

# 大块金属玻璃 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的流变行为研究\*

王敬丰 柳林<sup>†</sup> 蒲健 肖建中

(华中科技大学材料科学与工程学院模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

(2003 年 4 月 7 日收到, 2003 年 9 月 7 日收到修改稿)

采用静态拉伸方法在连续升温条件下动态地测量了大块金属玻璃  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit1) 的黏度随温度的变化关系. 在应变速率与温度的关系曲线中, 观测到了与玻璃转变和晶化过程相联系的多个应变速率峰. 在玻璃转变温度  $T_g$  以上, 大块金属玻璃  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  的过冷液体呈现 Newton 流体特征, 其黏度与温度的关系符合 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 关系式, 拟合得到脆度  $D^* = 36$ , VFT 温度  $T_0 = 319K$ , 脆度参数  $m = 30$ . 这说明  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  的过冷液体是一种类似于硅酸盐类的“强”液体. 在玻璃转变温度  $T_g$  以下, 黏度与温度的关系偏离 VFT 关系, 从结构弛豫的观点出发, 借助金属玻璃的自由体积模型对其进行了分析和讨论.

关键词: 大块金属玻璃, 应变速率, 剪切黏度, 自由体积

PACC: 6140, 6470P, 4780, 7660E

## 1. 引言

自 Duwez 等人<sup>[1]</sup>1960 年利用急冷技术在 Au-Si 体系中得到金属玻璃以来, 金属玻璃的结构和性能一直是材料科学及凝聚态物理的研究热点. 而金属玻璃的黏度是描述过冷液体动力学过程的关键参数, 也是表征过冷液体中原子间结合力和原子输运性质的重要物理量. Bachinskii 最早提出黏度与合金液体结构的关系, 指出在黏滞流变过程中, 自由体积起重要作用<sup>[2]</sup>. Stewart 指出, 当合金液体中原子分布有序度降低时, 其黏度随之降低. 因而, 黏度已成为研究金属玻璃微观过程的宏观探针. 但传统的急冷金属玻璃大都不具有明显的玻璃转变和宽广的过冷液相区, 使得过冷液态的黏度测量并非易事. 近 10 年来, 一系列具有强玻璃形成能力的大块金属玻璃体系相继被发现, 这些合金主要包括 La-Al-Ni<sup>[3]</sup>, Pd-Ni-Cu-P<sup>[4]</sup>, Zr-Al-Ni-Cu<sup>[5]</sup> 和 Zr-Ti-Cu-Ni-Be<sup>[6]</sup> 等合金体系. 这些体系通常由多个组元组成(三元或以上), 其过冷液体具有超常的热稳定性, 玻璃形成的临界冷却速率可降至 1—100K/s, 使得能在宽广的时间和

温度范围上测量其在过冷液态的许多热物理性质<sup>[7,8]</sup>.

Bakke 等人<sup>[9]</sup>对大块金属玻璃的黏度进行了研究. 他们利用平行板流变方法 (parallel-plate rheometry) 得到了大块金属玻璃  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  (Vit4) 在玻璃转变温度附近的黏度数据. Busch 等人<sup>[10]</sup>采用三点弯曲测量方法在同样的温区对这些数据进行了补充. 他们发现 Vit4 的黏度与温度的关系符合 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 关系式, 并提出大块金属玻璃 Vit4 是类似于硅酸盐的“强液体” (strong liquid). 他们还采用高温库爱特 (Couette) 黏度计测量了 Vit4 的熔体黏度. 从而在实验上得到了从低温到高温的遍布十四个数量级的黏度数据, 这些数据都能很好地符合 VFT 关系式<sup>[11]</sup>. Waniuk 等人<sup>[12]</sup>用等温三点弯曲实验方法测量了 Vit1 的平衡黏度, 指出这种合金与其他大块金属玻璃有相类似的强液体行为.

本文采用静态拉伸方法在连续升温条件下测定了大块金属玻璃 Vit1 的黏度与温度的关系, 这种方法可以动态地反映出大块金属玻璃 Vit1 从玻璃态经玻璃转变到过冷液态直至晶化态连续发生的一系

\* 国家自然科学基金 (批准号: 59971020 和 50171028), 香港理工大学研究基金 (批准号: G-YW67) 和武汉理工大学新材料国家重点实验室资助的课题.

