

铁基块体非晶合金玻璃形成能力与 特征自由体积的关系*

胡 强¹⁾ 曾燮榕^{2,3)} 钱海霞^{2,3)} 谢胜辉^{2,3)} 盛洪超^{2,3)}

1) 西北工业大学材料学院, 西安 710072

2) 深圳大学材料学院, 深圳 518060

3) 深圳市特种材料功能实验室, 深圳 518060

摘 要 运用循环热膨胀法获得了块体非晶合金与其晶态合金的体膨胀差曲线 $\Delta(dV(T)/V_0)$, 由此定义出块体非晶合金的 2 个特征自由体积, 即结构弛豫中释放出的自由体积 ΔV_{f-sr} 和玻璃转变中生成的自由体积 ΔV_{f-gt} . Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B 系列块体非晶合金的实验结果表明: 非晶合金的玻璃形成能力与其特征自由体积关系密切, 临界尺寸 D_c 最大的非晶合金的 ΔV_{f-gt} 也最大; 且 D_c 随 ΔV_{f-sr} 变化趋势明显, D_c^2 或 D_c 可以拟合成 ΔV_{f-sr} 的负指数函数, 回归系数高达 0.998.

关键词 块体非晶合金, 自由体积, 结构弛豫, 玻璃转变, 玻璃形成能力, 热膨胀

中图分类号 TG115.25, TG113.22 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2012)11-1329-06

CORRELATION BETWEEN THE GLASS-FORMING ABILITY AND CHARACTERISTIC FREE VOLUMES OF THE IRON BASE BULK METALLIC GLASSES

HU Qiang¹⁾, ZENG Xierong^{2,3)}, QIAN Haixia^{2,3)}, XIE Shenghui^{2,3)}, SHENG Hongchao^{2,3)}

1) School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

2) College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060

3) Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060

Correspondent: ZENG Xierong, professor, Tel: (0755)26557459, E-mail: zengxier@szu.edu.cn

Supported by Science and Technology Foundation of Shenzhen (No.CXB200903090012A) and Two

Hundred Plan for Talent Station of Shenzhen (No.182)

Manuscript received 2012-07-11, in revised form 2012-09-06

ABSTRACT Many researches have demonstrated that the free volume have a great effect on the properties of bulk metallic glasses (BMGs). For different BMGs, however, quantitative measurement of free volumes and analysis of properties of BMGs using the measurement results are still difficult. In this work, the two types of characteristic free volumes, the free volume released in structural relaxation, ΔV_{f-sr} and the free volume generated in glass transition, ΔV_{f-gt} are given from the $\Delta(dV(T)/V_0)$ curve, where the $\Delta(dV(T)/V_0)$ is the thermal expansion difference between amorphous and crystalline samples measured by a cyclic thermal dilation test. In a series of Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B BMGs, it is found that the BMG with the largest critical diameter (D_c) has also the largest ΔV_{f-gt} , and D_c increases sensitively with the decrease of ΔV_{f-sr} . More impressively, D_c^2 or D_c can be fitted with high regression coefficient of 0.998 by a negative exponential function of ΔV_{f-sr} . Hence, the characteristic free volume has a sensitive and close correlation with the glass forming ability of BMGs.

KEY WORDS bulk metallic glass, free volume, structural relaxation, glass transition, glass-forming ability, thermal dilation

* 深圳市科技计划项目 CXB200903090012A 和深圳市政府“人才驿站——双百计划”项目 182 资助

收到初稿日期: 2012-07-11, 收到修改稿日期: 2012-09-06

作者简介: 胡 强, 男, 1979 年生, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00417

块体非晶合金 (BMG) 可由熔体直接冷却冻结而成. Cohen 和 Turnbull^[1] 认为, 合金熔体中存在自由体积 (V_f), 在冷却过程中, 一部分 V_f 冻结在非晶固体中^[2,3]. V_f 是非晶合金的一个重要结构特征, 对 BMG 的各种性能都有影响, 特别是对塑性^[4] 和玻璃形成能力 (GFA)^[5]

