

添加稀土 Dy 对 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金的非晶形成能力和力学性能的影响

李冬梅¹ 谭力铭¹ 赵晴¹ 谢晗晔¹ 余鹏¹ 夏雷²

¹ 重庆师范大学物理与电子工程学院 光电功能材料重庆市重点实验室 重庆 401331

² 上海大学材料研究所 上海大学微结构重点实验室 上海 200072

摘要 使用铜模吸铸法制备 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) 系列合金, 研究了 Dy 对其非晶形成能力和力学性能的影响。结果表明, 添加 1%~2% (原子分数) 的 Dy 能明显提高 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ 合金的热稳定性和非晶形成能力。添加适量的 Dy 能提高体系的强度和塑性变形能力。还讨论了添加 Dy 元素影响 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ 体系非晶形成能力和力学性能的机理。

关键词 金属材料, 铜添加, 微合金化, 非晶形成能力, 力学性能

中图分类号 TB31

文章编号 1005-3093(2020)08-0605-06

Effect of Dy Addition on Glass-forming Ability and Mechanical Properties of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ Bulk Metallic Alloy

LI Dongmei¹, TAN Liming¹, ZHAO Qing¹, XIE Hanxi¹, YU Peng¹, XIA Lei²

¹ College of Physics and Electronic Engineering Chongqing Normal University, Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, Chongqing 401331, China

² Laboratory for Microstructure & Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Correspondent: YU Peng, Tel: (023)65362779, E-mail: pengyu@cqu.edu.cn

Supported by Chongqing Research Program of Basic Research and Frontier Technology (Nos. cstc2018jcyjAX0329 & cstc2018jcyjAX0444), and the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (No. KJZD-K201900501)

Manuscript received 2020-02-27, in revised form 2020-03-13

ABSTRACT A series of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) alloys is prepared by copper mold casting based on $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ bulk metallic glass (BMG). The effect of Dy addition on the glass forming ability and mechanical properties of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ alloy was investigated through thermodynamics and mechanical experiments. It is found that 1%~2% (atomic fraction) Dy addition can significantly improve the thermal stability of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$, and the glass forming ability of the alloy. The strength and plastic deformation ability of the alloy can be improved effectively by proper Dy addition. The influence of Dy addition on the glass forming ability and mechanical properties of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ is also discussed.

KEY WORDS metallic materials, Dy addition, micro-alloying, glass-forming ability, mechanical properties

资助项目 重庆市基础研究与前沿探索项目 (cstc2018jcyjAX0329, cstc2018jcyjAX0444) 和重庆市教委科学技术研究重点项目 (KJZD-K201900501)

收稿日期 2020-02-27 定稿日期 2020-03-13

作者简介 李冬梅, 女, 1988年生, 博士

通讯作者 余鹏, 教授, pengyu@cqu.edu.cn, 研究方向为非晶态合金材料的设计、制备与性能应用

DOI 10.11901/1005.3093.2020.063

从上世纪九十年代至今相继开发了各种块体金属玻璃(BMG),其中CuZr基BMG因其较强的非晶形成能力和优异的力学性能而备受关注。例如,Cu₆₄Zr₃₆二元BMG的玻璃转变温度为640 K,过冷液相区宽度(ΔT_x)达到46 K,压缩断裂强度达到2.0 GPa^[1];Cu₅₀Zr₅₀二元BMG的断裂强度为1.79 GPa,塑性变形达到了7.9%^[2]。微合金化能改善BMG的性能,掺杂不同原子尺寸的元素可提高体系原子排列的混乱度,从而提高合金的非晶形成能力。例如,在CuZr二元BMG中添加Al元素可制备具有更高热稳定性、强度和塑性的CuZrAl三元金属玻璃^[3],且成本较低。其中Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅的塑性应变达到18.0%,断裂强度达到2.265 GPa^[4,5]。随着Al含量(原子分数,下同)的提高Cu_{50-x}Zr_{45.5}Al_x($x=3, 5, 7$)金属玻璃体系的热稳定性先增大后减小,当Al含量为5%时体系的非晶形成能力最好,其压缩和断裂强度都随着Al含量的提高而提高,Al含量为7%的试样断裂强度达到最大^[6]。Cu-Zr-Al-Ni体系也具有较高的玻璃形成能力和热稳定性^[7]。同时,Cu-Zr-Al金属玻璃还可用作涂层材料,其较高的硬度、弹性模量、耐磨性以及耐蚀性可改善镁合金的综合性能^[8]。

