

冷却速度对金属玻璃性能的影响

王美玲¹, 王庆梅¹, 惠希东²

(1. 北京科技大学 国家材料服役安全科学中心, 北京 100083)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用单辊真空薄带技术和真空吸铸法分别制备了相同成分的金属玻璃薄带和块体金属玻璃。通过示差扫描热分析 (DSC)、X 射线衍射 (XRD)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和纳米力学探针 (Nano Indenter) 等技术研究了冷却速度对金属玻璃的组织结构、热稳定性及力学性能的影响。结果表明: 快速冷却得到的金属玻璃薄带和相同成分以较慢的冷却速度制备的块体金属玻璃相比, 短程有序结构 (SRO) 的晶体结构相同, 但数量较少, 且自由体积含量相对较多; 组织结构的差异导致金属玻璃薄带比块体金属玻璃有着更高的热稳定性、屈服强度, 弹性模量和硬度。

关键词: 金属玻璃; 热稳定性; 冷却速度; 短程有序结构

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3255-07

金属玻璃的结构是非常接近液态的一种短程有序、长程无序的均匀结构。Chen 等人^[1]在此基础上提出了化学短程序畴的概念, 即: 由于金属玻璃合金系组元之间混合焓的差异, 在金属玻璃中, 组元原子并不是理想的均匀分布, 而是存在多个多组元化学短程有序畴 (MCSRO)。多组元化学短程有序畴与其周围的自由体积构成了金属玻璃的基本结构^[1-5], 并决定着合金系的非晶形成能力以及热稳定性^[6-8]。

通常情况下, 金属玻璃结构对合金系非晶形成能力以及热稳定性影响的研究是在不同合金系之间进行。根据不同合金系之间组元的不同来比较原子之间的结合能力, 得到不同合金系之间结构 (主要是化学短程有序畴) 的不同, 来解释不同合金系之间非晶形成能力和热稳定性的差异。但是金属玻璃的多元短程有序结构的形成以及其加热过程中的晶化行为是非常复杂的过程, 不同合金系之间的这种比较虽然可以说明很多问题, 但是也受到其他因素的干扰。

金属玻璃中的化学短程序畴的类型只与合金的成分有关, 不同冷却速度下获得的相同成分的金属玻璃具有相同结构的化学短程序畴, 只是化学短程序畴和自由体积的含量不同, 这样就可以排除其他干扰因素, 得到金属玻璃结构中多元化学短程序畴和自由体积对合金性能的真实影响。本研究选用相同的合金系, 采用不同的冷却速度得到不同结构 (仅仅是短程序畴和自由体积的含量不同) 的金属玻璃, 系统研究了相同成分不同结构的

金属玻璃的组织结构、非晶形成能力、热稳定性及力学性能的不同, 即冷却速度对金属玻璃性能的影响。

1 实验

为了研究冷却速度对金属玻璃性能的影响, 选择了 3 个非稀土基和 3 个稀土基金属玻璃合金系作为研究对象, 分别采用单辊真空薄带技术和真空吸铸法制备出相同成分的金属玻璃薄带和块体金属玻璃。为了减小合金熔化过程对金属玻璃结构的影响, 单辊真空薄带技术和真空吸铸法采用同一个高频电源, 并且熔化合金时所加高频电压相同。表 1 是实验所用合金系的成分以及获得的金属玻璃薄带和块体金属玻璃的尺寸。

采用示差扫描热分析 (DSC), X 射线衍射 (XRD), 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 以及纳米力学探针 (Nano Indenter) 等测试分析手段对 6 个合金系不同冷却速度下得到的金属玻璃材料进行热分析, 铸态和退火态微观组织结构观察, 纳米力学性能测试等, 研究了冷却速度对金属玻璃热稳定性以及力学性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 样品相结构分析

图 1 为单辊真空薄带技术制备的薄带和真空吸铸获得的块体棒材的 X 射线衍射图谱。从图中可以看到, 所有材料的衍射都具有典型的非晶结构漫散射特征, 说明这些材料为玻璃态, 其内部结构为金属玻璃结构。

