

金属玻璃形成液体的热力学特性*

夏明许¹⁾ 孟庆格¹⁾ 张曙光¹⁾ 马朝利²⁾ 李建国¹⁾

1) 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

2) 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2005 年 11 月 7 日收到, 2006 年 8 月 2 日收到修改稿)

通过分析规则熔体的热力学模型, 计算了典型金属玻璃的熔体混合焓 ΔH^{mix} 和混合熵 ΔS^{mix} . 结合临界冷却速率, 归纳出典型金属玻璃形成液体的热力学特性, 并提出基于原子尺寸、元素组成以及元素之间混合焓等参数的形成大块金属玻璃的成分判定方法. 结果表明, 当 $\Delta H^{\text{mix}} < -15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且 $\Delta S^{\text{mix}} > 0.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 合金易于形成大块金属玻璃. 金属玻璃的临界冷却速率 R_c 具有明显的尺寸效应, 其值与熔体的 ΔS^{mix} 值呈指数关系, 可以用 $R_c = 42.24 \times 10^4 \exp(-13.91\Delta S^{\text{mix}}) + 19.66$ 粗略判断. 运用该方法成功设计并制备出远离原有 Zr 基大块金属玻璃形成区域 (55at%—65at% Zr) 的 $\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{35}$ 和四元 Fe-B 基 $\text{Fe}_{33}\text{Co}_5\text{Nd}_{12}\text{B}_{30}$ 大块金属玻璃.

关键词: 混合焓, 混合熵, 大块金属玻璃, 玻璃形成能力

PACC: 6550, 6140D, 6470P

1. 引 言

金属玻璃作为一种新兴的玻璃态合金, 其长程无序的非晶结构导致了该类合金在机械性能、电性能、磁性能和耐腐蚀性能等多方面具有独特的优势, 成为近年来研究的热点之一. 20 世纪 90 年代, 加州理工学院的 Johnson 研究组^[1]和日本东北大学的 Inoue 研究组^[2]先后发现了具有极大玻璃形成能力的 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 和 Pd-Ni-Cu-P 合金系, 并制备出直径超过 70 mm 的大块金属玻璃棒材, 突破了传统金属玻璃对超高临界冷却速率的要求, 从而极大地拓展了金属玻璃的应用研究方向. 大量研究表明, 金属玻璃的形成具有一定的成分特点. 依据该特点, 研究人员归纳出了多条经验规律. 较早提出的“混乱原则”认为, 多组元体系能降低合金中晶化相的稳定性从而有利于形成大块金属玻璃. Inoue 等^[3]则在大量实验事实的基础上提出合金易于形成大块金属玻璃的三个条件: (1) 三个以上合金组元; (2) 主要组成元素之间原子尺寸差超过 12%; (3) 主要组元之间具有负的混合焓. Egami 等^[4]则从结构稳定性的几何构成上提出了块状金属玻璃成分设计的拓扑模型. 他们不仅运用该模型成功地解释了一定原子尺寸差异利于金属玻璃形成的机理, 而且将该模型进一步拓

展到各种金属玻璃、金属液的相转变、相形成机制 (如熔化、玻璃转变、固态非晶化过程中的玻璃形成以及扩散现象等) 的解释上. Miracle 等^[5]进一步发展了该拓扑模型. 他们认为在给定的玻璃体系中, 形成玻璃的临界浓度随着主要原子半径比的降低而降低, 并且在半径比达到 0.8 时最低, 随之又开始增加直到半径比为 1. 除了从原子浓度和原子尺寸对金属玻璃的形成提出解释以外, Nagel 等^[6]还从电子理论角度提出解释, 他们认为当合金的 Fermi 能级最低的时候金属玻璃最稳定. 董闯研究组^[7]则在此基础上结合原子尺寸和电子浓度的影响, 提出当原子成分处于等电子浓度和等原子浓度交叉点处, 合金具有最大的玻璃形成能力. 以上判据从不同角度出发对金属玻璃的形成提出解释, 但遗憾的是, 这些判据或者仅从定性角度提出大块金属玻璃的形成趋势和范围, 或者适用条件有限, 或者计算过于复杂, 不能普遍预言金属玻璃的形成. 其他诸如约化玻璃转变温度 $T_{\text{rg}}^{\text{[8]}}$ 、过冷液相区间 $\Delta T^{\text{[9]}}$, $\gamma^{\text{[10]}}$ 等基于热分析结果的判据则需在试样制备基础上, 经过实验分析方能获知所制备合金的玻璃形成能力. 此外, 尚未见到从热力学角度在大范围内定量预测大块金属玻璃形成范围及描述玻璃形成规律报道. 显然弄清金属玻璃形成的热力学基础, 掌握其形成规律对于丰富玻璃形成理论以及指导寻找并设计所期望的

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 50125101)资助的课题.

