

块体非晶合金的黏度与玻璃形成能力的关系^{*}

危洪清^{1,2)} 龙志林^{1)†} 张志纯¹⁾ 李乡安¹⁾ 彭建¹⁾ 张平¹⁾

1) 湘潭大学土木工程与力学学院, 湘潭 411105)

2) 邵阳学院机械与能源工程系, 邵阳 422000)

(2008 年 5 月 21 日收到, 2008 年 9 月 26 日收到修改稿)

基于经典结晶理论讨论了非晶合金的晶化动力学因素和晶化热力学因素对玻璃形成能力(GFA)的影响. 分析表明, 合金的等温转变(TTT)曲线“鼻尖”温度 T_n 对应的黏度与晶化阻力因子成正比, 重新加热时晶化开始温度 T_x 对应的黏度与晶化驱动力因子成反比. 由此得到了新的 GFA 参数 $\omega_0 = (T_g - T_0)(T_x - T_0) - (T_g - T_0)(T_n - T_0)$, 其中 T_g 为玻璃转变温度, T_0 为理想玻璃转变温度. 统计结果显示, ω_0 与临界冷却速率具有较高的相关性, R^2 高达 0.9626. 进一步分析表明, 新提出的 ω_0 参数可以合理地解释过冷熔体的黏度、脆性、液相稳定性、热稳定性以及 T_g 、 ΔT_x 、 γ 、 γ_m 、 ΔT_{rg} 、 α 、 β 、 δ 和 φ 等参数与 GFA 的关系.

关键词: 块体非晶合金, 黏度, 脆性, 玻璃形成能力

PACC: 6140, 6125, 6470P

1. 引言

块体非晶合金具有高强度、高硬度、超塑性、良好的软磁性和抗腐蚀性等优异的性能^[1-7], 应用前景广阔. 为拓展非晶合金的应用, 探索非晶的形成规律, 提高合金的玻璃形成能力(GFA)一直是非晶研究领域的主要目标之一.

在影响合金 GFA 的诸多因素中, 黏度是一个关键因素^[8-11]. 黏滞性是液态原子迁移能力的一种表现, 它反映了原子间结合力的大小, 与熔体的微观结构有着密切的联系^[9]. 由于动力学黏滞效应, 熔体得以过冷、避免结晶并最终形成玻璃. Turnbull^[11]的研究表明, 黏度对晶相的均匀形核和长大具有显著的抑制作用, 高的约化玻璃转变温度 T_{rg} ($= T_g / T_m$ ^[11] 或 T_g / T_l ^[12]) 对应高的 GFA (其中, T_g 为玻璃转变温度, T_m 为熔化温度, T_l 为液相线温度). 参数 T_{rg} 与传统非晶合金的 GFA 具有较强的联系, 但与块体非晶合金 GFA 的相关性却不太理想^[13]. 这说明块体非晶合金的形成机理更为复杂. Inoue 等人^[14]认为非晶合金的过冷液相区宽度 ΔT_x ($= T_x - T_g$, T_x 为晶化开始温度) 也与 GFA 成正比, 大的热稳定性

(ΔT_x) 显示了合金高的抵抗晶化的能力. 块体非晶合金比传统非晶合金普遍具有更高的热稳定性, 不过 ΔT_x 判据在很多情况下并不适用. 大量的试验结果显示, 大的 ΔT_x 是高的 GFA 的必要条件而不是充分条件^[13]. Lu 和 Liu^[13, 15]认为, GFA 与合金的液相稳定性及抗晶化能力有关 ($T_g + T_l$)² 的倒数可表征液相稳定性, T_x 可表征抗晶化能力, 参数 $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ 与 GFA 成正比. γ 的可靠性较 T_{rg} 和 ΔT_x 等参数有所提高, 但还不是一个通用的判据. 液体脆性概念的提出^[8, 16, 17]为 GFA 的研究开辟了一条新的途径. Angel^[18]曾经指出, 对液体的脆性研究有希望使我们得到理想的块体非晶材料. 现已发现非晶合金的物理、力学等性能与熔体的脆性系数(m)有着密切的联系^[19-22], 但 m 和 GFA 之间还没发现特别的对应关系^[22]. Tanaka^[23]通过构建液体模型, 讨论了近程有序结构对 GFA 的影响, 结果显示, 近程有序结构对避免晶化有利, 液体的脆性越小 GFA 就越强. Senkov^[24]讨论了液体的脆性和 GFA 的关系, 提出了 F_1 参数, 并得出了和 Tanaka^[23]基本一致的结论: T_{rg} 越大同时液体的脆性越小 GFA 就越强. 但该结论明显不适用 Pd-Ni-Cu-P 合金系^[22]. 因此, 目前对于液体的脆性与 GFA 的关系还没有一个统一的

^{*} 湖南省科技厅科技计划(批准号 2008FJ3095)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: longzl@xtu.edu.cn

认识.

此外,其他研究人员从不同的角度讨论了影响 GFA 的主要因素,新提出了如 $\Delta T_{rg} (= (T_x - T_g) (T_1 - T_g))^{25}$ 、 $\alpha (= T_x/T_1)^{26}$ 、 $\beta (= (T_x/T_g + T_g/T_1))^{26}$ 、 $\delta (= T_x/(T_1 - T_g))^{27}$ 、 $\beta_2 (= T_x \times T_g/(T_1 - T_x))^{28}$ 、 $\varphi (= T_{rg}(\Delta T_x/T_g))^{0.143}$ 、 $\gamma_m (= (2T_x - T_g)T_1)^{30}$ 等 GFA 参数,上述参数能够适用于某些特定的合金系,不过还没有一个参数能普适通用^[31].

