

CuTiZrCo 块体非晶合金的形成及磁性能

邱钧华, 陈先朝, 李文涛, 苏佳佳, 谢致薇, 杨元政

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘要:采用铜模吸铸工艺制备出直径为 3 mm 的 Cu_{50.4}Ti_{27.1}Zr_{16.2}Co_{6.3} 和 Cu_{50.9}Ti_{27.4}Zr_{16.4}Co_{5.3} 非晶圆棒, 用 X 射线衍射、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、能谱分析仪和振动样品磁强计研究非晶合金的热稳定性、结构组织、相成分和磁性能。结果表明:当升温速率为 20 °C/min 时, 该两种非晶合金的过冷液相区分别为 59 K 和 41 K; 在磁性元素含量较小的铜合金体系中, 小范围变化 Co 含量对饱和磁化强度的影响不大; 样品直径由 3 mm 增大到 5 mm 时, 非晶基体中会析出较多形状不规则富 Co 和 Ti 的混合相, 使样品的饱和磁化强度 M_s 明显增大。

关键词:CuTiZrCo 块体非晶合金; 玻璃形成能力; 深共晶点; 磁性能

中图分类号: TG139.8 文献标志码: A

Formation and magnetic properties of CuTiZrCo bulk metallic glass

QIU Jun-hua, CHEN Xian-chao, LI Wen-tao, SU Jia-jia, XIE Zhi-wei, YANG Yuan-zheng

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

Abstract: Cu_{50.4}Ti_{27.1}Zr_{16.2}Co_{6.3} and Cu_{50.9}Ti_{27.4}Zr_{16.4}Co_{5.3} amorphous rods with diameter of 3 mm were prepared by copper mold suction casting process. Their thermal stability, microstructures, phase compositions and magnetic properties were detected by X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), scanning electron microscope(SEM), energy dispersive spectrum (EDS) and vibrating sample magnetometer(VSM). The results show that, at a heating rate of 20 °C/min, the supercooled liquid regions of the two bulk metallic glasses are 59 K and 41 K, respectively. The small-scale change of Co content in the Cu-based alloy system has little effect on the saturation magnetization (M_s). When the diameters of the samples increase from 3 mm to 5 mm, the magnetic phase with rich Co and Ti precipitates in the amorphous matrix. Then, the saturation magnetization (M_s) of the samples significantly increases.

Key words: CuTiZrCo bulk metallic glass; glass forming ability; deep eutectic point; magnetic properties

Cu 基非晶合金具有高强度、高硬度、耐腐蚀以及良好的导电性和价格低廉等特点, 近年来受到广泛的关注。随着研究的深入, 已经开发出多种非晶形成能力较强的 Cu 基非晶合金体系, 主要是在 Cu-Zr(Hf)^[1-3]、Cu-Zr(Hf)-Ti^[4]、Cu-Zr(Hf)-Al^[5-7]、Cu-Zr-Nb(Ag)^[8-9] 和在这些成分的基础上添加一些新的组元(添加 Ni^[10]、Y^[11]、Ge^[12]、Mo^[13]、Ag^[14]等)形成新的成分体系。在 CuTiZrCo 体系块体非晶合金的研究中,

LOUZGUINE 等^[15]利用铜模铸造法制备了直径为 2 mm 的 Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₀Co₅ 块体非晶合金, 其压缩断裂强度达 2.31 GPa, 弹性模量达到 130 GPa, 显示出良好的力学性能。

另一方面, 此前关于在非晶态合金磁性能的研究主要集中在 Fe-基、Co-基、Ni-基等磁性块体非晶合金体系。本文作者通过在电学性能较好的 Cu 基非晶中加入磁性能较好的 Co 元素。首先利用二元相图的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50771037)

收稿日期: 2010-03-23; 修订日期: 2010-10-15

通信作者: 陈先朝, 副教授; 电话: 020-39322570; E-mail: xchchen@gdut.edu.cn

深共晶点和两元素间的混合热相结合的成分设计方法^[16]，设计出一系列 CuTiZrCo 合金，研究它们的非晶形成能力，然后选择一种具有较强非晶形成能力的合金，小范围调整其 Co 含量，以寻求最佳非晶形成能力的成分，同时研究 Co 含量的变化对合金磁性能的影响。最后比较 CuTiZrCo 非晶合金在完全晶态、完全非晶态和不完全非晶态下磁性能的特点，研究少量磁性元素对铜基合金磁性能的影响特点。

