

1 at% Ag 替代 $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ 金属玻璃中各组元对玻璃形成能力及热稳定性的作用分析*

崔晓 徐保臣 王知鸷 王丽芳 张博 祖方遒†

(合肥工业大学材料科学与工程学院金属液/固加工研究所, 合肥 230009)

(2012 年 4 月 17 日收到; 2012 年 7 月 6 日收到修改稿)

以 1 at% Ag 元素分别等量替代 $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ 金属玻璃的各个组元, 利用差示扫描量热升温分析获得不同试样的热力学参数, 并结合不同尺寸 ($\Phi 8$, $\Phi 10$, $\Phi 12$) 吸铸试样的 X-射线衍射分析结果, 考察、验证元素替代后合金的实际玻璃形成能力及热稳定性的变化规律. 经比较发现, Ag 替代 Ti 元素, 其玻璃形成能力显著提高 (直径实际增大 4 mm), 同时热稳定性也明显改善, 且临界冷却速率也明显降低, 而 Ag 替代其他组元却无明显规律. 针对玻璃形成能力的相关数据比较分析表明, 本文结果未显示符合其 Inoue 的尺寸准则, 混合焓判据也未显示出明显符合的现象. 通过对堆垛密度的计算发现, 1 at% Ag 替代 Ti 元素后使金属玻璃体系内部的堆垛密度增加. 通过动力学分析, 从晶化激活能、晶化反应速率常数两方面探讨了元素替代对玻璃形成能力和热稳定性的作用机理.

关键词: 元素替代, 大块金属玻璃, 玻璃形成能力, 热稳定性

PACS: 61.43.Dg, 61.72.U-, 65.60.+a, 82.20.Pm

DOI: 10.7498/aps.62.016101

1 引言

大块金属玻璃的发现和发展已经有几十年的历史, 其起源可追溯到 20 世纪 60 年代, 美国加州理工学院 Duwez 小组^[1]利用喷枪急冷技术获得非晶态 $Au_{75}Si_{25}$ 合金, 严格意义上的毫米级别的大块金属玻璃是由美国贝尔实验室的 Chen 等^[2]于 1974 年在约 10^3 K/s 的冷速下用 Pd-Cu-Si 熔体得到的. 之后的几十年, 大块金属玻璃的研究取得了长足的进展, 包括如 Zr 基^[3-5]、Pd 基^[6]、Cu 基^[7]、Ce 基^[8]以及 Fe 基^[9]等在内的诸多大块金属玻璃体系均已在实验室内获得了临界尺寸在厘米以上量级的样品. 应用于工程材料以及功能材料的大块金属玻璃需具备高的玻璃形成能力 (GFA) 以及热稳定性. 在之前的许多报道中, 微量元素合金化处理^[10,11]以及元素替代处理^[12,13]对提高大块金属玻璃的 GFA 以及热稳定性都有明显的效果, 常用的掺杂元素往往都是大原子尺寸元素如 Y, Er 等, 或

小尺寸元素 Si, C 等^[14]. 这种现象要归因于添加元素与组成元素之间的原子尺寸差和大的负混合焓. 然而, 中等尺寸的原子却很少用于掺杂中.

大块金属玻璃在室温下通常为亚稳态, 并且升温到一定温度后会去玻璃化现象, 这会使它们内部的原子重新排列成有序的晶态或纳米晶态, 并且这种结构的变化会影响大块金属玻璃的力学性能. 通常判定大块金属玻璃热稳定性比较直观的判据是晶化温度 T_x , 晶化温度越高的金属玻璃热稳定性越好. 然而需要指出的是, 晶化温度 T_x 值的大小与热分析升温速度的大小成正比关系, 呈现出一定的动力学特征. 因此, 单纯利用 T_x 的大小来比较金属玻璃的热稳定性还是不够严谨的^[15]. 材料的温度-时间-转变 (TTT) 图反映了其物相与温度和时间关系, 可以直观地反映金属玻璃的热稳定性. 然而大块金属玻璃的 TTT 图是基于不同温度下长时间保温来获得, 在实际操作过程中会显得很困难. Louzguine^[16]基于 Kissinger 方程外

* 国家自然科学基金 (批准号: 50971053) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB825702) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fangqizu@hotmail.com

