

# 化学键参数和原子半径差与 BMG 合金的 GFA 关系

蔡安辉, 潘 冶, 孙国雄

(东南大学机械系, 南京 210096)

**[摘要]** 综合大块金属玻璃 (BMG) 的研究成果, 用加权平均原则计算大块金属玻璃的原子半径差比率  $\Delta d$ 、原子电负性差比率  $\Delta e$  以及离子率  $v$  三个物理参数, 以大块金属玻璃的玻璃形成的临界冷却速度  $R_c$  作为合金非晶形成能力 (GFA) 的参数, 用 Origin 软件分别对上述三个物理参数与  $R_c$  的关系进行统计处理时发现:  $\Delta d$ ,  $\Delta e$ , 及  $v$  与 BMG 的 GFA 的关系出现极小值现象, 不同合金体系极小值的位置不同; 玻璃形成能力强的合金体系, 其各个组元的原子百分含量、组元原子之间的半径差以及电负性差三者之间的搭配是和谐的。金属玻璃合金的最优成分范围以及各种添加元素的最佳添加量现象可能与这三个物理参数与  $R_c$  之间的极小值现象有关。

**[关键词]** 化学键参数; 原子半径差比率; 大块金属玻璃; 玻璃形成能力; 加权平均原则

**[中图分类号]** TG111; O482; O61 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742 (2004) 07-0081-07

大块金属玻璃 (BMG) 由于其特殊的结构, 具有机械性能好、抗腐蚀性能高、软磁性能优异和储氢能力高等优点, 不仅有理论研究意义, 而且有工程应用价值, 因而备受关注, 成为材料领域的研究热点之一。A. Inoue 提出了 BMG 合金配制的三大原则: 多组元、原子半径差比率大于 12% 以及组元间混合热负值要大<sup>[1]</sup>。多组元能够提高大块金属玻璃的玻璃形成能力, 这已被实验验证并被人们用来作为 BMG 合金成分配制的主要途径。近来大连理工大学利用原子半径和电子浓度的观点制备出了一系列 Zr-Al-Ni-Cu 大块非晶<sup>[2]</sup>, 但是, 迄今还没有人研究原子半径差和化学键参数与 BMG 的玻璃形成能力 (GFA) 之间的具体关系。

笔者用三种方法计算了 Pd 基、Zr 基、Mg 基以及 La 基 BMG 合金原子半径差比率  $\Delta d$ 、原子电负性差比率  $\Delta e$  以及化学键离子率  $v$  等三个物理参数, 以大块金属玻璃形成的临界冷却速度  $R_c$  作为合金 GFA 的评价参量 (见表 1)<sup>[3-5]</sup>, 通过 Origin 软件处理这三个物理参数与  $R_c$  的关系, 发现四种 BMG 的这三个物理参数与  $R_c$  的关系不是线性关

系, 而是抛物线关系。

## 1 BMG 合金物理参数的选取与计算

BMG 作为热力学上亚稳定的重要工程材料, 其形成是一个动力学问题。任何动力学过程的进行总需要克服一定的能量, 这个能量通常称为势垒或激活能。若此势垒高, 则质点活化到足以克服此势垒的概率就小, 所需要的时间就长; 反之, 概率就大。结晶势垒是描述物质由非晶态转变成晶态所需要克服的能量。结晶势垒大小与物质的结构化学特性, 如键性、键强、原子大小以及原子排列几何方式等有关。化学物质的结构与性能主要由其组成的原子性质和化学键的性质所决定, 化学键表示原子间的作用力。Pauling 原子电负性是由热化学数据得出的, 因此, 原子之间的这种电负性差能反映化学键的键强和混合热的大小, 并且电负性与键性之间有定量关系, 笔者采用 Hooydank 关系式来计算  $v$  以表示化学键的键性<sup>[6]</sup>,  $\Delta d$  和化学键键性的搭配能够反映原子排列的几何方式, 进而可以判定分子的空间结构。 $R_c$  是反映合金非晶形成能力

表1 BMG 物理参数和临界冷却速度 ( $R_c$ )Table 1 Physical parameters and critical cooling velocity ( $R_c$ ) of BMG

