

基于特征温度的玻璃形成能力判据

危洪清^{1,2}, 龙志林¹, 张志纯³, 李乡安¹, 彭建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;

3. 湘潭大学 职业技术学院, 湘潭 411100)

摘要: 基于文献及我们的研究结果, 对以玻璃转变温度(T_g), 晶化开始温度(T_x)和液相线温度(T_l)这 3 个特征温度表示的合金玻璃形成能力(GFA)判据进行分析和对比。这些判据包括 $T_{rg}=T_g/T_l$ 、 $\Delta T_x=T_x-T_g$ 、 $\gamma=T_x/(T_g+T_l)$ 、 $\Delta T_{rg}=(T_x-T_g)/(T_l-T_g)$ 、 $\alpha=T_x/T_l$ 、 $\beta=T_x/T_g+T_g/T_l$ 、 $\delta=T_x/(T_l-T_g)$ 、 $\beta=T_x T_g/(T_l-T_x)^2$ 、 $\varphi=T_{rg}(\Delta T_x/T_g)^{0.143}$ 、 $\gamma_m=(2T_x-T_g)/T_l$ 和 $\omega=T_g/T_x-2T_g/(T_g+T_l)$ 。统计分析结果表明: 参数 ω 与非晶合金的 GFA 有最强的相关性。基于非晶玻璃形成能力的物理本质及分析上述判据, 非晶合金的 GFA 与 T_g/T_l 和 T_x/T_g 这 2 个值成正比, 其中 T_g/T_l 反映合金熔体冷却时的液相稳定性, 而 T_x/T_g 反映合金加热时的抗晶化能力。

关键词: 块体非晶合金; 玻璃形成能力; 特征温度; 判据

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

Criteria of glass-forming ability based on characteristic temperatures

WEI Hong-qing^{1,2}, LONG Zhi-lin¹, ZHANG Zhi-chun³, LI Xiang-an¹, PENG Jian¹

(1. Civil Engineering & Mechanics College, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

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

3. Vocational-Technical Institute, Xiangtan University, Xiangtan 411100, China)

Abstract: Based on the relative literature and our investigation, the criteria for predicting the glass-forming ability (GFA) of bulk amorphous alloys were analyzed and compared in detail. These criteria include $T_{rg}=T_g/T_l$, $\Delta T_x=T_x-T_g$, $\gamma=T_x/(T_g+T_l)$, $\Delta T_{rg}=(T_x-T_g)/(T_l-T_g)$, $\alpha=T_x/T_l$, $\beta=T_x/T_g+T_g/T_l$, $\delta=T_x/(T_l-T_g)$, $\beta=T_x T_g/(T_l-T_x)^2$, $\varphi=T_{rg}(\Delta T_x/T_g)^{0.143}$, $\gamma_m=(2T_x-T_g)/T_l$ and $\omega=T_g/T_x-2T_g/(T_g+T_l)$, which are formulized by the characteristic temperatures such as the glass transition temperature (T_g), the onset crystallization temperature (T_x) and the off-set liquidus temperature (T_l). The statistical analysis results show that the parameter ω has the best correlation with the GFA of metallic glasses. Furthermore, among those GFA parameters mentioned above, the GFA of bulk metallic glasses can be in proportion to T_g/T_l and T_x/T_g factors. According to the physical nature of the GFA and analysis of the above mentioned criteria, T_g/T_l can be used to characterize the liquid phase stability of the alloy melt during cooling, and T_x/T_g can be used to characterize the crystallization resistance of amorphous alloys on reheating.

Key words: bulk metallic glasses; glass-forming ability; characteristic temperature; criterion

自 1960 年 KLEMENT 等^[1]首次用熔体急冷法制备出 Au-Si 非晶态合金薄带以来, 非晶合金以其高的强度、硬度、耐磨性、耐蚀性、较好的软磁性等良好的性能受到人们广泛关注。但由于需要极高的临界冷却

速率(R_c , $10^4\sim 10^6$ K/s), 传统的非晶态金属材料只能制备成薄膜、细丝或粉末状, 限制了非晶合金的工程应用, 因此, 人们一直都在致力于形成大块非晶合金的研究^[2-9]。近 20 年来, 一系列具有较低临界冷却速率

的多组元块体非晶合金被相继发现,其中 R_c 最小低至 $0.005\text{ K/s}^{[2]}$,常规铸造条件下形成的非晶样品的最大尺寸($D_{\max}$)可达 $100\text{ mm}^{[3]}$,极大地拓展了非晶合金的应用前景。不过大部分块体非晶合金还限制在毫米级尺寸,理解非晶形成的本质及进一步提高块体非晶合金的形成能力(GFA)成为目前块体非晶合金研究的热点^[6-18]。由于涉及动力学和热力学等诸多因素,目前还没有很好的数学物理模型定量计算或表征块体非晶合金的GFA。评判非晶合金GFA的参数通常用 $D_{\max}$ 和 R_c ,一般 R_c 越低 $D_{\max}$ 就越高。 $D_{\max}$ 比 R_c 容易由实验得到,但受工艺条件的影响较大; R_c 是公认的特征GFA的有效参数,但 R_c 难以精确测量。通过差示扫描量热(DSC)或差热分析(DTA)方法测量玻璃转变温度(T_g)、晶化开始温度(T_x)、熔化温度(T_m)、液相线温度(T_l)等特征温度来反映块体非晶合金的GFA是一个简便的途径。这方面研究人员已经提出了如 $T_{rg}^{[4]}$ 、 $\Delta T_x^{[9]}$ 、 $\gamma^{[11]}$ 、 $\Delta T_{rg}^{[13]}$ 、 α 、 $\beta^{[14]}$ 、 $\delta^{[15]}$ 、 $\beta^{[16]}$ 、 $\phi^{[17]}$ 、 $\gamma_m^{[18]}$ 等判据。这些判据能用于某些特定的合金系,但还没有一个判据能适用所有合金系。

