

专题: 无序合金的序调控

# FeZrB 基金属玻璃的强脆转变行为及其对玻璃形成能力的影响机制\*

王建峰<sup>1)</sup> 史禄鑫<sup>1)</sup> 费婷<sup>2)</sup> 白延文<sup>1)†</sup> 胡丽娜<sup>1)‡</sup>

1) (山东大学, 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061)

2) (日照市质量检验检测研究院, 日照 276827)

(2025 年 7 月 8 日收到; 2025 年 8 月 4 日收到修改稿)

玻璃形成液体在温度变化过程中会表现出独特的动力学转变行为, 在降温过程中, 系统会经历从脆性液体到强性液体的转变, 称为强脆转变. 本研究以 Fe-Zr-B-M 四元体系为研究对象, 通过黏度实验揭示该体系存在显著的强脆转变行为, 并以晶化激活能作为评价指标, 建立 Fe-Zr-B-M 体系中强脆转变程度与玻璃形成能力之间的负相关性. 结果表明, 类晶团簇在 Fe-Zr-B-M 体系金属玻璃的凝固过程中起关键作用, 据此提出了基于二十面体团簇向类晶团簇结构转变的强脆转变机理, 并确立了混合焓和错配熵在调控 Fe 基非晶合金液体强脆转变过程中的重要作用.

**关键词:** 金属玻璃, 强脆转变, 黏度, 玻璃形成能力**PACS:** 64.70.pe, 71.55.Jv, 64.70.qj**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250889**DOI:** 10.7498/aps.74.20250889

## 1 引言

Fe 基软磁金属玻璃自 1967 年首次报道以来<sup>[1]</sup>, 因其独特的原子级磁均匀性而表现出优异的软磁性能<sup>[2]</sup>, 包括低矫顽力和高磁导率等特性, 使其在磁传感器、电力变压器、高效电机及汽车电子等领域获得广泛应用<sup>[3-7]</sup>. 目前工业上主要采用熔体快淬法制备 Fe 基金属玻璃, 所需冷却速率高达  $10^4$ — $10^6$  K/s. 金属玻璃因其独特的形成机制常被视作“凝固的液体”<sup>[8]</sup>. 通过熔体快淬法制备的非晶合金与其熔体之间存在显著的结构相关性. 基于这一特性, 科研人员普遍采用“液态-固态”关联研究策略, 即通过探究高温熔体及过冷液体的结构演化规律,

确定影响玻璃形成能力的关键因素, 实现对金属玻璃固态性能的精确调控<sup>[8]</sup>.

黏度作为表征熔体动力学特性的关键指标, 能够有效反映过冷液态体系的结构演化特征. 当合金熔体温度降至熔点以下时, 其黏度变化直接反映了原子迁移率的变化程度. 通过监测冷却过程中的黏度演变, 可以深入理解过冷液体内部的结构转变过程. 根据斯托克斯-爱因斯坦关系 ( $D \propto T/\eta$ )<sup>[9]</sup>, 扩散系数与黏度成反比, 这意味着高黏度合金体系中的原子扩散速率显著降低, 从而可以抑制其晶化过程. 以典型大块金属玻璃 Vit1( $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ ) 为例, 研究显示其优异的玻璃形成能力主要源于熔体的高黏度特性, 这种特性显著延缓了过冷液态区的晶核形成, 并降低了晶体生长速率.

\* 国家重点研发计划(批准号: 2022YFB2404102)、国家自然科学基金面上项目(批准号: 52471138)和山东省重点研发计划(省重大科技创新工程)(批准号: 2025CXGC010404)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bai\_yanwen@163.com

‡ 通信作者. E-mail: hulina0614@sdu.edu.cn

Angell 教授<sup>[10]</sup> 基于黏弹性理论提出了液体脆性 (fragility) 的概念, 通过分析约化温度 ( $T_g/T$ ) 与黏度对数的变化关系来表征过冷熔体对温度变化的响应特性. 该理论将熔体划分为脆性和强性两类, 其核心是揭示材料在玻璃转变温区 ( $T_g$  附近) 的结构弛豫行为. 这一动力学参数的提出, 为预测合金的玻璃形成能力提供了新的研究思路. 早期研究普遍认为, 具有较低脆性系数的强性液体往往具有更优异的玻璃形成能力<sup>[11-14]</sup>. 然而需要指出的是, 传统脆性理论主要关注  $T_g$  附近的熔体行为, 未能充分考虑从液相线温度到玻璃转变温区这一关键温度范围内的结构演化过程. 实际上, 熔体在此温区的动态结构演变, 不仅直接决定了微观结构的形成路径, 更是影响最终非晶态材料性能的关键因素<sup>[8]</sup>. 这一温度区间内的结构弛豫特性对于深入理解金属玻璃的形成机制具有更本质的意义.

Ito 等<sup>[15]</sup> 在 *Nature* 发表的研究首次揭示了水在液相线温度以上和玻璃转变温度附近的动力学行为差异, 指出水从高温下的脆性液体转变为低温下的强性液体, 这一现象被称为强脆转变. 后续在多种金属玻璃形成液体的研究中也观察到了类似的动力学异常变化行为<sup>[16-20]</sup>, 表明该现象可能与熔体的微观结构演变密切相关. 当前, 理论研究普遍认为强脆转变机制源于不同局域结构之间的动态竞争<sup>[21,22]</sup>. 深入探究强脆转变现象, 不仅有助于理解金属玻璃的液固遗传特性, 还能为优化其性能提供理论指导. Wang 等<sup>[23]</sup> 在 Zr 基金属玻璃中揭示了塑性应变随强脆转变程度及转变温度的变化规律. Hu 等<sup>[24,25]</sup> 前期研究成果表明, 稀土基金属玻璃体系中, 强脆转变系数与金属玻璃的弛豫行为以及非单调晶化特性密切相关. 此外, 在 CuZr 合金液体的动力学研究中发现, 强脆转变程度与玻璃形成能力呈正相关, 即转变程度越高, 对应成分的玻璃形成能力越强<sup>[19]</sup>.

与其他体系金属玻璃相比, Fe 基金属玻璃的玻璃形成能力相对较弱, 不仅使其制备难度增大, 还可能导致产品性能波动, 严重制约了其大规模工程应用<sup>[2]</sup>. 对于 Fe 基合金而言, 如何提高其玻璃形成能力是大家普遍关注的问题<sup>[26-28]</sup>. 然而, Fe 基合金熔体强脆转变程度与玻璃形成能力之间的关系有待进一步验证. 从熔体角度出发, 通过研究 Fe 基合金体系的动力学行为, 揭示其强脆转变机制, 并建立强脆转变程度与玻璃形成能力的关系, 有助

于高玻璃形成能力 Fe 基合金的制备, 并扩大 Fe 基非晶合金的应用范围. 针对上述问题, 本研究选取  $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_7$  金属玻璃作为基础体系, 采用等原子置换法分别掺入原子百分比为 3% 的 Nb, Ti 和 Al 元素, 获得  $(\text{Fe}_{0.84}\text{Zr}_{0.09}\text{B}_{0.07})_{97}\text{M}_3$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}$ ) 系列合金. 通过测定液相线以上及过冷液相区的黏度变化, 重点考察了掺杂元素对高温熔体和过冷液体动力学行为的影响, 特别是强脆转变特征. 基于不同成分的动力学行为, 揭示了黏度特性与玻璃形成能力之间的内在关联, 为开发高玻璃形成能力 Fe 基金属玻璃提供了理论依据.

