

特约专栏

# 微重力条件下块体金属玻璃的若干基础问题研究进展

闻平, 王彬彬, 丁大伟, 赵德乾, 汪卫华

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘要:** 玻璃是最古老也是现代应用最广的材料之一, 列属于非晶态物质, 组成单元的无序排列致使其物理本质、物性的内涵以及性能优化等依旧是当代材料、物理和化学学科研究热点和难点。作为新型合金材料和玻璃, 金属玻璃, 特别是块体金属玻璃, 尽管出现较晚, 但因具有重要潜在应用价值和基础理论研究意义, 一经出现就受到了广泛关注。微重力条件下块体金属玻璃研究不仅促进了玻璃形成机理、液体热力学特征、过冷液体动力学行为以及深过冷液体形核与长大等等长期存在的基础理论问题研究, 也推动着此类材料的实际应用。在梳理了过去30年来国内外块体金属玻璃微重力条件下研究进展的基础上, 对于未来国内块体金属玻璃微重力条件下的研究进行了展望。

**关键词:** 金属玻璃; 微重力; 玻璃化转变; 热力学与动力学

**中图分类号:** TG139.8    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2017)12-0880-14

## Research Progress on Some Basic Problems of Bulk Metallic Glass under Microgravity

WEN Ping, WANG Binbin, DING Dawei, ZHAO Deqian, WANG Weihua

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Glass is one of the oldest and the most widely used materials in modern times. It belongs to the amorphous material. The disordered arrangement of the components makes its physical essence, physical properties and performance optimization still remain the hot topics and difficulties in materials science, physics and chemistry. As a new type of alloy material and glass, metallic glass, especially bulk metallic glass, although its appearance is late, has received extensive attention due to its important potential application value and basic theoretical research significance. Microgravity research of bulk metallic glass not only promotes the clarification of fundamental issues, such as liquid thermodynamic characteristics, liquid dynamics and nucleation and growth in supercooled liquid *etc.*, but also improves the application of this kind of materials. Based on the review of the research progress of bulk metallic glass under microgravity in the past thirty years, this paper prospected domestic research in the future.

**Key words:** metallic glass; microgravity; glass transition; thermodynamics and dynamics

### 1 前言

固体按其组成单元(原子或分子)空间排列有序或规律性与否可大体分为晶体(crystalline solid)和非晶体(non-crystalline solid或amorphous solid)。晶体内部的组成单元空间排列是长程有序的, 尽管现有研究发现局域上(组成单元近邻尺度)非晶也存在一定有序性, 而非晶

中类似的长程有序性不存在。相对于对晶体的研究, 对非晶的研究仍很不完善。其可能的根源之一是我们已习惯或受限于有序条件下处理(晶体)固体, 无序好像远在认知范畴之外。事实上, 非晶存在范围、应用领域和重要性丝毫不低于晶体。现在已知可以有多种方法获取非晶, 如气相凝聚、电解沉积以及多种物理化学方法沉积等等, 研究中通常将由熔体(液体)冷却得到的非晶体称为玻璃。由此, 玻璃可以认为是特别的非晶体。这种特殊性为研究非晶物质和开发新材料提供了重要途径, 也为研究非晶本质相关的基础科学问题提供了理想材料。为便于描述, 本文后面将有别于玻璃的“非晶体”统称为非晶; 同样, 不考虑产生形式或来源, 不加区别地使用玻璃母相—“液体”或“熔体”一词。

收稿日期: 2017-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11274353, 51071170); 科技部“973”计划项目(2015CB856800)

第一作者: 闻平, 男, 1972年生, 副研究员, Email: pwen@iphy.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.12.02

玻璃存在已久，Apollo 登月时带回地面的月球样品中就有天然形成的玻璃，形成于约 37 亿年前月球火山爆发<sup>[1]</sup>，地球上也存在 35 亿年前因火山喷发而形成的玻璃<sup>[2]</sup>。第一块人造玻璃大约出现于公元前约 5000 年前的伊拉克美索不达米亚平原。早在公元 3500 前，古埃及和中东地区，人类已经可以制造玻璃用品<sup>[3-4]</sup>。中国在公元前三至四世纪已有琉璃饰品，闻名于世的出土文物“金缕玉衣”的头部两侧，放置一尊湖绿色的“曲水流觞”耳杯，就是二千多年前的中国最早玻璃工艺品。现在，几乎没有人不知道玻璃。由于玻璃的各种光学、化学、物理等优异和特殊性能，玻璃不仅在高科技领域中发挥着重要的作用，而且广泛存在于艺术品、日常生活用品、建筑材料当中。

相对于上述常见的玻璃，即氧化物玻璃，金属玻璃出现得很晚。直至 1959 年，美国加州理工学院的杜威兹 (Duwez) 及其合作者才首次制备出金属玻璃。由此，才揭开了对金属玻璃研究的篇章<sup>[5]</sup>。在 20 世纪 90 年代以前，由于人们还只能生产厚度为 20 ~ 30  $\mu\text{m}$  的薄带状金属玻璃，其应用领域受到很大的限制。20 世纪 90 年代初，日本和美国相继在世界上率先研制出三维尺寸都达毫米至厘米量级的金属玻璃<sup>[5-6]</sup>，并很快在许多领域获得了重要的应用。现在，金属玻璃的研制与应用研究已是材料领域的一个重要热点方向。有观点认为，块体金属玻璃的发现是继塑料之后的材料领域又一次革命。

## 2 为什么要研究块体金属玻璃

### 2.1 液体的冻结：晶体或玻璃的形成

玻璃形成过程如图 1 所示。液体从高温冷却到低温形成固体，存在两种方式：其一，经过途径 I，即液体→晶体，通常发生在温度  $T_m$  (凝固点或熔点) 以下不远处，伴随着体积突然收缩，是一种典型的一级相变过程；其二，在足够高的冷却速率下，液体将不可避免地经途径 II 固化。不同于途径 I，该过程为连续的固化过程，称为玻璃化转变，其物理本质是现凝聚态物理和材料科学领域尚待解决的基础理论难题。研究已知，该过程很难用相变来描述。伴随着液体粘度的急剧增大，这里的转变不存在体积的不连续性，转变前后的  $V(T)$  只是斜率上有差异。值得注意的是，冷却速度不同，则玻璃化转变温度  $T_g$  也不同。冷速越快，玻璃化转变越偏向高温 (见图 1 中的  $T_{gb} \rightarrow T_{ga}$ )。

理论上，所有液体都可形成玻璃。尽管现实条件和实验条件受到一定限制，可以形成玻璃的液体种类遍布所有类型液体。正因如此，现有玻璃的种类繁多，分布

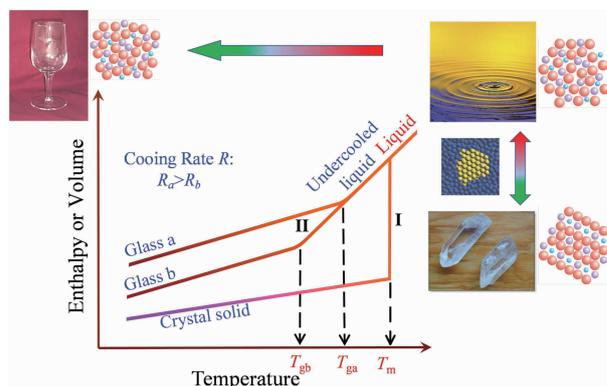


图 1 液体 (熔体) 从高温冷却到室温所经历的结晶 (途径 I) 或玻璃化转变 (途径 II) 过程。  $T_m$  是平衡的结晶温度，  $T_g$  为玻璃化转变温度

Fig. 1 Temperature dependence of a melting's volume  $V$  or enthalpy  $H$  at constant pressure.  $T_m$  is the melting temperature; A slow cooling rate produces a glass transition at  $T_{ga}$ ; a faster cooling rate leads to a glass transition at  $T_{gb}$ .

广泛。大体可以将目前在应用的非晶固体分为 3 种主要类型：①制造和使用历史源远流长的传统氧化物玻璃，其原子分子以共价键结合，呈网络状分布作无序排列，或者称为连续无规网络结构；②基于现代化学合成技术生产的聚合物玻璃，则是以分子链作无序状排列，或者称为无规线团结构；③本文主题所述的金属玻璃，其原子以类似于钢球似的无规密堆积方式排列，其结构最易理论模型化，也是理论研究中最为常见的结构，对于玻璃本质研究具有不可替代的重要性。此外，近期金属玻璃的快速发展，毫米乃至厘米级的块体金属玻璃的出现，不仅促使该类材料走向应用，而且推动了众多有关玻璃、玻璃化转变和液体本质等基础理论研究。

### 2.2 金属玻璃的性能优异

早期开发出的金属玻璃主要作为功能材料，如替代变压器中的硅钢片。块体金属玻璃的发现，更是带来金属玻璃在许多领域的应用及许多与材料相关的高技术领域的革命性变化。在块体金属玻璃发现以前，人们就对金属玻璃可能所具有的许多物理、化学和力学等性能有所认识，这些在许多文献中有报道<sup>[7-25]</sup>。