本文基于经典结晶理论讨论了液体的脆性与晶化动力学因素和晶化热力学因素的关系,以及这两方面因素对 GFA 的影响,提出了新的 GFA 参数 $\omega_0 = (T_g - T_0)(T_x - T_0) - (T_g - T_0)(T_n - T_0)$ $= [m/m_{\min}(\Delta T_x/T_g) + 1]^{-1} - [m/m_{\min}(1/T_{rg} - 1)/2 + 1]^{-1}$. 参数给出了 ΔT_x 、 T_{rg} 及 m 与 GFA 的统一关系,并较好地解释了上述参数与 GFA 的关系.

2. 理论分析

2.1. GFA 参数

由于过冷熔体的平均弛豫时间(τ)和黏度(η)具有对应关系^[8,32],根据 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)方程^[8],有

$$\tau = \tau_0 \exp[DT_0/(T - T_0)],$$

$$\text{或 } \eta = \eta_0 \exp[DT_0/(T - T_0)], \quad (1)$$

其中 $\tau_0 \approx 10^{-14}$ s, $\eta_0 \approx 10^{-4}$ Pa·s, D 和 T_0 为 VFT 参数(D 为脆性系数, T_0 为理想玻璃转变温度). 因 $\tau(T_g) \approx 10^2$ s, $\eta(T_g) \approx 10^{12}$ Pa·s, 由(1)式可推得 τ (或 η)与温度 T 的关系为^[24]

$$\lg \tau(T) \propto m_{\min}(T_g - T_0)(T - T_0),$$

$$\text{或 } \lg \eta(T) \propto m_{\min}(T_g - T_0)(T - T_0). \quad (2)$$

如图 1 所示,等温转变(TTT)曲线“鼻尖”温度 T_n 处的弛豫时间 $\tau(T_n)$ 为

$$\lg \tau(T_n) \propto \lg \eta(T_n)$$

$$\propto m_{\min}(T_g - T_0)(T_n - T_0) \quad (3)$$

其中, $m_{\min} = \lg[\eta(T_g)/\eta_0] \approx 16$, $T_n = T_a = a(T_g + T_1) \approx 0.5(T_g + T_1)^{24}$. 因弛豫时间 $\tau(T_n)$ 和晶化时间 t_n 成正比, t_n 越大 GFA 就越强, Senkov 由此得到了 F_1 参数^[24]

$$F_1 = (T_g - T_0)(T_n - T_0)$$

$$\approx (T_g - T_0)(T_a - T_0)$$

$$= [(1/T_{rg} + 1)/2 + m_{\min}(D \ln 10)(1/T_{rg} - 1)/2]^{-1}$$

$$= [m/m_{\min}(1/T_{rg} - 1)/2 + 1]^{-1}$$

$$\propto \text{GFA}, \quad (4)$$

式中的脆性系数 m 定义为^[16,17]

$$m = \left. \frac{d \log \eta(T)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (5)$$

F_1 参数说明,TTT 曲线 T_n 处的黏度(或弛豫时间)越大, GFA 就越强.

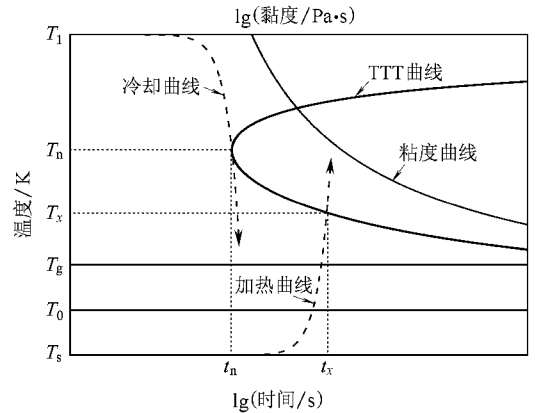


图 1 TTT 曲线以及相应的黏度曲线、恒速加热曲线和恒速冷却曲线示意图

一般认为, GFA 跟动力学和热力学等因素有关. 根据经典结晶理论, 等温转变形成体积分数为 X 的晶相所需时间 t 为^[33]

$$t \approx \frac{9.3 \eta}{k_B T} \left\{ \frac{a_0^9 X}{f^3 N_V} \frac{\exp[(16\pi\sigma_m^3)(3N_A k_B T G_m^2)]}{[1 - \exp(-G_m/RT)]^3} \right\}^{1/4}, \quad (6)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, a_0 为平均原子直径, X 为晶化体积分数, N_V 为单位体积原子个数, N_A 为阿伏伽德罗常数, R 为理想气体常数, f 为晶相表面上有利原子沉积或移除的位置分数, G_m 是液相转变为晶相的摩尔自由能驱动力, σ_m 是摩尔面积的液固界面能^[33]. (6)式可分解为

$t = \eta(T)P(T)$, 或 $\lg t = \lg \eta(T) - \lg P(T)$, (7) 其中, 黏度 $\eta(T)$ 为晶化的动力学(阻力)因子, $P(T)$ 为晶化的热力学(驱动力)因子, 晶化时间可认为是晶化阻力因子与晶化驱动力因子的比值. 由(6)和(7)式可得 $P(T)$ 为

$$P(T) \approx \frac{9.3}{k_B T} \left\{ \frac{a_0^9 X}{f^3 N_V} \frac{\exp[(16\pi\sigma_m^3)(3N_A k_B T G_m^2)]}{[1 - \exp(-G_m/RT)]^3} \right\}^{-1/4}. \quad (8)$$

由(8)式可知, $P(T)$ 与 a_0 、 σ_m 、 G_m 及微观结构等因

素有关,这些因素可统一看成为一个关于温度的函数.显然, GFA 和 $\gamma(T_n)$ 成正比和 $P(T_n)$ 成反比.如图 2 所示, C1 和 C2 为根据 (6) 式所构建的 2 个合金的 TTT 曲线, 其中 G_m 取 Thompson 和 Spaepen 提出的公式^[34]. 假设这两个合金的 T_0 、 T_g 和 T_1 一致, 黏度 $\eta_2(T) = \eta_1(T)$, 晶化驱动力因子 $P_2(T) < P_1(T)$, 则 $R_{c2} < R_{c1}$. 而 $T_a = 0.5(T_g + T_1)$ 时, 这 2 个合金的 F_1 参数相等反映不出 R_c 的差异. 因 F_1 参数只考虑了动力学因子 $\gamma(T_n)$, 所以还须考虑热力学因子 $P(T_n)$ 对 GFA 的影响.