推出了连续加热转变图, 该图反映的是在连续加热的情况下达到某一温度发生晶化的时间. 大块金属玻璃的连续加热转变图可以近似地等同于它的 TTT 图, 这在一些相关的报道中已经得到了验证^[5]. 本文以 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ ^[3] 大块金属玻璃为研究对象, 以 1 at% 的中等尺寸元素 Ag 分别替代其各个组成元素, 通过铜模吸铸法和热差分析 (DSC) 对替代掺杂前后金属玻璃的 GFA 以及晶化动力学进行分析和讨论, 从而了解中等尺寸的 Ag 元素对 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 金属玻璃组成元素分别替代掺杂后的玻璃形成能力和热稳定性的影响及作用机理.

2 实验方法

在高纯氩气下用电弧熔炼法制成名义成分为 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$, 以及分别以 1 at% 的 Ag 替代各组成元素, 即: $\text{Zr}_{56}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5\text{Ag}_1$, $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5\text{Ag}_1$, $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_9\text{Ni}_8\text{Ti}_5\text{Ag}_1$, $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_7\text{Ti}_5\text{Ag}_1$, $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_4\text{Ag}_1$ 合金 (为了方便后续讨论, 这些样品的名称分别被简化为 Zr_{57-} , $\text{Zr}_{56}\text{Ag}_1-$, $-\text{Cu}_{19}\text{Ag}_1$, $-\text{Al}_9\text{Ag}_1$, $-\text{Ni}_7\text{Ag}_1$, $-\text{Ti}_4\text{Ag}_1$), 原材料纯度均 $\geq 99.9\%$. 利用铜模吸铸法制备出 $\Phi 5$ 的块体金属玻璃, 通过 D/MAX-2500V 型 X 射线衍射仪 (XRD) 利用 Cu 靶衍射对样品进行结构分析. 用 Perkin-Elmer DSC-8000 型差示扫描量热仪 (高纯氮气保护) 对样品进行热差分析来对比热力学参数的变化, 扫描速度为 40 K/min. 利用 Henven HCT-2 型高温型热差分析仪 (高纯氩气保护) 对样品进行熔点测定以及动力学分析. 熔点测定采用的升温速度为 10 K/min, 动力学分析采用的热分析扫描速度分别为 10, 20, 40, 80 K/min.

3 实验结果与讨论

图 1 是 $\Phi 5$ 的 Zr 基金属玻璃样品的 XRD 图, 从衍射曲线我们可以看到, 所有的 Zr 基金属玻璃样品都表现出非晶特征的漫散射峰, 表明所制得的样品均为玻璃态. 图 2 是 Zr 基非晶样品在加热速率为 40 K/min 下的连续加热 DSC 曲线, 所有的 DSC 曲线均显示出明显的由玻璃转变导致的吸热现象和晶化反应所引起的放热反应, 且在两者之间具有较宽的过冷液相区. 具体的玻璃转变温度 T_g ,

晶化温度 T_x 以及表征 GFA 的参数 (约化玻璃转变温度 T_{rg} ^[17], 过冷液相区宽度 ΔT_x ^[18] 和参数 γ ^[19]) 见表 1.