收稿日期: 2015-12-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51301014, 51101016)

作者简介: 王美玲, 女, 1976 年生, 博士, 讲师, 北京科技大学国家材料服役安全科学中心, 北京 100083, 电话: 010-62332239, E-mail: mlwang@ustb.edu.cn

表 1 实验用合金系成分及所获得的金属玻璃尺寸

Table 1 Chemical compositions and samples size of experimental metallic glasses

Alloy	Ribbon/ μm	Bulk/mm
Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5} (Vit1)	40	5
Zr ₄₇ Ti _{12.9} Cu ₁₁ Ni _{9.6} Be _{16.7} Nb _{2.8} (NbBe)	30	5
Cu ₄₆ Zr ₄₆ Al ₈ (CuZrAl)	40	3
La ₆₂ Al ₁₄ Ni ₆ Cu ₆ (La based)	55	5
Dy ₃₆ Gd ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀ (Dy based)	40	3
Gd ₄₀ La ₁₆ Al ₂₄ Co ₂₀ (Gd based)	35	3

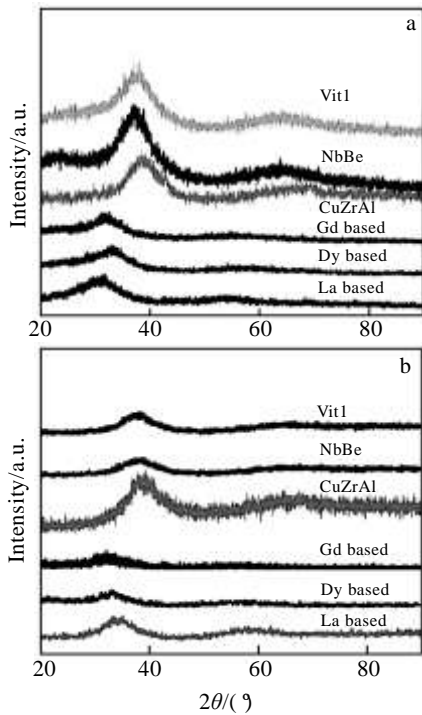


图 1 薄带和块体棒材的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the melt-spun ribbons (a) and the as-cast bulk cylinder (b)

2.2 冷却速度对金属玻璃热稳定性的影响

2.2.1 金属玻璃升温过程中的特征相变温度和非晶形成能力表征参数

图 2 为各合金系金属玻璃薄带和块体金属玻璃在相同升温条件下的 DSC 曲线。从各合金系的 DSC 曲线可以看出，同一成分的金属玻璃薄带和块体金属玻璃在相同的升温条件下，除 Vit1, CuZrAl 合金系金属玻璃薄带中没有出现块体金属玻璃的第 3 晶化峰外，其他合金系金属玻璃薄带和块体金属玻璃晶化峰的数量并没有改变，但是晶化温度以及晶化过程的吸热强

度却存在很大的差异，说明相同成分的金属玻璃薄带和块体金属玻璃升温过程中的结构变化不同。

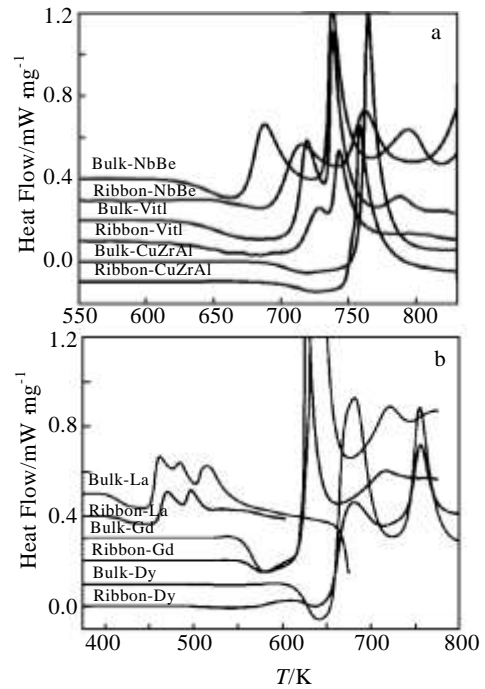


图 2 金属玻璃薄带和块体金属玻璃在 20 K/min 相同升温速率下的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves at a heating rate of 20 K/min: (a) non-rare earth based and (b) rare earth based