## 2 实验过程

### 2.1 样品制备

选用高纯度原料 (Fe, Zr, Nb, Ti, Al 金属单质纯度  $\geq 99.99\%$ , FeB 合金中 B 的质量分数为 5%), 经表面打磨和超声清洗后精确配置  $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_7$  及  $(\text{Fe}_{0.84}\text{Zr}_{0.09}\text{B}_{0.07})_{97}\text{M}_3$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}$ ) 合金, 为便于表述, 将基础成分  $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_7$  简记为 FeZrB, 3 种掺杂成分分别标记为 Nb<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub> 和 Al<sub>3</sub>. 采用 WK 型高频真空电弧熔炼炉 (北京物科光电技术有限公司), 在  $2 \times 10^{-3}$  Pa 真空度下充入高纯氩气作为保护气氛, 进行 5 次反复熔炼以确保合金成分均匀. 通过 SP009 A 型单辊急冷甩带机 (中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司) 进行快速凝固. 甩带过程在相同真空条件下进行, 控制铜辊转速为 41.4 m/s, 待合金完全熔化后, 在氩气压力作用下将熔体喷射至旋转铜辊表面, 最终获得非晶态条带.

对剩余的电弧熔炼的样品, 使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚在感应熔炼炉中进行重熔处理, 实验条件为  $3 \times 10^{-3}$  Pa 真空度并充氩保护. 完全熔化的合金液浇注至石墨模具中, 经两次重熔后制成尺寸规格为  $\Phi 27 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$  的圆柱形试样, 用于黏度测试. 测试前对样品进行表面氧化层打磨和超声清洗处理, 以确保测试数据的准确性.

### 2.2 黏度测试及差示扫描量热测试

首先采用排水法精确测定样品的体积密度, 同时记录样品质量. 黏度测量使用回转振荡式高温黏度仪, 测试前需进行空白校正实验, 在相同测试条件下使用空坩埚获取背景数据, 以消除系统误差.

测试时, 设置 10 K/min 的加热速度, 升温至程序设定温度, 在测试温度保温 20 min 后开始测试, 每个温度点测 3—5 次, 取差值小于 0.1 的 3 个值的平均值为黏度值.

DSC 测试采用德国耐驰公司生产的 Netzsch DSC404 型热通量差扫描量热仪. 测试前进行系统校准, 选取两个质量差约 20 mg 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  标准坩埚进行空白测试, 建立不同升温速率下的基线曲线. 正式测试时, 准确称取约 20 mg 条带样品置于质量较小的坩埚中, 在动态氩气保护气氛下 (流量 50 mL/min), 按照预设程序进行测试, 获得样品的热流-温度曲线.

### 2.3 结构分析

采用日本理学公司 DMAX-2500 PC 型 X 射线衍射仪对非晶条带样品进行物相分析. 实验条件为: Cu 靶  $\text{K}\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), 扫描速率为  $4^\circ/\text{min}^{-1}$ , 扫描角度范围  $10^\circ\text{--}90^\circ$ , 步长  $0.02^\circ$ . 通过广角 X 射线衍射图谱分析样品的结构特征. 利用 FEI 公司 Talos F200 X 型场发射高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对样品进行纳米尺度结构表征. 该设备具有亚埃级分辨率, 可直观观察材料的微观结构特征. 具体分析方法包括: 选区电子衍射 (SAED) 验证非晶态结构; 高分辨像自相关函数分析, 定量表征局域原子有序度; 结合快速傅里叶变换 (FFT) 分析结构周期性特征.

## 3 结果

图 1(a) 为 4 种合金 ( $\text{FeZrB}$ ,  $\text{Nb}_3$ ,  $\text{Ti}_3$ ,  $\text{Al}_3$ ) 的 X 射线衍射图谱. 所有样品均在  $2\theta = 45^\circ$  位置呈现典型的非晶态漫散射峰特征, 且在整个扫描范围内均未观察到任何布拉格衍射峰, 表明制备的金属玻璃条带是完全非晶态. 图 1(b) 显示了 4 种成分的 HRTEM 图像及对应的选区电子衍射图谱 (插图). 高分辨图像显示完全无序的原子排列特征, 选区电子衍射呈现典型的非晶态弥散晕环, 并且未检测到任何反映晶体周期性结构的衍射斑点, 均证明条带具有完全非晶结构.

图 2 给出了 4 种合金 ( $\text{FeZrB}$ ,  $\text{Nb}_3$ ,  $\text{Ti}_3$ ,  $\text{Al}_3$ ) 在 20 K/min 升温速率下的 DSC 曲线. 实验结果表明, 所有样品均未呈现明显的玻璃转变特征. 可以看到  $\text{FeZrB}$  具有 5 个晶化峰, 第一晶化峰对应

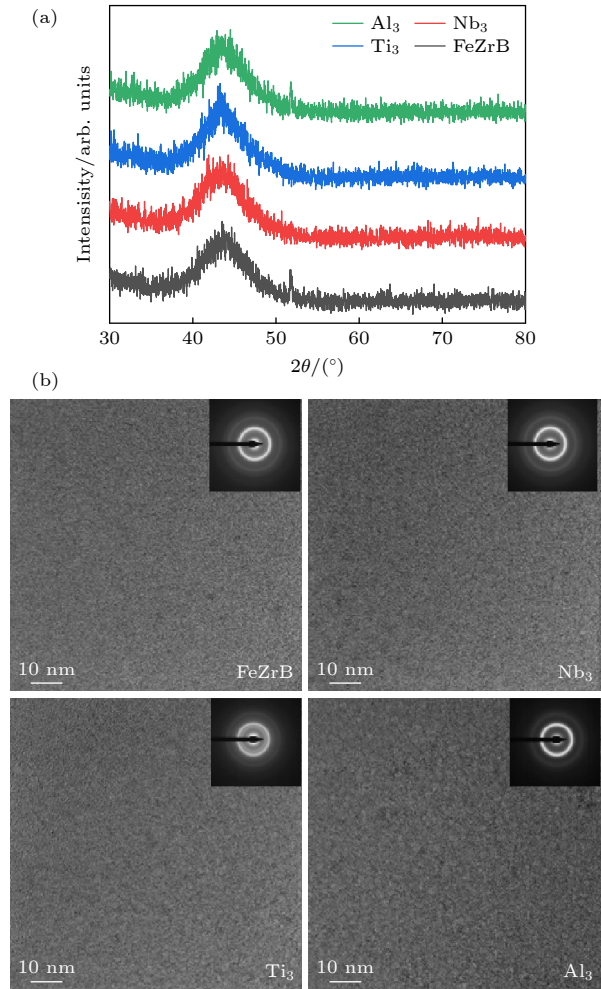


图 1  $(\text{Fe}_{0.84}\text{Zr}_{0.09}\text{B}_{0.07})_{100-x}\text{M}_x$  ( $x = 0, 3$ ;  $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}$ ) 金属玻璃条带的 (a) XRD 曲线和 (b) HRTEM 图像, 插图为相应的选区电子衍射图像

Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns and (b) HRTEM images of  $(\text{Fe}_{0.84}\text{Zr}_{0.09}\text{B}_{0.07})_{100-x}\text{M}_x$  ( $x = 0, 3$ ;  $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}$ ) metallic glass ribbons, the inset of panel (b) is the corresponding selected area electron diffraction images.

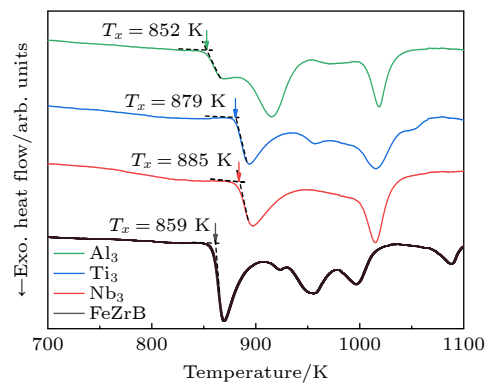


图 2  $(\text{Fe}_{0.84}\text{Zr}_{0.09}\text{B}_{0.07})_{100-x}\text{M}_x$  ( $x = 0, 3$ ;  $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}$ ) 金属玻璃条带的 DSC 曲线, 升温速率为 20 K/min

Fig. 2. DSC curves of  $(\text{Fe}_{0.84}\text{Zr}_{0.09}\text{B}_{0.07})_{100-x}\text{M}_x$  ( $x = 0, 3$ ;  $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}$ ) metallic glass ribbons with heating rate is 20 K/min.