直接用 (8) 式计算 $P(T_n)$ 十分复杂, 而 T_x 对应的黏度 $\gamma(T_x)$ 可大致反映出 $P(T_n)$ 的大小. 由 (8) 式可知, 合金的 σ_m 和 G_m 等是影响 $P(T)$ 的主要因素. 根据 (6) 式的计算表明, 这些因素造成 $P(T)$ 减小, 则 TTT 曲线将向上平移, 并导致 ΔT_x 增加, $\gamma(T_x)$ 减小. 其中 $\lg \gamma(T_x)$ 减小的部分大致等于 $\lg P(T_n)$ 增加的部分, 故 $1/P(T_n)$ 较小的合金 $\gamma(T_x)$ 往往较大 (见图 2).

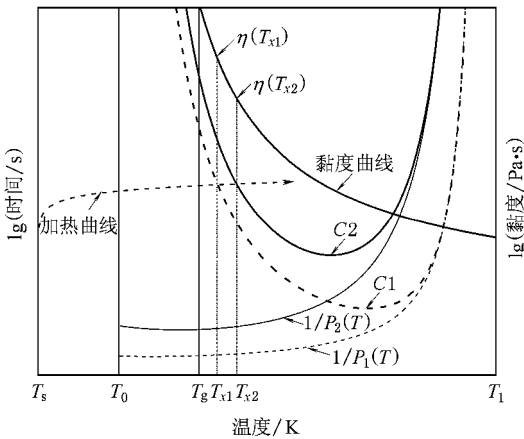


图 2 晶化驱动力 $P(T)$ 对 TTT 曲线、 ΔT_x 和 $\gamma(T_x)$ 影响的示意图

从物理的观点看, 过冷熔体连续冷却到 T_g 以下被“冻结”, 熔体在 T_n 时的内部结构特性因“遗传”而基本保留下来. 考虑到一般合金熔体的结构和热力学因素从 T_n 到 T_x 变化不大, 且趋势相近, 故内部组元原子的相互作用和结构特性而产生的晶化驱动因子的差异, 可认为是非晶合金的固有属性, 即合金“抵抗晶化的能力”^[14,15], 该属性在冷却到 T_n 时影响材料的 R_c , 在重新加热时影响过冷液相的晶化. 由于量热升温速率 R_h 相同 (或相近) 时, 合金的

晶化时间 t_x 基本在一个数量级内, 由 (7) 式可知, 晶化驱动力小 (抗晶化能力强) 的合金在晶化开始时 (一般 $X = 10^{-6}$) 对应的晶化阻力 (黏度) 小; 反之, 晶化驱动力大 (抗晶化能力弱) 的合金开始晶化时对应的晶化阻力 (黏度) 大. 因此非晶合金的 GFA 和 $\gamma(T_n)$ 成正比 和 $\gamma(T_x)$ 成反比, 即

$$\begin{aligned} \text{GFA} &\propto -\lg(R_c) \\ &\propto \gamma(T_n) \gamma(T_x) \\ &\propto \gamma(T_n) \gamma(T_x). \end{aligned} \quad (9)$$

由 (2) 式有

$$\begin{aligned} \text{GFA} &\propto \lg[\gamma(T_n) \gamma(T_x)] \\ &\propto m_{\min}(T_g - T_0) \\ &\quad \times (T_n - T_0) - m_{\min}(T_g - T_0)(T_x - T_0). \end{aligned} \quad (10)$$

设

$$\begin{aligned} \omega_0 &= (T_g - T_0)(T_x - T_0) - (T_g - T_0) \\ &\quad \times (T_a - T_0), \end{aligned} \quad (11)$$

则 ω_0 与 GFA 成反比, 考虑到

$$\begin{aligned} m &= (D/\ln 10) T_0 T_g (T_0 - T_g)^2 \\ &= m_{\min} + m_{\min}^2 \ln 10 / D \\ &= m_{\min} (1 - T_0/T_g)^{17.241}, \end{aligned} \quad (12)$$

有

$$\begin{aligned} F_1 &= (T_g - T_0)(T_a - T_0) \\ &= [m/m_{\min}(1/T_{rg} - 1)/2 + 1]^{-1} \\ &= [m/m_{\min}(T_a/T_g - 1) + 1]^{-1}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} F_2 &= (T_g - T_0)(T_x - T_0) \\ &= [m/m_{\min}(\Delta T_x/T_g) + 1]^{-1} \\ &= [m/m_{\min}(T_x/T_g - 1) + 1]^{-1}. \end{aligned} \quad (14)$$

参数 F_1 反映了材料晶化的阻力情况, 与 GFA 成正比; F_2 反映了材料晶化的驱动力情况, 与 GFA 成反比. 故

$$\begin{aligned} \text{GFA} &\propto -\lg(R_c) \\ &\propto F_1 - F_2 \\ &= -\omega_0. \end{aligned} \quad (15)$$

2.2. ω_0 与 m 及其他参数的关系

上述分析表明, $m/m_{\min}(1/T_{rg} - 1)/2$ 越大, F_1 越小, 晶化的阻力越小, GFA 就越差, 这和 Turnbull 提出的 T_{rg} 参数符合; $m/m_{\min} \Delta T_x/T_g$ 越大, F_2 越小, 晶化的驱动力越小, GFA 就越强, 这和 Inoue 提出的 ΔT_x 参数符合. 因 m 与晶化阻力因子和晶化驱动力

因子都成反比,故 m 与 GFA 得不到单调的对应关系.由于传统非晶合金观察不到明显的玻璃转变, ΔT_x 很小,甚至为零,晶化驱动力因子(F_2)的差异不大,故参数 T_{rg} 或 F_1 与 GFA 有较强的联系,而块体非晶合金一般都具有较大的 ΔT_x ,此时若不考虑晶化驱动力因子(F_2)的差异,参数 T_{rg} 或 F_1 就不太可靠了.