金属玻璃因其原子无序排列的这种结构特征及其组元的金属性质，与相应晶体结构的金属等晶体材料比较，表现出许多优异或独特的物理、力学和化学性质，如表 1 所列。

表 1 金属玻璃的部分优异或独特的功能和性能

Table 1 Some excellent or unique functions and properties of metallic glasses

Function or performance name	Function or performance description	References
Electrical resistivity	It is up to 1 ~ 2 orders of magnitude higher than that of metal crystals, and changes little with temperature.	[7][8]
Saturation magnetization	~ 2.0 T saturation magnetization of high near silicon steel	[9]
Magnetic permeability	High initial magnetic permeability and better high frequency magnetic permeability	[8][9]
Coercive force	Very low	[8][9]
Fracture strength	Better than crystalline metals. Co and Fe based BMG are superior to 5 GPa and 4 GPa, respectively.	[10][11]
Modulus of elasticity	Very low	[8]
Elastic strain	10 times or even higher than crystal material	[12][13]
Corrosion resistance	Very good	[14]
Catalytic performance	Excellent and unique	[15]
Biocompatibility	Excellent biomechanical and chemical (biological inertness) compatibility, biodegradable absorbability	[16][17][18]
Wear resistance	Very good	[19][20]
Deformation and forming ability	Superplastic deformation and micro-nanoscale precision molding in supercooled liquid phase region	[21][22][23][24]

表 1 所列这些性质只是玻璃性质的一部分——与使用相关的性能，而更深层次的如各种弛豫与恢复性质、压缩与拉伸形变的非对称性、玻璃转变时比热容的跃变峰等都有文献进行了详细报道。

### 2.3 金属玻璃研究中的若干科学问题

#### 2.3.1 玻璃化转变机理

虽然对于玻璃化转变的基本现象已有详尽观测，但其机理<sup>[26]</sup>却仍未明确。现有的一级、二级相变理论是不能用于描述这种转变的，因为这种转变过程的序参量无法获取或者根本就不存在。主流理论和模型认为，在液体冷却到熔点以下温度而成为过冷液体后，液体的相空间从熔点以上的各态历经转变为过冷态的非各态历经，玻璃化转变的发生是伴随着相空间遍历的受限。这种受限能否用热力学或动力学理论来量化描述即预测仍存在众多疑问。因为相比于结晶是一种具有明确定义的热力学转变温度即结晶温度的相变，显然玻璃转变是不同

的凝固过程。从动力学的观点来看，玻璃化转变与结晶都是受动力学调制的；明确的是晶体形成需要新的晶体相晶核形成时间和晶体长大时间，而玻璃化转变的动力学核心却难以确定，是何种原因和机制使过冷液体的结构弛豫慢化呢？此外，由于过冷液体和玻璃普遍存在比热容上的差异（前者大于后者，而后者近似晶体），理论上存在一个高于 0 K 的温度，该温度处液体的熵等于晶体的熵，低于该温度时液体的熵将小于晶体，致使 0 K 处液体的熵为负数。该零熵差的温度称之为 Kauzmann 温度  $T_K$ 。为避免违反热力学第三定律，有些研究者认为在  $T_K$  会发生理想玻璃化转变，且此转变为相变，并通过该转变致使液体转变为理想玻璃。该假设无法获得实验证实，因为该温度下液体的动力学行为早已超越了现有实验研究范畴（其时间尺度为宇宙时间尺度）。因此，不管是动力学，还是热力学，都无法解决玻璃化转变问题。此外，研究还发现，有关玻璃化转变问题的动力学行为和热力学现象是关联的，致使该问题并非看起来那么简单，而成为现有凝聚态物理和材料科学领域中尚未解决的最基础前沿难题<sup>[27]</sup>。

#### 2.3.2 玻璃形成能力

尽管从理论上来说，所有液体都有能力形成玻璃。实际上，不同液体的玻璃形成能力不尽相同，且差异巨大。现有研究表明合金玻璃形成能力的问题涉及到热力学和动力学两个方面。热力学认为，不同的合金体系其玻璃形成能力不一样是由其本身的热力学性质决定的。简单的讲，液体比热与固体（晶体/玻璃）的差异越小，晶化的驱动力越低，从而玻璃形成能力越大。但到目前为止，液体的 Gibbs 自由能差和熵变随温度的变化与玻璃形成能力的关系及普适性研究还非常有限，更为重要的是液体/玻璃比热内涵仍没有澄清，众多解释之间差异明显，争议不断。从动力学角度看，液体粘度越大，其玻璃形成能力越强。然而，粘度机理却不明晰，已有众多的模型提出，不仅很难统一，甚至相互矛盾。尽管如此，玻璃形成能力，特别是金属合金的玻璃形成能力，十分重要。这不仅仅与基础理论研究相关（一般形成能力强的，其热稳定高，从而便于实验观测），而且与应用密切相关。

#### 2.3.3 结构与表征

众所周知，对晶态固体的各种结构描述师出拓扑学和化学，早已形成了一套非常完善的理论体系——晶体学和化学，并有多种精准的物理手段来表征和证实。然而，对于无序态熔体和玻璃态固体的各种结构，到目前为止仅是能够从统计物理的角度进行定性的描述（无序），不能定性与量化地精准区分与表征，更缺乏精准的物理手段来

表征组成单元和确定位置。从唯象的角度来说,玻璃的结构与其在高温熔态非常相似,但实际上不同玻璃形成体系的液体之间及与其形成的玻璃之间有明显差异。玻璃结构的重要性还在于,理论上玻璃化转变和玻璃形成能力问题都与结构相关,更有研究显示,可从具有不同玻璃形成能力的合金熔体其在冷却过程中的结构演变以及转变成玻璃后的结构,来理解玻璃转变过程与金属的玻璃形成能力。

### 3 块体金属玻璃研究与微重力环境

微重力环境便于对研究对象进行无器壁方式观测与实验,这对于金属玻璃基础理论问题研究,如玻璃化转变、玻璃形成能力和结构等意义重大。

在地面可用于无容器悬浮高温合金熔体的技术有多种,比较适合于金属玻璃研究的主要有电磁悬浮、静电悬浮、落管。对于前两种技术,在本专栏的《无容器凝固技术与新材料研究》一文中有较详细的介绍,大多数技术可用于金属玻璃的实验研究,值得注意的是,在地面悬浮的液滴在冷却凝固过程中依然受地面重力的影响。

空间无容器(静电悬浮、电磁悬浮)用于金属合金熔体的过冷与热物性测量具有其它技术(如声悬浮、气悬浮、落管)所难以实现的优点,如无地面重力或人工引进的熔体形状畸变(不可控的)、易于实现对熔体温度和其它操作的控制,更精准进行粘度、比容、比热容等热物性的在线同步测量<sup>[28-29]</sup>。而静电悬浮技术与电磁悬浮技术相比较,前者原则上无材料类型限制,更易控制温度,无附加磁场对熔体热物性的影响<sup>[30]</sup>。电磁悬浮与静电悬浮技术除了可用于玻璃形成合金熔体的热物性测量研究之外,可用于合金熔体的深过冷、熔体的结构弛豫和结构测量等研究。

此外,还有一种准无容器技术——助熔剂包裹及处理技术。这是用于研究金属玻璃化转变与形成的另一种独特的方法。其主要特点是可以“吸收”合金熔体中易产生非均质形核的杂质及在合金熔体冷却转变成玻璃的过程中实现熔体与坩埚壁的隔离,从而可抑制坩埚壁诱导的过冷熔体非均质形核结晶效应。然而,该方法依然需要用坩埚来盛放助熔剂及合金样品。此外,由于合金对助熔剂的化学组成有选择性,因而能用其研究的金属玻璃体系种类及科学问题不如电磁悬浮和静电悬浮技术来得广泛。该方法可以用于地面和空间微重力环境下的金属玻璃化转变与形成研究。

地面也可实现微重力环境,如“落管”技术。这是一种利用自由落体方式,使熔体液滴从一个真空或充保护气体的长管(通常高 3 ~ 50 m)中自由落下来实现无容器

冷却凝固的方法。该方法还具有微重力效应,但微重力无容器加工的时间非常短,一般在 1.5 ~ 3.5 s。因此,该技术能研究的样品尺寸非常小,其直径通常小于 1 mm。该方法主要用于易形成金属玻璃的合金熔体深过冷与玻璃的形成研究。

### 4 微重力环境下的金属玻璃研究

最近 30 年,人们已经通过合金成分的设计,在许多合金体系实现用相对常规的快速冷却技术制备出金属玻璃<sup>[5, 6, 31, 32]</sup>。这种设计还是基于一些经验准则加经验的方式进行的,对于不同体系的玻璃形成能力以及探索新的金属玻璃其指导意义依然十分有限<sup>[33, 34]</sup>。然而,对玻璃化转变的理解和对合金熔体的玻璃形成能力的理解和新型材料的探索合成是有重要科学和应用价值的<sup>[35, 36-38]</sup>。有观点认为玻璃形成能力与过冷液体的结晶能力成反比,即结晶能力越弱,玻璃形成能力越强,且玻璃转变是一个受动力学制约的过程<sup>[39-42]</sup>。实验上一般认为,熔体固化前能够获得过的程度是这种动力学制约的一种直接度量:过冷度越大,其玻璃形成能力越强。现在已经可以从技术上实现对一个体系过冷度大小的测量,不过这种测量不得不受制于实验条件。其中,器壁、冷却速度和对流以不同方式对熔体的过冷度和结晶都存在尚未明确的影响。因此,即使已存在一些研究结果,依旧缺乏一致性和系统性,对玻璃形成能力等基础核心问题的进一步澄清,其支持不够强有力<sup>[34, 40, 43]</sup>。正因如此,微重力条件下的无容器悬浮等技术成为金属玻璃基础理论研究关注的热点,因为这类技术将有效避免器壁的效应,并可有效减少对流等对熔体物性测量的影响<sup>[44-47]</sup>。