<sup>†</sup> Email: llitu2000@public.wh.hb.cn

列的变化过程(包括结构弛豫、玻璃转变和各级晶化过程),我们希望通过黏度的动态测量揭示这些变化过程的微观机理以及  $ZrTiCuNiBe$  体系具有强玻璃形成能力的物理本质。

## 2. 黏度测量原理

金属玻璃在静态恒定载荷的作用下被拉伸时,将产生拉伸应变,此应变包括弹性应变以及由于热膨胀和黏滞流变行为所引起的应变。此外,它还与材料中所发生的许多过程有着密切联系。例如结构弛豫中伴随的自由体积的退火消除(annealing out of the free volume),由于短程序(short range ordering)的改变而引起的原子重排,以及结构和相转变而导致的体积变化。

我们假设金属玻璃的黏度是温度、时间以及材料状态的函数。这样可以利用黏度的测量来探测金属玻璃中随时间和时间所发生的一些转变过程,例如结构弛豫、玻璃转变、相分离以及相转变等过程。

在这种假设下,金属玻璃的总应变  $\epsilon_{\sigma}^{\text{total}}$  可表示为

$$\epsilon_{\sigma}^{\text{total}}(T, t) = \epsilon_{\sigma}^{\text{el}}(T, t) + \epsilon_{\sigma}^{\text{te}}(T, t) + \epsilon_{\sigma}^{\text{vf}}(T, t) \quad (1)$$

这里  $\epsilon_{\sigma}^{\text{el}}(T, t) = \sigma/E(T)$  代表弹性应变,  $E(T)$  是材料的 Young's 模量,由于这一项对总应变的贡献很小,故可忽略;  $\epsilon_{\sigma}^{\text{te}}(T, t)$  表示热膨胀引起的应变;而  $\epsilon_{\sigma}^{\text{vf}}(T, t)$  是包括材料的各种转变过程的黏滞流变引起的应变。

由于不同升温速率下得到的大块金属玻璃  $Vit1$  的玻璃态和完全晶化态的线膨胀系数非常接近,因此用完全晶化态样品的热膨胀应变曲线来代表整个温度范围的热膨胀应变曲线,以此来确定  $\epsilon_{\sigma}^{\text{te}}(T, t)$ 。这样可得到

$$\epsilon_{\sigma}^{\text{vf}}(T, t) = \epsilon_{\sigma}^{\text{total}}(T, t) - \epsilon_{\sigma}^{\text{te}}(T, t) \quad (2)$$

我们假设金属玻璃的流变行为遵循 Newton 流变规律,这样可以得到从玻璃态经玻璃转变到过冷液态及晶化态的很大温度范围内的表观剪切黏度,其表达式为

$$\eta = \frac{\sigma}{3(d\epsilon_{\sigma}^{\text{vf}}/dt)} \quad (3)$$

考虑到在拉伸过程中,在所加的恒定载荷  $F$  下,金属玻璃试样产生拉伸形变,试样的截面积  $A$  实际上在不断减小,是一个变量,所以应力( $\sigma = F/A$ )在拉伸过程中也是一个变量。因此在计算黏度时

不能将  $\sigma$  视为不变量。基于这一点,我们在计算黏度时将试样的体积  $V$  视为不变量,则  $\sigma = F/A = F \cdot l/V_0$ 。所以(3)式写成

$$\eta = \frac{Fl}{3V_0(d\epsilon_{\sigma}^{\text{vf}}/dt)} \quad (4)$$

式中  $F$  为所加载荷,  $V_0$  为试样工作范围内的初始体积,  $l$  为在某一恒定载荷下不同温度时的瞬时长度,  $d\epsilon_{\sigma}^{\text{vf}}/dt$  是应变速率。