金属玻璃体系具有重要的意义. 本文旨在通过对现有大量实验事实的归类分析, 以全范围多组元合金为研究对象, 探讨大块金属玻璃形成的热力学特性, 并建立起该特性与临界冷却速率之间的关系, 为快速设计和开发大块金属玻璃新体系和新成分奠定基础.

2. 热力学分析的提出及其理论基础

2.1. 金属玻璃形成热力学分析的提出

在金属玻璃合金的固液相转变过程中, 存在一个基本的与玻璃转变密切相关的热力学转变. 尽管动力学的介入会影响到特殊实验环境中的热力学转变位置, 但不会与热力学转变的相应平衡值相差太远^[11]. 因此, 研究金属玻璃形成的热力学因素, 有利于预言合金玻璃转变的发生. 事实上, 很多研究者已经在这个领域提出了自己的看法. Murty 等^[12]将影响非晶形成的热力学因素归结为固相合金混合焓, 通过计算固相合金的混合焓推断出机械合金化 Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Ni-Cu 合金的非晶形成范围. Takeuchi 等^[13]认为非晶形成受到合金固液相混合焓差和错配熵差的共同作用, 通过计算三元合金的固液相混合焓差和错配熵差, 获得三元合金的非晶形成区域, 并据此验证 Inoue 经验原则中原子尺寸和混合焓对玻璃形成能力的影响. Yan 等^[14]研究了低组元合金的热力学信息, 在此基础上推断出由多种低组元合金构成的更高组元合金的热力学特性, 并预言合金在低液相面区域易于获得大块非晶. 而 Kim 等^[15]则针对 Mg-Cu-Y 合金, 利用 CALPHD 方法计算相图, 分析可能析出相的 Gibbs 自由能, 选取具有最低 Gibbs 自由能的成分作为金属玻璃的优选组成成分. 上述研究从玻璃固相或者固液转变过程的热力学特性角度对金属玻璃的形成进行了分析, 在特定组元或者低组元合金的玻璃形成能力预测中获得了较好的效果. 但是, 采用的模型及分析方法在拓展至多组元合金体系的玻璃形成能力分析和预测时困难较大, 并且计算过于繁琐和复杂, 基本上无法实现. 最近, 越来越多的理论研究和实验事实表明^[16-18], 玻璃熔体中包含有特定结构的微观拓扑原子团簇, 其结构、状态和稳定性影响到合金的玻璃形成过程^[19]. Greer^[20]也指出, 研究深过冷熔体的热力学特性对于理解和认识凝固过程, 尤其是快速凝固和玻璃形成, 具有重要意义.

2.2. 金属玻璃形成的热力学基础

金属玻璃的过冷熔体中, 液态金属的无序结构和液态金属各组元之间的相互作用效果对金属玻璃的形成起到决定作用. 由于液态合金的弹性焓和结构焓相对于化学焓数值较小^[21], 因此在考虑液相混合焓时, 仅考虑组元之间的化学焓. 根据规则熔体的 Miedema 理论模型^[22], ΔH^{mix} 可以用下式表示^[12]:

$$\Delta H^{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (1)$$

式中, Ω_{ij} 是具有 n 个组元的多组元合金体系规则熔体中第 i 和第 j 个元素之间的相互作用, c_i 是第 i 个组元的浓度. Ω_{ij} 可以用二元液态合金的混合焓 $\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$ 表示 ($\Omega_{ij} = 4\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$). 当合金中含 C 元素时, 校正焓 $\Delta H^{\text{mix(cali)}} = 0$; 含 B, Si 和 P 等元素时,

$$\Delta H^{\text{mix(cali)}} = \Delta H^{\text{mix}} - 1/2\Delta H^{\text{trans}}, \quad (2)$$

其中 B, Si 和 P 元素的 ΔH^{trans} 分别为 30, 34 和 17 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

考虑到玻璃合金组成元素的原子尺寸不同, 二元规则熔体的混合焓 ΔS^{mix} 可以简单地表示为^[23]

$$\Delta S^{\text{mix}} = -k \left\{ \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) \ln \phi_A + \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \ln \phi_B \right\}, \quad (3)$$

式中, k 是 Boltzmann 常数, N_A 和 N_B 是 A 组元和 B 组元的原子数, ϕ_A 和 ϕ_B 是它们的体积分数. 对于多组元体系, ΔS^{mix} 的表达式可以由(3)式推导得到^[24]

$$\Delta S^{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln \phi_i, \quad (4)$$

式中, R 是理想气体常数, ϕ_i 是第 i 个组元的原子体积分数. 将 ϕ_i 用原子半径 r_i 替代, 得到 ΔS^{mix} 的表达式

$$\Delta S^{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \left(\ln c_i r_i^3 - \ln \sum_{i=1}^n c_i r_i^3 \right). \quad (5)$$

上述公式中, 原子半径和混合焓的值取自于文献 [22, 25]. 表 1、表 2 分别为典型大块金属玻璃与非大块金属玻璃的临界冷却速率 R_c 和 ΔH^{mix} , ΔS^{mix} 计算值.

