

文章编号:1671-6833(2006)04-0039-05

# 合金非晶形成能力影响因素探讨

李福山<sup>1</sup>, 张秋美<sup>1</sup>, 侯军才<sup>2</sup>

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 陕西理工学院材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723003)

**摘要:** 分析了 Zr-Al-Co 合金系中玻璃转变温度( $T_g$ )、晶化温度( $T_x$ )和约化玻璃转变温度( $T_g/T_m$ )与电子浓度值( $e/a$ )、原子尺寸判据( $\lambda_n$ )、混合焓( $\Delta H^{\text{chem}}$ )和混合熵( $\Delta S$ )的关系. 结果表明: 可以用多元回归的方法研究  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_g/T_m$  与  $e/a$ 、 $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  的关系, 回归结果都是显著的; 通过  $F$ -检验, 剔除  $e/a$  和  $\lambda_n$ , 仅用  $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  足以解释响应变量  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_g/T_m$ , 简化模型的方法是可行的; 只用  $\Delta S$  或  $\Delta H^{\text{chem}}$  解释响应变量  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_g/T_m$  是不可靠的, 在某些文章中只用  $\Delta H$  来判断非晶形成能力的方法是不可靠的.

**关键词:** Zr 基大块非晶; 非晶形成能力; 多元回归

**中图分类号:** TG 141

**文献标识码:** A

## 0 引言

自从 1960 年, 加州理工学院的 Duwez<sup>[1]</sup>首次采用快速凝固的方法直接将熔融金属 Au-Si 急冷制备出 Au-Si 非晶合金薄带以来, 关于非晶态合金的研究日益活跃. 对非晶态合金的大量研究证明非晶态合金作为一种新型材料, 具有传统的晶态合金所不具有的各种不同的优良性能, 比如具有极高的强度、韧性、耐磨性和耐腐蚀性<sup>[2]</sup>, 以及优良的软磁性和超导特性. 已经在电子、机械以及化工等领域得到广泛应用, 随着理论研究的不断深入, 其应用范围也将不断扩大.

仅从理论上考虑, 只要温度足够高, 冷却速度足够快, 原子来不及扩散, 几乎所有的合金都能制备成非晶态合金. 但是, 某些合金如 Al-Si、Al-Sr 以及 Fe-C 等, 即使在很高的冷却速度下也很难获得完全的非晶组织; 而另外一些合金如 Al-La-Ni 等则能够在较低的冷却速度和较宽的浓度范围内形成非晶体. 这说明不同的合金系其非晶形成能力是不同的. Inoue A 教授提出 3 条经验准则, 作为具有高的非晶形成能力 (Glass Forming Ability, 简称 GFA) 的合金系的选择依据. 另外, 董闯等人<sup>[3,4]</sup>提出了等电子浓度和等原子尺寸作为

设计非晶合金成分的新判据. 但是, 他们没有全面考虑电子浓度、原子尺寸、混合焓、混合熵等因素. 作者把这几个因素全部考虑在内, 作多元回归分析, 发现可以建立线性模型, 通过回归分析对比, 可以简化这些模型并且分离出  $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  这两个最重要的影响因素.

## 1 计算依据

早期在许多人的工作中, 都已经证实了非晶的形成能力受电子浓度、原子尺寸、混合焓和混合熵等因素的影响<sup>[3~6]</sup>.

### 1.1 电子浓度对非晶形成能力的影响

电子浓度是指合金晶体中的价电子数与其原子数之比, 记作  $e/a$ . 合金成分的电子浓度值  $e/a$  为<sup>[7]</sup>

$$e/a = \sum_{i=1}^n c_i \times (e/a)_i \quad (1)$$

式中:  $c_i$  为第  $i$  个组元的原子百分数;  $(e/a)_i$  为  $i$  组元的有效价电子贡献. Nagel 和 Tauc<sup>[8]</sup>首先将近似自由电子模型应用到非晶体系中, 该模型认为传导电子对结构因子起主导作用. 他们指出当费米面与强衍射所定义的伪布里渊区相切时, 费米能级处的电子态密度达到最低, 此时所对应的合

收稿日期: 2006-07-10; 修订日期: 2006-09-30

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目 (0311050200); 河南省教育厅自然科学基金资助项目 (2003430209)

作者简介: 李福山 (1963-), 男, 河南郑州人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事非晶态合金方面的研究.