有显著影响. 由于 V_f 不是一个实体物理量, 直接测量非常困难 [6], 但 V_f 会随温度的变化而变化, 因此人们通常测量温度变化时 BMG 的各种物理性质的变化量来间接获得 V_f 随温度的变化量 ΔV_f , 这些物理量包括密度 [7]、比热 [3,8,9]、正电子寿命 [10,11] 等. 但是这些测量方法都有一些问题, 比如室温密度法通常测量的是样品在热处理后再冷却至室温时的密度差, 所得结果是热处理前后的样品在室温时的自由体积差 ΔV_f , 因而这种方法不能给出样品的 V_f 在加热过程中, 特别是在玻璃转变过程中是如何变化的. 而比热和正电子寿命随温度的变化量与 ΔV_f 之间存在着一个比例系数, 这个系数是由成分决定的, 不能由比热和正电子寿命测量本身来确定, 因此也就不能通过测量这 2 个物理量的变化来直接比较不同成分 BMG 的 ΔV_f , 进而也就难以定量研究不同成分 BMG 的性能与其 ΔV_f 之间的关系. 最近, 研究人员通过组合溅射的方式在 SiN 微悬臂上沉积了一层 Cu-Zr 二元系非晶薄膜, 然后通过测量微悬臂在退火后的挠曲度获得了非晶态和结晶态 Cu-Zr 薄膜的密度差, 发现密度差最大时非晶态的 GFA [5] 和硬度 [12] 也最大. 这种方法实质上是通过测量结晶前后薄膜的体积差来获得非晶态和结晶态的 ΔV_f , 进而再转换为密度差. 而测量 BMG 体积随温度变化最常用的方法是热膨胀测试法, 本工作利用循环热膨胀测试法获得了 BMG 样品及其相对应的晶态样品的体积差随温度的变化曲线, 由此曲线上定义出了 2 个特征自由体积, 并研究了 Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B 体系的特征自由体积与玻璃形成能力的关系.

1 实验材料及方法

在高纯 Ar 气氛保护下, 采用电弧熔炼制得母合金锭, 其编号及成分如表 1 所示. 实验中所用的原料分别为高纯 Fe(99.99%), 高纯 Cr(99.99%), 高纯 Mo(99.99%), 高纯 C(99.99%), 纯 Er(99.5%), 工业 Fe-B 合金 (99%). 母合金经多次熔炼以保证成分均匀, 随后由 Cu 模喷铸法

(Rapid Quench Machine System VF-RQT50, MAK-ABE) 制备出直径 1 mm, 长 50 mm 的合金圆棒, 经 X 射线衍射测试 (XRD, Bruker D8) 确认为非晶态. 利用差热分析仪 (DSC, Setaram SETSYS Evolution 1750) 测量玻璃转变温度 T_g , 晶化起始温度 T_{x-on} , 晶化结束温度 T_{x-end} 和液相温度 T_l , 升温速率为 0.0833 K/s. 利用热机械型热膨胀仪 (DIL, Netzsch DIL 402C) 进行循环热膨胀测试, 记录样品在循环加热过程中的热膨胀 $dL(T)/L_0$ (其中, T 为热力学温度, $L(T)$ 为温度 T 时试样的长度, L_0 为试样初始长度) 和热膨胀系数 $\alpha(T)$. 样品长度为 (25.0 ± 0.1) mm, 样品夹持力为 0.3 N, 循环温度为 1073 K, 升温 and 降温速率均为 0.0833 K/s, 仪器分辨率为 1.25 nm.

2 实验结果

2.1 热膨胀系数曲线顶点温度的物理意义

图 1 为 h(Fe₄₈Er₂Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆) 合金的热膨胀 (DIL) 曲线、热膨胀系数 ($\alpha(T)$) 曲线和差热 (DSC) 曲线. 如图所示, 由 DSC 曲线确定出合金的 T_{x-on} 和 T_{x-end} 分别为 877.9 和 1007.5 K. 在晶化过程中, DSC 曲线和热膨胀系数 $\alpha(T)$ 曲线有相似的变化规律 [13], 这是因为从无序态转变为有序态的原子重排过程中, 样品释放出热量和产生体积收缩是同时进行的, 因此 DSC 曲线上的放热峰和 $\alpha(T)$ 曲线上体积收缩峰是一一对应的. $\alpha(T)$ 曲线的顶点温度 $T_{\alpha-p}$ (862.1 K) 与 DSC 曲线上的玻璃转变结束温度 T_{g-end} (865.7 K) 很接近 (图 1 中插图). 根据自由体积理论 [1-3], 玻璃转变过程可以看做是一个非晶固态的 V_f 迅速变大以达到过冷液体 V_f 的过程, V_f 的迅速变大需要吸收能量, 这对应着 DSC 曲线上的吸热过程, 同时也使样品迅速膨胀, 这对应着 $\alpha(T)$ 曲线上的快速上升过程. 当完成玻璃转变后, 样品变为过冷液态, 不再吸热, DSC 曲线经过一段短暂的平缓变化后, 在 T_{x-on} 处开始快速下降, 表明吸热的晶化过程开始. 另一方面, 过