为此,本文作者首先对上述判据及我们提出的新判据 $\omega=T_g/T_x-2T_g/(T_g+T_l)$ 进行分析与讨论;然后基于各判据与 R_c 和 $D_{\max}$ 的相关性统计,确定其可靠性;最后分析各判据的共性及其蕴涵的物理意义,并对GFA的本质进行初步探讨。

1 基于特征温度的 GFA 判据的说明与分析

1.1 约化玻璃转变温度 $T_{rg}=T_g/T_l$

1969年,TURNBULL^[4]考虑黏度(η)对晶相的均匀成核和长大的影响,认为材料的约化玻璃转变温度($T_{rg}=T_g/T_m$)越大,GFA就越强。UHLMANN指出^[5],材料在 T_m 或 T_l 处具有较大的黏度,且温度降到 T_m 以下时黏度急速上升,材料容易形成非晶态;由于非晶材料 T_g 处的黏度可认为是常数($10^{12}\text{ Pa}\cdot\text{s}$),这就要求材料具有高的 T_{rg} 。2000年,LU等^[6]提出,将 T_{rg} 修正为 T_g/T_l 可以更好地反映块体非晶合金的GFA。

2007年,SENKOV^[7]由过冷液体的脆性与弛豫时间(或黏度)的VFT(Vogel-Fulcher-Tamman)关系^[8],以等温转变(TTT)曲线“鼻尖”处弛豫时间作为GFA指标,得到参数 $F_1=(T_g-T_0)/(T_c-T_0)=2/[m/m_{\min}(1/T_{rg}-1)+2]$,其中 T_0 为VFT温度, m 为液体的脆性系数, $m_{\min}\approx 16$, $T_c\approx(T_g+T_l)/2$ 。参数 F_1 将合金熔体的脆性系数(m)和约化玻璃转变温度(T_{rg})统一起来,能较好地反映非晶合金的GFA,即当 $m=2m_{\min}$ 时,参数 $F_1=T_{rg}$ 。

若熔体为“强”液体,则VFT方程中的 T_0 接近0,近似Arrhenius关系, $F_1=T_g/T_c=2/(1+1/T_{rg})$ 。

由VFT关系有 $\lg[\eta(T)/\eta(T_{\infty})]=m_{\min}(T_g-T_0)/(T-T_0)^{[7]}$,其中, $\eta(T_{\infty})$ 为温度无穷大时的黏度,则 T_l 处的黏度 $\eta(T_l)$ 与 $(T_g-T_0)/(T_l-T_0)=T_{rg}/[1+(1-T_{rg})\cdot(m/m_{\min}-1)]$ 成正比,如熔体为“强”液体,则 $\eta(T_l)$ 和 T_{rg} 成正比,这和UHLMANN的观点^[5]基本一致。故 T_{rg} 越大,过冷熔体冷却时就越不容易晶化,液相稳定性就越强。 T_{rg} 对于传统的非晶合金是一个比较可靠的判据,但只能较粗略地反映块体非晶合金的GFA。

1.2 过冷液相区宽度 $\Delta T_x=T_x-T_g$

1993年,INOUE等^[9]基于大量的实验提出著名的过冷液相区宽度 $\Delta T_x=T_x-T_g$ 作为衡量非晶合金GFA的参数。合金的 ΔT_x 越大,表明其晶相-液相间的界面能可能较大,其热稳定性越强,重新加热时抗晶化的能力就越强。从动力学的观点看,加热时过冷液相区内的熔体的结晶与冷却时过冷液中的结晶类似,都是晶相和非晶相的竞争过程,由于晶相的形核与长大被抑制,从而导致合金晶化前出现明显的玻璃转变和较大的过冷液相区,因此,GFA可能较强。 ΔT_x 与块体非晶合金的GFA具有一定的对应关系^[9],但后来人们的研究表明,高 ΔT_x 只是高GFA的必要条件而不是充分条件^[10-11]。

1.3 参数 $\gamma=T_x/(T_g+T_l)$

2002~2003年,LU和LIU^[11-12]基于TTT图的研究,提出GFA与合金的液相稳定性及抗晶化能力有关,认为 $T_c=(T_g+T_l)/2$ 可表征熔体的液相稳定性, T_c 越低,液相稳定性越好,GFA就越强;当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,综合两方面得到参数 $\gamma=T_x/(T_g+T_l)$ 。尽管该参数还不是一个普通适用的判据,但对大部分合金系,用 γ 来评判GFA相对简单可靠,目前已被普遍接受。

在过冷液相区宽度 ΔT_x 或脆性系数 m 基本相同的情况下,一般合金的 T_{rg} 越大,GFA越强。当 T_l 大致相同时, T_g 越低的合金, T_{rg} 越小, $\eta(T_l)$ 一般也越小,液相稳定性也越低,所以,我们认为,用 T_g/T_c 而不是 $1/T_c$ 来反映熔体的液相稳定性更合适些。