金成分形成的非晶最稳定,此模型在大多数贵金属—简单多价金属合金中应用比较成功.然而,在含有过渡金属的合金中,由于过渡金属中含有特殊的d态电子,常引起sp-d杂化效应,致使态密度曲线明显偏离了近似自由电子模型.这一现象说明电子浓度 $e/a$ 对非晶形成能力有很大影响,但仅用电子浓度 $e/a$ 描述非晶形成能力不够全面.

1.2 原子尺寸对非晶形成能力的影响

原子尺寸是另一个影响非晶形成的重要因素.Amand和Giessen<sup>[9]</sup>在研究碱土金属体系时指出组成合金组元的原子尺寸不同,将对液体的黏性产生影响,从而影响到非晶的形成.Ramach-andrarao<sup>[10]</sup>首先在金属—类金属体系中引入Varley模型,强调了组成元素的原子体积和收缩率这两个参数的重要性,引入了平均原子体积差 $\Delta V$ 的概念.Yani等人研究了两元合金系中原子尺寸对非晶形成能力的影响,在原子体积错配度 $\Delta V_{AB}/V_A$ 及能够获得稳定的非晶相所要求的最小溶质浓度 $C_B^{min}$ 和原子尺寸之间建立了半经验公式

λ<sub>n</sub>=Σ<sub>B=1</sub><sup>n-1</sup>[((r<sub>B</sub>/r<sub>A</sub>)-1)×C<sub>B</sub> (2)

式中:r<sub>B</sub>为溶质原子的半径;r<sub>A</sub>为溶剂原子半径;C<sub>B</sub>为溶质的原子百分含量.Liou和Chien用蒸汽急冷法<sup>[11]</sup>制备多种不同成分的二元合金,研究了原子尺寸对它们非晶形成范围的影响,认为组成元素的原子尺寸在预测非晶形成范围时是最重要的因素,他们仅以组成元素的原子体积作为定量计算的依据,预测了二元合金非晶形成的成分范围,发现与实验结果有很好的一致性.该模型最大的局限性是只考虑了拓扑因素,而没有考虑组元间的化学交互作用,认为组元原子尺寸差绝对值在2%以内的都属于一类原子.由此可见,原子尺寸对非晶形成能力有很大影响,但判断非晶形成能力时仅用这一个参数是不可行的.

1.3 化学混合焓对非晶形成能力的影响

假设溶液为规则溶液,三元合金系的混合焓<sup>[6]</sup>可用下式表示

ΔH<sup>chem</sup>=Σ<sub>i=1, j≠i</sub><sup>3</sup>Ω<sub>ij</sub>c<sub>i</sub>c<sub>j</sub> (3)

式中:Ω<sub>ij</sub>表示规则溶液i组元和j组元间的相互作用参数,用下式计算;c<sub>i</sub>表示i组元的原子百分数;c<sub>j</sub>表示j组元的原子百分数.

Ω<sub>ij</sub>=4×ΔH<sup>mix</sup><sub>AB</sub> (4)

其中,ΔH<sup>mix</sup><sub>AB</sub>是利用Miedema模型计算的二元系混

合焓.文献[8]分析了典型的三元系合金Al—La—Ni、B—Fe—Zr、Al—B—Fe、La—Mg—Ni和Ni—P—Pd等351种三元合金的非晶形成能力.作者通过分析发现,随着ΔH的降低,上述合金系具有较强的非晶形成能力.同时文献[6]中的表2列出了30种混合焓为正的合金,特别是Cu<sub>70</sub>Pd<sub>1</sub>Sn<sub>29</sub>、Dy<sub>88</sub>Fe<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>和Dy<sub>84</sub>Fe<sub>6</sub>Zr<sub>10</sub>这3种合金,这3种合金混合焓为正且是用传统的Melt-Spining方法制出来的,这一事实说明化学混合焓ΔH对非晶形成能力具有很大影响,但仅用化学混合焓ΔH来描述非晶形成能力这一模型存在缺陷,有待于进一步完善.