| 序号 | 合金名称  | $\Delta d_1$ | $\Delta d_2$ | $\Delta d_3$ | $\Delta e_1$ | $\Delta e_2$ | $\Delta e_3$ | $v_1$    | $v_2$    | $v_3$    | $R_c/K \cdot s^{-1}$ |
|----|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|----------|----------|----------------------|
| 1  | Mg <sub>75</sub> Ni <sub>15</sub> Nd <sub>10</sub>  | 0.864 33     | 0.231 19     | 0.573 81     | 0.732 67     | 0.298 61     | 0.723 46     | 0.581 4  | 0.174 63 | 0.580 56 | 46.1                 |
| 2  | Mg <sub>65</sub> Ni <sub>20</sub> Nd <sub>15</sub>  | 0.809 6      | 0.238 39     | 0.527 12     | 0.619 05     | 0.343 75     | 0.622 86     | 0.454 53 | 0.207 55 | 0.463 55 | 30.0                 |
| 3  | Mg <sub>70</sub> Ni <sub>15</sub> Nd <sub>15</sub>  | 0.865 4      | 0.237 26     | 0.634 01     | 0.731 34     | 0.343 14     | 0.623 68     | 0.581 4  | 0.207 1  | 0.475 51 | 178.2                |
| 4  | Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Y <sub>10</sub>   | 0.738 13     | 0.214 4      | 0.649 52     | 0.472 22     | 0.368 42     | 0.661 52     | 0.309 09 | 0.2      | 0.524 33 | 50.0                 |
| 5  | Mg <sub>80</sub> Ni <sub>10</sub> Nd <sub>10</sub>  | 0.914 5      | 0.230 51     | 0.691 11     | 0.831 78     | 0.339 51     | 0.695 6      | 0.712    | 0.204 46 | 0.573 33 | 1 212.4              |
| 6  | Zr <sub>57</sub> Ti <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>8</sub>                    | 0.687 69     | 0.196 92     | 0.619 03     | 0.487 78     | 0.240 78     | 0.610 95     | 0.322 56 | 0.136 87 | 0.478 43 | 10.0                 |
| 7  | Zr <sub>65</sub> Al <sub>7.5</sub> Cu <sub>17.5</sub> Ni <sub>10</sub>                                | 0.699 2      | 0.206 99     | 0.611 98     | 0.498 78     | 0.243 23     | 0.634 75     | 0.332 25 | 0.138 45 | 0.489 53 | 1.5                  |
| 8  | Zr <sub>41.2</sub> Ti <sub>13.8</sub> Cu <sub>12.5</sub> Ni <sub>10</sub><br>Be <sub>22.5</sub>       | 0.380 39     | 0.242 69     | 0.478 31     | 0.628 22     | 0.220 27     | 0.398 28     | 0.457 37 | 0.123 77 | 0.266 86 | 1.4                  |
| 9  | Zr <sub>66</sub> Al <sub>8</sub> Ni <sub>26</sub>   | 0.725 41     | 0.218 49     | 0.745 68     | 0.551 72     | 0.216 22     | 0.702 41     | 0.380 95 | 0.121 21 | 0.563 18 | 66.6                 |
| 10 | Zr <sub>66</sub> Al <sub>8</sub> Cu <sub>7</sub> Ni <sub>19</sub>                                     | 0.723 64     | 0.213 44     | 0.657 49     | 0.545 02     | 0.227 77     | 0.619 01     | 0.374 59 | 0.128 52 | 0.491 68 | 22.7                 |
| 11 | Zr <sub>66</sub> Al <sub>8</sub> Cu <sub>12</sub> Ni <sub>14</sub>                                    | 0.735 12     | 0.209 83     | 0.551 58     | 0.559 96     | 0.235 81     | 0.573 9      | 0.388 85 | 0.133 66 | 0.443 48 | 9.8                  |
| 12 | Zr <sub>66</sub> Al <sub>9</sub> Cu <sub>16</sub> Ni <sub>9</sub>                                     | 0.722 37     | 0.205 36     | 0.588 5      | 0.540 23     | 0.242 49     | 0.589 88     | 0.370 08 | 0.137 97 | 0.455 36 | 4.1                  |
| 13 | Zr <sub>38.5</sub> Ti <sub>16.5</sub> Ni <sub>9.75</sub> Cu <sub>15.25</sub><br>Be <sub>20</sub>      | 0.373 07     | 0.233 76     | 0.444 36     | 0.571 79     | 0.221 56     | 0.357 63     | 0.400 35 | 0.124 58 | 0.233 45 | 1.4                  |
| 14 | Zr <sub>39.88</sub> Ti <sub>15.12</sub> Ni <sub>9.58</sub> Cu <sub>13.77</sub><br>Be <sub>21.25</sub> | 0.382 57     | 0.245 36     | 0.465 66     | 0.606 77     | 0.221 24     | 0.388 58     | 0.435 52 | 0.124 38 | 0.256 31 | 1.4                  |
| 15 | Zr <sub>42.63</sub> Ti <sub>12.37</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>11.25</sub><br>Be <sub>23.75</sub>   | 0.384 06     | 0.247 18     | 0.493 13     | 0.654 19     | 0.219 69     | 0.412 61     | 0.486 09 | 0.123 4  | 0.279 29 | 5.0                  |
| 16 | Zr <sub>44</sub> Ti <sub>11</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Be <sub>25</sub>                  | 0.387 65     | 0.251 57     | 0.502 49     | 0.679 93     | 0.218 92     | 0.436 36     | 0.515 07 | 0.122 91 | 0.310 55 | 12.5                 |
| 17 | Zr <sub>45.38</sub> Ti <sub>9.62</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>8.75</sub><br>Be <sub>26.25</sub>     | 0.391 24     | 0.255 95     | 0.523 41     | 0.704 91     | 0.217 97     | 0.476 9      | 0.544 29 | 0.122 32 | 0.347 11 | 17.5                 |
| 18 | Zr <sub>46.25</sub> Ti <sub>8.25</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>7.5</sub><br>Be <sub>27.5</sub>       | 0.394 79     | 0.260 3      | 0.550 65     | 0.725 32     | 0.216 8      | 0.525 85     | 0.570 74 | 0.121 58 | 0.390 9  | 28.0                 |
| 19 | La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Ni <sub>20</sub>  | 0.820 34     | 0.281 35     | 0.571 06     | 0.632 65     | 0.319 44     | 0.275 04     | 0.462 69 | 0.190 08 | 0.169 66 | 67.5                 |
| 20 | La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub>                                   | 0.818 18     | 0.272 73     | 0.620 89     | 0.622 45     | 0.337 84     | 0.472 43     | 0.451 85 | 0.203 25 | 0.333 99 | 22.5                 |
| 21 | La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Cu <sub>20</sub>  | 0.816 03     | 0.264 1      | 0.563 53     | 0.612 24     | 0.355 26     | 0.255 07     | 0.441 18 | 0.216    | 0.156 58 | 72.3                 |
| 22 | La <sub>66</sub> Al <sub>14</sub> Cu <sub>20</sub>  | 0.822 35     | 0.289 38     | 0.612 12     | 0.594 02     | 0.384 21     | 0.544 9      | 0.422 49 | 0.237 78 | 0.384 09 | 37.5                 |
| 23 | La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>10</sub> Co <sub>5</sub>                    | 0.818 18     | 0.272 73     | 0.672 53     | 0.622 45     | 0.337 84     | 0.583 46     | 0.451 85 | 0.203 25 | 0.496 03 | 18.8                 |
| 24 | La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Ni <sub>15</sub> Cu <sub>5</sub>                                    | 0.819 26     | 0.277 04     | 0.724 88     | 0.627 55     | 0.328 77     | 0.575 28     | 0.457 25 | 0.196 72 | 0.430 68 | 34.5                 |
| 25 | La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>15</sub>                                    | 0.817 1      | 0.268 42     | 0.728 45     | 0.617 35     | 0.346 67     | 0.574 09     | 0.446 49 | 0.209 68 | 0.495 8  | 35.9                 |
| 26 | Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>   | 0.830 44     | 0.141 93     | 0.782 67     | 0.758 94     | 0.169 7      | 0.791 7      | 0.611 53 | 0.092 72 | 0.673 68 | 100.0                |
| 27 | Pd <sub>77</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>17</sub>   | 0.824 25     | 0.141 91     | 0.784 17     | 0.752 07     | 0.169 96     | 0.793 17     | 0.602 65 | 0.092 87 | 0.692 07 | 125.0                |
| 28 | Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>   | 0.791 98     | 0.167 94     | 0.417 93     | 0.446 15     | 0.169 23     | 0.373 74     | 0.287 13 | 0.092 44 | 0.239    | 0.167                |
| 29 | Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub>                                    | 0.793 76     | 0.175 02     | 0.534 46     | 0.423 08     | 0.134 62     | 0.531 54     | 0.268 29 | 0.072 17 | 0.383 26 | 0.1                  |
| 30 | Pd <sub>79.5</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>16.5</sub>   | 0.830 71     | 0.143 29     | 0.836 84     | 0.786 74     | 0.172 95     | 0.843 61     | 0.648 44 | 0.094 66 | 0.739 63 | 500.0                |

