铈基块体金属玻璃的研究进展

张 博　汪卫华*

(中国科学院物理研究所, 北京 100080. * 联系人, E-mail: whw@aphy.iphy.ac.cn)

摘要　Ce基块体金属玻璃是中国科学院物理研究所首先开发出来的具有自主知识产权和独特性能的非晶合金体系. 主要介绍该材料的开发和相关的研究进展, 包括其合成、基本特性、物理性能及潜在的应用. 对目前国际上该合金的研究情况和进一步的研究方向也进行了分析.

关键词　**Ce**基块体金属玻璃　合成　性能　潜在应用

金属玻璃, 也称非晶合金, 是 20 世纪 60 年代初才出现的材料 [1]. 由于金属的特殊性, 在常规的冷却条件下, 合金熔体在冷却过程中总是很快结晶而形成晶体结构的固体. 在 20 世纪 90 年代以前, 一般需要采用至少 10^5 K/s以上的冷却速度来冷却合金熔体, 才能制备出厚度在几十到上百微米的薄带状金属玻璃. 最近 10 年来, 对金属玻璃的研究获得了很大的进展, 人们可以在多个合金体系获得毫米甚至厘米级尺寸的块状金属玻璃 [2~4]. 研究发现, 金属玻璃在多个方面具有其相应晶态合金所不具备的优异力学、化学与物理等特性, 因而成为材料与物理学家及工业部门非常感兴趣的开发研究对象. 在力学性能方面, 新型大块非晶合金的强度一般是同类晶态合金的 2 倍或更高, 如Mg基大块非晶合金的抗拉强度在室温高达 600~800 MPa以上 [5,6], 锆基大块非晶合金由于具有高的抗拉强度(超过 1.6 GPa)、高的弹性能和高的冲击断裂性能, 已经被用来制作高尔夫球杆和球头 [7]. 在化学性能方面, 由于大块非晶的高抗腐蚀性, 将有可能在海洋和工业防腐等方面得到应用. 在物理性能方面, 最典型的就是Fe基非晶的优异软磁性能、低的矫顽力以及高的磁导率 [8~10]. 最近, 由美国Poon教授领导的研究组 [11,12], 还开发出了无磁性的Fe基大块非晶合金. 我们组最近也开发出了具有大磁熵等功能特性的Gd-, Tb-, Ho-, Er-, Dy-基块体非晶合金 [13~17].

块体金属玻璃除了优良的力学、化学与物理等性能外, 还具有在过冷液体区间的独特加工性能. 对于玻璃态物质(非晶态物质)而言, 随着温度的升高, 在玻璃转变温度(T_g)就进入了黏流态的过冷液体区间. 该区间位于T_g和晶化温度(T_x)之间, 所以区间的宽度定义为两者之间的差值$\Delta T_x = T_x - T_g$. 与聚合物玻璃和氧化物玻璃类似, 块体金属玻璃一般具有较宽的ΔT_x, 通常达到 50 K以上. 利用过冷液相区的黏流态特性, 可以通过模锻和挤压等塑性成型技术将块体金属玻璃加工成精密零件 [18]. 最近, 用块体金属玻璃制作的手机外壳和微型齿轮等产品和零件也已经问世. 因此, 从一定意义上说, 块体金属玻璃兼有金属和塑料两种材料的特点. 甚至有人直接把块体金属玻璃称之为液体合金.

但是, 大多数的块体金属玻璃的T_g都很高, 一般都在 300~600℃的范围, 远比聚合物玻璃的T_g要高. 图 1 比较了不同玻璃的强度和软化温度(T_g)的关系, 我们发现, 金属玻璃强度在聚合物玻璃、石英玻璃和普通玻璃中是最高的, 它的T_g比聚合物玻璃要高, 接近于普通玻璃, 如窗户玻璃(T_g为 700℃左右 [19]). 另一方面, 和聚合物玻璃相比, 块状金属玻璃在高温下过冷液体的稳定性相对也比较低. 正是由于高的T_g和相对低的热稳定性, 人们对块体金属玻璃的过冷液体状态的研究和认识远不及聚合物玻璃. 因此, 我们希望开发出一种和聚合物玻璃的T_g同样低的块体金属玻璃. 基于这样的想法, 利用我们课题组多年积累获得的弹性模量原则, 通过筛选, 调制T_g, 在稀土铈(Ce)基合金体系中获得了突破, 首次合成了一种全新的块体非晶合金材料, 它的T_g 接近室温, 达到了 68 ℃, 远低于开水温度, 与许多聚合物塑料的T_g值差不多, 甚至更低. 并且, 该材料具有很宽的过冷区 间(达到 80 K), 可以在沸水中轻易地进行拉伸、压 缩、弯曲和压印等各种塑性变形. 本文综述了这种特殊

2007-05-08 收稿, 2007-06-05 接受
国家自然科学基金创新研究群体科学基金资助项目(批准号: 50321101)

金属材料的研制、形成规律、基本特性、在高压下的弹性行为以及潜在的应用. 本文最后还分析了国内外研究的概况, 并且对可能的研究方向作了展望.

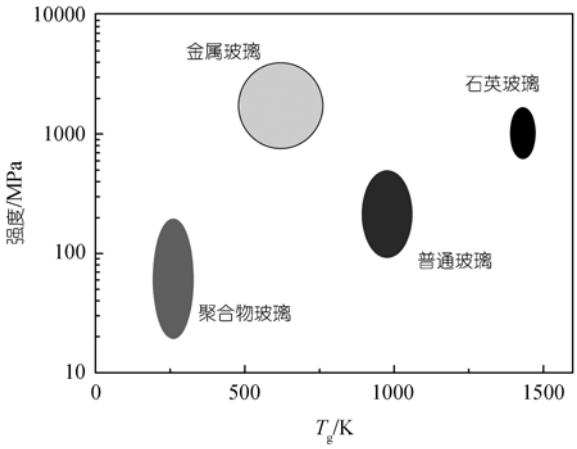

图 1 不同玻璃的玻璃温度(T_g)与强度的示意图

1 设计和合成

1.1 热力学判据

热力学上, 如果金属玻璃的T_g很低, 根据Turbull[20]早年提出的玻璃形成的定性规则, 通常好的玻璃形成合金的约化玻璃温度T_{rg}要求在 2/3 以上, 这里约化玻璃温度是指T_g和玻璃形成合金的熔点T_m或者液相线温度T_l的比值, 即$T_{rg} = T_g/T_l$[20]. 因此要求组成合金的熔点在合适的温度范围, 熔点很高的合金使用通常的熔体冷却方法来制备低T_g的金属玻璃, 原则上是困难的. 所以, 低熔点合金是获得低T_g的金属玻璃的重要热力学条件. 根据熔点来设计和寻找金属玻璃, 需要考虑两点: 一是选择不同的合金体系, 另一点是合金的成分. 确定了金属的组员, 它们之间的成分变化依旧是多种多样的. 过去的金属玻璃形成理论中最常用的共晶法则, 应该是有效的方法[2,20]. 因此, 获得低T_g的金属玻璃成分, 基本的原则是寻找熔点低的金属合金的共晶成分区.

1.2 模量规则

金属材料的热力学性质和它的模量有直接的关联, 比如, 熔点高的合金, 其模量也较大. 理论和实验结果都表明, 金属的T_m和模量近似成正比关系, 即$T_m = C \cdot K \cdot \Omega$, 这里$C$和$\Omega$都是常数, K为体模量[21]. 在金属玻璃中, T_g和体模量K之间也是线性关系, $T_g = a \cdot K/\kappa_B$, 其中a是和原子体积有关的常数, κ_B是玻尔兹曼常数[21,22]. 因此, 模量是决定T_g的重要物理量. 图 2 为我们总结的主要块体非晶合金T_g和弹性模量E之间的线性关系曲线[23,24]. T_g和弹性模量之间的正比关系说明它们有共同的物理原因, 均来源于原子间的结合力, 均反映了非晶合金化学键的能量大小. 这就告诉我们, 可以直接通过非晶合金的弹性模量来判断T_g. 图 2 揭示了E正比于 2.5 倍的T_g, 因此, 如果T_g = 400 K, E应该在 30 GPa左右.

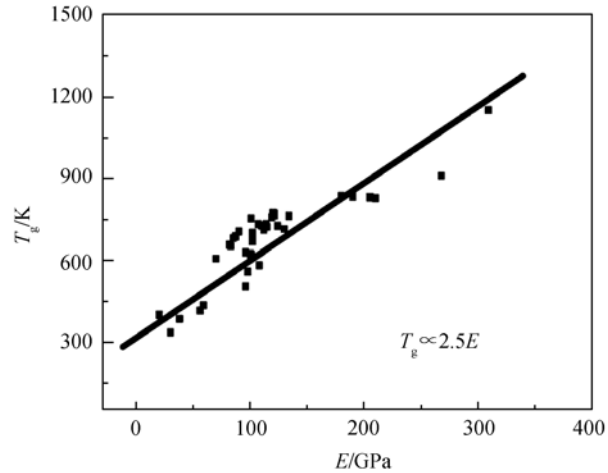

图 2 典型的块体金属玻璃T_g和杨氏模量E之间的线性关系[23]

另外, 金属玻璃的弹性模量可以近似地由组成元素的弹性模量来表示(模量混合规则), 即[25,26]

$$M^{-1} = \sum f_i M_i^{-1}, \quad (1)$$

其中 M 为计算的非晶合金的弹性常数, 可以为杨氏模量 E, 体模量 K 和切变模量 G; f_i 为组元 M_i 的原子分数. 我们组近几年来都在研究非晶合金的弹性模量与组员的弹性模量之间的联系, 结果表明多数的非晶合金的模量都可以用(1)式来描述. 这样, 可以直接根据单个元素的模量来估算金属玻璃的 T_g. 这就是根据模量来选择 T_g 的模量规则. 它清楚表明, 组元的模量值越小, 由它组成的玻璃形成合金的 T_g 也越低. 进一步来说, 如果需要降低 T_g 或者寻找低 T_g 的金属玻璃, 一定要降低组元的模量, 或者选择低模量的元素. 通常金属玻璃都有一个主要的组元, 就是我们通常说的基体组元, 如 Zr 基、Fe 基和 Cu 基等. 作为主要成分的基体组元, 如果它们的模量很低, 就有利于获取低 T_g 的金属玻璃. 有了(1)式我们就可以通过适当的元素组合来确定金属玻璃合金的 T_g.

表 1　熔点在 1300 K 以下金属元素的熔点及模量 E, G 和 K

	Li	Na	Mg	Al	Ca	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Ag	Cd	In
T_m/K	454	371	922	933	1112	693	303	1210	313	1041	1234	594	430
E/GPa	4.9	10	45	70	20	108	–	–	2.4	–	83	50	11
G/GPa	4.2	3.3	17	26	7.4	43	–	–	–	6.1	30	19	–
K/GPa	11	6.3	45	76	17	70	–	–	2.5	–	100	42	–
	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Yb	Hg	Tl	Pb	Bi
T_m/K	505	904	302	1002	1193	1071	1204	1269	1097	234	577	600	545
E/GPa	50	55	1.7	13	34	37	37	41	24	–	8	16	32
G/GPa	18	20	–	4.9	14	14	15	16	9.9	–	2.8	5.6	12
K/GPa	58	42	1.6	9.6	22	28	29	32	31	–	43	46	31

在以上规则和判据的基础上，我们选择了一组熔点和模量都比较低的金属元素. 表 1 列出了元素周期表中熔点在 1300 K以下的金属元素的熔点和模量[27]. 根据前面的分析，熔点太高的组元作为基体很难获得低T_g的金属玻璃. 进一步考虑到由于单元素的熔点比合金的高，我们考察了熔点在 1300 K以下的元素. 如果能够找到的话，理论上，我们要求的基体组元肯定会在这些元素中间. 另外从低熔点的方向来分析，熔点低于 500 K的元素作为基体；从动力学上考虑，以目前的技术是难以合成出块体金属玻璃的. 因此在 500 K<T_m<1300 K范围，可能的基体元素是 Mg, Al, Zn, Ge, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Yb, Tl, Pb和Bi. 在这些元素中间，Ge, Sr, Cd, Ba和Tl都不是常用元素，用它们作为基体组元，不在本工作的考虑范围.