1.4 混合熵对非晶形成能力的影响

对于三组元非晶合金,混合熵的计算公式为<sup>[5]</sup>

ΔS=-R(X<sub>A</sub>lnX<sub>A</sub>+X<sub>B</sub>lnX<sub>B</sub>+X<sub>C</sub>lnX<sub>C</sub>) (5)

式中:R为气体常数,R=8.134.

从液晶到行成非晶态,原子结构几乎不发生变化,熵变值比较小,通常忽略,但文献[12]表明熵变是很重要的参数,这说明混合熵对非晶形成能力的影响有争议,目前没有定论.显然混合熵对非晶形成能力有一定的影响,并且只用它来描述非晶形成能力是不可靠的.

2 计算结果

2.1 Zr—Al—Co合金系数据及计算结果

作者分析了Zr—Al—Co合金系形成玻璃时随成分变化其T<sub>g</sub>、T<sub>x</sub>和T<sub>g</sub>/T<sub>m</sub>与e/a、λ<sub>n</sub>、ΔH<sup>chem</sup>和ΔS的关系.表1<sup>[13]</sup>为用到的数据.

表1 Zr—Al—Co合金系的e/a、T<sub>g</sub>、T<sub>x</sub>和T<sub>g</sub>/T<sub>m</sub>的值  
Tab.1 e/a, T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub> and T<sub>g</sub>/T<sub>m</sub> of Zr—Al—Co system

| 成份   | e/a  | T <sub>g</sub> /K | T <sub>x</sub> /K | T <sub>g</sub> /T <sub>m</sub> |
|--|------|-------------------|-------------------|--------------------------------|
| Zr <sub>55</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>25</sub>       | 1.43 | 764               | 839               | 0.621                          |
| Zr <sub>61.8</sub> Al <sub>27.4</sub> Co <sub>10.8</sub> | 1.25 | 702               | 739               | 0.572                          |
| Zr <sub>60</sub> Al <sub>13.3</sub> Co <sub>26.7</sub>   | 1.30 | 718               | 757               | 0.582                          |
| Zr <sub>58.6</sub> Al <sub>15.4</sub> Co <sub>26</sub>   | 1.34 | 724               | 773               | 0.586                          |
| Zr <sub>57.5</sub> Al <sub>16.9</sub> Co <sub>25.6</sub> | 1.37 | 744               | 786               | 0.604                          |
| Zr <sub>55.8</sub> Al <sub>19.4</sub> Co <sub>24.8</sub> | 1.42 | 751               | 820               | 0.612                          |
| Zr <sub>54</sub> Al <sub>22</sub> Co <sub>24</sub>       | 1.47 | 768               | 843               | 0.624                          |
| Zr <sub>53</sub> Al <sub>23.5</sub> Co <sub>23.5</sub>   | 1.50 | 783               | 849               | 0.637                          |
| Zr <sub>55.4</sub> Al <sub>22.3</sub> Co <sub>22.3</sub> | 1.50 | 767               | 815               | 0.622                          |
| Zr <sub>57.6</sub> Al <sub>21.2</sub> Co <sub>21.2</sub> | 1.50 | 761               | 794               | 0.617                          |
| Zr <sub>60</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>20</sub>       | 1.50 | 731               | 780               | 0.594                          |
| Zr <sub>52.6</sub> Al <sub>22</sub> Co <sub>25.4</sub>   | 1.45 | 780               | 843               | 0.633                          |
| Zr <sub>54.4</sub> Al <sub>22.8</sub> Co <sub>22.8</sub> | 1.50 | 764               | 824               | 0.621                          |
| Zr <sub>56.3</sub> Al <sub>23.5</sub> Co <sub>20.2</sub> | 1.55 | 769               | 807               | 0.625                          |