为了进一步了解金属玻璃薄带和块体金属玻璃升温过程中的结构变化，对合金系 DSC 曲线进行了详细地分析计算。表 2 为通过 DSC 曲线计算的各样品不同冷却速度下得到的金属玻璃的 T_g , T_x , T_l 以及非晶形成能力判据 T_{rg} 和 γ 。从中可以看出，相同成分的金属玻璃薄带与块体金属玻璃相比，合金的玻璃转变温度 T_g 、约化玻璃转变温度 T_{rg} 升高，而晶化温度 T_x 和非晶形成能力判据 γ 的变化规律不明显，但无论是约化玻璃转变温度 T_{rg} 还是非晶形成能力判据 γ 的变化非常小。

根据 Pablo G Debendetti^[9]的观点，液态合金冷却时，冷却速度越慢，在每一个温度上，就会有更长的时间进行原子重构，这样合金脱离液-固平衡的温度就越低，相应的金属玻璃的玻璃转变温度就越低。所以相同成分的金属玻璃的玻璃态转变温度随着液态合金的冷却速度的增加而增加，也就是以相对较快的冷却速度制备的金属玻璃薄带的玻璃态转变温度要高于块体金属玻璃的玻璃态转变温度。但是，合金系的非晶形成能力是合金系固有的性质，其大小最可靠的

表征是合金的临界冷却速度，各种表示非晶形成能力的热参数只是为了便于实际测量在临界冷却速度上的

表 2 合金系 T_g , T_x , 以及非晶形成能力判据 T_{rg} 和 γ

Table 2 Thermal parameters for experimental metallic glasses

Alloy	State	T_g/K	T_x/K	T_{rg}	γ
NbBe	Ribbon	654	694	0.650	0.41807
	Bulk	624	673	0.620	0.41288
Vit1	Ribbon	634	711	0.633	0.43486
	Bulk	629	709	0.623	0.43497
CuZrAl	Ribbon	696	748	0.653	0.42452
	Bulk	689	755	0.646	0.43020
La-based	Ribbon	411	458	0.553	0.39688
	Bulk	403	451	0.542	0.39354
Dy-based	Ribbon	615	654	0.597	0.39757
	Bulk	607	657	0.589	0.40134
Gd-based	Ribbon	555	624	0.607	0.42449
	Bulk	551	620	0.602	0.42005

引伸，所以不能说约化玻璃转变温度 T_{rg} 和 γ 值上的微小差别是快速冷却得到金属玻璃的过程中的冷却速度对合金系非晶形成能力的影响，只是以后不同合金系在非晶形成能力做比较的时候，非晶形成能力各种表征参数的计算无论是从加热条件上还是试样的尺寸上都应该注意尽量保持一致，避免这种由于冷却速度影响而造成的误差。

2.2.2 金属玻璃结构迟豫和晶化过程中的焓变

2.2.2.1 金属玻璃结构迟豫过程中的焓变

表 3 为通过 DSC 曲线计算得到的各合金不同冷却速度下金属玻璃结构迟豫过程中的焓变 ΔH_{sr} 以及比热变化 ΔC_p 。从表中可以看出，无论是结构迟豫过程中的吸热焓，还是该过程中的比热变化，通过真空吸铸得到的块体金属玻璃都明显大于真空薄带技术得到的相同成分的金属玻璃薄带。

表 3 金属玻璃结构迟豫过程中的焓变、比热变化

Table 3 ΔH_{sr} and ΔC_p of the experimental metallic glasses during heating

Alloy	State	$\Delta H_{sr}/J\ g^{-1}$	$\Delta C_p/J(g\ K)^{-1}$
NbBe	Ribbon	-4.289	0.134
	Bulk	-7.381	0.206
Vit1	Ribbon	-10.87	0.089
	Bulk	-12.11	0.187
CuZrAl	Ribbon	-2.842	0.126
	Bulk	-5.635	0.162
La based	Ribbon	-3.6	0.082
	Bulk	-5.674	0.151
Dy based	Ribbon	-2.126	0.095