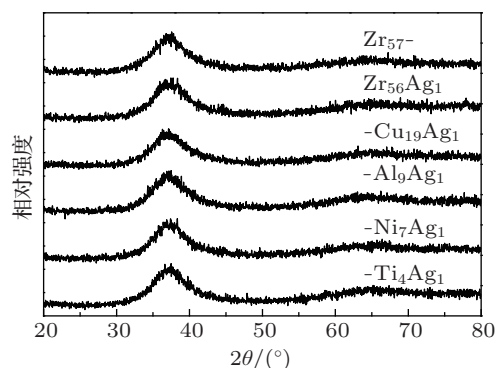


图 1 元素替代前后 $\Phi 5$ 的大块金属玻璃样品的 XRD 图

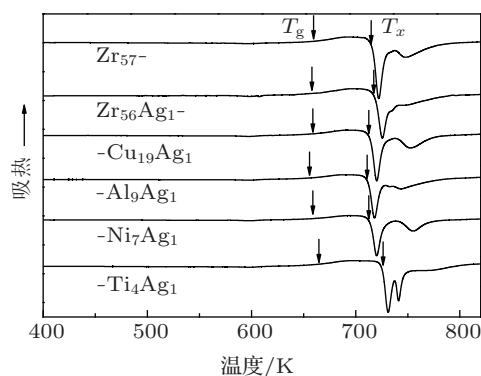


图 2 元素替代前后的大块金属玻璃样品在升温速度 40 K/min 下的 DSC 曲线

通过对比掺杂前后的大块金属样品的特征温度以及特征参数发现, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 以及参数 γ 的变化不是很明显, 由它们的表达式 $T_{rg} = T_g/T_m$, $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$ 可看出, 这两个参数与合金的熔点关系密切. 然而微量掺杂对合金熔点 T_m 的影响较小, 因此约化玻璃转变温度 T_{rg} 与参数 γ 在本工作中不适合用于对比 GFA. 因此我们认为, 对于同一体系的合金进行微量掺杂后 GFA 的横向对比适合采用 ΔT_x . 从表 1 数据可以看出, Ag 元素替代了 Cu, Al, Ni 元素后对 Zr_{57-} 非晶的 GFA 没有明显的增强甚至是弱化了, 而替代了 Zr 元素和 Ti 元素后 Zr_{57-} 非晶的 GFA 有一定的提升, 其中替代 Ti 元素对其 GFA 的增强效果更为明显. 通过对晶化温度和过冷液相区宽度的初步比较, 发现 $-\text{Ti}_4\text{Ag}_1$ 金属玻璃具有最高的热稳定性.

表1 升温速度 40 K/min 下大块金属玻璃的 T_g , T_x , ΔT_x , T_{fg} , γ 值及 10 K/min 升温速度下的 T_m , T_i 值

试样名称	T_g /K	T_x /K	ΔT_x /K	T_m /K	T_i /K	T_{fg}	γ
Zr ₅₇ -	660.6	715.2	54.6	1118.2	1153.7	0.591	0.394
Zr ₅₆ Ag ₁ -	659.7	717.3	57.6	1108.7	1149.7	0.595	0.397
-Cu ₁₉ Ag ₁	659.9	713.3	53.4	1119.4	1138.8	0.589	0.396
-Al ₉ Ag ₁	655.3	711.5	56.2	1106.6	1142.1	0.592	0.395
-Ni ₇ Ag ₁	658.6	713.5	54.9	1119.1	1148.3	0.588	0.395
-Ti ₄ Ag ₁	663.2	725.9	62.7	1115.5	1149.9	0.595	0.4

Inoue 等^[20] 对大块金属玻璃的形成能力提出了三个经验规律: 1) 三个或三个以上元素组成合金系; 2) 组成合金系的组元之间有较大的原子尺寸比, 且满足大、中、小的原则, 其中主要组成元素之间的原子尺寸比应大于 12%; 3) 组成元素之间的混合焓为负值且绝对值越大越好. Zr, Cu, Al, Ni, Ti, Ag 的原子半径^[21] 分别为 1.60, 1.28, 1.43, 1.24, 1.46, 1.44 Å (1 Å = 0.1 nm). 从原子尺寸角度上来看, Cu, Al, Ni, Ti 和 Ag 与 Zr 的原子尺寸差分别为 20.0%, 10.6%, 22.5%, 8.7%, 10.0%, Zr-Ag 的原子尺寸差远远小于 Zr-Cu 与 Zr-Ni 的原子尺寸差, 尺寸差判据在本工作中显示出不符合的现象.

从混合焓的角度来看, Zr-Cu, Zr-Al, Zr-Ni, Zr-Ti, Zr-Ag 的二元合金混合焓 $\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$ 分别为^[22]: -23, -44, -49, 0, -20 kJ/mol. 可以看出, Ag 替代 Ti 会增加与基体元素 Zr 的混合焓, 然而由于 Ag 的含量极其微小, 我们认为它对体系总体混合焓的贡献并不大. 大块金属玻璃体系混合焓 ΔH^{mix} 可表述为如下形式^[23]:

$$\Delta H^{\text{mix}} = \sum_{i \neq j} 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} x_i x_j, \quad (1)$$

其中 $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 为二元合金混合焓, x_i , x_j 为元素的原子分数, 通过方程 (1) 可以算出掺杂前后金属玻璃的体系混合焓, 见表 2. 与 Zr₅₇- 金属玻璃相比, -Ti₄Ag₁ 金属玻璃的体系混合焓并没有显著的变化. 因而混合焓判据在本工作中未显示出明显符合的现象.