表1中有各成分的e/a值,利用式(2)求出λ<sub>n</sub>值,利用式(3)和(4)求出ΔH<sup>chem</sup>值,利用式(5)

求出  $\Delta S$  值. 其结果列在表 2 中.

表 2 Zr-Al-Co 合金系的  $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  的计算值

Tab.2 The value of calculated  $\lambda_n$ ,  $\Delta H^{\text{chem}}$  and  $\Delta S$  of Zr-Al-Co system

| 成份   | $\lambda_n$ | $\Delta H^{\text{chem}}/$ | $\Delta S/$            |
|--|-------------|---------------------------|------------------------|
|  |             | (kJ·mol <sup>-1</sup> )   | (J·mol <sup>-1</sup> ) |
| Zr <sub>55</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>25</sub>       | 0.214       | -45.710                   | 8.112                  |
| Zr <sub>61.8</sub> Al <sub>27.4</sub> Co <sub>10.8</sub> | 0.179       | -42.997                   | 7.260                  |
| Zr <sub>60</sub> Al <sub>13.3</sub> Co <sub>26.7</sub>   | 0.192       | -43.016                   | 7.544                  |
| Zr <sub>58.6</sub> Al <sub>15.4</sub> Co <sub>26</sub>   | 0.198       | -43.913                   | 7.740                  |
| Zr <sub>57.5</sub> Al <sub>16.9</sub> Co <sub>25.6</sub> | 0.203       | -44.532                   | 7.870                  |
| Zr <sub>55.8</sub> Al <sub>19.4</sub> Co <sub>24.8</sub> | 0.210       | -45.404                   | 8.049                  |
| Zr <sub>54</sub> Al <sub>22</sub> Co <sub>24</sub>       | 0.219       | -46.176                   | 8.202                  |
| Zr <sub>53</sub> Al <sub>23.5</sub> Co <sub>23.5</sub>   | 0.223       | -46.544                   | 8.274                  |
| Zr <sub>55.4</sub> Al <sub>22.3</sub> Co <sub>22.3</sub> | 0.212       | -45.784                   | 8.106                  |
| Zr <sub>57.6</sub> Al <sub>21.2</sub> Co <sub>21.2</sub> | 0.201       | -44.934                   | 7.935                  |
| Zr <sub>60</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>20</sub>       | 0.190       | -43.840                   | 7.730                  |
| Zr <sub>52.6</sub> Al <sub>22</sub> Co <sub>25.4</sub>   | 0.225       | -46.525                   | 8.290                  |
| Zr <sub>54.4</sub> Al <sub>22.8</sub> Co <sub>22.8</sub> | 0.216       | -46.122                   | 8.178                  |
| Zr <sub>56.3</sub> Al <sub>23.5</sub> Co <sub>20.2</sub> | 0.207       | -45.544                   | 8.027                  |

2.2 回归分析

2.2.1 四元回归

把  $e/a$ 、 $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$ 、 $\Delta S$  这 4 个因素全部考虑在内,用多元线性回归的方法分析这些因素分别与  $T_g$ 、 $T_x$  和  $T_g/T_m$  的变化规律.  $T_g$  与  $e/a$ 、 $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  的四元回归结果为

$$T_g=281.79+118.93e/a+1417.05\lambda_n-6.43\Delta H^{\text{chem}}-35.55\Delta S$$

(6)

残差平方和为 282.29, 大于临界值的概率小于 0.000 1, 因此回归方程是显著的. 用同样的方法可以得到下面的结果.

$$T_x=-310.29-53.43e/a-170.03\lambda_n-13.39\Delta H^{\text{chem}}+78.40\Delta S$$

(7)

$$T_g/T_m=0.16+0.09e/a+0.98\lambda_n-0.01\Delta H^{\text{chem}}-0.03\Delta S$$

(8)

回归方程都是显著的.