## 3. 实验方法

采用电弧炉熔炼法在高纯氩气( $>99.999\%$ )保护下把预先精确配制的高纯合金组元(成分  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ , 纯度  $99.5\%—99.9\%$ )熔化成均匀母合金铸锭,然后将其真空密封于石英管内待加热熔化后水淬得到  $\phi 14\text{mm}$  的非晶棒。x 射线衍射(XRD)及透射电子显微镜(TEM)证实淬态样品为完全非晶态。将非晶样品切成宽为  $1\text{mm}$ 、厚为  $0.5\text{mm}$ 、长约  $10\text{mm}$  的片状,然后将制得的实验样品在略高于  $T_g$  以上( $360^\circ\text{C}$ )进行真空退火处理  $10\text{min}$ ,以消除不同实验样品热历史的影响。XRD 证实经退火后的样品仍为非晶态。

非晶态样品的静态拉伸实验是在 Perkin Elmer Pyris DMA7e 动态热机械分析仪进行的。样品用流动氮气保护。试样在室温下加载,然后分别以  $2.5\text{K/min}$ ,  $5\text{K/min}$ ,  $10\text{K/min}$ ,  $15\text{K/min}$  的升温速率连续升温,记录试样长度与温度的变化关系。并在  $5\text{K/min}$  的升温速率下分别加载  $200\text{mN}$ ,  $800\text{mN}$ ,  $1600\text{mN}$ ,  $3200\text{mN}$ , 以研究应力对应变速率的影响。本实验的形变测量精度为  $\pm 50\text{nm}$ , 实验前用纯铜和锌对炉温进行校正,精度为  $\pm 1—2\text{K}$ 。完全晶化后的  $Vit1$  试样的热膨胀实验是在 Perkin Elmer TMA7 热机械分析仪上进行的,得到与上述的 DMA 拉伸实验相对应的不同压力和不同升温速率下的热膨胀应变曲线。

非晶样品热分析实验是在 Perkin Elmer DSC 7 型差示扫描量热仪上进行的,升温速率与拉伸实验相同。用纯铜和锌对量热仪的温度进行校正,精度为  $\pm 0.1\text{K}$ 。从 DSC 曲线可以测得其玻璃转变温度( $T_g$ ), 起始晶化温度( $T_x$ )和各个晶化峰的峰温( $T_{pi}$ )。

## 4. 实验结果

图 1 是用静态拉伸法(减去了热膨胀应变的影响)

响)得到的典型的应变( $\epsilon$ )、应变速率( $d\epsilon/dt$ )与温度( $T$ )的关系曲线.由图可以看出:从550K到750K的范围内,大块金属玻璃经历了从玻璃态、玻璃转变到过冷液态和晶化转变等一系列过程.在不同的温区,其应变和应变速率随温度的变化情况是不同的:从550K到 $T_g^v$ ( $T_g^v = 630$ K,为黏流开始转变温度,即应变速率对温度曲线中应变速率开始偏离基线的温度)应变和应变速率随温度缓慢地增加;从 $T_g^v$ 到750K(即过冷液态和部分晶化态),应变和应变速率发生剧烈地变化.在应变速率-温度曲线上出现了多个应变速率峰,分别记为 $p_1, p_2, p_{2-b}$ 和 $p_3$ ,对应的峰温分别为 $T_{p_1} = 670$ K,  $T_{p_2} = 692$ K,  $T_{p_{2-b}} = 710$ K和 $T_{p_3} = 737$ K.这些应变速率峰分别与其玻璃转变和各级晶化过程有关.

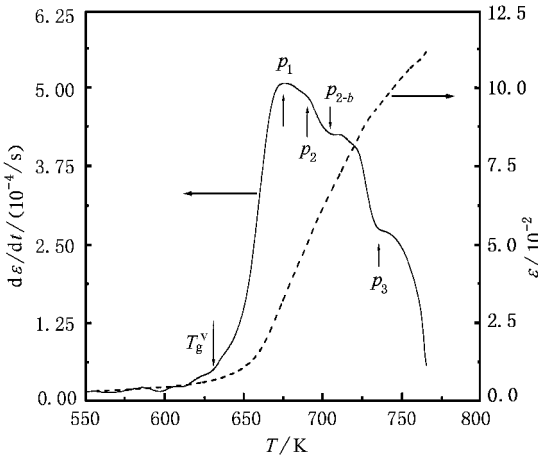


图1 大块金属玻璃  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  的应变和应变速率与温度的关系(升温速率为2.5K/min)