于  $\alpha$ -Fe 相的形核与生长过程, 其余晶化峰则与 Fe 基化合物的析出相关, 这与文献 [29] 报道的 Fe-Zr-B-M 体系研究结果相符. 当掺杂第四组元后, 所有样品的晶化峰都有明显减少, 晶化峰由原来的 5 个变为 2—3 个, 说明元素掺杂简化了晶化过程. 另外, 采用切线法测定了各样品的初始晶化温度  $T_x$ . 元素掺杂对初始晶化温度产生显著影响. FeZrB 非晶合金的  $T_x$  为 859 K, 掺杂 Nb 或 Ti 元素, 都可以使  $T_x$  上升, 其中 Nb<sub>3</sub> 非晶合金的  $T_x$  为 885 K, Ti<sub>3</sub> 非晶合金的  $T_x$  为 879 K; 而掺杂 Al 则导致了  $T_x$  的略微下降. 掺杂元素前后  $T_x$  的变化为后续分析提供了定量依据.

图 3 为 FeZrB, Nb<sub>3</sub> 和 Al<sub>3</sub> 三种合金熔体在降温过程中的黏度-温度关系曲线. 由于 Ti<sub>3</sub> 合金的熔点较高, 未能获得可靠的黏度测试数据, 高熔点也导致其他 3 种合金的测试数据点相对较少. 为确保数据可靠性, 每个温度点的黏度测量重复 3—5 次, 并取最接近 3 个测量值的平均值作为最终结果. 实验数据显示, 在测试温度范围内, 3 种合金熔体的黏度值 ( $\eta$ ) 均在 10 mPa·s 以下, 与文献 [30] 报道的 Fe 基金属玻璃黏度范围相符. 随着温度降低, 熔体黏度呈现单调上升趋势, 表现出典型的黏度-温度依赖关系. FeZrB 在 1650—1600 K 温度区间内, 黏度数值在 6.9—7.2 mPa·s 之间, Nb 的添加对 Fe-Zr-B-M 体系高温熔体黏度没有产生显著影响, 相近温度下的黏度值基本不变, 而添加 Al 元素后, 合金熔体的黏度直接上升到 9 mPa·s 以上, 说明 Al 元素的掺杂导致相近温度下的黏度值增大了约 30%.

针对高温熔体脆性值的计算, 本研究采用黏度数据外推至玻璃转变温度  $T_g$  的方法. 目前常用的黏度-温度关系模型主要包括: Vogel-Fulcher-

Tammann (VFT) 方程 [31,32]、Avramov-Milchev (AM) 方程 [33,34] 以及 Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allam (MYEGA) 方程 [35]. 通过对比分析发现, MYEGA 模型在描述黏度随温度变化的规律时具有更高的准确性, 其预测结果与实验数据吻合度优于 VFT 和 AM 模型 [16,18,36]. MYEGA 方程为

$$\lg \eta = \lg \eta_{\infty} + \frac{B}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right), \quad (1)$$

式中,  $\eta$  是高温动力学黏度,  $\eta_{\infty}$  是极限温度处的黏度值,  $B$  和  $C$  是拟合参数. 根据液体脆性的定义和 (1) 式可得到高温脆性系数  $m'$ :

$$m' = \frac{B}{T_g} \left(1 + \frac{C}{T_g}\right) \exp\left(\frac{C}{T_g}\right). \quad (2)$$

由于 Fe 基金属玻璃的玻璃转变特征不明显, 无法从 DSC 曲线直接获取  $T_g$  值, 因此我们采用 20 K/min 升温速率下的初始晶化温度  $T_x$  替代  $T_g$  用于 (2) 式拟合计算. 由表 1 可见, 3 种合金的高温脆性系数 ( $m'$ ) 均超过 120, 表明其在高温区均呈现脆性液体特征 [20]. 值得注意的是, 3% 的 Nb 或 Al 掺杂使  $m'$  略有降低, 但并未明显改变合金体系的高温脆性值, 这一现象表明: 1) 上述微量掺杂对 Fe-Zr-B-M 体系高温熔体动力学行为影响不明显; 2) 3 种合金在高温区的结构演化机制具有相似性.

针对过冷液体的动力学行为表征, 现有研究方法主要包括黏度测量法和差示扫描量热 (DSC) 分析法. 已有研究证实 [35], 基于 DSC 热扫描获得的脆性参数与动力学方法测定的结果具有良好的一致性. 根据文献 [37,38], 过冷液体的脆性系数  $m$  可通过 (3) 式进行定量计算:

$$m = \frac{E}{\ln 10 RT_g}, \quad (3)$$

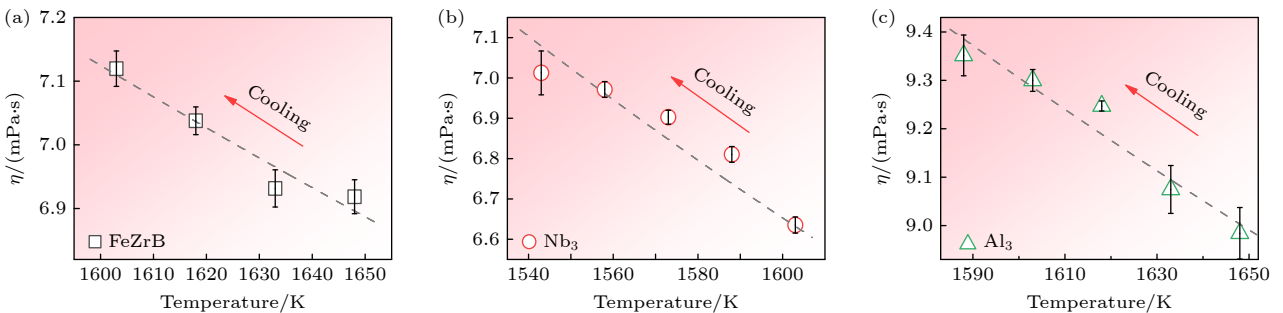


图 3 降温过程中黏度随温度的变化 (a) Fe<sub>84</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>7</sub>; (b) (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Nb<sub>3</sub>; (c) (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Al<sub>3</sub>

Fig. 3. Temperature dependence of the viscosity values ( $\eta$ ) during cooling: (a) Fe<sub>84</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>7</sub>; (b) (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Nb<sub>3</sub>; (c) (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Al<sub>3</sub>.

式中,  $R$  是气体常数,  $T_g$  是以 20 K/min 升温速率得到的玻璃转变温度,  $E$  为玻璃转变的激活能. 同样  $T_g$  用初始晶化温度  $T_x$  代替, 则  $E$  为相应的一次晶化的晶化激活能. 激活能可以通过 Kissinger 公式<sup>[39]</sup> 得到:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_x^2}\right) = -\frac{E_x}{RT_x} + \text{Const}, \quad (4)$$

其中,  $\varphi$  表示升温速率 (K/min),  $T_x$  为初始晶化温度 (K),  $R$  为理想气体常数 (8.314 J/(mol·K)),  $E_x$  代表近似玻璃转变激活能 (J/mol).