1 实验

由二元相图得到 Cu-Ti、Cu-Zr、Ti-Co 和 Zr-Co 的深共晶点，表 1 所列为各元素之间的混合热。用式(1)^[16]求出各共晶点合金的比例系数 C_i ，确定各元素的组成，得到合金成分为 $\text{Cu}_{50.4}\text{Ti}_{27.1}\text{Zr}_{16.2}\text{Co}_{6.3}$ 。然后微调共晶点的比例系数，设计出一系列的合金成分如表 2 所列。

$$C_i = \frac{1/\Delta H_i}{1/\Delta H_1 + 1/\Delta H_2 + 1/\Delta H_3 + 1/\Delta H_4} \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (1)$$

式中 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 和 ΔH_4 分别为 $\text{Cu}_{73}\text{Ti}_{27}$ 、 $\text{Cu}_{62}\text{Zr}_{38}$ 、 $\text{Ti}_{77}\text{Co}_{23}$ 和 $\text{Zr}_{78.5}\text{Co}_{21.5}$ 的混合热。

表 1 二元深共晶点合金及混合热

Table 1 Binary alloys with deep eutectic point and their mixing heat

Binary alloy	Eutectic alloy	Mixing heat/(kJ·mol ⁻¹)
Cu-Ti	$\text{Cu}_{73}\text{Ti}_{27}$	-9
Cu-Zr	$\text{Cu}_{62}\text{Zr}_{38}$	-23
Ti-Co	$\text{Ti}_{77}\text{Co}_{23}$	-28
Zr-Co	$\text{Zr}_{78.5}\text{Co}_{21.5}$	-42

表 2 合金的成分

Table 2 Compositions of alloys

Original designed alloy		Alloy with different Co contents	
Alloy No.	Composition, mole fraction/%	Alloy No.	Composition, mole fraction/%
1	$\text{Cu}_{46}\text{Ti}_{25.5}\text{Zr}_{20.9}\text{Co}_{7.6}$	6	$\text{Cu}_{50.9}\text{Ti}_{27.4}\text{Zr}_{16.4}\text{Co}_{5.3}$
2	$\text{Cu}_{50.4}\text{Ti}_{27.1}\text{Zr}_{16.2}\text{Co}_{6.3}$	2	$\text{Cu}_{50.4}\text{Ti}_{27.1}\text{Zr}_{16.2}\text{Co}_{6.3}$
3	$\text{Cu}_{54.7}\text{Ti}_{28.8}\text{Zr}_{11.5}\text{Co}_{5}$	7	$\text{Cu}_{49.9}\text{Ti}_{26.8}\text{Zr}_{16.0}\text{Co}_{7.3}$
4	$\text{Cu}_{55.4}\text{Ti}_{30.4}\text{Zr}_{9.2}\text{Co}_{5}$	8	$\text{Cu}_{49.4}\text{Ti}_{26.5}\text{Zr}_{15.9}\text{Co}_{8.2}$
5	$\text{Cu}_{56.1}\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{6.9}\text{Co}_{5}$	9	$\text{Cu}_{48.9}\text{Ti}_{26.3}\text{Zr}_{15.7}\text{Co}_{9.1}$

实验原料采用纯度为 99.99%以上的金属 Cu、Zr、Ti、Co，按摩尔比进行配料。在纯度为 99.999%氩气保护下，用非自耗式电弧炉对原料进行 4 次以上熔炼，得到合金成分均匀母合金。由于此时是随炉冷却凝固，所以母合金为完全晶态。然后称出所需的质量，采用铜模吸铸法制备直径分别为 3 mm 和 5 mm 的合金棒。制得样品后，取出长度大约为 10 mm 长的样品，用砂纸打磨平样品的侧面，露出大约 2 mm 宽的平面，采用日本理学 D/Max-A 型 X 射线分析仪(Cu K_α , $\lambda=0.154184 \text{ nm}$)检测试样的。对已经形成非晶的样品，用 SDT2960 热重分析仪在 DSC-TGA 模式下，以升温速率为 20 /min 研究样品的热稳定性。利用振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁滞回线，用 S-3400N- 型扫描电镜(SEM)分别观察试样的表面形貌和用 HORIBA-7021H 能谱分析仪(EDS)结合分析试样的微观区域成分。

