

Zr₆₀Al₁₀Co₂₀Ag₁₀非晶合金动态力学弛豫和晶化动力学研究

陈长玖^{1,2}, 邓煜莹³, 张金勇¹, Umida Ziyamukhamedova⁴, Radjibayev Davran⁴

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 北海道大学 工学院 量子科学与工程系, 日本 札幌 060-8628)

(3. 中国矿业大学 徐海学院, 江苏 徐州 221116)

(4. 塔什干国立交通大学 材料科学与机械工程系, 乌兹别克斯坦 塔什干 100067)

摘要: 通过动态力学分析研究了Zr₆₀Al₁₀Co₂₀Ag₁₀非晶合金的弛豫行为, 并结合示差扫描量热法探讨了其热稳定性和晶化动力学。研究表明, 该合金的损耗模量表现出显著的 α 弛豫峰宽化特征; 且其 α 弛豫激活能较低 (3.78 ± 0.21 eV), 这与晶化行为的提前进行密切相关。基于Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)模型, 分析了其动态力学性能的温度与频率依赖性。结果显示, 该合金具有较小的Kohlrausch指数 β_{KWW} , 反映出其具有较宽的弛豫时间分布以及显著的动力学非均匀性。利用Kissinger方程计算得出, 该非晶合金的晶化开始激活能 E_x 、第一晶化峰激活能 E_{p1} 和第二晶化峰激活能 E_{p2} 分别为424、420和271 kJ/mol, 显示出良好的热稳定性。晶化动力学分析表明, 其第一晶化峰对应于扩散受控型结晶过程, 其Avrami指数 $\bar{n} = 1.97 \pm 0.33$, 符合扩散主导的生长理论。

关键词: 非晶合金; 动态力学弛豫; KWW模型; 晶化动力学

中图法分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2267-07

1 引言

非晶合金由于其长程无序、短程有序的结构特点, 因而具有独特而优异的物理、化学、力学及精密成形性能。与晶态合金相比, 非晶合金在多项性能方面具有十分明显的优势, 不仅具有较高的强度、韧性、耐磨性和耐腐蚀性, 而且还表现出优良的软磁性、高磁导率、低磁损耗等优点^[1-4]。因而, 在航空航天、化学工业、汽车部件、生物医疗等众多领域具有良好的应用前景。同时, 对于非晶合金的研究, 如块体非晶合金 (bulk metallic glasses, BMGs) 体系的开发、玻璃转变、弛豫行为、流动行为和流动单元等一直是材料科学领域和凝聚态物理领域近年来的研究热点与前沿课题。

在众多BMGs体系中, Zr基非晶合金因其优异的玻璃形成能力 (glass forming ability, GFA) 和较宽的过冷液相区而成为最早实现商业化应用的一类非晶合金材料, 典型的Zr-Al-Ni-Cu等多组元合金广受关注^[5-6]。然而, 与大多数BMGs相似, Zr基合金的应用仍面临主要挑战: 室温下的宏观脆性, 以及有限的热稳定性。过低的晶化

温度和较窄的过冷液相区极大地限制了其热塑性加工窗口, 并制约了其高温力学性能的发挥。针对非晶合金热稳定性的问题, 科研人员致力于通过合金成分设计来优化其原子堆积效率和抑制晶化过程。在Zr-Al-Co体系中, 引入第四组元, 如Ag, 被证明是一种有效的合金化策略。我们前期研究发现, 在Zr₆₀Al₁₀Co₃₀体系中, Ag的加入有助于抑制元素的远程扩散和相分离, 诱导形成一种具有超高热稳定性的团簇玻璃结构^[7]。特别是Zr₆₀Al₁₀Co₂₀Ag₁₀合金, 在800 K (显著高于第一个晶化峰的峰值温度 T_{p1}) 下经21.6 ks长时间退火后, XRD依然显示典型的非晶宽弥散峰, 未见任何晶化特征, HRTEM同样未观察到晶相存在。证实了其对晶化具有极强的抵抗力, 并同时展现出优异的硬度^[7]。

尽管Zr₆₀Al₁₀Co₂₀Ag₁₀合金的宏观热稳定性和力学性能已获得关注, 但其微观动力学行为、力学弛豫机制和晶化动力学仍需深入探究。弛豫是非晶材料最重要的普遍特性之一, 它覆盖了较为广泛的时间、频率和温度范围。由于非晶材料结构具有长程无序性, 难以建立结构和性

收稿日期: 2025-10-01

基金项目: 国家自然科学基金(51901245); 重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2023NSCQ-MSX0837); 国家留学基金管理委员会资助项目(202406420021)

作者简介: 陈长玖, 男, 1988年生, 博士, 副教授, 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83591879, E-mail: cjchen@cumt.edu.cn