国际上在空间微重力环境下开展与金属玻璃相关的实验研究次数屈指可数。最早一次实验应是 1994 年 7 月美国国家航空与航天局(NASA)与欧空局(ESA)合作,在美国哥伦比亚号航天飞机的 STS-65 次飞行中执行空间实验室任务 IML-2(国际微重力实验室任务 2)时,用名为 TEMPUS 的电磁悬浮无容器加工装置实现了空间微重力条件下金属合金熔体的过冷与热物性(包括合金熔体的比热容、表面张力和粘度)测量,测量研究的体系有  $Zr_{78}Co_{22}$ 、 $Zr_{64}Ni_{36}$ 、 $Ni_{60}Nb_{40}$ 、 $Zr_{76}Fe_{24}$  等。不幸的是,样品受到了氧化和污染,大部分实验没有获得预期的效果<sup>[48]</sup>。在 1997 年 4 月哥伦比亚号航天飞机 STS-83 次飞行任务中,原计划用改进的 TEMPUS 装置进行金属玻璃形成合金的熔体过冷与热物性测量相关的 4 个项目的实验,但因航天飞机的燃料电池装置出现故障而提前结束了飞行。紧接着 1997 年 7 月又重新进行了飞行(STS-94 的 MSL-1R),完成了包括  $Zr_{64}Ni_{36}$ 、 $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ 、 $Zr_{60}Cu_{18}Al_{10}Ni_9Co_3$ 、

Zr<sub>11</sub>Ti<sub>34</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub>、Zr<sub>57</sub>Cu<sub>12.6</sub>Ni<sub>15.4</sub>Nb<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>、Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub>、Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>和Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub>等体系的实验,进行的测量研究包括合金熔体的比热容、表面张力、粘度、热膨胀和电阻以及过冷度等<sup>[49]</sup>。2004年7月美国在国际空间站(ISS)上采用非常简易的方法进行了一项金属玻璃泡沫形成的探索性实验。其后,一直等到2014年7月ESA将电磁悬浮无容器加工装置(EML)安装在ISS上<sup>[50]</sup>,及2015年8月日本宇航局(JAXA)将一台静电悬浮无容器加工装置(ESL)安装在ISS日本希望号舱段之后,欧洲、美国等国的科学家又能继续开展空间微重力下与金属玻璃相关的实验工作了。虽然国际空间站最早(2008年)安装的悬浮设备是加拿大科学家 Jacques Guigné 提出的 Space Drums 装置,但由于技术特点与用途考虑,该装置并没有计划用于进行本项目所述的实验。静电悬浮和电磁悬浮都将用于包含金属合金和氧化物等众多材料类型的非平衡材料加工与物理(热物性测量与过冷实验)研究<sup>[51, 52]</sup>。由于条件的限制,我国学者开展的相关研究主要是在地面采用落管方法,在返回式卫星和神舟号飞船上采用助熔剂包裹与净化处理方法开展了Pd<sub>77.5</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>、Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>、Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>7.5</sub>和Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub>等合金的金属玻璃形成实验方面的研究工作。

#### 4.1 比热容

Fecht 和 Johnson 开发了调制无容器悬浮液滴温度振荡频率的技术来测量液体的比热容、热传导系数等热物理性能<sup>[53]</sup>。该技术在空间的 IML-2 和 MSL-1 (MSL-1R) 飞行任务中用于对金属玻璃形成合金 Zr<sub>64</sub>Ni<sub>36</sub>、Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>和 Zr<sub>60</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>18</sub>Ni<sub>9</sub>Co<sub>3</sub>等多个合金体系的比热容测量,部分结果还与在地面采用静电悬浮技术测量的进行了比较。

Zr<sub>64</sub>Ni<sub>36</sub>二元共晶合金的玻璃形成能力相对于另两个多元 Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>和 Zr<sub>60</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>18</sub>Ni<sub>9</sub>Co<sub>3</sub>合金的要差。其既可以作为热物性的参考,也可以作为校正非接触测温仪器的温度之用。Wunderlich 等人 IML-2 飞行任务中用 TEMPUS 装置测量获得的该合金从熔点(共晶温度  $T_c = 1283$  K)以上的稳定液态到以下的过冷液态恒压比热容与温度的关系,可近似表达为如式(1)的线性关系<sup>[54]</sup>:

$$c_{p,ZrNi}^l(T) = (55.02 - 8.0 \times 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1)$$

过冷熔体与结晶后的晶体比热容相比,前者的要高出 1/3 (如图 2)。

在 IML-2 和 MSL-1 飞行任务中对 Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>和 Zr<sub>60</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>18</sub>Ni<sub>9</sub>Co<sub>3</sub>合金测量的恒压比热容随温度变化关系如图 3 和 4 所示<sup>[55]</sup>。熔体比热容随温度变化关系能够反映出熔体随温度改变存在结构的变化。对于许多低熔点合金,  $c_p(T)$  随熔体过冷度的增加与温度的  $T^{-2}$  呈线性增加的关系<sup>[56]</sup>。然而,对一些金属玻璃形成合金,预言

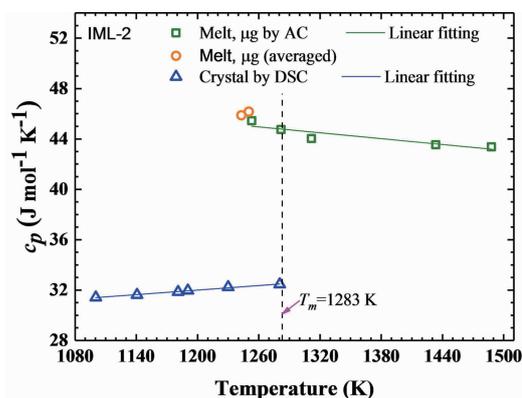


图 2 在 IML-2 飞行任务中用 TEMPUS 装置测量获得的 Zr<sub>64</sub>Ni<sub>36</sub> 二元共晶合金的比热容<sup>[54]</sup>

Fig. 2 Specific heat capacity of Zr<sub>64</sub>Ni<sub>36</sub> measured by the TEMPUS device during the IML-2 mission<sup>[54]</sup>

的  $c_p(T)$  与温度之间的关系则不符合这种关系<sup>[57]</sup>。对该合金的晶态和玻璃态样品还用差示扫描量热仪(DSC)从低温加热到高温进行比热容的测量,这些测量结果也一并示于图 3 中。分析图 3 和 4 的结果,发现在微重力下获得的玻璃转变温度  $T_g (= 666$  K) 以上的  $T_l (= 1128$  K) 温度处比热容数据在误差范围内是与在地面采用 DSC 方法获得的是一致的<sup>[55]</sup>。据此可以得出,不同方法测量的  $c_p$  值覆盖了非常大的液体温度范围,但其拟合曲线(图中实线)表明不能用现有的比热容模型来解释。

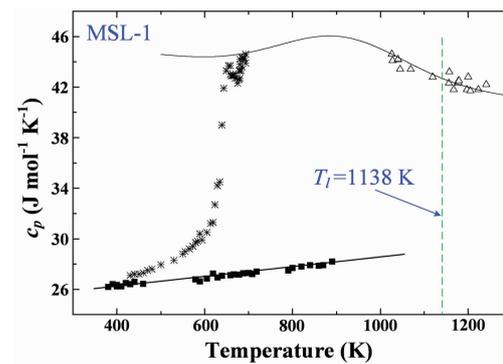


图 3 Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>合金的恒压比热容:  $\Delta$ 是在MSL-1飞行任务中测得的稳态和过冷态熔体的恒压比热容,\*是在地面采用普通的DSC从玻璃态的低温向高温测得的玻璃态和深度过冷态液体的,■是晶体相的。玻璃转变温度  $T_g = 660$  K 及液相线温度  $T_l = 1138$  K<sup>[55]</sup>

Fig. 3 Specific heat capacity of Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>:  $\Delta$  represents values of the stable and undercooled liquid in MSL-1 experiment; \* represents values of the glass and highly undercooled liquid, ■ represents values of the crystalline phase.  $T_g (= 660$  K) is glass transition temperature and  $T_l (= 1138$  K) is liquidus temperature<sup>[55]</sup>

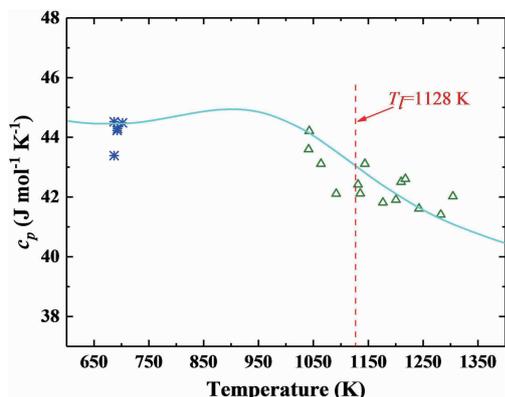


图 4  $Zr_{60}Al_{10}Cu_{18}Ni_9Co_3$  恒压比热容:  $\Delta$  是在 MSL-1 飞行任务中测得的稳态和过冷态熔体的恒压比热容; \* 是地面测得的玻璃转变温度以上深度过冷态液体的<sup>[55]</sup>

Fig. 4 Specific heat capacity of  $Zr_{60}Al_{10}Cu_{18}Ni_9Co_3$ :  $\Delta$  represents values of the stable and undercooled liquid in MSL-1 spacelab experiment, \* represents values of the highly undercooled liquid above the calorimetric glass transition<sup>[55]</sup>

在 MSL-1 飞行任务中对  $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}Nb_5$  玻璃形成合金熔体比热容测量获得的结果表明, 在稳态和过冷液态,  $c_p$  随温度的降低而呈近似于线性的增加(图 5)。但在靠近液相线温度  $T_l$ ,  $c_p$  出现了类似于奇点的现象。进一步实验和分析表明, 这是由于第一次熔化后的熔体中存在类似于非均匀形核相的少数相而发生平衡熔化与凝固引起的, 可通过加热合金熔体到非常高的温度将这种非均质形核位置消除, 从而能明显增加熔体在冷却过程中获得的过冷度<sup>[58]</sup>。