剩下的组元还需要做进一步的考虑. 单元素很难获得非晶态，那么我们还需要比较这些基体组元合金的熔点. 共晶成分的熔点最低，也是最容易获得非晶的成分. 我们考察了Mg, Al, Ca, Zn, Ag, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Yb, Pb, Bi和Au这 14 个元素为基的共晶温度最低的二元共晶的成分[28]. 为了便于分析，将共晶温度按照组成它们的 14 个主要元素的原子序数从小到大的顺序排列，结果如图 3. Pb, Sn和Bi 系是共晶点温度最低的体系，但是太低，难以获得室温附近的非晶合金. Mg, Zn 和Au 体系的共晶温度在 600 K附近，仅从热力学角度看，可以获得室温附近的金属玻璃. 参考过去的实验结果，已报道Mg基和Au基的块体金属玻璃成分，Mg基金属玻璃的T_g都在 420 K(147℃)以上[29,30]；Au 体系中，Au-Si合金是最早被报道的非晶合金成分，它的T_g是 43℃(316 K)，几乎就在室温，但是它很不稳定，在室温下放置 3 h就开始晶化，24 h内就完全晶化[1]. 对于Zn合金，目前还没有报道表明其能形成金属玻璃. 本文在实验上对Zn合金也作了探索，在图 3 中列出的 3 个共晶成分的基础上，再添加一些组元，如Cu和Ni，结果发现，这些合金都不能获得非晶态，熔化的母合金流动性很差.

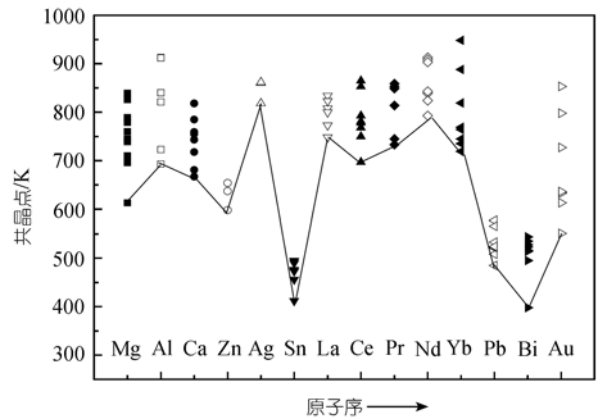

图 3　14 种低熔点元素为基的二元共晶的共晶温度

从图 3 可见, Al, Ca 和Ce合金的最低二元共晶温度比较接近，都在 700 K附近. Al是很多研究人员都想用来获得非晶合金的体系，但是它不仅T_g比较高，在 200℃附近，而且，玻璃形成能力很差，到目前为止也只能获得微米尺度的非晶[31]. 最近, Ca基的块体非晶合金已经出现了，其T_g约在 100℃以上[32].

对于 Ce 合金，在本文之前，从未发现有人报道块体非晶合金. 图 3 显示，与其他的稀土元素相比较，以稀土 Ce 为基的二元共晶合金 $Ce_{72}Cu_{28}$ 和 $Ce_{76}Co_{24}$ 是稀土元素为基的二元共晶中熔点最低的成分. 因此，Ce 基的这两个共晶温度最低的成分就是 Ce 基非晶的出发点. 事实上，除了我们前面提到的 Pb, Sn, Bi, Mg, Zn和 Al外, Ce元素的熔点在常见金属元素中是最低的，同时它也是稀土元素中熔点最低的. 除了几个非常见元素如 Li, Na, Ca, Rb, Sr, In, Cs, Ba 外, Ce 也是模量最低的金属元素.

选择开发Ce基非晶合金，还有其他的考虑. Ce元素具有特殊的电子结构，有一个孤立的 4*f* 电子. 正是由于这个特殊的电子, Ce在高压和低温下表现出可变的化合价 [33]. 因此由Ce组成的合金往往表现出复杂的压力特性和低温物理性能，比如在高压下，Ce出现体积的坍塌现象，体积可以被压缩大约 10%[34]，在低温下, Ce的化合物表现出重电子行为 [35].

另外金属Ce也是地球上储量最为丰富的稀土元素，我国稀土 Ce 的已探明储量和开采量均列世界第一.

1.3 Ce-Al-*M*(*M* = Cu, Co, Ni)块体金属玻璃

根据上面的分析，我们有两个深共晶的成分 $Ce_{72}Cu_{28}$ 和 $Ce_{76}Co_{24}$，但是他们非晶形成能力很低，不能用通常的铜模铸造方法获得块体非晶. 添加组元往往是有效地提高玻璃形成能力的方法，大块非晶大多数都是由多组元构成的. 另外添加组元还可以进一步地降低合金熔点，从而获取 T_g 更低的金属玻璃. 在向 $Ce_{72}Cu_{28}$ 合金成分附近加入 Al 元素过程中，我们就首次实现了Ce 基块体金属玻璃在实验上的突破.

Ce基块体金属玻璃的制备技术主要有熔炼和成型两步. 熔炼过程是将合金元素按照规定的质量比放在真空炉中熔化均匀. 本文所使用的熔炼设备是电弧炉和感应炉. 使用的Ce元素为工业用的纯度99.5%(质量分数)，其他元素的纯度均在 99.9%以上. 熔炼母合金至少反复 3 次，以便获得均匀的成分. 在熔炼过程中要充入氩气，并且在充入氩气之前炉膛内的真空一定要优于 2×10^{-3} Pa. 成型过程就是将母合金重熔，在和熔炼时一样的真空条件下，将熔融的母合金吹入或者吸入铜模中 [36~38]. 根据铜模内腔的形状和尺寸制备不同形状和尺寸的铸态非晶合金样品.

图 4 为Ce-Al-Cu三元块状非晶的成分范围 [38]. $Ce_{55}Al_{25}Cu_{20}$, $Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$, $Ce_{65}Al_{15}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$和 $Ce_{70}Al_{15}Cu_{15}$ 能够获得至少直径为 1 mm的非晶态棒. $Ce_{40}Al_{40}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{20}Cu_{10}$, $Ce_{80}Al_{10}Cu_{10}$, $Ce_{80}Cu_{20}$ 和 $Ce_{70}Al_5Cu_{25}$ 这 5 个成分在我们实验条件下连 1 mm的非晶样品都不能获得. 从实验研究角度来看，确定所制备的金属合金是否为完全非晶态结构，最常用的 3 种鉴定方法是X射线衍射结构分析(XRD)，差示扫描量热分析(DSC)和高分辨电子显微镜(HREM)结构观察. 图5所示为 4 个代表成分 $Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{15}Cu_{15}$ 和 $Ce_{70}Al_5Cu_{25}$ 的XRD检测结果 [38]. $Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 和 $Ce_{70}Al_{15}Cu_{15}$ 表现出典型的无序结构的特征，只有一个大的衍射包，而没有出现晶体结构的强烈的衍射峰. 相反, 1 mm的 $Ce_{70}Al_5Cu_{25}$ 铸态样品明显地显现出与晶体结构有关的衍射峰，说明其玻璃形成能力比较差. 图 6 为Ce-Al-Cu合金的热分析曲线，$Ce_{55}Al_{25}Cu_{20}$, $Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$, $Ce_{65}Al_{15}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 和 $Ce_{70}Al_{15}Cu_{15}$ 合金都呈现显著的玻璃转变吸热台阶甚至吸热峰，随后的晶化过程也十分明显. HREM观察结果也显示, Ce合金能够形成完全的非晶结构 [37].

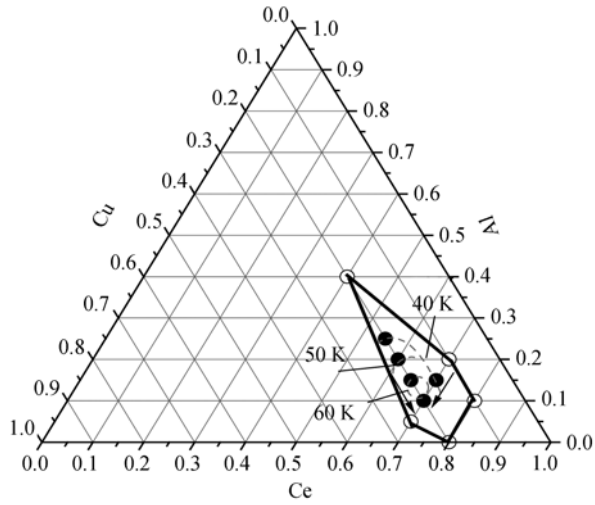

图 4 Ce-Al-Cu 三元非晶合金的成分范围

实心点示至少可以获得 1 mm 临界尺寸的成分: $Ce_{55}Al_{25}Cu_{20}$, $Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$, $Ce_{65}Al_{15}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 和 $Ce_{70}Al_{15}Cu_{15}$; 空心点示玻璃形成能力差的成分: $Ce_{40}Al_{40}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{20}Cu_{10}$, $Ce_{80}Al_{10}Cu_{10}$, $Ce_{80}Cu_{20}$ 和 $Ce_{70}Al_5Cu_{25}$; 虚线示不同的过冷液体区间 ΔT_x，箭头所指方向为 T_g点降低的成分方向 [38]

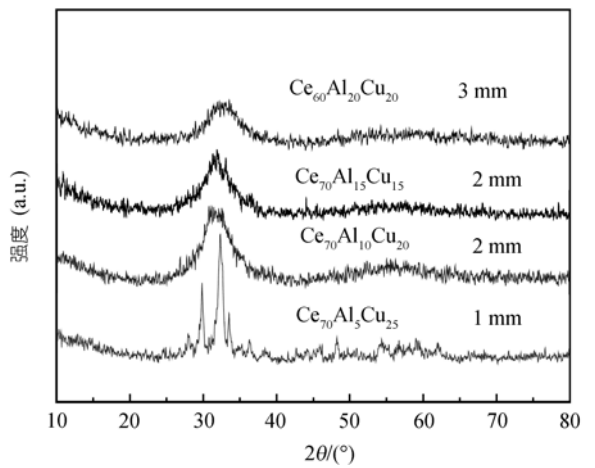

图 5 不同尺寸的 $Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{15}Cu_{15}$, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 和 $Ce_{70}Al_5Cu_{25}$ 合金铸态样品的XRD结果 [38]

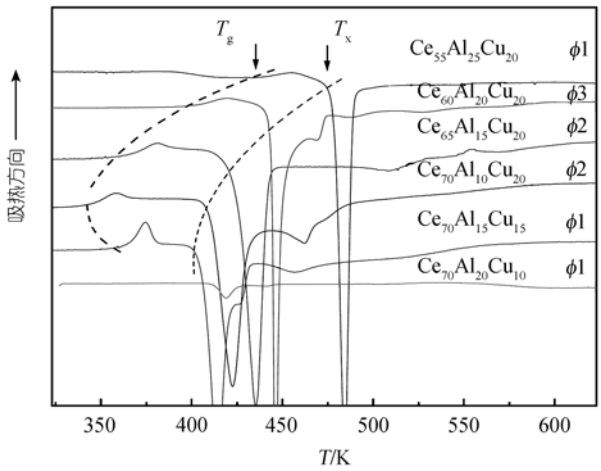

图 6　不同尺寸的$Ce_{55}Al_{25}Cu_{20}$, $Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$, $Ce_{65}Al_{15}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$, $Ce_{70}Al_{15}Cu_{15}$ 和$Ce_{70}Al_{20}Cu_{10}$ 合金铸态样品的玻璃转变和晶化过程的DSC测试结果 [38]

从图 4 中还能清楚地看到, Ce 含量的适量增加和 Al 含量的适当降低有利于降低 T_g. 这个变化的趋势正好用箭头标示在图 4 中. 从以上的实验结果可以发现, Ce-Al-Cu 三元体系中 T_g 最低的成分应该在 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 合金附近. $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 非晶的 T_g 为 68℃(341 K). $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 非晶的ΔT_x 达到 60 K. 低的 T_g 和大的ΔT_x 使 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 成为很典型的金属玻璃, 因此被命名为 MP001. 图 4 同时说明, 在一个很大的成分范围, 即在 40%≤Ce%≤80%, 5%≤Al%≤25% 和 10%≤Cu%≤25%(原子分数)的范围内, 都可以获得玻璃态.

对于Ce-Al-Co和Ce-Al-Ni系统, 在与Ce-Al-Cu体系类似的成分范围内, 也可以得到金属玻璃合金. $Ce_{60}Al_{20}Co_{20}$, $Ce_{70}Al_{10}Ni_{20}$ 和$Ce_{70}Al_{15}Ni_{15}$ 至少可以获得 1 mm 的非晶棒. 但是与 Ce-Al-Cu 体系相比, $Ce_{60}Al_{20}Co_{20}$ 金属玻璃的T_g值比较高, 达到了 424 K, 比相同成分的$Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$ 的T_g值(396 K)高了 28 K, 详细的数据可参见文献 [38].

