



玻璃态金属塑料

李建福, 王军强, 刘晓峰, 赵昆, 张博, 白海洋, 潘明祥, 汪卫华*

中国科学院物理研究所, 北京 100190

* 联系人, E-mail: whw@aphy.iphy.ac.cn

收稿日期: 2009-12-29; 接受日期: 2010-05-01

摘要 报道了 Ce-, LaCe-, CaLi-, Yb-和 Sr-基等系列块体金属玻璃, 这些金属玻璃同时具有塑料和金属合金的性质, 因此被命名为玻璃态金属塑料. 玻璃态金属塑料具有非常低的玻璃转变温度($T_g \approx 25 \sim 150^\circ\text{C}$)和低的杨氏模量(约 20~35 GPa). 类似于玻璃态的塑料, 金属塑料在过冷液相区表现出宏观、微观甚至纳米尺度的塑料一样的优异变形行为, 它们可以在很低的温度下进行加工, 如在热水中拉伸、压缩、弯曲和压印. 室温下, 金属塑料表现出金属特性, 它们具有高的热和电导率、优异的力学性能以及其他独特的性质. 金属塑料具有潜在的应用, 同时是研究非晶态物理问题的一个很好的体系.

关键词 玻璃态金属塑料, 合成, 低玻璃转变温度, 热塑性, 性质

PACS: 81.05.Kf, 81.05.Zx, 64.70.Pf, 62.65.+k, 81.20.Hy

作为广泛应用的两种材料, 聚合物玻璃和金属合金具有相对的性质. 聚合物玻璃具有较低的玻璃转变温度(T_g)、稳定的过冷液相区、好的玻璃形成能力(GFA)和比金属合金低得多的密度^[1,2]. 由于以上独特的性质, 玻璃态聚合物表现出优异的热塑性成型和复印能力, 但是它们的力学性能很差, 特别是强度很低. 相对而言, 金属合金具有良好的力学性能, 如较高的强度和延展性. 特别的是, 金属玻璃表现出优异的力学性能, 它们具有高达约 2%的弹性应变和高的压缩强度^[3], 比同成分晶体合金的高得多. 相对于聚合物玻璃, 因为它们较高的熔化温度, 金属合金在很高的温度下才可以铸造成型. 不同于传统的金属合金, 大多数金属玻璃可以在过冷液相区的一个较低的温度下进行加工, 如成型和复印等, 但是相对于聚合物玻璃, 金属玻璃的 T_g 大多要高得多^[4]. 因此, 发展 T_g 低于聚合物玻璃的金属玻璃是重要的. 这些

金属玻璃将具有和塑料一样的良好低温热塑性以及优异的室温力学性能和电特性. 集聚合物玻璃和金属合金的优异性能于一身使得这类金属玻璃具有很大的应用潜力.

对块体金属玻璃(BMGs)大量弹性模量和 T_g 数据的总结, 显示出在杨氏模量和 T_g 之间存在一定关系^[5,6]: 弹性模量越小, 相应的 T_g 越低. 另一方面, 块体金属玻璃的弹性常数 M 和组成元素弹性常数 M_i 的加权平均值有一定关联^[5]: $M^{-1} = \sum f_i \cdot M_i^{-1}$, 其中 f_i 是组成元素的原子百分比. 以上结果说明块体金属玻璃的 T_g 与组成元素的弹性模量之间有很强的关系, 依据这种关系, 可以合成低 T_g (25~200°C)的玻璃态金属塑料. 本文中, 我们主要报道包括 Ce-, LaCe-, CaLi-, Yb-以及 Sr-基块体金属玻璃在内的玻璃态金属塑料的合成, 并研究这些玻璃态金属塑料的热动力学、力学以及热塑性性质.