能的关系,而弛豫动力学则为研究非晶材料提供了非常重要的窗口^[8-9]。非晶材料的力学弛豫行为对其微观结构和实验温度非常敏感,并对其弹性、粘弹性或粘塑性产生影响,这可以通过动态力学分析(dynamic mechanical analysis, DMA)进行研究^[10-21]。DMA 是研究力学弛豫行为和原子重排的一种经典技术,特别是研究 α 弛豫过程的力学弛豫行为。在非晶合金领域,为了揭示动态弛豫的机理并进一步探索其结构与动力学特性,前人已经对多种非晶合金的力学弛豫过程进行了大量的研究^[12-30]。非晶合金材料的力学弛豫研究,对于理解玻璃转变、塑性变形、弛豫机理等科学问题和拓展其工程应用极为关键。

因此,本工作旨在利用动态力学分析和热分析方法,系统研究 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的动态力学弛豫行为和晶化动力学,以期阐明其独特的超高热稳定性与内在原子运动模式的关联,为高性能Zr基非晶合金的设计与开发提供理论基础。

2 实验

本试验选择纯度均99.99%颗粒状Zr、Al、Co、Ag作为原材料,利用带有电磁搅拌功能的真空电弧熔炼炉,在高纯Ar气氛下进行合金铸锭熔炼。翻转合金锭至少熔炼4次,获得成分均匀的纽扣状合金铸锭。铸锭经打磨、破碎和清洗后,利用单铜辊甩带设备(铜辊线速度为40 m/s)在真空氛围下制成宽约2 mm、厚为20~30 μm 的

合金条带。利用 Bruker D8 ADVANCE 设备进行 XRD (X-ray diffraction) 测试, Cu 靶 $K\alpha$ 射线源。非晶合金的热分析实验使用 Netzsch 公司 404-F3 型高温差示扫描量热分析仪(differential scanning calorimeter, DSC)开展。在 5、10、20、30 和 40 K/min 的恒定升温速率下将样品升至所设温度,同时得到 DSC 曲线。非晶合金的动态力学弛豫测试使用了 Netzsch 公司的动态力学分析 242E 进行实验。选取带材尺寸约为 15 mm×2 mm×30 μm ,并保证条带竖直正确安装到 DMA 拉伸夹具上。在最大周期性力为 3.5 N,应变振幅不大于 25 μm 的条件下,以恒定升温速率(3 K/min)匀速升温到给定温度,并按单个固定频率(0.33 Hz)或多个频率(0.33、0.5、1、2 和 5 Hz)进行测定。在频率扫描试验中,先以恒定的升温速率(10 K/min)匀速升温到起始测定温度,恒温 5~10 min 后开始在给定温度下完成设定频率(0.02~2 Hz)的扫描,然后以 3 K/min 的速率升温到下一温度(温度间隔为 5 K)进行同样的频率扫描,如此重复测至所设最后一个温度结束,即可得到所需的频率扫描谱。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的结构及热力学分析

图 1a 为 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 合金条带的 XRD 图谱。可以看出,只存在漫散射峰,并没有代表晶体结构的尖锐衍射峰,说明该合金条带为典型的非晶态结构。一般来说,

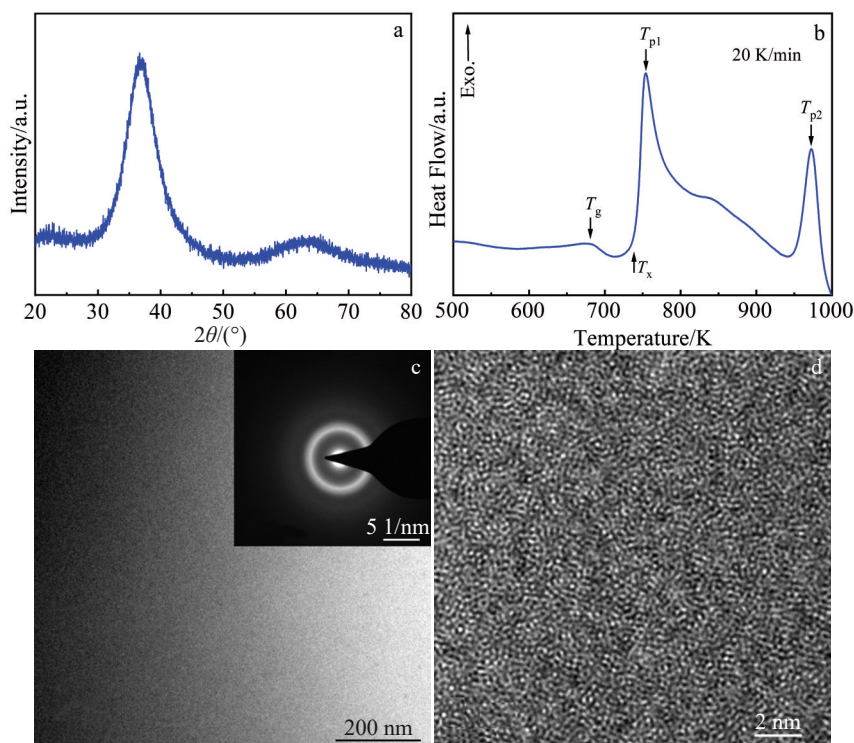


图1 快淬态 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金条带的XRD图谱、20 K/min恒定升温速率下DSC曲线及TEM分析

