晶合金 Zr₄₅Cu₄₈Al₇ 激光焊接过程中晶化行为的研究[J]. 电焊机, 2005, 35(7): 30-34.
 LI Bo, LI Zhi-yuan, XIONG Jian-gang, XING Li. Study of

crystallization in laser welding of $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ bulk metallic glass[J]. Electric Welding Machine, 2005, 35(7): 30–34.

- [6] LEE J C, LEE S W, HUH M Y, CHAE S W. Mechanism of the deformation-induced nano-crystallization in a Cu-based bulk amorphous alloy under uniaxial compression[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(8): 1439–1444.
- [7] 寇生中,李春燕,许广济,丁雨田,胡 勇. Cu 模吸铸法制备
 Cu-基块体非晶合金[J]. 特种铸造及有色金属, 2005, 25(12):
 705-707.

KOU Sheng-zhong, LI Chun-yan, XU Guang-ji, DIN Yu-tian, HU Yong. Cu-based bulk amorphous alloy prepared by copper mould sucking cast[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(12): 705–707.

[8] 寇生中,高忙忙,李云飞,丁雨田,许广济. 熔体过热处理对 Cu 基块状非晶形成能力的影响及块状非晶的 DSC 研究[J]. 铸造, 2007, 56(3): 255-267.

KOU Sheng-zhong, GAO Mang-mang, LI Yun-fei, DING Yu-tian, XU Guang-ji. Effect of TRT process on the glass forming ability of Cu-based bulk amorphous and DSC study on bulk amorphous alloys[J]. Foundry, 2007, 56(3): 255–267.

[9] 胡 勇,寇生中,许广济,丁雨田,岳 武. Cu基块状非晶合 金微观结构和特点及组织演化[J]. 兰州理工大学学报, 2006, 32(6):1-3.

HU Yong, KOU Sheng-zhong, XU Guang-ji, DING Yu-tian, YUE Wu. Characteristics and evolution of microstructure in Cu-based bulk amorphous alloys[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2006, 32(6): 1–3.

- [10] 寇生中,金安侠,李春燕,许广济,丁雨田,扬频卓. Cu50Zr42Al8 合金的铸态组织及硬度研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(8): 24-27.
 KOU Sheng-zhong, JIN An-xia, LI Chun-yan, XU Guang-ji, DING Yu-tian, YANG Ying-zhuo. Study on microstructure and hardness of Cu50Zr42Al8 alloy as-cast[J]. Metal Hotworking Technology, 2007, 36(8): 24-27.
- [11] 胡 勇,寇生中,薛书微,丁雨田,许广济.退火对 Cu50Zr42Al8 非晶合金电阻的影响[J]. 特种铸造与有色金属, 2007, 27(4): 250-252.
 HU Yong, KOU Sheng-zhong, XUE Shu-wei, DING Yu-Tian, XU Guang-ji. Effects of annealing temperature on electric resistance of amorphous Cu50Zr42Al8 alloy[J]. Special Casting
- & Nonferrous Alloys, 2007, 27(4): 250–252.
 [12] YOKOYAMA Y, KOBAYASHI A, FUKAURA K, INOUE A. Oxygen embrittlement and effect of the addition of Ni element in a bulk amorphous Zr-Cu-Al alloy[J]. Materials Transactions, 2002, 43(3): 571–574.
- [13] SHEK C H, TAM M K. Crystallization and corrosion resistance of Cu₅₀Zr₄₅Al₅ bulk amorphous alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 100(1): 34–37.
- [14] ZHANG Y, CHEN J, HE J P, YAO K F, WEI B C, CHEN G L. Metallographic analysis of Cu-Zr-Al bulk amorphous alloys with yttrium addition[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(7): 1351–1355.
- [15] XU Dong-hua, DUAN Gang, JOHNSON W L. Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary copper[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(24): 1–4.
- [16] 夏俊海, 羌建兵, 王英敏, 王 清, 黄火根, 董 闯. Cu-Zr-Nb 系铜基块体非晶合金的形成[J]. 金属学报, 2005, 41(9): 999-1003.

XIA Jun-hai, QIANG Jian-bing, WANG Ying-Min, WANG Qing, Huang Huo-gen, DONG Chuang. Formation of Cu-based bulk amorphous alloy in the Cu-Zr-Nb system[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(9): 999–1003.

- [17] KIM Y C, LEE J C, CHA P R, AHN J P, FLEURY E. Enhanced glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 437(2): 248–253.
- [18] 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 main alloying element[J]. Mater Trans, 2005, 46(12): 2817–2829. (编辑 李向群)