1 实验过程

Ce-和 La-基合金通过电弧熔炼纯金属而成, 熔炼过程中有 Ti 吸氧后的 Ar 气氛保护, 然后合金锭重新熔化再吸铸到 Cu 模具中形成圆柱或板状样品. CaLi-, Yb-和 Sr-基合金通过电磁感应熔炼而成, 置于石英管中的纯金属原料在 Ar 气氛保护下熔炼, 然后通过石英管底部的孔喷铸到 Cu 模具中得到样品. 铸态合金的非晶态结构通过 X 射线衍射分析(XRD)测定, 所用仪器为 MAC M03 XHF diffractometer, 射线为 Cu K α 谱线. 热分析分别在 PerkinElmer DSC-7 型差热扫描分析仪(DSC)和 Mettler Toledo DSC822e 上进行, 升温速率从 5~100 K/min. 超声数据采用脉冲回波法测量, 所用仪器为 MATEC 6600 超声测量系统, 灵敏度为 0.5 ns^[7]. 密度 ρ 采用阿基米德原理测量, 测量精度在 0.1% 以内. 弹性常数(杨氏模量 E , 剪切模量 G , 体弹模量 K 和泊松比)可以由超声波速和密度计算得到^[7]. 模压成型和光刻样品的表面形貌和断裂特征由扫描电子显微镜(SEM)图像揭示. 合金的电阻率通过物理特性测量系统(PPMS)测得.

2 实验结果和分析

2.1 玻璃态金属塑料的设计和合成

根据模量规则, 我们选择具有低杨氏模量 E (< 40 GPa) 的元素做为基元和主要组元以合成低 T_g 的金属塑料. 第一种玻璃态金属塑料以 Ce 元素 ($E=34$ GPa) 为基元, 于 2005 年首次报道^[8]. 图 1 显示的是 Ce₇₀-Al₁₀Cu₂₀ 玻璃态金属塑料的 DSC 曲线, 其中玻璃转变和晶化放热峰证实了 Ce-基 BMG 的玻璃态本质. 从 DSC 曲线中可以得到相关的热力学参数. 其中合金的 T_g 为 341 K, 比大多数块体金属玻璃的要低得多^[9,10](典型的 Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}(Vit1)的 T_g 做为比较在图 1 中也给出), 而和聚合物玻璃的相近^[1], 甚至低于水的沸点. 合金的晶化温度(T_x)为 408 K, 相应的过冷液相区很大($\Delta T_x=T_x-T_g=67$ K).

通过成分调制替代基元或主元素或微量元素的掺杂^[11], 可以合成一系列玻璃态金属塑料. 表 1 列出各种玻璃态金属塑料的成分及其热力学参数. 表 1 中一类是 Ce-基块体金属玻璃, 由调制合金中的元素得到, 其中 Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ BMG 具有三元 Ce-基块体金属玻璃中最低的 T_g , 并且所有 Ce-基块体金属玻璃的

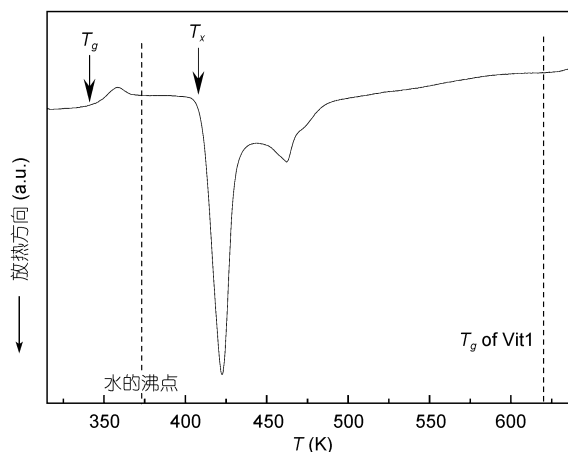


图 1 铸态 Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ BMG 的 DSC 曲线

升温速率为 10 K/min. Vit1 的 T_g 和水的沸点在图中用点划线标出

T_g 都和聚合物玻璃的在同一范围^[12]. 进一步可以看到, Ce_{70-x}Al_xCu₂₀ 合金的 T_g 随其中 Ce ($E=34$ GPa) 含量的减小或 Al ($E=70$ GPa) 含量的增加而降低, 这符合模量规则^[4-6]. 在 Ce-基合金中, Ce_{69.5}Al₁₀Cu₂₀Co_{0.5} 具有最大的 ΔT_x (82 K), 并且随之表现出好的热塑性变形能力^[9,13]. 在元素周期表中镧系元素 La 和 Ce 相邻, 它们具有相似的原子半径和模量. 因此, Ce 和 La 或者 LaCe 混合稀土都是合成金属塑料的优良的基元^[14-16]. 用 La 部分替代 Ce₆₈Al₁₀Cu₂₀Co₂ BMG 中的 Ce 元素, 可以合成一系列 LaCe-基玻璃态金属塑料, 它们的 T_g 分布于 352 K 到 374 K^[17](见表 1). 通过引入 Li 元素 (杨氏模量为 4.9 GPa, 是金属元素中最低的), 我们合成一系列 CaLi-基玻璃态金属塑料, 它们具有低得多的 T_g ^[18]. CaLi-块体金属玻璃的 T_g 最低只有 35 °C, 甚至低于人体体温. Yb-和 Sr-基块体金属玻璃于 2009 年开发出来, 它们具有和 Ce-基块体金属玻璃一样低的 T_g ^[19,20]. 所有列于表 1 中的块体金属玻璃的基元都是具有低杨氏模量的元素 (Ce: 34 GPa, La: 37 GPa, CaLi: 20 和 4.9 GPa, Yb: 24 GPa), 因此这些金属玻璃具有类似于塑料的低 T_g .