的最现实的参数,  $R_c$  越小, 表明合金非晶形成能力越强。笔者基于加权平均原理(权重为组元的原子百分率), 用三种不同方法分别计算了  $\Delta d$ ,  $\Delta e$  和  $v$ : ①把合金体系的组元看作两大类, 即原子半

径大的和原子半径小的, 电负性大的和电负性小的; ②在第一种方法的基础上消除权重的影响; ③把合金中的组元两两配对进行计算, 然后平均。三种方法处理  $\Delta d$  的计算公式分别为

$$\Delta d_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i d_i) - \sum_{j=1}^{n_2} (x_j d_j)}{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i d_i)} \quad (1)$$

$$\Delta d_2 = \frac{\left[ \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i d_i)}{\sum_{i=1}^{n_1} x_i} \right] - \left[ \frac{\sum_{j=1}^{n_2} (x_j d_j)}{\sum_{j=1}^{n_2} x_j} \right]}{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i d_i)}{\sum_{i=1}^{n_1} x_i}} \quad (2)$$

$$\Delta d_3 = \frac{\sum_{i,j=1, i \neq j}^n [x_i d_i - x_j d_j] / (x_i d_i)}{C_n^2} \quad (3)$$

式中,  $\Delta d_1, \Delta d_2, \Delta d_3$  的下标表示采用的方法,  $x_i, d_i$  和  $n_1$  分别为合金中大原子的原子百分含量、半径和原子个数;  $x_j, d_j$  和  $n_2$  分别为合金中小原子的原子百分含量、半径和原子个数;  $n$  为合金中的组元数;  $C_n^2$  为排列组合数;  $n = n_1 + n_2$ 。

$\Delta e$  的三种计算方法与  $\Delta d$  计算公式的形式完全相同。 $v$  的三种处理方法分别为:

$$v_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i e_i) - \sum_{j=1}^{n_2} (x_j e_j)}{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i e_i) + \sum_{j=1}^{n_2} (x_j e_j)} \quad (4)$$

$$v_2 = \frac{\left[ \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i e_i)}{\sum_{i=1}^{n_1} x_i} \right] - \left[ \frac{\sum_{j=1}^{n_2} (x_j e_j)}{\sum_{j=1}^{n_2} x_j} \right]}{\left[ \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i e_i)}{\sum_{i=1}^{n_1} x_i} \right] + \left[ \frac{\sum_{j=1}^{n_2} (x_j e_j)}{\sum_{j=1}^{n_2} x_j} \right]} \quad (5)$$

$$v_3 = \frac{\sum_{i,j=1, i \neq j}^n [(x_i e_i - x_j e_j) / (x_i e_i + x_j e_j)]}{C_n^2} \quad (6)$$