3. 计算结果及讨论

文献 [4, 5] 将金属玻璃形成的原子尺寸因素解释为适当的拓扑密堆结构有利于阻碍晶化过程必需的原子扩散迁移的发生. 董闯研究组^[7]认为, 具有一

定尺寸规律的合金原子形成特定的准晶团簇有利于形成金属玻璃.从热力学的观点看,上述两种说法都是要求形成大块非晶合金必须有一定的原子堆垛结构.对于不同合金 ΔS^{mix} 越大,熔体中的原子越近似于完全无序排列,其重组并形成新的有序结构所需

的时间就越长,合金的玻璃形成能力也就越大.除此以外,合金发生玻璃转变的难易程度还取决于熔体各组元之间的相互作用 ΔH^{mix} .不同的 ΔH^{mix} 意味着合金组元之间相互作用强弱不同,熔体发生晶化转变的难度也不同.

表 1 典型大块金属玻璃的 ΔH^{mix} , ΔS^{mix} 和 R_c [26—38]

合金名称	$\Delta H^{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^{\text{mix}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R_c/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	合金名称	$\Delta H^{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^{\text{mix}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R_c/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$
Ce ₇₀ Al ₁₀ Cu ₂₀	-22.48	0.741	—	Ni ₆₁ Nb ₃₉	-28.54	0.581	—
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Fe ₂	-21.56	0.821	—	Pd _{37.5} Cu ₃₀ Ni _{12.5} P ₂₀	-23.98	1.097	0.067
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Co ₂	-22.88	0.822	—	Pd ₄₀ Cu ₂₅ Ni ₁₅ P ₂₀	-24.00	1.105	0.1
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₂	-23.48	0.822	—	Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	-24.56	1.072	0.067
Ce ₆₈ Al ₁₀ Cu ₂₀ Nb ₂	-20.09	0.818	—	Pd ₄₀ Cu _{32.5} Ni _{7.5} P ₂₀	-24.87	1.045	0.15
Cu _{64.5} Zr _{35.5}	-21.07	0.587	—	Pd _{42.5} Cu _{27.5} Ni ₁₀ P ₂₀	-24.80	1.064	0.133
Cu _{65.5} Zr _{34.5}	-20.79	0.581	—	Pd ₄₅ Cu ₂₅ Ni ₁₀ P ₂₀	-25.14	1.039	0.083
Cu ₄₈ Zr ₄₈ Al ₄	-24.65	0.738	—	Pd ₄₅ Cu ₃₀ Ni ₅ P ₂₀	-24.98	1.053	0.083
Cu ₄₇ Zr ₄₇ Al ₆	-25.40	0.775	—	Pd _{71.5} Cu ₁₂ Si _{16.5}	-25.72	0.998	0.133
Cu ₄₆ Zr ₄₆ Al ₈	-26.09	0.805	—	Pd _{73.5} Cu ₁₀ Si _{16.5}	-32.26	0.661	—
Cu ₄₅ Zr ₄₅ Al ₁₀	-26.73	0.831	—	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	-32.05	0.629	—
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	-18.72	0.788	—	Pd _{81.5} Cu ₂ Si _{16.5}	-31.49	0.553	100
Cu ₅₄ Zr ₂₇ Ti ₉ Be ₁₀	-20.89	0.993	—	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	-30.75	0.452	—
Dy ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	-34.25	1.171	—	Pd ₈₁ Si ₁₉	-22.40	0.886	0.167
Dy ₄₆ Y ₁₀ Al ₂₄ Co ₂₀	-34.30	1.111	—	Sc ₃₆ Al ₂₄ Co ₂₀ Y ₂₀	-33.85	0.405	—
Dy ₄₆ Y ₁₀ Al ₂₄ Co ₁₈ Fe ₂	-33.26	1.165	—	Sc ₄₀ Al ₂₀ Co ₂₀ Y ₂₀	-35.95	1.179	—
Dy ₄₆ Y ₁₀ Al ₂₃ Co ₂₀ Nb ₁	-33.05	1.145	—	Sc ₄₆ Al ₁₄ Co ₂₀ Y ₂₀	-34.08	1.160	—
Gd ₆₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀ Al ₁₀	-27.76	0.992	—	Sc ₄₆ Al ₁₄ Co ₂₀ Y ₂₀	-30.36	1.112	—
Gd ₄₀ Y ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀	-33.93	1.176	—	Ti ₃₄ Zr ₁₁ Cu ₄₇ Ni ₈	-15.44	0.997	100
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	-30.34	0.921	72.3	Ti ₅₀ Ni ₁₅ Cu ₃₂ Sn ₃	-16.56	0.937	—
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	-33.60	1.040	22.5	Ti ₅₀ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇	-19.76	1.085	—
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₅ Cu ₅	-35.35	1.020	34.5	Ti ₄₅ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇ Zr ₅	-21.20	1.224	—
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	-37.18	0.929	67.5	Ti ₄₀ Zr ₂₅ Ni ₈ Cu ₉ Be ₁₈	-28.26	1.251	—
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	-32.31	1.097	18.8	Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	-32.21	0.877	1.5
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₅	-31.93	1.017	35.9	Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	-35.44	0.873	9.8
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	-25.24	0.810	37.5	Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	-39.27	0.851	22.7
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	-4.61	0.751	50	Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	-44.76	0.727	66.6
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	-8.02	0.784	30	Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	-32.35	0.867	4.1
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	-5.40	0.642	46.1	Zr _{38.5} Ti _{16.5} Ni _{9.75} Cu _{15.25} Be ₂₀	-33.20	1.314	1.4
Mg ₄₈ Ni ₃₁ Pr ₂₁	-12.61	0.939	—	Zr _{39.88} Ti _{15.12} Ni _{9.98} Cu _{13.77} Be _{21.25}	-34.27	1.304	1.4
Mg ₆₃ Ni ₂₂ Pr ₁₅	-8.45	0.807	—	Zr _{41.2} Ti _{13.8} Ni ₁₀ Cu _{12.5} Be _{22.5}	-35.20	1.290	1.4
Mg ₆₅ Ni ₂₁ Pr ₁₄	-7.90	0.783	—	Zr _{42.63} Ti _{12.37} Ni ₁₀ Cu _{11.25} Be _{23.75}	-36.14	1.271	5
Nd ₆₀ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₅	-27.37	1.085	—	Zr ₄₄ Ti ₁₁ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Be ₂₅	-37.07	1.250	12.5
Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu ₁₅	-27.43	1.072	—	Zr _{45.38} Ti _{9.62} Ni ₁₀ Cu _{8.75} Be _{26.25}	-38.00	1.225	17.5
Ni ₆₂ Nb ₃₈	-28.27	0.577	—	Zr _{46.75} Ti _{8.25} Ni ₁₀ Cu _{7.5} Be _{27.5}	-38.92	1.196	28
Ni _{61.5} Nb _{38.5}	-28.41	0.579	—	Zr ₅₇ Ti ₅ Ni ₈ Cu ₂₀ Al ₁₀	-31.51	1.054	10