根据传统的玻璃合成准则, 具有好的玻璃形成能力(GFA)的块体金属玻璃的 $T_{rg}(=T_g/T_l) \geq 0.6$ ^[10,21], 但是表 1 中的玻璃态金属塑料的 T_{rg} 比 0.6 小得多甚至低于 0.5. 通过 Co 元素的微量掺杂, 四元 Ce-基块体金属玻璃的 GFA 可以从 2 mm 显著的提高到 1 cm (见表 1). 可以发现, 通常用来表征金属玻璃 GFA 的一些参数, 包括 ΔT_x , T_{rg} , $\gamma(=\Delta T_x / (T_l + T_g))$ ^[10,21-23]和

表 1 Ce-, LaCe-, CaLi-, Yb-和 Sr-基玻璃态金属塑料的成分以及热力学参数, 包括临界尺寸 D , T_g , T_x , ΔT_x , 熔化温度 T_m 、液相线温度 T_l , T_{rg} , γ 和 S

成分	D (mm)	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	T_m (K)	T_l (K)	T_{rg}	γ	S
Ce ₇₀ Al ₁₀ Cu ₂₀	2	341	408	67	647	722	0.471	0.386	0.18
Ce ₇₀ Al ₁₅ Cu ₁₅	2	364	406	42	660	686	0.470	0.356	0.13
Ce ₆₅ Al ₁₅ Cu ₂₀	2	363	425	62	677	773	0.470	0.374	0.15
Ce ₆₀ Al ₂₀ Cu ₂₀	3	396	444	48	702	830	0.564	0.362	0.11
Ce ₅₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	1	439	479	40	744	825	0.590	0.379	0.10
Ce _{69.8} Al ₁₀ Cu ₂₀ Co _{0.2}	8	339	414	75	643	721	0.470	0.391	0.20
Ce _{69.5} Al ₁₀ Cu ₂₀ Co _{0.5}	10	337	419	82	639	716	0.471	0.398	0.22
Ce ₆₉ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₁	10	340	421	81	634	713	0.477	0.399	0.22
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	10	352	419	67	615	716	0.492	0.392	0.18
Ce ₆₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₅	8	363	414	51	615	695	0.522	0.391	0.15
(Ce ₉₀ La ₁₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂		353	422	69					
(Ce ₇₀ La ₃₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂		358	426	67					
(Ce ₅₀ La ₅₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂		361	419	57					
(Ce ₃₀ La ₇₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂		365	421	55					
(Ce ₁₀ La ₉₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂		365	402	37					
La ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂		374	439	64					
Ca ₆₅ Li _{6.46} Mg _{5.54} Zn ₂₃	2	333	373	40		621	0.536	0.392	0.14
Ca ₆₅ Li _{7.54} Mg _{6.46} Zn ₂₁	2	328	360	32		606	0.542	0.385	0.12
Ca ₆₅ Li _{8.62} Mg _{7.38} Zn ₁₉	2	327	352	25		597	0.548	0.381	0.09
Ca ₆₅ Li _{9.69} Mg _{8.31} Zn ₁₇	3	320	337	17		582	0.550	0.374	0.06
Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	5	317	339	22		581	0.546	0.378	0.08
Ca ₆₅ Li _{14.54} Mg _{12.46} Zn ₈	2	308	378	70		614	0.502	0.410	0.23
Yb ₇₀ Zn ₂₀ Mg ₁₀	1	347	386	39	657.5	668	0.519	0.380	0.12
Yb ₆₅ Zn ₂₀ Mg ₁₅	1	351	393	42	657	676	0.519	0.394	0.13
Yb _{62.5} Zn ₂₀ Mg _{17.5}	2	367	398	31	629	655	0.560	0.389	0.11
Yb ₆₄ Zn ₂₀ Mg ₁₅ Cu ₁	2	357	402	25	635	722	0.522	0.366	0.07
Yb ₆₉ Zn ₂₀ Mg ₁₀ Cu ₁	2	381	417	36	640	710	0.537	0.382	0.11
Yb ₆₅ Zn ₂₀ Mg ₁₀ Cu ₅	2	384	419	35	641	705	0.545	0.385	0.11
Yb ₅₈ Zn ₂₀ Mg ₁₅ Cu ₇	2	385	415	30	639	720	0.535	0.376	0.09
Yb _{62.5} Zn ₁₅ Mg _{17.5} Cu ₅	4	381	401	20	638	663	0.575	0.384	0.07
Sr ₆₀ Mg ₁₈ Zn ₂₂		331	374	43	564	626	0.529		
Sr ₆₀ Li ₁₁ Mg ₆ Zn ₂₀		299	323	24	509	549	0.544		
Sr ₆₀ Mg ₂₀ Zn ₁₅ Cu ₅		335	374	39	566	605	0.554		
Sr ₄₀ Yb ₂₀ Mg ₂₀ Zn ₁₅ Cu ₅		336	378	42	600	637	0.531		