ω_0 参数的原理也能解释其他 GFA 参数,如

$$\begin{aligned}\gamma &= T_x(T_g + T_1) \\ &= (T_x/T_g \times T_g/T_a)2,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_m &= (2T_x - T_g)T_1 \\ &= (2T_x/T_g - 1)T_g/T_1,\end{aligned}$$

$$\varphi = T_{\text{rg}}(\Delta T_x/T_g)^{0.143},$$

$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{rg}} &= (T_x - T_g)(T_1 - T_g) \\ &= (\Delta T_x/T_g)(1/T_{\text{rg}} - 1),\end{aligned}$$

$$\alpha = T_x/T_1 = T_x/T_g \times T_g/T_1,$$

$$\beta = T_x/T_g + T_g/T_1,$$

$$\delta = T_x(T_1 - T_g) = (T_x/T_g)(1/T_{\text{rg}} - 1),$$

$$\begin{aligned}\beta_2 &= T_x \times T_g(T_1 - T_x)^2 \\ &= (T_x/T_g)(T_1/T_g - T_x/T_g)^2.\end{aligned}$$

上述参数都可理解为晶化阻力($\Delta T_x/T_g$ 或 T_x/T_g)越大且晶化驱动力($1/T_{\text{rg}} - 1$ 或 T_a/T_g)越小, GFA 就越强.此外,可用 ω_n 系列参数近似评估材料的 GFA,

$$\omega_n = [n(T_x/T_g - 1) + 1]^{-1} - [n(T_a/T_g - 1) + 1]^{-1} \quad (n = m/m_{\text{min}}). \quad (16)$$

如

$$\omega_1 = T_g/T_x - T_g/T_a = T_g/T_x - 2T_g(T_g + T_1), \quad (17)$$

$$\begin{aligned}\omega_2 &= T_g(2T_x - T_g) - T_g(2T_a - T_g) \\ &= T_g(2T_x - T_g) - T_g/T_1,\end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned}\omega_3 &= T_g(3T_x - 2T_g) - T_g(3T_a - 2T_g) \\ &= T_g(3T_x - 2T_g) - 2T_g(3T_1 - T_g),\end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned}\omega_4 &= T_g(4T_x - 3T_g) - T_g(4T_a - 3T_g) \\ &= T_g(4T_x - 3T_g) - T_g(2T_1 - T_g).\end{aligned} \quad (20)$$

值得注意的是, ω_1 中的晶化阻力项为 $2T_g(T_g + T_1)$,晶化驱动项为 T_g/T_x ,两项相比即为参数 $\gamma = T_x(T_g + T_1)$; ω_2 中的晶化阻力项为 T_g/T_1 ,晶化驱动项为 $T_g(2T_x - T_g)$,两项相比即为参数 $\gamma_m = (2T_x - T_g)T_1$.

Lu 和 Liu^[15]认为非晶的形成是液相和晶相竞争

的结果, GFA 与合金的液相稳定性及抗晶化能力有关, $T_a = (T_g + T_1)/2$ 可表征熔体的液相稳定性, T_a 越低,液相稳定性越好, GFA 就越强;合金拥有相同的液相稳定性时,以 T_x 来表征抗晶化能力, T_x 越高,抗晶化能力越强, GFA 就越强.基于本文的上述分析,我们认为可将 T_a 和 T_x 用 $1/T_g$ 归一化,合金的液相稳定性可由 T_a/T_g 表示,抗晶化能力可由 T_x/T_g 表示.非晶合金的 GFA 亦可理解为合金的晶化(动力学)阻力因子和晶化(热力学)驱动因子共同影响的结果.晶化阻力因子(F_1)对应“液相稳定性”概念,合金具有大的液相稳定性可认为是由于过冷熔体具有大的黏度,即 T_g 时随温度升高黏度下降的趋势缓慢(m 较低)且在 T_1 或 T_m 时具有高的黏度.晶化驱动因子(F_2)对应“抗晶化能力”概念,合金具有较大的抗晶化能力可认为是由于其较大 σ_m 或较低的 G_m ,即较低的晶化驱动力.

3. 统计分析和讨论

表 1 列出了各类典型非晶材料的相关数据,包括 DSC 或 DTA 的升温速率(R_h)、临界冷却速率(R_c)、特征温度(T_g, T_x, T_1)、VFT 参数(T_0, D)、脆性系数(m)和动力学脆性系数($m^* = 16(1 - T_0/T_g)^{[8, 17, 24]}$)等. m 一般是用动力学和量热两种方法测得,因此 m 值有一定的偏差^[21, 35].表 1 中 1—14 号合金的脆性全部由(动力学方法) T_0 表征,相对比较可靠.对 1—14 号合金的统计结果如表 4 和图 3 所示,新参数 ω_0 与 R_c 表现出较高的相关性($R^2 = 0.9626$).表 1 全部 22 个非晶材料的统计结果如表 5 所示, ω_0 与 R_c 的相关性($R^2 = 0.9097$)有所降低,但仍是所有参数中最高的.表 6 为文献^[31]的 53 个合金数据的统计结果.由表 4—6 和图 3 可知,新参数 ω_0 与 R_c 的相关性较高,且参数 F_2 比 ΔT_x 可靠, F_1 比 T_{rg} 可靠, ω_1 比 γ 可靠, ω_2 比 γ_m 可靠.