在不同应力下测量的应变速率( $d\epsilon/dt$ )与温度( $T$ )的关系曲线如图2所示.在不同应力条件下,玻璃转变温度 $T_g$ 以上的过冷液态的第一个应变速率峰 $p_1$ 的峰温几乎没有发生变化,而峰高随着应力的增加而线性增加(如图3所示).这个结果说明了应力与应变速率的关系符合Newton黏滞流变规律.应变速率峰高与应力的关系可以写成

$$d\epsilon/dt = a + b\sigma, \quad (5)$$

式中 $a$ 和 $b$ 是线性拟合系数, $a$ 与应力无关,但反映了结构弛豫的贡献.通过数据拟合,得到 $a = -6.21 \times 10^{-5} s^{-1}$ ,  $b = 1.03 \times 10^{-10} Pa^{-1} s^{-1}$ . $a$ 为负值表示样品在结构弛豫和玻璃转变过程中伴随有自由体积的湮没,从而对流变应变速率的增加有减缓作用.这与Nagel等人<sup>[13]</sup>利用正电子淹没技术研究得到的大块

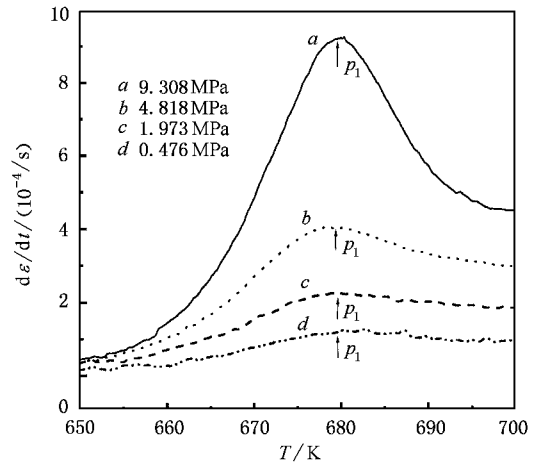


图2 应力( $\sigma$ )对 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 大块金属玻璃应变速率( $d\epsilon/dt$ )的影响(升温速率为5K/min)

金属玻璃的自由体积的变化相一致.

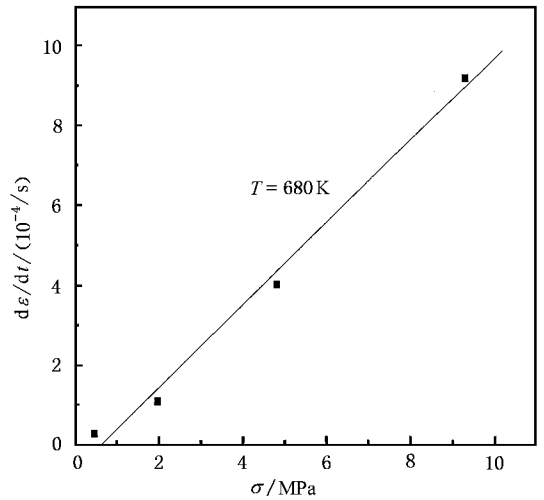


图3 峰温(680K)的应变速率与应力的关系曲线(升温速率为5K/min)

为了研究黏流开始转变温度 $T_g^v$ 以下Vit1的流变规律,我们测量了从500K到 $T_g^v$ 温区内应力与应变的关系.图4(a)示出了在低温区域(573K以下)513K,533K和548K的应力与应变的关系曲线,从图中可以看出其应力与应变的关系遵循虎克定律,即 $\sigma = E\epsilon$ ( $E$ 为杨氏模量).由线性拟合得到在不同温度下的杨氏模量分别为 $(1883 \pm 69)$ MPa,  $(1476 \pm 77)$ MPa和 $(1240 \pm 47)$ MPa.这说明当温度低于573K时,金属玻璃Vit1表现为弹性体.图4(b)分别画出了573K,607K和634K温度下的应力与应变的关系.由图发现当温度超过573K后,其应力与应变的关系开

始偏离线性关系,温度越高这种偏离越明显.这说明在这一温区金属玻璃 Vit1 表现为滞弹性体.当温度超过黏流开始转变温度  $T_g^v$  到达过冷液态温区后, Vit1 的流变行为遵循 Newton 黏滞流变规律(见图 3).由此可见,通过这种静态拉伸方法可以动态地反映出大块金属玻璃 Vit1 从弹性体逐渐变为滞弹性体,最后变为 Newton 流体的过程.