1.4　Ce-Al-Cu-*X* 块体金属玻璃

这里*X*表示第四个组元. 三元金属玻璃的形成能力比较低, 只有 1~3 mm的临界尺寸. 要提高合金的玻璃形成能力, 同时还要保持其低的T_g. 本文采用元素掺杂的方法来达到这个要求. 在MP001 ($Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$)这个典型成分的基础上, 我们选择了 13 个添加元素, 它们是C, B, Si, Fe, Co, Ni , Zn, Nb, Mg, Zr, Sn, Y和Bi. 这 13 个元素可以按照原子尺寸分成 3 类, 其中, 小原子为C, B和Si; 中等尺寸的原子为Fe, Co, Ni, Zn和Nb; 大原子为Mg, Zr, Sn, Y和Bi. 图 7 为这 13 个添加元素和基体组元(Ce, Al和Cu)的原子尺寸半径 [38,39]. 这 13 个元素的添加量都很少, 多数都在 0.2%~5%(原子分数)的范围. 实验结果发现, Si, Fe, Co, Ni, Zn和Nb的微量添加能够提高基体成分 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 的玻璃形成能力. 2% Si和 3% Zn的添加可以将临界尺寸*D*由 2 mm提高到 3 mm. 特别有效的添加元素是Fe, Co, Ni和Nb, 如图 8, 2%以内的添加就可以将*D*值由 2 mm提高到 5~10 mm[38]. Co, Ni, Zn和Nb这些元素的添加不是越多越好, 而应在一个合适的范围, 如图 8, 添加元素的百分数和*D*值之间呈现出明显的"Λ"关系. 但添加大的原子Mg, Zr, Sn, Y和Bi对于玻璃形成能力反而起破坏作用, 2%的Y和Zr的加入, 连 1 mm直径的样品都不是非晶的. 值得说明的是, Y常常作为有效的添加元素用来提高玻璃形成能力, 但是我们的实验结果和其他研究人员报道的结果是不一样的 [40].

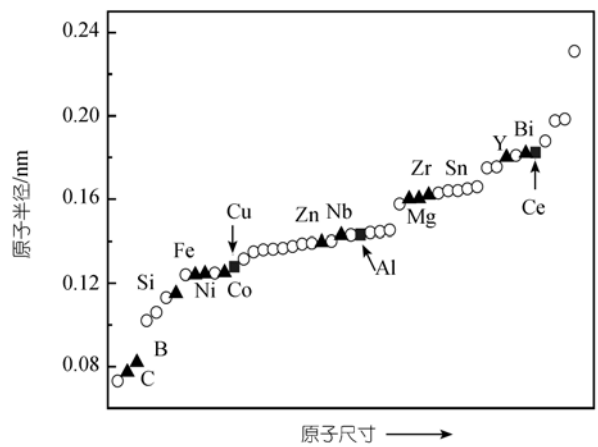

图 7　基体元素Ce, Al, Cu和添加元素包括大原子Bi, Y, Sn, Zr, Mg, 中等原子Fe, Co, Ni, Zn, Nb和小原子Si, C和B[38,39]

总的来说, 通过微量元素的添加, 确实达到了提高玻璃形成能力的目的, 同时保持了原来基体合金低 T_g 的特点. 多数添加合金(如添加 Si, Fe, Co, Ni, Zn 和 Nb 的合金)的 T_g 值都在 340~350 K 之间, 与基体成分 MP001 的 T_g 值(341 K)相比, 没有大的增加. 这说明微合金化对于金属玻璃的制备很有效.

另外, 过去许多经验的和半经验的结果都认为 $T_{rg}(=T_g/T_l)$大于 0.6 是获得块体非晶合金的基本条件 [2]. 图 9 比较了Ce基块体非晶、其他块体非晶以及传统非晶合金和氧化物玻璃的T_{rg}值. 如图 9, 具有大的玻璃

形成能力(D = 5~10 mm)的Ce基非晶合金的约化玻璃温度T_{rg}都在 0.5 以下 [41]. 这个T_{rg}值是目前块体非晶合金中最低的, 与传统的薄带Al-基 [31], Pd-Si[42]和Au-Si[1]非晶类似. 因此, 对于Ce基合金而言, 低的T_{rg}同样可以获得大尺寸的块体金属玻璃. 这表明我们对于金属玻璃形成能力的认识还不够, 过去的一些传统观念正在受到新的实验结果的挑战.

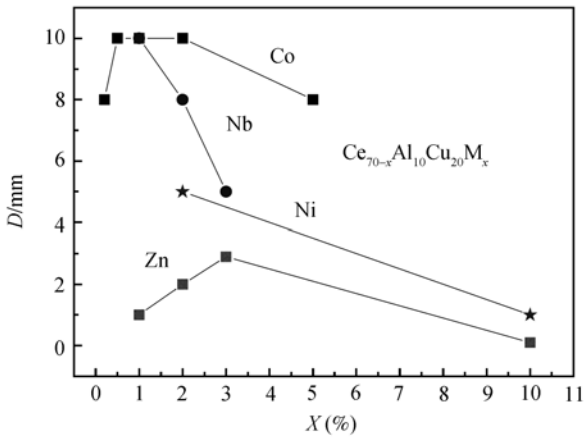

图 8 Co, Ni, Nb和Zn的添加百分数(原子分数)和临界尺寸的关系 [38]

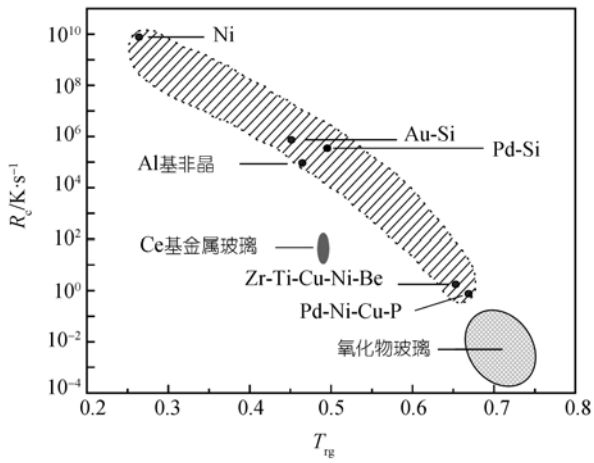

图 9 不同玻璃的T_{rg}和临界冷却速度R_c的关系 [41]

为了进一步理解Ce-Al-Cu的少量元素添加合金独特的玻璃形成机理, 我们测量了Fe, Co, Ni和Nb添加合金的超声声速(纵波波速v_l和横波波速v_s)和密度ρ, 并且由声速和密度计算出其弹性常数(杨氏模量E, 切变模量G, 体模量K和泊松比σ)[41]. 超声方法是一种对微结构的变化很敏感的技术, 它可以不破坏样品就可以精确测量固体的弹性常数 [43]. 加入Fe, Co, Ni和Nb元素(从 0.2%增加到 2%), 都会导致密度增加(从 0.9%增加到 1.3%), 说明少量元素的添加形成了更加致密的结构. E(3.04%~9.3%), G(2.58%~9.5%)和K(3.0%~ 8.9%)的显著增加说明, 原子间的相互作用力在这些少量元素添加后, 获得了显著的提高. 图 10 为 0.2%~ 1%的Co添加对ρ, v_l, v_s, E, G和K的影响 [41]. 0.2% Co的加入使得合金的密度、声速和弹性模量都有一个 明显的突变, 这些变化甚至和其他块体非晶合金完全晶化后的变化差不多, 例如Zr基块体非晶晶化后, ρ, v_l和K分别增加了 1.1%, 5.2%和3.9%[44]. 这说明少量元素的确对原来基体的局域结构产生了重要影响, 使得原子间的相互作用力发生了质的变化, 这些显著的增加来源于微量元素的引入具有比原来基体合金元素间更强的相互作用力. 过去在Al-Co-Ce薄带非晶合金中, 局域结构中最重要的特征是Al-Co之间为共价健结合 [45]. 因此, 我们推测, 本文添加的合金元素Fe, Co, Ni和Nb对基体合金的密度、声速和弹性模量的影响也来源于添加元素所引入的共价键结构. 共价键比金属键的作用力强, 所以部分共价键的存在可以显著地提高原子间相互作用力. 这就是微量元素显著提高密度、声速和模量的结构原因. 因此, 少量添加某种第四组元对玻璃形成能力的显著提高, 应该与这些添加元素所引入的结合力强、短程有序度高的共价键有关. 这对于我们认识玻璃形成的机理以及金属玻璃的结构和性质有重要意义, 为提高玻璃形成能力提供了新的方法和依据.

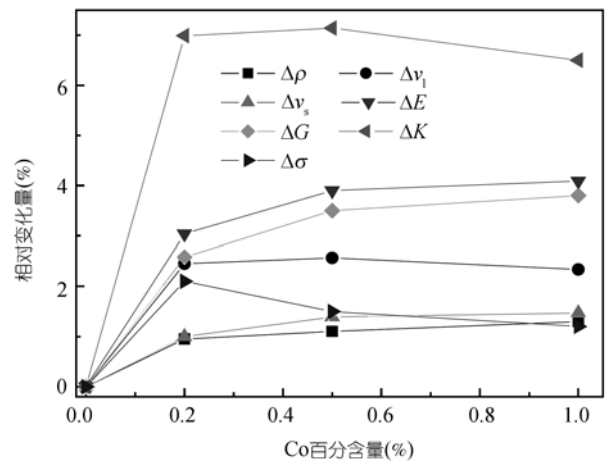

图 10 Co添加合金的ρ, v_l, v_s, E, G, K和σ相对于基体合金的变化 [41]

1.5 混合稀土基金属玻璃的合成

和纯稀土元素相比, 混合稀土的价格要便宜很

多. 因此如果能够采用混合稀土代替纯稀土Ce来制备金属玻璃样品, 就可以大大降低成本. 另外, 混合稀土含有多种成分, 这对研究更多组元金属玻璃的形成能力也有重要意义. 在前面Ce-Al-Cu金属玻璃的基础上, 我们以混合稀土(misch metal, MM)来取代Ce来制备混合稀土基金属玻璃 [46]. 混合稀土的主要成分是La(22.4%, wt%为质量分数), Ce(57.1wt%), Pr(4.2wt%), Nd(15.6wt%)和少量的杂质. 所开发的MM-Al-Cu合金的成分属于 3 个系列, 它们是MM_{90-x}-$Al_{10}Cu_x$, $MM_{85-x}Al_{15}Cu_x$和$MM_{75-x}Al_xCu_{25}$(x = 15, 10 和 7.5). 在这些成分中, 很容易就可以获得 1~3 mm直径的非晶棒, 临界尺寸与Ce-Al-Cu合金类似. 图 11 是典型的MM-Al-Cu金属塑料的DSC分析曲线, 它们都具有明显的玻璃转变吸热台阶和尖锐的晶化放热峰. 玻璃形成能力较好的$MM_{67.5}Al_{10}Cu_{22.5}$ 铸态合金的XRD测试结果也显示在图 11 中, 它有典型的非晶态结构特征, 只有一个宽化的大衍射峰和一个小的次级峰, 没有晶体相的强峰. 与Ce-Al-Cu金属玻璃一样, 适当地降低Al元素的含量, 可以降低T_g值, 含Al量最低的$MM_{67.5}Al_{7.5}Cu_{25}$ 在图 11 这些样品中具有最低的T_g值, 为 347 K. 总体来说, 混合稀土基金属玻璃和Ce基金属玻璃一样, 都有很低的T_g(在 347~390 K之间)和宽的ΔT_x(多数在 60 K左右)[46]. 以富Ce的混合稀土取代纯Ce所获得的金属玻璃, 其形成能力和纯Ce合金类似. 造成这种现象的原因可能是因为稀土元素La, Ce, Pr和Nd的化学性质类似, 因此, 由La, Ce, Pr和Nd自然混合的富Ce混和稀土的化学性质和纯Ce比较接近. 采用混合稀土取代纯稀土元素, 是一种降低Ce基金属玻璃成本的有效方法.