1.4 参数 $\Delta T_{rg}=(T_x-T_g)/(T_l-T_g)$

2004年,XIAO等^[13]研究了Zr-Al-Ni-Cu-Be合金系中Be的含量对GFA的影响,并用合金的形成热及原子尺寸和负电性差异等原理解释,提出可用

约化过冷液相区($\Delta T_{rg}=(T_x-T_g)/(T_l-T_g)$)来反映合金的 GFA。

1.5 参数 $\alpha=T_x/T_l$ 和 $\beta=T_x/T_g+T_g/T_l$

2005 年, MONDAL 等^[14]认为合金的 GFA 包括两个方面, 一个是热稳定性(抗晶化能力), 以 $(T_x-T_g)/T_l$ 或 $(T_x-T_g)/T_g$ 表示; 另一个是玻璃形成趋势, 以约化玻璃转变温度 $T_{rg}=T_g/T_l$ 表示。综合两方面, 得到参数 $\alpha=T_x/T_l$ 或 $\beta=T_x/T_g+T_g/T_l$ 。

1.6 参数 $\delta=T_x/(T_l-T_g)$

2005 年, CHEN 等^[15]根据结晶动力学均匀形核和长大理论, 认为晶相的形核和长大主要由黏度、摩尔溶解熵(ΔS_f)和 $T/(T_l-T)$ 决定。各合金的 ΔS_f 相差不多, 而 T_g 时的黏度为常数, 因此, GFA 和 $T_g/(T_l-T_g)$ 成正比; 另一方面合金的黏度越大, T_x/T_g 的比值也越大, GFA 越强, GFA 与 T_x/T_g 成正比, 两方面因子相乘, 得到参数 $\delta=T_x/(T_l-T_g)$ 。

1.7 参数 $\beta=T_x T_g/(T_l-T_x)^2$

2007 年, YUAN 等^[16]认为在冷却过程中, 温度在 T_x 以下熔体不可能结晶, 基于和 δ 判据相似的原理, 则 GFA 和 $T_x/(T_l-T_x)$ 成正比; T_g 的黏度约为常数, $T_g/(T_l-T_x)$ 越高, 熔体过冷时的粘性越强, 结晶就越难, 所以, $T_g/(T_l-T_x)$ 与 GFA 成正比。两因子相乘得到参数 $\beta=T_x T_g/(T_l-T_x)^2$ 。为避免和 MONDAL 提出的 β 参数混淆, 下面的叙述中我们将 YUAN 等提出的参数记为 β_2 。

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

2007 年, FAN 等^[17]由液体的脆性概念和黏度关系, 针对 TURNBULL 的 T_{rg} 参数不能有效反映 T_g 和 T_l 之间黏度的变化关系, 提出用抗晶化因子 $(\Delta T_x/T_g)^a$ 来反映黏度的变化关系以对参数 T_{rg} 进行修正, 得到新参数 $\varphi=T_{rg}(\Delta T_x/T_g)^a$, 由金属玻璃、网状玻璃和高聚物玻璃实验数据的最佳线性拟合, 得到系数 $a=0.143$, 即 $\varphi=T_{rg}(\Delta T_x/T_g)^{0.143}$ 。

1.9 参数 $\gamma_m=(2T_x-T_g)/T_l$

2007 年, DU 等^[18]根据 LU 和 LIU 的结论^[12], 认为 $1/T_l$ 可以用来反映玻璃形成液平衡态的稳定性, 过冷液相区宽度($\Delta T_x=T_x-T_g$)可用来反映其过冷态时的稳定性; T_x 可用来表示玻璃形成过程的抗晶化能力, 综合起来得到参数 $\gamma_m=(2T_x-T_g)/T_l$ 。

1.10 参数 $\omega=T_g/T_x-2T_g/(T_g+T_l)$

由于非晶合金是具有液态结构的固态, 玻璃态的形成是非晶相与晶相竞争的结果, 因此, 高 GFA 需要熔体有强的液相稳定性或过冷液相重新加热时有高的抗晶化能力。因传统的二元合金或共晶成分点附近的合金 T_g 对成分一般不敏感^[5], 不同合金系 T_g 处的黏度或弛豫时间基本相等, 故 $1/T_g$ 可作为归一化因子。过冷液相区宽度 ΔT_x 可表示合金抗晶化能力, 用 T_g 归一化后, 则变为 $\Delta T_x/T_g=T_x/T_g-1$ 的形式, 故非晶合金过冷液相加热时的抗晶化能力可用 $T_{rx}=T_x/T_g$ 表示。具有相同液相稳定性的合金, T_{rx} 越高 GFA 就越强, R_c 就越低。液相稳定性可用 T_g/T_c 表示, 故 R_c 与 T_g/T_x 成正比, 与 T_g/T_c 成反比。如图 1 所示, 归一化后 3 个合金的 TTT 曲线分别为 c1、c2、c3, 对应的玻璃转变温度、晶化开始温度、液相线温度和临界冷却速率分别为 T_{g1} 、 T_{x1} 、 T_{l1} 、 R_{c1} , T_{g2} 、 T_{x2} 、 T_{l2} 、 R_{c2} 和 T_{g3} 、 T_{x3} 、 T_{l3} 、 R_{c3} 。如图 1(a)所示, 当 $T_{c1}/T_{g1}=T_{c2}/T_{g2}$ (或 $T_{l1}/T_{g1}=T_{l2}/T_{g2}$), 即合金的液相稳定性相同时, 可用 T_{x1}/T_{g1} 与 T_{x2}/T_{g2} 来反映 R_{c1} 与 R_{c2} 的关系; 如图 1(b)所示, 当 $T_{x1}/T_{g1}=T_{x3}/T_{g3}$, 即合金的抗晶化能力相同时, 可用

