

Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂非晶合金过冷液体的动力学行为： 采用快速扫描量热法

李晓诚¹, 寇生中^{1,2}, 陈咏萱³, 李林¹, 那慧康¹, 李春玲⁴

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(3. 南京大学 化学学院, 江苏 南京 210023)

(4. 兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 根据经典形核理论, 构建了Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂合金的时间-温度-转变 (TTT) 曲线, 由此估算并修正得出其临界冷却速率 $R_c \approx 63$ K/s, 应用玻璃形成能力准则对其可靠性进行评估, 阐述了形核率 I 和生长速率 U 在不同过冷液相区内对晶化机制的控制。采用快速扫描量热与常规热分析相结合对Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂非晶合金实现6个数量级 (10^{-2} ~ 10^4 K/s) 升温速率变化, 从而展现出在超宽范围内过冷液体依赖于升温速率的动力学行为: 首先, 升温速率与特征温度之间的依赖关系符合 Vogel-Fulcher-Tammann 方程; 其次, 脆性系数 ($m=30$ ~ 41) 的小幅变化意味着其过冷液体结构随温度变化比较平缓, 从而展现出具有一定的“强”液体行为, 使得该合金具有一定的玻璃形成能力。本研究为Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂非晶合金的制备, 尤其是过冷液相区内的塑性成形以及热处理工艺制定提供了技术指导和理论依据。

关键词: 非晶合金; 快速扫描量热; TTT曲线; 脆性; 玻璃形成能力

中图法分类号: TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)05-1279-07

1 引言

金属玻璃属于非晶态合金, 与晶体结构可由230个空间群对称性严格定义不同的是, 其内部缺乏平移有序性, 从而表现出各向同性, 这种长程无序短程有序的独特结构赋予了非晶合金优异的性能, 如大弹性应变极限、高强度、高断裂韧性和优异的物理化学性能等^[1-5]。由于快冷过程中粘度和弛豫时间急剧增加使得晶化动力学受到抑制, 从而液体发生过冷并形成玻璃态。慢冷过程中在熔点和玻璃转变点之间的温度区间内发生结晶, 并且需要一定的孕育时间, 孕育时间的温度依赖性呈C形, 即时间-温度-转变 (time-temperature-transformation, TTT) 曲线, 构建合金的TTT曲线在合金的制备和加工应用中起到极其重要的作用。

对于非晶合金的形成, 人们通常用热力学和动力学原理解释强玻璃形成能力(GFA)熔体的稳定性。从热力学来看, 强玻璃形成能力熔体具有相对小的热力学驱动力; 从动力学来看, 过冷液体原子形核长大成晶体的原子重排过程中, 粘度起着重要作用。基于粘度与温度间的关系, Angell等^[6]提出了液体脆性的概念, 液体脆性是研

究过冷玻璃形成液体结构弛豫和动力学的关键因素。实验发现合金熔体的性质尤其是过冷液体的脆性与玻璃形成能力密切相关^[7-8], Johnson等^[9]提出玻璃形成能力可以用基于脆性系数 m 和约化玻璃转变温度 T_{rg} 的双变量经验函数来表示, 大的 T_{rg} 和小的 m 意味着具有强的玻璃形成能力, 这些发现突显出过冷液体动力学在玻璃形成过程中的重要作用。通常, 人们采用量热过程中特征温度对升温速率的依赖关系来研究这种动力学行为的变化^[10]。第一代快速扫描量热仪在聚合物和低熔点合金中得到广泛应用^[11-12], 其上限温度为790 K, 很大程度限制了在较高熔点金属中的应用, 最近, 第二代产品在升降速率和极限温度方面得到很大的提升, 使得在更宽加热速率和更高温度范围内对金属玻璃进行动力学方面的研究成为可能^[13]。

Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂非晶合金自被开发以来^[14], 人们对其力学性能和生物性能进行了深入地研究^[15-18], 是一种在柔顺机构和生物植入体领域具有应用前景的新材料。最近, 刘帅帅等^[19]报道了该合金过冷液相区 (SLR) 内的塑性流变行为, 表明其变形模式受温度和应变速率影响表现出3种方式。杨群等^[20-21]采用快速扫描量热仪对经典

收稿日期: 2025-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(51971103); 甘肃省重点研发计划(20YF8GA052)

作者简介: 李晓诚, 男, 1983年生, 博士, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: lixc@lut.edu.cn

的 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 非晶合金和 Al 基非晶合金的玻璃转变及过冷液体属性进行了研究, 获得了在较宽升温速率范围内的相形成规律和液体脆度, 指出过冷液体的“脆性”行为可能是其玻璃形成能力差的原因。本研究的 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金在更宽和更高的温度范围内过冷液体的动力学行为如何, 其脆性系数与玻璃形成能力之间的关系如何, 将是本工作讨论的重点。