$s=(\Delta T_x/(T_l - T_g))^{[24]}$, 不能用来反映新型玻璃态金属塑料的 GFA.

表 2 给出玻璃态金属塑料的密度 ρ 、超声纵波速度(V_l)、横波速度(V_s), E , 剪切模量(G)和体模量(K). 相对于具有较高 T_g 的块体金属玻璃^[5,11], 所有金属塑料的 E 都较低(低于 35 GPa).

2.2 类塑料的热塑性行为

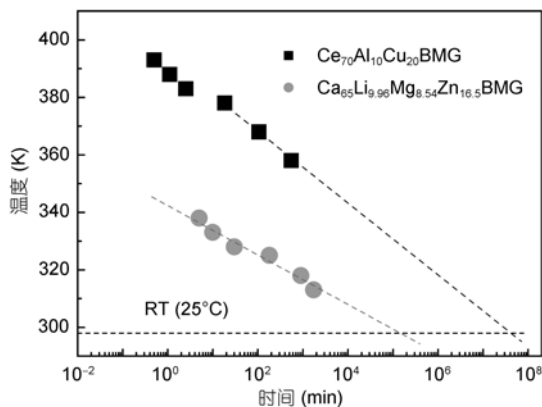
作为第一种金属玻璃, Au-Si 金属玻璃带材具有本文中玻璃态金属塑料相似的低 T_g (~40°C), 但是它在 24 h 内就会完全晶化^[25]. 图 2 给出 Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ 和 Ca₆₅Li_{9.96}Mg_{8.54}Zn_{16.5} 玻璃态金属塑料的温度-时间-转

变曲线. 根据 Arrhenius 外推(图 2 中点划线), 这两种合金室温(RT: 25 °C)下的预期寿命(晶化开始时间)分别为~2.6×10⁹ s 和~7.4×10⁶ s. 图 2 中得到两种合金 T_g 附近的晶化孕育时间分别为 260 和 15 h. 以上结果显示相对于 Au-Si 金属玻璃金属塑料在室温下具有好的热稳定性.

金属塑料的显著特点是它们的类塑料热塑性行为. 图 3(a)显示的是 Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀ 和 Ca₆₅Li_{9.96}Mg_{8.54}Zn_{16.5} 玻璃态金属塑料在室温和过冷液相区温度下的压缩应力应变曲线. 这两种合金的压缩强度分别是 490 和 530 MPa, 在块体金属玻璃中低于 Zr-基块体金属玻璃, 但高于聚合物玻璃^[26]. 当温度升至过冷液相