以CuZrAl体系为基体添加重金属元素或稀土元素,可进一步改善其热力学性能和非晶形成能力。例如,在CuZrAl合金中添加Ag制备的直径为15 mm的Cu₄₀Zr₄₄Al₈Ag₈和直径为25 mm的Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈BMG^[9,10],以及在CuZrAl合金中添加Pd制备的直径为30 mm的Cu₃₄Zr₄₈Al₈Ag₈Pd₂块体BMG^[11,12],都具有良好的热稳定性和力学性能。上述研究结果表明,添加适量的Ag和Pd元素能显著提高CuZrAl合金体系的非晶形成能力。添加微量Fe元素能显著增大Cu₄₄Zr₄₈Al₈体系的过冷液相区宽度,并提高其塑性变形能力^[13,14]。在Cu₄₅Zr₄₈Al₇中添加稀土元素替代相同原子含量的Zr,可制备出一系列的Cu₄₆Zr_{47-x}Al₇M_x(M为稀土元素)BMG^[15]。Ce和Pr的添加量(原子分数)为4%时合金的非晶形成能力最佳,之后随着Ce和Pr含量的提高其非晶形成能力反而逐渐降低;但是,添加Tb对该合金的非晶形成能力影响不大^[16,17]。

Dy元素是重稀土元素,掺杂到合金基体更容易进入合金主相,可提高其热力学性能和非晶形成能力^[18,19]。本文在Cu₅₀Zr₄₆Al₄金属玻璃中添加稀土元素Dy制备一系列Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x($x=0\sim4$)四元合金,测试分析其相关热学、力学性质的变化,研究Dy对Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x非晶形成能力和力学性能的影响。

1 实验方法

将纯度为99.99%的金属Cu、Zr、Al和Dy按照设计的合金名义成分Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x($x=0\sim4$)(原子分数,下同)配料,在高纯氩气保护下用HM630型电弧炉反复熔炼出均匀的合金锭子,再采用铜模吸铸工艺制备成直径为1.5~5.0 mm、长度为60 mm的合金棒。

使用XRD-6100型X射线衍射仪表征合金试样的结构。使用PE-DSC8000型热分析仪对试样进行差示扫描量热(DSC)测试,保护气为氮气,升温速率为20 K/min。使用STA8000型综合热分析仪进行差热分析(DTA)测试,升温速率为20 K/min。使用RGM-300型电子万能试验机完成试样的室温准静态力学测试,应变速率为 1×10^{-4} s⁻¹。用JSM-7800F型扫描电子显微镜观测试样的断裂形貌,使用MH-VD-1000/S型多功能显微硬度计测试试样的硬度。

2 结果和讨论

2.1 Dy对Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x合金非晶形成能力的影响

在Cu₅₀Zr₄₆Al₄中添加不同含量的Dy元素替代相同摩尔比例的Cu元素,制备出不同直径的Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x($x=0, 1, 2, 3, 4$)棒状试样。图1给出了这种试样的XRD图谱。从图1a可以看出,在直径为1.5 mm的Cu₅₀Zr₄₆Al₄试样的XRD图谱中只有漫散射峰,没有出现尖锐的晶化峰,表明试样具有较好的非晶结构。直径增大到3.0 mm的试样,其衍射图谱中检测到微弱的晶化峰,说明样品含有部分晶化相。图1b、c和d分别给出了不同直径的Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x($x=0\sim4$)棒状试样的XRD图谱。可以看出,在直径为1.5 mm、Dy添加量为1%~3%试样的XRD图谱中只出现与非晶相对应的漫散射峰(图1b),证明试样为完全非晶结构。在Dy含量为4%试样的XRD图谱中出现了明显的晶化峰。图1c给出了直径为3.0 mm试样的XRD图谱,可见Dy含量为1%~2%的试样为完全非晶结构。Dy含量为3%的试样,其XRD图谱中开始出现少许晶化峰。直径为5.0 mm的所有试样,其XRD图谱中均出现明显的晶化衍射峰(图1d)。这些结果表明,Dy含量为1%~2%时,可以制备出相对于Cu₅₀Zr₄₆Al₄更大尺寸的Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x系列非晶态合金,具有更佳的非晶形成能力。表1给出了不同直径Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x($x=0\sim4$)系列合金的结构状态。