式中  $v_1, v_2, v_3$  的下标表示采用的方法,  $x_i, e_i$  和  $n_1$  分别为合金中大电负性原子的原子百分含量、电负性和原子个数;  $x_j, e_j$  和  $n_2$  分别为合金中小电负性原子的原子百分含量、电负性和个数;  $n$  为合金中的组元数;  $C_n^2$  为排列组合数;  $n = n_1 + n_2$ 。

## 2 结果与分析

Mg 基、Zr 基、La 基以及 Pd 基等四种 BMG 合金的  $\Delta d, \Delta e$  和  $v$  与 BMG 合金玻璃形成  $R_c$  的关系及其拟合曲线见图 1 至图 3, 拟合曲线方程和相关系数 ( $R$ ) 见表 2。

从图 1 至图 3 和表 2 可知, 所有拟合曲线为二

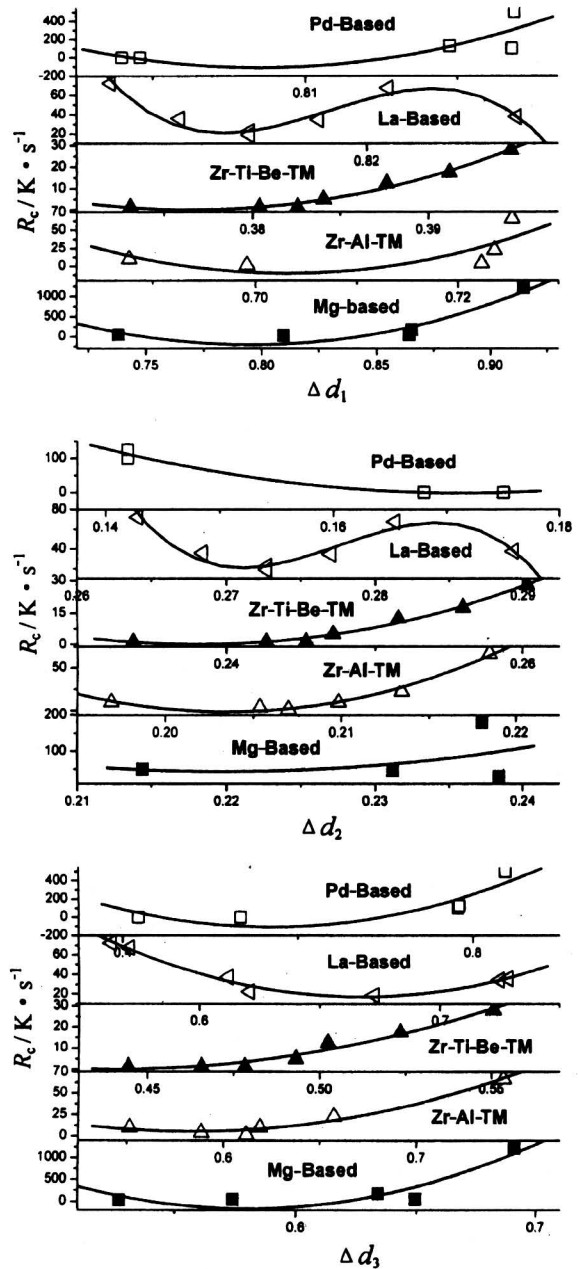


图 1 Mg 基、Zr 基、La 基、Pd 基四种 BMG 的  $\Delta d$  与玻璃形成  $R_c$  的关系

Fig.1 The relation between  $R_c$  forming glass and  $\Delta d$  of Mg-based, Zr-based,

La-based and Pd-based BMG

次或三次型曲线, 不管用什么处理方法,  $\Delta e, \Delta d$  和  $v$  等三个参量与 BMG 合金的玻璃形成临界冷却速度 ( $R_c$ ) 都是在三个参量达到某个数值时  $R_c$  有极小值, 只是对于不同的合金体系,  $R_c$  出现极小值所对应的上述三个物理参量的数值不同而已, 表明合金玻璃形成能力与这三个参数之间的关系并不是越大越好, 或越小越好。根据 Pauling 电负性的