表2 金属塑料的弹性常数

成分	ρ (g cm ⁻³)	V_l (km s ⁻¹)	V_s (km s ⁻¹)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)
Ce ₇₀ Al ₁₀ Cu ₂₀	6.699	2.568	1.296	29.91	11.25	29.18
Ce _{69.8} Al ₁₀ Cu ₂₀ Co _{0.2}	6.733	2.631	1.309	30.82	11.54	31.22
Ce _{69.5} Al ₁₀ Cu ₂₀ Co _{0.5}	6.744	2.634	1.314	31.08	11.64	31.25
Ce ₆₉ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₁	6.753	2.628	1.315	31.13	11.68	31.07
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	6.752	2.612	1.322	31.34	11.80	30.33
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Fe ₂	6.740	2.646	1.316	32.70	12.32	31.35
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₂	6.753	2.659	1.332	31.93	11.98	31.77
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Nb ₂	6.738	2.601	1.315	30.95	11.65	30.06
La ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	6.210	2.971	1.391	32.68	12.02	38.77
(Ce ₁₀ La ₉₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	6.303	2.836	1.332	30.38	11.18	35.77
(Ce ₃₀ La ₇₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	6.418	2.812	1.345	31.38	11.61	35.29
(Ce ₅₀ La ₅₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	6.492	2.769	1.337	31.27	11.60	34.32
(Ce ₇₀ La ₃₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	6.653	2.707	1.335	31.77	11.86	32.93
(Ce ₉₀ La ₁₀) ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	6.755	2.621	1.306	31.07	11.51	30.75
Ca ₆₅ Li _{9.96} Mg _{8.54} Zn _{16.5}	1.956	4.050	2.139	23.38	8.95	20.15
Ca ₆₅ Li _{9.69} Mg _{8.31} Zn ₁₇	1.983	3.915	2.127	23.18	8.98	18.45
Yb _{62.5} Zn ₁₅ Mg _{17.5} Cu ₅	6.516	2.272	1.263	26.5	10.4	19.8
Sr ₆₀ Mg ₁₈ Zn ₂₂	3.04	2.862	1.592	19.7	7.71	14.6

图2 Ce₇₀Al₁₀Cu₂₀和Ca₆₅Li_{9.96}Mg_{8.54}Zn_{16.5}玻璃态金属塑料的时间-温度-转变曲线

给定温度下的晶化开始时间采用绝热 DSC^[8]和绝热晶化的合金的 XRD 谱线的方法估测. 图中外推到室温的点划线给出室温下合金的晶化孕育时间

区时, 玻璃态金属塑料表现出类似塑料的变形行为. 此时它们的变形行为产生巨大变化, 是各向同性的, 并且在 T_g 附近表现出优异的塑性(图 3(a)). 在 T_g 以上, 这些合金可以反复压缩、拉伸、弯曲和形成各种复杂形状. 图 3(a)中插图显示的是~50°C的硅油或热水中在玻璃态金属塑料表面进行的模压成型, 表明金属塑料具有和传统聚合物材料一样的热塑性加工性能. 热塑性加工后的金属塑料仍然保持完全玻璃态. 通过维氏硬度仪在模具表面打出钻石形压痕(~30 μm)

组成“V”形图案(图 3(b)), 此图案可以在金属塑料板材上复印出来(图 3(c)), 表明金属塑料具有出色的黏性变形能力和微米甚至纳米尺度的玻璃器件制造潜力^[27]. 进一步, 金属塑料上的压痕可以通过退火擦除^[28]. 图 3(d)显示的是 100°C左右在 Ce₆₈Al₁₀Cu₂₀Co₂ 玻璃态金属塑料上通过硅模压印微成型得到的 3 μm 宽的方状条纹. 玻璃态金属塑料极低的 T_g 和过冷液相区的高稳定性为材料成型和加工提供了便利的条件. 金属塑料低温下的模压成型、塑形和复印使得相关仪器和制造加工更加简单、便宜、更加便利并且扩大了热塑性加工的尺度范围.

2.3 其他独特性质

除低 T_g 和类塑料热塑性行为外, 玻璃态金属塑料具有其他一些独特性质. 通常来说, 大多数块体金属玻璃的横波超声声速(V_s)在晶化后有一个大的变化, 但纵波超声声速(V_l)没有明显的变化^[29]. 但是, Ce-基玻璃态金属塑料的 V_l 和 V_s 在晶化后都显示出明显的变化, 意味着此合金中纵向和横向超声声子呈现软化模式^[30]. 并且, Ce-基金属塑料 V_l 和 V_s 的相对变化随压力升高(至 0.5 GPa)是一个负的变化, 这不同于其他的块体金属玻璃, 但和非金属玻璃的相似^[31]. 研究发现, Ce-基玻璃态金属塑料中存在共价键的短程有序结构. 类似于金属合金, Ce-基玻璃态金属塑料的电阻率为~119 $\mu\Omega$, 相对于绝缘的聚合物是一种