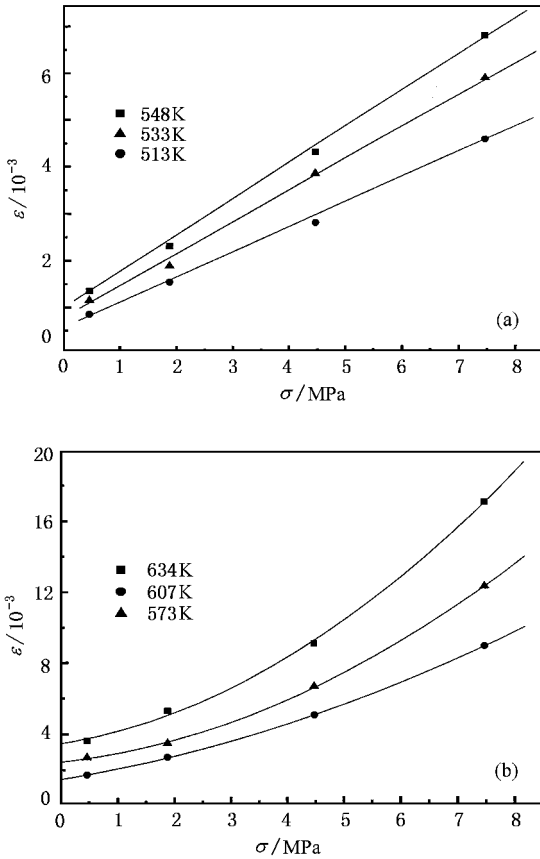


图 4 应变与应力的关系曲线 (a)  $T < 573 K$  (b)  $T \geq 573 K$  (升温速率为  $5 K/min$ )

图 5 (a) 是不同升温速率下大块金属玻璃 Vit1 的应变速率与温度的关系曲线,图 5 (b) 是对应升温速率下的差示扫描量热(DSC)曲线.对比两图可以看出,用静态拉伸法得到的应变速率与温度的关系曲线与相应的 DSC 曲线有较好的对应关系.与 DSC 曲线相比,在玻璃转变温度  $T_g$  处应变速率发生显著的变化,当温度超过  $T_g$  时,应变速率随温度显著增加,随后在起始晶化温度  $T_x$  处应变速率开始下降,形成第一个应变速率峰  $p_1$ .当 DSC 曲线出现第二个晶化放热峰时,相应的应变速率曲线也出现一个对应的极大值.特别是当升温速率达到  $2.5 K/min$  时, DSC 曲线中的第一个晶化放热峰会劈裂成两个

峰  $p_1$  和  $p_{1-b}$ ,这一微观变化过程同样反映在应变速率曲线上,即出现对应的应变速率极大值  $p_2$  和  $p_{2-b}$ .因此可以借助宏观的黏度测量探测大块金属玻璃所发生的微观结构变化过程.

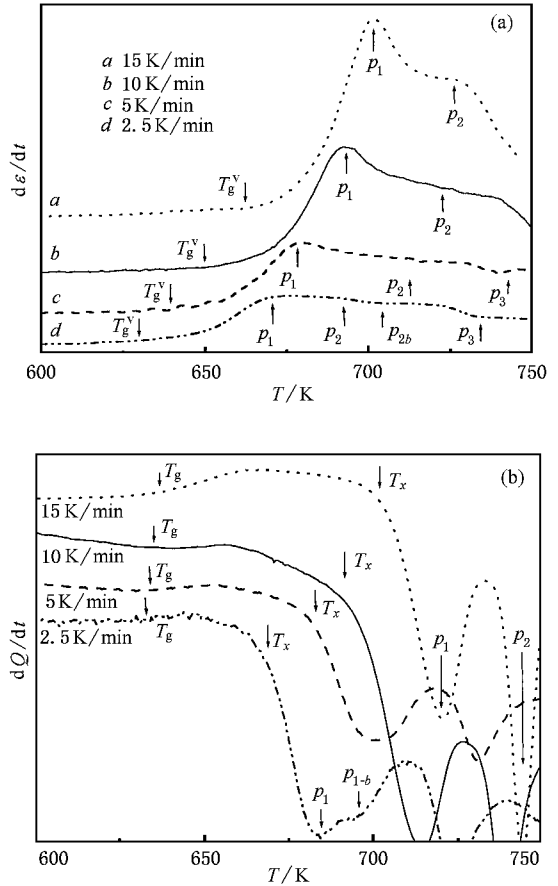


图 5 大块金属玻璃  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit1) 在不同升温速率下应变速率与温度的关系曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)