表 1 Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B 块体非晶合金的成分及具有不同临界尺寸 D_c 的差热分析和循环热膨胀测试结果

Table 1 Compositions of Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B BMGs, thermal analysis results by DSC and cyclic DIL tests (diameter: 1 mm; heating rate: 0.3333 K/s for DSC tests and 0.0833 K/s for cyclic DIL tests)

Alloy	Composition	T_g K	T_x K	T_l K	ΔT_x K	T_{rg}	γ	γ_m	γ_c	ΔV_{f-sr} 10^{-3}	ΔV_{f-gt} 10^{-3}	D_c mm
a	Fe ₅₀ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	841	863	1531	22	0.549	0.364	0.578	0.592	2.033	<0.001	1.5
b	Fe _{49.65} Er _{0.35} Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	830	865	1537	35	0.540	0.365	0.586	0.608	1.656	<0.001	3
c	Fe ₄₈ Er ₂ Cr ₁₀ Mo ₁₉ C ₁₅ B ₆	840	895	1557	55	0.540	0.373	0.610	0.645	1.372	<0.001	4
d	Fe ₄₈ Er ₂ Cr ₁₉ Mo ₁₀ C ₁₅ B ₆	845	890	1530	45	0.552	0.375	0.611	0.641	1.198	0.157	5
e	Fe ₅₂ Er ₃ Cr ₁₅ Mo ₉ C ₁₅ B ₆	842	885	1510	43	0.558	0.376	0.615	0.643	1.015	0.227	6
f	Fe ₄₉ Er ₁ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	823	884	1513	61	0.544	0.378	0.625	0.665	0.894	0.031	7
g	Fe _{48.5} Er _{1.5} Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	830	889	1518	59	0.547	0.379	0.625	0.663	0.647	0.108	9
h	Fe ₄₈ Er ₂ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	843	895	1515	52	0.556	0.380	0.625	0.659	0.413	0.262	12

Note: T_g —glass transition temperature; T_x —crystallization temperature; T_l —liquid temperature; $\Delta T_x = T_x - T_g$, width of supercooled liquid region; $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$; $\gamma_m = (2T_x - T_g) / T_l$; $\gamma_c = (3T_x - 2T_g) / T_l$

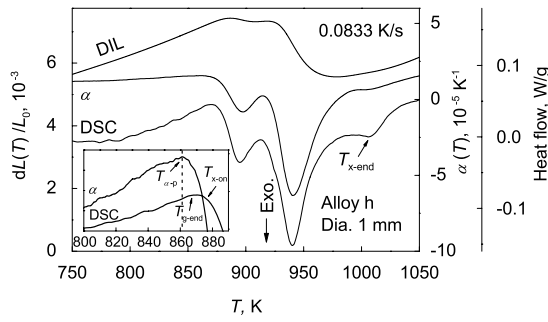


图 1 $Fe_{48}Er_2Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$ 块体非晶合金的热膨胀曲线、热膨胀系数曲线和差热曲线

Fig.1 Thermal dilation (DIL) $dL(T)/L_0$, thermal expansion coefficient $\alpha(T)$ and DSC curves of $Fe_{48}Er_2Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$ BMG (Insert showing an enlarged region around the glass transition)

冷液体的黏度随温度会快速下降，因此样品会出现软化^[14]，由于铁基样品的强度很高，而仪器的夹持力又很小，所以这种软化在 DIL 曲线上不是很明显，但 $\alpha(T)$ 曲线却快速下降，敏感地反映出这种软化。因此，样品在玻璃转变中的迅速膨胀和进入过冷液相区后的软化使得 $\alpha(T)$ 曲线形成一个峰，峰值温度 $T_{\alpha-p}$ 可以近似地看做是玻璃转变的结束温度和过冷液相区的起始温度。需要说明的是， $T_{\alpha-p}$ 与 T_{g-end} 的对应关系在过冷液相区较大的 BMG 体系中显得更加清晰，比如在钪基、镁基、铜基、锆基等体系中^[15,16]。