Gd based	Bulk	-14.88	0.446
	Ribbon	-5.448	0.160
	Bulk	-25.39	0.466

金属玻璃升温过程中，在玻璃态转变温度和晶化温度之间，金属玻璃会发生某些原子的局部重排，这一过程称为结构迟豫^[10]。结构迟豫过程中，金属玻璃的自由体积和相应的 DSC 曲线会发生如图 3^[11]所示的变化。一般情况下，合金平衡凝固过程中的自由体积含量随温度的变化沿着 ABD 直线下降。当温度为 T_0 时达到最低值。但快速凝固过程中，合金的冷却速度远远大于平衡凝固过程中合金的冷却速度，所以，凝固时，液态合金中的自由体积来不及湮灭，合金内自由体积不再如平衡凝固时那样随着温度的下降直线下降，而是沿着 ABC 曲线缓慢下降，最终自由体积含量达到图 3 中的 C 点，即大量来不及湮灭的过剩自由体积被冻结到了固态。金属玻璃升温过程中，会发生结构迟豫，逐步向合金的平衡态组织演变，其中包括过剩的自由体积湮灭。过剩自由体积的湮灭过程对应图 3 中合金自由体积随温度变化曲线 CDEFBA 中的 CD 段，与过剩自由体积湮灭过程相对应，在合金的 DSC 曲线上出现一个低温放热峰(见图 3, DSC 虚线部分)。当金属玻璃升温到 D 点时，金属玻璃内的自由体积含量达到平衡态合金的自由体积含量，金属玻璃升温过程中的自由体积湮灭过程结束，相对应的在合金的 DSC 曲线上金属玻璃的放热过程也结束，DSC 曲线回到初始位置，即：金属玻璃吸热放热零点。之后，随着温度的进一步升高，平衡态合金的自由体积继续线性增加，金属玻璃内的自由体积又开始低于该温度下的平衡态合金的自由体积含量。金属玻璃向平衡组织演变的过程中，又会产生新的自由体积，该段对应金属玻璃中自由体积含量随温度变化曲线 CDEFBA 中的 DEF 段，这时候金属玻璃的 DSC 虚线上相应地出现晶化前常见的吸热峰。以上就是金属玻璃在结构迟豫过程中自由体积演变的一个完整的过程，这一过程已经在 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金系中得到了很好的证实^[12]。在本研究前面所测的所有合金系的 DSC 曲线中，除了 $Dy_{36}Gd_{20}Al_{24}Co_{20}$ 合金金属玻璃薄带样品(见图 2b)外，其他样品在热分析时都未检测到样品升温过程中由于自由体积的湮灭而出现的玻璃转变温度前的低温放热峰(如图 2 所示的 DSC 曲线)，只出现晶化前与自由体积增加相对应的吸热峰。所以可以认为，在这些金属玻璃的结构迟豫过程中，除了 $Dy_{36}Gd_{20}Al_{24}Co_{20}$ 合金金属玻璃薄带样品外，其他的金属玻璃中只发生了结构迟豫过程后面的新的自由体积产生的过程，这和 Q. Chen 的结果类似^[13]。金属玻璃的制备过程中，金属玻璃薄带的冷却速度远远大于块

体金属玻璃，所以相同成分的金属玻璃薄带内的自由体积含量要远远高于块体金属玻璃，同一成分的平衡

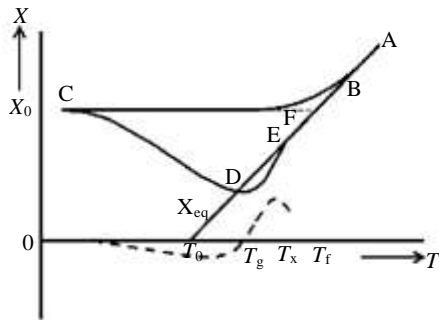


图 3 金属玻璃连续加热过程中自由体积随温度的变化
Fig.3 Free volume traces of metallic glass during heating