为了深入探讨 -Ti₄Ag₁ 非晶具有高的玻璃形成能力的原因, 我们对元素替代前后金属玻璃的原子堆垛密度进行了计算与分析. 首先利用阿基米德原理对样品进行密度测量, 结果如表 2 所示. 金属玻璃的堆垛密度 K 可近似地由式 $K = \sum n_i v_i / V$ 表达, 其中, n 为单位体积中的原子个数, v 是原子体积, V 为单位体积, 我们取 1 cm³. 通过密度数据可计算出单位体积的金属玻璃的质量, 进而算出各个组元

的原子个数, 最后计算出的堆垛密度分别为 0.7465 (Zr₅₇-), 0.7489 (Zr₅₆Ag₁-), 0.7451 (-Cu₁₉Ag₁), 0.7457 (-Al₉Ag₁), 0.7473 (-Ni₇Ag₁), 0.7541 (-Ti₄Ag₁). Ag 元素替代 1 at% Ti 之后增大了金属玻璃体系的原子堆垛密度, 即合金内部的原子混乱程度增加, 使金属玻璃内部的原子排列更加紧密, 在熔体急冷过程中形成有序排列的晶态结构就更加困难. 加之体系混合焓的改变的影响, 使得 -Ti₄Ag₁ 金属玻璃具有高的玻璃形成能力和热稳定性.

临界冷却速率 R_c ^[24,25] 是用来衡量玻璃形成能力的最直接的参数, 适用于描述所有合金系的大块金属玻璃的 GFA. R_c 定义为熔体连续冷却曲线上刚好和鼻尖相切时的冷却速率. 当合金熔体吸铸到水冷铜模中, 其中心部分的冷却速率大于 R_c 时, 其整体就可以避免结晶从而得到非晶态. 金属玻璃的临界冷却速率可由下述经验公式得出:

$$R_c = 10/D^2 \text{ K/s}, \quad (2)$$

其中 D 为金属玻璃的最大形成尺寸 (在估算金属玻璃的临界冷却速率时取厘米级数值). 可以算出 Zr₅₇- 金属玻璃的 R_c 为 15.6 K/s, -Ti₄Ag₁ 金属玻璃的 R_c 为 6.9 K/s, 由 XRD 结果可估算出其他成分的金属玻璃的 R_c 要大于 -Ti₄Ag₁ 金属玻璃. 通过用 1% 原子百分比的 Ag 元素对 Ti 元素进行替代后得到的 -Ti₄Ag₁ 金属玻璃具备更低的临界冷却速率, 从而具备更好的 GFA.

Lu 等^[26] 归纳了一系列微量添加对非晶合金的玻璃形成能力的影响后总结出: 中等尺寸的原子作为微量合金化元素添加于金属玻璃体系中, 对玻璃形成能力的影响多数是不利的, 只有它们的含量超过 3 at% 作为系统的组元时, 对块体玻璃的形成才是有利的. 例如, Men 等^[27] 为了提高 Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ 非晶合金的玻璃形成能力, 至少要添加 5 at% 的中等尺寸的 Zn 元素. 在本工作中仅以 1 at% 的中等尺寸的 Ag 元素替代掺杂到 Zr₅₇- 大块金属玻璃中, 替代 Ti 元素后 GFA 显著提升. 我们进

一步利用铜模吸铸法对替代掺杂前后金属玻璃的形成尺寸进行了研究,同时利用 XRD 对玻璃态结构进行验证,结果如图 3 所示. 本工作选取的 Zr₅₇- 大块金属玻璃最早由 Xing 等^[3] 报道,其最大形成尺寸为 $\Phi 10$. 而在我们的实验条件下 Zr₅₇- 大块金属玻璃的最大形成尺寸为 $\Phi 8$, $\Phi 10$ 的 Zr₅₇- 样品的 XRD 结果有晶化峰析出. 经过替代掺杂后 -Ti₄Ag₁ 大块金属玻璃的临界尺寸达到了 $\Phi 12$, 而相同尺寸的 Zr₅₆Ag₁-, -Cu₁₉Ag₁-, -Al₉Ag₁-, -Ni₇Ag₁ 试样的 XRD 图都出现了明显的晶化峰.