2.2.2 三元回归

在建模时,我们感兴趣的问题是:能否用较少的预测变量充分的解释响应变量呢? 回归分析的重要目标之一就是尽可能少的、有意义的变量充分的解释响应变量.

先来分析 4 个预测变量  $e/a$ 、 $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$ . 测量计算  $e/a$  值的根据是费米面与强衍射所定义的伪布里渊区相切时,费米能级处的电子态密度达到最低,电子的总动能降低,从而降低体系的总能量,  $\Delta H^{\text{chem}}$  的出发点是组元混合时能量的变化,这一点二者是相同的,那么能否把  $e/a$  对非晶形成能力的影响并入到  $\Delta H^{\text{chem}}$  内? 为此,我

们作三元回归,剔除  $e/a$ , 考察仅用  $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  是否足以解释响应变量.

$$T_g \text{ 与 } \lambda_n、\Delta H^{\text{chem}} \text{ 和 } \Delta S \text{ 的三元回归结果为}$$
$$T_g=-155.59-726.01\lambda_n-12.88\Delta H^{\text{chem}}+59.98\Delta S$$

(9)

残差平方和为 389.01, 大于临界值的概率小于 0.000 1, 因此回归方程是显著的. 利用残差平方和对简化模型的充分性检验: 利用  $F$  检验,  $F=(389.01-282.29)/1=3.40$ , 临界值  $F_{(1,9,0.05)}=5.12>3.40$ . 于是得出结论:  $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  足以解释  $T_g$ , 剔除  $e/a$  并不会影响模型的解释能力.

用同样的方法可以得到下面的结果:

$$T_x=-113.78+792.83\lambda_n-10.49\Delta H^{\text{chem}}+35.48\Delta S$$

(10)

$$T_g/T_m=-0.17-0.63\lambda_n-0.01\Delta H^{\text{chem}}+0.04\Delta S$$

(11)

同样  $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$ 、 $\Delta S$  足以解释  $T_x$  和  $T_g/T_m$ , 剔除  $e/a$  并不会影响模型的解释能力.

2.2.3 二元回归

计算  $\lambda_n$  的根据是组元原子尺寸不同对非晶形成能力的影响, 大小不一的原子形成密堆的拓扑结构, 即体系非常混乱, 而  $\Delta S$  的出发点是组元混合时混乱程度的变化. 那么能否把  $\lambda_n$  对非晶形成能力的影响并入到  $\Delta S$  内? 为此, 我们作二元回归, 剔除  $\lambda_n$ , 考察仅用  $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  是否足以解释响应变量.

$$T_g=-18.39-10.40\Delta H^{\text{chem}}+37.92\Delta S$$

(12)

$$T_x=-263.60-13.20\Delta H^{\text{chem}}+59.57\Delta S$$

(13)

$$T_g/T_m=-0.05-0.01\Delta H^{\text{chem}}+0.02\Delta S$$

(14)

同样得出结论:  $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$  和  $\Delta S$  足以解释  $T_x$  和  $T_g/T_m$ , 剔除  $e/a$  和  $\lambda_n$  并不会影响模型的解释能力.