Fig.1 XRD pattern (a), DSC curve with a heating rate of 20 K/min (b), bright-field TEM image and corresponding SAED pattern (c), and high-resolution TEM image (d) of as-spun $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass ribbon

非晶合金在热力学上处于亚稳态,在适当的外界条件下,非晶合金将向能量更低的亚稳相或平衡晶态相转变。在升温过程中,非晶合金同样会有自亚稳态向稳定晶态结构转变的趋势。图 1b 是在 20 K/min 的恒定升温速率下 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金条带的 DSC 曲线。可以看到较为明显的代表玻璃化转变的“台阶”,和表明非晶合金晶化过程的两个放热峰。玻璃转变温度(T_g)为 682 K,晶化起始温度(T_x)为 740 K,过冷液相区的晶化开始温度 T_x 和玻璃转变温度 T_g 的差值(ΔT_{x-g})为 58 K,第一个晶化峰的峰值温度(T_{p1})为 754 K,第二个晶化峰的峰值温度(T_{p2})为 973 K,两者相差 219 K。图 1c、1d 展示了快淬态合金条带的 TEM 明场像、选区电子衍射花样和高分辨图像。由圆环状电子衍射花样和迷宫状无序的高分辨 TEM 图片可以确定该合金条带为非晶态。

3.2 温度对 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金动态力学行为的影响

采用动态力学分析方法,获得了 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金储能模量和损耗模量随温度的变化关系。单一频率下的温度扫描实验是在 3 K/min 的持续加热速率和 0.33 Hz 的固定驱动频率下进行的。图 2 显示了归一化储能模量(E'/E_u)和归一化损耗模量(E''/E_u)随温度的变化趋势,其中 E' 和 E'' 是储能模量和损耗模量, E_u 表示在环境温度下等于 E' 的未松弛模量。在低于 550 K 的较低温度下, E'/E_u 几乎接近 1,同时 E''/E_u 保持着很小的值,几乎接近于 0。在这一温度区间内, $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的储能及损耗模量对温度的微弱依赖性表明样品的变形主要表现为弹性行为,表明样品为完全玻璃态。随着温度从 550 K 升高到 730 K, $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的 E'/E_u 出现明显下降,同时 E''/E_u 急剧增加。值得注意的是, E'/E_u 的下降幅度并没有像 $\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{46}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 和 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 非晶合金^[13,19]中那样降至接近于 0, E'/E_u 只降到大约 0.725 又继续上升。 E'/E_u 的下降和 E''/E_u 的增加,说明样品经历了

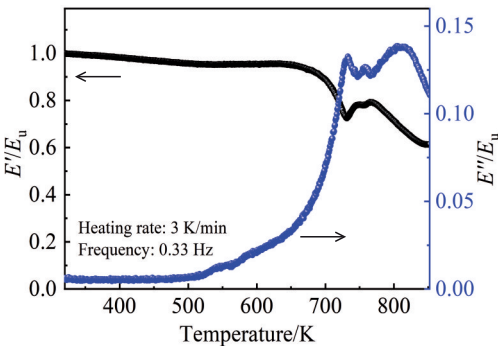


图2 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金归一化储能模量及损耗模量随温度的变化曲线

Fig.2 Variation curves of normalized storage module (E'/E_u) and normalized loss modulus (E''/E_u) with temperature of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass

弹性到粘弹性的转变,这也与该温度范围内的动态玻璃转变现象有关。730 K 到 850 K, E'/E_u 和 E''/E_u 的大小经历了复杂的变化,与晶化过程的发生密切相关。与部分典型 Zr 基非晶合金在玻璃转变温度附近表现出的显著模量软化行为不同,本工作中储能模量在 700 K 附近的下降幅度相对有限。类似现象已在 α 弛豫与结晶过程发生重叠的非晶合金体系中得到报道。在 TiZrHfCuNi 系高熵非晶合金中发现, α 弛豫与早期结晶的耦合作用会抑制体系黏流行为的发展,从而使储能模量在该温区内保持较高水平,并导致损耗模量峰值展宽^[26]。

为了研究驱动频率对 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金动态力学性能的影响,在一系列频率(0.33、0.5、1、2 和 5 Hz)下,测量了 E''/E_u 的温度扫描谱,如图 3a 所示。与大多数非晶合金相似,与 α 弛豫有关的 E''/E_u 的峰值随着频率增大逐渐减小,同时特征温度 T_α 随频率的增加而增大。 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金特征温度 T_α 从 810.0 K(0.33 Hz 时)升至 851.0 K(5 Hz 时)。损耗模量 α 弛豫峰的宽度,比 $\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{46}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ ^[13] 和 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ ^[19] 非晶合金的要宽很多。