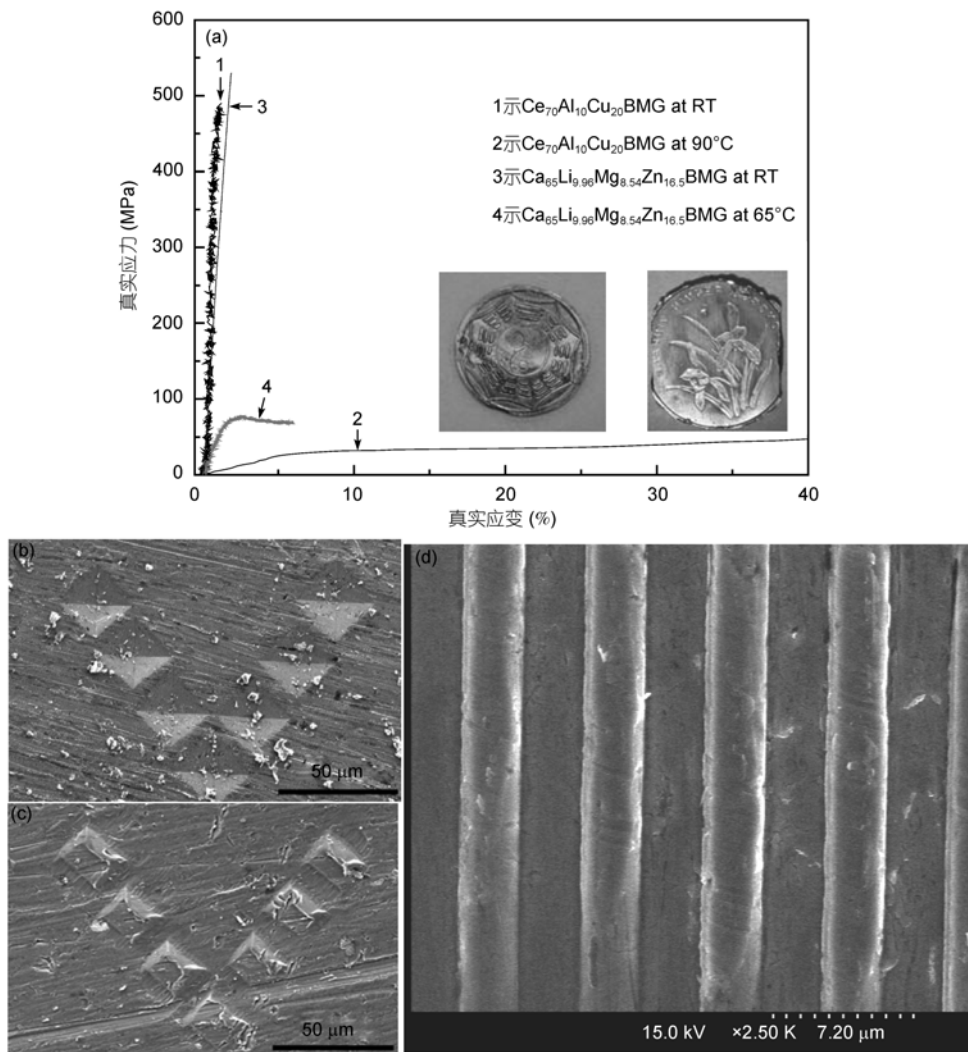


图 3

(a) 2 mm 直径的 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ (在 RT 和 90°C 下测量) 和 $\text{Ca}_{65}\text{Li}_{9.96}\text{Mg}_{8.54}\text{Zn}_{16.5}$ (在 RT 和 65°C (unfractured) 下测量) 的真实应力-应变曲线. 插图是在过冷液相区某一温度下压印成型的中国传统的八卦图案(在 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 合金表面上)和兰花图案(在 $\text{Ca}_{65}\text{Li}_{9.96}\text{Mg}_{8.54}\text{Zn}_{16.5}$ 合金表面上); (b) 由维氏硬度仪制作的“V”图案模具; (c) 在热硅油中复印在 $\text{Ca}_{65}\text{Li}_{9.96}\text{Mg}_{8.54}\text{Zn}_{16.5}$ 金属塑料样品上的“V”图案; (d) 在 $\text{Ce}_{68}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Co}_2$ 金属塑料上通过硅模压印微成型得到的方条形图案的 SEM 图像