2.2.4 一元回归

$$T_g \text{ 与 } \Delta S \text{ 的一元回归结果为}$$
$$T_g=117.55+79.78\Delta S$$

(15)

$$T_x \text{ 与 } \Delta S \text{ 的一元回归结果为}$$
$$T_x=-91.07+112.69\Delta S$$

(16)

以上两个回归方程都是显著的, 并且  $\Delta S$  足以解释  $T_g$  和  $T_x$ , 剔除  $e/a$ 、 $\lambda_n$  和  $\Delta H^{\text{chem}}$  并不会影响模型的解释能力.

$$T_g/T_m \text{ 与 } \Delta S \text{ 的一元回归结果为}$$
$$T_g/T_m=0.096+0.07\Delta S$$

(17)

但是利用  $F$ -检验时发现,  $F=3.97$ , 临界值

$F_{(3,9,0.05)} = 3.86 < 3.97$ , 于是我们得出结论:  $\Delta S$  不能解释  $T_g/T_m$ , 剔除  $e/\alpha, \lambda_n$  和  $\Delta H^{chem}$  严重影响模型的解释能力. 因此, 在判断非晶形成能力时, 仅用  $\Delta S$  是不行的, 实际上人们不单独用  $\Delta S$  判断非晶的形成能力, 这一事实和我们的计算结果是相符的.

用同样的计算方法可以得出仅用  $\Delta H^{chem}$  来解释非晶形成能力也是不可行的;  $\Delta S$  和  $\Delta H^{chem}$  是最重要的两个因素.

### 3 结果讨论与分析

四元回归的结果表明: 非晶形成能力确实与  $e/\alpha, \lambda_n, \Delta H^{chem}$  和  $\Delta S$  这 4 个参数有关, 这一结果与我们的计算依据是相符的. 在这 4 个因素中, 最重要的两个因素是  $\Delta S$  和  $\Delta H^{chem}$ , 二者缺一不可.

#### 3.1 热力学分析

从热力学观点分析: 当金属或合金熔体在由液相转变为晶相时, 其体系自由能的变化可用下式表示

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{18}$$

式中:  $T$  为温度;  $\Delta H$  和  $\Delta S$  分别表示液相转变为固相的焓变和熵变. 如果  $\Delta G$  越大, 说明过冷液体发生结晶转变的驱动力越大, 则体系的非晶形成能力就比较弱. 由式(18)可知, 降低  $\Delta H$ 、增加  $\Delta S$  均可降低  $\Delta G$ , 从而使体系的非晶形成能力增加.

#### 3.2 动力学分析

从动力学观点分析, 非晶态合金的形成问题就是研究在什么条件下, 能使液态合金冷却到玻璃转变温度以下而不发生可觉察到的结晶. 因此可以把非晶的形成看成是成核非常小, 可避免发生结晶的过程. 当过冷液相以球形均质形核并长大时, 成核速率和长大速度可分别用以下两式表示<sup>[14]</sup>

$$I = (10^{30}/\eta) * \exp[-b\alpha^3\beta/T_r(1-T_r)^2] \tag{19}$$

$$U = (10^2 f/\eta) * \{1 - \exp[\beta(1-T_r)/T_r]\} \tag{20}$$

式中:  $I$  表示均匀形核率;  $U$  表示长大速率;  $T_r = T/T_m$  表示约化温度;  $(1-T_r)$  表示约化过冷度,  $\eta$  表示黏度;  $f$  为长大界面上核心位置数;  $\alpha$  和  $\beta$  为与液/固相界面能  $\sigma$  有关的无量参数;  $b$  为形状因子, 球形的  $b = 16\pi/3$ ,  $\alpha$  和  $\beta$  可分别表示为

$$\alpha = \frac{(NV^2)^{1/3}\sigma}{\Delta H} \tag{21}$$

$$\beta = \frac{\Delta S}{R} \tag{22}$$

式中:  $N$  为 Avogadro 常数;  $V$  为摩尔体积;  $R$  为气

体常数;  $\sigma$  为固液界面能.

由上面两个式子可知,  $\Delta H$  的减小、 $\Delta S$  的增大将导致  $\alpha$  和  $\beta$  的增大, 根据式(19)和(20),  $I$  和  $U$  将减小, 从而抑制形核和结晶即提高合金的非晶形成能力, 这与热力学观点相吻合.  $\alpha^{3/3}$  参数极为重要, 反映出过冷液体的热稳定性, 当  $\alpha^{3/3} > 0.9$  时, 在任何冷速下都不发生结晶, 只能形成非晶, 当  $\alpha^{3/3} < 0.25$  时, 便不可能抑制液体的晶化.