2 结果与分析

2.1 非晶形成能力

图 1 所示为不同直径试样的 XRD 谱。由图 1 可知，按深共晶点成分设计的样品 2，直径为 3 mm 时其 XRD 谱在 $2\theta=41^\circ$ 附近仅含有一个弥散的漫射峰，而直径增大到 5 mm 时，出现了尖锐的晶化峰，其它几个成分都存在不同程度的尖锐晶化峰。由此可知，样品 2 具有最强的玻璃形成能力，可形成直径为 3 mm 的完全非晶态组织。

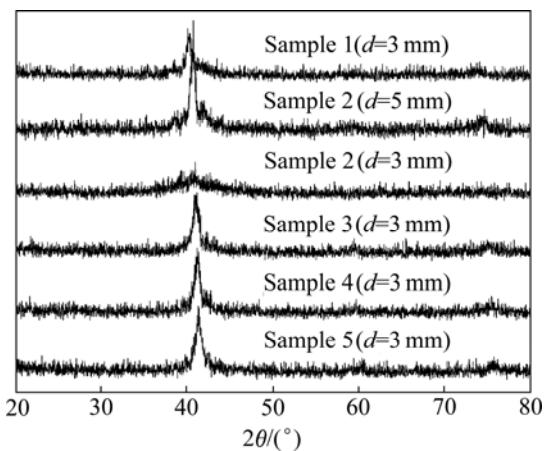


图 1 不同直径试样的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of alloy rods with different diameters

为了寻找最佳非晶形成能力合金成分，同时考察 Co 含量小范围变化对合金磁性能的影响，设计了如表 2 所列的系列合金，其 XRD 谱如图 2 所示。

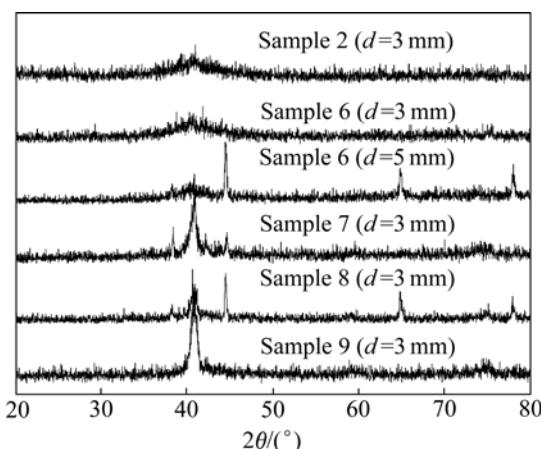


图 2 Co 含量不同时试样的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of alloy rods with different Co contents

从图 2 可以看出, 直径为 3 mm 的样品 6 的 XRD 谱在 $2\theta=41^\circ$ 附近仅有一个漫射峰, 而直径增大到 5 mm 时, XRD 谱中出现尖锐的晶化峰; 而样品 7、8、9 的 XRD 谱中都出现了明显的晶化峰。由此可知: 样品 6 成分也能形成直径为 3 mm 的完全非晶结构。

图 3 所示为直径 3 mm 非晶样品 2 与 6 在 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的 DSC 曲线。由图 3 可见, 两个非晶样品在升温过程中存在多个放热峰, 说明其晶化过程属于多级晶化。其玻璃转变温度 T_g 、晶化起始温度 T_x 和过冷液相区 $\Delta T_x = T_x - T_g$ 如表 3 所列。

由表 3 可知: 样品 2 的 T_g (396 $^\circ\text{C}$) 较样品 6 的(406 $^\circ\text{C}$) 低 10 $^\circ\text{C}$, 其 T_x 为 455 $^\circ\text{C}$, 却比样品 6 的(447 $^\circ\text{C}$) 高 8 $^\circ\text{C}$, 从而使样品 2 的 ΔT_x 比样品 6 的 ΔT_x 大 18 $^\circ\text{C}$; 此外, 样品 2 在 468 $^\circ\text{C}$ 出现的主放热峰热焓 ΔH 为 24 J/g,