采用(4)式可得到不同升温速率下大块金属玻璃 Vit1 的表观剪切黏度与温度的关系曲线,如图 6 所示.在每条曲线上都可以看到黏度出现多个极小值,并且随升温速率的增加,这些极小值对应的温度向高温方向移动,这与图 5 (a) 中的应变速率与温度的关系曲线是一致的.在每一升温速率下,玻璃转变温度  $T_g$  上下的黏度与温度的关系明显不同:在  $T_g$  以上的过冷液态符合 VFT 关系式,而在  $T_g$  以下的玻璃态偏离 VFT 关系式,且偏离的程度随升温速率的降低而减小.这种偏离主要归因于结构弛豫对黏度的影响(见以下讨论).当温度达到  $T_g$  以上的过冷液态区后,不同升温速率下的黏度与温度的关系汇合在一起,共同符合同一个 VFT 关系式.从图 6 中还发现随升温速率降低,黏度极小值的数值增大.

这与水嘉鹏<sup>[14]</sup>在金属玻璃 Pd-Cu-Si 上的实验结果是一致的.

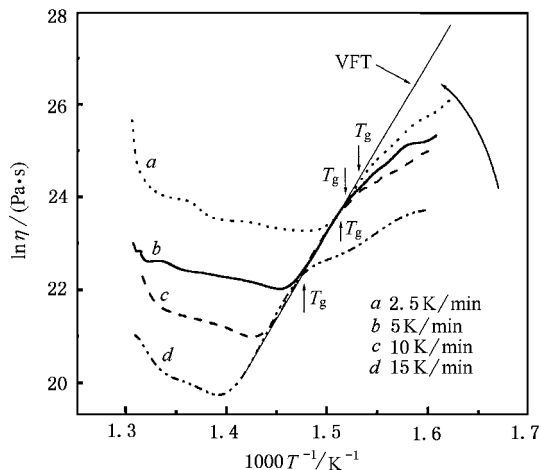


图 6 大块金属玻璃  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (Vit1)在不同升温速率下的剪切黏度与温度的关系

### 5. 分析与讨论

#### 5.1. 强液体行为与玻璃形成能力

大多数玻璃过冷液体的平衡黏度都可以用 VFT 等式来描述,即

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left[ \frac{D^* T_0}{T - T_0} \right], \quad (6)$$

这里  $\eta_0 = N_A \cdot h / V$  是温度趋于无穷大时的黏度,  $N_A$  是 Avogadro 常数,  $h$  是 Planck 常数,  $V$  是 molar 体积;  $D^*$  是脆性参数,用来衡量液体黏度与温度的关系与 Arrhenius 关系( $D^* = \infty$ )的接近程度,强玻璃(如  $SiO_2$ )的  $D^*$  一般为 100,对于一些高聚物等脆性玻璃  $D^*$  一般为  $2^{[15]}$ ,VFT 温度  $T_0$  是流变势垒趋于无穷大时的温度,强玻璃的  $T_0$  一般较低(远低于玻璃转变温度  $T_g$ ),而脆性玻璃的  $T_0$  一般较高(接近玻璃转变温度  $T_g$ ).