根据试样的相关热学参数可分析合金的热稳定性和非晶形成能力。图2a和b给出了直径为1.5 mm的Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x($x=0\sim3$)试样的DSC和DTA测试结

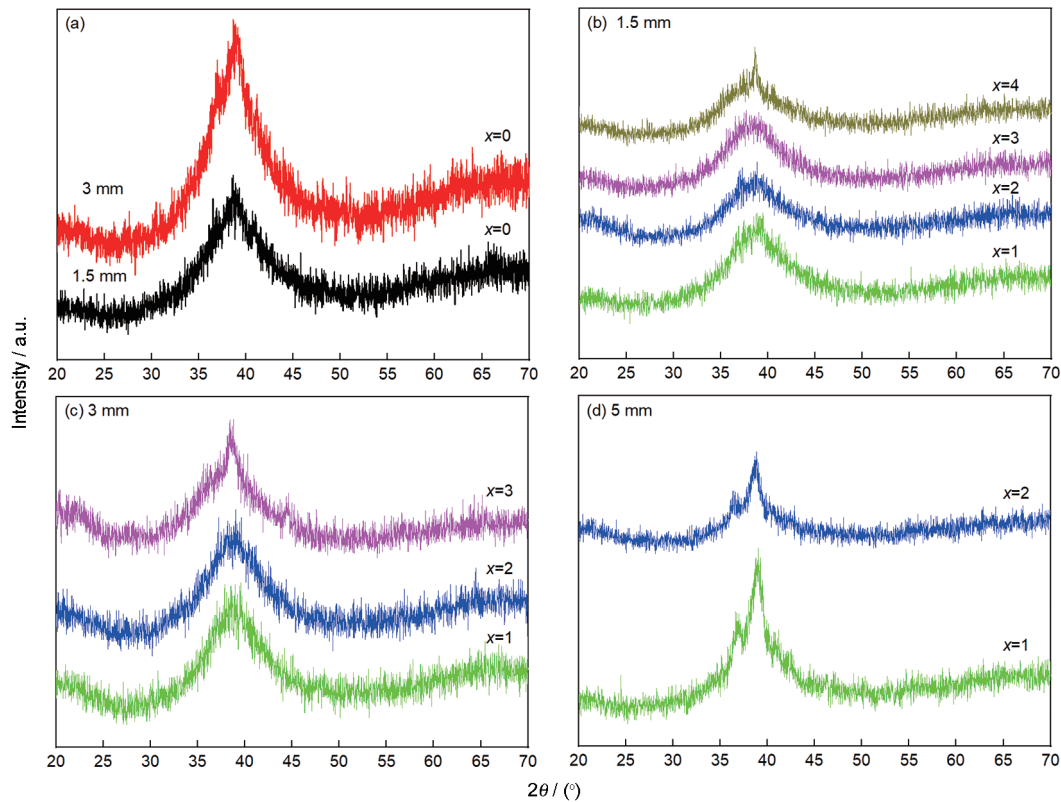


图1 不同直径 Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x(x=0~4)试样的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x(x=0~4)specimens with different diameters

表1 不同直径 Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x(x=0,1,2,3,4)试样的结构
Table 1 Structures of Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x(x=0, 1, 2, 3, 4) specimens with different diameters

Specimen	d=1.5 mm	d=3.0 mm	d=5.0 mm
Cu ₅₀ Zr ₄₆ Al ₄	A	A+C	/
Cu ₄₉ Zr ₄₆ Al ₄ Dy ₁	A	A	A+C
Cu ₄₈ Zr ₄₆ Al ₄ Dy ₂	A	A	A+C
Cu ₄₇ Zr ₄₆ Al ₄ Dy ₃	A	A+C	/
Cu ₄₆ Zr ₄₆ Al ₄ Dy ₄	A+C	/	/