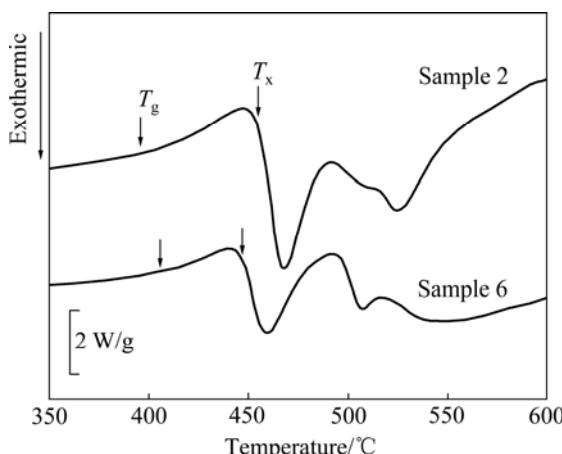
图 3 直径 3 mm 的 2# 和 6# 非晶合金在 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的 DSC 曲线Fig.3 DSC curves of sample 2 and 6 amorphous alloys with diameter of 3 mm at heating rate of 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$

表 3 直径为 3 mm 的样品 2 与 6 的热力学参数

Table 3 Thermal parameters of samples 2 and 6 with diameter of 3 mm

Sample No.	Composition	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T_x/^\circ\text{C}$	$T_{pl}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
2	$\text{Cu}_{50.4}\text{Ti}_{27.1}\text{Zr}_{16.2}\text{Co}_{6.3}$	396	455	59	468	24
6	$\text{Cu}_{50.9}\text{Ti}_{27.4}\text{Zr}_{16.4}\text{Co}_{5.3}$	406	447	41	459	17

J/g, 而样品 6 的 459 $^\circ\text{C}$ 主放热峰热焓 ΔH 为 17 J/g。由此可知, 合金 2 的非晶形成能力比合金 6 的更强。

此前有关 CuTiZrCo 非晶合金的报道甚少, LOUZGUINE 和 INOVE^[15]利用 Co 取代 Cu 改进 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 非晶成分得到 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Co}_5$ 合金, 通过铜模铸造法只能形成直径为 2 mm 的非晶圆棒。ZHANG 等^[17]将 Co 加入到 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 非晶合金中, 得到 $(\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10})_{100-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim 5$) 系列合金中也只能形成最大直径为 3 mm 的非晶圆棒, ΔT_x 最大为 54 K。研究表明: 样品 2 能形成直径为 3 mm 的非晶圆棒, 且 $\Delta T_x=59$ K, 是目前报道的 CuTiZrCo 合金中非晶形成能力强且含 Co 量最高的合金。

2.2 磁性能

合金成分变化后, 直径为 3 mm 的 CuTiZrCo 系列合金试样的磁滞回线如图 4 所示。由图 4 中可以看出, Co 含量的小范围变化对试样的饱和磁化强度影响不大。

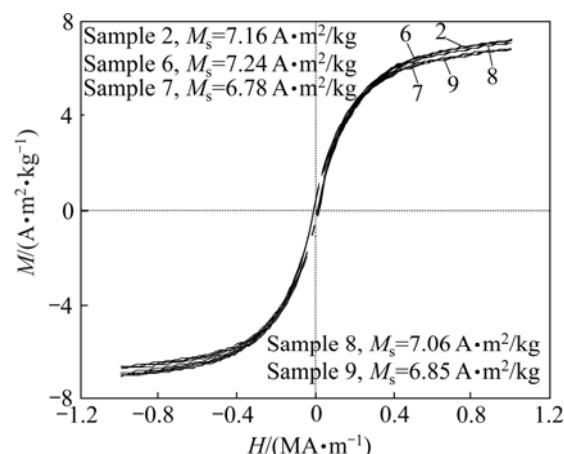


图 4 不同含 Co 量试样的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of samples with different Co contents

图 5 所示为合金 2 与 6 在完全晶态(母合金)、能形成完全非晶的直径 3 mm 和不能形成完全非晶直径为 5 mm 的样品的磁滞回线。表 4 所列为其饱和磁化强度。从图 5 和表 4 可以发现: 合金 6 在完全晶态时