2 基本特性

2.1 低的玻璃转变温度

聚合物玻璃的基本特点之一就是软化温度低,

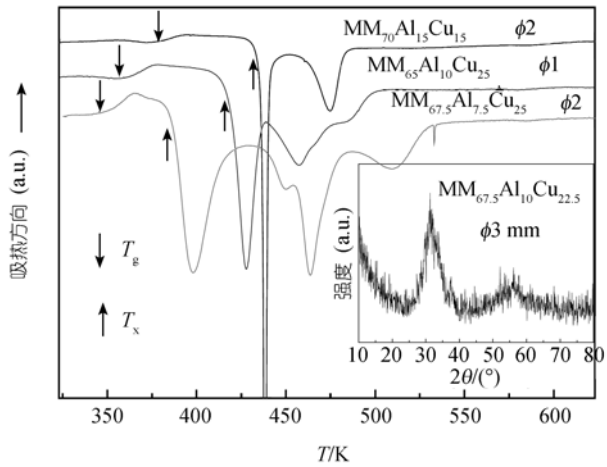

图 11　3 个典型的混合稀土基合金铸态样品 $MM_{70}Al_{115}Cu_{15}$, $MM_{65}Al_{10}Cu_{25}$和 $MM_{67.5}Al_{7.5}Cu_{25}$的 10 K/min 的 DSC 分析结果; 右下角插图为直径 3 mm 的铸态 $MM_{67.5}Al_{10}Cu_{22.5}$ 样品横截面的XRD扫描结果 [46]

即T_g低, 许多聚合物玻璃的T_g都在是室温附近. T_g是金属玻璃的重要指标. 本文开发的三元、四元Ce基以及混合稀土基金属玻璃的T_g值大多数都在 340~ 360 K之间. 远低于常压下水的沸点温度 373 K. 这是到目前为止, T_g最低的块体非晶合金体系. 表 2 列出了Ce基金属玻璃、聚丙烯和聚氯乙烯的T_g [47,48]. 图 12 比较了Ce基金属玻璃、聚合物塑料和其他块体金属玻璃的T_g和T_m, 发现Ce基金属玻璃的T_g和许多聚合物玻璃如尼龙和聚氯乙烯(PVC)一样低, 远低于开水温度, 也比其他块体金属玻璃要低得多. 与低T_g相一致, Ce基金属玻璃的模量在金属玻璃中也是最低的. 图 13 为杨氏模量E与体模量K之间的关系, 包括块体非晶合金 [44]、Ce基金属玻璃、非晶碳 [49]、聚合物玻璃 [47]、氧化物玻璃 [50]和常见的晶体合金材料 [51]. Ce基金属玻璃的E和K比其他块体非晶合金

表 2　Ce基金属玻璃、聚合物 [47]与常用的Al合金、Mg合金和钢 [48]的软化温度、机械性能和导电性的对比

材料	软化温度/℃	弹性模量/GPa	屈服强度/MPa	硬度/GPa	导电性
Ce 基金属玻璃	64~100	30	500	1.50	导电
尼龙 6	43	2.6~3.2	42~166	0.05~0.2	不导电
尼龙 66(PA66)	43	15.6~15.8	181~231	0.2~0.4	不导电
聚丙烯(PP)	–20	1.1~2.0	32~38	0.2~0.4	不导电
聚氯乙烯(PVC)	75~105	2.4~4.1	41~52	0.2~0.4	不导电
Al 合金 2014-T651		72	470	1.3	导电
Al 合金 2024-T351		73	325	1.17	导电
Mg 合金 ZE63A-T6		45	448	0.83	导电
4340 钢		200	300~900	1.95	导电

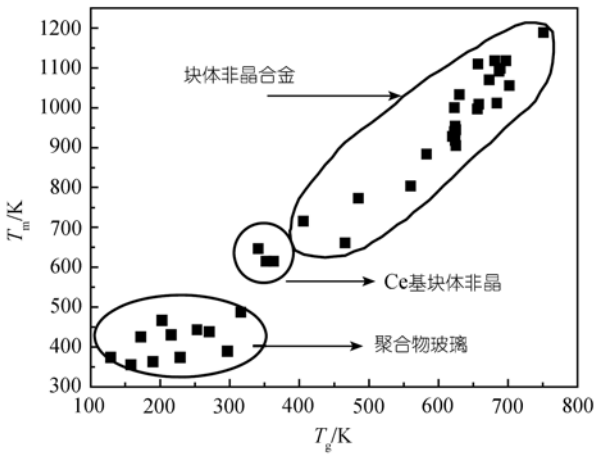

图 12 Ce 基金属玻璃、其他块体金属玻璃和聚合物玻璃的 T_g 和 T_m

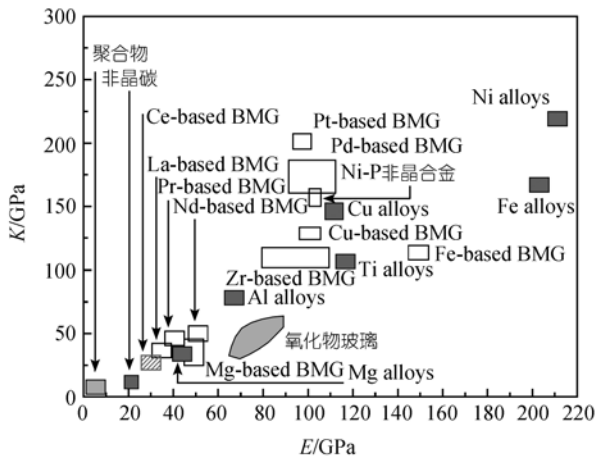

图 13 Ce 基金属玻璃(Ce-based BMG), 其他金属基的块体非晶合金(La-, Pr-, Nd-, Mg-, Zr-, Cu-, Pd-, Pt-, Fe-based BMG), 氧化物玻璃, 聚合物, 非晶碳, Ni-P 非晶和晶体合金(Mg, Al, Ti, Cu, Fe, Ni alloy)的体模量和杨氏模量的关系

低, 和非晶碳接近. 由前面的分析, 模量和 T_g 对于金属玻璃来说, 是近似成正比的. 这从模量的角度进一步证明, Ce 基金属玻璃的 T_g 是很低的. 过去, 因为块体金属玻璃的 T_g 都很高, 人们很难将金属玻璃和聚合物玻璃联系起来. Ce 基金属玻璃从实验上证实, 金属材料的软化点可以和聚合物塑料一样低. 金属和塑料之间在 T_g 上的界限已经被打破.

2.2 优良的近室温塑性

图 14(a)为典型的金属玻璃MP001 在室温和90℃下的压缩应力-应变关系曲线. 在室温时该金属玻璃表现出和其他块体非晶类似的脆性断裂, 几乎没有明显的压缩塑性 [37]. 但是当温度增加几十度, 如在 90℃时, 该金属玻璃就可以在很低的压力下实现超塑性压缩, 图 14(a)的插图是直径为 2 mm的圆柱压缩成直径为 5 mm的薄片前后的照片. 图 14(b)和(c)分别为用Ce基金属玻璃在开水中压印制成的中国科学院物理研究所的所徽图案和传统的八卦图案. 图 15 为$Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Co_1$ 金属玻璃样品在 90℃等温条件下的拉伸应力-应变曲线, 应变速率从 10^{-4}~10^{-1} s^{-1} 变

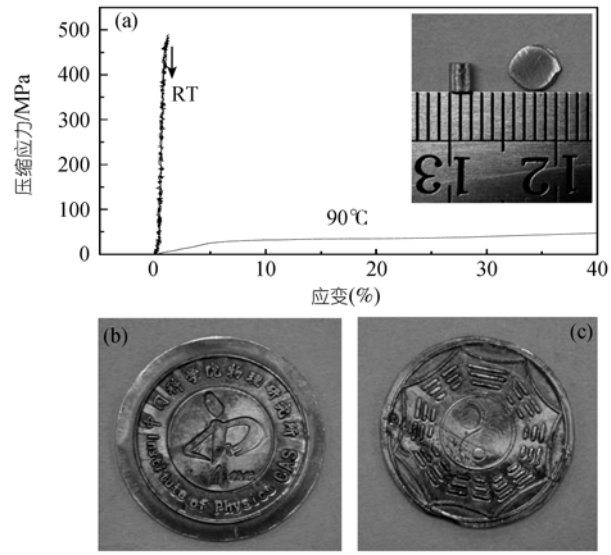

图 14 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 金属玻璃室温(RT)和 90℃时的压缩应力-应变曲线(应变速度为 10^{-3} s^{-1}, 插图为压缩前后的样品图片 [37])(a), Ce基金属玻璃在开水中压印直径为 20 mm的中国科学院物理研究所的所徽图案(b)和中国传统的八卦图案(c)

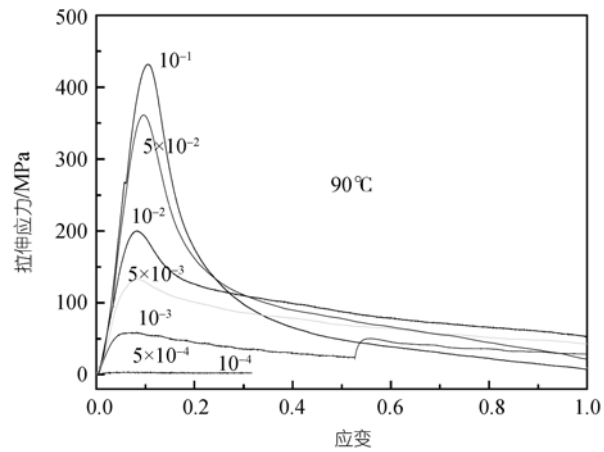

图 15 $Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Co_1$ 金属玻璃在 90℃等温条件下不同应变速率的拉伸变形行为

化了 3 个数量级. 在高应变速率下, 应力-应变曲线上都出现了一个峰, 这和其他玻璃在过冷区间的应力-应变行为类似, 并且应力峰值随着应变速率的增加而增加, 图 16 列出了在 70~130℃下等温变形过程中, 流变屈服应力值σ和应变速率$\dot{\varepsilon}$的关系. 根据著名的 Backofen关系 [52]:

$$\sigma = K\dot{\varepsilon}^m, \qquad (2)$$

其中K为常数, m为应变速率敏感指数. 并且, $m = 1$时, 表示变形是完全牛顿流体变形, 即应力和应变速率是线性关系, 也就是我们通常所说的理想的超塑性变形. 图 16 显示, 当等温变形的温度分别是 70, 80 和 90℃时, 对应的牛顿流体变形的最大应变速率分别为 2×10^{-4}, 10^{-3} 和 10^{-2} s^{-1}. 而在 100, 120 和 130℃时, 我们实验测量的整个应变速率范围都是牛顿流体变形行为, 即至少在 0.1 s^{-1} 这样的大应变速率时, 金属玻璃样品依然表现出超塑性. 图 17 为在 100℃时, $Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Co_1$金属玻璃在 10^{-3} s^{-1}速率下不同伸长量的试样. 最长的延伸率为 1680%, 即比原始试样拉长了至少 15 倍. $Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Co_1$金属玻璃的$T_g$为 68℃(341 K), T_x 为 148℃(421 K, 10 K/min的DSC测量), 因此几乎在整个宽度为 80 K的过冷液体区间, 都能够表现出超塑性变形. 本文中其他Ce基和混合稀土基的金属玻璃合金也表现出室温附近的优良 的塑性变形能力, 可以在开水中十分方便地进行压缩、拉伸、弯曲和复写等塑性加工和变形. 类似于聚合物玻璃的T_g和聚合物塑料的优良塑性, 同时兼有普通金属玻璃所具有的性质, 因此, Ce基金属玻璃也被称为“金属塑料”[37].

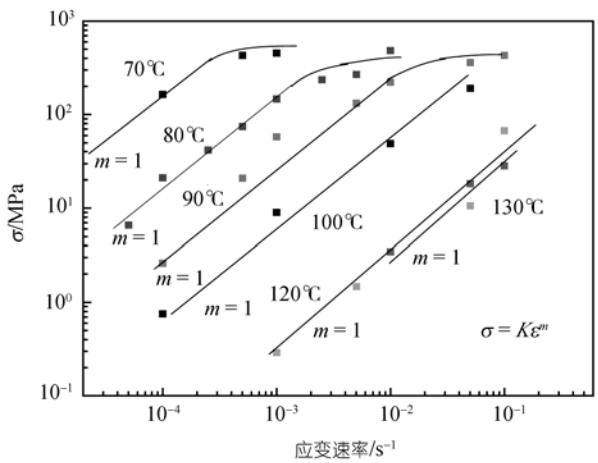

图 16　$Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Co_1$金属玻璃在不同温度下的流变应力和应变速率的关系

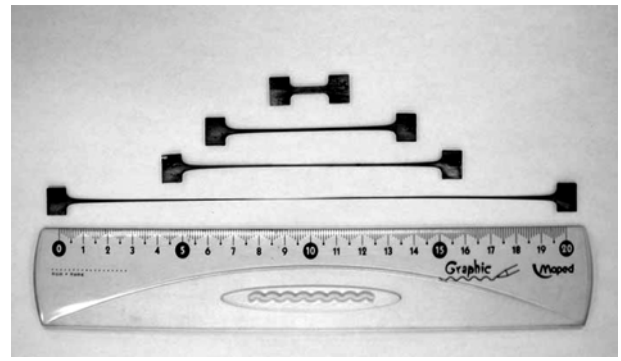

图 17　$Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Co_1$金属玻璃拉伸变形前后的试样
上面最短的试样为变形前的样品

虽然该金属玻璃在很低的温度下(如 70~130℃), 就进入了黏流态, 只需要很低的应力就可以变形, 如图 15, 在 10^{-3} s^{-1}应变速率下, 变形压力仅仅 50 MPa. 但是, 在室温时, Ce基金属玻璃的强度仍然很高, 如图 14 和表 2. 室温时, MP001 金属玻璃的断裂强度为 490 MPa, 接近于普通的Al和Mg合金的强度, 如Al合金 2014-T651 和Mg合金ZE63A-T6[48].