本工作从经典形核理论出发, 重点考虑过冷液相区内粘度与温度之间的关系以及形核率和生长速率在不同过冷液相区内(浅过冷液相区和深过冷液相区)对晶化机理的控制, 从而计算得到 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 合金的 TTT 曲线, 进而估算并修正得出形成非晶的临界冷却速率, 这为该合金的制备、过冷液相区内塑性加工和热处理工艺制定提供指导。借助常规量热和快速扫描量热技术, 研究了升温速率在 6 个数量级变化下过冷液体的动力学行为: 在超宽范围内升温速率与特征温度之间的依赖关系和过冷液体脆性随温度的变化。最后简单分析了 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金过冷液体脆性和玻璃形成能力之间的关系。

2 实验

按照名义成分为 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ (原子分数) 配料 60 g, 各组元纯度均大于 99.95%。采用水冷铜坩埚真空悬浮熔炼炉在高纯 Ar 气保护下反复熔炼母合金 3 次以上, 以保证成分均匀, 随后通过铜模吸铸法制备出直径 3 mm 的棒状试样。采用单铜辊甩带法制备尺寸约为 0.5 mm (宽度) × 0.02 mm (厚度) 的 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶薄带。采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 表征样品结构, 衍射角 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$ 。采用超快差示扫描量热仪 (Mettler Toledo Flash DSC 2+, FDSC) 和常规热分析仪 (Netzsch STA 449F3) 进行热行为表征。FDSC 配置 XENF20_65299 传感器芯片, 允许极限温度 1273 K, 最高升温 and 降温速率分别为 6×10^4 和

4×10^4 K/s, 整个测试过程是在流速 50 mL/min 的 N_2 气保护气氛中进行, 温度范围为 300~1273 K, 传感器支架温度 173 K。常规 DSC 样品是从直径为 3 mm 的棒状试样上采用金刚石切片机切制而成, 质量约 20 mg, 测试中采用 Al_2O_3 坩埚, 以 N_2 作为保护气体, 流速 50 mL/min, 测试温度范围为 300~850 K 附近。

3 结果与讨论

图 1 为 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金的 XRD 图谱。可以看出, 谱线在 37° 附近出现非晶特有的漫散衍射峰, 而没有明显的晶体尖锐衍射峰, 表明试样的结构为非晶态。

图 2a 为 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金在不同升温速率 ($\phi_h = 0.05 \sim 1.33$ K/s) 下玻璃转变及晶化过程的常规 DSC 曲线。可以看出, 3 个特征温度 (玻璃转变温度 T_g , 晶化开始温度 T_x 和晶化峰值温度 T_p) 随升温速率增大逐渐向高温方向偏移。进一步, 相对较慢的升温阶段 (0.05~0.33 K/s), 在玻璃转变后出现两个明显的晶化放热峰, 随着升温速率增大, 第一峰的峰高和峰宽都增大, 第二峰峰高增大, 但峰宽基本不变。相对较快的升温阶段

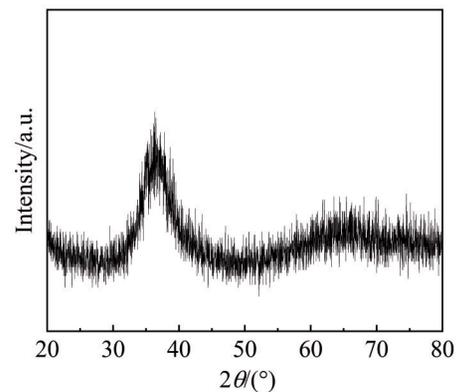


图 1 直径为 3 mm 的 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金棒的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ amorphous alloy rod with a diameter of 3 mm