M_s 值为 $7.95 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 比完全非晶态直径为 3 mm 样品的($7.24 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)高, 而直径为 5 mm 的不完全非晶态时, M_s 变为 $9.14 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 相对于完全晶态和完全非晶态有明显增大; 对于合金 2, 其直径为 5 mm 时不完全非晶态样品的 M_s 相对完全晶态和直径为 3 mm 时的完全非晶态也有明显提高。由此可知: 在同一合金中, 完全晶态样品的 M_s 比完全非晶态时的高, 而不完全非晶态的样品 M_s 又比完全晶态的高。这可能是制备过程中部分非晶样品中的富磁性相变化较大, 使富磁性相对磁性能的贡献大为增强, 因而合金

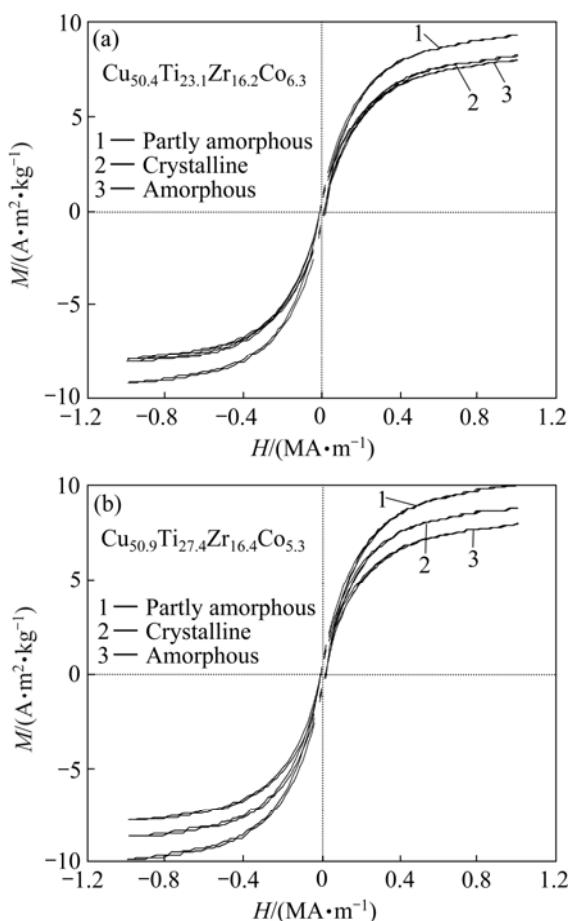


图 5 合金在晶态、非晶态和部分非晶态下的磁滞回线

Fig.5 Hysteresis loops of alloys under crystal, amorphous and partly amorphous: (a) Sample 2; (b) Sample 6

表 4 2#与 6#合金在不同状态下的饱和磁化强度

Table 4 Saturation magnetization of samples 2 and 6 alloys in different states

Sample	$M_s/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$		
	Crystalline	Amorphous	Partly amorphous
2	7.45	7.16	8.34
6	7.95	7.24	9.14

的 M_s 得到显著增大。

2.3 样品的组织与结构

在 SEM 观察过程中, 直径为 3 mm 的非晶样品 6 与 2 表面均未出现明显的析出相(见图 6(a)和 6(b)), 表明这两种成分合金均为非晶态结构。在合金 7(见图 6(c))、8(见图 6(d))和 9(见图 6(e))的 SEM 像中, 均有晶态相出现。图 6(c)显示出 3 种不同的区域组成(图中的 1 区, 2 区和 3 区), 其对应的 EDS 分析数据如表 5 所列。由表 5 可知: 2 区的成分与设计成分基本相符, 且区域较大, 应该为非晶结构的基体。与基体成分相比: 1 区中 Zr 的含量减少了, 而 Cu 的含量增多了, Co 和 Ti 的含量变化不大, 说明 1 区主要是富 Cu 贫 Zr 的混合相。而 3 区中 Cu 与 Zr 的含量同时减少, Ti 与 Co 的含量增加, 说明该区域是富 Ti 和富 Co 的混合相。图 6(d)和(e)所示为样品的高倍表面形貌, 可以看出, 这两种合金的形貌相类似, 样品都已经完全晶化, 主要由 3 种相化区组成(见图中 4 区、5 区和 6 区)。由表 5 和 6 中的数据可知: 4 区为富 Ti 富 Co 的相, 5 区与 6 区为富 Cu 富 Co 的混合相, 应该是共晶体。