图 4(a) 为 FeZrB 金属玻璃条带在不同升温速率 (10—40 K/min) 下的 DSC 曲线 (由于 Fe-Zr-B-M 体系中其他金属玻璃条带在不同升温速率下的 DSC 曲线与 FeZrB 合金的 DSC 曲线基本相近, 此处不再列出). 将各金属玻璃条带在不同升温速率下获得的初始晶化温度  $T_x$  列于表 2. 与基于 Arrhenius 方程 ((4) 式) 对  $T_x$  数据进行线性拟合 (图 4(b)), 线性拟合所获得的斜率, 即代表  $E/R$  (或  $E_x/R$ ), 将其代入 (3) 式中, 可获得过冷液体的脆性系数  $m$ , 拟合优度  $R^2 \geq 0.90$  (表 1). 分析结果表明, 与

表 1 (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> ( $x = 0, 3$ ;  $M = \text{Nb, Ti, Al}$ ) 合金的高温脆性系数  $m'$  和过冷液体脆性系数  $m$   
Table 1. Fragility index for high temperature ( $m'$ ) liquid and supercooled liquid ( $m$ ) of (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> ( $x = 0, 3$ ;  $M = \text{Nb, Ti, Al}$ ).

成分	高温脆性 $m'$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$R^2$	过冷液体脆性系数 $m$
Fe <sub>84</sub> Zr <sub>9</sub> B <sub>7</sub>	129.3	413.8	0.976	25.2
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> ) <sub>97</sub> Nb <sub>3</sub>	127.6	512.3	0.962	30.3
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> ) <sub>97</sub> Ti <sub>3</sub>	—	489.5	0.976	29.1
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> ) <sub>97</sub> Al <sub>3</sub>	126.7	436.6	0.90	26.4

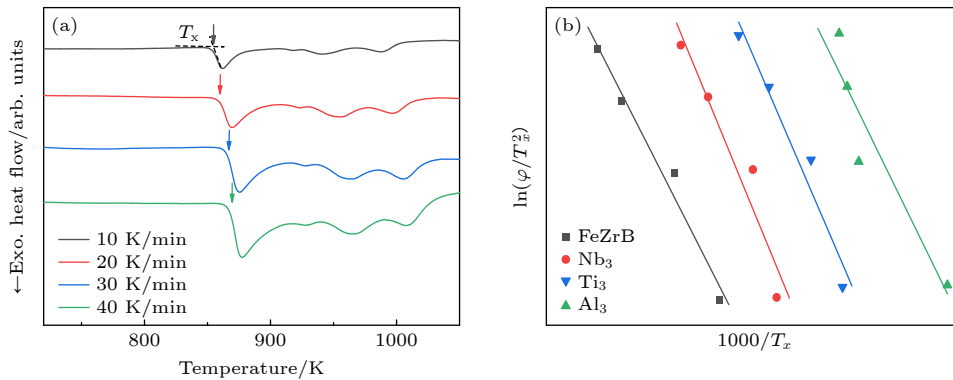


图 4 (a) Fe<sub>84</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>7</sub> 金属玻璃条带不同热扫描速率下的 DSC 曲线; (b) FeZrB, Nb<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub> 和 Al<sub>3</sub> 的 Kissinger 公式拟合曲线  
Fig. 4. DSC curves of Fe<sub>84</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>7</sub> metallic glass ribbons with different heating rates; (b) the fitting curves of Kissinger's formula for FeZrB, Nb<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub> and Al<sub>3</sub>.

表 2 (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> ( $x = 0, 3$ ;  $M = \text{Nb, Ti, Al}$ ) 金属玻璃条带在不同升温速率 (10—40 K/min) 下的初始晶化温度  $T_x$

Table 2. Initial crystallization temperatures  $T_x$  of (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> ( $x = 0, 3$ ;  $M = \text{Nb, Ti, Al}$ ) metallic glass ribbons at different heating rate (10—40 K/min).

成分	升温速率 / (K·min <sup>-1</sup> )	初始晶化温度 $T_x$ /K	升温速率 / (K·min <sup>-1</sup> )	初始晶化温度 $T_x$ /K
Fe <sub>84</sub> Zr <sub>9</sub> B <sub>7</sub>	10	854.5	20	859.3
	30	866.1	40	868.4
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> ) <sub>97</sub> Nb <sub>3</sub>	10	879.8	20	885.2
	30	893.1	40	897.1
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> )Ti <sub>973</sub>	10	875.0	20	881.7
	30	886.5	40	889.2
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> ) <sub>97</sub> Al <sub>3</sub>	10	840.7	20	846.1
	30	852.3	40	854.3

其他金属玻璃相比 ( $m = 30\text{--}60$ )<sup>[20]</sup>, 过冷样品的脆性系数均处于较低范围 ( $m < 31$ ), 该 Fe-Zr-B-M 体系的过冷液体表现出强性液体特征.

根据上述结果, 为了更好地展示高温熔体与过冷液体动力学的差异, 图 5 比较了 Fe-Zr-B-M 体系金属玻璃在不同温度区间的动力学特征. 过冷液体的脆性系数  $m = 26\text{--}31$ , 表现出强性液体特征. 高温熔体脆性系数  $m > 125$  (FeZrB, Nb<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>), 呈现明显的脆性液体特征, 微量掺杂 (3%) 对脆性系数影响微弱<sup>[20,40,41]</sup>, 据此推测 Ti<sub>3</sub> 的  $m$  值约为 125—130. Fe-Zr-B-M 体系高温熔体的脆性系数是过冷液体的 4 倍. 表明该体系在冷却过程中普遍存在强脆转变现象, 即从高温脆性液体转变为过冷强性液体.

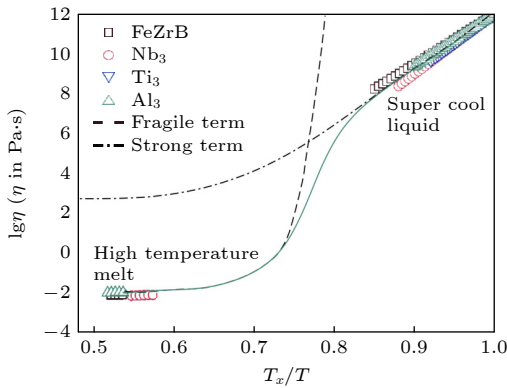


图 5 (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> ( $x = 0, 3; M = \text{Nb, Ti, Al}$ ) 金属玻璃液体黏度对数随温度的变化趋势

Fig. 5. Viscosities of (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> ( $x = 0, 3; M = \text{Nb, Ti, Al}$ ) as functions of temperature.

## 4 讨论

在 Fe-Zr-B-M 体系中发现的强脆转变现象已在很多体系中报道过, 与 FeSiB(Nb), FeSiBNb(Cu), FeBY(Nb) 和 FeMoCB 等 Fe 基金属玻璃体系中

的研究结果一致<sup>[20,41]</sup>, 证实强脆转变是 Fe 基金属玻璃液体的普遍动力学特征. 强脆转变系数  $f$  可以定量表征转变程度<sup>[18,42]</sup>, 为不同体系的动力学转折行为提供统一量化标准:

$$f = m'/m. \quad (5)$$

当  $f = 1$  时, 表明黏度随温度的变化在整个温区内保持相同的演变规律, 体系未发生强脆转变; 而当  $f > 1$  时, 则反映体系在降温过程中经历了从非 Arrhenius 行为向 Arrhenius 特性的转变过程.  $f$  的大小直接反映了液体在过冷液相区结构转变的剧烈程度,  $f$  越大, 表明液体的结构重组越显著. 由表 3 所示的 4 种合金的强脆转变系数可知, 3 种不同元素的掺杂, 都会导致  $f$  的减小, 其中添加 Nb 元素后  $f$  最小 (4.21); Fe-Zr-B-M 体系的强脆转变系数普遍大于文献<sup>[20]</sup> 报道的 FeMoCB 体系 (2.3—2.9) 和 FeB 体系 (2.0—3.6).