α 弛豫可以用 Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)^[29] 方程来描述:

$$f_p = f_0 \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

其中, f_p 表示与 α 弛豫的 T_α 相关的频率, f_0 、 B 和 T_0 都是拟合参数。在有限的温度区域内, VFT 函数可以用

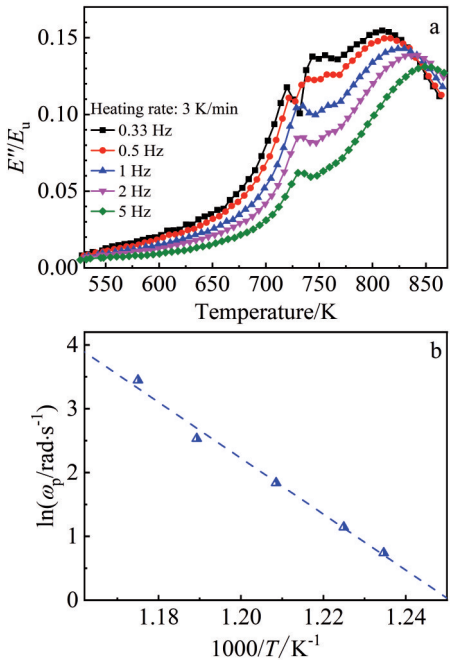


图3 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金 E''/E_u 在不同驱动频率的温度变化曲线及 $\ln\omega_p$ 与 $1000/T$ 的 Arrhenius 关系曲线

Fig.3 Variation curves of E''/E_u at various driving frequencies with temperature of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass (a); Arrhenius plot of $\ln\omega_p$ vs. $1000/T$ (dash line is fitting curve) (b)

Arrhenius 方程在逻辑上近似:

$$\omega_p = \omega_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (2)$$

式中, ω_p 表示 α 弛豫的峰值频率 ($\omega_p = 2\pi f_p$), E_a 是弛豫的本征活化能, T 是温度, ω_0 是指前因子, K 是玻尔兹曼常数。图 3b 展示了 $\ln\omega_p$ 和 $1000/T$ 的依赖关系, 虚线为拟合线。由线性关系, $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的 α 弛豫激活能 E_a 经公式 (2) 计算, 为 3.78 ± 0.21 eV。这一数值比其它的 Zr 基非晶合金的 α 弛豫激活能 E_a 要低一些, 例如: $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Nb}_5$ 非晶合金的 E_a 为 5.6 eV^[30], $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 非晶合金的 E_a 为 4.24 eV^[19]。根据能量势垒 (potential energy landscape, PEL) 理论可知^[8,31-32], α 弛豫是通过获得能量来克服涉及原子或分子协同重排的势垒的, 对于 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金而言, 由于晶化起始温度低于特征温度 T_g , 较早出现的晶化过程中释放的能量可能对 α 弛豫起到重要作用, 从而导致与其它非晶合金相比, 其测得的 α 弛豫激活能 E_a 偏低。

3.3 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的等温频率扫描谱

除了温度以外, 非晶合金的动态力学行为对施加应力的驱动频率也很敏感。因此, 采用等温频率扫描方法, 通过在几个恒定温度下 (间隔为 5 K) 施加不同的驱动频率 (从 0.02 Hz 到 2 Hz), 进一步研究了 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的 α 弛豫过程。图 4a 显示了它的损耗模量随频率的依赖关系。由图可以看出, 一方面, $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶

合金的 E''/E_u 频率扫描曲线随着温度逐步升高而逐渐向右侧高频区移动。另一方面, E''/E_u 在检测的温度窗口下随着驱动频率的增加表现出下降趋势。由 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的实验室观测时间 ($\omega\tau=1$) 可以近似推断出该温度下原子协同运动或重排的弛豫时间。需要说明的是, 在本研究采用的等温频率扫描范围 (0.02~2 Hz) 内, 损耗模量曲线未呈现出明显的 α 弛豫峰。这是由于 α 弛豫在接近玻璃转变温度 T_g 时对应的特征时间尺度较长, 其损耗峰频率位于更低频区间, 超出了当前实验的测试窗口。因此, 本工作主要捕捉到的是 α 弛豫的高频侧损耗响应。

使用 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 模型^[33]来拟合等温频率扫描谱。KWW 衰减函数可以定义为^[34]:

$$E^*(t) = \Delta E \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{\text{KWW}}}\right] \quad (3)$$

式中, $E^*(t)$ 表示复数模量; ΔE 表示弛豫强度 ($E_u - E_r$, E_u 是未松弛模量, E_r 是松弛模量); τ 表示弛豫时间; β_{KWW} 表示 Kohlrausch 指数, 一般取值在 0~1 之间。 β_{KWW} 的数值越小, 说明扩展指数衰减的程度越大; 数值越接近于 1, 说明越接近于指数衰减。