#### 3.3 结构分析

理论和实践都证明: 非晶态材料的原子排列不是绝对无规则的, 其近邻原子的数目和排列是有规则的, 即化学短程有序(CSRO). CSRO 与无序原子间存在动态平衡, 按照 Prigoginet<sup>[15]</sup> 的实验结果, 负的混合焓使合金短程有序. CSRO 是在均匀熔体中产生的, 将不会导致均匀熔体分层. 在连续冷却过程中, 液态熔体中原子位形结构不断地由非稳态向亚稳平衡态或平衡态接近. 尽管体系在平衡态时最稳定, 但稳定平衡态的建立需要熔体中组分原子的长程扩散. 当熔体中有多种多元短程序存在时, 熔体的 Gibbs 自由能可能在某些成分点处达到极小值. 存在 CSRO 熔体的自由能要比均匀理想的液态结构的自由能低, 因而形成一个结晶核心需要更大的过冷度, 大过冷度意味着熔体粘度增加. 由于高黏度过冷熔体中原子长程迁移困难, 亚稳的原子构形便有机会在一定时间内存在, 也就是说增加了均质形核的难度, 有利于形成非晶.

组元之间具有较大的负的混合焓形成很强的短程有序结构, 大小不一的原子会形成更加致密化的密堆层错结构, 其效果是: 三元合金系组元的多样性、组元间较大的半径差异、组元间较大的负的混合焓使其堆垛层错的结构更加致密化, 即增加了熵变  $\Delta S$ , 又有利于降低焓变  $\Delta H$  和增加固液界面间的界面能  $\sigma$ , 原子移动的激活能增大, 增加了原子的移动难度, 从而抑制结晶相的形核, 提高合金的非晶形成能力.

### 4 结论

为了研究非晶的形成能力, Inoue 等归纳出形成大块非晶态合金的 Inoue 准则, 称为井上三原则; Senkov 等研究了大块非晶态合金中各组元的原子浓度与原子半径的关系, 建立了相应的拓朴学模型和有效原子堆积模型, 在此基础上, 提出了形成大块非晶的 Senkov 准则<sup>[16]</sup>; 董闯等研究表明<sup>[3,4]</sup>, 对于 Zr 基多元块体非晶合金, 其非晶相、

准晶相及相关晶体相具有相近的电子浓度( $e/a$ ),即满足 $2K_f = K_p$ ( $K_f$ 为Fermi球半径, $K_p$ 为伪Brillouin区宽度)规律,在此基础上提出了块体非晶态合金形成的电子浓度准则.作者把这些准则全部考虑在内,经过研究,得出如下结论:

(1) 可以用多元回归的方法研究 $T_g$ 与 $e/a$ 、 $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$ 和 $\Delta S$ 的关系、 $T_x$ 与 $e/a$ 、 $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$ 和 $\Delta S$ 的关系以及 $T_g/T_m$ 分别与 $e/a$ 、 $\lambda_n$ 、 $\Delta H^{\text{chem}}$ 和 $\Delta S$ 的关系,回归结果显著.

(2) 通过 $F$ -检验,剔除 $e/a$ 和 $\lambda_n$ ,仅用 $\Delta H^{\text{chem}}$ 和 $\Delta S$ 足以解释响应变量 $T_g$ 、 $T_x$ 、 $T_g/T_m$ ,简化模型的方法是可行的.

(3) 仅用 $\Delta S$ 或 $\Delta H^{\text{chem}}$ 解释响应变量 $T_g$ 、 $T_x$ 和 $T_g/T_m$ 是不行的,在某些文章中只用 $\Delta H$ 来判断非晶形成能力的方法是不可靠的.