表 2 非大块金属玻璃的 ΔH^{mix} , ΔS^{mix} 和 R_c [26]

合金名称	$\Delta H^{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^{\text{mix}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$R_c/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$
Fe ₉₁ B ₉	-8.518	0.277	2.60×10^7
Ti ₆₃ Be ₃₇	-27.97	0.602	1.80×10^3
Zr ₆₅ Be ₃₅	-39.13	0.629	1.00×10^7
Pd ₉₅ Si ₅	-10.45	0.165	5.00×10^7
Pd ₇₅ Si ₂₅	-41.25	0.469	1.00×10^6
Pd ₈₂ Si ₁₈	-32.47	0.393	1.80×10^3
Pd ₇₇ Cu ₆ Si ₁₇	-32.16	0.560	1.25×10^2
Pd _{79.5} Cu ₄ Si _{16.5}	-31.14	0.507	5.00×10^2
Mg ₅₇ Ni ₁₈ Nd ₅	-4.22	0.583	4.90×10^4
Mg ₉₀ Ni ₅ Nd ₅	-2.10	0.341	5.30×10^4
Au _{77.8} Si _{8.4} Ge _{13.8}	-12.09	0.565	3.00×10^6

因此,在考虑不同合金的玻璃形成范围时,必须综合考虑 ΔH^{mix} 和 ΔS^{mix} 的影响.

3.1. ΔS^{mix} 和 ΔH^{mix} 对临界冷却速率的影响

图 1(a) 和 (b) 分别为 ΔS^{mix} 和 ΔH^{mix} 与典型金属玻璃临界冷却速率 R_c 之间的关系. 由图 1(a) 可以看出,当 ΔS^{mix} 大于 $0.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 时, R_c 小于 $100 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 即易于形成大块金属玻璃. 随着 ΔS^{mix} 的增加, R_c 呈指数递减趋势. 对图 1(a) 中的 R_c 和 ΔS^{mix} 值用最小二乘法拟合分析得到大块金属玻璃 R_c 与 ΔS^{mix} 之间的关系如下:

$$R_c = 42.24 \times 10^4 \exp(-13.91\Delta S^{\text{mix}}) + 19.66. \quad (6)$$

方程 (6) 的相关系数为 0.98, 表明 R_c 与 ΔS^{mix} 密切相关. 方程 (6) 表明, 在 ΔH^{mix} 允许的范围内, 合金的玻璃形成能力随着 ΔS^{mix} 的变化呈指数关系. 随着 ΔS^{mix} 增加, 合金的玻璃形成能力提高.