由于 γ, γ_m 和 β 等参数综合考虑了液相稳定性(晶化阻力)和抗晶化能力(晶化驱动力)对 GFA 的影响,故比 ΔT_x 和 T_{rg} 可靠. F_2 考虑了 $\Delta T_x/T_g$ 和 m 的影响, F_1 考虑了 T_{rg} 和 m 的影响,故用 F_2 来表征合金的抗晶化能力(晶化驱动因子)比用 ΔT_x 更可靠;用 F_1 来反映合金的液相稳定性(晶化阻力因子)比 T_{rg} 更可靠;考虑液体脆性对 GFA 的影响可以

得到更准确的参数。 ω_0 综合考虑了 F_2 和 F_1 对 GFA 的作用,故上述参数中, ω_0 与 R_c 的相关性最高。

$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ 是脆性较大的块体非晶合金 (D 仅 2.7,而 m^* 高达 219.4),其 T_g, T_x, T_1, T_0 分别为 672 K, 772 K, 1113 K, 623 K, D_{\max} 为 10 mm,具有不同寻常的 GFA^[63,64]。如表 2 所列, $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ 的 F_1 值仅 0.182,比传统非晶合金 $\text{Au}_{77.8}\text{Ge}_{13.8}\text{Si}_{8.4}$ 的 0.240 还低,显然参数 F_1 严重低估了 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ 的

GFA, F_2 则高估了其 GFA。而用 ω_0 来评估其 GFA, $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ 的 0.147 比 $\text{La}_{35}\text{Al}_{25}\text{Ni}_5\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$ 的 0.189 稍大,和实际情况较符合。 F_1 只考虑到该合金较低的晶化阻力; F_2 只考虑到该合金较低的晶化驱动力,故 m 较大时, F_1 和 F_2 就不太可靠了。而 ω_0 同时考虑了这两方面因素对 GFA 的影响,因此和 GFA 的相关性更强。

表 1 非晶材料的量热升温速率(R_h)、临界冷却速率(R_c)、玻璃转变温度(T_g)、晶化开始温度(T_x)、液相线温度(T_1)、VFT 参数(T_0, D)、脆性系数(m)以及动力学脆性系数($m^* = 16(1 - T_0/T_g)$)

序号	非晶材料(原子百分比)	参考文献	$R_h/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	$R_c/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	T_g/K	T_x/K	T_1/K	T_0/K	D	m	m^*
1	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$	[12 24 36]	0.333	67.5	490.8	555.1	941.3	306.5	18	42	42.6
2	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_5$	[12 24 36]	0.333	34.5	473.6	541.2	899.6	273.1	21.1	37	37.8
3	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$	[12 24 36]	0.333	22.5	467.4	547.2	835	254.7	24.5	35	35.2
4	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$	[12 24 36]	0.333	35.9	459.1	520	878.1	285.6	17.6	42	42.3
5	$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_5\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$	[12 24 36]	0.333	18.8	465.2	541.8	822.5	241.2	27.6	37	33.2
6	$\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$	[37—39]	0.333	1.2	623	705	993	412.5	18.5	50	47.4
7	$\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$	[40 41]	0.167	28	622	727	1185	372	22.7	34	39.8
8	$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	[42—44]	0.667	1.4	582	704	990	390	18.1	46	48.5
9	$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$	[44—46]	0.667	0.1	578	680	823	447	9.25	52	70.6
10	$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	[12 47]	0.333	100	637	678	1058	505	6.3	73	77.2
11	$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$	[48]	0.333	50	413	468	730	260	22.1	46	43.2
12	$\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$	[49 50]	0.333	250	673	717	1128	500	12	49	62.2
13	$\text{Au}_{77.8}\text{Ge}_{13.8}\text{Si}_{8.4}$	[22 47 51]	0.167	7.4×10^5	294	297	629	241.3	5.6	92	89.3
14	$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	[33 52]		8.3×10^5	760	760	1448	634	7.6	103	96.5
15	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	[53]	0.167	250	670	717	1219			62	
16	$\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$	[22 54]	0.333	445	359	377	714			37.2	
17	$\text{Pr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$	[22 55 56]	0.167	160	409	452	719			31	
18	$\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$	[44 57 58]	0.667	0.01	585	716	845			65	
19	$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$	[22 59]	0.667	20	375	410	630			21.1	
20	$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$	[22 31 60]	0.333	1	423	484	740			39	
21	$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Er}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$	[22 61]	0.333	27.8	844	880	1446			37.9	
22	$\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	[24 62]	0.333	0.2	738	899	1339			33	

表 2 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ 、 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_5\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$ 和 $\text{Au}_{77.8}\text{Ge}_{13.8}\text{Si}_{8.4}$ 的最大直径 (D_{\max})及 GFA 参数 (F_2, F_1, ω_0)

合金成分(at.%)	参考文献	D_{\max}/mm	$F_2(T_0)$	$F_1(T_0)$	$\omega_0(T_0)$
$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$	[63 64]	10	0.329	0.182	0.147
$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_5\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$	[12 24 36]	9	0.745	0.556	0.189
$\text{Au}_{77.8}\text{Ge}_{13.8}\text{Si}_{8.4}$	[22 47 51]	< 1	0.946	0.240	0.706