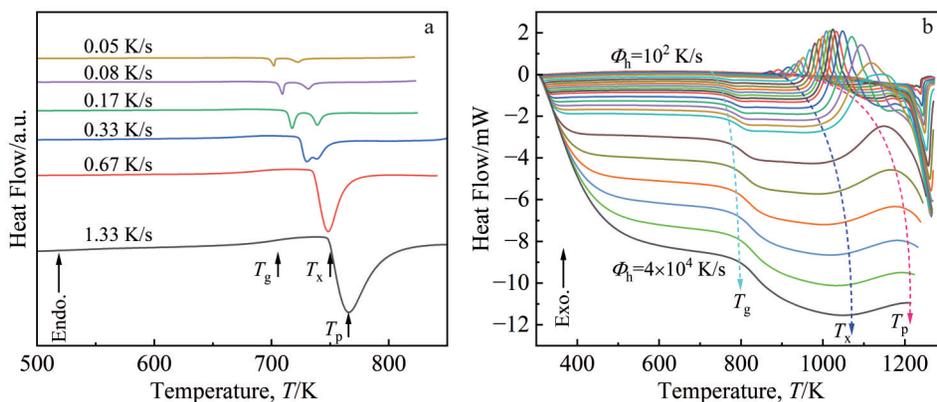


图 2 $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ 非晶合金的常规 DSC 和 FDSC 热流曲线
Fig.2 Conventional DSC (a) and FDSC (b) curves of $\text{Zr}_{61}\text{Ti}_2\text{Cu}_{25}\text{Al}_{12}$ amorphous alloy

(0.33~1.33 K/s),两个单独的放热峰合并为一个较大的放热峰。以上现象表明此非晶合金的玻璃化转变和晶化过程表现出明显的动力学特性。

图2b为经冷却速率 $\Phi_c = -2 \times 10^4$ K/s 快冷后的 Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ 非晶合金,以不同升温速率 ($\Phi_h = 10^2 \sim 4 \times 10^4$ K/s) 循环扫描的FDSC曲线。升温过程的热流曲线显示,随着升温速率增大,与常规DSC曲线相似,特征温度 T_g 、 T_x 和 T_p 也随之逐渐增大,进一步观察发现, T_g 增加较缓,而 T_x 增加剧烈,从而 T_g 与 T_x 之间的过冷液相区宽度随升温速率增大而逐渐增大,而 T_x 与 T_p 之间温度范围较窄,随升温速率增大其值变化趋势基本一致,这一现象也将在后文中进一步详细说明。

3.1 分析

Uhlmann^[22]以结晶相体积分分数 $x=10^{-6}$ 来区分非晶和晶体,当 x 很小时,可以用以下公式来描述它与形核率 I 、生长速率 U 和时间 t 之间的关系:

$$x = \frac{1}{3} \pi I U^3 t^4 \quad (1)$$

对于玻璃形成系统而言,形核率 I 和生长速率 U 分别为:

$$I = N_v^0 v \exp\left(\frac{-1.024}{T_r^3 \Delta T_r^2}\right) \quad (2)$$

$$U = f v_g a_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T_r}{RT}\right)\right] \quad (3)$$

式中, N_v^0 为单位体积金属中的原子数, v 和 v_g 分别为晶核-液体和晶体-液体界面上原子的传输率,两者近似相等并与粘度 η 成反比,符合 Stokes-Einstein 关系: $v = v_g = \frac{kT}{3\pi a_0^3 \eta}$, k 为 Boltzmann 常数, f 为固液界面上实际沉积的原子数与可能沉积原子的位置的比值,即界面上原子占据的位置分数, a_0 为平均原子直径, R 为气体常数, T_r 为约化温度 T/T_m , ΔT_r 为约化过冷度 $(T_m - T)/T_m$, T_m 为熔点温度, ΔH_m 为熔化焓。

将式(2)和(3)代入式(1)中,即可得到 $x=10^{-6}$ 所需时间 t :

$$t = \frac{9.317\eta}{kT} \cdot \left\{ \frac{a_0^9 x}{f^3 N_v^0} \cdot \frac{\exp\left(\frac{1.024}{T_r^3 \Delta T_r^2}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T_r}{RT}\right)\right]^3} \right\}^{1/4} \quad (4)$$

根据式(4)中的温度 T 和时间 t 之间的关系,可以绘制出 TTT 曲线。

3.2 TTT 曲线

在绘制 TTT 曲线之前,还必须计算以下各值:对于本工作研究对象 Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂, 各组元原子半径分别为 Zr:0.16 nm, Ti:0.147 nm, Cu:0.128 nm, Al:0.143 nm。 a_0 通过合金质量分数的加权平均计算得 0.305 nm。对于理