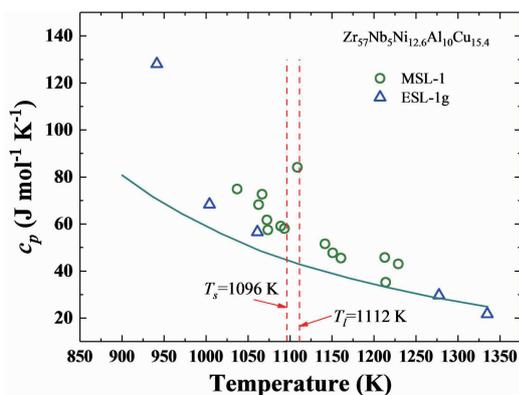


图 5  $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}Nb_5$  合金在稳态与过冷态的比热容。  $T_l$  和  $T_s$  分别是液相线和固相线温度<sup>[58]</sup>

Fig. 5 Specific heat capacity of  $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}Nb_5$  alloy.  $T_l$  and  $T_s$  are the temperatures of the liquidus and the solid phase line, respectively<sup>[58]</sup>

对  $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$  合金的比热容测量所获得的是较小过冷度范围( $<50$  K)内的数据。仅有的数据显示, 在液相

线温度  $T_l$  ( $=1160$  K)以上,  $c_p$  值近似为  $45 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ , 但从  $T_l$  温度进入过冷态,  $c_p$  近似线性地快速增加到  $88 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。与地面用静电悬浮方法获得超过 200 K 的过冷度相比较, 对空间仅获得较小的过冷度的原因, 分析认为是由于空间合金熔体样品中存在杂质所致<sup>[58]</sup>。

Ni-Nb 系是块体玻璃形成能力较强的二元合金<sup>[59]</sup>。Mukherjee 等人在 IML-2 飞行任务中采用 TEMPUS 装置, 及后来在地面结合静电悬浮装置开展了对  $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$  二元共晶合金 ( $T_{e,bin} = 1448$  K) 和  $Ni_{60}Nb_{34.8}Sn_{5.2}$  三元共晶合金 ( $T_{e,ter} = 1363$  K) 的比热容测量(见图 6)<sup>[60]</sup>, 发现  $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$  合金恒压比热容  $c_p$  在所测量的温度范围内可用如式 (2) 的方程来拟合<sup>[61]</sup>:

$$c_{p,bin} = 3R + aT + bT^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2)$$

其中  $R$  是气体普适常数 ( $R = 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ), 常数项  $3R$  即为恒容比热容的 Dulong-Petit 值, 而线性项  $aT$  是恒压与恒容比热容之差或者说是电子比热项, 非谐项  $bT^{-2}$  是用于对熔体的经验拟合。对  $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$  合金, 参数  $a$  和  $b$  的拟合值分别是  $a = 0.0044 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  和  $b = 3.54 \times 10^7 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

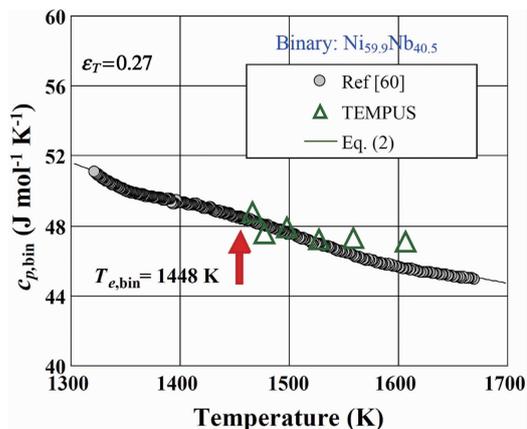


图 6 在 IML-2 飞行任务中用 TEMPUS 装置测量的 ( $\Delta$ ) 和在地面用静电悬浮装置测量的 ( $\bullet$ )  $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$  合金的恒压比热容  $c_p$ <sup>[60]</sup>

Fig. 6 Specific heat capacity of  $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$  alloy by TEMPUS device in IML-2 Spacelab mission ( $\Delta$ ) and by ESL device on earth ( $\bullet$ )<sup>[60]</sup>

从图 6 中可用看出, 在空间用 TEMPUS 装置测量的比热容数据第一次与地面的有较好的一致性。

#### 4.2 粘度和表面张力

早期研究就表明, 高温合金熔体的粘度与金属玻璃的形成能力密切相关<sup>[62]</sup>, 因为其控制着靠近熔点时的结晶动力学。玻璃形成合金熔体粘度等热物性测量相关的实验主要结果是在 MSL-1R 任务中获得的, 测量的金属玻璃合金包括  $Co_{80}Pd_{20}$ 、 $Pd_{82}Si_{18}$ 、 $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$  和  $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ 。

Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> 和 Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub> 合金熔体的粘度较低并可获得深的过冷度<sup>[63, 64]</sup>。对 Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> 合金(液相线和固相线温度分别为 T<sub>l</sub> = 1610 K 和 T<sub>s</sub> = 1565 K)实验结果表明(见图 7)<sup>[64, 65]</sup>, 在所测量的温度范围内, 该合金熔体的粘度 η 表现为 Arrhenius 特性, 在过冷态的粘度增加了 3 个数量级:

$$\eta_{\text{CoPd}} = 0.15 \exp(9.37 \times 10^{-20} / kT) \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (3)$$

其中 Boltzmann 常数 k 的单位是 J · K<sup>-1</sup>。稳定与过冷态合金熔体表面张力 γ 随温度的下降线性增加:

$$\gamma_{\text{CoPd}} = 1675 - 0.17(T - 1610) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \quad (4)$$

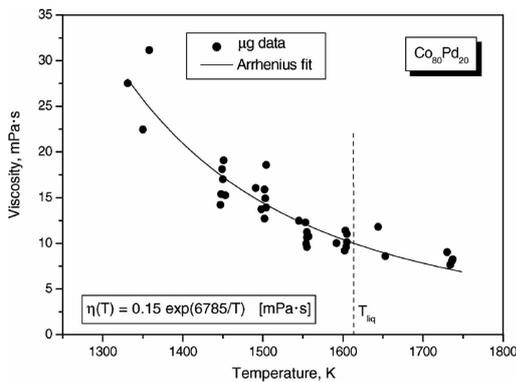


图 7 在 MSL-1 飞行任务中用 TEMPUS 装置测量的 Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> 合金的粘度随温度变化关系曲线<sup>[64, 65]</sup>

Fig. 7 Viscosity as a function of the temperature of Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> alloy measured in the MSL-1 spacelab mission<sup>[64, 65]</sup>

三元的 Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub> 是一个共晶成分的合金(共晶温度 T<sub>e</sub> = 1033 K), 用其进行实验也具有双重目的, 除了用其固定的共晶成分温度校正非接触测温的红外测温仪外, Cu 的加入可改进二元 Pd-Si 合金的玻璃形成能力。对该三元合金在 STS-83 飞行任务中进行了 3 次冷热循环处理的实验, 在 STS-94 飞行任务中对同样的样品又进行了 16 次冷热循环处理的实验。虽然测量的粘度数据比较分散(图 8)<sup>[64]</sup>, 但可以看出合金的粘度随温度的变化关系可以用 3 个不同的理论模型进行拟合<sup>[64]</sup>:

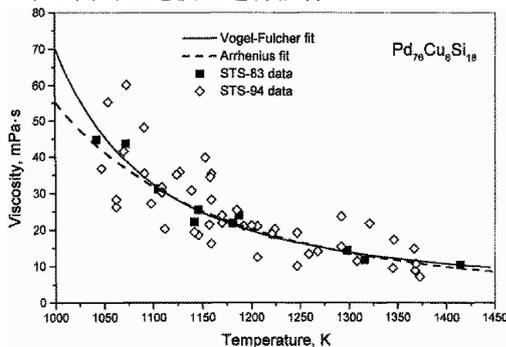


图 8 Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub> 合金熔体的粘度随温度变化关系<sup>[64, 65]</sup>

Fig. 8 Viscosity of Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub> as a function of temperature<sup>[64, 65]</sup>

Arrhenius 关系:

$$\eta_{\text{PdCuSi}} = 0.134 \exp(8.35 \times 10^{-20} / kT) \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (5)$$

Vogel-Fulcher 关系:

$$\eta_{\text{PdCuSi}} = 1.97 \exp(1.82 \times 10^{-2} / k(T - 630)) \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (6)$$

密律关系:

$$\eta_{\text{PdCuSi}} = 7.49 \times 10^7 (T - 630)^{-2.38} \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (7)$$

表面张力随温度的下降变化趋势则表现出与 CoPd 二元合金相似的线性关系(图 9)<sup>[64]</sup>:

$$\gamma_{\text{PdCuSi}} = 1399 + 0.26(T - 1033) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \quad (8)$$

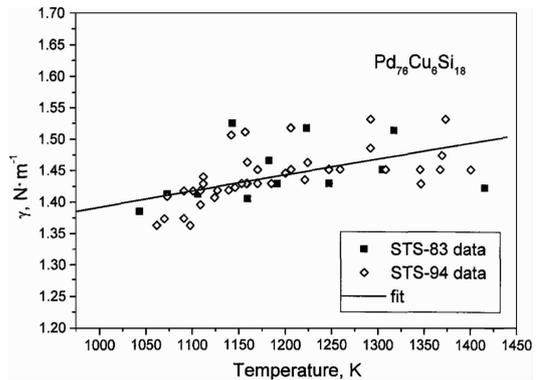


图 9 Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub> 合金熔体的表面张力随温度的变化关系<sup>[64]</sup>

Fig. 9 Surface tension of Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub> as a function of temperature<sup>[64]</sup>