2.2 特征自由体积的定义

图 2a 给出了 $Fe_{48}Er_2Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$ 合金的循环 DIL 曲线。由于循环温度 (1073 K) 大于 T_{x-end} ，冷却时样品已经结晶，所以对应的 DIL 曲线基本上是条直线。如图 2b 所示，在循环温度处，仪器从加热转为冷却时实际的温度变化速率会暂时偏离预设速率，导致冷却时的 $\alpha(T)$ 曲线的初始段有一明显波动，待温度变化速率稳定后，冷却时的 $\alpha(T)$ 曲线也近似为一直线。冷却时的 DIL 曲线和 $\alpha(T)$ 曲线近似直线的变化，是因为绝大部分 V_f 在之前的结晶过程中通过原子重排被挤掉了，形成晶体后，原子之间的相对位置固定下来，存在于原子之间的 V_f 已经少到可以忽略。这一点可以由图 2a 插图中的第 2 轮循环 DIL 曲线证明，如果晶态样品还含有较多 V_f 的话，那么在再次加热过程中就会有结构弛豫使得 V_f 释放出来，这会导致再次冷却下来的 DIL 曲线比加热时的 DIL 曲线低^[4]，但图中的第二轮加热和冷却 DIL 曲线基本上是重合的，因此就证明了晶态样品中不存在过多的 V_f 。既然晶态样品的 V_f 少到可以忽略，而铸态非晶样品中含有一定量的 V_f ，而且这些 V_f 会随温度的变化而变化，那么就可以以晶态样品作为参考态来定量研究铸态非晶所含的 V_f 是如何变化的。具体方法如下式所示：

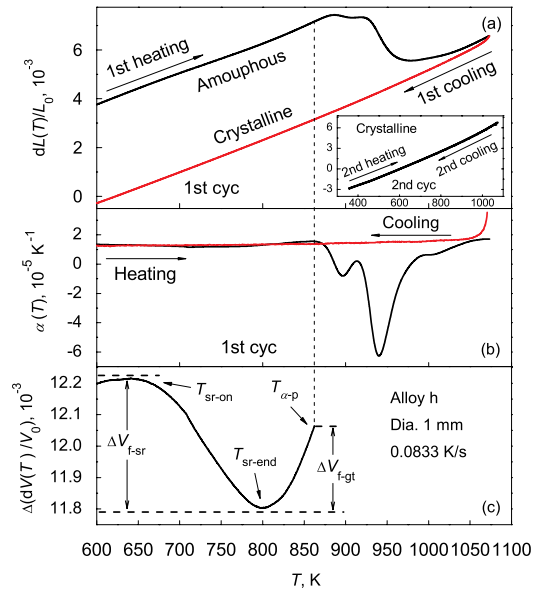


图 2 测量 2 个特征自由体积的示意图

Fig.2 Schematic illustration how to quantify the two characteristic free volumes

- (a) the first and second (insert) round cyclic DIL traces
- (b) the first round cyclic $\alpha(T)$ traces
- (c) the volume difference $\Delta(dV(T)/V_0)$ between amorphous and crystalline states calculated by Eq.(1)

$$\Delta(dV(T)/V_0) = 3 \times [(dL(T)/L_0)^{heating} - (dL(T)/L_0)^{cooling}] = V_f(T) + V_{shrink} \quad (T \leq T_{\alpha-p}) \quad (1)$$

式中， $\Delta(dV(T)/V_0)$ 是铸态非晶样品和晶态样品的体积膨胀差随温度的变化，其中， $V(T)$ 为温度 T 时试样的体积， V_0 为试样的初始体积； $(dL(T)/L_0)^{heating}$ 和 $(dL(T)/L_0)^{cooling}$ 分别是铸态非晶样品在加热过程中和晶态样品在冷却过程中的热膨胀； $V_f(T)$ 是自由体积随温度的变化； V_{shrink} 是样品在加热过程中当温度高于 $T_{\alpha-p}$ 后发生的体积收缩，包括在过冷液相区中的软化和结晶过程中的收缩。由于只研究非晶态样品 V_f 的变化，因此式 (1) 的计算范围为 $T \leq T_{\alpha-p}$ ，结果如图 2c 所示。图中 $\Delta(dV(T)/V_0)$ 的形状完全符合自由体积理论所预测的 V_f 随温度的变化规律^[3,9]。当温度达到 T_{sr-on} 后，样品开始出现明显的结构弛豫， V_f 开始释放出来， $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线开始下降；当温度达到 T_{sr-end} 时，结构弛豫结束，玻璃转变开始， V_f 开始变大， $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线开始上升；当温度到达 $T_{\alpha-p}$ 时，玻璃转变结束，进入过冷液相区， V_f 继续变大，但样品开始出现软化， $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线在此结束。由于 V_{shrink} 是样品在温度高于 $T_{\alpha-p}$ 时发生的体积收缩，只影响 $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线在纵坐标上的位置， $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线的形状完全由 $V_f(T)$ 决定。因此，无