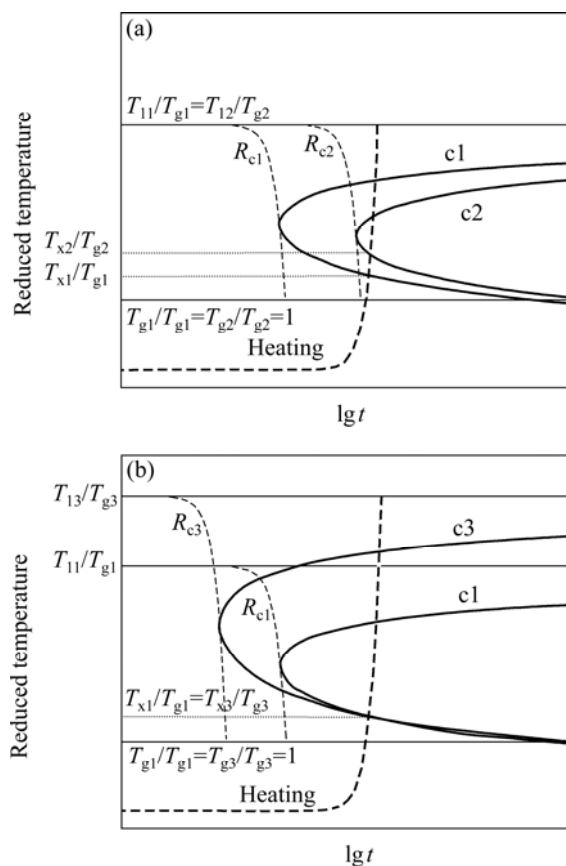


图1 T_x/T_g 和 T_l/T_g 对合金临界冷却速率(R_c)的影响

Fig.1 TTT diagrams for effects of crystallization resistance factor T_x/T_g (a) and liquid phase stability factor T_l/T_g (b) on critical cooling rate R_c of alloys

T_{c1}/T_{g1} 与 T_{c3}/T_{g3} (或 T_{l1}/T_{g1} 与 T_{l3}/T_{g3})的关系来反映 R_{c1} 与 R_{c3} 的关系。基于以上分析,我们提出一个新的判据 $\omega = T_g/T_x - 2T_g/(T_g + T_l)$, 参数 ω 和 $\lg R_c$ 成正比, $1/\omega$ 与 $D_{\max}$ 成正比。

下面的统计分析表明,参数 ω 与 R_c 的相关性不管是整体还是在单个合金系方面,比 T_{rg} 和 ΔT_x 都有明显提高(见图 2),这说明 ω 参数是一个较好的 GFA 判据。

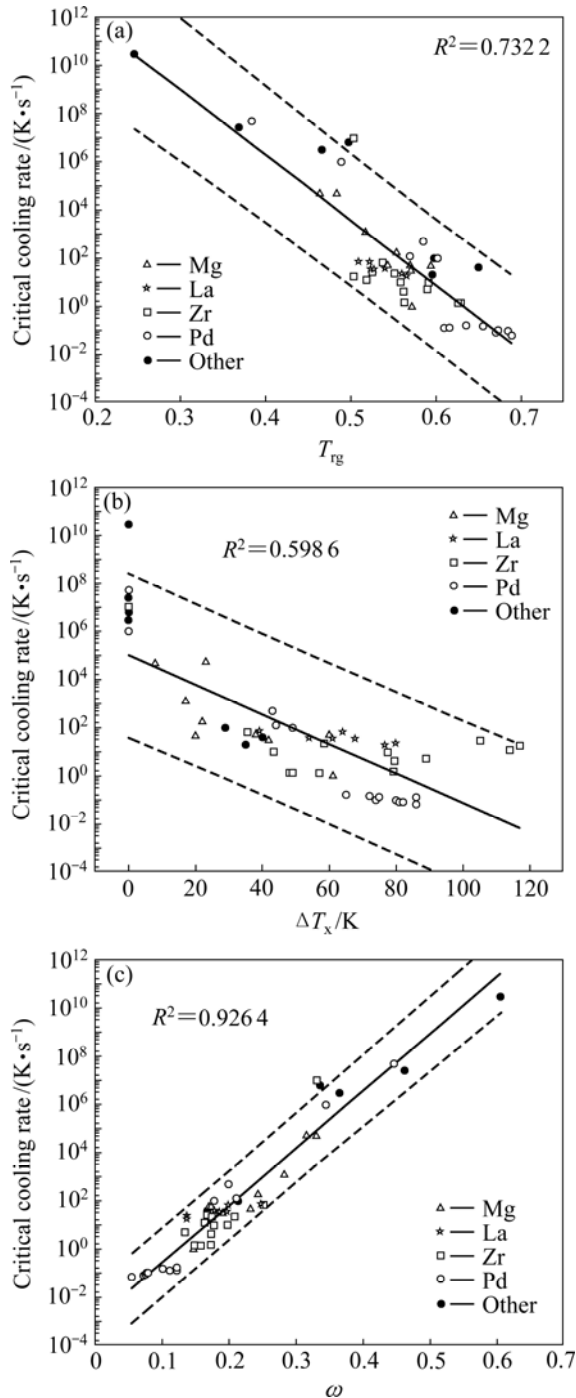


图 2 T_{rg} , ΔT_x 和 ω 与 R_c 的相关性

Fig.2 Dependence of critical cooling rate (R_c) on reduced glass transition temperature (T_{rg}) (a), supercooled liquid region ΔT_x (b) and glass forming ability parameter (ω) (c)