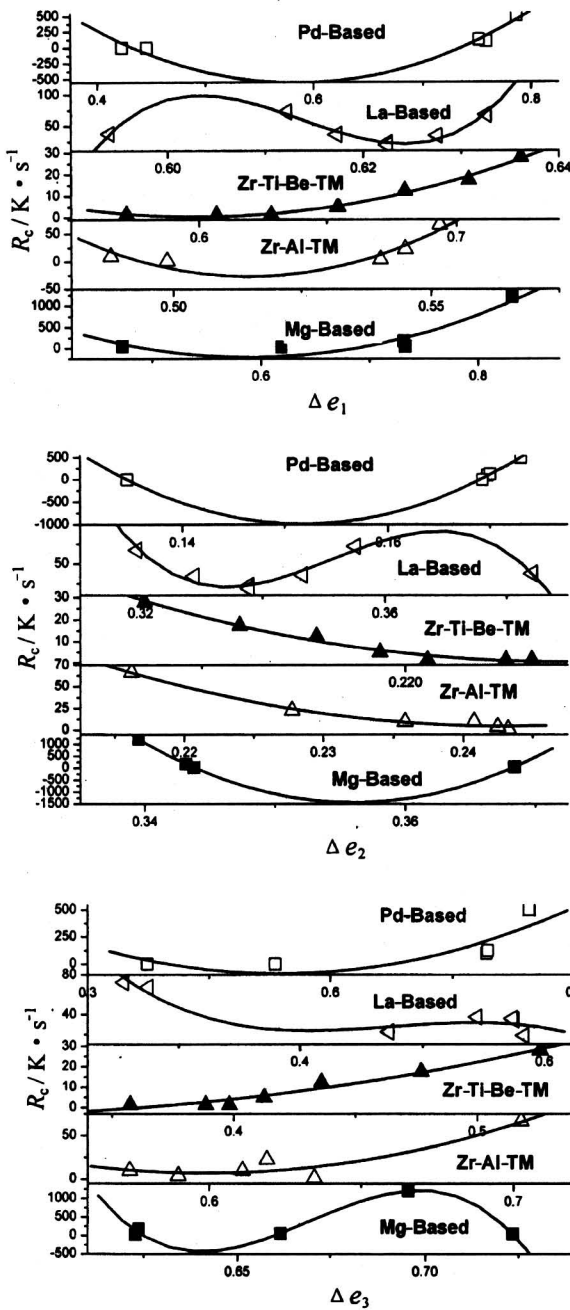


图2 Mg基、Zr基、La基、Pd基四种BMG的 $\Delta e$ 与玻璃形成 $R_c$ 的关系

Fig.2 The relation between  $R_c$  forming glass and  $\Delta e$  of Mg-based, Zr-based, La-based and Pd-based BMG

定义可知,电负性差值越大,原子混合热也是越大的,所以,认为原子半径差和混合热越大,合金非晶形成能力也越大的观点值得进一步研究,并且曲线拟合相关系数大部分在0.8以上,可见三个参数与 $R_c$ 间的极小值关系是可信的。

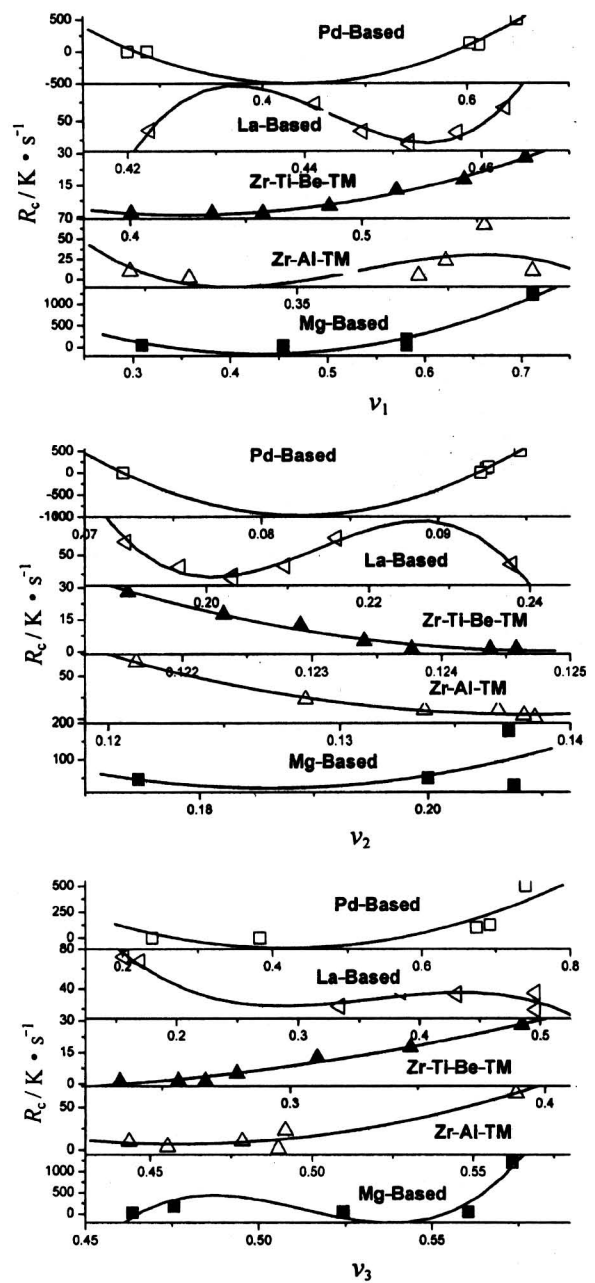


图3 Mg基、Zr基、La基、Pd基四种BMG的 $v$ 与玻璃形成 $R_c$ 的关系

Fig.3 The relation between  $R_c$  forming glass and  $v$  of Mg-based, Zr-based, La-based and Pd-based BMG