想液体, $N_v^0 = 1.414/a_0^3 = 49.84 \text{ nm}^{-3}$ 。对于熔化焓较小(无量纲熔化焓 $\Delta S_m/R < 2$)的材料,固液界面在原子尺度上是粗糙的,生长方式为连续生长, f 应为整数 1^[22],且不随过冷度的变化而显著变化。对于具有大熔化焓(无量纲熔化焓 $\Delta S_m/R > 4$)的材料,固液界面在原子尺度上是光滑的,生长方式为二维晶核长大或螺型位错长大, f 可以表示为: $f = 0.2 \Delta T_r$ ^[22], Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ 合金熔化焓 ΔS_m 为 6.6 J/(mol·K),则 $f=1$ 。 ΔH_m 通过对 DSC 曲线的吸热熔化峰积分得 8027 J/mol。DSC 升温速率为 0.33 K/s 时的特征温度 T_g 、 T_x 、 T_m 和 T_l 分别为 658、725、1155 和 1216 K, T_l 为液相温度。粘度随温度的变化通常可以用 Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)方程^[23-25]来描述:Turnbull^[26]给出了粘度与温度的关系: $\eta = 10^{-3.3} \exp\left(\frac{3.34T_m}{T - T_g}\right)$, 据此公式,

在 T_g 温度时粘度达到无穷大和在 T_m 温度时粘度却仅为 0.1 Pa·s,对于属于中等强度的 Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ 合金(见后文)而言似乎不适合,这一现象也将在下文中进一步说明。为此,我们将采用 Hng^[27]和惠希东^[28]等提出的粘度公式: $\eta = 1.3 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{14660}{T - 274.6}\right)$ 。

图3为利用式(4)计算的 Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ 合金的 TTT 曲线,作为对比由 Turnbull 粘度公式计算的曲线也包括在内,如图中虚线所示。虽然 TTT 曲线的构建是从等温过程的晶化出发的,且等温晶化与非等温晶化(连续升/降温)机理相异,但对两者的开始晶化时间和温度进行粗略对比仍是有必要的。因此,图中也包含了连续升温转变的特征温度 T_g 和 T_x 。对连续升温晶化温度 T_x 与 TTT 曲线的位置关系进一步分析发现,连续升温晶化温度所对应的孕育时间延后于 TTT 曲线该温度所对应的孕育时间,即 TTT 曲线的等温过程相比于连续升温过程提前发生了晶化,符合理论和实际情况,尽管式(4)未考虑非

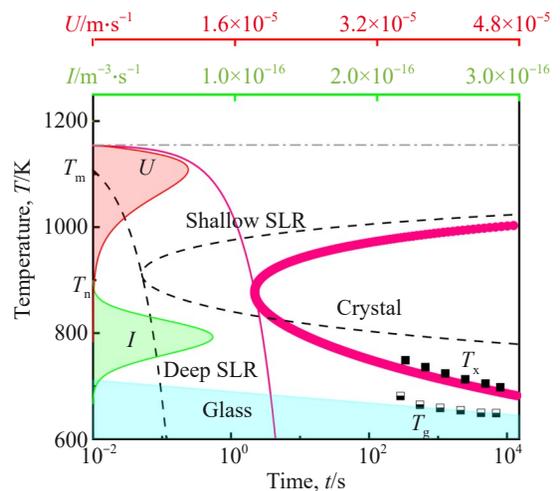


图3 Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂合金 TTT 曲线
Fig.3 TTT curves of Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ alloy

均匀形核(因为非均匀形核可以缩短晶化所需时间,使得过冷液体提前晶化,TTT曲线左移)。而对于由Turnbull粘度公式计算的TTT曲线,其与晶化温度 T_x 偏差较大,这也是本工作不采用此公式的原因之一。

图3中的绿色和红色阴影分别为形核率 I 和生长速率 U 随温度的变化情况,不同过冷液相区晶化的控制因素(形核控制和生长控制)不同,因而晶化机理不尽相同^[29],其原因为过冷液体的形核率和长大速率是随着温度而变化的,其不同温度区域内达到最大值, I_{max} 比 U_{max} 所处温度低得多。在浅过冷液相区(Shallow SLR, $T_m \sim T_n$, T_n 为TTT曲线鼻尖温度)内,形核率 I 很小,生长速率 U 却很大,过冷液体一旦形核便会很快生长结晶,该温区属形核控制晶化机制,从升温过程来看, U 值随着温度的升高而升高,至1110 K达到极大值 $U_{max} \approx 10^{-5}$ m/s,随后迅速降低。相反,在深过冷液相区(deep SLR, $T_n \sim T_g$)内,生长速率 U 很小,形核率 I 却很大,1%体积分数晶化和95%体积分数晶化所需时间相差很大,即使有大量晶核存在,由于长大速率很缓慢,可以通过抑制长大来阻止晶化,该温区属生长控制晶化机制,从升温过程来看, I 值随着温度的升高而升高,至790 K达到极大值 $I_{max} \approx 8.4 \times 10^{15}$ m⁻³·s⁻¹,随后迅速降低。