态合金内的自由体积含量随温度的变化应该遵循相同的规律，所以在随后的加热过程中，为了达到平衡态合金的自由体积含量，块体金属玻璃中产生的新的自由体积要比金属玻璃薄带多，体现在 DSC 分析过程中，就是块体金属玻璃的结构迟滞吸热焓要大于金属玻璃薄带，同时合金这一过程中的比热变化也要高于金属玻璃薄带。

2.2.2.2 金属玻璃晶化过程中的焓变

表 4 为根据 DSC 曲线计算得到的相同成分不同结构的金属玻璃第一晶化 (f_c) 过程中的焓变。从中可以看出，无论哪种合金系，发生第一峰晶化时，块体金属玻璃的晶化焓都要远远高于金属玻璃薄带的晶化焓，也就是说，和块体金属玻璃相比，同一成分的金属玻璃薄带有着更高的热稳定性。

金属玻璃是一种亚稳态的高能结构，这种结构有自发向稳态的晶体结构转变趋势，如果外加能量，比如，升温，这种自发转变会在很短的时间内完成。因为金属玻璃的形成是通过快速凝固中断结晶而冻结液

表 4 金属玻璃第一晶化过程中的焓变

Table 4 ΔH_{fc} of experimental metallic glasses during the first crystallization

Alloy	State	$\Delta H_{fc}/J\ g^{-1}$
BeNb	Ribbon	14.58
	Bulk	16.01
Vit1	Ribbon	2.362
	Bulk	2.519
CuZrAl	Ribbon	37.5
	Bulk	47.32
La based	Ribbon	3.74
	Bulk	4.217
Dy based	Ribbon	18.86
	Bulk	72.9

G _d based	Ribbon Bulk	48.99 162.8
----------------------	-------------	----------------

态结构的过程，所以它的吉布斯自由能应该处于液态金属和晶体相之间。金属玻璃的制备过程中，冷却速度越快，获得的金属玻璃的结构越接近于液态金属，它的吉布斯自由能就越接近液态金属的吉布斯自由能^[14]。当金属玻璃在 T_g 温度下发生晶化转变时，快速凝固得到的金属玻璃与稳态晶体结构之间的吉布斯自由能差值 ΔG_{quick} 要大于合金以较低速凝固得到的金属玻璃与稳态晶体结构之间的吉布斯自由能差值 ΔG_{slow} 。所以，单从热力学上来讲，加热过程中，金属玻璃薄带和相同成分的块体金属玻璃相比，金属玻璃薄带有着更大的晶化驱动力。但是作者所做的相同成分的金属玻璃薄带和块体金属玻璃升温相变过程的结果都表明，在加热过程中，块体金属玻璃更加容易向稳态的晶体结构转变，这一点和热力学结论正好相反。说明金属玻璃的晶化过程并不受热力学的控制，而是一个受到动力学控制的过程。这一点和目前比较成功的非经典成核理论模型的核心思想相一致，即：金属玻璃的晶化是一个扩散过程。该过程主要受形核过程控制，而形核过程又受原子扩散过程的控制，所以，金属玻璃的微观有序结构（主要为多元短程有序畴）对金属玻璃的晶化过程起着决定性的作用。如果金属玻璃中的有序结构是稳定的，而且其结构和晶化相的结构不同，那么这些有序结构就会阻碍金属玻璃的晶化。因为为了析出与有序原子团簇结构不同的晶化相，金属玻璃中的有序结构首先要溶解；如果这些有序结构和晶化相的结构类似，那么晶化就会以这些有序结构为形核和长大中心，晶化就容易发生^[10]。不同的合金系，有序结构不同，但是对于相同成分的金属玻璃薄带和块体金属玻璃而言，它们应该具有相同类型的有序结构，二者的不同在于，由于金属玻璃制备过程中冷却速度的影响，金属玻璃中有序结构的多少会有所不同。