由图 2 和图 4 所示的 DSC 曲线可知, Fe-Zr-B-M 体系缺乏明确的玻璃转变特征和临界尺寸参数, 因此无法用  $T_g$  等参数评估该体系的玻璃形成能力. 考虑到晶化激活能可以直接反映材料抵抗晶化的能力, 因此本研究采用晶化激活能作为评估 Fe-Zr-B-M 金属玻璃体系玻璃形成能力 (GFA) 的指标, 列于表 3. 从热力学角度分析, 较高的晶化激活能意味着体系需要克服更大的能垒才能发生晶化, 表明其非晶态具有更低的能量状态和更好的热稳定性. 已有研究表明, 这种热稳定性与 GFA 通常存在正相关<sup>[43]</sup>. 在相同制备条件和相似成分的前提下, 选取第一步晶化行为的激活能作为 GFA 的量化指标.

如图 6(a) 所示, Fe-Zr-B-M 体系的强脆转变系数  $f$  与晶化激活能  $E$  呈现显著负相关性 ( $f \propto 1/E$ ), 即  $f$  与  $E$  呈现出相反的变化趋势, 表明较小的强脆转变程度对应于较高的晶化激活能和更优

表 3 (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> ( $x = 0, 3; M = \text{Nb, Ti, Al}$ ) 的强脆转变系数  $f$ , 晶化激活能  $E$ , 混合焓  $\Delta H^{\text{chem}}$ , 错配熵  $S_\sigma/k_B$ , 混合焓和错配熵乘积的绝对值  $|\Delta H^{\text{chem}} \times S_\sigma/k_B|$

Table 3. The fragile-to-strong transition parameter ( $f$ ), the activation energy of crystallization ( $E$ ), mixing enthalpy ( $\Delta H^{\text{chem}}$ ), mismatch entropy ( $S_\sigma/k_B$ ) and their absolute multiplication of (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> ( $x = 0, 3; M = \text{Nb, Ti, Al}$ ).

成分	强脆转变系数 $f$	晶化激活能 $E$	混合焓 $\Delta H^{\text{chem}} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	错配熵 $S_\sigma/k_B$	$ \Delta H^{\text{chem}} \times S_\sigma/k_B $
Fe <sub>84</sub> Zr <sub>9</sub> B <sub>7</sub>	5.13	413.8	-12.9	0.219	2.82
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> ) <sub>97</sub> Nb <sub>3</sub>	4.21	512.3	-14.1	0.227	3.20
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> ) <sub>97</sub> Ti <sub>3</sub>	4.29—4.46	489.5	-14.2	0.227	3.22
(Fe <sub>0.84</sub> Zr <sub>0.09</sub> B <sub>0.07</sub> ) <sub>97</sub> Al <sub>3</sub>	4.80	436.6	-13.6	0.219	2.97

异的玻璃形成能力 (GFA). 这一规律在本课题组前期报道的 Fe-Si-B-Nb 体系中同样成立<sup>[41]</sup>, 证实了其在 Fe 基非晶合金体系中的普适性. 然而, 该规律并不适用于 CuZr 体系. 由图 6(b) 可知, 在 CuZr 体系中, 随着 Cu 含量的增大 (48%—62%), 强脆转变系数  $f$  越大, 对应的合金玻璃形成临界厚度  $D_{\max}$  越大, 即玻璃形成能力越强. 为了对 Fe-Zr-B-M 体系的玻璃形成能力进行量化分析, 基于井上明久提出的玻璃形成三原则<sup>[44]</sup>, 进一步计算了 Fe-Zr-B-M 体系的混合焓 ( $\Delta H$ ) 和错配熵 ( $S_\sigma$ ).

混合焓:

$$\Delta H^{\text{chem}} = \sum_{i=1; i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (6)$$

式中,  $\Omega_{ij}$  为  $i$  元素和  $j$  元素间规则溶液相互作用参数;  $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$  数据取自文献<sup>[45]</sup>, 含非金属或半金属时,  $\Delta H_{AB}^{\text{mix}} = \Delta H_{AB}^{\text{mix}} - (\Delta H^{\text{trans}})/2$  ( $\Delta H^{\text{trans}}$ : 非金属转化为金属的额外能量).

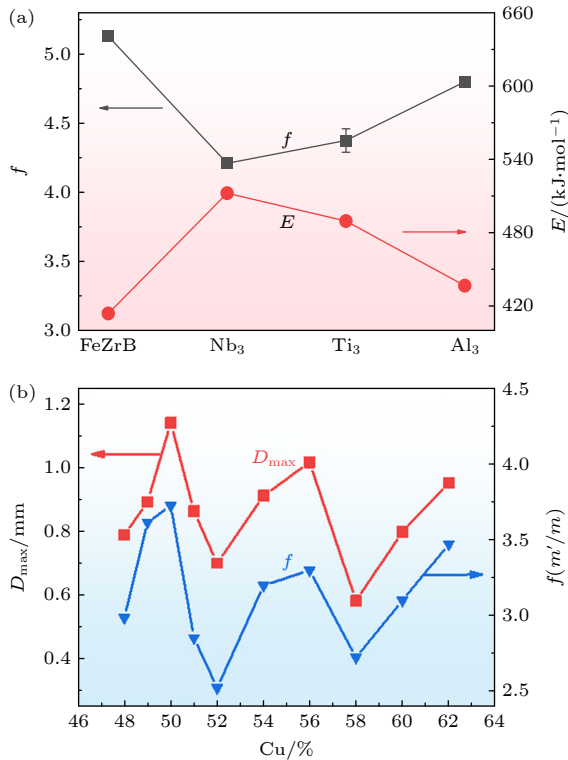


图 6 (a) Fe-Zr-B-M 强脆转变系数  $f$  与晶化激活能  $E$  的关系; (b) CuZr 合金玻璃形成的临界厚度  $D_{\max}$ 、强脆转变系数  $f$  随 Cu 含量的变化<sup>[19]</sup>

Fig. 6. (a) Correlation between the activation energy of crystallization ( $E$ ) and the fragile-to-strong transition parameter ( $f$ ) of Fe-Zr-B-M; (b) the critical sample thickness ( $D_{\max}$ ) for glass formation, the fragile-to-strong transition parameter ( $f$ ) versus the fraction of Cu in CuZr alloy series.

错配熵:

$$S_\sigma = k_B \left[ \frac{3}{2} (\zeta^2 - 1) y_1 + \frac{3}{2} (\zeta - 1)^2 y_2 - \left\{ \frac{1}{2} (\zeta - 1)(\zeta - 3) + \ln \zeta \right\} (1 - y_3) \right], \quad (7)$$

其中, 堆积系数  $\zeta = 1/(1 - \zeta)$ , 取 0.64.

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1, \quad (8)$$

$$y_1 = \frac{1}{\sigma^3} \sum_{j>i=1}^n (d_i + d_j) (d_i - d_j)^2 c_i c_j, \quad (9)$$

$$y_2 = \frac{\sigma^2}{(\sigma^3)^2} \sum_{j>i=1}^n (d_i d_j) (d_i - d_j)^2 c_i c_j, \quad (10)$$

$$y_3 = (\sigma^2)^3 / (\sigma^3)^2, \quad (11)$$

$$\sigma^k = \sum_{i=1}^n c_i (d_i)^k, \quad k = 2, 3, \quad (12)$$

式中,  $c_i$  为  $i$  元素的组分;  $d_i$  为  $i$  元素的戈尔德施米特半径<sup>[46]</sup>. 错配熵  $S_\sigma$  用玻尔兹曼常数  $k_B$  进行约化, 记作  $S_\sigma/k_B$ .