金属导体. 在电子结构上, Ce 元素是以 4f 电子为特征的. 在 Ce-基金属塑料中, 大多数 4f 电子局域在费米能级上下, 相对一小部分接近于费米能级分布, 因此, Ce-基金属塑料表现出不同于其他金属玻璃的重费米子(HF)行为^[32-34].

因为较低的密度(ρ)和较高的压缩强度(σ), CaLi-基玻璃态金属塑料表现出高的比强度(σ/ρ), 为 $271 \text{ MPa cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 与 Zr-基块体金属玻璃的类似^[35], 高于传统的晶态 Mg 合金^[36]. 并且, CaLi-基块体金属玻璃

具有生物可降解性. 结合了低密度和低弹性模量特性, CaLi-基金属塑料有可能做为生物材料应用. 并且通过化学涂层的方法, CaLi-基合金的抗腐蚀性可以根据应用需求进行调制^[37]. 根据 Angell^[38]的定义, 金属玻璃通常依据它们的脆性参数 m 分成强或弱两种玻璃形成液体. 金属塑料的 m 分布于 $20 \pm 3 \sim 50$ ^[17-20,39-41]. 大的 m 值分布可以验证金属玻璃中存在的各种关联^[42]. 金属塑料还表现出断面上的周期性纳米结构^[43,44]和低温磁熵效应^[45-48].

3 结论

根据模量规则, 我们合成了一系列具有低 T_g 的 Ce-, LaCe-, CaLi-, Yb-和 Sr-基金属塑料. 这些金属塑

料具有好的 GFA、类塑料的低温热塑性行为和其他一些独特的物理和力学性质. 随着具有独特物理和化学性质的更多金属塑料的合成与发展, 这类新材料在数据存储和微纳米制造上有很广的应用前景.