为了进一步说明冷却速度对金属玻璃晶化行为的影响，以 $Zr_{47}Ti_{12.9}Cu_{11}Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8}$ 合金系为例，对其晶化后的组织结构进行了详细分析^[15]。图 4 分别为 $Zr_{47}Ti_{12.9}Cu_{11}Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8}$ 合金金属玻璃薄带和块体金属玻璃相近晶化条件晶化后的电子衍射花样和高分辨组织照片。晶化后，块体金属玻璃的衍射斑更为明锐，高分辨组织中大量 $CuZr_2/NiZr_2$ 析出相相互连接，非晶基体的残余量很少，而金属玻璃薄带晶化后还有大量的非晶基体残余，只有少量 $CuZr_2/NiZr_2$ 析出相镶嵌在其中。表明：加热过程中，块体金属玻璃要比金属玻璃薄带容易晶化，金属玻璃薄带有着比块体金属玻璃更稳定的结构。上述结果说明在

Zr₄₇Ti_{12.9}Cu₁₁Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8} 金属玻璃合金中，存在与

的弹性模量和硬度随压入深度的变化曲线也说明，同

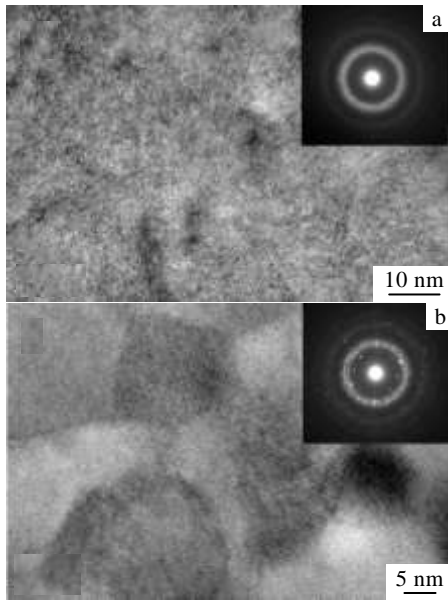


图 4 Zr₄₇Ti_{12.9}Cu₁₁Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8} 薄带和块体晶化后的电子衍射花样和高分辨组织

Fig.4 HRTEM images with selected area electronic diffraction patterns of Zr₄₇Ti_{12.9}Cu₁₁Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8} metallic glass after crystallization: (a) the ribbon and (b) the bulk cylinder

晶化相 CuZr₂、NiZr₂ 结构相似的有序结构，金属玻璃的晶化就是以这些有序结构为形核点形核和长大的过程。由于金属玻璃制备过程中，金属玻璃薄带的冷却速度远远大于块体金属玻璃，块体金属玻璃中的 CuZr₂、NiZr₂ 有序结构远远多于金属玻璃薄带中的有序原子团簇，所以相对于金属玻璃薄带而言，块体金属玻璃更容易晶化，因而金属玻璃薄带有着更稳定的结构。

2.3 冷却速度对金属玻璃力学性能的影响

图 5 为 Zr₄₇Ti_{12.9}Cu₁₁Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8} 合金系金属玻璃薄带和块体金属玻璃在纳米力学探针下的力学行为和性能。图 5a 为纳米力学探针压头压入过程中压力随压入深度的变化曲线，图 5b 为材料的弹性模量随压入深度的变化曲线，图 5c 为材料的硬度随压入深度的变化曲线。纳米力学试验时，给定探针的压入深度为 500 nm。从中可以看出，在相同的压入条件下，金属玻璃薄带进行 500 nm 的变形所需要的压力要比块体金属玻璃所需要的压力高，但是，变形结束后块体金属玻璃中的残余塑性变形量要比金属玻璃薄带大，这说明同一成分 Zr₄₇Ti_{12.9}Cu₁₁Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8} 块体金属玻璃要比金属玻璃薄带容易变形，屈服强度较低。两种结构