从表 3 可知, Pd-Ni-Cu-P 合金系中的 m 和 R_c 成反比,这与 Tanaka^[23]和 Senkov^[24]的(合金的 T_{rg} 越大同时脆性越小, GFA 就越强)观点相反,表 3 参数中只有 ω_0 和 GFA 具有较好的对应关系。如 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ 与 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 比较,虽然其晶化的阻力项 (F_1) 较小,但其晶化驱动项 (F_2) 更小,两项综合,故

表 3 Pd-Ni-Cu-P 合金系的临界冷却速率 (R_c)、脆性系数 (m) 和玻璃形成能力参数 ($T_{\text{rg}}, \Delta T_x, F_2, F_1, \omega_0$)

合金成分(at.%)	参考文献	$R_c/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	m	T_{rg}	$\Delta T_x/\text{K}$	$F_2(m)$	$F_1(m)$	$\omega_0(m)$
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	[42—44]	1.4	46	0.5879	122	0.6240	0.4981	0.1259
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$	[44—46]	0.1	52	0.7023	102	0.6355	0.5921	0.0434
$\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$	[44 57 58]	0.01	65	0.6923	131	0.5541	0.5560	-0.0019

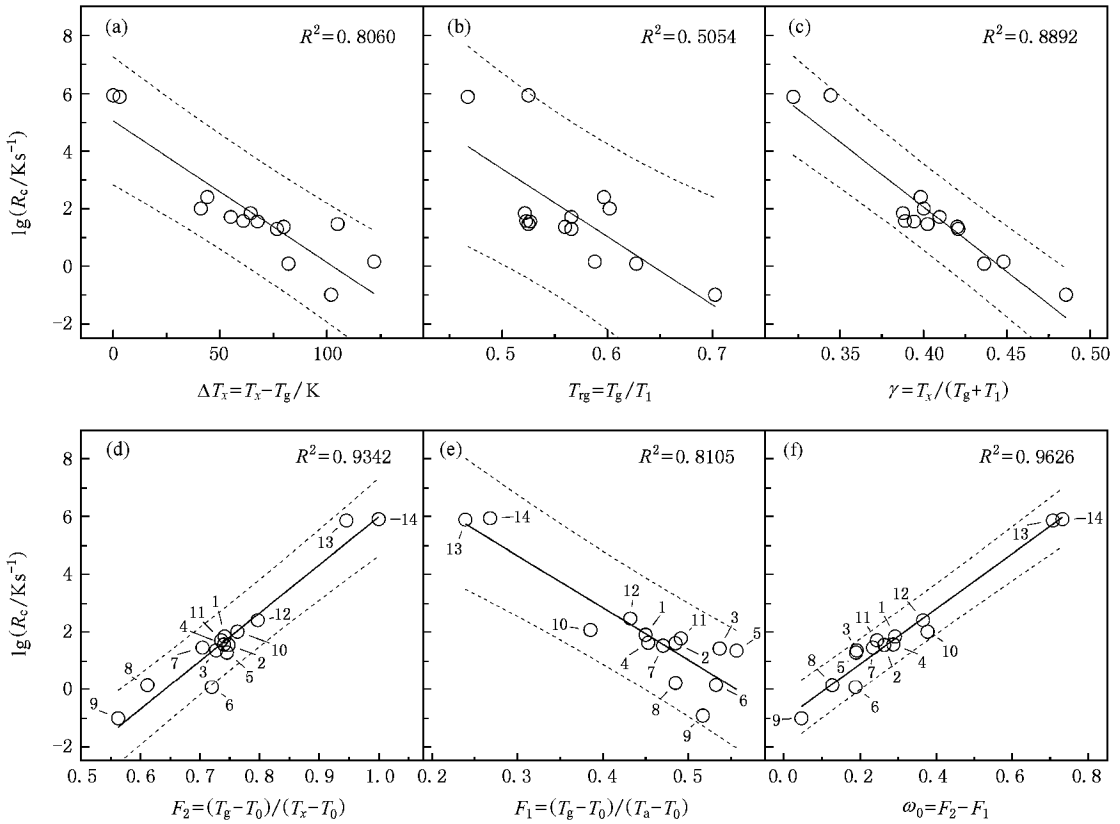


图3 图(a—f)是表1中1—14号合金的 R_c 与GFA参数的关系,图中数字1—14对应表1序号为1—14的合金

$Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$ 具有最强的GFA.参数 ω_0 的原理可较好的解释该合金系“反常”的GFA.

上述分析表明,液体的脆性对晶化的阻力和晶化的驱动力影响较大.不过由于 m 对 F_1 和 F_2 项的变化趋势相似, m 的差异在(16)式中部分被抵消,故取相同的 n 值时, ω_n 系列参数和 R_c 都表现出了较高相关性.如表4—6所示, ω_n 参数在 ω_1 到 ω_{max} ($max = m_{max}/16$)之间往往存在一最佳值 n' , n 值偏离 n' 越远, ω_n 与 R_c 的相关性就越小.根据表1前14个数据的计算,其 n' 约为3.6,即 $\omega_{3.6}$ 与 R_c 的相关性最高($R^2 = 0.9665$)(见表4),而 $\omega_{3.6}$ 对应的 $m \approx 3.6 \times 16 = 57.6$ 接近表1中1—14号合金 m^* 的平均值(54.7)根据表1全部22个数据的计算,其 n' 约为2.9,即 $\omega_{2.9}$ 与 R_c 的相关性最高($R^2 = 0.8836$)(见表5)此时 $m \approx 2.9 \times 16 = 46.4$ 接近表1中22个非晶材料 m 的平均值(48.4)根据文献[31]的53个合金数据的计算,其 n' 约为1.5,即 $\omega_{1.5}$ 与 R_c 的相关性最高($R^2 = 0.9325$)(见表6).由于块体非晶合金的脆性系数 m 大部分集中在30—60范围内^[35],参数 ω_1 — ω_4 可能较适用一般的块体非晶合金系.