根据TTT曲线鼻尖温度 T_n 和对应时间 t_n 可以大致估算出临界冷却速率为 $R_c = (T_m - T_n)/t_n \approx 125$ K/s,此值高估了实际形成非晶所需的冷却速率^[27],因为使用上式是假设在 $T_m \sim T_n$ 整个温度范围内晶化动力学相同,但实际是随着温度降低而变化的。因此,应考虑与实际更符合的连续冷却而非等温转变,采用Grange等^[30]提出的平均法对 R_c 进行修正,其值约为原来的一半^[27],即 $(T_m - T_n)/t_n/2 \approx 63$ K/s。此值与Lin等^[31]采用公式 $R_c = 10/D^2$ (D 单位为cm, $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 临界尺寸 D 为10 mm^[14,32])得出的 R_c 相近,为同一数量级。而采用Turnbull粘度公式计算的TTT曲线得出的临界冷却速率 R_c 值约为4800 K/s,这与实际使用铜模吸铸法制备大块非晶合金的临界冷速相差甚远,这是不用此公式的另一原因。因此,高温熔体只有以大于 R_c 的冷却速率冷却,穿越过冷液相区以避免形核和长大,最终才可形成非晶。为了进一步确定该合金临界冷却速率 R_c 与基于特征温度的玻璃形成能力判定准则之间的关系,最近, Li等^[33-35]提出了两个准则: $G-FAS_m$ 和 G_{Tgm} ,现将本研究 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 的3个特征温度参数 T_g 、 T_x 和 T_p 分别代入,从而得到该合金在 $R_c-G-FAS_m$ (或 G_{Tgm})关系图中的位置,如图4所示。

从图4中可以看出 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 所处位置在虚线所示95%预测带范围内,与拟合直线很接近。具体数据如下: $G-FAS_m = 1.13$, $R_{c,G-FAS_m} = 21$ K/s, $G_{Tgm} = 1.62$, $R_{c,G_{Tgm}} = 19$ K/s,说明其临界冷却速率计算值与本工作通过TTT曲线估算并修正得出的63 K/s相近,为同一数量级,进一步验证

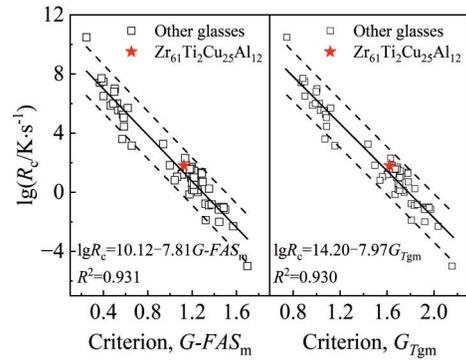


图4 临界冷却速率 R_c 与 $G-FAS_m$ 和 G_{Tgm} 准则之间的相关性
Fig.4 Correlation of critical cooling rate R_c with the criteria $G-FAS_m$ and G_{Tgm} for a wide range of metallic glasses

了以上结果的可靠性。

3.3 脆性系数 m

图5为 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金的特征温度 T_g 、 T_x 和 T_p 与升温速率 ϕ_h 之间的依赖关系。从插图中可以看出,随着升温速率增大,特征温度增大量落后于升温速率增大量,从而它们之间偏离线性关系,表明快速阶段较慢速阶段动力学效应不明显,随着 ϕ_h 的增加,数据越来越偏离这种较低的温度依赖性,因为过冷液体的动力学滞后于温度的快速变化。那么是否符合Lasocka方程^[36]所描述的玻璃转变温度 T_g 与 $\ln\phi_h$ 成线性关系呢?于是,我们绘制了 $\ln\phi_h-T$ 关系图,从图5中可以看出,随着升温速率增大到某一 ϕ_h 以上, Lasocka方程的线性关系破坏。 $\ln\phi_h$ 与特征温度 T_g 之间的依赖关系更符合VFT方程^[23-25]: $\ln\phi_h = B - DT_0/(T_g - T_0)$,其中 B 、 D 和 T_0 为拟合参数,如表1所示,参数 D 和 T_0 控制拟合曲线的曲率, B 与时间尺度相关控制拟合曲线沿升温速率轴的平移^[37-39]。进一步我们将方程的应用推广到 T_x 和 T_p ,得到相似的结果,拟合曲线相关系数 R^2 在0.99以上,由此说明VFT方程可以在更高更宽温度范围内准确描述升温速率与特征温度之间的依赖关系。