此外, Bergman^[35]还提出了一种更简洁明了的 KWW 函数形式, 用来描述等温频率扫描谱:

$$E''(\omega) = \frac{E_p''}{1 - \beta_{\text{KWW}} + \frac{\beta_{\text{KWW}}}{1 + \beta_{\text{KWW}}} \left[\beta_{\text{KWW}} (\omega_p/\omega) + (\omega/\omega_p)^{\beta_{\text{KWW}}} \right]} \quad (4)$$

其中 E_p'' 和 ω_p 分别表示损耗模量峰的值和位置, β_{KWW} 是上文所提的 Kohlrausch 指数。根据公式 (4), 给出了等温频率扫描结果的最佳拟合曲线, 并得到了相应的 Kohlrausch 指数 β_{KWW} , 如图 4b 所示。

已有研究表明, 有些非晶合金的 Kohlrausch 指数 β_{KWW} 与温度存在依赖关系, 而有些则与温度无关^[36-39]。在我们所得的实验结果中, 值得注意的是, 数据拟合得到的 β_{KWW} 在整个测量温度范围内几乎保持恒定, 平均值为 0.291。这一数值低于前人在 $\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{46}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ 非晶合金 (β_{KWW} 为 0.5)^[13] 和 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 非晶合金 (β_{KWW} 为 0.583~0.612)^[19] 中报道的结果。需要指出的是, 在更宽的温度范围内, 已有研究表明 β_{KWW} 往往会随温度呈现更为明显的演化行为, 尤其是在远离玻璃转变温度 T_g 的玻璃态或过冷液相区间中更为显著。相比之下, 本工作所考察的温度窗口相对有限, 且主要集中在 T_g 附近, 因此观察到的 β_{KWW} 随温度变化较弱, 与前期非晶合金的相关研究结果在相近温区内具有良好一致性^[3]。一般来说, 动态不均匀性是脆性玻璃在 T_g 处观察到非指数弛豫现象的主要原因^[40], 较小的 β_{KWW} 表示较为广泛的特征时间分布, 意味着体系的动态不均匀性较大。因此, 具有较低 β_{KWW} 值的 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金具有较宽的弛豫时间分布, 同时意味着其具有较大的动态不均匀性。

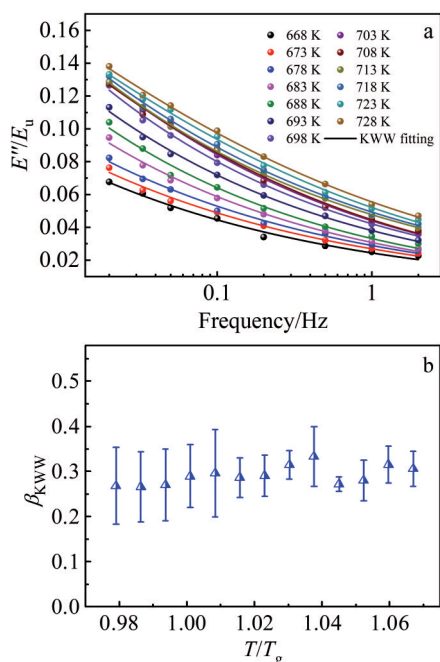


图4 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金损耗模量的等温频率扫描谱及 KWW 指数 β_{KWW} 随温度的变化关系

Fig.4 Frequency dependence of E''/E_u at several constant temperatures of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass (solid lines are fitted by the KWW model) (a); temperature dependence of the corresponding Kohlrausch exponent β_{KWW} (b)

3.4 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的热稳定性

为了研究 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的热稳定性,通过不同升温速率测得的 DSC 曲线以及得到的不同特征参数,结合 Kissinger 公式对计算得到的所测非晶样品的晶化激活能等热力学参数进行了讨论。

图 5a 显示了 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金在不同的升温速率下测得的 DSC 曲线。由图可知,随着升温速率的提高, $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的 T_x 、 T_p 等特征温度均往高温处偏移,表明该非晶合金的玻璃化转变以及晶化过程都显示出较为明显的动力学效应。表 1 列出了 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金在不同升温速率下的晶化开始温度(T_x)与第一、第二晶化放热峰峰值温度 T_{p1} 和 T_{p2} 。本团队之前报道了 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 合金的团簇玻璃结构表现出极高的热稳定性^[7]。在 800 K(显著高于 T_{p1})下经 21.6 ks 长时间退火后,XRD 仍显示典型的非晶宽弥散峰,未见任何晶化特征。HRTEM 也未观察到晶相存在,而电子探针分析(EPMA)则证实各元素在纳米尺度上仍保持均匀分布,有效抑制了晶化所需的长程成分偏析。因此,该合金的团簇玻璃相在高温环境下仍能维持非晶稳定性,展现出异常优异的抗晶化能力^[7]。