在 MSL-1 飞行任务中测量的易形成玻璃合金表面张力与温度的关系可用式(9)表示:

$$\gamma(T) = \gamma(T_m) + \frac{d\gamma}{dT}(T - T_m) \quad (9)$$

式中 T<sub>m</sub> 是合金的熔点, γ(T<sub>m</sub>) 是合金熔点温度时的表面张力值, dγ/dT 为表面张力的温度系数, 这些合金的 γ(T<sub>m</sub>) 和 T<sub>m</sub> 见表 2 所列<sup>[28]</sup>。

表 2 在 MSL-1 飞行任务中测量的易形成金属玻璃的合金熔体表面张力随温度变化关系的参数值

Table 2 Parameters of surface tension variations with temperature of different alloys measured during the MSL-1 mission

Sample	γ(T <sub>m</sub> ) (mN · m <sup>-1</sup> )	dγ/dT (mN · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
Zr <sub>11</sub> Ti <sub>34</sub> Cu <sub>47</sub> Ni <sub>8</sub>	1400	-0.19
Co <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub>	1675	-0.17
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	1740	-0.191
Pd <sub>78</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16</sub>	1399	+0.26

### 4.3 热膨胀系数和密度

对于金属玻璃形成合金而言, 密度或者说比容和热膨胀性能在铸造和凝固模型中是非常重要的数据。此外, 金属玻璃形成体系在玻璃化转变前后的体积 V 随温度的变化是验证、理解或发展玻璃转变的自由体积模型理论的重要实验依据。在 MSL-1 飞行任务中的 TEMPUS 装置

上安装有高速 CCD 摄像机，其可测量运动物体的绝对尺寸，这台摄像机可以用于测量合金熔体在过冷态特别是靠近玻璃转变温度时的玻璃形成合金熔体的热膨胀特性。假定在测量过程中样品的质量恒定，测量计算出体积变化就可获得合金的密度随温度的变化。MSL-1 飞行任务中对多种金属玻璃形成体系进行了熔体热膨胀系数测量<sup>[28]</sup>，包括 Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>、Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub>、Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>、Zr<sub>60</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>18</sub>-Ni<sub>9</sub>Co<sub>3</sub>、Zr<sub>57</sub>Cu<sub>15.4</sub>Ni<sub>12.6</sub>Al<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>和 Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub>。

图 10 显示的是 Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub> 合金在高温液体和低温的固液两相区其体积  $V$  随温度  $T$  的变化情况<sup>[66]</sup>。其中还给出了该合金在固态时的体积随温度变化关系(最下面的点线)。熔体热膨胀系数可以用  $\alpha = [1/V(T=273\text{ K})](\partial V/\partial T)$  来评价，并获得  $\alpha_l = 7.6 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$ 。在  $\sim 1180\text{ K}$  的温度(虚线)处，斜率明显增加源于相变，即液体降温过程中发生了部分结晶。Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub> 合金的液相线温度  $T_1 = 1160\text{ K}$ ，根据图中该温度的液体(实线)和固体(点线)的体积，可以算出在熔点时的体积变化约为 2.2%。从该图还可以看出，在固态热膨胀系数  $\alpha_s$  明显高于液态的热膨胀系数  $\alpha_l$ 。

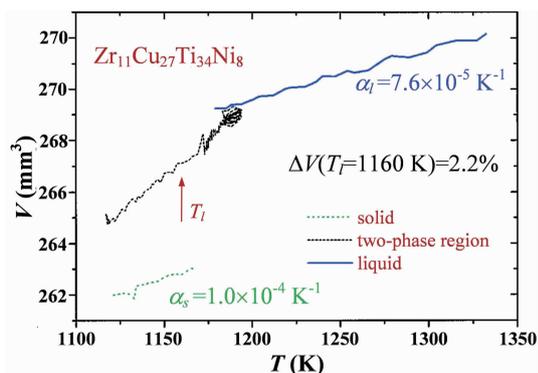


图 10 MSL-1 飞行任务中测量的 Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub> 合金体积随温度的变化关系<sup>[66]</sup>

Fig. 10 Volume is shown as a function of temperature of the alloy Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub> obtained during MSL-1 Spacelab mission<sup>[66]</sup>

图 11 是 Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub> 合金在稳定的液态和过冷态体积随温度的变化关系，表明整个液态的体积  $V_l$  随温度  $T$  的变化可以用公式  $V_l(T) = V_{10}[1 + \alpha_l(T - 273\text{ K})]$  进行线性拟合，其中  $V_{10} = V_l(T = 273\text{ K}) = 252.51\text{ mm}^3$ ， $\alpha_l = 5.4 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$ 。这个  $\alpha_l$  值与在地面实验室测量的玻璃转变温度  $T_g$  以上深过冷温度  $T = 923\text{ K}$  时的  $6 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$  相近。由于早期的 TEMPUS 装置中样品图像测量方法对低对比度的高温固体成像不灵敏，测量出的高温固体的体积随温度变化数据波动较大，仅能对  $\alpha_s$  给出一个粗略的估计<sup>[66]</sup>。

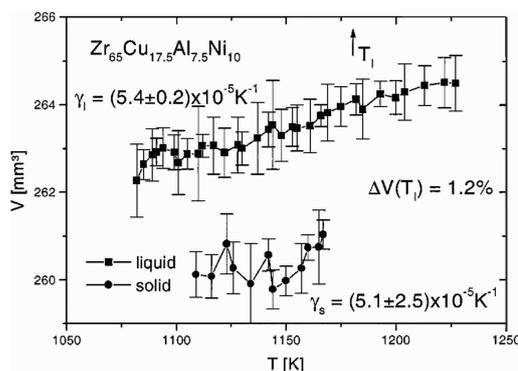


图 11 Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub> 合金体积随温度的变化关系<sup>[66]</sup>

Fig. 11 Volume  $V$  is shown as a function of temperature  $T$  for Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub> alloy. Squares: melt, circles: solid, each data point represents the mean value of 10 evaluated pictures, error bars are given by the standard deviation<sup>[66]</sup>

在 MSL-1 飞行任务中，对更多的玻璃形成合金测量了液态体积随温度变化数据，之后获得的热膨胀系数值见表 3<sup>[66]</sup>。

表 3 MSL-1 飞行任务中测得的玻璃形成合金在液态的热膨胀数据  
Table 3 Thermal expansion data in the liquid state of alloys measured during MSL-1 spacelab mission

Sample	Mass (g)	$\alpha$ ( $10^{-5}\text{ K}^{-1}$ )	$T$ range (K)	$T_1$ (K)	$\Delta V(T_1)$ (%)
Zr <sub>57</sub> Cu <sub>15.4</sub> Ni <sub>12.6</sub> -Al <sub>10</sub> Nb <sub>5</sub>	1.823	5.9 ± 1.8	1093 ~ 1493	1112	not eval.
Zr <sub>65</sub> Al <sub>7.5</sub> -Cu <sub>17.5</sub> Ni <sub>10</sub>	1.9	6.8 ± 1.3	1070 ~ 1320	1180	1.2
Ti <sub>34</sub> Zr <sub>11</sub> -Cu <sub>47</sub> Ni <sub>8</sub>	1.836	7.7 ± 0.5	1148 ~ 1443	1160	2.1 ± 0.4
Zr <sub>60</sub> Al <sub>10</sub> -Cu <sub>18</sub> Ni <sub>9</sub> Co <sub>3</sub>	1.9	5.5 ± 0.7	1093 ~ 1463	1123	1.0 ± 0.4
Pd <sub>78</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16</sub>	2.3	7.9 ± 0.3	1190 ~ 1460	1020	not eval.
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	3.06	7.7 ± 0.1	1241 ~ 1611	1082	not eval.

#### 4.4 玻璃形成能力

如前所述，过冷液体与相应晶体相的 Gibbs 自由能差  $\Delta G(T)$  随温度的变化可以用来评价不同玻璃形成合金体系的玻璃形成能力。 $\Delta G(T)$  与过冷(亚稳的)液体的恒压比热容  $c_p^l(T)$  和晶体恒压比热容  $c_p^s(T)$  的关系可用式(10)表达：

$$\begin{aligned} \Delta G^{lx}(T) &= \Delta H^{lx}(T) - T\Delta S^{lx}(T) \\ &= (\Delta H_m - \int_T^{T_m} \Delta c_p^{lx}(T') dT') \end{aligned}$$

$$-T\left(\Delta S_m - \int_T^{T_n} \frac{\Delta c_p^{ls}(T')}{T'} dT'\right) \quad (10)$$

$$\Delta H^{ls}(T) = \Delta H_m - \int_T^{T_n} (c_p^l(T') - c_p^s(T')) dT' \quad (11)$$

$$\Delta S^{lm}(T) = \Delta S_m - \int_T^{T_n} \frac{c_p^l(T') - c_p^s(T')}{T'} dT' \quad (12)$$

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (13)$$

$\Delta H_m$  和  $\Delta S_m$  分别是体系在平衡温度  $T_{eq}$  时的焓差和熵差, 平衡温度  $T_{eq}$  即是熔体与晶体自由能相等时候的温度, 通常就取熔化温度  $T_m$ , 即  $T_{eq} = T_m$ , 如共晶温度  $T_{eq} = T_{eut}$ 。 $c_p^l(T)$  和  $c_p^s(T)$  分别为过冷液体及晶体的比热, 而  $\Delta c_p$  为两者的差。一般需对比热容数据进行拟合计算, 过冷熔体的比热容拟合公式见式(2), 晶体的比热容则可用式(14)来拟合<sup>[61]</sup>:

$$c_{x,p}(T) = 3R + cT + dT^2 \quad (14)$$

上面两个方程中的气体常数  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $c$  和  $d$  是拟合常数。