另外, 虽然 Ce 基金属玻璃弹性模量和其他块体非晶合金相比比较低, 但是依然比多数的聚合物玻璃高出近一个数量级, 如图 13 和表 2. 强度和弹性模量高, 有利于更加精密的塑性成型和加工. 尤其是在微纳米级的加工成型时, 强度和模量是一个重要的指标.

2.3　导电性

对于多数的聚合物玻璃来说, 都是不导电的. 由于它们没有象金属一样的自由电子, 因此多是绝缘体材料. MP001($Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$)金属玻璃的电阻率是在中国科学院物理研究所极端条件实验室 PPMS 系统(美国 Quantum Design 公司)上采用四探针技术测量的, 试样的尺寸是 6.24 mm×1.58 mm×0.90 mm. $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 金属玻璃的室温电阻率是119 μΩ·cm, 这个数值虽然比优良的导体材料的电阻率要高, 如 Ag(1.6 μΩ·cm), Au(2.2 μΩ·cm), Al(2.65 μΩ·cm), Fe(9.7 μΩ·cm)[53], 但是和Ce(74 μΩ·cm)元素的电阻率是比较接近的. 通常非晶态合金的电阻比对应成分的晶体合金高, 是晶体合金的 1~2 倍. 因此, MP001 金属玻璃比Ce元素的电阻率高出了 60%是合理的. 一般导体电阻率低于 1000 μΩ·cm, 绝缘体材料的电阻率大于 10^{15} μΩ·cm, 表 2 中列出的几种常用材料中, 聚丙烯和聚氯乙烯是绝缘体材料, 金属玻

璃、Al和Mg合金以及合金钢都是导体. 具有聚合物塑料一样优良的塑性, 同时还具有聚合物塑料所不具有的导电性, 使金属玻璃在要求导电的情况下具有优势, 例如在做扫描电子显微分析(SEM)时, 就要求材料导电性好.

2.4 热稳定性

Ce基金属玻璃的T_g接近室温, 因此它的热稳定性至关重要, 它关系到该金属玻璃能否在室温时稳定存在. 图 18 为典型的MP001 金属玻璃在T_g附近从85~120℃的TTT曲线(时间-温度-转变曲线), 实验点都是通过不同温度等温的DSC曲线获得的(120℃时等温的DSC曲线如图 18 右上角所示)[37]. 在 85℃, 晶化开始发生前的孕育时间大约是 9 h, 这和典型的Zr基金属玻璃在其T_g(大约 400℃)附近退火类似 [54]. 更重要的是, 通过外推至室温的孕育时间约为 10^{10} s, 即 200 a. 这说明该Ce基金属玻璃是能够相当长时间稳定存在的. 图18右上角所示就是在室温下放置了3个月的样品在 120℃时等温DSC测试结果, 发现样品没有发生明显晶化. 金属玻璃能否稳定地存在是非晶态物理的重要问题之一. 由于该金属玻璃的T_g接近室温, 因此是一种理想的研究金属玻璃的结构转变和结构弛豫的材料.

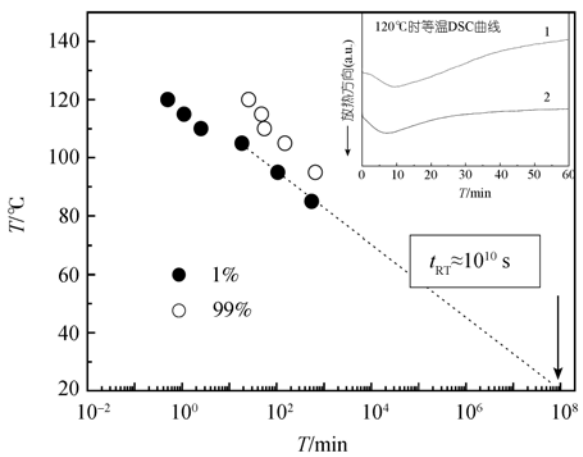

图 18 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 金属玻璃等温晶化的时间-温度-转变相图

虚线是从晶化开始点外推到室温的时间, 即在室温时晶化开始时间大约为 10^{10} s (~200 a); 右上角所示为铸态的(1)和室温下放置了 3 个月的样品(2)在 120℃时的等温DSC曲线 [37]

2.5 液体性质

Ce 基金属玻璃具有独特的T_g和较宽的过冷液相区, 研究它的玻璃转变和过冷液体的特性对理解该金属玻璃的性能十分必要. 本文测量了$Ce_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$金属玻璃从 2~200 K/min的玻璃转变过程的DSC结果 [25]. 为了研究T_g和升温速度ϕ 的动力学规律, 我们用Vogel-Fulcher方程 [55]

$$\ln\phi = \ln B - \frac{DT_0}{T_g - T_0} \tag{3}$$

来拟合 T_g 和ϕ 之间的联系, 这里 D 为强度因子, 为(3)式中控制液体偏离 Arrhenius 行为的参数, T_0 为冷却速度无限慢时的 T_g, B 为一个和材料有关的常数. 最好的拟合结果如图 19, 拟合的参数 ln$B$, D 和 T_0 分别为 8.55, 0.76 和 331 K.

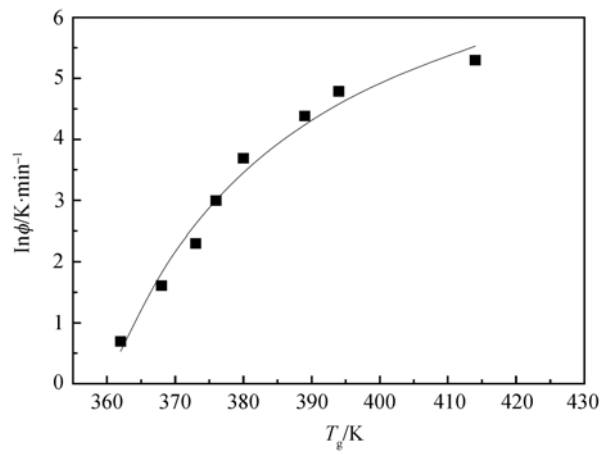

图 19 $Ce_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ 金属玻璃的T_g和升温速度ϕ之间的VFT关系 [25]

液体脆性的概念是用来描述液体结构对温度的敏感性的 [56,57]. 根据脆性的概念, 玻璃形成液体常常分为 3 类: 强的、脆性的和介于两者之间的中间性质的液体. 脆性系数m定义为 [58]

$$m = \left.\frac{\mathrm{d}\log\langle\tau\rangle}{\mathrm{d}\langle T_g/T\rangle}\right|_{T=T_g}, \tag{4}$$

其中$\langle\tau\rangle$为平均弛豫时间, T 为温度. 直接求不同温度下的弛豫时间不容易, 人们常常采用 Vogel-Fulcher 关系在特定的玻璃转变温度下确定 m 值, 即

$$m = \frac{DT_0T_g}{(T_g - T_0)^2 \ln 10}, \tag{5}$$

根据(5)式, 利用上面拟合得到的D和T_0, 取 20 K/min 时的T_g, 计算得到的m为 21. 根据Angell[56,57]的液体脆性的分类, 强的液体(弛豫时间和温度之间遵循近

似的Arrhenius关系)的脆性系数m低于 30, 并且估算的最低极限为 16, 这类玻璃形成液体的典型例子是氧化物玻璃SiO_2 和GeO_2 等. 另外, 典型的脆性玻璃形成液体是聚合物和离子溶液, 它们的m值通常都大于 100. 因此该Ce基金属玻璃的m值非常接近于强的液体的界限, 并且比其他的块状金属玻璃的m值要低, 在取相同的 20 K/min时, T_g计算出的其他金属玻璃的m值: Zr基为 34~39[59], La基大约为 32[59], Fe基 34~37[60], Mg基为 41[59], Pr基为 31[59], Pd基为 41[59,61,62]等. 较小的m值证明该Ce基金属玻璃是一种强的玻璃形成液体, 它的液体结构随着温度的变化没有脆性液体那么剧烈, 即比较稳定. 该Ce基金属玻璃的强的液体性质应该来源于它本身的比较密堆积的微观结构, 这和超声测量的微量元素添加导致的密度和弹性模量的显著增加是一致的. 这种结构含有的自由体积少, 并且存在着明显的短程有序单元.

2.6 声子软化特性

实验测量Ce基金属玻璃$Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$ 的晶化前后的密度ρ和超声波速v_l和v_s[25]. Ce基金属玻璃晶化前后的纵波波速v_l(14.4%), 横波波速v_s(20.9%), 杨氏模量E(43.6%), 切变模量G(47.8%), 体模量K(22.9%)和德拜温度θ_D(20.8%)的变化都很大, 但是密度的变化却很小, 只有 0.6%. 晶化前后的纵波和横波波速以及弹性模量的显著变化, 说明Ce基金属玻璃相对于它的晶态材料而言, 纵向和横向声子都有大的软化行为. 相反, 通常其他的大块非晶材料的晶化过程都只有明显的横向声子的软化, 而没有明显的纵波软化[21]. Ce基金属玻璃纵向声子的软化行为, 更像氧化物玻璃的纵向声子软化, 如图 20[63], 主要和纵向声子有关的v_l和K晶化后的变化分别是 Vit1 合金的 2 倍和 5 倍, 并且和氧化物玻璃的变化很类似.

这种异常的声子软化行为, 可能与它独特的结构有关. Ce基金属玻璃的特殊的声子软化现象主要是和Ce基体的独特结构有关, Ce原子具有可变的电子结构和双重的价态, 只需要较小的能量就可以改变电子能级的填充状态[33]. 另一方面, 晶化前后非常小的密度变化, 说明Ce基金属玻璃含有的自由体积少, 是一种更加密堆积的结构, 甚至比典型的Vit1 合金结构的堆积效率还要高. Ce基金属玻璃结构上的这些特点和上述强的液体行为也是一致的, 正是强的液体行为的微观结构上的原因. Ce基金属玻璃具有更加无序的结构, 这种结构含有更低的弹性能, 产生大的声子软化行为.

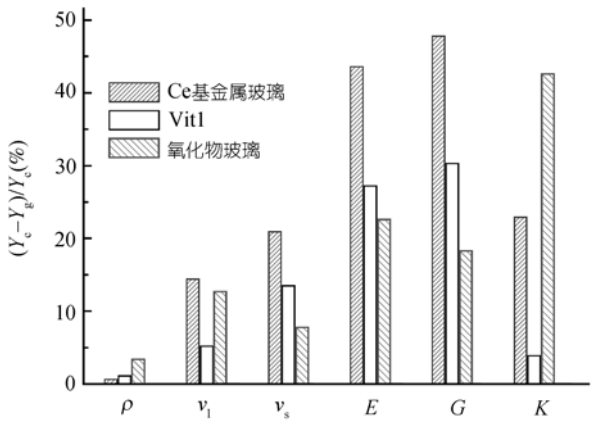

图 20　Ce 基金属玻璃 Vit1 和氧化物玻璃的晶化态与非晶态的ρ, v_l, v_s, E, G 和 K 的相对变化

$\Delta Y=(Y_c-Y_g)/Y_g(Y=\rho, v_l, v_s, E, G$和$K)$, 其中$Y_c$和$Y_g$分别为晶体和非晶的物理量[63]

3 高压下的弹性行为研究

Ce基金属玻璃在压力下也表现出独特的弹性行为. 在 0.5 GPa范围内, 我们测量了$Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$金属玻璃的超声声速$v_l$和$v_s$随压力的变化情况[63], 其超声声速$v_l$和$v_s$与压力之间是近似的线性关系, 但是它们都是负的压力导数, 即$dv_l/dp<0$, $dv_s/dp<0$. 图 21 比较了不同块体金属玻璃和非金属玻璃的v_l和v_s随压力的变化关系[63~67]. 各种玻璃的v_l和v_s对压力的导数都收集在表 3 中. 从图 21 可见, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$金属玻璃的$v_l$和$v_s$随压力的变化与其他的块体非晶合金完全相反, 其他金属玻璃的v_l和v_s都是正的压力导数. 特别是纵波v_l随着压力的变化和石英玻璃非常接近; 横波v_s随着压力的变化也是最接近氧化物玻璃(泡沫玻璃和水白玻璃). 这个结果说明Ce基金属玻璃中可能含有特殊的类似于SiO_2 玻璃的结构. 另外, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$ 金属玻璃的纵波v_l在压力下的降低比v_s大得多, 压力导数的绝对值大约相差 20 倍, 即$|dv_l/dp|\approx 20|dv_s/dp|$. 但是对于其他金属玻璃, 相差要小得多, 大约是 5 倍, 即$|dv_l/dp|\approx 5|dv_s/dp|$. 因此, 在压力作用下, Ce基金属玻璃的纵波软化要比横波大得多.