需确定出 V_{shrink} 的具体值就可以从 $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线上得到 2 个重要的物理量, 即特征自由体积 $\Delta V_{\text{f-sr}}$ 和 $\Delta V_{\text{f-gt}}$. 如图 2c 所示, $\Delta V_{\text{f-sr}}$ 定义为 $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线在结构弛豫的起始温度 $T_{\text{sr-on}}$ 和结束温度 $T_{\text{sr-end}}$ 之间的纵坐标之差, 表征的是在结构弛豫中释放出来的自由体积; $\Delta V_{\text{f-gt}}$ 定义为 $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线在温度为 $T_{\text{sr-end}}$ 和 $T_{\alpha\text{-p}}$ 之间的纵坐标之差, 由于 $T_{\alpha\text{-p}}$ 可以近似的看做玻璃转变的结束温度, 因此 $\Delta V_{\text{f-gt}}$ 可以近似表征玻璃转变中生成的自由体积. 这里需要说明的是, 对于铁基 BMG, V_{shrink} 通常约为 1% 左右, 不会显著影响样品在冷却时的测量精度, 所以, 可以利用循环热膨胀获得 2 个特征自由体积. 但有些体系的 BMG, 比如钪基和镁基, 它们的强度比较低, 而过冷液相区又比较大, 因而在玻璃转变后软化的很严重, 甚至超出了热膨胀仪的量程 [15]. 对于这些体系的 BMG, 循环热膨胀测试不再适用, 但可以采用另外一种参考态来获得特征自由体积 [15,16].

2.3 玻璃形成能力与特征自由体积之间敏感的关系

Ponnambalam 等 [17] 于 2004 年报道了通过微量添加稀土元素来提高铁基 BMG 的 GFA, 他们在临界直径尺寸 (D_c) 只有 1.5 mm 的 $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ 里添加不同量的 Er 替代 Fe, 并且调节 Cr 和 Mo 的含量, 制备出了 D_c 高达 12 mm 的 $\text{Fe}_{48}\text{Er}_2\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$. 由于这些铁基 BMG 无磁性, 断裂强度和弹性模量都很高, 而且耐腐蚀性很好, 因此被称作“非晶钢”, 是 BMG 家族中的一个重要分支 [18]. 本工作选择 Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B 这一非晶钢体系共 8 个成分 (表 1) 来定量研究 GFA 和 2 个特征自由体积之间的关系, 原因有两点: 一是它们的成分相近, GFA 逐渐递增, 分布较均匀, 以这样一组成分作为研究对象, 可以比较清楚地判断出某个参量对 GFA 的变化是否敏感; 二是 GFA 是否与某个参量之间有一定的

数学关系以及这种关系的精确度有多高, 需要通过实验数据确定, 通过 8 个数据点可满足条件 [19,20]. 由于不含 Er 的 $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ 的 D_c 只有 1.5 mm, 而不同尺寸的样品在制备时的冷却速率有很大差异, 导致测量的特征自由体积也有明显差异 [16], 因此在测试中都使用直径 1 mm 的样品, 这样既能保证所有样品均为非晶态, 又能保证所测的特征自由体积的差异仅与成分的差异有关, 测试结果如图 3 所示.