图 7(a)和图 7(b)所示是直径 5 mm 的不完全非晶态组织的样品 6 和 2 的高倍表面形貌。从图 7(a)中可以看出, 除基体(图中 1 区)外, 依稀出现第二相区(图中 2 区), 将 2 区放大(见图 7(c)), 可以看出, 2 区中有沿晶界析出的白色细小颗粒。

表 5 样品 7 中不同区域的成分

Table 5 Compositions of different regions in sample 7

Zone	Mole fraction/%			
	Cu	Ti	Zr	Co
1	53.05	26.05	12.80	8.10
2	49.29	25.95	17.29	7.47
3	32.59	39.28	8.51	19.62
Designed composition	49.90	26.80	16.00	7.30

表 6 样品 9 中不同区域的成分

Table 6 Compositions of different regions in sample 9

Zone	Mole fraction/%			
	Cu	Ti	Zr	Co
4	31.51	38.43	8.52	21.53
5	53.90	25.29	10.17	10.64
6	52.16	26.62	9.90	11.32
Designed composition	48.90	26.30	15.70	9.10

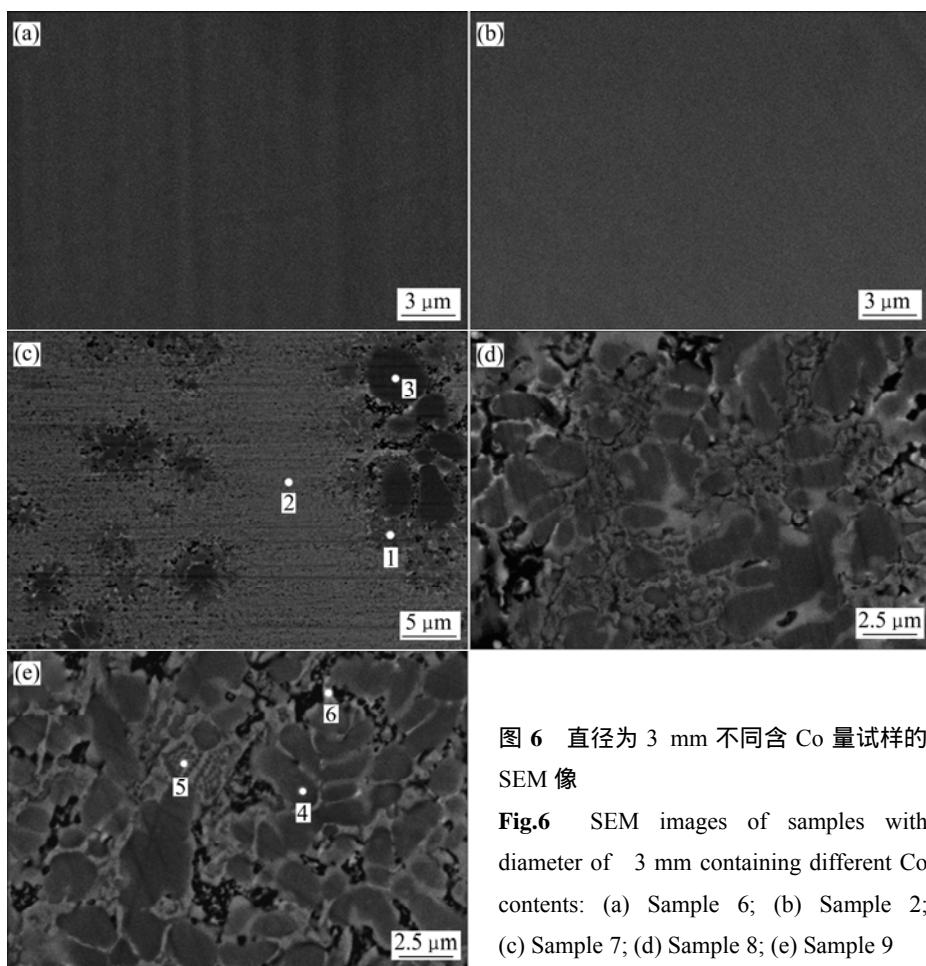


图 6 直径为 3 mm 不同含 Co 量试样的 SEM 像

Fig.6 SEM images of samples with diameter of 3 mm containing different Co contents: (a) Sample 6; (b) Sample 2; (c) Sample 7; (d) Sample 8; (e) Sample 9