从图 1(b) 可以看出, R_c 随着 ΔH^{mix} 变化呈增加趋势, 这与 Inoue 经验三原则中负的混合焓绝对值越大越有利于形成大块玻璃相一致, 但其分布较为分散, 难以用简单函数关系表达. 事实上, 由于熔体结构差异, 相同的组元作用力作用于不同熔体结构时, 其效果也不尽相同. 当熔体结构与晶化相结构接近时, 大的组元作用力有利于晶化相的形成从而降低玻璃形成能力. 相反, 当熔体结构与晶化相结构差别较大, 原子移动将向不利于晶化相形成的方向发展. 总体而言, 大的组元作用力将促进原子移动, 增加组元之间结合的可能性, 进而增加原子局域有序结构的形成, 从而提高临界冷却速率.

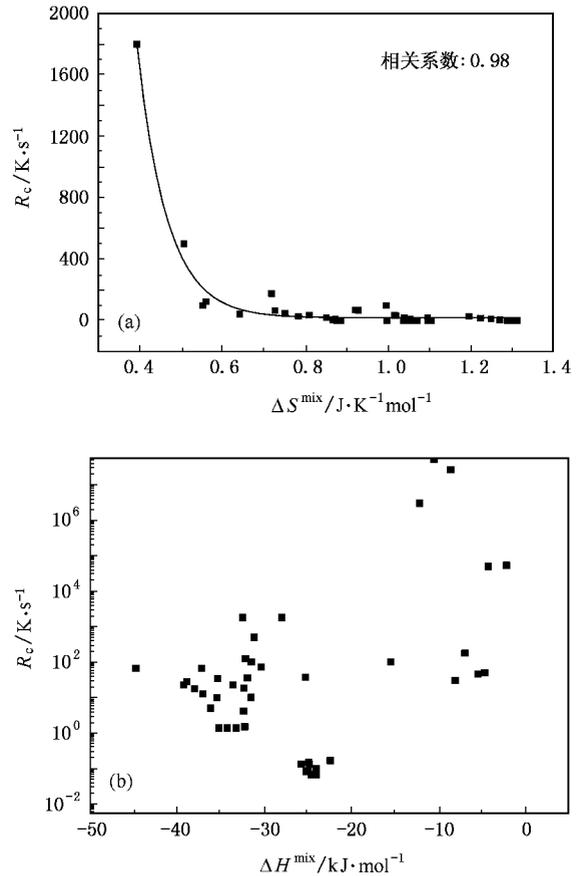


图 1 ΔS^{mix} 和 ΔH^{mix} 与典型金属玻璃临界冷却速率 R_c 的关系 (a) $\Delta S^{\text{mix}}-R_c$ (b) $\Delta H^{\text{mix}}-R_c$

3.2. 金属玻璃的形成范围

图 2 为典型金属玻璃的 ΔH^{mix} 和 ΔS^{mix} 分布. 根据金属玻璃的临界冷却速率, 以 $100 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 为形成大块金属玻璃的最低临界冷却速率, 金属玻璃的形成可以分为三个区域: 大块金属玻璃形成区、传统金属玻璃形成区和过渡区域. ΔH^{mix} 和 ΔS^{mix} 临界值分别为 $-15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. 在大块金属玻璃形成区域 ($\Delta S^{\text{mix}} > 0.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), 由于 ΔS^{mix} 较大, 无序度较高的原子组成使得原子移动形成有序结构的难度增加, 同时较少的中短程有序结构使得晶化所需的形核核心数目减少, 晶化难以进行, 合金更易于形成大块金属玻璃. 而在传统金属玻璃形成区域 ($\Delta H^{\text{mix}} > -15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\text{mix}} < 0.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), 由于更为有序的熔体结构使得熔体在凝固过程中形核核心增加, 晶化易于发生, 从而难以形成大块金属玻璃, 但依赖于极高冷却速率 (一般 $R_c > 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) 带来的动力学效应抑制原子扩散的发生, 可以使液态无序结构保留至快冷的固相组织中, 从而可制得

低维尺寸的金属玻璃.此区域中较低的组元相互作用力使得临界冷却速率主要取决于混合熵的值.在过渡区域($\Delta H^{\text{mix}} < -15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\text{mix}} < 0.600 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)中 ΔS^{mix} 较小,熔体中有序程度较高,并且组元之间作用力较大.由于组元之间相互作用力对非晶的形成具有双重作用,当熔体的局域结构与晶化相结构相似时,组元之间的相互作用力将毫无疑问地促进原子重排,形成晶化相.反之,则阻碍原子重排,保持无序结构形成非晶相.因此,在此区域内大的组元相互作用力一方面可能促进晶化相的形成,但另一方面也有可能有利于大块金属玻璃形成.基于以上原因,该区域的分布既有相对较低临界冷却速率的大块金属玻璃,也有较高临界冷却速率的传统金属玻璃.