由图 3 可见, 8 个成分的循环 DIL 曲线和 $\alpha(T)$ 曲线基本相似, 第 5 个成分 $\text{Fe}_{52}\text{Er}_3\text{Cr}_{15}\text{Mo}_9\text{C}_{15}\text{B}_6$ 的 $\alpha(T)$ 曲线在结晶过程中显得比其它成分更尖锐些, 其原因是, 其它成分中部分 Fe 被 Er 替代, 而该成分中部分 Mo 被 Fe 和 Er 替代, 故所含的 Fe 和 Er 最多而 Mo 最少. 单从 DIL 曲线和 $\alpha(T)$ 曲线上很难看出 V_f 是怎样变化的, 因为 V_f 的变化被样品本身的体积变化所掩盖. 不过利用式 (1) 做简单的计算后, 就可以从 $\Delta(dV(T)/V_0)$ 曲线上观察到 8 个成分的 V_f 随温度变化有明显的差异 (图 3a3—h3), 这些差异可由 2 个特征自由体积来定量表示. 表 1 列出了这 8 个成分的 $\Delta V_{\text{f-sr}}$ 和 $\Delta V_{\text{f-gt}}$, 结合图 3a3—h3 可以看到, 仅 $D_c \geq 5$ mm 的成分才有明显的 $\Delta V_{\text{f-gt}}$, 而 $\Delta V_{\text{f-gt}}$ 最大的成分 D_c 也最大, 另一方面, 随着 $\Delta V_{\text{f-sr}}$ 的减小 D_c 逐渐增大. 表 1 中还列出了几个常用的 GFA 判据, 即过冷液相区宽度 ΔT_x , 约化玻璃转变温度 $T_{\text{rg}}^{[21]}$ 和与 T_{rg} 有关的 3 个伽马参数 $\gamma^{[22,23]}$, $\gamma_{\text{m}}^{[24]}$ 和 $\gamma_c^{[25]}$. 相对于 ΔT_x 和 T_{rg} 来说, 3 个伽马参数能更好地反应 GFA 的变化, 不过只有 γ 和 $\Delta V_{\text{f-sr}}$ 是随 D_c 的变化而单向变化的; 更为重要的是, 随着 D_c 的增大, $\Delta V_{\text{f-sr}}$ 比 3 个伽马参数变化得更明显. 以表 1 中合金 a 和 h 的成分为例, $D_c=1.5$ mm 的 $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ 和 $D_c=12$ mm 的 $\text{Fe}_{48}\text{Er}_2\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$, 3 个伽马参数的相对变化分别为 $(0.380-0.364)/0.364=4\%$,

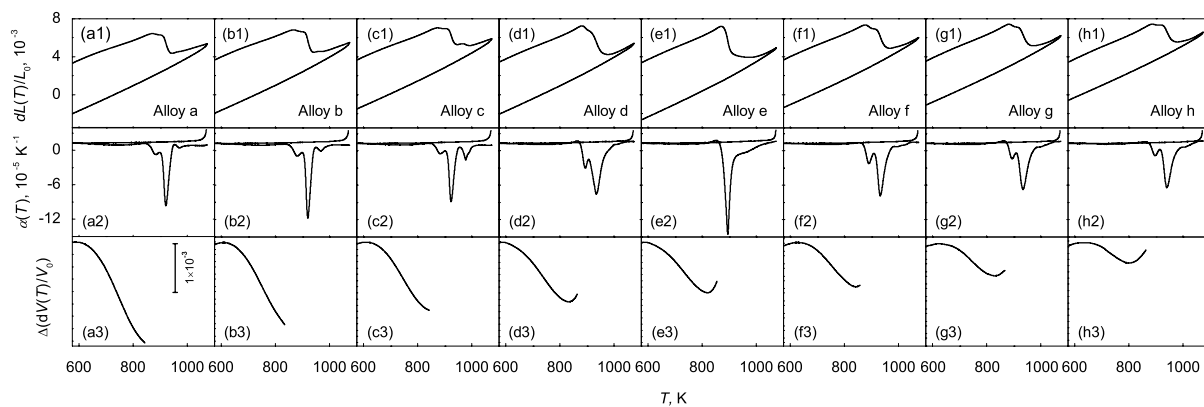


图 3 直径为 1 mm 的 Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B 棒状块体非晶合金的循环热膨胀曲线, 以及相应的循环热膨胀系数曲线和体膨胀差曲线

Fig. 3 Cyclic DIL traces (a1—h1), and corresponding cyclic $\alpha(T)$ traces (a2—h2) and $\Delta(dV(T)/V_0)$ curves (a3—h3) of Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B BMGs rods with diameter of 1 mm, measured at heating and cooling rates of 0.0833 K/s

$(0.625-0.578) / 0.578=8\%$, $(0.659-0.592) / 0.592=11\%$, 而 ΔV_{f-sr} 的相对变化为 $(0.413-2.033) / 2.033=-80\%$, 因此, ΔV_{f-sr} 能更加敏感地反映出 GFA 的变化.