Note: A—amorphous; C—crystal; A+C—mixture of amorphous and crystal

果。其中 Cu₅₀Zr₄₆Al₄ 试样的玻璃转变温度 $T_g=698.5$ K、晶化温度 $T_x=753.7$ K、熔化温度 $T_m=995.6$ K; 其过冷液相区宽度 $\Delta T_x=T_x-T_g=55.2$ K, 表征非晶形成能力的参数 $\gamma=T_x/(T_g+T_m)=0.445$ 。在 CuZr 体系中添加 Al 可提高合金的液相稳定性, 从而提高其非晶形成能力^[3]。Zr/Al 的原子尺寸比为 1.119, Al/Cu 的原子尺寸比为 1.117, 表明 Al 元素的加入提高了合金原子排列的复杂性, 从而有利于形成非晶态无序结构, 为在 Cu₅₀Zr₄₆Al₄ 体系中添加重稀土元素 Dy 提供了实验依据。表 2 归纳总结了 Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x(x=0~3) 系列试样的相关热学参数, 其中 Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x(x=1, 2, 3) 的玻璃转变温度 T_g 和晶化温度 T_x 分别为 693.4、

685.3、683.1 K 和 755.6、753.5、747.1 K; 熔化温度 T_m 分别为 988.5、993.4、996.6 K。其过冷液相区宽度 ΔT_x 分别为 66.2、68.2、64.0 K, γ 系数为 0.449、0.449、0.445。可以看出, Dy 元素的添加会降低 Cu₅₀Zr₄₆Al₄ 合金的玻璃转变温度, 并拓宽过冷液相区宽度。Dy 元素的引入会引起合金组成元素间键合性质的变化, 而玻璃转变温度和晶化温度是元素间键合变化的宏观表现^[19]。与 Cu₅₀Zr₄₆Al₄ 相比, Dy 含量为 1%~2% 的 Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x 合金的 ΔT_x 和 γ 参数都提高了, 说明添加 Dy 能提高 Cu₅₀Zr₄₆Al₄ 金属玻璃的热稳定性, 增强其非晶形成能力。而添加 3% 的 Dy 却不能进一步提高过冷液相区宽度和非晶形成能力, 说明 Dy 含量的最佳范围为 1%~2%。

上述实验结果表明, Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x(x=0~4) 合金具有良好的热稳定性和非晶形成能力。负混合焓是形成金属玻璃的有利条件^[20], 而 Cu-Dy 和 Al-Dy 的混合焓分别为 -22 kJ/mol 和 -39 kJ/mol^[19], 即 Dy 元素的引入使其与 Cu 和 Al 之间产生了较大的负混合焓, 从而更加有利于 Cu_{50-x}Zr₄₆Al₄Dy_x 体系形成金属玻璃合金。另一方面, Dy 元素与体系中主要元素的原子尺寸差都大于 23%(Cu、Zr、Al 和 Dy 原子半径分别为 0.128、0.160、0.143 和 0.177 nm), Dy 原子与周围其他原子的失配使其周围环境产生大幅度畸变, 从

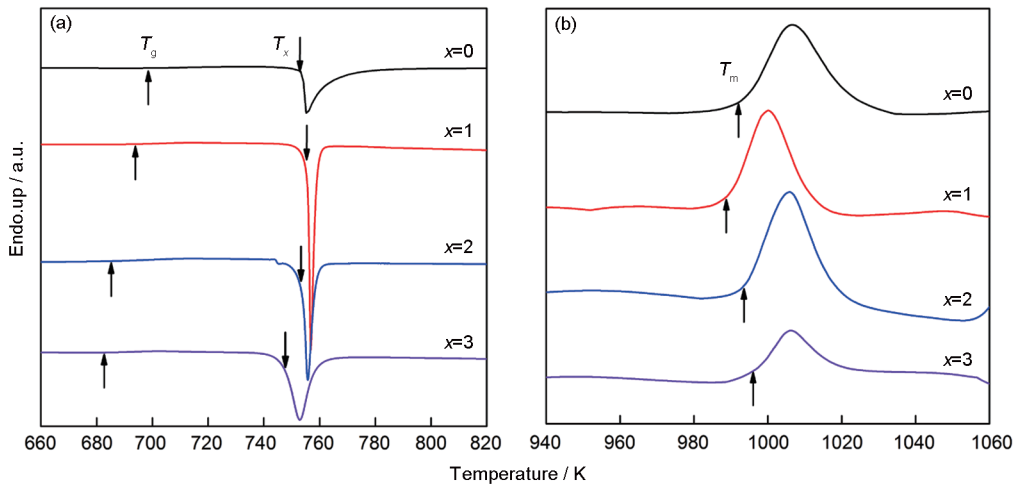


图2 直径为1.5 mm的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$)的合金样品升温速率为20 K/min时的DSC和DTA曲线
Fig.2 Curves of (a) DSC and (b) DTA of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) BMG with a diameter of 1.5 mm under the heating rate of 20 K/min