根据 DSC 所得特征参数,可以通过基辛格模型(Kissinger model)^[41]计算非晶合金的晶化激活能:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E(T)}{RT} + \text{constant}$$

(5)

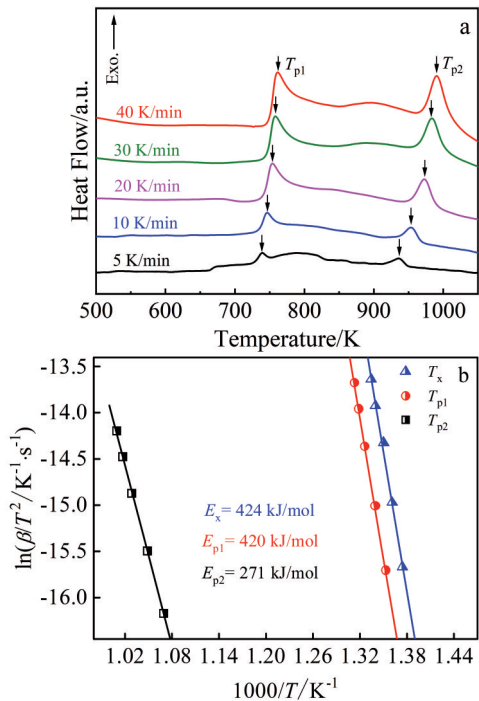


图 5 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金在不同升温速率下测得的 DSC 曲线和晶化开始温度与晶化放热峰峰值温度的基辛格图

Fig.5 DSC curves of as-spun $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ ribbon obtained at different heating rates (a); Kissinger plot of the T_x , T_{p1} , and T_{p2} of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass (b)

表 1 不同升温速率下 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的特征温度
Table 1 Characteristic temperatures of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass at different heating rates

Heating rate/K·min ⁻¹	T_x /K	T_{p1} /K	T_{p2} /K
5	728	739	935
10	734	747	954
20	740	754	973
30	746	759	984
40	749	762	991

其中 β 为升温速率, $E(T)$ 为玻璃转变或晶化的激活能, T 为特征温度, R 为气体常数。激活能可以通过 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 的关系来确定,如图 5b 所示。由此便可得到 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的晶化开始激活能 E_x 、第一晶化峰激活能 E_{p1} 和第二晶化峰激活能 E_{p2} 分别为 424、420 和 271 kJ/mol。一般来说,晶化激活能越大意味着非晶材料在受热过程中会表现出更大的热稳定性。前人研究表明, $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{25}$ 非晶合金的 E_x 和 E_{p1} 分别为 213.1 和 261.2 kJ/mol^[42], $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶合金的 E_{p1} 为 230 kJ/mol^[43]。这两种 Zr 基非晶合金的对应激活能都远低于 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金,表明 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金具有优异的热稳定性。

3.5 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的晶化动力学

为了进一步研究 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的晶化过程,利用 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)模型^[44]来详细研究它的结晶动力学。JMA 模型已经在等温加热实验中得到验证。然而,研究表明,当遵循一定的附加条件时,JMA 模型也可用于升温加热实验。此外,由于加热实验具有实验周期短、测量温度范围广的优点,正越来越多地被用于研究非晶态固体的晶化过程。再结合 Kissinger 方法,主要方程如下所示^[45-46]:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_p\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -E/R$$

(6)

$$K_p = \frac{(BE)}{(RT_p^2)} = K_0 \exp\left(-E/RT_p\right)$$

(7)

$$(dx/dt)_p = 0.37nK_p$$

(8)

其中, x 为晶化体积分数, t 为晶化时间, n 为 Avrami 指数, K_p 为结晶速率常数, K_0 为频率因子, E 为激活能, R 为气体常数, B 为升温速率, T_p 为峰值温度, $(dx/dt)_p$ 为最大晶化速率。

图 6a 展示了不同升温速率下, $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金第一晶化峰的晶化体积分数(α)随温度变化的曲线。从图中可以看出,随着加热速率的增大, α - T 曲线向高温方向移动。并且两者之间的关联呈现出非晶材料在升温

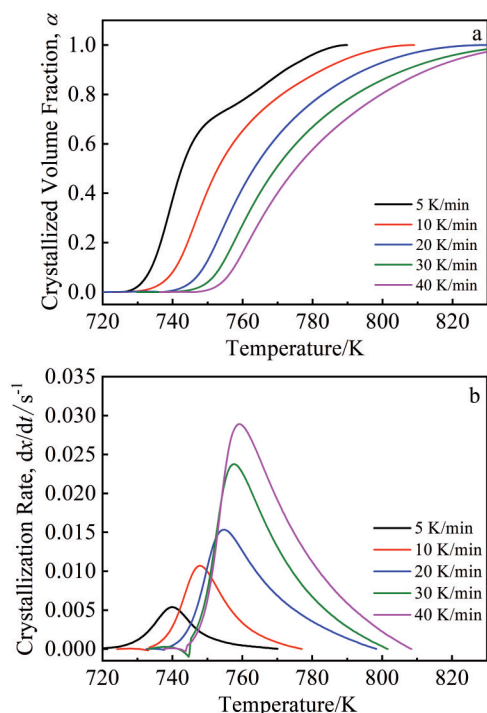


图6 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金在不同升温速率下的第一个结晶峰的晶化体积分数-温度曲线和晶化速率-温度曲线