从图1可知,在五种BMG合金体系中, $R_c$ 与 $\Delta d$ 间的关系都表现出了极小值,这不是偶然的。根据近代物理的研究成果<sup>[7]</sup>,非晶态是具有长程无序而短程有序结构,这种有序结构由Bernal空洞或Voronoi多面体组成,如果原子半径差大到一定程度,半径较小的原子将填入空洞或多面体间

隙中，而原子之间同时具有吸引力和排斥力，空洞或多面体中填入半径小的原子后，小原子与顶点原子之间的吸引力大于排斥力，使得空洞或多面体变瘪，从而使空洞或多面体之间的通道变宽，给其他原子提供了较大的原子扩散通道，降低了原子扩散势垒，不利于非晶的形成；如果原子半径差小到一定程度，原子的填充作用变得很弱，此时虽然有很小一部分原子填入空洞或多面体中并使空洞或多面体扩大，引起其邻近多面体或空洞之间的原子扩散通道变窄，导致原子的扩散变得困难，但是此时起决定作用的是原子之间所形成的空洞或多面体数量大大增加，原子的扩散通道增加，降低了原子的扩散势垒。由于后者起决定作用，总的效果是原子扩散增加，当然也不利于非晶的形成；只有当原子半径差恰当时，才能克服上面两种情况的缺点，有利于非晶的形成。例如 Pd-Cu-Si 和 Mg-Ni-Nd 两大体系的原子半径差在五大体系中是最大的，并且其玻璃形成能力最差。如果把所有的物质统一来看，Pd-Cu-Si 体系和 Mg-Ni-Nd 体系的原子半径差都处在最大位置，因而其玻璃形成能力最

差；Pd-Ni-P 和 Pd-Ni-Cu-P 的原子半径差处于中间位置，其玻璃形成能力最强；Zr-Al-TM (TM=Ni, Cu, 下同) 和 La 基两大体系的原子半径差比 Pd-Ni-P 和 Pd-Ni-Cu-P 小，其玻璃形成能力比前两者弱。但是 Zr-Ti-Be-TM 体系的原子半径差最小，其非晶形成能力比 Zr-Al-TM 和 La 基强，这可能说明多项式关系是可信的，因此可以预计原子半径差小于且靠近 Zr-Ti-TM 的合金体系，其玻璃形成能力较强。从各自曲线的走势来看，Zr-Ti-Be-TM 基、Pd 基两大系统似乎已经达到了两大系统的极限，而 Zr-Al-TM 基、Mg 基和 La 基两大体系还有进一步开发的可能，特别是 La 基体系表现出了三次方曲线关系，可能存在冷却速度更低的 BMG。

从图 2 和图 3 可知， $R_c$  与  $\Delta e$  的关系都表现出了极小值的关系，这也有它的必然性。由于两原子靠近时，一般会形成化学键，这种化学键通常同时包含共价键和离子键成分。共价键具有方向性和饱和性<sup>[8]</sup>，作用范围小，键长和键角不易改变，原子不易扩散，有阻碍结晶的作用；离子键没有方向

表 2 Mg 基、Zr 基、La 基、Pd 基四种 BMG 的三个参数 ( $\Delta d$ ,  $\Delta e$ ,  $v$ ) 与其临界冷却速度 ( $R_c$ ) 的拟合曲线方程及其平方相关系数 ( $R$ )

Table 2 The fit curve equations and squared-coefficients ( $R$ ) between three related parameters ( $\Delta d$ ,  $\Delta e$ ,  $v$ ) and the  $R_c$  of Mg-based, Zr-based, La-based and Pd-based BMG