该体系各合金混合焓和错配熵的计算结果列于表 3 中, Nb, Ti 和 Al 元素的掺杂使 Fe-Zr-B-M 合金体系的  $\Delta H$  降低, 同时  $S_\sigma$  增大, 这两个参数的协同作用有助于提升体系的玻璃形成能力<sup>[12,40]</sup>. 为量化评估这种协同效应, 本研究采用  $|\Delta H \cdot S_\sigma|$  作为综合评价指标 (表 3). 进一步研究发现, 该指标与强脆转变系数  $f$  呈现明显的负相关性, 也就是  $|\Delta H \cdot S_\sigma|$  值越大, 对应的液态合金强脆转变系数越小. 这一对应关系也与上述强脆转变系数与晶化激活能  $E$  关系相对应, 表明对于 Fe-Zr-B-M 体系的金属玻璃, 较小的强脆转变程度对应于较高的晶化激活能和较大的  $|\Delta H \cdot S_\sigma|$  值, 合金具有更好的玻璃形成能力. 强脆转变系数、晶化激活能  $E$  及  $|\Delta H \cdot S_\sigma|$  值在该体系中的变化趋势见图 7. 金属玻璃体系的形成机制可从热力学和动力学两个角度进行分析. 从热力学角度而言, “热力学稳定型”金属玻璃的形成源于结晶相的热力学稳定性抑制, 其特点是具有较低的结晶驱动力<sup>[47]</sup>. 而在动力学层面, 动力学稳定型金属玻璃则通过抑制结晶动力学过程来实现非晶态结构的稳定<sup>[47]</sup>. 研究显示, 在冷却过程中, 较大的负  $\Delta H$  与较高的  $S_\sigma$  共同作用可显著提升非晶相的稳定性<sup>[44]</sup>. 这种稳定性增强效应主要体现在两个方面: 其一, 抑制类晶体团簇的形核与生长; 其二, 减弱二十面体有序结构向晶体结构的转变倾

向. 从动力学行为来看, 这种结构转变抑制效应表现为体系黏度随温度变化的特征更接近于高温熔体的脆性行为. 具体而言, 当液体进入过冷区时, 较强的动力学稳定性使得其结构特征更接近于高温熔体状态, 表现为较小的强脆转变程度. 这种保留更多高温熔体结构特征的倾向, 最终导致形成具有更高无序度的非晶态结构, 从而显著提升体系的玻璃形成能力.

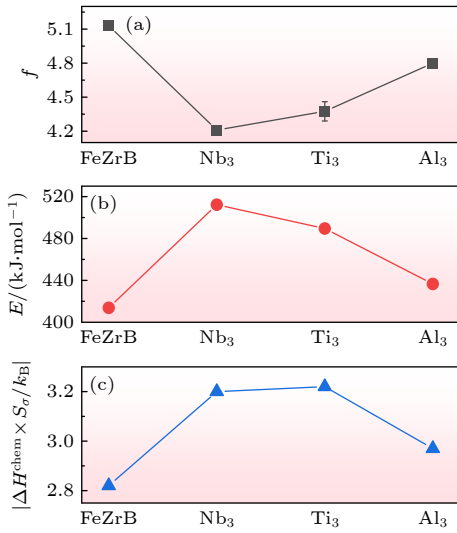


图 7 Fe-Zr-B-M 体系的 (a) 强脆转变系数  $f$ , (b) 晶化激活能  $E$  及 (c)  $|\Delta H^{\text{chem}} \times S_{\sigma} / k_B|$   
 Fig. 7. (a) The fragile-to-strong transition parameter ( $f$ ), (b) the activation energy of crystallization ( $E$ ), and (c)  $|\Delta H^{\text{chem}} \times S_{\sigma} / k_B|$  of Fe-Zr-B-M system.

FeZrB, Nb<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub> 和 Al<sub>3</sub> 四种成分的高分辨透射图像, 将其划分为 196 个 1.97 nm×1.97 nm 的分析区域, 如图 8(a) 所示, 并采用 Digital Micrograph 软件的自相关函数 (autocorrelation function, ACF) 功能进行分析, 无序结构表现为圆形条纹 (对应快速傅里叶变换的光晕特征), 而有序的结构则呈现规则条纹 (对应衍射斑点). 定量分析结果显示 (图 8(b)—(e)), 不同成分的金属玻璃其原子有序度存在显著差异, 4 种成分的结构有序度比例分别为 FeZrB (14.8%), Nb<sub>3</sub> (8.7%), Ti<sub>3</sub> (9.2%) 和 Al<sub>3</sub> (12.2%). 值得注意的是, Nb<sub>3</sub> 和 Ti<sub>3</sub> 样品表现出更低的类晶体结构比例, 这与表 3 中二者相对较高的晶化激活能数据相吻合, 证实了其更优异的玻璃形成能力. 这一结果不仅验证了晶化激活能作为该体系玻璃形成能力评价指标的适用性, 同时也支持了前文提出的结构演变机制, 即在强脆转变程度较小的 Nb<sub>3</sub> 和 Ti<sub>3</sub> 成分中, 二十面体团簇向类晶体团簇的转变趋势受到明显抑制, 最终形成具有更低有序度的非晶结构 (类晶体比例仅分别为 8.7% 和 9.2%), 其结构不均匀性较弱. 与之形成鲜明对比的是具有较大强脆转变的 FeZrB 组分, 类晶团簇比例高达 14.8%, 结构不均匀性较强, 玻璃形成能力相对较差. 这一结果从微观结构角度揭示了强脆转变与玻璃形成能力及结构不均匀性之间的内在关联. 对于 Fe-Zr-B-M 体系的金属玻璃, 较小的强

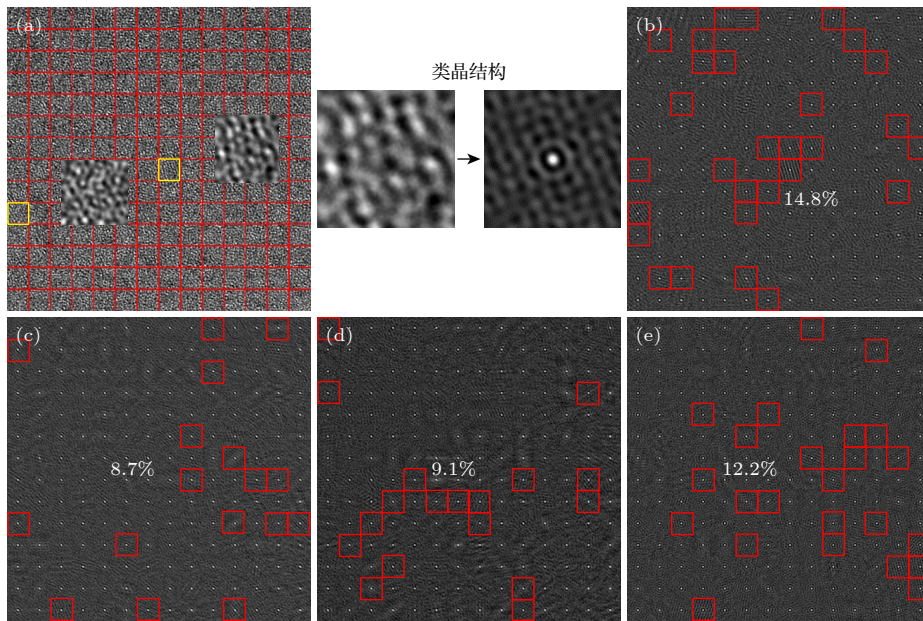


图 8 (a) 正方形的划分方法; (b)—(e) Fe<sub>84</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>7</sub>, (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Nb<sub>3</sub>, (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Ti<sub>3</sub> 及 (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Al<sub>3</sub> 自相关分析图像  
 Fig. 8. (a) Method of dividing the HRTEM images into cells; (b)—(e) autocorrelation images of Fe<sub>84</sub>Zr<sub>9</sub>B<sub>7</sub>, (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Nb<sub>3</sub>, (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Ti<sub>3</sub> and (Fe<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.09</sub>B<sub>0.07</sub>)<sub>97</sub>Al<sub>3</sub>.