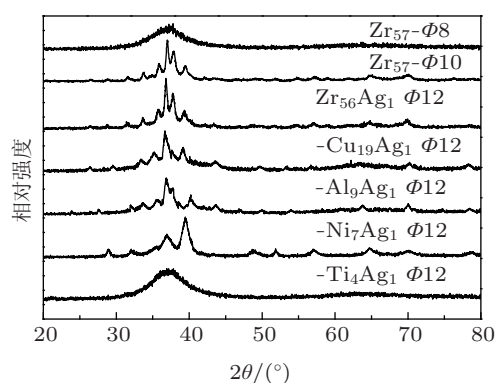


图 3 表征元素替代前后金属玻璃形成最大尺寸的 X 射线衍射图

Kissinger 方程常被用来描述非晶合金的晶化动力学行为^[28,29], 其晶化激活能 (E_a) 是表征非晶合金热稳定性的一个非常重要的参数, 它反映了原子在过冷液相区由无序的玻璃态向有序的晶态发生转变时需要跨越的能量障碍^[30-32], Kissinger 方程可表述为^[29]:

$$\ln(\beta/T_a^2) = \ln(Z \cdot R/E_a) - E_a/R \cdot T_a, \quad (3)$$

其中 β 为升温速度, T_a 为晶化温度, Z 为频率因子, R 为气体常数, E_a 为晶化激活能, $-E_a/R$ 和 $\ln(Z \cdot R/E_a)$ 分别为 $1/T_a$ 和 $\ln(\beta/T_a^2)$ 的线性关系的斜率和截距. 由图 4 可以看到, 所有金属玻璃的

$1/T_a$ 和 $\ln(\beta/T_a^2)$ 均为线性关系, E_a 和 Z 分别从方程 (3) 的斜率和截距中得到. 基于 Arrhenius 方程以及 Kissinger 方程, 非晶合金晶化速率常数 k_{cr} ^[33] 可表述为

$$k_{cr}(T) = Z \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T)). \quad (4)$$

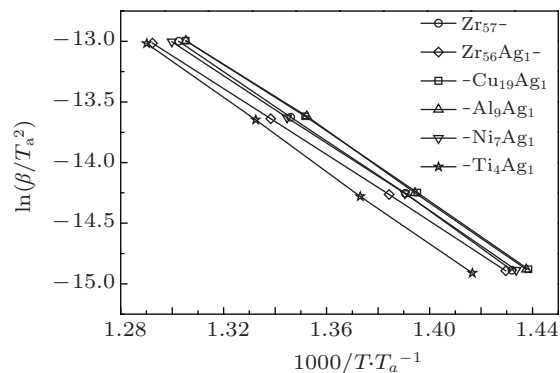


图 4 元素替代前后金属玻璃样品的 Kissinger 线性关系拟合

通过方程 (3) 以及对图 4 的拟合算出晶化激活能 E_a 和频率因子 Z 分别列于表 2 中, 晶化速率常数是一个与温度有关的物理量, 它反映了在某一温度下发生晶化的快慢程度. 我们假定所有试样均在 500 K 的环境下发生晶化, 利用方程 (4) 可算出其晶化速率常数 k_{cr} , 计算结果见表 2. 通过对元素替代前后激活能的对比, -Ti₄Ag₁ 金属玻璃发生晶化需要更高的激活能, 即热稳定性最好. 此外, 具有较小的晶化速率常数 k_{cr} 的金属玻璃往往意味着它具有更稳定的非晶态结构^[33,34]. 我们认为, 通过恰当的替代掺杂, 金属玻璃内部的原子排列的混乱度增大而使得合金易于形成无序的内部结构, 结构无序度越大, 在发生晶化时所需的激活能越大, 因而晶化速率常数 k_{cr} 越小. 即 k_{cr} 的数值越小, 过冷液相区宽度越大且 GFA 越好.