采用空间微重力下获得的  $\text{Zr}_{64}\text{Ni}_{36}$ 、 $\text{Zr}_{11}\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8$  (VIT 101)、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{18}\text{Al}_{10}\text{Ni}_9\text{Co}_3$ 、 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Nb}_5\text{Al}_{10}$  (VIT 106) 合金过冷熔体和晶体的比热容数据, 并结合在微重力下和地面采用 DSC 技术测量的熔化焓  $\Delta H_m$  及熔化温度  $T_m$ , 可按方程(10)计算出这些金属玻璃形成合金 Gibbs 自由能差随约化温度  $T/T_m$  变化关系(图 12)<sup>[55, 65]</sup>。为便于比较, 图中还给出了地面采用 DSC 方法测量计算出的  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{34}\text{Be}_{22.5}$  (VIT 1) 合金其  $\Delta G^{ls}$ 。该合金是目前已知的金属玻璃形成体系中玻璃形成能力最强的合金之一<sup>[6]</sup>。这些合金形成金属玻璃的临界冷却速度大概在  $10^5 \sim 1 \text{ K/s}$  的之间。图中箭头所指位置是过冷液体的熵与晶体的熵差  $\Delta S^{ls}(T_{kr})$  为 0 时的约化 Kauzmann 温度  $T_{kr}(=T_k/T_m)$  (列于表 4)<sup>[54, 55]</sup>。对这些合金的  $\Delta G^{ls}(T/T_m)$  曲线比较表明,  $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Nb}_5\text{Al}_{10}$  和 VIT 1 形核驱动力最小, 也与实际上这 6 个合金中这两个合金的玻璃形成能力最好是相一致的, 相对而言二元的  $\text{Zr}_{64}\text{Ni}_{36}$  合金玻璃形成能力是最差的。图中虚斜线是将这 6 个合金的  $\Delta S^{ls}(T_{kr}) = 0$  的点相连接起来的。从图 12 和表 4 中的数据可以看出, 约化 Kauzmann 温度  $T_{kr}$  在 0.49 ~ 0.62 之间, 其对应于临界冷却速度大概在  $10^5 \sim 1 \text{ K/s}$  之间, Gibbs 自由能差  $\Delta G^{ls}$  与约化理想玻璃转变温度(约化 Kauzmann 温度)  $T_{kr}$  之间的关系可以近似用  $\Delta G^{ls}(T_{kr}) = -5.3 \times 10^3 + 2.0 \times 10^4 T_{kr}$  来表达。

表 4 微重力下测量的几个玻璃形成合金的热性能数据<sup>[54, 55]</sup>

Table 4 Calorimetric properties of the bulk metallic glass forming alloys investigated in the  $\mu\text{-g}$  experiments<sup>[54, 55]</sup>

Alloy	$T_{gr}$	$T_{Kr}$	$\Delta T_{gx}$ (K)	$\Delta S_m$ (J/mol · K)
$\text{Zr}_{64}\text{Ni}_{36}$	0.51	0.49	-	11.2
$\text{Zr}_{11}\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8$	0.60	0.48	44	10.1
$\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}$	0.58	0.54	93	11.1
$\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{18}\text{Al}_{10}\text{Ni}_9\text{Co}_3$	0.59	0.55	98	10.1
$\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Nb}_5\text{Al}_{10}$	0.63	0.59	60	8.4
$\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{34}\text{Be}_{22.5}$	0.68	0.60	72	9.4

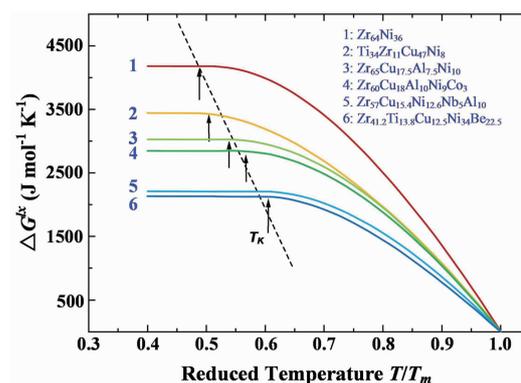


图 12 6 种玻璃形成合金过冷熔体与晶体的自由能差随约化温度 ( $T/T_m$ ) 的变化曲线, 这里的  $T_m$  是熔化温度或共晶温度<sup>[55, 65]</sup>

Fig. 12 Gibbs free energy difference,  $\Delta G^{ls}$ , between undercooled liquid and crystalline phase mixture as function of reduced temperature,  $T/T_m$  with  $T_m$  the melting or eutectic temperature<sup>[55, 65]</sup>

玻璃形成能力的热力学和动力学关联性通常采用 Adam 和 Gibbs 模型描述。该模型将液体粘度  $\eta$  与组态熵  $S_c$  联系起来<sup>[55]</sup>, 其表达式为式(15):

$$\eta = A \exp(C/TS_c) \quad (15)$$

其中,  $S_c(T)$  可以用前述的  $\Delta S^{ls}(T)$  替换。这个熵模型对应的就是所熟知的 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 方程。值得注意的是, 后来的更多研究发现, 用  $S_c(T) = \Delta S^{ls}(T)$  来对上面的方程(15)进行拟合, 获得的关系与实验的相差较大, 仅在接近玻璃转变温度的深过冷温区符合较好<sup>[67]</sup>。能够较好拟合稳定的和深过冷液体这样大跨度温度范围的平衡粘度随温度变化关系的是 Cohen 和 Grest 的自由体积模型<sup>[68]</sup>。

## 4.5 过冷与金属玻璃的形成及晶体生长动力学

### 4.5.1 深过冷

正如本文前面已经提及的, 实现金属玻璃形成合金的过冷实验对理解玻璃化转变机理及玻璃形成能力是非常必要的。尽管理论上微重力无容器技术可以获得深过冷合金熔体, 但由于太空资源有限且早期的装置上实验前与实验过程中样品自身问题和对实验过程控制困难等原因, 能够获得的过冷度仍无法满足研究需求。

正如本文前面已经提及的, 微重力无容器技术能够提供非常独特和有效的手段。然而, 到目前为止在空间微重力环境下所进行的这样的实验次数还是非常少的, 且主要还是基于 IML-2 和 MSL-1 飞行任务中在 TEMPUS 装置上进行。Fecht 等在 IML-2 飞行任务中, 曾对 ZrCo、ZrNi 等几个二元金属玻璃形成合金进行包括过冷、比热容测量等实验。对  $Zr_{64}Ni_{36}$  合金, 实验获得的最大过冷度为 80 K, 远离地面实验测量的热玻璃转变温度  $T_g$  ( $\approx 654$  K) [54]。

在 MSL-1 飞行任务的实验中,  $Co_{80}Pd_{20}$  合金的过冷度达到了 340 K (该合金的液相线和固相线的温度分别为  $T_l = 1610$  K 和  $T_s = 1565$  K) [69], 说明结晶前熔体过冷度已经超过了深冷极限温度, 接近于该合金的液相居里温度  $T_c = 1257$  K (图 13)。分析认为能获得这么大的过冷度归功于实验过程中的过热与 30 次的冷热循环。结果还表明, 即使样品获得了这么大的过冷度, 也没有使其直接转变成金属玻璃 [64]。

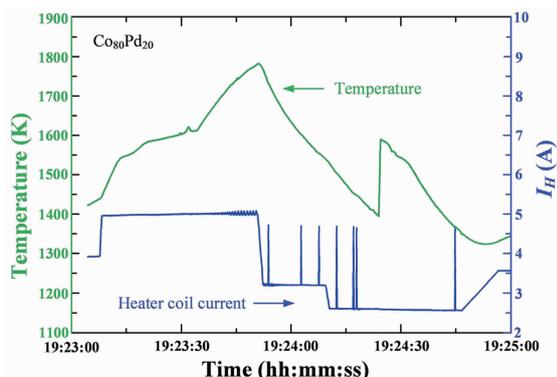


图 13 热循环处理后的合金熔体在深过冷状态结晶时的样品温度(上面一条)及线圈加热电流(下面一条)随时间变化曲线 [69]

Fig. 13 One thermal cycle of  $Co_{80}Pd_{20}$  indicating hypercooling. The lower curve shows the current through the levitation coil. The spikes correspond to pulses used to excite surface oscillations [69]

对  $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$  的实验则没有这么幸运了。尽管添加少量的 Cu 以期改进合金的玻璃形成能力, 但分析发现由于实验过程中样品表面形成了 CuO, 发生了非均质形核,

从而未能获得大的深过冷, 熔体仅获得了 70 K 的过冷 [49]。对于这两种合金在过冷能力上的巨大差异, 除了后者可能因为在样品表面出现非均质形核的 CuO, 合金的粘度变化差异可能也是一个重要原因。此外, 直径为 8 mm 的  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$  和  $Zr_{60}Al_{10}Cu_{18}Ni_9Co_3$  合金熔体获得的最大过冷度分别为  $\sim 110$  ( $T_l = 1138$  K) 和  $\sim 90$  K ( $T_l = 1128$  K), 也仅属中过冷度范围 [55]。这可能是实验时的真空度低造成的 [70]。

Johnson 等人对直径为 8 mm 的  $Zr_{11}Ti_{34}Cu_{47}Ni_8$  (VIT 101) 和  $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Nb_5Al_{10}$  (VIT 106) 这两个玻璃形成合金在进行过冷熔体热物性测量过程中获得的过冷度分别为 50 ( $T_m = 1115$  K) 和 140 K ( $T_m = 1092$  K) [58]。对于 VIT101 合金, 通过地面静电悬浮技术能够获得的过冷度可达 200 K。因此, 分析认为 TEMPUS 上未能获得更大过冷度的另一主要原因是 VIT101 合金中存在少量的杂质。