## 参考文献:

- [1] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. Nature, 1960, 187(4740): 869~870.
- [2] 李福山,杜学山,任晨星,等. Ga对Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>非晶合金电化学腐蚀行为的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2004, 25(3): 77~80.
- [3] WANG Y M, QIANG J B, WONG C H, et al. Composition role of bulk metallic glasses and quasicrystals using electron concentration criterion[J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(3): 642~648.
- [4] CHEN W, WANG Y, QIANG J, et al. Bulk metallic glasses in the Zr-Al-Cu system[J]. Acta Materialia, 2003, 51(7): 1899~1907.
- [5] 蔡安辉,潘冶,孙国雄. 大块金属玻璃非晶形成能力表征参数探讨[J]. 特种铸造及有色合金, 2004, (2): 18~19.
- [6] TAKEUCHI A, INOUE A. Calculation of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys[J]. Materials Transactions, 2000, 41(11): 1372~1378.
- [7] 王清. 团簇线判据及Cu-Zr(Hf)基三元块体非晶合金形成[D]. 大连:大连理工大学, 2005.
- [8] NAGEL S R, TAUC J. Nearly-free-electron approach to the theory of metallic glass alloys[J]. Phys Rev Lett, 1975, 35(6): 380~383.
- [9] AMAND S R, GIESSEN B C. Easy glass formation in simple metal alloys[J]. Scripta Mater, 1978, (12): 1021~1031.
- [10] RAMACHANDRAN P. On glass formation in metal-metal systems[J]. Z Metallkunde, 1986, (71): 172~177.
- [11] LOU S H, CHIEN C L. Composition range of binary amorphous alloys[J]. Phys Rev B, 1987, (35): 2443~2446.
- [12] 姜德诚. 新型Zr基大块非晶合金的制备及其非晶形成能力研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2005.
- [13] 张新房. Zr-Al-TM(Co, Ni)体系块状非晶合金成分设计及优化[D]. 大连:大连理工大学, 2004.
- [14] UHLMANN D R. A kinetic treatment of glass formation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1972, 7(4): 337~348.
- [15] PRIGOGINE I, DEFAY R. Chemical thermodynamics[M]. New York: Longmans Green and Co, 1954.
- [16] 贺自强,王新林,全白云. 块体非晶态合金的成分设计准则及玻璃形成能力的表征[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(1): 28~32.

## Discussion on Factors Affecting Glass Forming Ability of Alloys

LI Fu-shan<sup>1</sup>, ZHANG Qiu-mei<sup>1</sup>, HOU Jun-cai<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Material Science and Engineering, Shanxi University of Technology, Hanzhong 723003, China)

**Abstract:** In this paper, the relationships between those of glass transition temperature ( $T_g$ ), onset temperature of crystallization ( $T_x$ ) and reduced glass forming temperature ( $T_g/T_m$ ), and those of electron concentration ( $e/a$ ), atomic size criteria ( $\lambda_n$ ), chemical mixing enthalpy ( $\Delta H^{\text{chem}}$ ), and mixing entropy ( $\Delta S$ ) of Zr-Al-Co system were studied. The results indicate that the relationships between  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_g/T_m$  and  $e/a$ ,  $\lambda_n$ ,  $\Delta H^{\text{chem}}$ ,  $\Delta S$  can be studied using multiple regression analysis and regression equations are prominent. By  $F$ -statistic, eliminating  $e/a$  and  $\lambda_n$ , only using  $\Delta H^{\text{chem}}$  and  $\Delta S$  is sufficient to explain  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_g/T_m$  and the technique of reduced model is feasible. Only using  $\Delta H^{\text{chem}}$  or  $\Delta S$  isn't sufficient to interpret  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_g/T_m$ . In some papers, only using  $\Delta H$  to make clear glass forming ability is infeasible.

**Key words:** Zr-based bulk metallic glass; glass forming ability; multiple regression