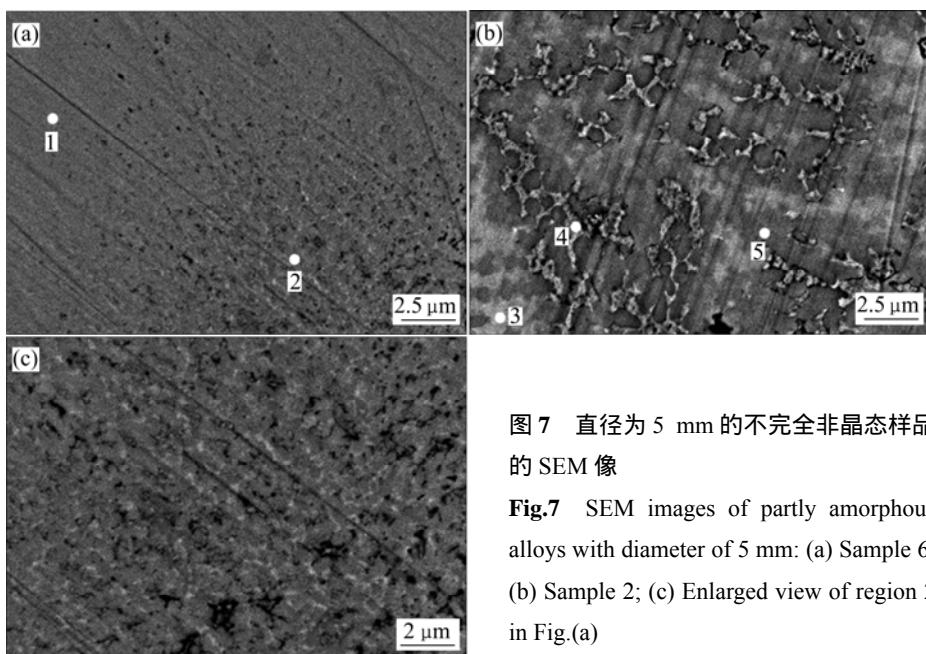


图 7 直径为 5 mm 的不完全非晶态样品的 SEM 像

Fig.7 SEM images of partly amorphous alloys with diameter of 5 mm: (a) Sample 6; (b) Sample 2; (c) Enlarged view of region 2 in Fig.(a)

图 7(b) 中表明 2# 样品存在 3 种主要的相组织(见图 6 中 3, 4 和 5 区), 比图 7(a) 所示的 6# 合金中的第二相更多。

为进一步研究这些区域的成分, 对图 6 中 3, 4 和 5 区进行 EDS 分析, 结果如表 7 所列。

表7 图7(b)中不同区域的成分

Table 7 Compositions of different regions in Fig.7(b)

Zone	Mole fraction/%			
	Cu	Ti	Zr	Co
3	50.53	25.22	21.6	2.65
4	81.82	9.64	5.54	3.00
5	46.20	30.74	13.27	9.79
Designed composition	50.40	27.10	16.20	6.30

从表7可以得知：相对于设计成分，3区是富Zr贫Co相；4区主要是沿晶界析出，为富Cu相；5区是富Ti和Co相。

3 结论

1) 通过二元深共晶点与混合热的方法设计出的Cu_{50.4}Ti_{27.1}Zr_{16.2}Co_{6.3}合金可以形成直径为3 mm的完全非晶态圆棒，若减少此合金中的Co含量，得到的Cu_{50.9}Ti_{27.4}Zr_{16.4}Co_{5.3}合金也能形成直径为3 mm的完全非晶态圆棒。Cu_{50.4}Ti_{27.1}Zr_{16.2}Co_{6.3}与Cu_{50.9}Ti_{27.4}Zr_{16.4}Co_{5.3}两种合金的过冷液相区ΔT_x分别为59 K和41 K。Cu_{50.4}Ti_{27.1}Zr_{16.2}Co_{6.3}合金是目前已报道的铜基CuTiZrCo系非晶合金中形成能力最强且含Co量最高的合金。