2 统计分析与讨论

为验证上述参数的可靠性,用最近报道的实验数据对 GFA 参数进行统计分析和比较。数据采用 LU 等^[19]整理的 53 个典型非晶合金的 R_c 数据和我们整理的 388 个 Cu、Ca、Mg、Ti、Pd、La、Pr、Y、Co、Gd、Hf、Au、Zr、Fe 及 Ni 基块体合金系的特征温度和 $D_{\max}$ 数据^[16,20-35]。统计结果显示参数 γ 、 ϕ 、 α 、 β 、 γ_m 、 ω 和块体非晶合金 R_c 相关性较强; ω 参数与非晶合金的 R_c 总体相关系数 R 最高(见表 1); ϕ 参数与块体非晶合金($R_c < 1000 K/s$ 时)的 R_c 相关性最强(见表 2)。

由 LU 等^[19]整理的 53 组 R_c 数据线性回归分析得到 R_c 与 γ 、 γ_m 、 α 、 β 、 ω 的关系分别为:

$$\lg R_c = (21.125 \pm 0.831) - (49.135 \pm 2.114)\gamma \quad (1)$$

$$\text{或 } R_c = 1.333 \times 10^{21} \exp(-113.138 \gamma) \quad (1')$$

$$\lg R_c = (14.596 \pm 0.551) - (19.023 \pm 0.815)\gamma_m \quad (2)$$

$$\text{或 } R_c = 3.947 \times 10^{14} \exp(-43.802 \gamma_m) \quad (2')$$

$$\lg R_c = (16.373 \pm 0.740) - (23.541 \pm 1.193)\alpha \quad (3)$$

$$\text{或 } R_c = 2.361 \times 10^{16} \exp(-54.205 \alpha) \quad (3')$$

$$\lg R_c = (36.726 \pm 1.404) - (21.074 \pm 0.849)\beta \quad (4)$$

$$\text{或 } R_c = 5.319 \times 10^{36} \exp(-48.526 \beta) \quad (4')$$

$$\lg R_c = (2.927 \pm 0.216) + (23.729 \pm 0.936)\omega \quad (5)$$

$$\text{或 } R_c = 1.183 \times 10^{-3} \exp(54.639 \omega) \quad (5')$$

根据式(1)~(5)用特征温度(T_g 、 T_x 、 T_l)对新开发合金的 R_c 进行预测,如表 3 所示。数据表明 ω 判据,即式(5)预测的 R_c 值更接近实验值。

GFA 参数和合金 $D_{\max}$ 的相关性如表 4 所示, $1/\omega$ 在 Cu、Ca 和 Au 基合金系中相关系数较高; β_2 在 La、Ti 和 Pd 基合金系中相关系数较高; α 在 Mg 基合金系中相关系数较高; ΔT_x 在 Zr 基合金系中相关系数较高; ΔT_{rg} 在 Ni 基合金系中相关系数较高; $1/\omega$ 与块体非晶合金的 $D_{\max}$ 总体相关性最强; T_{rg} 和 ΔT_x 这 2 个经典参数与合金系 GFA 的相关程度共同决定了其他参数与该合金系的 GFA 相关程度。此外, GFA 参数与 50 个合金系^[16,20-35]的 $D_{\max}$ 相关性的分析结果表明: $1/\omega$ 在 Cu 和 Ca 基合金系中相关系数较高; β_2 在 Mg 和 La 基合金系中相关系数较高; δ 在 Ti 基合金系中相关系数较高; ΔT_x 、 T_{rg} 、 δ 和 ΔT_{rg} 在某些 Fe 基合金系中相关系数较高。这与表 4 统计的结果基本相符合。

表 1 GFA 参数与非晶合金 R_c 相关性的比较^[19]

Table 1 Values of linear correlation coefficient corresponding to plots of R_c against T_{rg} , ΔT_x , γ , γ_m , ΔT_{rg} , δ , φ , α , β , β_2 and ω , respectively for 53 typical amorphous alloys using data in Ref.[19]

GFA criteria	T_{rg}	ΔT_x	γ	γ_m	ΔT_{rg}	δ	φ	α	β	β_2	ω
R	-0.855 7	-0.773 7	-0.955 9	-0.956 2	-0.833 9	-0.849 2	-0.897 4	-0.940 3	-0.961 0	-0.692 5	0.962 5
R^2	0.732 2	0.598 6	0.913 7	0.914 4	0.695 3	0.721 2	0.805 4	0.884 1	0.923 5	0.479 6	0.926 4

表 2 GFA 参数和块体非晶合金($R_c < 1\,000\text{ K/s}$)的 R_c 相关性的比较^[19]