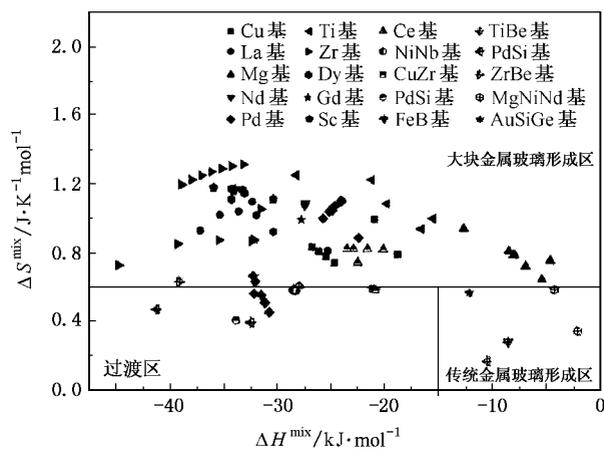


图2 典型金属玻璃的 ΔH^{mix} 和 ΔS^{mix} 分布

3.3. 金属玻璃形成成分预测范围验证

根据金属玻璃形成范围的熔体热力学分析,本文归纳出预测大块金属玻璃形成成分的保守热力学特性条件为大的混合熵和绝对值更大的负混合焓,即当 $\Delta H^{\text{mix}} < -15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且 $\Delta S^{\text{mix}} > 0.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,合金易于形成大块金属玻璃.结合图2可知,满足 $\Delta S^{\text{mix}} > 0.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的大块金属玻璃大多分布于 $\Delta H^{\text{mix}} < -15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 区域并有望获得更低的临界冷却速率.依据该方法,设计并制备出具有较大玻璃形成能力的大块金属玻璃,其 ΔH^{mix} , ΔS^{mix} 及玻璃形成能力和热稳定性参数列于表3.其中 $\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{35}$ 是在现有 Zr 基合金系中远离原有大块金属玻璃形成区域(Zr 含量为 55at%—65at% 左右)获得的新的金属玻璃成分.而 Fe-B 基四元大块金属玻璃 $\text{Fe}_{53}\text{Co}_5\text{Nd}_{12}\text{B}_{30}$ 合金,则为本文工作的

首次报道.本实验采用纯度 99.9% 的金属元素经 3—5 次电弧熔炼并经电磁搅拌以后吸铸成 3 mm 直径的圆棒和 1 mm 厚度的薄板.分别用 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)测定试样的 X 射线衍射(XRD)谱,确定试样的非晶相组成;用 Netzsch DSC C404 型差示扫描量热(DSC)仪测定非晶样品的玻璃转变点 T_g 和晶化温度 T_x ,考察其热稳定性,升温速率为 $0.67 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.试样外观形貌、XRD 谱和 DSC 曲线如图3所示.由图3(a)可见,试样具有明亮的金

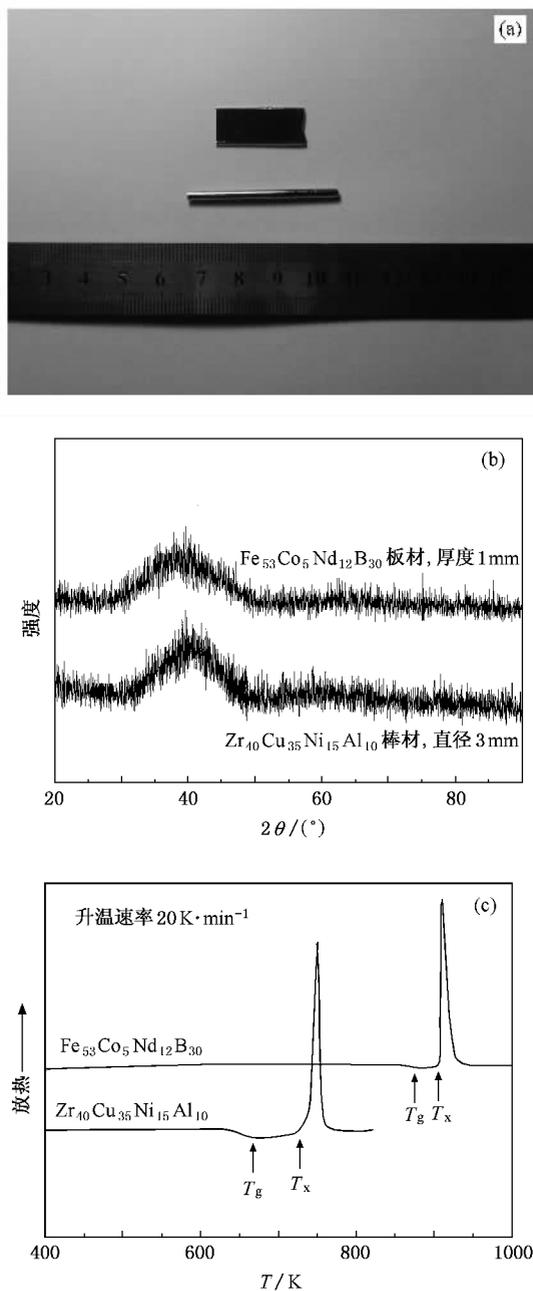


图3 基于热力学特性设计的大块金属玻璃的形貌、XRD 谱及 DSC 曲线 (a)形貌 (b)XRD 谱 (c)DSC 曲线

属光泽. XRD 结果为典型非晶漫散射峰, DSC 也显示有明显的玻璃转变点. 通过与薄带 DSC 结果对比显示, 吸铸试样为完全非晶. 试验结果表明, 上述两种金属玻璃合金的 ΔT 值分别为 102 和 55 K, T_{rg} 达到 0.5 以上, γ 值也在 0.4 左右. 根据这三种玻璃形成能力判断参数以及实验获得的最大非晶尺寸可