2.4 玻璃形成能力与特征自由体积之间密切的关系

图 4 给出了 GFA 与 ΔV_{f-sr} 之间的关系. 这里用 D_c^2 来表示 GFA, 原因是: (1) 从热传导的角度来说, 用棒状样品的体积 ($\pi(D_c/2)^2l$, 正比于 D_c^2) 来表示 GFA 比用侧面积 ($\pi D_c l$, 正比于 D_c) 更加合适; (2) 表征 GFA 最合理的参数是临界冷却速率, 而根据 Lin 等^[26] 的研究, 临界冷却速率近似与 D_c^2 而不是与 D_c 成反比. 图 4 中的数据可由下式来拟合:

$$\lg D_c^2 = (2.64 \pm 0.06) + (-1069.8 \pm 46.7)\Delta V_{f-sr} \quad (2)$$

拟合精度高达 0.998, 因此, D_c^2 可以表示为 ΔV_{f-sr} 的一个负指数函数:

$$D_c^2 = 4.37 \times 10^2 \exp(-2.46 \times 10^3 \Delta V_{f-sr}) \quad (3)$$

实际上, 如果用 D_c 来表示 GFA 的话也可以得到类似的关系, 并且拟合精度是相同的. 从式 (3) 可见, 这 8 个铁基 BMG 的 GFA 与它们的特征自由体积 ΔV_{f-sr} 有着密切的关系.

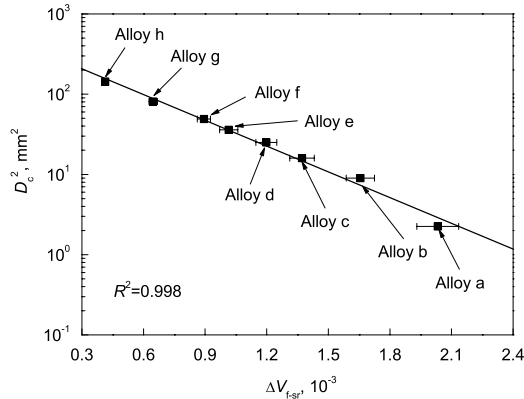


图 4 一系列 Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B 块体非晶合金玻璃形成能力和特征自由体积 ΔV_{f-sr} 的关系

Fig.4 Correlation between GFA and ΔV_{f-sr} for a series of Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B BMGs, where the GFA is represented as D_c^2

3 分析与讨论

由于非晶固态中含有的 V_f 是由熔体中的 V_f 经过快速冷却冻结下来的, 因此铸态 BMG 中的 V_f 大小是由 2 个因素决定的: (1) 熔体特别是温度在熔点附近的熔体含有多少 V_f , 这与熔点附近熔体的黏度的大小相对应^[27]; (2) 熔体从熔点过冷至 T_g 这一段温度区间内, V_f 随温度的变化速率快慢, 或者说黏度随温度的变化速率快慢, 这与过冷液体的脆性相对应^[28]. 理论和实验都表明, 具有

高黏度和低脆性的过冷液体更加稳定, 在温度降低为 T_g 前, 保持液相和抵抗晶相析出的能力更强, 因此 GFA 就越大^[29]. 从自由体积的角度来说, 熔点附近熔体的黏度越大, 所含的 V_f 就越少, 另一方面, 过冷液体的脆性越小, 快速冷却时黏度增长的越慢, 冻结到铸态非晶中的 V_f 就越少. 2 个特征自由体积的大小取决于铸态非晶所含 V_f 的大小, 一方面 V_f 越少, 在结构弛豫中释放出来的 ΔV_{f-sr} 就越少, 而另一方面, 根据自由体积理论, 玻璃转变是一个非晶固态的 V_f 急剧变大达到过冷液体的 V_f 的过程, 如果铸态非晶本身含有的 V_f 较多, 那么在玻璃转变过程中只需要生成少量的 ΔV_{f-gt} 就能转变为过冷液体, 反之铸态非晶本身含有的 V_f 较少, 那么就需要在玻璃转变过程中生成较多的 ΔV_{f-gt} 才能转变为过冷液体^[3,9]. 这就是表 1 中 8 个成分的 ΔV_{f-sr} 和 ΔV_{f-gt} 值大致呈反向变化的原因.

过冷液体的性质决定了 GFA 的大小, 约化玻璃温度 T_{rg} 利用玻璃转变温度和熔点的比值来描述过冷液体的特征, 在其基础上引入结晶温度发展出 3 种伽马参数, 可从热力学的角度来刻画过冷液体的特征. 尽管从测量上看, 2 个特征自由体积反映的是非晶固态结构上的特征, 但这种特征本质上是从过冷液体中遗传而来的, 因此 ΔV_{f-sr} 和 ΔV_{f-gt} 实际上间接反映了过冷液体结构上的特征. 从实验结果来看, 在 Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B 这一体系中, 过冷液体结构特征的变化比热力学特征的变化明显得多, 与 GFA 的关系也更敏感, 同时 GFA 与 ΔV_{f-sr} 之间相当高的拟合精度也表明, 在同一体系中成分变化很小的情况下, GFA 的变化几乎完全取决于过冷液体结构特征的变化. 需要指出的是, GFA 与 ΔV_{f-sr} 之间敏感而密切的关系并不仅仅局限于本工作所研究的铁基 BMG 中, 在钡基、镁基、锆基、铜基和钛基 BMG 中也有类似的关系^[16], 因此有可能利用特征自由体积进一步研究 BMG 的结构与性能的关系.