表2 直径为1.5 mm的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$)BMG 样品的热学参数

Table 2 Thermal parameters of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) BMG with a diameter of 1.5 mm

Specimen	T_g/K	T_x/K	T_m/K	$\Delta T_x/\text{K}$	γ
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$	698.5	753.7	995.6	55.2	0.445
$\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_1$	693.4	755.6	988.5	62.2	0.449
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_2$	685.3	753.5	993.4	68.2	0.449
$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_3$	683.1	747.1	996.6	64.0	0.445

Note: T_g —glass transformation temperature; T_x —crystallization temperature; T_m —melt temperature; $\Delta T_x = T_x - T_g$; $\gamma = T_x / (T_g + T_m)$

而提高体系的无序度,使合金的非晶形成能力提高^[21]。

2.2 添加Dy对 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金力学性能的影响

图3给出了直径为1.5 mm的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$)试样的室温压缩应力-应变曲线。表3总结了不同Dy含量BMG的屈服强度、断裂强度、弹性应变和塑性应变的数值。结果表明, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金试样的断裂强度为1.538 GPa,塑性应变仅为0.49%,没有明显的塑性变形过程。而Dy含量为1%~3%的合金试样的强度和塑性均显著提高,表现出明显的屈服过程和塑性变形过程。其中最明显的 $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_1$ 试样,其断裂强度和塑性分别达到2.062 GPa和7.62%。断裂强度比 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金试样提高了34%,塑性变形能力提高了约15倍。由此可见,添加适量的Dy元素可显著提高 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金的强度和塑性。

图4给出了直径为1.5 mm的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$)合金压缩试样的断裂面形貌,可见所有试样均表现为典型的非晶断口形貌^[22]。在压缩受力过

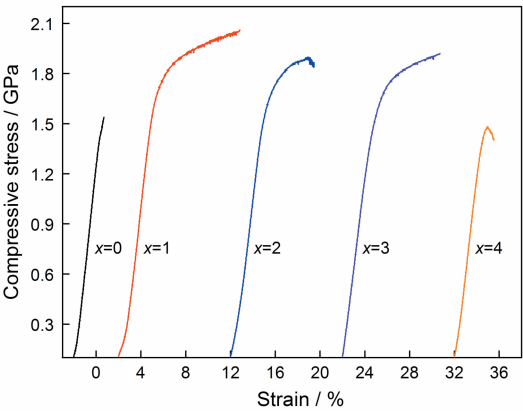


图3 1.5 mm直径 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$)BMG 试样的室温压缩应力-应变曲线

Fig.3 Compressive stress-strain curves of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) BMGs with a diameter of 1.5 mm at room temperature

表3 直径为1.5 mm的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$)BMG 的室温压缩力学参数

Table 3 Compressive mechanical parameters of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) BMGs with a diameter of 1.5 mm at room temperature

Specimens	σ_y / GPa	$\sigma_{\max} / \text{GPa}$	$\varepsilon_y / \%$	$\varepsilon_f / \%$
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$	1.375	1.538	2.21	0.49
$\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_1$	1.622	2.062	2.11	7.62
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_2$	1.512	1.866	2.14	4.52
$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_3$	1.316	1.921	2.24	6.36
$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_4$	1.293	1.401	2.15	1.29

Note: δ_y —yield strength, $\delta_{\max}$ —fracture strength, ε_y —yield strain, ε_f —fracture strain