表 2 元素替代前后金属玻璃样品的 ΔH_{ij}^{mix} , ρ , K , E_a , Z , k_{cr} 以及 $t_{0.5}$ 综合对比

试样名称	$\Delta H_{ij}^{mix}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	K	E_a/eV	Z/s^{-1}	k_{cr}	$t_{0.5}/\text{s}$
Zr ₅₇ -	-31.50	6.516	0.7465	1.25	3.36×10^{30}	7.83×10^{17}	1.1×10^{10}
Zr ₅₆ Ag ₁ -	-31.39	6.573	0.7489	1.18	0.87×10^{30}	1.16×10^{18}	4.2×10^9
-Cu ₁₉ Ag ₁	-31.38	6.525	0.7451	1.22	2.18×10^{30}	1.04×10^{18}	6.3×10^9
-Al ₉ Ag ₁	-30.77	6.581	0.7457	1.23	2.63×10^{30}	9.52×10^{17}	7.4×10^9
-Ni ₇ Ag ₁	-30.68	6.545	0.7473	1.23	1.62×10^{30}	6.12×10^{17}	5.7×10^9
-Ti ₄ Ag ₁	-31.62	6.637	0.7541	1.31	5.23×10^{30}	4.11×10^{17}	2.2×10^{10}

基于等温模式的 TTT 图可以直观地表征材料的热稳定性,然而在实验条件下很难得到. Louzguine 和 Inoue 等^[16]利用 Kissinger^[28]方程外推出了非晶合金热稳定性的连续加热转变图来近似地表征 TTT 行为. 具体的推论方法为: 由方程 (3) 可推得试样在某一设定温度 T_p 下发生晶化所需的加热速度为

$$\beta = T_p^2 e^{B/T_p+C}, \quad (5)$$

其中, $B = -E_a/R$, $C = \ln(Z \cdot R/E_a)$, 分别代表方程 (3) 中线性关系的斜率和截距. 在方程 (5) 计算得出的加热速率下升温到 T_p 需要的加热时间可以通过以下方程算得:

$$t_h = (T_p - 298)/\beta, \quad (6)$$

连续加热转变图中的加热时间可近似地等于 TTT 图的保温时间. 通过设定一系列的温度 T_p (从 300 K 到 800 K, 温度间隔为 2 K), 利用方程 (5) 和方程 (6) 可分别计算出相应的加热时间 t_h , 以时间为横坐标、温度为纵坐标便可画出连续加热转变图 (图 5), 图 5(a) 为低温度区的连续加热转变图 (360—460 K), 图 5(b) 为高温区的连续加热转变图 (600—800 K). 需要指出的是, 在连续加热转变图中越靠近右边的曲线说明在同样的温度下发生晶化需要的时间越长, 即热稳定性越好.

当处于高温区域时, 金属玻璃将会在比较短的时间内发生晶化, 如图 5(b) 所示. $-\text{Ti}_4\text{Ag}_1$ 金属玻璃的时间-温度曲线在所有曲线中是最靠近左边的, 其热稳定性最好. 样品在低温下的热稳定性的差异比较明显, 如图 5(a) 所示. 假定所有样品都在 400 K 长时间保温, 那么由连续加热转变图, 可以得到在该温度下所有样品保持非晶态的时间 ($t_{\text{保}}$) 分别为: 1.1×10^{10} s ($\text{Zr}_{57}-$), 4.2×10^9 s ($\text{Zr}_{56}\text{Ag}_1-$), 6.3×10^9 s ($-\text{Cu}_{19}\text{Ag}_1$), 7.4×10^9 s ($-\text{Al}_9\text{Ag}_1$), 5.7×10^9 s ($-\text{Ni}_7\text{Ag}_1$), 2.2×10^{10} s ($-\text{Ti}_4\text{Ag}_1$). 从连续加热转变图也可以看出, 通过 Ag 元素对 $\text{Zr}_{57}-$ 大块金属玻璃各个组成元素进行 1 at% 的 Ag 微量替代掺杂后, 只有对 Ti 元素进行替代后明显提高了其热稳定性. 结合前面对 GFA 以及晶化激活能的分析, 我们认为, 与 $\text{Zr}_{57}-$ 金属玻璃相比, $-\text{Ti}_4\text{Ag}_1$ 金属玻璃的体系内部原子堆垛密度更大, 相应地增大了玻璃体系内部的无序度. 当体系内部越过过冷液相区发生晶化时, 需要跨越更高的能量障碍才能使得金属玻璃内部无序的原子排列成有序的晶态结构. 因此, 具有最好的 GFA 的

$-\text{Ti}_4\text{Ag}_1$ 金属玻璃同时也具备最高的晶化激活能和热稳定性.