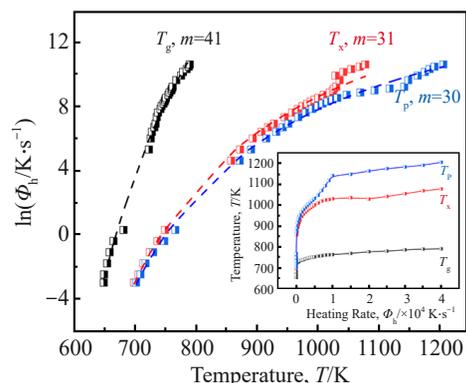


图5 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金升温速率 ϕ_h 与特征温度之间的依赖关系
Fig.5 Correlation between heating rate ϕ_h and characteristic temperatures of $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ alloy

在探究过冷液体中的结构或取向重排时,其平均弛豫时间通常表现出偏离热激活或 Arrhenius 行为,这种温度和弛豫时间的相互依赖关系可以用 VFT 方程描述: $\langle\tau\rangle=\tau_0\exp[B/(T-T_0)]$,设 $T_0=0$ K 时,即得到 Arrhenius 方程 $\langle\tau\rangle=\tau_A\exp(E_A/T)$,其中 τ_0 和 τ_A 为与玻璃形成系统中的时间尺度相关的常数, B 为以温度为单位的参数,其值为下文的强度参数 D 与 VFT 温度 T_0 的乘积, T_0 为 VFT 温度,其值是极度缓慢冷却下的极限 T_g 的外推值,在该温度下液体的相对-流动障碍无限大, E_A 为激活能。为了利于可视化及在不同玻璃形成体间进行对比,Angell^[6] 和 Laughlin^[40] 等进一步研究粘度 η 与弛豫时间 τ 之间关系并将上式中的 B 用 DT_0 代替,即: $\eta=\eta_0\exp[DT_0/(T-T_0)]$,最终得到以玻璃转变温度 T_g 约化的温度与过冷液体粘度之间的 Angell 图,并将液体划分为强和脆两种,前者展现出强的抵抗过冷液体结构“坍塌”的能力,对应大的强度参数 D ,后者对温度的变化更加“敏感”,过冷液体结构很容易随温度变化而“脆裂”,即保持原过冷液体结构的能力弱,对应小的 D 。从而,偏离 Arrhenius 规律的程度可以用强度 D 来描述。

另一种描述液体强脆性的方法可以从长弛豫时间端即 T_g 处的曲线斜率 m 得到,其与强度 D 之间的关系为^[41]: $m=DT_0T_g/[(T_g-T_0)^2\ln 10]$,将上文升温速率 Φ_h 与特征温度间的 VFT 关系得到的拟合参数 D 和 T_0 代入即可得到过冷液体脆性系数 m ,如表 1 中列出。可以看出,由不同特征温度所得出的 m 值不尽相同,因 T_x 与 T_p 相差不大,并且其随升温速率变化趋势一致(图 2b 所示),在 $\ln\Phi_h-T$ 图中,可以通过沿与时间尺度相关的升温速率轴平移而使两者曲线重合,从而得到的 m 值近似相等,约为 30。而对于 T_g ,其随升温速率变化缓慢(图 2b 所示),从而得到较大的 m 值,约为 40,两者数值相差 10 左右,相比于 Pd 基^[38] 和 Pt 基^[38] 的 13 和 20 相对较小,也说明本研究的 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金在宽的过冷液相区内显示出弛豫时间(或粘度)随温度的平缓变化。这种通过不同特征温度得出的 m 存在数值上的差异,分析原因如下:在 T_g 和 T_x 之间的过冷液相区内发生动力学变化, m 值变化越大,这种动力学的变化就越剧烈,意味着随着温度的变化,在过冷液体中发生剧烈的潜在的结构变化。本研究 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金 m 值相差不大,也说明当温度在 T_g 到 T_x 间变化

表 1 特征温度 T_g 、 T_x 和 T_p 的 VFT 方程拟合参数及脆性系数 m
Table 1 VFT fitting parameters and fragility parameter m for characteristic temperatures T_g , T_x and T_p of $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ alloy

$Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$	B	D	T_0/K	m
T_g	34	22	409	41
T_x	19	15	419	31
T_p	18	14	422	30

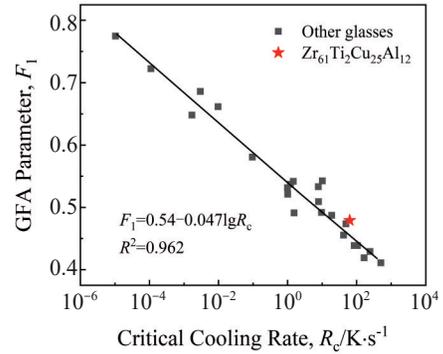


图 6 玻璃形成能力参数 F_1 与临界冷却速率 R_c 之间的相关性
Fig.6 Correlation between GFA parameter F_1 and critical cooling rate R_c of several glass forming systems