| BMG<br>参量                   | Mg 基       |            |          | Zr-Al-TM 基 |            |          | Zr-Ti-TM 基 |            |          | La 基       |            |         | Pd 基       |            |         |
|-----------------------------|------------|------------|----------|------------|------------|----------|------------|------------|----------|------------|------------|---------|------------|------------|---------|
|                             | $\Delta d$ | $\Delta e$ | $v$      | $\Delta d$ | $\Delta e$ | $v$      | $\Delta d$ | $\Delta e$ | $v$      | $\Delta d$ | $\Delta e$ | $v$     | $\Delta d$ | $\Delta e$ | $v$     |
| A <sup>①</sup>              | 59.16E3    | 76.75E2    | 30.27E2  | 49.00E3    | 15.14E3    | 89.90E2  | 24.23E2    | 6.13E2     | 3.24E2   | 1.46E9     | -4.01E6    | -1.31E6 | 4.32E5     | 7.80E3     | 3.38E3  |
| A <sup>②</sup>              | 3.201E6    | 1.225E6    | 61.44E2  | 12.12E3    | 50.16E2    | 40.33E2  | 32.16E2    | 52.27E3    | 41.77E3  | 8.86E5     | 1.47E5     | 8.49E4  | 3.84E3     | 7.58E4     | 6.33E4  |
| A <sup>③</sup>              | 34.26E3    | 5.066E6    | -1.28E6  | 807.61     | 19.66E2    | 11.71E2  | 461.90     | 36.456     | 8.945    | 2.35E3     | 2.14E2     | 1.33E2  | 2.07E3     | 1.26E3     | 6.78E2  |
| B <sub>1</sub> <sup>①</sup> | -14.92E4   | -26.71E3   | -14.69E3 | -13.94E4   | -58.96E3   | -51.93E3 | -6.05E3    | -20.36E2   | -14.53E2 | -5.36E9    | 1.96E7     | 8.87E6  | -1.07E6    | -2.86E4    | -1.79E4 |
| B <sub>1</sub> <sup>②</sup> | -2.72E7    | -6.89E6    | -65.77E3 | -11.92E4   | -41.23E3   | -58.27E3 | -27.01E3   | -47.10E4   | -66.93E4 | -9.58E6    | -1.26E6    | -1.20E6 | -4.48E4    | -1.01E6    | -1.56E6 |
| B <sub>1</sub> <sup>③</sup> | -11.87E4   | -2.28E7    | 7.53E6   | -27.50E2   | -6.54E3    | -50.74E2 | -20.94E2   | -2.90E2    | -170.2   | -6.99E3    | -7.38E2    | -4.79E2 | 7.65E3     | -5.03E3    | -3.71E3 |
| B <sub>2</sub> <sup>①</sup> | 93.74E3    | 22.62E3    | 16.92E3  | 99.19E3    | 57.31E3    | 75.78E3  | 3.78E3     | 16.93E2    | 16.39E2  | 6.54E9     | -3.19E7    | -2.00E7 | 6.65E5     | 2.44E4     | 2.07E4  |
| B <sub>2</sub> <sup>②</sup> | 5.79E7     | 9.68E6     | 17.66E4  | 29.28E4    | 84.79E3    | 21.07E4  | 56.74E3    | 1.06E6     | 2.68E6   | 3.45E7     | 3.60E6     | 5.64E6  | 1.31E5     | 3.33E6     | 9.51E6  |
| B <sub>2</sub> <sup>③</sup> | 10.23E4    | 3.41E7     | -1.47E7  | 2.36E3     | 5.46E3     | 5.53E3   | 2.37E3     | 5.24E2     | 5.62E2   | 5.24E3     | 7.30E2     | 5.47E2  | 6.71E3     | 4.67E3     | 4.42E3  |
| B <sub>3</sub> <sup>①</sup> | 0          | 0          | 0        | 0          | 0          | 0        | 0          | 0          | 0        | -2.66E9    | 1.73E7     | 1.51E7  | 0          | 0          | 0       |
| B <sub>3</sub> <sup>②</sup> | 0          | 0          | 0        | 0          | 0          | 0        | 0          | 0          | 0        | -4.15E7    | -3.42E6    | -8.80E6 | 0          | 0          | 0       |
| B <sub>3</sub> <sup>③</sup> | 0          | -1.70E7    | 9.58E6   | 0          | 0          | 0        | 0          | 0          | 0        | 0          | 0          | 0       | 0          | 0          | 0       |
| R <sup>①</sup>              | 0.90401    | 0.89734    | 0.93555  | 0.55048    | 0.86755    | 0.86596  | 0.99125    | 0.99168    | 0.95465  | 0.93602    | 0.96026    | 0.95581 | 0.54841    | 0.85342    | 0.92255 |
| R <sup>②</sup>              | 0.50415    | 1.00000    | 0.5835   | 0.98297    | 0.98703    | 0.98676  | 0.98758    | 0.9819     | 0.98237  | 0.93413    | 0.94407    | 0.95081 | 0.97614    | 0.99303    | 0.9928  |
| R <sup>③</sup>              | 0.86212    | 0.98028    | 0.89192  | 0.97908    | 0.88015    | 0.92572  | 0.96605    | 0.96606    | 0.97978  | 0.97601    | 0.87542    | 0.84811 | 0.74319    | 0.68796    | 0.70413 |

注：A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> 分别表示拟合多项式的零次、一次、二次以及三次项的常数；①、②和③分别表示数据处理方法

性和饱和性, 离子晶体倾向于紧密堆积, 离子键占优势的物质容易形成晶体, 不易形成非晶体。在化合物中, 电负性相差大的元素都以离子键结合, 电负性小的元素则以共价键结合, 居于两者之间的是以离子-共价混合键结合。由离子-共价混合键组成的物质, 既有离子晶体容易变更键角、易造成不对称变形的趋势, 又有共价键不易变更键长和键角的趋势, 最容易成为玻璃。前者造成玻璃结构的长程无序, 后者造成结构的近程有序。根据量子化学理论<sup>[9]</sup>, 当电负性差大到一定程度时, 离子率大, 共价键所占的比重就少。按照原子团簇理论可知, 此时所形成的原子团簇大而松散, 虽然熔体的粘度提高了, 但是这种松散的结构使得原子扩散变得容易; 根据高温熔体原子分子共存理论<sup>[10]</sup>, 化合物离子性越大, 它在高温熔体中稳定存在的概率就越大, 如果冷却速度不是足够大, 就会从熔体中以晶体形式析出。综合这两点可以得出, 电负性差大到一定程度时不利于非晶的形成; 电负性差小到一定程度时离子率小, 共价键所占的比重大, 所形成的原子团簇小而数量多, 虽然原子在团簇内部不易扩散, 并且熔体的粘度可能有所增加, 但是, 团簇之间通道数的增加, 又有利于原子的扩散, 这种小分子数量越多, 其在高温熔体中存在的概率就越大, 熔体在凝固过程中结晶的概率就大增。因此, 总体来说, 不利于非晶的形成。只有电负性差适中、离子率即离子键含量适当时, 所形成团簇的尺寸、松散程度和数量适中, 熔体的粘度增加, 原子的扩散不很大, 才是有利于非晶形成的最佳状态。例如, Pd-Cu-Si 和 Mg-Ni-Nd 这两大体系就是一个在电负性和离子率两方面走极端的很好例子。如果把所有 BMG 合金作为一个物质系统, Pd-Cu-Si 体系和 Mg-Ni-Nd 体系的  $\Delta e$  和  $v$  都同时处在最大处, 其玻璃形成能力差; Zr-Ti-TM 系处于中间, 其玻璃形成能力比前两者大; Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> 和 Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> 处于最小的位置, 玻璃形成能力最强。这又一次表明上述的多项式关系是可信的, 从而可以预计  $\Delta e$  和  $v$  比这两个大并接近它们的合金, 其玻璃形成能力是比较好的。综合  $\Delta e$  和  $v$  与  $R_c$  关系的走势可知, Pd 基和 Zr-Ti-Be-TM 基两大系统也已经达到了极限; 而 Mg 基、La 基和 Zr-Al-TM 基还有希望获得新的形成能力比现有的好的 BMG。