为了对脆度进一步定量,Böhmer 等人<sup>[16]</sup>引入了脆度参数  $m$ ,

$$m = \left. \frac{\partial \log \eta(T)}{\partial (T_g / T)} \right|_{T=T_g}, \quad (7)$$

这里  $m$  是  $\log \eta(T)$  对  $T_g / T$  的曲线在  $T_g$  处的斜率.将(6)式代入(7)式即可得

$$m = D^* \cdot T_0 \cdot T_g \left[ (T_g - T_0)^{-2} \ln 10 \right]. \quad (8)$$

这样可用参数  $m$  值的大小来对玻璃形成物的液体进行分类.强液体的  $m$  一般有较低的值,约为

20,而脆性液体的  $m$  具有较高的值,约 100. Perera<sup>[17]</sup> 对许多金属玻璃的  $m$  参数进行对比分析发现,对于玻璃形成能力(GFA)较强的大块金属玻璃,其脆度参数  $m$  的值一般较小,这就意味着好的 GFA 与其深过冷液态的“强”液体行为有直接关系.

从玻璃转变温度  $T_g$  到晶化开始温度  $T_x$  范围内,不同升温速率下的黏度与温度的关系可用 VFT 关系式来拟合(如图 6 所示),拟合得到  $D^* = 36$ ,  $T_0 = 319K$ ,  $m = 30$ .值得指出的是本实验结果与 Waniuk 等<sup>[12]</sup>在同种大块金属玻璃中得到的值有一定的差别.他们报道其平衡黏度的  $D^* = 18.5$ ,  $T_0 = 412.5K$ ,  $m = 39$ .这可能是由于采用的测量方法不同引起的.根据实验结果,可将 Vit1 过冷液体归于类似于  $SiO_2$  ( $m = 20$ ),  $Ge_{10}As_{10}Se_{80}$  ( $m = 30$ ),  $B_2O_3$  ( $m = 32$ ) 和  $Na_2O-SiO_2$  ( $m = 45$ ) 的强液体类.正是由于 Vit1 过冷液体的强液体特性造成原子扩散势垒增加,结晶的形核和长大速率减小,而使得玻璃形成能力提高.

#### 5.2. 结构弛豫对黏度的影响

金属玻璃是一种热力学亚稳态,在一定温度下其结构将连续地向平衡态转变,即发生结构弛豫.一般认为玻璃形成物在完全松弛状态下的平衡黏度是符合 VFT 关系式<sup>[11]</sup>,但在图 6 中可以看出 Vit1 在玻璃转变温度  $T_g$  以下的黏度与温度的关系是偏离 VFT 方程的,并且随升温速率的增加,偏离程度亦增加.我们认为这种偏离现象是由于金属玻璃中结构弛豫的影响.

自由体积模型可用来描述黏度与温度的关系.在自由体积理论中,黏度可表示为<sup>[11]</sup>

$$\eta = \eta_0 \exp\left( \frac{bv_m}{v_f} \right) \quad (9)$$

这里  $v_f$  是每个原子的平均自由体积,  $v_m$  是原子体积,  $bv_m$  表示黏流临界体积.对于大块金属玻璃,自由体积  $v_f$  随退火时间的延长或退火温度升高会不断降低.在连续升温过程中,升温速率越慢,结构弛豫进行得越充分,原子重排使得原子越紧密,即自由体积越小,从(9)式可知其黏度越高(如图 6 所示),其  $T_g$  以下的黏度越接近于平衡态的黏度(即愈符合 VFT 关系黏度-温度曲线).当温度升高到玻璃转变温度  $T_g$  以上后,这时原子的动性明显增强,完成结构弛豫所需的时间大大缩短,从而不同升温速率下原子都能在其加热时间尺度内达到平衡组态,使

其黏度与温度的关系曲线又汇合在一起,符合平衡态的黏度-温度关系曲线(即 VFT 关系曲线)。而黏度极小值的数值随升温速率增加而减小,是因为黏度极小值出现的温度随升温速率增加而逐渐升高的缘故。

## 6. 结 论

1. 用拉伸法动态测量了大块金属玻璃  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  的黏度与温度的关系。在其应变速率-温度曲线上观测到了多个应变速率峰,这些应变速率峰分别与其玻璃转变和各级晶化过程相对应。因此,该实验方法为探测大块金属玻璃的微观结构变化过程提供了一种新的手段。

2. 在玻璃转变温度  $T_g$  以上的过冷液态,大块金属玻璃  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  的黏度与温度的关系符合 VFT 关系式,数据拟合得到脆度  $D^* = 36$ , VFT