时其过冷液体结构变化不大,从升温过程的玻璃稳定性而言,玻璃能够稳定地保持过冷液体状态而不发生晶化,即玻璃抑制晶化能力增强,稳定性提高;从降温过程的玻璃形成而言,金属熔体产生深过冷,过冷液体结构可以保持至较低温度(相对于 T_l 而言)而不发生结晶,从而提高合金的非晶形成能力,以上情况说明 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金过冷液体表现出具有一定的“强”液体行为,这种现象类似于 SiO_2 等网状氧化物的行为^[38]。

3.4 脆性与玻璃形成能力

通常,人们定性地认为脆性与玻璃形成能力反相关,且这种相关性并不是线性的,目前为止,仍没有统一的公式去量化两者之间的确定关系。人们发现,对于不同的玻璃形成体系,单一的脆性系数 m 并不能很好地描述玻璃形成能力,于是人们考虑将其他参数与 m 复合来反映玻璃形成能力^[8-9,42],其中 Senkov^[8] 从 TTT 曲线鼻尖处临界冷速 R_c 出发,假定孕育时间 t_n 与过冷液体在 T_n 处的弛豫时间 τ_n 成比例,从而得出玻璃形成能力参数 F_1 (与 $-\lg R_c$ 正相关) 与脆性系数 m 之间的关系: $F_1=2[m(1/T_{rg}-1)/m_{min}+2]^{-1}$,其中 $T_{rg}=T_g/T_l$, $m_{min}\approx 16$,此关系对于两个极端情况(极强液体 $T_0\approx 0$ 和极脆液体 $T_0\approx T_g$) 同样适用。将 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金的相关参数代入上式中,从而计算得出玻璃形成能力参数 $F_1=0.479$,临界冷却速率 $R_c=R_{c0}\exp(-AF_1)=20$ K/s,其中系数 $R_{c0}\approx 2.7\times 10^{11}$ K/s, $A\approx 48.7$,与本工作得出的 $R_c=63$ K/s 相近,为同一数量级。本研究 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金在 F_1-R_c 图中所处位置如图 6 所示。可以看出该合金十分符合含有脆性系数 m 的参数 F_1 与玻璃形成能力之间的关系,即进一步验证了该合金脆性系数 m 与临界冷速 R_c 之间的相关性。

4 结论

1) 应用经典形核理论,绘制出 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 合金的 TTT 曲线,其中,粘度与温度之间的依赖关系至关重要。据此,得出该合金快速冷却形成非晶的临界冷却速率 R_c 。

约为 63 K/s, 通过玻璃形成能力判断准则对其可靠性进行了评估。

2) 快速差示扫描量热和常规量热相结合进行热分析, 从而达到 6 个数量级的升温速率变化, 显示出过冷液体依赖升温速率的动力学特性: ①过冷液体的动力学滞后于温度的快速变化, 在更高更宽的温度范围内, 特征温度与升温速率符合 VFT 方程。② $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金过冷液体的脆性在过冷液相区内的小幅变化 ($m=30\sim 41$) 说明其液体结构随温度变化平缓, 表现出具有一定“强”的液体行为。

3) 对于 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金, 描述玻璃形成液体的脆性系数 m 与反映玻璃形成能力的指标 R_c 之间的关系很好地符合 F_1 判定准则, 即玻璃形成能力参数 F_1 与临界冷却速率 R_c 呈指数关系。