图 22 是切变模量G, 体模量K和泊松比σ随压力变化的情况. G 随着压力的变化略微增加, 在

表 3 不用玻璃的声速v_l和v_s的压力导数以及Grüneisen常数γ_l, γ_s和γ_{av}, 数据均来自文献 [63~67]

玻璃	$\frac{dv_l}{dP}$ /km·s^{-1}·GPa^{-1}	$\frac{dv_s}{dP}$ /km·s^{-1}·GPa^{-1}	γ_l	γ_s	γ_{av}
$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$(vit1)	0.055	0.014	1.65	0.86	1.12
$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_9Be_{22.5}C_1$	0.057	0.009	1.49	0.71	0.91
$Zr_{48}Nb_8Cu_{12}Fe_8Be_{24}$	0.055	0.011	1.54	0.88	1.10
$Zr_{50.6}Ti_{5.2}Cu_{18.8}Ni_{14.1}Al_{14.3}$	0.062	0.017	1.76	0.67	1.03
$Pd_{39.1}Ni_{10.1}Cu_{29.9}P_{20.9}$	0.072	0.021	2.75	2.02	2.26
$Cu_{60}Zr_{20}Hf_{10}Ti_{10}$	0.063	0.016	2.10	1.34	1.59
$Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$	−0.133	−0.007	−1.11	0.20	−0.23
非晶碳	0.150	−0.153	0.76	−0.45	−0.04
窗户玻璃	−0.009	−0.097	0.27	−0.78	−0.43
水白玻璃	−0.015	−0.053	0.22	−0.38	−0.18
泡沫玻璃	0.008	−0.046	0.27	−0.42	−0.19
SiO_2+ TiO_2 玻璃	−0.462	−0.273	−2.25	−2.10	−2.15
熔石英	−0.403	−0.218	−2.10	−1.75	−1.86
微晶玻璃	−0.390	−0.180	−3.17	−2.60	−2.79

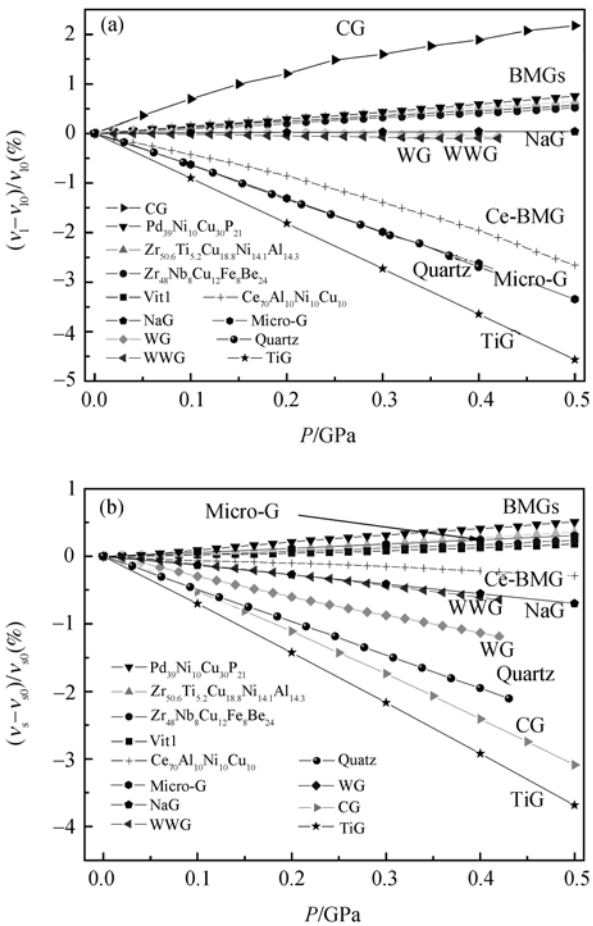

图 21 各种玻璃的纵波波速 v_l(a)和横波波速 v_s(b)随压力变化的对比

v_{l0}和 v_{s0}分别为常压下的纵波和横波波速; 块体非晶合金包括 Ce 基合金 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$, Zr 基合金($Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$(vit1), $Zr_{48}Nb_8Cu_{12}Fe_8Be_{24}$和 $Zr_{50.6}Ti_{5.2}Cu_{18.8}Ni_{14.1}Al_{14.3}$)和 Pd 基合金 $Pd_{39}Ni_{10}Cu_{30}P_{21}$; 氧化物玻璃是窗户玻璃(WG), 微晶玻璃(Micro-G), 水白玻璃(WWG), 熔石英(F-quartz), 泡沫玻璃(Na-G)和钛玻璃(Ti-G); 非晶碳是CG[63]

0.5 GPa时, 相对于常压下增加了 1.3%; 而K和σ随着压力的变化很大, 在 0.5 GPa时, 它们相对于常压下分别降低了 6.1%和 3.9%. 根据关系式$G = \rho v_s^2$[43], G的增加主要来源于密度ρ的增加, 因为$dv_s/dp<0$. 泊松比σ和密度无关, 直接反映声速v_l和v_s的相对变化, 所以对微观结构的变化十分敏感. 泊松比σ的显著变化说明Ce基金属玻璃在压力下产生了一定程度的微观结构的改变. 这种现象在Zr-, Cu-和Pd-基块体非晶合金中没有见到 [21,62,63], 它们的泊松比σ在压力下变化很小, 甚至几乎不变. 图 22 对比了Ce金属玻璃和Vit1合金在 0.5 GPa压力下的G, K和σ的相对变化 [63]. 很明显, Ce金属玻璃的K和σ与Vit1 合金差别很大. 这进一步说明, Ce金属玻璃可能具有和其他的块体非晶合金不同的独特结构.

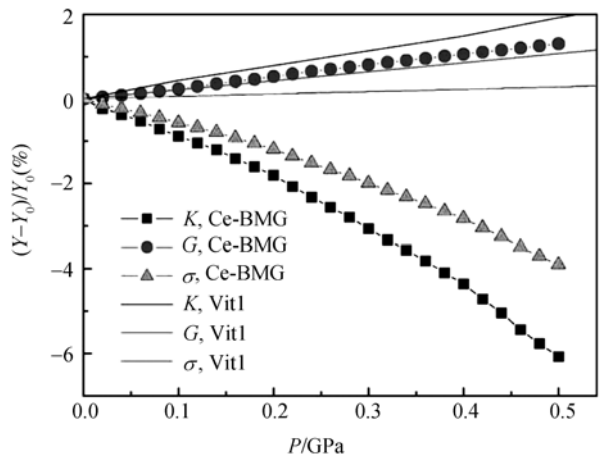

图 22 $Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$金属玻璃(Ce-BMG)和Vit1 玻璃合金随着压力变化的G, K和σ对比 [63]

Ce金属玻璃长波极限的声子振动模的非简谐特征也可以通过压力依赖的弹性常数来获得. Ce金属玻璃的Grüneisen常数可以由下面公式来计算 [43,68]:

$$\gamma_l = -\frac{K}{6C_{11}}\left[3 - \frac{3C_{12}}{K} - \frac{3\mathrm{d}K}{\mathrm{d}p} - 4\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}p}\right], \quad (6)$$

$$\gamma_s = -\frac{1}{6G}\left[2G - 3K\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}p} - \frac{3}{2}K + \frac{3}{2}C_{12}\right], \quad (7)$$

$$\gamma_{av} = \frac{1}{3}(\gamma_l + 2\gamma_s), \quad (8)$$

这里, γ_l, γ_s和γ_{av}分别为纵波、横波和平均Grüneisen常数, 并且 $C_{11} = \rho v_l^2$, $C_{12} = C_{11} - 2C_{44}$ 和 $G = C_{44} = \rho v_s^2$. 从上面的结果可以看到, 弹性常数对压力依赖关系基本上是线性的, 因此弹性常数G, K和C_{12} 对压力的导数就是拟合直线的斜率. 通过这样的方法, 由方程(6)~(8)计算的γ_l, γ_s和γ_{av}分别为−1.10, 0.20 和−0.23. Ce基金属玻璃的γ_l是大的负值, γ_s是比较小的正值, 因此γ_{av}是负的. 不同的块体金属玻璃、氧化物玻璃和非晶碳的Grüneisen常数γ_l, γ_s 和γ_{av}都列在表 3 中 [63~67], 所有的块体非晶合金除了$Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$以外都是正的$\gamma_l$, γ_s和γ_{av}. 虽然$Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$金属玻璃的横波$\gamma_s$是正值, 但是很小, 比其他的块体非晶要小得多. $Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$ 金属玻璃的纵波γ_l和氧化物玻璃(−2~−3 左右)接近. 大的负的γ_l进一步表明, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$ 金属玻璃在压力下大的软化行为, 主要由纵波软化决定的.

另外, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$ 金属玻璃的γ_l和γ_s正好为一正一负, 这种相反的趋势和非晶碳类似 [67]. 非晶碳的结构比较特别, 共价键和范德华力型的结合键同时存在 [67]. 正是由于这种复杂的结构, 非晶碳的纵波γ_l是正的, 而横波γ_s是负的. 前人的研究结果已经证实, 在用甩带方法获得的Al-Ni-Ce非晶合金中有共价键结合的短程有序结构 [45]. 共价键结合的短程有序原子团就是一个结构单元, 类似于氧化物玻璃中的四面体结构和块体金属玻璃中的二十面体原子团. 因此, 我们可以猜测, 软化模的产生就和共价键结合的原子团有关(类似于氧化物玻璃), 正常模的产生就和其他金属玻璃一样, 主要与金属键结合的结构有关. 当然, 本文这里只是一种间接的推测, 还缺乏直接的实验证据, 但是目前的结果已经有力地说明, $Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Ni_{10}$ 金属玻璃的微观结构与其他金属玻璃是不一样的.

4 微纳米加工的可行性研究

材料的加工性能十分重要. 金属和塑料很重要的差别之一就是它们可加工性能的差异. 这种对加工性能的要求, 随着现代科技的发展, 不仅体现在宏观尺度上, 在微观尺度也越来越重要. 在很多微型机械、微机电系统和其他许多精密仪器和仪表中都需要微型零件和相应的微加工技术 [69]. 在这个过程当中, 很重要的就是要寻找到合适的具有微加工能力的材料. 就金属和塑料这两种很常用的材料来说, 虽然在宏观尺度的应用上, 塑料的可加工变形能力比金属要好得多. 但是在微观尺度上, 塑料的缺点也就暴露出来, 由于它的强度和其他的机械性能比金属低, 它在微米和纳米尺度上的精确成型能力反而没有金属好. 要在微米和纳米尺度上精确的成型和加工, 需要材料具有好的可加工性, 同时还要求足够高的强度.

前面已经介绍了Ce基金属玻璃具有优良的近室温的塑性, 在很低的温度(大约在 60℃)就可以发生从非均匀脆性到均匀的流变过程的转变. 在宏观尺度上, 已经证实只需要很小的力(手工就可以实现)就可以拉伸和压缩样品, 塑性加工出复杂形状的宏观尺度(毫米尺度)的样品, 例如中国科学院物理研究所的所徽和中国传统的八卦图案. 低变形温度和变形压力, 对于微塑性成型来说, 是非常有利的. 过去在Zr基块体金属的过冷液体区间变形, 一般温度在 400℃以上, 这样的变形温度, 样品的氧化问题也更加突出, 需要采用真空条件 [69]. 因此高的变形温度要求比较复杂的设备和消耗更多的能源. 另一方面, Ce基金属玻璃的强度可以和高强度的Al和Mg合金相当 [48], 同时它的弹性模量也是一般聚合物塑料的 10 倍左右(见表 2)[37]. 这些因素说明Ce基金属玻璃很可能是理想的微加工材料.

4.1 微米级塑性成型

微米级的塑性变形主要有两个步骤: 首先是模具的制备; 其次是成型. 模具材料是硅片, 采用半导体工业中常用的光刻技术(包括光刻胶的涂敷、烘干、曝光、显影、腐蚀和光刻胶的去除等步骤)在硅片上制备出不同的图形 [70]. 本文光刻方法制备的图形是长条形和三角形. 将做好的模具硅片叠放在Ce基金属玻璃的表面, 在材料实验机上压印成型. 加热温度为 90~150℃. 在压缩时, 采用的压缩速率为 1×10^{-3} s^{-1}, 压力为 5 kN. 根据前面的结果, 在 80℃以上温度,

1×10^{-3} s^{-1} 就可以实现超塑性均匀变形. 由于炉腔比较大, 样品的尺寸比较小, 为了保证压印时系统内样品的温度均匀, 在开始压缩前, 要保温 5 min. 另外整个压缩和加热过程都是在空气中进行, 这点和其他很多块体非晶的压缩和压印工艺过程不一样. 图 23(a)和(b)分别为$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$ 样品表面压印出的长条形和三角形的阵列. 图23(a)长条形的宽度大约为 3 μm, 图23(b)中的三角形的边长也只有 8 μm, 能够看到清晰的轮廓, 说明该金属玻璃样品完全可以复制出Si模中的图形. 图 24 是采用凸模在$Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$(MP001)样品表面压印的椭圆形的阵列, 椭圆的短轴方向大约是 30 μm, 图 24 中的轮廓更加清晰, 几乎没有任何的模糊线条. 这些结果一方面说明该金属玻璃在软化状态具有良好的成型和充型能力, 另一方面说明样品强度足够高, 能够在脱模过程中保持压缩图形的形状, 不致于损坏边角. 因为压印过程是在没有任何真空和气体保护的条件下进行, 因此这样良好的成型结果, 证明Ce基金属玻璃完全可以作为一种优良的室温附近的微米加工材料. 因为聚合物玻璃的软化温度低, 聚合物玻璃可以作为机械存储介质, 即利用很小的热量(在针尖上)加热存储介质, 通过控制针尖的移动以及控制通往针尖上的脉冲电流, 就可以在表面形成存储信息的点阵结构 [71]. 考虑到优良的微米尺度上的成型能力以及它的导电性, 还有低的软化点, Ce基金属玻璃无疑是一种潜在的机械存储介质.