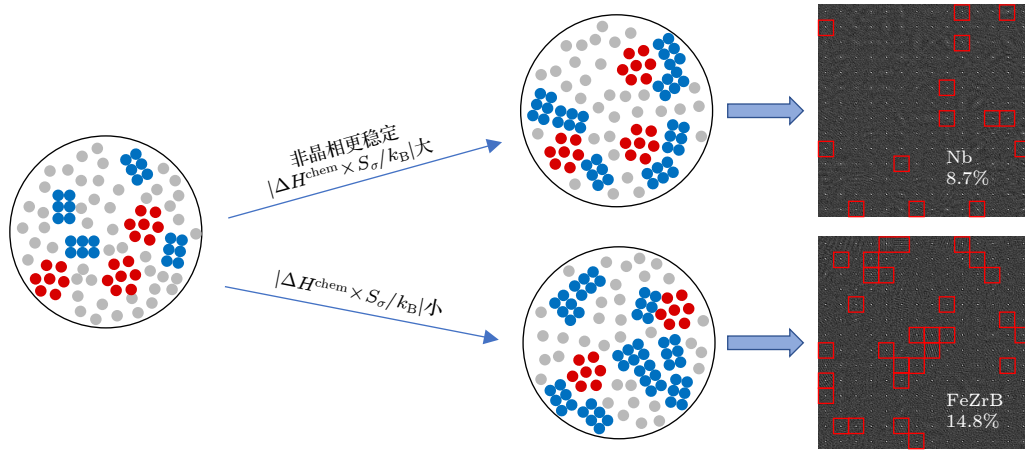


图9 Fe-Zr-B-M体系在冷却过程中的团簇演变示意图,蓝色圆点和红色圆点分别代表类晶团簇和二十面体团簇,灰色圆点代表自由原子或者其他局域结构

Fig. 9. Schematic diagram of clusters evolution of Fe-Zr-B-M during the cooling process, the blue and red dots represent the crystal-like and the icosahedra clusters in the liquid, respectively, while the gray dots represent the free atoms or other local structural configurations.

脆转变程度对应于较高的晶化激活能  $E$  和较大的  $|\Delta H \cdot S_0|$  值, 结构不均匀性较小, 合金中类晶体比例明显降低, 使得合金具有更优异的玻璃形成能力。

值得注意的是, Fe-Zr-B-M 体系展现出与 CuZr 基等大块金属玻璃截然不同的强脆转变-玻璃形成能力相关性<sup>[19,20]</sup>. 本课题组前期对 CuZr 等金属玻璃体系的研究表明(图6(b)), CuZr 体系的强脆转变系数  $f$  与临界尺寸  $D_{\max}$  呈现显著正相关性.  $D_{\max}$  越大表明临界冷却速率越小, 玻璃形成能力越优异. 对 CuZr 体系, 强脆转变过程由类晶团簇向完美二十面体的结构转变占主导, 该转变是导致显著强脆转变的主要原因. 而对 Fe 基体系(图9), 强脆转变主要来自于类二十面体向类晶团簇的结构转变或具有纳米晶析出倾向<sup>[48]</sup>, 类晶团簇在强脆转变过程中占据主导地位<sup>[30,49]</sup>. 这种不同的结构演化方向导致了强脆转变系数与玻璃形成能力的不同相关性。

## 5 结 论

本文以  $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_7$  合金体系为研究对象, 系统考察了添加原子百分数为 3%, Nb, Ti, Al 合金元素对体系高温熔体及过冷液体动力学行为的影响. 研究发现, Fe-Zr-B-M 体系在冷却过程中表现出明显的动力学特性转变, 即从高温熔体的脆性特征转变为过冷液体的强性特征, 这一强脆转变现象与体系的玻璃形成能力密切相关. 通过晶化激活能分析

发现, 体系的强脆转变程度与玻璃形成能力呈现显著的负相关性, 结合结构分析推测这一转变过程可能源于二十面体团簇向类晶体团簇的结构演化. 通过计算  $\Delta H$  和  $S_0$  等关键热力学参数, 揭示了合金元素掺杂对非晶相稳定性的影响机制. 结果表明, 更负的混合焓和更大的错配熵显著增强了非晶相的稳定性, 有效抑制了二十面体团簇向类晶体团簇的转变过程, 从而降低了体系的晶化倾向. 这一发现很好地解释了不同成分间强脆转变程度的差异及其与玻璃形成能力的负相关关系. 本研究的重要意义在于建立了 Fe-Zr-B-M 体系的成分-熔体动力学-玻璃形成能力之间的内在关联, 为理解金属玻璃的液固遗传特性提供了新的实验依据, 为设计高性能 Fe 基非晶合金成分提供了理论指导; 对拓展 Fe 基金属玻璃在软磁材料领域的应用具有潜在价值。

## 参考文献

- [1] Tschumi A, Laubscher T, Jeker R, Schüpfer E, Künzi H U, Güntherodt H J 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **61-62** 1091
- [2] Warlimont H 1988 *Mater. Sci. Eng.* **99** 1
- [3] Li H X, Lu Z C, Wang S L, Wu Y, Lu Z P 2019 *Prog. Mater. Sci.* **103** 235
- [4] Hofmann D C, Polit-Casillas R, Roberts S N, et al. 2016 *Sci. Rep.* **6** 37773
- [5] Telford M 2004 *Mater. Today* **7** 36
- [6] Wang G H, He A N, Dong Y Q, Li J W 2023 *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **34** 545
- [7] Wang R B, Jia J L, Wu Y, Guo W H, Chen N, Shao Y, Yao K F 2024 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **67** 116111
- [8] Hu L N, Wang Z 2024 *Liquid Metal and Heritability* (Beijing: Chemical Industry Press) p16 (in Chinese) [胡丽娜, 王铮 2024 液态金属及遗传性 (北京: 化学工业出版社) 第 16 页]

- [9] Miller C C 1924 *Proc. R. Soc. A* **106** 724
- [10] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [11] Busch R, Schroers J, Wang W H 2007 *MRS Bull.* **32** 620
- [12] Johnson W L 1999 *MRS Bull.* **24** 42
- [13] Shadyspeaker L, Busch R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2508
- [14] Mukherjee S, Schroers J, Johnson W L, Rhim W K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 245501
- [15] Ito K, Moynihan C T, Angell C A 1999 *Nature* **398** 492
- [16] Zhang C Z, Hu L N, Yue Y Z, Mauro J C 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 014508
- [17] Zhang C Z, Hu L N, Bian X F, Yue Y Z 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 116401
- [18] Zhou C, Hu L N, Sun Q J, Zheng H J, Zhang C Z, Yue Y Z 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 064508
- [19] Zhai X T, Li X, Wang Z, Hu L N, Song K K, Tian Z A, Yue Y Z 2022 *Acta Mater.* **239** 118246
- [20] Zhai X T, Chu W, Bai Y W, Zhao S, Dong B S, Liu Y H, Hu L N 2024 *Scripta Mater.* **243** 115982
- [21] Jagla E A 1999 *J. Phys. : Condens. Matter* **11** 10251
- [22] Hajime T 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** L703
- [23] Wang T, Hu L N, Liu Y H, Hui X D 2019 *Mater. Sci. Eng: A* **744** 316
- [24] Hu L N, Zhou C, Zhang C Z, Yue Y Z 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 174508
- [25] Yang X N, Zhou C, Sun Q J, Hu L N, Mauro J C, Wang C Z, Yue Y Z 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 10258
- [26] Wu Y C, Yan L, Liu J F, et al. 2024 *Mater. Today Commun.* **40** 109440
- [27] Chen X P, Zheng Z G, Chen Y B, Qiu Z G, Zeng D C 2025 *Physica B* **713** 417362
- [28] Sun Q Y, Zhang K, Zhang S, Chen C, Wei R, Cai Y F, Wu S J, Li F S, Wang T 2024 *Intermetallics* **182** 108781
- [29] Huang H Y, Shao G S, Tsakirooulos P 2008 *J. Alloys Compd.* **459** 185
- [30] Bai Y W, Hu L N, Qin J Y, Wang Z, Song K K 2021 *J. Non-Cryst. Solids* **572** 121119
- [31] Fulcher G S 1925 *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 339
- [32] Tammann G, Hesse W 1926 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156** 245
- [33] Avramov I, Milchev A 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **104** 253
- [34] Vogel H 1921 *Physikalische Zeitschrift* **22** 645
- [35] Mauro J C, Yue Y Z, Ellison A J, Gupta P K, Allan D C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 19780
- [36] Zheng Q J, Mauro J C, Ellison A J, Potuzak M, Yue Y Z 2011 *Phys. Rev. B* **83** 212202
- [37] Komatsu T 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **185** 199
- [38] Hodge I M 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **202** 164
- [39] Kissinger H E 1956 *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **57** 217
- [40] Busch R, Gallino I 2017 *JOM* **69** 2178
- [41] Zhao Q 2018 *M. S. Thesis* (Ji'nan: Shandong University) (in Chinese) [赵茜 2018 硕士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [42] Zhou C 2015 *M. S. Thesis* (Ji'nan: Shandong University) (in Chinese) [周超 2015 硕士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [43] Yang M, Liu X J, Wu Y, Wang H, Wang X Z, Lu Z P 2018 *Mater. Res. Lett.* **6** 495
- [44] Takeuchi A, Inoue A 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1372
- [45] de Boer F R, Mattens W C M, Boom R, Miedema A, Niessen A 1988 *Cohesion in Metals* (Amsterdam: Elsevier Press)
- [46] Smithells C J 2013 *Metals Reference Book* (Amsterdam: Elsevier Press)
- [47] Hyun N J, Demetriou M D, Johnson W L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 161902
- [48] Blázquez J S, Roth S, Conde A 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291** 1589
- [49] Zhao Y B, Bai Y W, Ding Y J, Hu L N 2020 *J. Non-Cryst. Solids* **537** 120020