程中蓄积的弹性变形能以绝热方式迅速释放,使材料局部软化,形成粘滞流变层,在断口出现大量清晰可见的脉状纹络^[23]。越是脆性金属玻璃其脉状纹络

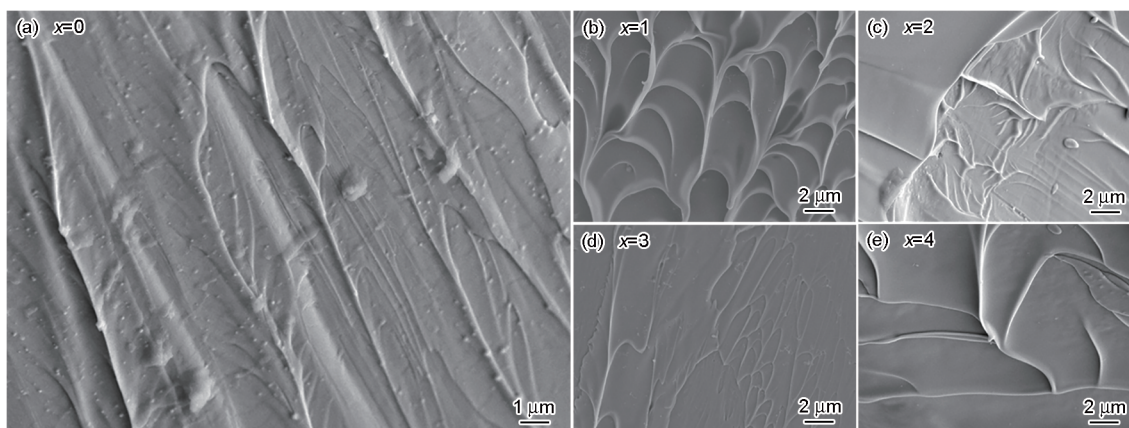


图4 直径 1.5 mm 的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) BMG 的压缩断裂形貌

Fig.4 Morphology of compressive fracture surfaces of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) BMGs with a diameter of 1.5 mm

越细小光滑,因此粗大的脉状纹络是韧性金属玻璃压缩断裂的主要特征^[24]。 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_4$ 试样虽然已有部分晶化,但其断口形貌依然呈现出典型非晶断裂形貌特征。对比各试样的断口形貌, $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_1$ 试样断口脉状纹络的密度和宽度最大(图4b),大量清晰可见,周期排布的脉状纹路反映了合金较好的塑性变形能力。其原因可能是,添加微量的 Dy 有利于剪切带的增生而非直接形成裂纹发生脆断^[25-27],在形变过程中能形成更多的剪切带,进而提高合金的塑性。 $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_1$ 试样的断口形貌,表明其具有较高的压缩强度和塑性变形能力。Qiao 等^[19]的研究结果也指出,添加 Dy 会在一定程度上修正体系的塑性变形能力和动力学弛豫过程。此外,添加 Dy 元素使 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 合金具有更加无序的原子结构,增加体系的自由体积,从而有利于合金塑性的提高。添加适量 Dy 的合金,在压缩过程中表现出明显的屈服过程和加工硬化行为。这种屈服过程、加工硬化和塑性变形行为,可能是合金强度提高的原因。

图5给出了直径为 1.5 mm 和 3.0 mm 的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) 系列合金的维氏硬度随 Dy 含量的变化趋势。由图5可见,随着 Dy 含量的提高 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ 合金的硬度逐渐降低。添加 Dy 元素使 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 基体具有更加无序的原子结构,从而增大体系的自由体积。这个结果,与 Stolpe 等提出的非晶合金自由体积的改变与其硬度变化的关系吻合^[28-30]。此外,相同 Dy 含量直径为 1.5 mm 的试样其硬度均低于直径为 3.0 mm 的试样(仅考虑完全非晶试样)。其原因是,在吸铸过程中直径为 1.5 mm 的试样比直径为 3.0 mm 的试样具有更高的冷却速率,使体系包含了更多的自由体积,使合金的硬度较低。另一方面,添加 Dy 元素也会改变体系中原子间化学键的强度,从而影响体系的力学性能。结果表明,直

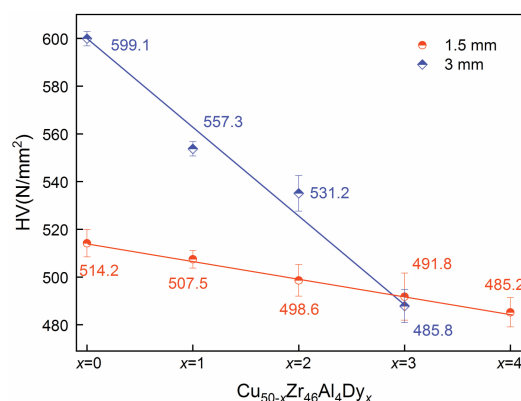


图5 直径为 1.5 mm 和 3 mm 的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) BMG 试样的维氏硬度随 Dy 含量的变化

Fig.5 Vickers hardness values of $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) BMGs with diameters of 1.5 mm and 3 mm as a function of Dy concentration