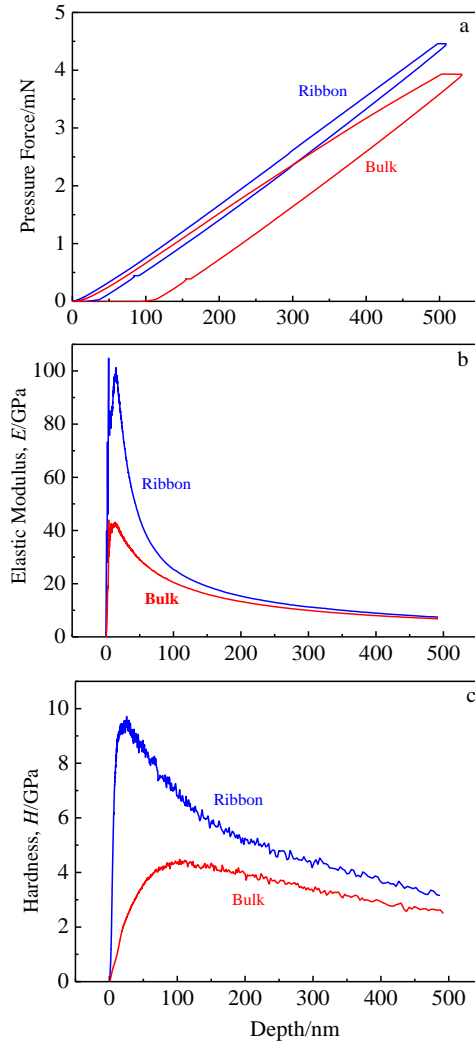


图 5 金属玻璃薄带和块体金属玻璃的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of experimental metallic glasses: (a) pressure force-displacement, (b) elastic modulus-displacement, and (c) hardness-displacement

一成分的 Zr₄₇Ti_{12.9}Cu₁₁Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8} 金属玻璃薄带比块体金属玻璃具有更高的弹性模量和硬度。

Doolittle 方程揭示了金属玻璃粘度和自由体积的关系^[16,17]：

$$\eta = A \exp\left(\frac{\beta v_0}{v_f}\right) \quad (1)$$

式中， η 为粘度，表征材料抵抗变形的能力， A 和 β 为常数， v_0 为原子体积， v_f 是每个原子的平均自由体积。由该式可知，金属玻璃剪切带内自由体积的增加使合金的粘度降低，材料变形引入的自由体积越多，材料软化的程度就越高。所以，对于同一种成分的金属玻璃，纳米探针压入过程中随着合金内自由体积的增加，合金的弹性模量-位移的变化曲线以及硬度-位

移的变化曲线都表现出软化现象。

金属玻璃的局域剪切变形和断裂机制主要有自由体积模型、绝热剪切模型以及位错模型等。这些模型相互补充能够很好地解释金属玻璃的剪切变形和断裂过程以及上述过程中的一些特殊现象，在金属玻璃的变形和断裂研究中得到了比较成功的运用。Turnbull 和 Cohen^[18-20]认为，金属玻璃变形过程中剪切带的形成取决于自由体积的形成和湮灭，在此观点下，Spaepen 提出了自由体积模^[21]型：在金属玻璃的变形过程中，剪应力的作用使原子挤入临近的较小的空洞中从而产生自由体积；同时原子通过跃迁和扩散等过程又会使得自由体积减少，两个过程的竞争决定了自由体积和剪应力随应变的变化规律。邢冬梅等^[22]人研究了 Zr 基金属玻璃自由体积浓度和剪切应变的关系，发现在材料的某一局部区域，当剪切力达到某一值时，金属玻璃内自由体积产生的速率远大于自由体积湮灭的速率，其浓度的急剧增加会导致剪切带在该处的产生，合金开始塑性变形。对于本研究的 $Zr_{47}Ti_{12.9}Cu_{11}Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8}$ 基金属玻璃而言，由于金属玻璃薄带制备过程中的冷却速度远远高于块体金属玻璃形成过程的冷却速度，所以金属玻璃薄带内的自由体积浓度要远远高于块体金属玻璃。材料开始压缩时，原子跳跃和扩散容易，金属玻璃薄带内自由体积的湮灭过程要比块体金属玻璃快，剪切带不易形核，所以金属玻璃薄带有更高的屈服强度。同时，变形结束后，在相同的变形量下，块体金属玻璃内要产生比金属玻璃薄带更多自由体积，所以块体金属玻璃变形结束后的残余塑性变形量要比金属玻璃薄带大。