参考文献

- 1 Mark J E. Polymer Data Handbook. Oxford: Oxford University Press, 1999
- 2 March N, Tosi M. Polymers, Liquid Crystals and Low-Dimensional Solids. New York: Press, 1984. Chapter. 1, 3
- 3 Xi X K, Zhao D Q, Wang W H, et al. Fracture of brittle metallic glasses: Brittleness or plasticity. Phys Rev Lett, 2005, 94: 125510
- 4 Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. Mater Sci Eng R, 2004, 44: 45—89
- 5 Wang W H. Correlations between elastic moduli and properties in bulk metallic glasses. J Appl Phys, 2006, 99: 093506
- 6 Wang W H. Elastic moduli and behaviors of metallic glasses. J Non-Cryst Solids, 2005, 351: 1481—1485
- 7 Wang W H, Wang R J, Zhao D Q, et al. Elastic constants and their pressure dependence of ZrTiCuNiBeC bulk metallic glass. Appl Phys Lett, 1999, 74: 1803—1805
- 8 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Amorphous metallic plastic. Phys Rev Lett, 2005, 94: 205502
- 9 Greer A L. Metallic glasses. Science, 1995, 267: 1947—1953
- 10 Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. MRS Bull, 1999, 24: 42—56
- 11 Wang W H. Role of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. Prog Mater Sci, 2007, 52: 540—596
- 12 Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, et al. Formation of cerium based bulk metallic glasses. Acta Mater, 2006, 54: 3025—3032
- 13 Chen M W. Mechanical behavior of metallic glasses: Microscopic understanding of strength and ductility. Annu Rev Mater Res, 2008, 38: 445—469
- 14 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Metallic plastic based on misch metals. J Mon-Cryst Solids, 2006, 352: 5687—5690
- 15 Li R, Pang S J, Men H, et al. Formation and mechanical properties of (Ce-La-Pr-Nd)-Co-Al bulk glassy alloys with superior glass-forming ability. Scr Mater, 2006, 54: 1123—1126
- 16 Jiang Q K, Zhang G Q, Chen L Y, et al. Centimeter-sized ($\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$)-based bulk metallic glasses. J Alloys Compd, 2006, 424: 179—182
- 17 Liu X F, Wang R J, Zhao D Q, et al. Bulk metallic glasses based on binary cerium and lanthanum elements. Appl Phys Lett, 2007, 91: 041901
- 18 Li J F, Zhao D Q, Zhang M L, et al. CaLi-based bulk metallic glasses with multiple superior properties. Appl Phys Lett, 2008, 93: 171907
- 19 Wang J Q, Wang W H, Bai H Y. Soft ytterbium-based bulk metallic glasses with string liquid characteristic by design. Appl Phys Lett, 2009, 94: 041910
- 20 Zhao K, Li J F, Zhao D Q, et al. Degradable Sr-based bulk metallic glass. Scr Mater, 2009, 61: 1091—1094
- 21 Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? Contemp Phys, 1969, 10: 473—488
- 22 Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, et al. Glass-forming properties of Zr-based bulk metallic glasses. J Non-cryst Solids, 2003, 315: 206—210
- 23 Lu Z P, Liu C T. Glass formation criterion for various glass-forming systems. Phys Rev Lett, 2003, 92: 115505
- 24 Schroers J. On the formability of bulk metallic glass in its supercooled liquid state. Acta Mater, 2008, 56: 471—478
- 25 Klenment W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. Nature, 1960, 187: 869—870
- 26 <http://www.efunda.com/materials/polymers/properties>
- 27 Kumar G, Tang H X, Schroers J. Nanomoulding with amorphous metals. Nature, 2009, 457: 868—872
- 28 Kumar G, Schroers J. Write and erase mechanisms for bulk metallic glass. Appl Phys Lett, 2008, 92: 031901
- 29 Okamoto P R, Lam N Q, Rehn L E. Solid State Physics. In: Ehrenrein H, Spapen F, eds. San Siego: Academic Press, 1999. 52: 1—135
- 30 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
- 31 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
- 32 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
- 33 Tang M B, Bai H Y, Pan M X, et al. Bulk metallic superconductive $\text{La}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ glass. J Non-Cryst Solids, 2005, 351: 2572—2575
- 34 Tang M B, Wang W H. Binary bulk metallic glass. Chin Phys Lett, 2004, 21: 901—903
- 35 Gu X, Jiao T, Kecskes L J, et al. Crystallization and mechanical behavior of (Hf, Zr)-Ti-Cu-Ni-Al metallic glasses. J Non-Cryst Solids,

- 2003, 317: 112—117
- 36 Neite G, Kubota K, Higashi K, et al. *Materials Science and Technology*. New York: Wiley, 1996. 8: 152
- 37 Zhao K, Liu K S, Li J F, et al. Superamphiphobic CaLi-based bulk metallic glasses. *Scr Mater*, 2009, 60: 225—227
- 38 Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 1995, 267: 1924—1935
- 39 Zhang B, Pan M X, Zhao D Q, et al. “Soft” bulk metallic glasses based on cerium. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 61—63
- 40 Wei Y X, Zhang B, Wang W H. Erbium and cerium based bulk metallic glasses. *Scr Mater*, 2006, 54: 599—602
- 41 Li S, Wang R J, Pan M X, et al. Formation and properties of $RE_{55}Al_{25}Co_{20}$ (RE= Y, Ce, La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) bulk metallic glasses. *J Non-cryst Solids*, 2008, 354: 1080—1088
- 42 Zhao Z F, Zhang Z, Wen P, et al. Highly glass forming alloy with very low glass transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 4699—4701
- 43 Wang G, Zhao D Q, Bai H Y, et al. Nanoscale periodic morphologies on fracture surface of brittle metallic glasses. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 235501
- 44 Xia X X, Wang W H, Greer A L. Plastic zone at crack tip: A nanolab for formation and study of metallic glassy nanostructures. *J Mater Res*, 2009, 24: 1—7
- 45 Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, et al. Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 081914
- 46 Wang Y T, Bai H Y, Pan M X, et al. Giant enhancement of magnetocaloric effect in metallic glass matrix composite. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2008, 51: 337—348
- 47 Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, et al. Magnetocaloric effect of Ho-, Dy and Er-based bulk metallic glasses in helium and hydrogen liquefaction temperature range. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 211903
- 48 Wang Y T, Bai H Y, Pan M X, et al. Multiple spin-glass-like behaviors in a Pr-based bulk metallic glass. *Phys Rev B*, 2006, 74: 064422