## SPECIAL TOPIC—Order tuning in disordered alloys

# Fragile-to-strong transition of FeZrB-based metallic glass and its influence on glass-forming ability\*

WANG Jianfeng<sup>1)</sup> SHI Luxin<sup>1)</sup> FEI Ting<sup>2)</sup> BAI Yanwen<sup>1)†</sup> HU Lina<sup>1)‡</sup>

1) (*Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education),*

*Shandong University, Ji'nan 250061, China)*

2) (*Rizhao Quality Inspection and Testing Institute, Rizhao 276827, China)*

(Received 8 July 2025; revised manuscript received 4 August 2025)

### Abstract

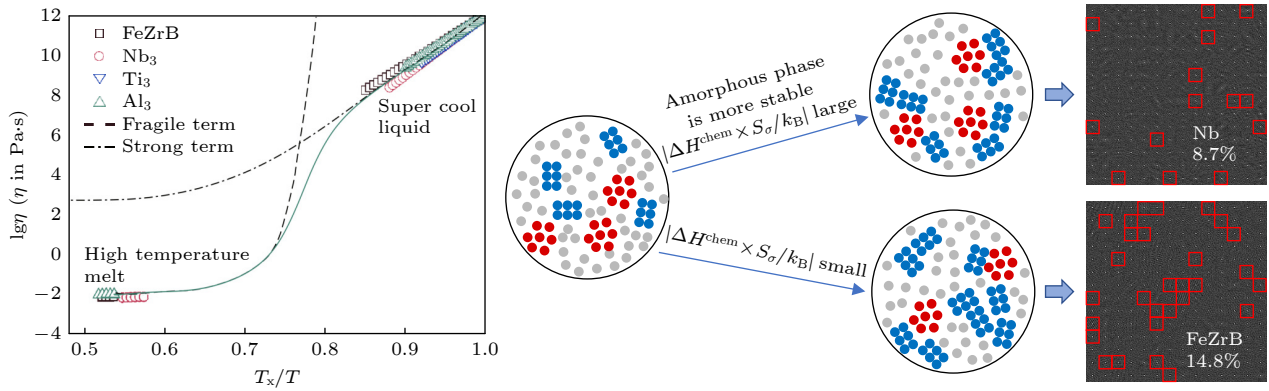
Glass-forming liquids exhibit unique dynamic transition behavior during temperature changes. The system

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFB2404102), the General Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52471138), and the Key Research and Development Program of Shandong Province (Major Science and Technology Innovation Project of Shandong Province, China (Grant No. 2025CXGC010404).

† Corresponding author. E-mail: bai\_yanwen@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: hulina0614@sdu.edu.cn

undergoes a transition from the fragile liquid to the strong liquid, which is known as the fragile-to-strong transition as the temperature decreases. In order to address the issue of poor glass-forming ability (GFA) in Fe-based alloys, through studying the kinetic behavior of the Fe-Zr-B-M ( $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}$ ) alloy system, the mechanism of ductile-brittle transition is revealed and the relationship between the degree of ductile-brittle transition and the GFA is established. In this study, through viscosity measurements, a pronounced fragile-to-strong transition behavior in this system is revealed. By using crystallization activation energy as an evaluation criterion, a negative correlation between the degree of the fragile-to-strong transition and the GFA in the Fe-Zr-B-M system is established. The results indicate that the crystal-like clusters play a critical role in the solidification process of the Fe-Zr-B-M metallic glasses. Based on this, a fragile-to-strong transition mechanism involving the structural transformation from the icosahedral clusters to the crystal-like clusters is proposed. Through theoretical calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy and by combining microstructural characterization, it is found that alloy compositions with more negative mixing enthalpy and higher mismatch entropy can effectively suppress the tendency of icosahedral structures to transform into crystal-like structures, thereby hindering crystallization and promoting the formation of a more disordered amorphous structure. This structural feature not only corresponds to superior glass-forming ability but also exhibits a weak fragile-to-strong transition phenomenon. In this work, the intrinsic correlation between viscosity characteristics and the



GFA is revealed, providing a theoretical basis for developing Fe-based metallic glasses with high GFA.

**Keywords:** metallic glass, fragile-to-strong transition, viscosity, glass-forming ability

**PACS:** 64.70.pe, 71.55.Jv, 64.70.qj

**DOI:** [10.7498/aps.74.20250889](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250889)

**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250889](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.74.20250889)

## FeZrB基金属玻璃的强脆转变行为及其对玻璃形成能力的影响机制

王建峰 史禄鑫 费婷 白延文 胡丽娜

## Fragile-to-strong transition of FeZrB-based metallic glass and its influence on glass-forming ability

WANG Jianfeng SHI Luxin FEI Ting BAI Yanwen HU Lina

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 196402 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250889

CSTR: 32037.14.aps.74.20250889

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250889>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

局部塑性变形下铁基金属玻璃的致密化和非均匀性增强

Densification and heterogeneity enhancement of Fe-based metallic glass under local plastic flow

物理学报. 2022, 71(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211304>

非晶合金熔体中的动力学拓扑相变

Topological phase transition in metallic glass formers

物理学报. 2025, 74(16): 166403 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250513>

类金属元素影响Co-Y-B合金非晶形成能力和磁性能的机制分析

Mechanism analysis of metalloids affecting amorphous forming ability and magnetic properties of Co-Y-B alloy

物理学报. 2022, 71(22): 228102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220873>

向列相液晶分子结构与黏度关系研究及BPNN-QSAR模型建立

Molecules structure and viscosity relationship of nematic liquid crystal and BPNN-QSAR model

物理学报. 2024, 73(6): 066101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231763>

钆含量对Fe-B-Nb-Gd非晶合金磁学性能和氧化机制的影响规律

Influence of gadolinium content on magnetic property and oxidation mechanism of Fe-B-Nb-Gd metallic glass

物理学报. 2024, 73(9): 097102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232040>

刮膜蒸发器内非牛顿流体流场特性数值模拟

Numerical simulation of flow pattern for non-Newtonian flow in agitated thin film evaporator

物理学报. 2022, 71(5): 054701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211921>