温度  $T_0 = 319K$ , 脆度参数  $m = 30$ 。说明此大块金属玻璃的过冷液体是类似硅酸盐类的强液体。这种强液体特性造成过冷液相区原子迁移的动力学过程变慢,使得结晶的形核和长大速率减小,玻璃形成能力增强。

3. 在玻璃转变温度  $T_g$  以下的玻璃态,大块金属玻璃  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  的黏度与温度的关系偏离 VFT 关系式,并且随升温速率的减小,其黏度与温度的关系会逐渐接近 VFT 关系式,这是由于结构弛豫的影响。但在  $T_g$  以上的过冷液态,不同升温速率下的黏度与温度的关系曲线汇合在一起,遵循同一个 VFT 关系式。

中国科学院物理研究所的汪卫华教授课题组在样品制备,华中科技大学的张洁高工在 DSC, TMA 测量,武汉理工大学的安继明副教授、陈文怡高工在 DMA 实验方面给予了帮助,在此一并表示感谢。

- [ 1 ] Klement W, Willens R and Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
- [ 2 ] Bachinskii A I 1960 *Selected Works Izd(Moscow : A N SSSR)*
- [ 3 ] Inoue A, Zhang Z and Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM*( the Japan Institute of Metals) **30** 965
- [ 4 ] Inoue A, Nishiyama N and Matsuda T 1996 *Mater. Trans. JIM*( the Japan Institute of Metals) **37** 181
- [ 5 ] Inoue A and Zhang T 1996 *Mater. Trans. JIM*( the Japan Institute of Metals) **37** 185
- [ 6 ] Peker A and Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [ 7 ] Zhang J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1747 [ in Chinese ] 张 杰等 2001 物理学报 **50** 1747 ]
- [ 8 ] Tong C Z *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1559 [ in Chinese ] 佟存柱等 2002 物理学报 **51** 1559 ]
- [ 9 ] Bakke E, Busch R and Johnson W L 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3260
- [ 10 ] Busch R, Bakke E and Johnson W L 1998 *Acta Mater.* **46** 4725
- [ 11 ] Masuhr A *et al.* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2290
- [ 12 ] Waniuk A *et al* 1998 *Acta Mater.* **46** 5229
- [ 13 ] Nagel C *et al.* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 9212
- [ 14 ] Shui J P and Wang Y L 1996 *Acta Metal. Sin.* **32** 1215 [ in Chinese ] 水嘉鹏、王玉林 1996 金属学报 **32** 1215 ]
- [ 15 ] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [ 16 ] Böhmer R *et al* 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
- [ 17 ] Perera D N 1999 *J. Phys. : Condens. Matter* **11** 3807

# The rheological behavior of bulk metallic glass $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ <sup>\*</sup>

Wang Jing-Feng Liu Lin<sup>†</sup> Pu Jian Xiao Jian-Zhong

(*The State Key Laboratory of Die and Mould Technology, Department of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 7 April 2003; revised manuscript received 7 September 2003)

## Abstract

The temperature dependence of viscosity of the bulk metallic glass  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit1) under constant heating condition was obtained by application of static extension measurement. A few strain rate peaks, which are associated with the glass transition and multistep crystallization, were observed in the temperature-strain rate curve. Above the glass transition temperature, the supercooled liquid of the bulk metallic glass showed the Newtonian rheological characteristic, and its temperature dependences of viscosity in supercooled liquid region can be fitted well with the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation. The sample exhibited the fragility parameter  $D^*$  value of 36, the VFT temperature  $T_0$  of 319K and the fragility  $m$  value of 30. It was shown that the Vit1 alloy is a strong liquid, similar to sodium silicate liquids. However, the relation between temperature and viscosity deviated from VFT equation below the glass transition temperature. The phenomenon is tentatively interpreted in terms of free-volume model and structure relaxation concept.

**Keywords:** bulk metallic glass, strain rate, shear viscosity, free volume

**PACC:** 6140, 6470P, 4780, 7660E

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 59971020 and 50171028) the Foundation of the Hong Kong Polytechnic University (Grant No. G-YW67) and the Foundation of the State Key Laboratory of the Materials of Wuhan University of Technology.

<sup>†</sup> E-mail address: lliu2000@public.wh.hb.cn