径为 1.5 mm 的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ 合金,其硬度随着 Dy 含量的提高而下降的幅度为约 5%,而直径增大到 3.0 mm 的试样其硬度下降的幅度达到 20%。综上所述,适量的 Dy 元素可提高三元 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 金属玻璃的强度和塑性,同时使其硬度有所降低。

3 结论

在 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4$ 中添加不同含量的 Dy 元素替代相同摩尔比例的 Cu 元素,用电弧熔炼铜模吸铸法可制备出不同直径的 $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{46}\text{Al}_4\text{Dy}_x$ ($x=0\sim4$) 棒状合金试样。添加 1%~2% 的 Dy 元素可显著提高合金体系的热稳定性和非晶形成能力。添加 Dy 元素提高了合金原子结构的无序度,有利于剪切带的增生,能减缓压缩过程中主裂纹的产生和扩展,从而提高合金的压缩断裂强度和塑性变形能力。同时,添加 Dy 元素使合金体系的硬度降低。

参考文献

- [1] Xu D, Lohwongwatana B, Duan G, et al. Bulk metallic glass for-

- mation in binary Cu-rich alloy series-Cu_{100-x}Zr_x ($x=34, 36, 38.2, 40$ at.%) and mechanical properties of bulk Cu₆₄Zr₃₆ glass [J]. *Acta Mater.*, 2004, 52(9): 2621
- [2] Das J, Tang M B, Kim K B, et al. "Work-Hardenable" ductile bulk metallic glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94(20): 205501
- [3] Yu P, Bai H Y, Tang M B, et al. CuZr-base bulk metallic glasses with good glass-forming ability prepared by Al addition [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2005, 54(07): 3284
(余 鹏, 白海洋, 汤美波等. 具有优良玻璃形成能力添加 Al 的 CuZr 基大块金属玻璃 [J]. *物理学报*, 2005, 54(07): 3284)
- [4] Das J, Kim K B, Xu W, et al. Ductile metallic glasses in super-cooled martensitic alloys [J]. *Mater. Trans.*, 2006, 47(10): 2606
- [5] Kim T H, Lee S R, Bae K H, et al. Effects of Al/Cu co-doping on crystal structure and chemical composition of Nd-rich phases in Nd-Fe-B sintered magnet [J]. *Acta Mater.*, 2017, 133: 200
- [6] Zhou K, Liu Y, Pang S, et al. Formation and properties of centimeter-size Zr-Ti-Cu-Al-Y bulk metallic glasses as potential biomaterials [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 656: 389
- [7] Chen W R, Wang Y M, Qiang J B. The electron concentration-constant and atomic size-constant criterion in Zr-based bulk metallic glasses [J]. *Chin. J. Mater. Res.*, 2002, 16(2): 219
(陈伟荣, 王英敏, 羌建兵等. Zr 基大块非晶合金成分的等电子浓度和等原子尺寸判据 [J]. *材料研究学报*, 2002, 16(2): 219)
- [8] Liu H B, Wang C S, Gao Y L, et al. Laser cladding amorphous composite coating of Cu-Zr-Al on magnesium alloy surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, 33(5): 709
(刘红宾, 王存山, 高亚丽等. 镁合金表面激光熔覆 Cu-Zr-Al 非晶复合涂层 [J]. *中国激光*, 2006, 33(5): 709)
- [9] Zhang Q, Zhang W, Inoue A. New Cu-Zr-based bulk metallic glasses with large diameters of up to 1.5 cm [J]. *Scr. Mater.*, 2006, 55(08): 711
- [10] Zhang W, Zhang Q, Inoue A. Synthesis and mechanical properties of new Cu-Zr-based glassy alloys with high glass-forming ability [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2008, 10(11): 1034
- [11] Zhang Q, Zhang W, Inoue A. Fabrication of new Cu₃₄Pd₂Zr₄₈Ag₈Al₈ bulk glassy alloy with a diameter of 30 mm [J]. *Mater. Trans.*, 2007, 48(11): 3031
- [12] Haratian S, Haddad-Sabzevar M. Thermal stability and non-isothermal crystallization kinetics of Ti_{41.5}Cu_{42.5}Ni_{7.5}Zr_{2.5}Hf₅Si₁ bulk metallic glass [J]. *J. Non-cryst. Solids*, 2015, 429(1): 164
- [13] Xu H, Du Y, Yu D. Effects of Y addition on structural and mechanical properties of CuZrAl bulk metallic glass [J]. *T. Nonferr. Metal Soc.*, 2012, 22(04): 842