### 4.5.2 深过冷熔体中的晶体生长

ESA 与俄罗斯科学家计划在 ISS 上用 EML 等装置联合开展一个项目名为“非平衡多相转变”(Non-equilibrium multi-phase transformations, MULTIPHAS) 的材料科学实验, 其研究内容涉及共晶合金凝固、调幅分解及玻璃形成的多方面 [71-73]。已经在地面采用静电悬浮及在抛物线飞机上采用电磁悬浮开展了对  $Zr_{50}Cu_{50}$  二元块体金属玻璃形成合金深过冷和晶体生长的动力学研究,  $Zr_{50}Cu_{50}$  是一个一直受到广泛关注的具有强玻璃形成能力的二元合金 [74]。地面静电悬浮实验结果显示, 枝晶生长速度随过冷度的增加出现极大值, 即在更大的过冷度下枝晶的生长速度不增反降, 理论模型也与这种地面实验得到的变化规律及最高生长速度的过冷度位置较一致。空间微重力环境下, EML 实验的初步结果同样证明了该二元合金过冷熔体中的枝晶生长速度随过冷度的增加先增后降现象, 不过最高生长速度的过冷度位置及生长速度的大小都与地面的有明显差异 (见图 14) [73, 75-77]。

国内学者对易形成块体金属玻璃的  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  合金晶体生长动力学进行了研究, 采用的方法是定向凝固, 发现重力不仅对凝固组织的形成过程有影响, 且这类易形成非晶的合金体系具有相对较低的凝固速率 [78]。结合地面的实验研究, 对在返回式卫星上微重力条件下助熔剂包裹处理和凝固的  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金样品组织形态进行分析, 结果表明, 地面重力场下凝固时的固液界面前沿熔体中的组元有效质量运输系数至少是微重力下的 1.6 倍或更大 [79, 80]。这可能是地面重力场下对流导致晶体生长界面处的溶质界面层厚度减小, 致使空间和地面不同重力条件下生长的晶体形态明显不同 [81]。

### 4.5.3 金属玻璃制备

为了抑制非均质形核对金属玻璃形成的影响, Stein-

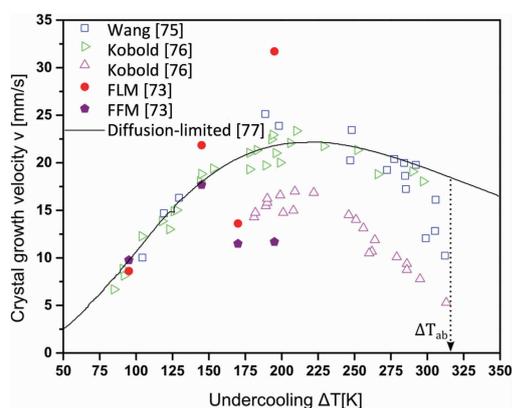


图 14 二元  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  玻璃形成合金的凝固动力学。图中枝晶生长速度的实验数据点是由不同研究者获得的<sup>[73,75-77]</sup>

Fig. 14 Solidification kinetics of  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  alloy, Experimental data for dendrite growth velocity were obtained by different authors (see insert)<sup>[73, 75-77]</sup>

berg 等利用 32 m 高落管进行了  $\text{Pd}_{77.5}\text{Si}_{16.5}\text{Cu}_6$  合金熔体的无容器和微重力下的冷却凝固实验<sup>[82]</sup>，并获得了直径达 1.5 mm 的块体金属玻璃球。Lee 等还采用合金熔体雾化方式，形成直径主要在 100 ~ 300  $\mu\text{m}$  的微滴甚至尺寸更大的液滴。这些微滴和液滴直接落入极低温的液氮或甲醇，获得了最大直径达 1.5 mm 的  $\text{Au}_{55}\text{Pb}_{22.5}\text{Sb}_{22.5}$  金属玻璃球<sup>[83]</sup>。这些金属玻璃球表面非常光亮和平滑，但在大的金属玻璃球表面出现了富金 (Au) 或富铅 (Pb) 的区域，即出现了相分离现象，而这些相分离区域大小与冷却速度有关。对直径较大的金属玻璃球进行压缩实验，结果表明其比相应的晶体结构样品具有高的延展性。

采用实验室的 3 m 高落管，许应凡等人研究了不同过热度的  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金熔体玻璃形成能力与实验条件之间的关系，这些条件包括真空度、气氛及气体压力等<sup>[84]</sup>。在冷却速度最快的氦气冷却条件下可以形成直径达 1.8 mm 的 Pd 合金玻璃球。合适的过热度消除了合金熔体中非均匀形核位置，利于获得更大直径的金属玻璃样品，而真空或慢的冷却速度则获得金属玻璃基的复合材料或晶体结构的材料。

2002 年 3 月发射的神舟 3 号 (SZ-3) 飞船上，秦志成等人采用  $\text{B}_2\text{O}_3$  助熔剂包裹处理方法进行了  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  合金块体金属玻璃的制备，对空间与地面形成样品对比分析表明，空间凝固的样品表面光滑明亮，外形为规整的球形，而地面的样品表面明显缺乏光泽、形状不圆整。小球的最大与最小直径之差，比地面凝固的对应样品的要小 10 倍以上。空间微重力条件下，获得了比地面更大的过冷度，以约 0.85 K/s 的冷却速率形成了直径 3.04 mm 的  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  金属玻璃球 (图 15)。在该金属玻璃球

的 DSC 曲线中，出现两个晶化放热峰，其晶化过程中有未见报道的新亚稳相形成。

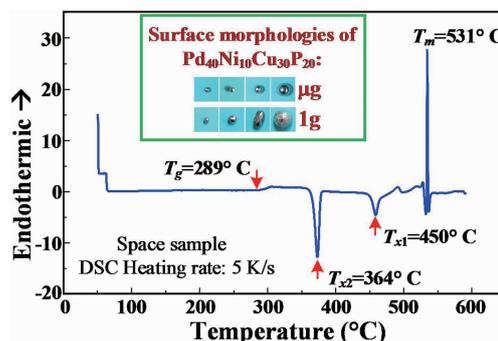


图 15 神舟 3 号飞船上制备的  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  块体金属玻璃样品 DSC 曲线。插图为在空间 (上) 和地面 (下) 制备的不同直径的合金样品外观形态 (物理所秦志成教授提供)

Fig. 15 DSC curve for  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  bulk metallic glass sample from SZ-3 spacecraft, the inset is surface morphologies of  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  bulk metallic glass samples fabricated on earth and under microgravity (from prof QIN Zhicheng, Institute of Physics, CAS)

块体金属玻璃的开发和商业化一直是空间微重力环境下最为成功的研究成果之一。在已有的空间和地面块体金属玻璃研究的基础上，Johnson 等 2004 年在 ISS 上采用简单的电烙铁头进行了空间产业化演示实验——块体  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  金属玻璃泡沫材料制备。这种材料具有超轻和高强度比等优异性能，能够有效地抗微小陨石和轨道碎片的冲击，在深空探测、月球和火星基地建造上都有潜在应用前景。对空间和地面制备的这种金属玻璃泡沫的组织结构形态光学观察证明，因易形成金属玻璃的合金熔体具有较大的粘度，使得金属玻璃泡沫不会明显地受重力的影响，从而可以获得泡沫分布均匀的这种特殊结构材料 (图 16)<sup>[85]</sup>。

## 5 结 语

自 20 世纪 80 年代末 90 年代初成功地合成出 La、Mg 和 Zr 基块体金属玻璃以来，研究者对金属玻璃的研究兴趣经久不衰，空间微重力环境也为金属玻璃的研究与应用开发提供了独特的条件和机会，并在金属玻璃形成的热力学与动力学机理研究方面获得了非常有价值的合金熔体热物理性质、深过冷热力学与动力学等研究方面的重要实验数据和结果，也为在地面及未来空间更加广泛和深入地研究理解包括玻璃化转变、金属玻璃形成能力、合金熔体的结构及弛豫特性等相关的重要科学问题提供了重要途径和思路。由于空间实验机会和条件等多种因

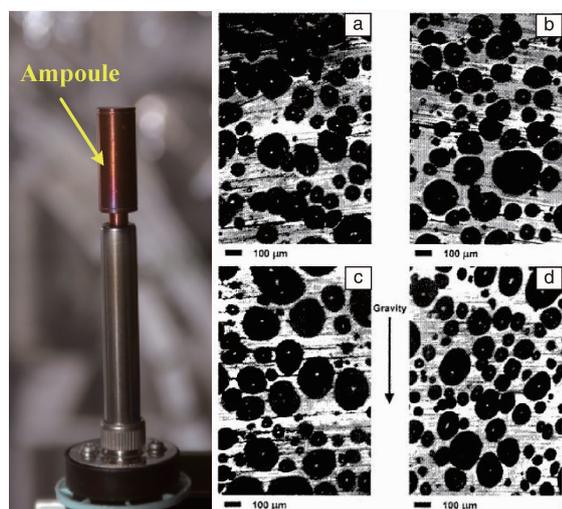


图 16 用电烙铁头(左图)在空间(右 a 图和 b 图)和在地面(右 c 图和 d 图)于  $360^{\circ}\text{C}$  保持 5 min 后冷却制备出的  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  金属玻璃泡沫的光学照片。图中垂直箭头是指在地面制备样品时的重力方向<sup>[85]</sup>

Fig. 16 Close-up optical micrographs of  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  bulk metallic glass foams that were processed at  $360^{\circ}\text{C}$  for 5 minutes under microgravity (a and b) and under gravity (c and d) <sup>[85]</sup>