Table 2 Values of linear correlation coefficient corresponding to plots of R_c against T_{rg} , ΔT_x , γ , γ_m , ΔT_{rg} , δ , φ , α , β , β_2 and ω , respectively for 41 typical bulk amorphous alloys ($R_c < 1\,000\text{ K/s}$) using data in Ref.[19]

GFA criteria	T_{rg}	ΔT_x	γ	γ_m	ΔT_{rg}	δ	φ	α	β	β_2	ω
R	-0.727 3	-0.474 0	-0.875 7	-0.876 1	-0.798 3	-0.811 2	-0.885 8	-0.861 4	-0.865 4	-0.813 8	0.866 9
R^2	0.529 0	0.224 7	0.766 9	0.767 5	0.637 2	0.658 0	0.784 7	0.742 0	0.748 9	0.662 2	0.751 6

表 3 预测的临界冷却速率值(R_{cy} 、 $R_{c\gamma_m}$ 、 R_{ca} 、 $R_{c\beta}$ 、 R_{co})和试验值(R_{cexp})的比较

Table 3 Comparison between critical cooling rates determined experimentally (R_{cexp}) and predicted values (R_{cy} , $R_{c\gamma_m}$, R_{ca} , $R_{c\beta}$, R_{co}) using Eqns.(1)–(5)

Alloys	Ref.	T_g/K	T_x/K	T_l/K	$R_{cexp}/(\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$	$R_{cy}/(\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$	$R_{c\gamma_m}/(\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$	$R_{ca}/(\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$	$R_{c\beta}/(\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$	$R_{co}/(\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$
Pd ₃₀ Pt _{17.5} Cu _{32.5} P ₂₀	[36]	540	614	807	0.050–0.067	0.053	0.024	0.029	0.046	0.083
Pd ₄₄ Ni ₁₀ Cu ₂₆ P ₂₀	[2]	587	667	874	0.010–0.100	0.049	0.022	0.026	0.042	0.077
Pd _{43.2} Ni _{8.8} Cu ₂₈ P ₂₀	[2]	579	693	859	0.005–0.009	0.003	0.001	0.002	0.002	0.006

表 4 GFA 参数与 D_{max} 相关性的比较^[16, 20–35]

Table 4 Values of linear correlation coefficient corresponding to plots of D_{max} against T_{rg} , ΔT_x , γ , γ_m , ΔT_{rg} , δ , φ , α , β , β_2 and $1/\omega$, respectively for Cu-, Ca-, Mg-, Ti-, Pd-, La-, Gd-, Hf-, Au-, Pr-, Y-, Co-, Zr-, Fe- and Ni-based bulk amorphous alloys using data in Refs. [16, 20–35]

Based metal	N	T_{rg}	ΔT_x	γ	γ_m	ΔT_{rg}	δ	φ	α	β	β_2	$1/\omega$
Cu-	87	0.149 6	0.651 1	0.684 1	0.698 9	0.697 4	0.361 3	0.641 9	0.595 5	0.695 0	0.565 3	0.735 2
Ca-	52	0.574 4	0.460 4	0.741 2	0.751 1	0.662 2	0.672 0	0.738 7	0.720 7	0.744 1	0.752 2	0.783 3
La-	52	0.681 9	0.135 9	0.612 1	0.576 9	0.383 0	0.759 2	0.669 9	0.707 3	0.534 3	0.763 8	0.556 6
Mg-	40	0.540 2	0.231 0	0.592 1	0.562 2	0.365 6	0.629 6	0.596 6	0.654 9	0.549 8	0.639 9	0.525 0
Ti-	22	0.682 2	-0.222 5	0.657 3	0.635 3	0.257 4	0.696 9	0.628 2	0.689 0	0.631 6	0.700 6	0.629 2
Pd-	14	0.830 5	0.532 2	0.758 1	0.766 5	0.783 3	0.874 6	0.745 4	0.796 5	0.752 0	0.938 5	0.934 0
Au-	4	0.762 0	0.910 9	0.984 5	0.994 5	0.968 0	0.898 3	0.988 1	0.951 1	0.994 0	0.985 2	0.998 0
Ni-	19	-0.029 4	0.424 9	0.348 9	0.394 7	0.471 2	0.062 2	0.398 3	0.210 0	0.380 6	0.175 5	0.416 8
Zr-	23	0.000 7	-0.264 2	-0.144 3	-0.162 9	-0.222 6	-0.063 5	-0.135 1	-0.101 2	-0.164 6	-0.141 6	-0.199 4
Fe-	60	-0.081 2	-0.131 7	-0.156 2	-0.167 3	-0.156 6	-0.115 1	-0.156 0	-0.133 6	-0.170 3	-0.138 4	-0.172 0
A group	286	0.366 1	0.422 4	0.629 4	0.640 6	0.587 4	0.532 7	0.629 7	0.605 0	0.623 4	0.733 4	0.768 3
B group	388	0.270 3	0.342 6	0.526 1	0.536 2	0.498 2	0.405 4	0.521 0	0.491 6	0.523 6	0.570 9	0.629 3

N is the number of samples; there are 268 alloys based Cu, Ca, Mg, Ti, Pd, La, Gd, Hf, Au, Pr, Y and Co in group A; there are 388 alloys based Cu, Ca, Mg, Ti, Pd, La, Gd, Hf, Au, Pr, Y, Co, Zr, Fe and Ni in group B.