4.2 纳米级的 FIB 加工

聚焦离子束(FIB)加工技术是一种精密的加工技术, 在精细加工和微电子技术中有重要应用. 根据用途可以分为离子束曝光、沉积和刻蚀等, 本文采用的聚焦离子束刻蚀, 它是一个物理加工过程, 通过离子束直接作用在样品表面, 对表面进行刻蚀, 形成需要的图形结构. Ce基金属玻璃样品的FIB刻蚀加工是在中国科学院物理研究所微加工实验室的聚焦离子束刻蚀沉积系统(Focused ion beam etching & deposition system, 美国FEI公司DB235)上完成的. 离子束的分辨率为 7 nm, 离子源金属为Ga. 图 25(a)和(b)为Ce基金属玻璃样品表面用FIB刻蚀技术加工的圆孔点阵和平行长方形凹槽 [46]. 图25(a)点阵中小圆孔的直径为 200 nm, 图 25(b)中长方形凹槽的宽度为 200 nm. 离子束在与样品表面作用时形成的图形的尺寸和轮廓也比较清楚, 因此至少在 200 nm的尺度上, Ce基金属玻璃样品可以采用FIB刻蚀技术进行精确加工. 因为FIB刻蚀的精度和样品表面的原子结合力有关,

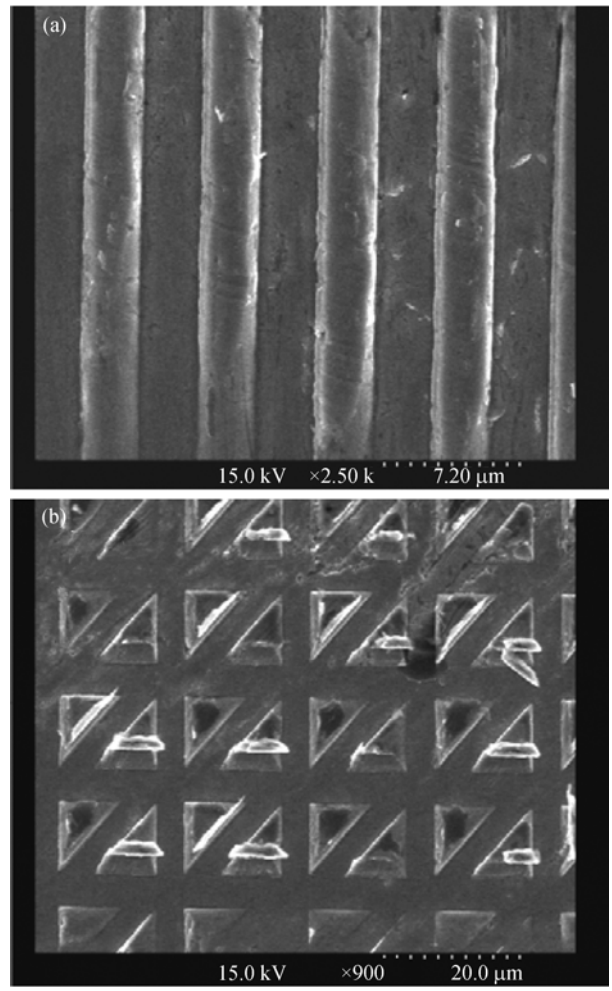

图 23 Ce 基金属玻璃的表面用硅模压印的长条形(a)和三角形(b)的图形阵列的 SEM 照片

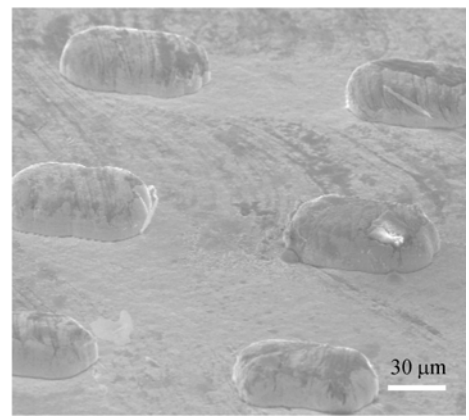

图 24 Ce基金属玻璃表面用硅模压印形成的椭圆形的凹槽 [70]

因此要得到清晰的图形边界，就需要原子结合力比较强. Ce 基金属玻璃的强度比一般的聚合物塑料要高，所以它和聚合物相比，在纳米尺度的加工上有优势，可以形成更加清晰的图形或者器件的边界. 另外，金属玻璃是导体，在加工的过程中，直接就可以用 SEM 观察，这一优点也是一般绝缘的有机物所不具备的. 导电的同时高强度使得该材料适合于 FIB 加工，可以方便地实现纳米尺度的图形和器件的制作.

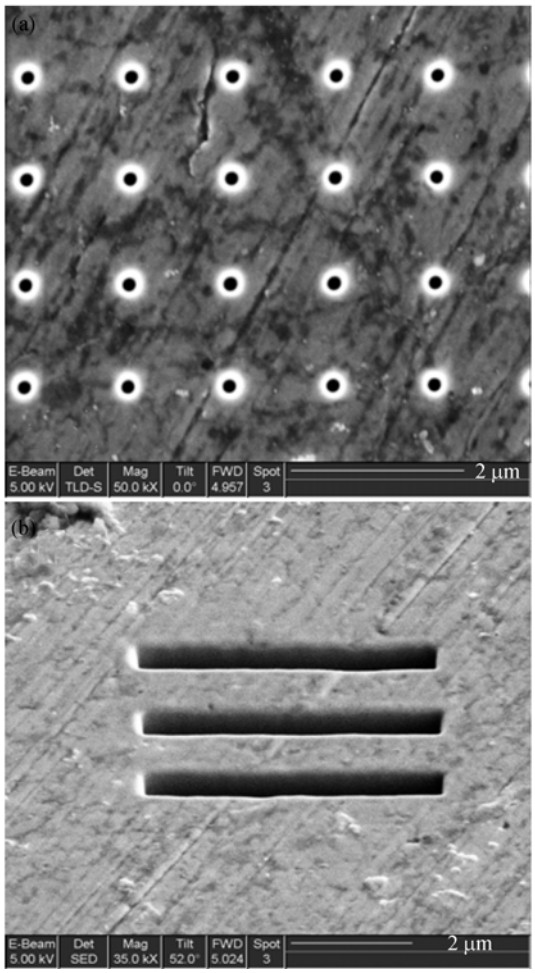

图 25 FIB刻蚀技术加工的 4×5 圆孔阵列(a)和长方形凹槽(b)的SEM照片 [46]

总之，Ce 基金属玻璃样品是一种理想的微纳米加工材料. 作为直接的微米压印成型材料，它的显著特点是比一般塑料的强度高，但是和塑料软化点类似，所以不需要高的温度和能量就可以方便地实现高精度的几个微米甚至纳米尺度的压印成型. 借助于现代的FIB加工技术, Ce基金属玻璃样品因为导电性和高的强度，也是优良的纳米加工材料，至少可以在 200 nm 尺度上进行图形和器件的制作，并且可用 SEM 来原位观察.

5 国内外的研究情况和展望

Ce基块体金属玻璃问世近3年来，已经引起了国内外的广泛关注. 日本Inoue研究组 [72]开展了Ce-Al-Cu体系的非晶合成研究，美国北卡大学吴越教授[1)]也开展了Ce-Al-Cu非晶的物性和玻璃形成机理的研究，瑞士Lőffler小组 [73]也开展了Ce基金属玻璃-聚合物的复合材料研究. Kim等人 [74]也进行了Ce-Al-Cu-Ni合金的形成和热力学性能研究，台湾海洋大学Chu等人 [70]也报道了对Ce-Al-Cu非晶合金的力学性能和塑性成型能力的研究结果. 在国内，北京航空航天大学张涛研究组 [75]、中国科学院力学研究所魏炳忱研究组 [76]和山东大学边秀房研究组 [77]也开展了Ce基非晶合金的合成和性能研究.

目前对于 Ce 基金属玻璃的研究还主要集中在合成和制备上，对它的玻璃形成能力和机制的理解还不够，多数都是实验的结果，还没有获得理论上的解释. 本文已经发现传统的玻璃形成的规则对它并不适用. 进一步开展 Ce 基合金的玻璃形成机制的研究很有必要. Ce 基金属玻璃的强的液体行为，异常的声子软化现象以及高压下独特的弹性行为，这些都说明该金属玻璃可能具有非常独特的微观结构，但是对这种结构的认识还非常肤浅.

Ce基金属玻璃具有近室温的T_g和稳定的过冷液体区. 因此，它是一个理想的模型体系来研究玻璃转变、结构弛豫、韧-脆性转变和液体过冷等一些基本物理问题. 利用该体系，我们已经开展了有关玻璃转变和结构弛豫的初步研究 [78,79].

Ce基金属玻璃在低温和高压下的性能也特别值得关注，我们已经开展了低温下的输运性质的研究，发现它表现出与晶体类似的重费米子行为 [80]，因此Ce基金属玻璃可能是一个研究电子强关联问题的新体系. 美国约翰霍普金斯大学马恩研究组 [81]发现在$Ce_{55}Al_{45}$ 合金中压力(在 2~15 GPa之间)能导致非晶-非晶相变，这种相变在非晶中是首次报道. 这个结果和本文前面$Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$ 金属玻璃在 0.5 GPa下反常的声子软化行为相一致. 如果压力足够高，理论上

1) 个人通讯

可以观察到结构上的重要变化. 法国著名的非晶材料学家Yavari[82]对$Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$金属玻璃在高压下反常的声子软化行为给予较高的评价, 认为它已经揭示了非晶在高压下会发生重要的结构转变.

由于Ce基金属玻璃具有和塑料类似的特征, 但是还具有比塑料更高的室温强度和更好的导电性, 因此具有潜在的应用价值. 已经有人研究了它和聚合物塑料进行复合的材料, 但是这方面的工作还很少. 另外对Ce基金属玻璃抗氧化性能还需要进一步研究, 日本Inoue小组[83]已经做了这方面的工作, 也只是一个开端.

总之, 作为一种全新的非晶材料, 它也揭示了许多新的物理现象. 同时, Ce 基金属玻璃的许多问题还没有较清楚的认识, 它在非晶合金这个大家族中就像是一个新生儿, 会继续吸引大家对它的关注和研究.

6 结论

根据热力学以及弹性模量规则, 采用铜模铸造的方法合成了 Ce 基块体金属玻璃. 这类材料的 T_g 多数都在 60~100℃之间, 与许多聚合物塑料差不多, 如尼龙和聚氯乙烯的 T_g, 甚至更低. 它是目前 T_g 最低的块体金属玻璃体系. 另外, 它还具有优良的近室温的塑性, 例如可以在开水中方便地进行弯曲、拉伸、压缩和压印等变形.

Ce 基块体金属玻璃的形成能力好, 形成机制独特. Ce-Al-Cu/Ni/Co 体系和混合稀土(MM)基的 MM-Al-Cu 体系都能够获得至少 3 mm 临界尺寸的非晶合金. 通过 0.2%~5%原子分数的微量元素的掺杂, Ce-Al-Cu 体系的玻璃形成能力可以显著提高到至少 10 mm 临界尺寸. 具有良好的玻璃形成能力的 Ce 合金的 $T_{rg}(=T_g/T_l)$低于 0.5, 远低于通常玻璃形成能力好的块体非晶的 T_{rg} 值(≥ 0.6), 是目前块体非晶合金中 T_{rg} 最低的体系.

Ce 基金属玻璃表现出许多其他方面的独特性质, 如室温时的高稳定性, 强的过冷液体行为, 晶化前后的异常声子软化现象. 在高压下它还表现出和其他块体非晶相反的软化行为. 在低温下它还是一种研究电子强关联问题的理想体系. 这些对于理解和认识金属玻璃材料的性能和结构都有重要意义. 它还是一个研究玻璃转变和过冷液体性质等重要物理和材料问题的优良体系.