表4 表1中1—14号合金的 R_c 与GFA参数的相关性的比较

GFA 参数	决定系数 R^2	GFA 参数	决定系数 R^2
ΔT_x	0.8060	$F_2(T_0)$	0.9342
T_{fg}	0.5054	$F_1(T_0)$	0.8105
γ	0.8892	$\omega_0(T_0)$	0.9626
γ_m	0.8873	ω_1	0.9366
ΔT_{fg}	0.8222	ω_2	0.9586
δ	0.5734	ω_3	0.9657
φ	0.8366	$\omega_{3.6}$	0.9665
α	0.8058	ω_4	0.9662
β	0.9198	ω_5	0.9639
β_2	0.3630	ω_6	0.9603

表5 表1中22个非晶材料的 R_c 与GFA参数的相关性的比较

GFA 参数	决定系数 R^2	GFA 参数	决定系数 R^2
ΔT_x	0.5132	$F_2(m)$	0.7330
T_{fg}	0.6887	$F_1(m)$	0.5590
γ	0.8375	$\omega_0(m)$	0.9097
γ_m	0.8299	ω_1	0.8709
ΔT_{fg}	0.7536	ω_2	0.8816
δ	0.5849	$\omega_{2.9}$	0.8836
φ	0.7958	ω_3	0.8836
α	0.7736	ω_4	0.8820
β	0.8579	ω_5	0.8789
β_2	0.4089	ω_6	0.8751

表 6 文献 [31] 中 53 个合金的 R_c 与 GFA 参数相关性的比较

GFA 参数	决定系数 R^2	GFA 参数	决定系数 R^2
ΔT_x	0.5986	ω_1	0.9264
T_{rg}	0.7322	$\omega_{1,5}$	0.9325
γ	0.9137	ω_2	0.9296
γ_m	0.9144	$\omega_{2,5}$	0.9228
ΔT_{rg}	0.6954	ω_3	0.9145
δ	0.7212	$\omega_{3,5}$	0.9060
φ	0.8054	ω_4	0.8977
α	0.8841	$\omega_{4,5}$	0.8901
β	0.9235	ω_5	0.8830
β_2	0.4796	$\omega_{5,5}$	0.8765

4. 结 论

基于经典结晶理论的分析,非晶合金的 GFA 可分解为动力学方面晶化阻力因子和热力学方面晶化驱动因子.晶化阻力因子对应于熔体的“液相稳定性”概念,可用 TTT 曲线的“鼻尖”温度 T_n 处的黏度

$\eta(T_n)$ 表示, $\eta(T_n)$ 和 GFA 成正比,对晶化起阻碍作用,以参数 $F_1 = (T_g - T_0)(T_n - T_0)$ 表征.晶化驱动因子对应于合金的“抗晶化能力”概念,可用重新加热时晶化开始温度 T_x 处的黏度 $\eta(T_x)$ 表示, $\eta(T_x)$ 和 GFA 成反比,反映了晶化的驱动力,以参数 $F_2 = (T_g - T_0)(T_x - T_0)$ 表征.综合这两方面,则新参数 $\omega_0 = F_2 - F_1 = (T_g - T_0)(T_x - T_0) - (T_g - T_0)(T_n - T_0)$ 和 GFA 成反比,统计结果表明, ω_0 及其系列参数 ω_n 和 R_c 的相关性普遍较高.参数 γ 和 γ_m 分别对应于 ω_1 和 ω_2 ,且其他 GFA 参数也可用 ω_0 的原理得到合理的解释.

液体的脆性与晶化的阻力因子成反比,与晶化的驱动因子也成反比, m 对 GFA 有一定的影响,由于块体非晶合金的 m 值分布范围较大,这可能是其他 GFA 参数(如 T_{rg} , ΔT_x , γ , γ_m , β 等)不能通用的一个原因.深入研究液体脆性的微观机制,可能对理解玻璃转变及 GFA 的本质具有积极的意义.

- [1] Liang D F, Han M G, Yan B, Deng L J 2007 *Chin. Phys.* **16** 542
- [2] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [3] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Greer A L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205502
- [4] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang R J, Wang W H 2006 *Acta Mater.* **54** 3025
- [5] Long Z L, Shen B L, Shao Y, Chang C T, Zeng Y Q, Inoue A 2006 *Mater. Trans. JIM* **47** 2566
- [6] Long Z L, Shao Y, Deng X H, Zhang Z C, Jiang Y, Zhang P, Shen B L, Inoue A 2007 *Intermetallics* **15** 1453
- [7] Long Z L, Shao Y, Xie G Q, Zhang P, Shen B L, Inoue A 2008 *J. Alloys Compd.* **462** 52
- [8] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [9] Geng H R, Sun C J, Yang Z X, Wang R, Ji L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1320 (in Chinese) [耿浩然、孙春静、杨中喜、王 瑞、吉蕾蕾 2006 物理学报 **55** 1320]
- [10] Wang Z Y, Yang Y S, Tong W H, Li H Q, Hu Z Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1953 (in Chinese) [王珍玉、杨院生、董文辉、李会强、胡壮麒 2006 物理学报 **55** 1953]
- [11] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
- [12] Lu Z P, Li Y, Ng S C 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **270** 103
- [13] Lu Z P, Liu C T 2002 *Acta Mater.* **50** 3501
- [14] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **156—158** 473
- [15] Lu Z P, Liu C T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 115505
- [16] Angell C A 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **73** 1
- [17] Bohmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
- [18] Angell C A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 3977
- [19] Sokolov A P, Rossler E, Kisliuk A, Quitmann D 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2062
- [20] Zhu D M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 6287
- [21] Wang W H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093506
- [22] Park E S, Na J H, Kim D H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 031907
- [23] Tanaka H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 678
- [24] Senkov O N 2007 *Phys. Rev. B* **76** 104202
- [25] Xiao X S, Fang S S, Wang G M, Hua Q, Dong Y D 2004 *J. Alloys Compd.* **376** 145
- [26] Mondal K, Murty B S 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1366
- [27] Chen Q J, Shen J, Zhang D L, Fan H B, Sun J F, McCartney D G 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **433** 155
- [28] Yuan Z Z, Bao S L, Lu Y, Zhang D P, Yao L 2008 *J. Alloys Compd.* **459** 251
- [29] Fan G J, Choo H, Liaw P K 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 102
- [30] Du X H, Huang J C, Liu C T, Lu Z P 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 086108
- [31] Lu Z P, Bei H, Liu C T 2007 *Intermetallics* **15** 618
- [32] Dyre J C 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **235—237** 142
- [33] Tokunaga T, Ohtani H, Hasebe M 2004 *Calphad* **28** 354
- [34] Thompson C V, Spaepen F 1979 *Acta Metall.* **27** 1855
- [35] Perera D N 1999 *J. Phys.* **11** 3807