4 结论

通过循环热膨胀测量了块体非晶合金的特征自由体积 ΔV_{f-sr} 和 ΔV_{f-gt} (其中, ΔV_{f-sr} 表示在结构弛豫中释放出来的自由体积, ΔV_{f-gt} 表示在玻璃转变中生成的自由体积). 通过对一系列 Fe-(Er)-Cr-Mo-C-B 块体非晶合金的测量, 发现对应玻璃形成能力最大的成分的非晶合金 ΔV_{f-gt} 最大, 而 ΔV_{f-sr} 与玻璃形成能力有着敏感而密切的关系. 2 个特征自由体积不仅直接反映了非晶固态结构上的特征, 而且间接反应了过冷液体结构上的特征, 因此有可能利用它们进一步研究块体非晶合金结构与性能的关系.

参考文献

- [1] Cohen M H, Turnbull D. *J Chem Phys*, 1959; 31: 1164

- [2] Cohen M H, Grest G S. *Phys Rev*, 1979; 20B: 1077
- [3] van den Beukel A, Sietsma J. *Acta Metall Mater*, 1990; 38: 383
- [4] Xie S H, Zeng X R, Qian H X. *J Alloys Compd*, 2009; 480: L37
- [5] Li Y, Guo Q, Kalb J A, Thompson C V. *Science*, 2008; 322: 1816
- [6] Cheng Y Q, Ma E. *Appl Phys Lett*, 2008; 93: 051910
- [7] Haruyama O, Inoue A. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 131906
- [8] Slipenyuk A, Eckert J. *Scr Mater*, 2004; 50: 39
- [9] Wen P, Tang M B, Pan M X, Zhao D Q, Zhang Z, Wang W H. *Phys Rev*, 2003; 67B: 212201
- [10] Nagel C, Ratzke K, Schmidtke E, Faupel F. *Phys Rev*, 1999; 60B: 9212
- [11] Ye F, Sprengel W, Wunderlich R K, Fecht H J, Schaefer H E. *PNAS*, 2007; 104: 12962
- [12] Wang Z T, Zeng K Y, Li Y. *Scr Mater*, 2011; 65: 747
- [13] Peng D L, Shen J, Sun J F, Chen Y Y. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 835
(彭德林, 沈 军, 孙剑飞, 陈玉勇. 金属学报, 2005; 41: 835)
- [14] Zhang L N, Chen Q, Liu L. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 450
(张黎楠, 湛 祺, 柳 林. 金属学报, 2009; 45: 450)
- [15] Hu Q, Zeng X-R, Fu M W. *J Appl Phys*, 2011; 109: 053520
- [16] Hu Q, Zeng X-R, Fu M W. *J Appl Phys*, 2012; 111: 083523
- [17] Ponnambalam V, Poon S J, Shiflet G J. *J Mater Res*, 2004; 19: 1320
- [18] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, Porter W D. *Phys Rev Lett*, 2004; 92: 4
- [19] Shen J, Chen Q J, Sun J F, Fan H B, Wang G. *Appl Phys Lett*, 2005; 86: 151907
- [20] Lu Y, Huang Y, Wei X, Shen J. *Intermetallics*, 2012; 30: 144
- [21] Turnbull D. *Contemp Phys*, 1969; 10: 473
- [22] Lu Z P, Liu C T. *Acta Mater*, 2002; 50: 3501
- [23] Lu Z P, Liu C T. *Phys Rev Lett*, 2003; 91: 115505
- [24] Du X H, Huang J C, Liu C T, Lu Z P. *J Appl Phys*, 2007; 101: 086108
- [25] Guo S, Liu C T. *Intermetallics*, 2010; 18: 2065
- [26] Lin X H, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1995; 78: 6514
- [27] Mukherjee S, Schroers J, Zhou Z, Johnson W L, Rhim W K. *Acta Mater*, 2004; 52: 3689
- [28] Park E S, Na J H, Kim D H. *Appl Phys Lett*, 2007; 91: 031907
- [29] Busch R, Schroers J, Wang W H. *Mrs Bull*, 2007; 32: 620

(责任编辑: 毕淑娟)