3 结 论

1) 不同冷却速度获得的相同成分的金属玻璃合金系具有类型相同的短程有序结构，但是快速冷却得到的金属玻璃薄带和慢速冷却得到的块体金属玻璃相比，短程有序结构的数量减少，而自由体积含量相对增多。

2) 相同的加热条件下，块体金属玻璃无论结构弛豫还是晶化过程中的相变都要比相同成分的金属玻璃薄带容易，即：相对于相同成分的块体金属玻璃，金属玻璃薄带具有更高的热稳定性。

3) 和块体金属玻璃相比，相同成分的 $Zr_{47}Ti_{12.9}Cu_{11}Ni_{9.6}Be_{16.7}Nb_{2.8}$ 金属玻璃薄带的力学性能，其中包括：屈服强度、弹性模量及硬度更高。

参考文献 References

[1] Chen G L, Hui X D, Wen F S *et al. Intermetallic*[J], 2002,

10: 1221

[2] Mattern N, Kuhn U, Hermann H. *Acta Mater*[J], 2002, 50: 305

[3] Liu X J, Chen G L, Hui X D *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 93: 11 911

[4] Liu X J, Hui X D, Hou H Y. *Phys Lett A*[J], 2008, 372: 3313

[5] Miracle D B. *Nature Materials*[J], 2004, 3(10): 697

[6] Zhang Guoying(张过英), Zhang Hui(张 辉), Hu Zhuangqi(胡壮麒). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 389

[7] Yang Yuanzheng(杨元政), Qiu Zaihong(仇在宏), Li Xifeng(李喜峰). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2005, 26(4): 29

[8] Chen Rongwei(陈荣伟), Wang Zhou(王 宙), Han Guang(韩光). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2005, 8: 1

[9] Pablo G Debenedetti, Frank H Stillinger. *Nature*[J], 2001, 410: 259

[10] Qi Min(齐 民), Wang Xiaodong(王晓东). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2002, 33(2): 220

[11] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B. *Applied Physics Reviews*[J], 2000, 88(6): 3113

[12] Slipenyuk A, Eckert J. *Acta Mater*[J], 2004, 50: 39

[13] Chen Q, Liu L, Chan K C. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 467: 208

[14] Hu Hanqi(胡汉起). *Theories of Metal Solidification*(金属凝固原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 121

[15] Wang Meiling(王美玲), Hui Xidong(惠希东), Feng Qiang(冯强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2217

[16] Bakke E, Busch R, Johnson W L. *Appl Phys Lett*[J], 1995, 67(22): 3260

[17] Yang Fei(杨 飞), Deng Yufu(邓玉福), Yang Jianlin(杨建林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 578

[18] Turnbull D, Cohen M H. *J Chem Phys*[J], 1961, 34:120

[19] Turnbull D, Cohen M H. *J Chem Phys*[J], 1970, 52: 3038

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

[21] Spaepen F. *Acta Metall*[J], 1977, 25: 407

[22] Xing Dongmei(邢冬梅), Zhang Taihua(张泰华), Li Weihuo(李维火). *Science China E*(中国科学 E)[J], 2006, 36(7): 715

Influences of Cooling Velocity on the Properties of Metallic Glass

Wang Meiling¹, Wang Qingmei¹, Hui Xidong²

(1. National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. State Key Laboratory for Advanced Metal Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The metallic glassy ribbons and bulk cylinders with the same compositions were prepared by melt spinning and suction casting, respectively. The influences of cooling velocity on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of metallic glasses were studied by differential scanning calorimetry, XRD, HRTEM and Nano Indenter. The results show that the types of short ordered clusters in the glassy ribbons are the same as those in the glassy bulk cylinders, but more ordered clusters and less free volume can form in the later, because of the lower cooling velocity during preparation. Consequently, the glassy ribbons have higher thermal stability, yield strength, Young's modulus and hardness than the glassy bulk cylinders.

Key words: metallic glass; thermal stability; cooling velocity; short range ordered

Corresponding author: Wang Meiling, Ph. D., Lecturer, National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332239, E-mail: mlwang@ustb.edu.cn