- [36] Lu Z P , Li Y , Liu C T 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 286
- [37] Peker A , Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [38] Waniuk T A , Busch R , Masuhr A , Johnson W L 1998 *Acta Mater.* **46** 5229
- [39] Kim Y J , Busch R , Johnson W L , Rulison A J , Rhim W K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2136
- [40] Waniuk T A , Schroers J , Johnson W L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1213
- [41] Busch R , Bakke E , Johnson W L 1998 *Acta Mater.* **46** 4725
- [42] Drehman A J , Greer A L , Turnbull D 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 716
- [43] Kawamura Y , Inoue A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1114
- [44] Lu I R , Wilde G , Gorler G P , Willnecker R 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **250—252** 577
- [45] Nishiyama N , Inoue A 1999 *Acta Mater.* **47** 1487
- [46] Loffler J F , Schroers J , Johnson W L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 681
- [47] Chen H S 1976 *Appl. Phys. Lett.* **29** 12
- [48] Busch R , Liu W , Johnson W L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4134
- [49] Glade S C , Busch R , Lee D S , Johnson W L , Wunderlich R K , Fecht H J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7242
- [50] Glade S C , Johnson W L 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7249
- [51] Chen H S , Turnbull D 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 2560
- [52] Komatsu T 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **185** 199
- [53] Tang M B , Zhao D Q , Pan M X , Wang W H 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 901
- [54] Zhang B , Wang R J , Zhao D Q , Pan M X , Wang W H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 224208
- [55] Zhao Z F , Zhang Z , Li Z , Wen P , Zhao D Q , Pan M X , Wang W L , Wang W H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese) [赵作峰、张志、李正、闻平、赵德乾、潘明祥、王万录、汪卫华 2004 *物理学报* **53** 850]
- [56] Zhao Z F , Zhang Z , Wen P , Pan M X , Zhao D Q , Wang W H , Wang W L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4699
- [57] Fan G J , Loffler J F , Wunderlich R K , Fecht H J 2004 *Acta Mater.* **52** 667
- [58] Park E S , Kim D H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 091915
- [59] Senkov O N , Scott J M 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 3087
- [60] Men H , Kim D H 2003 *J. Mater. Res.* **18** 1502
- [61] Luo C Y , Pan M X , Kou S Z , Zhao D Q , Wang W H 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 201 (in Chinese) [骆重阳、潘明祥、寇生中、赵德乾、汪卫华 2005 *科学通报* **50** 201]
- [62] Lu Z P , Liu C T 2004 *Intermetallics* **12** 1035
- [63] Xu D H , Duan G , Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245504
- [64] Fan G J , Li J J Z , Rhim W K , Qiao D C , Choo H , Liaw P K , Johnson W L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221909

Correlations between viscosity and glass-forming ability in bulk amorphous alloys^{*}

Wei Hong-Qing^{1,2)} Long Zhi-Lin^{1)†} Zhang Zhi-Chun¹⁾ Li Xiang-An¹⁾ Peng Jian¹⁾ Zhang Ping¹⁾

¹ *Civil Engineering and Mechanics College, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*

² *Department of Mechanical and Energy Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422000, China*

(Received 21 May 2008; revised manuscript received 26 September 2008)

Abstract

According to the classical crystallization theory, the influences of kinetics and thermodynamics on glass-forming ability (GFA) for bulk metallic glasses has been investigated. The theoretical analysis shows that crystallization resistance is in proportion to the viscosity of "nose" temperature (T_n) while crystallization driving force is inversely proportional to the viscosity of crystallization onset temperature (T_x) on reheating in time-temperature-transformation (TTT) curve, and therefore a GFA parameter ω_0 , defined as $(T_g - T_0)(T_x - T_0) - (T_g - T_0)(T_n - T_0)$, was proposed (wherein T_g and T_0 are glass transition temperature and Vogel temperature respectively). The parameter ω_0 shows an excellent correlation with the critical cooling rate for glass formation of bulk metallic glasses, with the statistical correlation factor of $R^2 = 0.9626$. Furthermore, the relationships between the GFA and T_{rg} , ΔT_x , γ , γ_m , ΔT_{rg} , α , β , δ and φ , as well as the fragility of liquid could be explained reasonably based on our proposed ω_0 parameter.

Keywords : bulk metallic glasses, viscosity, fragility, glass-forming ability

PACC : 6140, 6125, 6470P

^{*} Project supported by the Planned Science and Technology Program of Hunan Province, China (Grant No. 2008FJ3095).

[†] Corresponding author. E-mail: longzl@xtu.edu.cn