总之, 要正确地判定 BMG 合金的玻璃形成能

力, 必须综合  $\Delta d$ ,  $\Delta e$  和  $v$  三个参数来考察, 例如 Pd-Cu-Si 和 Mg-Ni-Nd 两大体系的三个物理参数都同时走极端, 因而其玻璃形成能力在五大体系中是最差的; 而 Zr-Al-TM 和 La 基两大体系的上述三个参数都比前面两大体系小, 其玻璃形成能力比前两大体系强; Pd-Ni-Cu-P 和 Pd-Ni-P 三个物理参量处在五大体系的中间位置, 其玻璃形成能力最强。Zr-Ti-Be-TM 体系三个物理参量在五大体系中是最小的, 虽然其玻璃形成能力较强, 但比 Pd-Ni-Cu-P 和 Pd-Ni-P 差。这又一次表明, 玻璃形成能力强的合金体系, 其各个组元的原子百分含量、组元原子之间的半径差以及电负性差这三者之间的搭配是和谐的, 这样形成的团簇分子数量、分子构型以及小原子填充效应等方面的搭配是最佳, 置换元素的最佳添加量规则可能与此规律有关。

### 3 结论

1)  $\Delta d$ ,  $\Delta e$  和  $v$  与合金的玻璃形成能力都出现极小值现象, 对于不同的合金体系, 极小值出现的位置不同。

2) 玻璃形成能力强的合金体系, 其各个组元的原子百分含量、组元原子之间的半径差以及电负性差这三者之间的搭配是最和谐的。

3) 金属玻璃合金的最优成分范围以及各种添加元素的最佳添加量现象, 可能与  $\Delta d$ ,  $\Delta e$  和  $v$  出现极小值现象有关。

#### 参考文献

- [1] Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates [J]. Mater Trans, JIM, 1995, 36 (7): 866~875
- [2] 刘海军, 陈伟荣, 王英敏, 等. 新型 Zr-Al-Ni-Cu 块状非晶合金 [J]. 金属学报, 2003, 39 (9): 938~942
- [3] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H. Glass forming properties of Zr-based bulk metallic alloys [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2003, 315 (1-2): 206~210
- [4] 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 Mater, 2000, 42 (7): 667~673
- [5] Lu Z P, Liu C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses [J]. Acta Materialia, 2002, 50 (3): 3501~3512

- [6] 杨 频, 高孝恢. 性能—结构—化学键 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 112~117
- [7] 戴道生, 韩汝琪. 非晶态物理 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1989. 14~56
- [8] 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984. 92~95
- [9] 金松寿. 量子化学基础及其应用 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980. 393~395
- [10] 张 鉴. 冶金熔体热力学计算 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 1~10

## Research of the Relation Between Chemical Bonding Parameters and Difference in Atomic Size Ratios and GFA of BMG

Cai Anhui, Pan Ye, Sun Guoxiong

(Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

[Abstract] Three physical parameters such as the difference in atomic size ratios ( $\Delta d$ ), the difference of atomic electronegativity ratios ( $\Delta e$ ) and the ion ratio ( $v$ ) were calculated by using the weighted average principle on the basis of the present BMG. The critical cooling velocity for forming glass ( $R_c$ ) of the bulk metallic glass (BMG) was applied as the target parameter for the evaluation of the glass forming ability (GFA). The relation between the three related parameters and  $R_c$  was determined by using Origin, the results showed that a minimum was found in the relations between  $R_c$  and  $\Delta d$ ,  $\Delta e$  and  $v$ , and for different alloy systems, the minimum positions were different one another. As for the BMG with higher GFA, the relations among atom percent, the difference of atomic size ratios and the difference of atomic electronegativity ratios between atom pairs were harmonious. The optimum compositional range of BMG and the optimum addition ratio of additive elements may be related to the minimum phenomena of the relation between three related parameters and  $R_c$ .

[Key words] chemical bond parameters; difference of atomic size ratio; bulk metallic glasses; glass forming ability; weighted averages principle