Fig.6 Crystallized volume fraction-temperature curves (a) and crystallization rate-temperature curves (b) of the first crystallization peak of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass at different heating rates

过程中常见的S形曲线特征。晶化反应大致可分为3个阶段。在晶化的初始阶段($0 < \alpha < 0.1$)和结束阶段($0.9 < \alpha < 1$),晶化速率较为缓慢。这是因为在初始阶段,形核过程会消耗大量能量,而在晶化末期由于游离原子的数量大幅减少,从而导致晶化进程缓慢。在晶化体积分数为 $0.1 < \alpha < 0.9$ 时,晶化速率相对较快。这是由于在晶化初期积累了大量形核,随着保温时间延长,形核越来越少,消耗的能量也越来越少,越来越多的能量被用于促进晶核的生长,进而加快了晶化进程。因此,可以断定结晶过程主要发生在这一阶段。由于升温速率是恒定的,因此温度和时间之间存在线性关系。通过晶化体积分数的曲线可以得到晶化速率与温度的函数关系。

图6b展示了不同升温速率下 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶

表2 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金JMA动力学参数

Table 2 JMA dynamic parameters of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass

$B/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$(dx/dt)_p/\text{s}^{-1}$	K_p/s^{-1}	n	$\bar{n}$
5	0.0054	0.0062	2.35	1.97 ± 0.33
10	0.0107	0.0125	2.32	
20	0.01533	0.0238	1.74	
30	0.02375	0.0356	1.80	
40	0.02891	0.0473	1.65	

合金第一晶化峰的晶化速率随温度变化的曲线。对于不同的加热速率, $(dx/dt)_p$ 表示在晶化峰峰值温度时对应的最大晶化速率,用于计算Avrami指数 n ,从而表征晶化过程各个阶段的形核和晶体生长机制。根据公式(8)计算得到 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的 $\bar{n}$ 值为 1.97 ± 0.33 (表2)。根据扩散主导的生长理论^[47], $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的 n 值介于1.5~2.5之间,表明在该晶化区间形核速率减小,并且伴随着晶核持续生长的结晶过程。

4 结论

1)观察到明显宽化的损耗模量 α 弛豫峰。Arrhenius方程拟合得到 α 弛豫激活能为 3.78 ± 0.21 eV,较低的激活能 E_a 与 α 弛豫过程中较早出现的晶化行为相关。

2)KWW模型分析表明,Kohlrausch指数 β_{KWW} 在整个测试温度范围内几乎保持恒定,平均值为0.291。较低的 β_{KWW} 值反映了该合金具有宽广的弛豫时间分布和较强的动态不均匀性。

3)Kissinger模型计算结果显示, $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的 E_x 、 E_{p1} 和 E_{p2} 分别为424、420和271 kJ/mol,表明其具备良好的热稳定性。

4)第一晶化峰的动力学特征为形核速率逐渐降低、晶核持续生长的扩散控制型过程,Avrami指数 $\bar{n}=1.97 \pm 0.33$,与扩散主导的晶体生长理论一致。

参考文献

References

- [1] Greer A L, Costa M B, Houghton O S. *MRS Bulletin*[J], 2023, 48: 1054
- [2] Feng Z Y, Geng H S et al. *Inorganics*[J], 2024, 12(9): 232
- [3] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2012, 57(3): 487
- [4] Sohrabi S, Fu J N, Li L Y et al. *Progress in Materials Science*[J], 2024, 144: 101283
- [5] Sourani F, Ramasamy P, Singh D et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2025, 39: 7985
- [6] Peker A, Johnson W L. *Applied Physics Letters*[J], 1993, 63(17): 2342
- [7] Wan Y X, Li H S, Chen C J et al. *Intermetallics*[J], 2021, 135: 107233
- [8] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2000, 88: 3113
- [9] Duan Y J, Nabhat M, Tong Y et al. *Physical Review Letters*[J], 2024, 132(5): 056101
- [10] Chen C J, Zhao R, Inoue A et al. *Intermetallics*[J], 2023, 163: 108035
- [11] Chen C J, Wong K, Krishnan R P et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2018, 51(14): 145301
- [12] Zhang Z B, Zhang S Y, Jing Z Y et al. *Intermetallics*[J], 2024, 165: 108164
- [13] Qiao J C, Pelletier J M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 589: 263
- [14] Qiao J C, Chen Y H, Casalini R et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(6): 982
- [15] Zhang S Y, Zhang Z B, Chen C J et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2023, 601: 122049