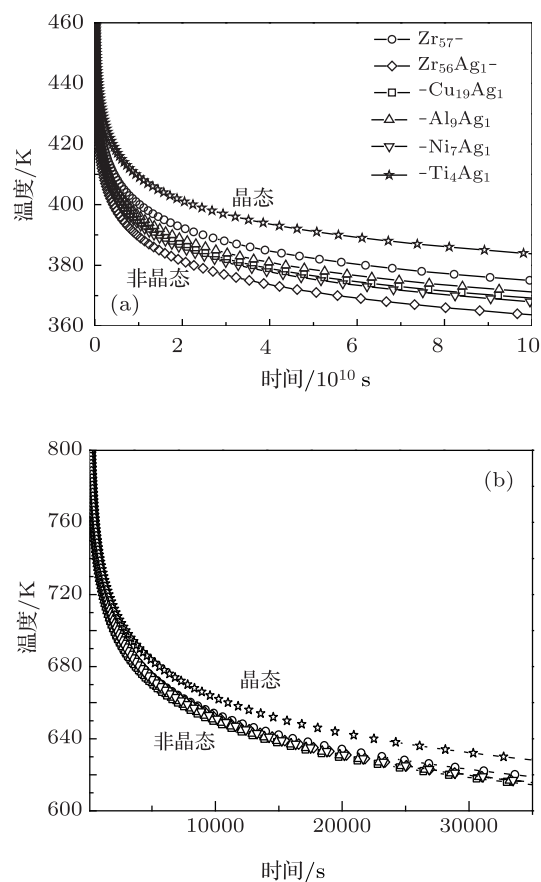


图5 元素替代前后金属玻璃样品的连续加热转变图

4 结论

本文用 1 at% 的中等尺寸元素 Ag 替代 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 金属玻璃的各组成元素, 通过对 GFA 及热稳定性的分析, 得出以下结论:

1) 替代 Ti 元素获得了最好的玻璃形成能力以及热稳定性, $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 金属玻璃的最大形成尺寸为 $\Phi 8$, $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_4\text{Ag}_1$ 金属玻璃的最大形成能力提高到了 $\Phi 12$;

2) 本文中的同一体系的大块金属玻璃的横向 GFA 对比, 适合采用过冷液相区宽度 ΔT_x 的判据, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 以及参数 γ 的判据具有一定的局限性;

3) 对 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 金属玻璃的 Ti 元素用 1 at% 的 Ag 元素替代后, 玻璃内部原子的堆垛密度的增加带来的“混乱”效应使 GFA 明显增加, 金属玻璃的尺寸判据在本工作中显示出不符合的现象, 混合焓判据未显示出明显符合的现象;

4) $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_4\text{Ag}_1$ 金属玻璃具有最大的晶化激活能和热稳定性, 我们认为这与合金内部原子密堆导致的结构无序度增加有关. 高的结构无

序度使晶化过程的能量障碍增大, 因而利于稳定金属玻璃的非晶态结构.