知, 满足大块金属玻璃成分热力学特性判定方法的合金具有较高的玻璃形成能力. 通过计算合金熔体的 ΔH^{mix} 和 ΔS^{mix} 能有效地预测大块金属玻璃的形成, 能极大地缩短金属玻璃的成分搜索时间, 为金属玻璃的新合金开发提供成分预测依据, 并节省相应“试错”试验所耗费的人力、物力和财力.

表 3 基于热力学特性设计的大块金属玻璃的玻璃形成能力、热稳定性参数和 ΔH^{mix} , ΔS^{mix}

	T_g/K	T_x/K	T_l/K	$\Delta T/K$	T_{rg}	γ	$\Delta H^{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^{\text{mix}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Zr ₄₀ Al ₁₀ Ni ₁₅ Cu ₃₅	639	741	1278	102	0.500	0.387	-41.05	1.071
Fe ₅₃ Co ₅ Nd ₁₂ B ₃₀	855	910	1407	55	0.608	0.402	-27.95	1.089

3.4. 讨 论

根据形成合金的 Gibbs 自由能由化学能、弹性能和电子 Fermi 能三个能量组成的基本假设, 固溶体的焓 ΔH 可以表示为^[39]

$$\Delta H = a_0 + a_1(\Delta x)^2 + a_2 d^2 + a_3(e/a)^{2/3}, \quad (7)$$

式中, a_0 , a_1 , a_2 和 a_3 是系数, Δx , d 和 e/a 是与构成合金的元素相关的原子本征特性: 电负性、原子尺寸和电子浓度. 由(5)式可知, 非晶合金的熵与原子尺寸呈三次方关系, 而其焓与原子尺寸呈二次方关系, 显然原子尺寸效应在金属玻璃的形成过程中起主要作用. 但是由(7)式可知, 焓除与原子尺寸呈二次方关系, 还与组成元素的电负性和电子浓度相关, 此三者对金属熔体中原子相互作用的影响无法忽略. 因此, 在预测合金的玻璃形成范围时, 焓的影响不应忽略. 文献[4—7, 40]从影响焓的部分参数(电负性、原子尺寸或电子浓度)并结合熵(表现为合金元素的原子尺寸效应), 对大块金属玻璃的形成进行了描述, 其应用范围和准确程度显然受到一定的影响. 本文直接从焓和熵两个方面探讨大块金属玻璃的形成规律, 虽然并未直接涉及到合金组元具体的

电子结构, 但由于焓和熵是合金微观结构的一种宏观的综合反映, 有理由认为本研究提出的热力学特性判定方法更为全面和准确, 因此也更具有普遍的指导意义. 同时, 由于本研究所采用的热力学模型计算过程简单, 在金属玻璃形成能力预测尤其是对于多组元体系更具有可操作性.

4. 结 论

1) 提出大块金属玻璃成分的热力学特性判定方法, 当合金 $\Delta H^{\text{mix}} < -15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且 $\Delta S^{\text{mix}} > 0.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 时, 合金易于形成大块金属玻璃.

2) 金属玻璃的临界冷却速率 R_c 具有明显的尺寸效应, 其值与 ΔS^{mix} 密切相关并呈指数关系, 可以用 $R_c = 42.24 \times 10^4 \exp(-13.91\Delta S^{\text{mix}}) + 19.66$ 粗略判断.

3) 基于大块金属玻璃成分的热力学特性判定方法, 成功制备出远离现有 Zr 基大块金属玻璃形成区域的 Zr₄₀Al₁₀Ni₁₅Cu₃₅、四元 Fe-B 基合金 Fe₅₃Co₅Nd₁₂B₃₀ 大块金属玻璃.