参考文献 References

- [1] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2012, 57(3): 487
- [2] Johnson W L. *MRS Bulletin*[J], 1999, 24(10): 42
- [3] Li C Y, Zhu F P, Ding J Q et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(10): 3353
- [4] Zhao Yanchun(赵燕春), Mao Ruipeng(毛瑞鹏), Xu Congyu(许丛郁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1841
- [5] Wang W H. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(45): 4524
- [6] Angell C A, Sichina W. *Annals New York Academy of Sciences*[J], 1976, 279(1): 53
- [7] Park E S, Na J H, Kim D H. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(3): 031907
- [8] Senkov O N. *Physical Review B*[J], 2007, 76(10): 104202
- [9] Johnson W L, Na J H, Demetriou M D. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 10313
- [10] Bruning R, Samwer K. *Physical Review B*[J], 1992, 46(18): 11318
- [11] Chen Y X, Xie K F, He Y C et al. *Polymers*[J], 2021, 13(6): 891
- [12] Pogatscher S, Leutenegger D, Schawe J E K et al. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 11113
- [13] Cheng Q, Han X L, Kaban I et al. *Scripta Materialia*[J], 2020, 183: 61
- [14] He Q, Cheng Y Q, Ma E et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(1): 202
- [15] Song Z Q, He Q, Ma E et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 99: 165
- [16] Li D F, Yang Y L, Shen Y et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 89: 1
- [17] Yang N, Yi J, Yang Y H et al. *Materials*[J], 2020, 13(10): 2391
- [18] Li J, Shi L L, Zhu Z D et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2013, 33(4): 2113
- [19] Liu Shuaishuai(刘帅帅), Hou Chaonan(侯超楠), Wang Engang(王恩刚) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(6): 807
- [20] Yang Qun(杨群), Peng Sixu(彭思旭), Bu Qingzhou(卜庆周) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(4): 553
- [21] Yang Q, Huang J, Qin X H et al. *Science China Materials*[J], 2020, 63(1): 157
- [22] Uhlmann D R. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1972, 7(4): 337
- [23] Vogel H. *Physik Zeitschr*[J], 1921, 22: 645
- [24] Fulcher G S. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1925, 8(6): 339
- [25] Tammann G, Hesse W. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*[J], 1926, 156: 245
- [26] Turnbull D. *Contemporary Physics*[J], 1969, 10(5): 473
- [27] Hng H H, Li Y, Ng S C et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1996, 208(1–2): 127
- [28] Hui Xidong(惠希东), Chen Guoliang(陈国良). *Bulk Metallic Glasses*(块体非晶合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 48
- [29] Wang Weihua(汪卫华). *Progress in Physics*(物理学进展)[J], 2013, 33(5): 177
- [30] Grange R A, Kiefer J M. *Transactions ASM*[J], 1941, 29: 85
- [31] Lin X H, Johnson W L. *Journal of Applied Physics*[J], 1995, 78(11): 6514
- [32] He Q, Xu J. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(12): 1109
- [33] Li X C, Kou S Z, Li C Y et al. *Intermetallics*[J], 2021, 134: 107201
- [34] Li X C, Kou S Z, Fu X Q et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2022, 584: 121510
- [35] Li Xiaocheng(李晓诚), Kou Shengzhong(寇生中), Fu Xiaoqiang(付小强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2084
- [36] Lasocka M. *Materials Science and Engineering*[J], 1976, 23(2–3): 173
- [37] Chen H S. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1978, 27(2): 257
- [38] Perera D N, Tsai A P. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2000, 33(16): 1937
- [39] Zhao Y, Zhang B. *Journal of Applied Physics*[J], 2017, 122(11): 115107
- [40] Laughlin W T, Uhlmann D R. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1972, 76(16): 2317
- [41] Böhmer R, Angell C A. *Physical Review B*[J], 1992, 45(17): 10091
- [42] Wang L M, Tian Y J, Liu R P et al. *Applied Physics Letters*[J], 2012, 100(26): 261913

Kinetic Behavior of Supercooled Liquid of $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ Amorphous Alloy: by Flash Differential Scanning Calorimetry

Li Xiaocheng¹, Kou Shengzhong^{1,2}, Chen Yongxuan³, Li Lin¹, Na Huikang¹, Li Chunling⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. School of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

(4. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Based on the classical nucleation theory, a time-temperature-transformation (TTT) curve of $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ alloy was constructed, and its critical cooling rate R_c was estimated and modified as about 63 K/s. The reliability of this estimation was evaluated using the glass-forming ability criteria, and the dominant roles of nucleation rate I and growth rate U on the crystallization mechanism in different supercooled liquid regions were explained. Combining flash differential scanning calorimetry with conventional thermal analysis, a heating rate range spanning six orders of magnitude (10^{-2} – 10^4 K/s) was achieved for the $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ amorphous alloy, demonstrating the heating-rate dependence of kinetic behavior of supercooled liquid over an ultra-wide range. Results show that firstly, the dependence of heating rate on characteristic temperatures follows the Vogel-Fulcher-Tammann equation. Secondly, the small change in fragility coefficient ($m=30$ – 41) means that its supercooled liquid structure changes relatively smoothly with temperature, exhibiting “strong” liquid behavior to a certain extent, making the alloy have a certain glass-forming ability. This study provides technical guidance and theoretical basis for the preparation of $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ amorphous alloy, especially for the plastic forming in the supercooled liquid region and the formulation of heat treatment process.

Key words: amorphous alloy; flash DSC; TTT curve; fragility; glass-forming ability

Corresponding author: Kou Shengzhong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: kousz@lut.edu.cn