2) 在磁性元素含量较小的铜合金体系中，含Co量的变化对合金饱和磁化强度的影响不大。样品直径由3 mm增大到5 mm时，Cu_{50.4}Ti_{27.1}Zr_{16.2}Co_{6.3}与Cu_{50.9}Ti_{27.4}Zr_{16.4}Co_{5.3}非晶基体中会析出较多的富Ti和富Co相，使样品的饱和磁化强度比完全晶态与完全非晶态的饱和磁化强度较明显增大。

REFERENCES

- [1] WANG D, LI Y, SUN B B, SUI M L, LU K, MAB E. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(20): 4029–4031.
- [2] WANG W H, LEWANDOWSKI J J, GREER A L. Understanding the glass-forming ability Cu50Zr50 alloys in terms of a metastable eutectic[J]. Journal of Materials Research, 2005, 20(9): 2307–2313.
- [3] XIA L, DING D, SHAN S T, DONG D Y. The glass forming ability of Cu-rich Cu-Hf binary alloys[J]. Journal of Physics: Condensed Mater, 2006, 18(15): 3543–3548.
- [4] INOUE A, ZHANG W, ZHANG T, KUROSAKA K. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems[J]. Acta Materialia, 2001, 49(14): 2645–2652.
- [5] INOUE A, ZHANG W. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys[J]. Materials Transactions, 2002, 43(11): 2921–2925.
- [6] CHENG Y Q, MA E, SHENG H W. Alloying strongly influences the structure, dynamics, and glass forming ability of metallic supercooled liquids[J]. Applied Physics, 2008, 93: 111913.
- [7] JIA P, GUO H, LI Y, XU J, MA E. A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility[J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 2165–2168.
- [8] XIA Jun-hai, QIANG Jian-bing, WANG Ying-min, WANHG 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.
- [9] ZHANG W, INOUE A. High glass-forming ability and good mechanical properties of new bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ag ternary system[J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(1): 234–241.
- [10] YANG Ying-jun, KANG Fu-wei, XING Da-wei, SUN Jian-fei, SHEN Qing-ke, SHEN Jun. Formation and mechanical properties of bulk Cu-Ti-Zr-Ni metallic glasses with high glass forming ability[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17: 16–20.
- [11] ZHANG Y, CHEN J, CHEN G L, LIU X J. Influence of yttrium addition on the glass forming ability in Cu-Zr-Al alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 483/484: 235–238.
- [12] MALEKANA M, SHABESTARI S G, GHOLAMPOURB R, SEYEDEIN S H. Effect of Ge addition on mechanical properties and fracture behavior of Cu-Zr-Al bulk metallic glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484: 708–711.
- [13] 杨元政, 董振江, 仇在宏, 陈小祝, 谢致薇, 白晓军. 块体非晶合金Cu₅₈Zr₂₀Ti₂₀Mo₂的形成与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(7): 1090–1095.
- [14] YANG Yuan-zheng, DONG Zhen-jiang, QIU Zai-hong, CHEN Xiao-zhu, XIE Zhi-wei, BAI Xiao-jun. Formation and mechanical properties of Cu₅₈Zr₂₀Ti₂₀Mo₂ bulk metallic glass[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(7): 1090–1095.
- [15] ZHANG W, ZHANG Q S, QIN C L, INOUE A. Formation and properties of new Cu-based bulk glassy alloys with critical diameters up to 1.5 cm[J]. Materials Research, 2009, 24(9): 2935–2940.
- [16] LOUZGUINE D V, INOUE A. Structural and thermal investigations of a high-strength Cu-Zr-Ti-Co bulk metallic glass[J]. Philosophical Magazine Letters, 2003, 83(3): 191–196.
- [17] YANG Y J, XING D W, LI C P, WEI S D, SUN J K, SHEN Q K. A new way of designing bulk metallic glasses in Cu-Ti-Zr-Ni system[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 448: 15–19.
- [18] ZHANG T, YAMAMOTO T, INOUE A. Formation, thermal stability and mechanical properties of (Cu_{0.6}Zr_{0.3}Ti_{0.1})_{100-x}M_x (M=Fe, Co, Ni) bulk glassy alloys[J]. Materials Transactions, 2002, 43(12): 3222–3226.

(编辑 龙怀中)