[1] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
 [2] Nishiyama N, Inoue A 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 181
 [3] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1993 *J. Non-cryst. Solids* **156—158** 473
 [4] Egami T 1996 *J. Non-cryst. Solids* **205—207** 575
 [5] Miracle D B, Senkov O N 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **347** 50
 [6] Nagel S R, Tauc J 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 380
 [7] Chen W R, Wang Y M, Qiang J B *et al* 2003 *Acta Mater.* **51** 1899
 [8] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
 [9] Chen H S 1980 *Rep. Prog. Phys.* **43** 353

[10] Lu Z P, Liu C T 2002 *Acta Mater.* **50** 3501
 [11] Zallen R 1988 *The Physics of Amorphous Solids* (Beijing: Peking University Press) p25 (in Chinese) [译论 R 1988 非晶态固体物理学(北京: 北京大学出版社)第 25 页]
 [12] Murty B S, Ranganathan S, Mohan R M 1992 *Mater. Sci. Eng. A* **149** 231
 [13] Takeuchi A, Inoue A 2001 *Mater. Trans. JIM* **42** 1435
 [14] Yan X Y, Chang Y A, Yang Y *et al* 2001 *Intermetallics* **9** 535
 [15] Kim D, Lee B, Kim N J 2005 *Scripta Mater.* **52** 969
 [16] Tanaka H 2005 *J. Non-cryst. Solids* **351** 678

- [17] Fan G J , Löffler J F , Wunderlich R K *et al* 2004 *Acta Mater.* **52** 667
 [18] Pablo G D , Frank H S 2001 *Nature* **410** 259
 [19] Frank H S 1995 *Science* **267** 1935
 [20] Greer A L 1988 *J. Less-common Metals* **145** 131
 [21] Murty B S , Ranganathan S , Mohan R M 1992 *Mater. Sci. Eng. A* **149** 231
 [22] Boer F R , Perrifor D G 1988 *Cohesion in Metals* (Netherlands : Elsevier Science Publishers)
 [23] Ramachandrarao P , Cantor B , Cahn R W 1977 *J. Mater. Sci.* **12** 2488
 [24] Jiang Q , Chi B Q , Li J C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2984
 [25] Wilson A J C 1995 *International Tables for Crystallography* (London : Kluwer Academic Publishers) p681
 [26] Lu Z P , Liu C T 2002 *Acta Mater.* **50** 3501
 [27] Lu Z P , Liu C T 2004 *Intermetallics* **12** 1035
 [28] Yu P , Bai H Y , Tang M B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese) [余 鹏、白海洋、汤美波等 2005 物理学报 **54** 3284]
 [29] Wei Y X , Xi X K , Zhao D Q 2005 *Mater. Lett.* **59** 945
 [30] Kim Y C , Kim W T , Kim D H 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375—377** 127
 [31] Park E S , Kim D H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 201912
 [32] Zhang B , Zhao D Q , Pan M X *et al* 2006 *Acta Mater.* **54** 3025
 [33] Li S , Zhao D Q , Pan M X *et al* 2005 *J. Non-cryst. Solids* **351** 2568
 [34] Li S , Zhao D Q , Pan M X *et al* 2005 *Scripta Mater.* **53** 1489
 [35] Yao K F , Ruan F , Yang T Q *et al* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 122106
 [36] Wang D , Li Y , Sun B B *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4029
 [37] Xia L , Li W H , Fang S S *et al* 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 026103
 [38] Xi X K , Li S , Wang R J *et al* 2005 *J. Mater. Res.* **20** 2243
 [39] Fang S , Zhou Z , Zhang J 1999 *J. Alloys Compd.* **293—295** 10
 [40] Fang S , Xiao X , Xia L 2003 *J. Non-cryst. Solids* **321** 120

Thermodynamic characteristics of metallic glass-forming liquids^{*}

Xia Ming-Xu¹⁾ Meng Qing-Ge¹⁾ Zhang Shu-Guang¹⁾ Ma Chao-Li²⁾ Li Jian-Guo¹⁾

¹⁾ School of Materials Science and Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)

²⁾ School of Materials Science and Engineering , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China)

(Received 7 November 2005 ; revised manuscript received 2 August 2006)

Abstract

On the basis of analyzing the thermodynamic model of regular melt , the mixing enthalpy ΔH^{mix} and the mixing entropy ΔS^{mix} of typical metallic glass melts were calculated. The distribution of ΔH^{mix} vs. ΔS^{mix} for typical metallic glasses was generalized , and a strategy for pinpointing metallic glass formers has been proposed by combining the critical cooling rate R_c based on the atomic intrinsic characteristics of the alloys including atom size , composition , and mixing enthalpy of binary systems among the components. On the condition of ΔS^{mix} greater than $0.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and ΔH less than $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the alloy tends to form a bulk metallic glass (BMG). It shows that R_c is intimately related with ΔS^{mix} , and can be expressed as $R_c = 42.24 \times 10^4 \exp(-13.91 \Delta S^{\text{mix}}) + 19.66$. Two new glass formers , $\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{35}$, located far from the glass forming area of the existing Zr-Al-Ni-Cu BMGs with a content of 55at%—65at% zirconium , and $\text{Fe}_{53}\text{Co}_5\text{Nd}_{12}\text{B}_{30}$ of quaternary Fe-B-based BMG , were successfully prepared with this approach.

Keywords : mixing enthalpy , mixing entropy , bulk metallic glass , glass forming ability

PACC : 6550 , 6140D , 6470P

* Project supported by the National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50125101).