- [14] Pan J, Chan K C, Chen Q, et al. The effect of microalloying on mechanical properties in CuZrAl bulk metallic glass [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 504: S74
- [15] Xu X, Chen L Y, Zhang G Q, et al. Formation of bulk metallic glasses in Cu₄₅Zr_{48-x}Al₇RE_x (RE=La, Ce, Nd, Gd and 0≤x≤Sat.%) [J]. *Intermetallics*, 2007, 15(8): 1066
- [16] Yao Z F, Qiao J C, Zhang C, et al. Non-isothermal crystallization transformation kinetics analysis and isothermal crystallization kinetics in super-cooled liquid region (SLR) of (Ce_{0.72}Cu_{0.28})_{90-x}-Al₁₀Fe_x ($x=0, 5$ or 10) bulk metallic glasses [J]. *J. Non-cryst. Solids*, 2015, 415(1): 42
- [17] Lee K S, Kim S, Lim K R, et al. Crystallization, high temperature deformation behavior and solid-to-solid formability of a Ti-based bulk metallic glass within supercooled liquid region [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 663(5): 270
- [18] Zhou B W, Deng L, Zhang X G, et al. Enhancement of glass-forming ability and plasticity of Cu-rich Cu-Zr-Al bulk metallic glasses by minor addition of Dy [J]. *J. Mater. Res.*, 2014, 29(12): 1362
- [19] Qiao J C, Yao Y, Pelletier J M, et al. Understanding of micro-alloying on plasticity in Cu₄₆Zr_{47-x}Al₇Dy_x (0≤x≤8) bulk metallic glasses under compression: based on mechanical relaxations and theoretical analysis [J]. *Int. J. Plastic.*, 2016, 82: 62
- [20] Yu P, Bai H Y, Tang M B, et al. Excellent glass-forming ability in simple Cu₅₀Zr₅₀-based alloys [J]. *J. Non-cryst. Solids*, 2005, 351(14-15): 1328
- [21] He G, Chen G L. Intermetallics and formation of bulk glassy alloys [J]. *Chin. J. Mater. Res.*, 1999, 13(6): 569
(何 国, 陈国良. 金属间化合物与大块玻璃合金的形成 [J]. *材料研究学报*, 1999, 13(6): 569)
- [22] Wright W J, Saha R, Nix W D. Deformation mechanisms of the Zr₄₀Ti₁₄Ni₁₀Cu₁₂Be₂₄ bulk metallic glass [J]. *Mater. Trans.*, 2001, 42(04): 642
- [23] Yang Y J, Kang F W, Xing D W, et al. Formation and mechanical properties of bulk Cu-Ti-Zr-Ni metallic glasses with high glass forming ability [J]. *T. Nonferr. Metal Soc.*, 2007, 17(1): 16
- [24] Taylor G I. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. I [J]. *Proc. R. Soc. London, Ser. A. Mathematical and Physical Sciences*, 1950, 201(1065): 192
- [25] Zhang Y, Chen J, Chen G L, et al. Glass formation mechanism of minor yttrium addition in CuZrAl alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(13): 131904
- [26] Schroers J, Johnson W L. Ductile Bulk Metallic Glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93(25): 255506
- [27] Yang B, Li X, Luo Y D, et al. Effect of minor Sn and Nb additions on the thermal stability and compressive plasticity of Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2015, 51(4): 465
(杨 滨, 李 鑫, 罗文东等. 微量添加 Sn 和 Nb 对 Zr-Cu-Fe-Al 块体非晶合金热稳定性和塑性的影响 [J]. *金属学报*, 2015, 51(4): 465)
- [28] Tan J, Zhang Y, Sun B A, et al. Correlation between internal states and plasticity in bulk metallic glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(15): 151906
- [29] Chen L Y, Setyawan A D, Kato H, et al. Free-volume-induced enhancement of plasticity in a monolithic bulk metallic glass at room temperature [J]. *Scr. Mater.*, 2008, 59(1): 75
- [30] Stolpe M, Kruzic J J, Busch R. Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass [J]. *Acta Mater.*, 2014, 64: 231