-
- [1] Clement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
 - [2] Chen H S, Krause J T, Coleman E 1975 *J. Non-Cryst. Solids* **18** 157
 - [3] Xing L Q, Ochinnikov P, Harmelin M, Faudot F, Bigot J, Chevalier J P 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **220** 155
 - [4] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
 - [5] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
 - [6] Inoue A, Nishiyama N, Kimura H 1997 *Mater. Trans. JIM* **38** 179
 - [7] Dai C L, Guo H, Shen Y, Li Y, Ma E, Xu J 2006 *Scr. Mater.* **54** 1403
 - [8] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Greer A L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205502
 - [9] Ponnambalam V, Poon S J, Shiflet G J 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1320
 - [10] Wang W H 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 540
 - [11] Zhang H, Zhang G Y, Yang S, Wu D, Qi K Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7822 (in Chinese) [张辉, 张国英, 杨爽, 吴迪, 戚克振 2008 物理学报 **57** 7822]
 - [12] Popov V V, Tkatch V I, Rassolov S G, Aronin A S 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 1344
 - [13] González S, Figueroa I A, Zhao H, Davies H A, Todd I, Adeva P 2009 *Intermetallics* **17** 968
 - [14] Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2006 *Acta Mater.* **54** 3025
 - [15] Xia L, Ding D, Shan S T, Dong Y D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 111903
 - [16] Louzguine D V, Inoue A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2561
 - [17] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
 - [18] Inoue A, Zhang T, Masumoto T J 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **156–158** 473
 - [19] Lu Z P, Liu C T 2002 *Acta Mater.* **50** 3501
 - [20] Inoue A, Shibata T, Zhang T 1995 *Mater. Trans. JIM* **36** 1420
 - [21] Senkov O N, Miracle D B 2001 *Mater. Res. Bull.* **36** 2183
 - [22] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans. JIM* **46** 2817
 - [23] Zhang A L, Chen D, Chen Z H 2010 *Intermetallics* **18** 74
 - [24] Wang W H, Lewandowski J J, Greer A L 2005 *J. Mater. Res.* **20** 2307
 - [25] Lin X H, Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6514
 - [26] Lu Z P, Liu C T 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 3965
 - [27] Men H, Hu Z Q, Xu J 2002 *Scripta Mater.* **46** 699
 - [28] Kissinger H E 1956 *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **57** 217
 - [29] Kissinger H E 1957 *Anal. Chem.* **29** 1702
 - [30] Xia L, Dong Y D 2006 *Mod. Phys. Lett. B* **20** 225
 - [31] Chen Z H, Liu L J, Zhang B, Xi Y, Wang Q, Zu F Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3839 (in Chinese) [陈志浩, 刘兰俊, 张博, 席赞, 王强, 祖方遒 2004 物理学报 **53** 3839]
 - [32] Fang Q, Wang Q, Zhao Z L, Dong Y D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1292 (in Chinese) [方祺, 王庆, 赵哲龙, 董远达 2007 物理学报 **56** 1292]
 - [33] Mitrovic N, Roth S, Eckert J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2145
 - [34] Zhuang Y X, Wang W H, Zhang Y, Pan M X, Zhao D Q 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2392

On glass forming ability and thermal stability of $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ bulk metallic glass by substituting each component with 1 at% Ag^{*}

Cui Xiao Xu Bao-Chen Wang Zhi-Zhi Wang Li-Fang Zhang Bo Zu Fang-Qiu[†]

(Liquid/Solid Metal Processing Institute, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(Received 17 April 2012; revised manuscript received 6 July 2012)

Abstract

Each component element of $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ bulk metallic glass is substituted by 1 at% Ag element. Variations of glass forming ability and thermal-stability are studied using differential scanning calorimetry which gives the thermal-dynamic parameter of the bulk metallic glass, combined with X-ray diffraction of different diameter rods ($\Phi 8$, $\Phi 10$ and $\Phi 12$) which are prepared by copper mould suction casting. The results show that the glass forming ability and thermal-stability are greatly improved by substituting Ti element and the critical cooling rate is significantly reduced. While, no obvious law is found when substituting other elements. By analyzing the relevant data on glass forming ability, Inoue's atomic size rule show inconformity in this work, however, the mixing enthalpy rule dose not show conformity obviously. By calculating the packing density, we find that the packing density is obviously improved when substituting 1 at% Ti with Ag. Dynamic analysis is used and the mechanism of element substitution is also investigated on the aspects of crystallization activation energy and crystallization rate constant.

Keywords: element substitution, bulk metallic glass, glass forming ability, thermal stability

PACS: 61.43.Dq, 61.72.U–, 65.60.+a, 82.20.Pm

DOI: 10.7498/aps.62.016101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50971053) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB825702).

† Corresponding author. E-mail: fangqiuzu@hotmail.com