上述判据是研究者从不同的角度提出的,但具有明显的共性,比如都可分解为 $T_{\text{rg}}=T_{\text{g}}/T_1$ 和 $T_{\text{rx}}=T_{\text{x}}/T_{\text{g}}$ 的函数。其中, T_{rg} 可以认为是合金熔体冷却时的液相稳定因子, T_{rg} 高,过冷熔体的黏度一般也较高。因黏度反映熔体内部原子扩散和重排的粘滞力,晶相的形核和长大与黏度成反比。晶相被抑制,故合金熔体的液相稳定性就强。 T_{rx} 可认为是非晶合金重新加热时过冷液相的抗晶化能力因子, T_{rx} 高,说明过冷液相的晶化被显著抑制。INOUE 认为这主要归功于大的晶相-液相间的界面能^[9]。因原子团簇结构和数量的变化反映在黏度的变化上,根据 ANGELL^[37]提出的液体脆性的观点,在 T_{g} 附近黏度变化平缓,表明熔体较“强”(脆性系数 m 较低或 D 较高),合金内部原子结合比较稳固,有较稳定的短程序,金属间化合物或原子团簇不易随温度升高而瓦解。原子团簇结构越紧密牢固,晶化激活能和界面能就越大,热力学驱动力也越小,所以,抗晶化能力就越强^[38-39]。这两方面都是高 GFA 的必要条件,也就是为什么参数 T_{rg} 和 ΔT_{x} (或 T_{rx})单独与块体非晶合金 GFA 的相关性不是很强,而综合考虑这 2 个参数的 GFA 判据的可靠性却明显提高(如图 2 所示)的原因所在。上述判据在物理意义上和 SENKOV^[7]的 F_1 判据也是相通的,即 T_{rg} 大,同时过冷液体“强”,GFA 一般就强。此外,从动力学的观点看,过冷液体的黏度和结构弛豫时间大致为对应关系,结构弛豫时间和晶化的孕育时间也大致对应,而晶化孕育时间和临界冷却速率则为反比关系,所以,过冷熔体的黏度变化情况是玻璃形成能力的一个关键因素。

3 结论

1) 基于公开报道的大量实验数据的统计分析,结果显示, ω 、 β 、 γ_{m} 、 γ 、 α 和 φ 与块体非晶合金的 R_{c} 相关性较高; $1/\omega$ 与 Cu 和 Ca 基合金的 D_{max} 相关性较高; β_2 与 Mg 和 La 基合金的 D_{max} 相关性较高; δ 与 Ti 基合金的 D_{max} 相关性较高; ω 总体上和块体非晶合金的 GFA 具有最强的联系。

2) T_{rg} 、 ΔT_{x} 、 γ 、 ΔT_{rg} 、 α 、 β 、 δ 、 β_2 、 φ 、 γ_{m} 、 ω 等参数都可认为是 T_{g}/T_1 与 $T_{\text{x}}/T_{\text{g}}$ 的函数,其中, T_{g}/T_1 与液相稳定性成正比, $T_{\text{x}}/T_{\text{g}}$ 与抗晶化能力成正比。合金具有高 GFA,需要有强的液相稳定性或抗晶化能力,且这两方面都与过冷熔体的黏度密切相关。

3) 寻找更为可靠、易用的 GFA 判据,探索非晶形成的机理,具有重要的理论和实际意义。由于玻璃

转变的复杂性,上述判据都存在局限性,只能适用某些合金系,目前还没有一个普适通用的判据,相关问题还有待人们深入研究。

REFERENCES

- [1] KLEMENT W, WILLEUS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. *Nature*, 1960, 187(2): 869-872.
- [2] SHEN T D, SCHWARZ R B. Lowering critical cooling rate for forming bulk metallic glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(9): 091903-1-091903-3.
- [3] INOUE A. Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 267(2): 171-183.
- [4] TURNBULL D. Under what condition can a glass be formed?[J]. *Contemporary Physics*, 1969, 10(5): 473-488.
- [5] UHLMANN D R. Glass formation[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1977, 25(1/3): 42-85.
- [6] LU Z P, TAN H, LI Y, NG S C. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 42(7): 667-673.
- [7] SENKOV O N. Correlation between fragility and glass-forming ability of metallic alloys[J]. *Physical Review B*, 2007, 76: 104202-1-104202-6.
- [8] ANGELL C A. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991, 131/133(1): 13-31.
- [9] INOUE A, ZHANG T, MASUMOTO T. Glass-forming ability of alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 156/158(2): 473-480.
- [10] TAN H, ZHANG Y, MA D, FENG Y P, LI Y. Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic coupled zone in the La based La-Al-(Cu, Ni) pseudo ternary system[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(15): 4551-4561.
- [11] LU Z P, LIU C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(13): 3501-3512.
- [12] LU Z P, LIU C T. Glass formation criterion for various glass-forming systems[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(11): 115505-1-115505-4.
- [13] XIAO X S, FANG S S, WANG G M, HUA Q, DONG Y D. Influence of beryllium on thermal stability and glass-forming ability of Zr-Al-Ni-Cu bulk amorphous alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 376(1/2): 145-148.
- [14] MONDAL K, MURTY B S. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(16/17): 1366-1371.
- [15] CHEN Qing-jun, SHEN Jun, FAN Hong-bo, SUN Jian-fei, HUANG Yong-jiang, MCCARTNEY D G. Glass-forming ability