- [16] Qiao J C, Ren T P, Lyu G J *et al. Material Science and Engineering A*[J], 2019, 739: 193
- [17] Li H Y, Yang W M, Ma Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 935: 167897
- [18] Jiang W, Zhang B. *Journal of Applied Physics*[J], 2020, 127(11): 115104
- [19] Wang C H, Hu Y J, Qiao J C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 738: 57
- [20] Xing G H, Hao Q, Lyu G J *et al. International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2026, 309: 111050
- [21] Chen C J, Podlesnyak A, Mamontov E *et al. Applied Physics Letters*[J], 2015, 107: 131901
- [22] Liang S Y, Zhang L T, Wang B *et al. International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2025, 302: 110573
- [23] Wang B, Gao X Q, Qiao J C *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 70
- [24] Xing G H, Hao Q, Zhu F *et al. Science China Physics, Mechanics & Astronomy*[J], 2024, 67(5): 256111
- [25] Chen C J, Yang Z, Yin B J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 948: 169629
- [26] Chen C J, Xu R, Yin B J *et al. Intermetallics*[J], 2023, 157: 107887
- [27] Liang S Y, Zhu F, Wang Y J *et al. International Journal of Engineering Science*[J], 2024, 205: 104146
- [28] Qiao J C, Pelletier J M. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2014, 30(6): 523
- [29] Böhmer R, Ngai K L, Angell C A *et al. The Journal of Chemical Physics*[J], 1993, 99(5): 4201
- [30] Wang Q, Pelletier J M, Lu J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 403(1–2): 328
- [31] Stillinger F H. *Science*[J], 1995, 267(5206): 1935
- [32] Debenedetti P G, Stillinger F H. *Nature*[J], 2001, 410(6825): 259
- [33] Havriliak S, Negami S. *Polymer*[J], 1967, 8: 161
- [34] Williams G, Watts D C. *Transactions of the Faraday Society*[J], 1970, 66: 80
- [35] Bergman R. *Journal of Applied Physics*[J], 2000, 88(3): 1356
- [36] Haruyama O, Nakayama Y, Wada R *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(5): 1829
- [37] Zhang Y, Hahn H. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2009, 355(52–54): 2616
- [38] Zhang T, Ye F, Wang Y L *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 39: 1953
- [39] Gallino I, Shah M B, Busch R. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(4): 1367
- [40] Cicerone M T, Wagner P A, Ediger M D. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 1997, 101(43): 8727
- [41] Kissinger H E. *Analytical Chemistry*[J], 1957, 29(11): 1702
- [42] Ma Zhongfeng(马中锋). *Thermal Stability and Crystallization Kinetics of Zr-based Bulk Amorphous Alloys*(锆基大块非晶合金的热稳定性及晶化动力学研究)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2010
- [43] Liu L, Wu Z F, Chen L. *Chinese Physics Letters*[J], 2002, 19(10): 1483
- [44] Henderson D W. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1979, 30(3): 301
- [45] Qiao J C, Pelletier J M. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2011, 357(14): 2590
- [46] Gao Y Q, Wang W. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1986, 81(1–2): 129
- [47] Málek J. *Thermochimica Acta*[J], 1995, 267: 61

Dynamic Mechanical Relaxation and Crystallization Kinetics of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ Metallic Glass

Chen Changjiu^{1,2}, Deng Yuying³, Zhang Jinyong¹, Umida Ziyamukhamedova⁴, Radjibayev Davran⁴

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. Division of Quantum Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, Japan)

(3. Xuhai College, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(4. Department of Material Science and Mechanical Engineering, Tashkent State Transport University, Tashkent 100067, Uzbekistan)

Abstract: The dynamic mechanical relaxation behavior of a $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{10}$ metallic glass was investigated by dynamic mechanical analysis, and its thermal stability and crystallization kinetics were further examined by thermal analysis. The results show that the loss modulus of this alloy exhibits a significant broadening α -relaxation peak, and the relatively low activation energy of α -relaxation (3.78 ± 0.21 eV) is associated with the early onset of crystallization. The temperature and frequency dependence of the dynamic mechanical relaxation behavior were analyzed using the Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) model, yielding a low Kohlrausch exponent (β_{KWW}) value that indicates a wide distribution of relaxation time and pronounced dynamic heterogeneity. Using Kissinger equation, the activation energy for the onset of crystallization E_x , the first crystallization peak activation energy E_{p1} , and the second crystallization peak activation energy E_{p2} of this metallic glass are calculated to be 424, 420, and 271 kJ/mol, respectively, suggesting good thermal stability. Crystallization kinetics results show that the first crystallization peak corresponds to a diffusion-controlled process, with an Avrami index $\bar{n} = 1.97 \pm 0.33$, which is consistent with the diffusion-dominated growth theory.

Key words: metallic glass; dynamic mechanical relaxation; KWW model; crystallization kinetics