除了基础研究以外, Ce 基金属玻璃还具有潜在的应用价值. 在可能的工业应用方面, 它已经被证实是一种可良好地进行微纳米加工的材料.

致谢 本工作得到潘明祥、王汝菊研究员、赵德乾高级工程师、剑桥大学 A. L. Greer 教授和台湾海洋大学朱谨教授在实验和讨论上的帮助.

参 考 文 献

1 Klement W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. Nature, 1960, 187: 869—870
2 Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. MRS Bull, 1999, 24: 42—56
3 Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates. Mater Trans JIM, 1995, 36: 866—875
4 Greer A L. Metallic glasses. Science, 1995, 267: 1947—1953 [DOI]
5 Kim S G, Inoue A, Masumoto T. High mechanical strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y amorphous alloys with significant supercooled liquid region. Mater Trans JIM, 1990, 31: 929—934
6 Xi X K, Zhao D Q, Pan M X, et al. On the criteria of bulk metallic glass formation in MgCu-based alloys. Intermetallics, 2005, 13: 638—641 [DOI]
7 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta Mater, 2000, 48: 279—306 [DOI]
8 Ponnambalam V, Poon S J, Shiflet G J, et al. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys. Appl Phys Lett, 2003, 83: 1131—1133 [DOI]
9 Inoue A, Shen B L, Chang C T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ system. Acta Mater, 2004, 52: 4093—4099 [DOI]
10 Shen B L, Inoue A, Chang C T. Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability. Appl Phys Lett, 2004, 85: 4911—4913 [DOI]
11 Shen B L, Akiba M, Inoue A. Excellent soft-ferromagnetic bulk glassy alloys with high saturation magnetization. Appl Phys Lett, 2006, 88: 131907 [DOI]
12 Ponnambalam V, Poon S J, Shiflet G J. Fe-Mn-Cr-Mo-(Y,Ln)-C-B (Ln = lanthanides) bulk metallic glasses as formable amorphous steel alloys. J Mater Res, 2004, 19: 3046—3052 [DOI]
13 Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, et al. Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses. Appl Phys Lett, 2006, 89: 081914 [DOI]
14 Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, et al. Hard and fragile holmium-based bulk metallic glasses. Appl Phys Lett, 2006, 88: 181909 [DOI]
15 Wang Y T, Xi X K, Fang Y K, et al. Tb nanocrystalline array assembled directly from alloy melt. Appl Phys Lett, 2004, 85: 5989—5991 [DOI]
16 Li S, Wang R J, Pan M X, et al. Bulk metallic glasses based on heavy rare earth dysprosium. Scripta Mater, 2005, 53: 1489—1492 [DOI]

17 Wei Y X, Zhang B, Wang R J, et al. Erbium- and cerium-based bulk metallic glasses. Scripta Mater, 2006, 54: 599—602 [DOI]

18 Saotome Y, Miwa S, Zhang T, et al. The micro-formability of Zr-based amorphous alloys in the supercooled liquid state and their application to micro-dies. J Mater Proc Tech, 2001, 113: 64—69 [DOI]

19 Harper C A. Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds. New York: McGraw-Hill, 2001

20 Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? Contemp Phys, 1969, 10: 473—488

21 Okamoto P R, Lam N Q, Rehn L E. Solid State Physics. In: Ehrenrein H, Spapen F, eds. San Diego: Academic Press, 1999. 52: 1—135

22 Egami T. Universal criterion for metallic glass formation. Mater Sci Eng A, 1997, 226-228: 261—267 [DOI]

23 Wang W H. Elastic moduli and behaviors of metallic glasses. J Non-Cryst Solids, 2005, 351: 1481—1485 [DOI]

24 Wang W H. Correlations between elastic moduli and properties in bulk metallic glasses. J Appl Phys, 2006, 99: 093506 [DOI]

25 Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, et al. Properties of Ce-based bulk metallic glass-forming alloys. Phys Rev B, 2004, 70: 224208 [DOI]

26 Zhang Z, Wang W H. Elastic behavior and microstructural characteristic of $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$ bulk metallic glass investigated by ultrasonic measurement under pressure. J Phys Condens Matter, 2003, 15: 4503—4509 [DOI]

27 James A M, Lord M P. Macmillan's Chemical and Physical Data. London: Macmillan Press, 1992

28 Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1990

29 Wang W H. Role of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. Prog Mater Sci, 2007, 52: 540—596 [DOI]

30 Kim S G, Inoue A, Masumoto T. High mechanical strength of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y amorphous alloys with significant supercooled liquid region. Mater Trans JIM, 1990, 31: 929—934

31 Guo F Q, Poon S J, Shiflet G J. Investigation of glass formability in Al-based multinary alloys. Scripta Mater, 2000, 43: 1089—1095 [DOI]

32 Guo F Q, Poon S J, Shiflet G J. GaAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability. Appl Phys Lett, 2004, 84: 37—39 [DOI]

33 郑子樵, 李红英. 稀土功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2003

34 Allen J W, Martin R M. Kondo volume collapse and the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in Cerium. Phys Rev Lett, 1982, 49: 1106—1110 [DOI]

35 Andres K, Graebner G E, Ott H R. 4f-virtual-bound-state formation in $CeAl_3$ at low temperatures. Phys Rev Lett, 1975, 35: 1779—1782

36 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. "Soft" bulk metallic glasses based on Cerium. Appl Phys Lett, 2004, 85: 61—63 [DOI]

37 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Amorphous metallic plastic. Phys Rev Lett, 2005, 94: 205502 [DOI]

38 Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, et al. Formation of Cerium based bulk metallic glasses. Acta Mater, 2006, 54: 3025—3032 [DOI]

39 Miracle D B, Sanders W S, Senkov O N. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. Philos Mag, 2003, 83: 2409—2428 [DOI]

40 Lu Z P, Liu C T, Porter W D. Structural amorphous steel. Phys Rev Lett, 2004, 94: 245503 [DOI]

41 Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, et al. Superior glass-forming ability through microalloying in cerium-based alloys. Phys Rev B, 2006, 73: 092201 [DOI]

42 Lu Z P, Liu C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. Acta Mater, 2002, 50: 3501—3512 [DOI]

43 Schreiber D. Elastic Constants and Measurement. New York: McGraw-Hill, 1973

44 Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. Mater Sci Eng R, 2004, 44: 45—89 [DOI]

45 Mansour A N, Wong C P, Brizzolara R A. Atomic structure of amorphous $Al_{100-2x}Co_xCe_x$ (x = 8, 9, and 10) and $Al_{80}Fe_{10}Ce_{10}$ alloys: An XAFS study. Phys Rev B, 1994, 50: 12401—12412 [DOI]

46 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Metallic plastic based on mish metals. J Non-Cryst Solids, 2006, 352: 5687—5690 [DOI]

47 Brydson J A. Plastics Materials. Oxford: Butterworth-Heinermann, 1999. Chapter 12, 18

48 Cardarelli F. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. London: Springer, 2000

49 Wang W H, Wen P, Pan M X, et al. Equation of state of bulk metallic glasses studied by an ultrasonic method. Appl Phys Lett, 2001, 79: 3947—3949

50 Wang R J, Li F Y, Wang J F, et al. Responses of glassy structure and properties to pressure and devitrification. Appl Phys Lett, 2003, 83: 2814—2816 [DOI]

51 Gray D E. American Institute of Physics Handbook. New York: McGraw-Hill, 1972

52 Kim W J, Ma D S, Jeong H G. Superplastic flow in a $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glass crystallized during deformation in a supercooled liquid region. Scripta Mater, 2003, 49: 1067—1073 [DOI]

53 James A M, Lord M P. Macmillan's Chemical and Physical Data. London: Macmillan, 1992

54 Waniuk T. Timescales of crystallization and viscous flow of the bulk glass-forming Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloys. Phys Rev B, 2003, 67: 184203 [DOI]

55 Brüning R, Samwer K. Glass transition on long time scales. Phys Rev B, 1992, 46: 11318—11322 [DOI]

56 Angell C A. Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass. J Non-Cryst Solids, 1985, 73: 1—17 [DOI]

57 Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. Science, 1995, 267: 1924—1935 [DOI]

58 Böhmer R, Angell C A. Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids. Phys Rev B, 1992, 45: 10091—10094 [DOI]

59 Perera D N. Compilation of the fragility parameters for several glass-forming metallic alloys. J Phys Condens Matter, 1999, 11:

3807—3812 [DOI]
60 Borrego J M, Conde A, Roth S, et al. Glass-forming ability and soft magnetic properties of FeCoSiAlGaPCB amorphous alloys. J Appl Phys, 2002, 92: 2073—2078 [DOI]
61 Busch R, Bakke E, Johnson W L. Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass forming alloy. Acta Mater, 1998, 46: 4725—4732 [DOI]
62 Tanaka H. Relation between Thermodynamics and kinetics of glass-forming liquids. Phys Rev Lett, 2003, 90: 055701 [DOI]
63 Zhang B, Wang R J, Wang W H. Response of acoustic and elastic properties to pressure and crystallization of Ce-based bulk metallic glass. Phys Rev B, 2005, 72: 104205 [DOI]
64 Wang W H, Wang R J, Li F Y, et al. Elastic constants and their pressure dependence of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_9Be_{22.5}C_1$ bulk metallic glass. Appl Phys Lett, 1999, 74: 1803—1805 [DOI]
65 Wang L M, Sun L L, Wang W H, et al. Elastic constants of $Pd_{39}Ni_{10}Cu_{30}P_{21}$ bulk metallic glass under high pressure. Appl Phys Lett, 2000, 77: 3734—3736 [DOI]
66 Zhang Z, Xia L, Wang R J, et al. Structural evolution and property changes in $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$ bulk metallic glass during crystallization. Appl Phys Lett, 2002, 81: 4371—4373 [DOI]
67 Wang R J, Wang W H. The Gruneisen parameter for bulk amorphous materials. J Phys Condens Matter, 2003, 15: 603—608 [DOI]
68 Lambson E F, Lambson W A, Macdonald J E, et al. Elastic behavior and vibrational anharmonicity of a bulk $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass. Phys Rev B, 1986, 33: 2380—2385 [DOI]
69 Kawamura Y, Shibtata T, Inoue A, et al.Workability of the supercooled liquid in the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ bulk metallic glass. Acta Mater, 1998, 46: 253—260 [DOI]
70 Chu J P, Chiang C L, Wijaya H, et al. Compressive deformation of a bulk Ce-based metallic glass. Scripta Mater, 2006, 55: 227—230 [DOI]
71 Marsh G. Data storage gets to the point. Mater Today, 2003, 7: 38—43
72 Bian Z, Inoue A. Ultra-low glass transition temperatures in Ce-based bulk metallic glasses. Mater Trans JIM, 2005, 46: 1857—1860 [DOI]
73 Kündig A A, Schweizer T, Schafler E, et al. Metallic glass/polymer composites by co-processing at similar viscosities. Script Mater, 2007, 56: 289—292 [DOI]
74 Kim J H, Park J S, Jeong H T, et al. Fabrication of Misch metal-Al-Ni-Cu-C bulk metallic glass matrix composite by gravitational casting in air atmosphere. Mater Sci Eng A, 2004, 386: 186—193 [DOI]
75 Li R, Pang S, Men H, et al. Ce-rich misch metal-based bulk metallic glasses with high glass-forming ability. Mater Trans JIM, 2005, 46: 2291—2294 [DOI]
76 Wei B C, Zhang T H, Li W H, et al. Indentation creep behavior in Ce-based bulk metallic glasses at room temperature. Mater Trans JIM, 2005, 46: 2959—2962 [DOI]
77 Guo J, Bian X F, Meng Q G, et al. Glass-forming ability and fragility of $RE_{55}Al_{25}Co_{20}$ (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) alloys. Scripta Mater, 2006, 55: 1027—1030 [DOI]
78 Luo Q, Zhang B, Zhao D Q, et al. Aging and stability of cerium-based bulk metallic glass. Appl Phys Lett, 2006, 88: 151915 [DOI]
79 Liu X F, Zhang B, Wen P, et al. The slow beta-relaxation observed in Ce-based bulk metallic glass-forming supercooled liquid. J Non-Cryst Solids, 2006, 352: 4013—4016 [DOI]
80 Tang M B, Bai H Y, Wang W H, et al. Heavy-fermion behavior in cerium-based metallic glasses. Phys Rev B, 2007, 75: 172201 [DOI]
81 Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, et al. Polyamorphism in a metallic glass. Nat Mater, 2007, 6: 192—197 [DOI]
82 Yavari A R. Metallic glasses: The changing faces of disorder. Nat Mater, 2007, 7: 181—182 [DOI]
83 Bian Z, Inoue A. New Ce-Cu-Al-Zn bulk metallic glasses with high oxidation resistance. Mater Trans JIM, 2006, 47: 2599—2602 [DOI]