- of an iron-based alloy enhanced by Co addition and evaluated by a new criterion[J]. *Chinese Physics Letters*, 2005, 22(7): 1736–1738.
- [16] YUAN Z Z, BAO S L, LU Y, ZHANG D P, YAO L. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459(1/2): 251–260.
- [17] FAN G J, CHOO H, LIAW P K. A new criterion for the glass-forming ability of liquids[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(1): 102–107.
- [18] DU X H, HUANG J C, LIU C T, LU Z P. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(8): 086108-1–086108-3.
- [19] LU Z P, BEI H, LIU C T. Recent progress in quantifying glass-forming ability of bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(5/6): 618–624.
- [20] LONG Z L, SHAO Y, DENG X H, ZHANG Z C, JIANG Y, ZHANG P, SHEN B L, INOUE A. Cr effects on magnetic and corrosion properties of Fe-Co-Si-B-Nb-Cr bulk glassy alloys with high glass-forming ability[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(11): 1453–1458.
- [21] MAKINO A, KUBOTA T, MAKABE M, CHANG C T, INOUE A. FeSiBP metallic glasses with high glass-forming ability and excellent magnetic properties[J]. *Mater Sci Eng B*, 2008, 148(1/3): 166–170.
- [22] LIANG X B, ERENC-SEDZIAK T, KOWALCZYK M, KULIK T, XU B S. Evaluation on the reliability of criterions for glass-forming ability of Fe(Co)-based bulk metallic glasses[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 204(1/3): 465–468.
- [23] LI F S, SHEN B L, MAKINO A, INOUE A. Excellent soft-magnetic properties of (Fe,Co)-Mo-(P,C,B,Si) bulk glassy alloys with ductile deformation behavior[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(23): 234101-1–234101-3.
- [24] HUANG X M, CHANG C T, CHANG Z Y, WANG X D, CAO Q P, SHEN B L, INOUE A, JIANG J Z. Formation of bulk metallic glasses in the Fe-M-Y-B (M=transition metal) system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460(1/2): 708–713.
- [25] JIA F, ZHANG W, KIMURA H, INOUE A. Effects of additional Ag on the thermal stability and glass-forming ability of La-Al-Cu bulk glassy alloys[J]. *Mater Sci Eng B*, 2008, 148(1/3): 119–123.
- [26] LU Z P, LIU C T, WU Y, TAN H, LI Y, CHEN G L. Composition effects on glass-forming ability and its indicator γ [J]. *Intermetallics*, 2008, 16(3): 410–417.
- [27] ZHANG W, ZHANG Q S, QIN C L, INOUE A. Synthesis and properties of Cu-Zr-Ag-Al glassy alloys with high glass-forming ability[J]. *Mater Sci Eng B*, 2008, 148(1/3): 92–96.
- [28] ZHANG W, JIA F, ZHANG Q S, INOUE A. Effects of additional Ag on the thermal stability and glass-forming ability of Cu-Zr binary glassy alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 459(1/2): 330–336.
- [29] DUAN G, BLAUWE K D, LIND M L, SCHRAMM J P, JOHNSON W L. Compositional dependence of thermal, elastic, and mechanical properties in Cu-Zr-Ag bulk metallic glasses[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(3): 159–162.
- [30] ZHANG T, MEN H, PANG S J, FU J Y, MA C L, INOUE A. Effects of a minor addition of Si and/or Sn on formation and mechanical properties of Cu-Zr-Ti bulk metallic glass[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 449/451: 295–298.
- [31] ZHU S L, WANG X M, QIN F X, INOUE A. A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 459(1/2): 233–237.
- [32] QIANG J B, ZHANG W, INOUE A. Effects of Al and Ti additions on the thermal stability, glass-forming ability and mechanical properties of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ glassy alloy[J]. *Mater Sci Eng B*, 2008, 148(1/3): 114–118.
- [33] CHEN D, TAKEUCHI A, INOUE A. Gd-Co-Al and Gd-Ni-Al bulk metallic glasses with high glass forming ability and good mechanical properties[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 457(1/2): 226–230.
- [34] ZHANG L, MA E, XU J. Hf-based bulk metallic glasses with critical diameter on centimeter scale[J]. *Intermetallics*, 2008, 16(4): 584–586.
- [35] SCHROERS J, LOHWONGWATANA B, JOHNSON W L, PEKER A. Gold based bulk metallic glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(6): 061912-1–061912-3.
- [36] NISHIYAMA N, TAKENAKA K, INOUE A. $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_{17.5}\text{Cu}_{32.5}\text{P}_{20}$ alloy with low critical cooling rate of 0.067 K/s[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(12): 121908-1–121908-3.
- [37] ANGELL C A. Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, 73(1/3): 1–17.
- [38] 代江波, 李金山, 寇宏超, 常辉, 胡锐, 薛祥义. $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$ 非晶合金的晶化动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 626–629.
- DAI Jiang-bo, LI Jin-shan, KOU Hong-chao, CHANG Hui, HU Rui, XUE Xiang-yi. Crystallization kinetics of $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$ amorphous alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 626–629.
- [39] YANG Ying-jun, KANG Fu-wei, XING Da-wei, SUN Jian-fei, SHEN Qing-ke, SHEN Jun. Formation and mechanical properties of bulk Cu-Ti-Zr-Ni metallic glasses with high glass forming ability[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(1): 16–20.

(编辑 杨 华)