素的约束,到目前为止在空间仅进行了几次比较初步的实验,实验的合金体系及获得的数据非常有限,且数据波动较大,一致性也欠缺。国际空间站(ISS)上已经安装的电磁悬浮和静电悬浮无容器装置都可以用于金属玻璃相关的研究,在完成了调试和测试工作后<sup>[86]</sup>,美国、欧洲和俄罗斯的科学家将从 2018 年开始进行对包括  $\text{ZrCu-NiAlNb}$ 、 $\text{CuZr}$ 、 $\text{NiNb}$  合金等在内的多项空间实验<sup>[87-89]</sup>。在国际空间站(ISS)上的电磁悬浮和静电悬浮无容器装置在实验过程控制、量化在线测量与观察等方面比早期的 IML-2 和 MSL-1 飞行任务期间的有大幅度提升,且实验的机会也明显增加。因此,我们期望在未来的几年内,在金属玻璃的空间研究方面将会取得新的发现和突破。

未来在空间微重力环境下金属玻璃实验研究的主要方向包括:①稳定的及深过冷熔体的热物性研究,尤其是近玻璃化转变温度的超过冷态熔体比热容、粘度和表面张力、比容、原子扩散系数的测量等;②深过冷与过冷极限及结构弛豫,包括对不同玻璃形成能力的合金体系深过冷程度、特性及弛豫的影响等;③深过冷状态下合金的凝固过程,主要包括不同玻璃形成能力的合金形核与晶体生长动力学效应;④稳定的及深过冷熔体的结构,对于深过冷态的结构研究在实验技术及表征分析方法上都有着非常大的难度和挑战,目前主要还只能在地面重力场下进行,实际上对于结构的测量更有必要在抑制对流的条件下进行;⑤在空间制备金属玻璃及相关材

料,这既有空间和地面研究目的,也有应用需求。

我国计划 2018 年底在我国自己建造的空间站上安装一台静电悬浮无容器材料加工装置,给我们开展包括金属玻璃在内的多个方向的研究提供了重要平台和良好机遇,在空间站第一批征集并立项的项目中,有多个与金属玻璃相关的实验,有多位知名材料科学家的领衔和参与。因此,我们期盼着我国科学家能在利用空间微重力环境开展金属玻璃的研究上取得国际原创性和有重要影响的成果,为揭示玻璃化转变机理和开拓金属玻璃的应用做出重要贡献。

#### 参考文献 References

- [1] Carusi A, Cavarretta G, Cinotti F, et al. *Geol Romana*[J], 1972, 11: 137-151.
- [2] Delano J W, Lindsey D H. *J Geophy Res*[J], 1983, 88(S01): B3-B16.
- [3] Staudigel H, Fumes H, McLoughlin N, et al. *Earth-Science Reviews* [J], 2008, 89: 156-176.
- [4] Macfarlane M, Martin G. *Science*[J], 2004, 305(5689): 1407-1408.
- [5] Klement W, Willens R H, Duwez P O L. *Nature*[J], 1960, 187: 869-870.
- [6] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans JIM*[J], 1991, 31: 425-428.
- [7] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*[J], 1993, 63(17): 2342-2344.
- [8] Duwez P. *Annu Rev Mater Sci*[J], 1976, 6(1): 83-117.
- [9] Inoue A, Takeuchi A. *Mater Trans*[J], 2002, 43: 1892-1906.
- [10] Wang F, Inoue A, Han Y, et al. *J Alloys Compd*[J], 2017, 723: 376-384.
- [11] Inoue A, Shen B L, Koshiha H, et al. *Acta Mater*[J], 2004, 52(6): 1631-1637.
- [12] Inoue A, Shen B L, Chang C T. *Acta Mater*[J], 2004, 52: 4093-4099.
- [13] Johnson W L, Samwer K. *Phy Rev Lett*[J], 2005, 95: 195501.
- [14] Tian L, Cheng Y Q, Shan Z W, et al. *Nat Commun*[J], 2012, 3: 609.
- [15] Pang S J, Zhang T, Asami K, et al. *Acta Mater*[J], 2002, 50(3): 489-497.
- [16] Hu Y C, Wang Y Z, Su R, et al. *Adv Mater*[J], 2016, 28(46): 10293-10297.
- [17] Qiu C L, Chen Q, Liu L, et al. *Scripta Mater*[J], 2006, 55(7): 605-608.
- [18] Zhou K, Liu Y, Pang S J, et al. *J Alloys Compd*[J], 2016, 656: 389-394.
- [19] Meagher P, O' Cearbhaill E D, Byrne J H, et al. *Adv Mater*[J], 2016, 28: 5755-5762.
- [20] Ma M Z, Liu R P, Xiao Y, et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 386(1): 326-330.

- [21] Ishida M, Takeda H, Nishiyama N, *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2007, 449: 149–154.
- [22] Saotome Y, Hatori T, Zhang T, *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2001, 304–306: 716–720.
- [23] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, *et al. Phys Rev Lett*[J], 2005, 94(20): 205502.
- [24] Duan G, Wiest A, Lind M L, *et al. Adv Mater*[J], 2007, 19(23): 4272–4275.
- [25] Kumar G, Tang H X, Schroers J. *Nature*[J], 2009, 457(7231): 868–872.
- [26] Pan Mingxiang(潘明祥), Wang Weihua(汪卫华). *Physics*(物理)[J], 2002, 31: 453–460.
- [27] Wen Ping(闻平), Pan Mingxiang(潘明祥), Wang Weihua(汪卫华). *Physics*(物理)[J], 2004, 33: 587–592.
- [28] Chang K. The Nature of Glass Remains Anything but Clear[N/OL]. *The New York Times*, 2008, 29.
- [29] Egly I, Diefenbach A, Dreier W, *et al. Int J Thermophys*[J], 2001, 22: 569–578.
- [30] Paradis P F, Ishikawa T, Yoda S. *Advances in Space Research*[J], 2008, 41: 2118–2125.
- [31] Matson D M, Fair D J, Hyers R W, *et al. Ann NY Acad Sci*[J], 2004, 1027(1): 435–446.
- [32] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng R*[J], 2004, 44: 45–89.
- [33] Drehman A J, Greer A L, Turnbull D. *Appl Phys Lett*[J], 1982, 41: 716–717.
- [34] Lu Z P, Liu C T. *Phys Rev Lett*[J], 2003, 91: 115505
- [35] Cao Q P, Li J F, Zhou Y H. *Chin Phys Lett*[J], 2008, 25: 3459–3462.
- [36] Committee on CMMP 2010. *Condensed-Matter and Materials Physics – The Science of the World Around US*[M]. Washington, D. C.: The National Academies Press, 2007: 109–110.
- [37] Novikov V N, Sokolov A P. *Nature*[J], 2004, 431: 961–963.
- [38] Johnson W L, Samwer K. *Phys Rev Lett*[J], 2005, 95: 195501.
- [39] Wang Q, Liu C T, Yang Y, *et al. Phys Rev Lett*[J], 2011, 106: 215505.
- [40] Johnson W L, Kaltenboeck G, Demetriou M D. *Science*[J], 2011, 332: 828–833.
- [41] Mukherjee S, Schroers J, Johnson W L. *Phys Rev Lett*[J], 2005, 94: 245501.
- [42] Tamura T, Amiya K, Rachmat R S, *et al. Nature Mater*[J], 2005, 4: 289–292.
- [43] Inoue A, Nishiyama N, Kimura H. *Mater Trans JIM*[J], 1997, 38: 179–183.
- [44] Schüllli T U, Daudin R, Renaud G, *et al. Nature*[J], 2010, 464: 1174–1177.
- [45] Hays C C, Johnson W L. *J Non Cryst Solids*[J], 1999, 250: 596–600.
- [46] Bossuyt S, Schroers J, Rhim W K, *et al. Rev Sci Instr*[J], 2005, 76: 033909.
- [47] Fan G J, Freels M, Choo H. *Appl Phys Lett*[J], 2006, 89(24): 241917.
- [48] Li J J Z, Rhim W K, Kim C P, *et al. Acta Mater*[J], 2011, 59: 2166–2171.
- [49] Snyder R S. Second International Microgravity Laboratory (IML-2), NASA RP-1405 [R]. 1997.
- [50] Robinson M B. Microgravity Science Laboratory (MSL-1), NASA STL/Recon Technical Report N [R]. 1998.
- [51] Seidel A, Soellner W, Stenzel C. *J Phys: Conf Series*[J], 2011, 327: 012057.
- [52] Paradis P F, Ishikawa T, Yoda S. *Advances in Space Research*[J], 2008, 41: 2118–2125.
- [53] Fecht H J, Johnson W L. *Rev Sci Instrum*[J], 1991, 62: 1299–1303.
- [54] Wunderlich R K, Lee D S, Johnson W L, *et al. Phys Rev B*[J], 1997, 55: 26–29.
- [55] Wunderlich R K, Pecht H J. *Materials Transactions*[J], 2001, 42: 565–578.
- [56] Fecht H J. *Phil Mag B*[J], 1997, 76: 495–503.
- [57] Sommer F. *Mat Sci Eng A*[J], 1997, 226–228: 757–762.
- [58] Glade S C, Lee D S, Wunderlich R, *et al. Mat Res Soc Symp Proc*[J], 1999, 551: 219–225.
- [59] Leonhardt M, Löser W, Lindenkreuz H G. *Acta Mater*[J], 1999, 47: 2691–2968.
- [60] Mukherjee S, Zhou Z H, Johnson W L, *et al. J Non-Cryst Solids*[J], 2004, 337: 21–28.
- [61] Kubaschewski O, Alcock C B, Spencer P J. *Materials Thermochemistry*[M]. New York: Pergamon, 1993: 167.
- [62] Turnbull D. *Contemp Phys*[J], 1969, 10: 473–488.
- [63] Egly I, Lohöfer G, Seyhan I, *et al. Appl Phys Lett*[J], 1998, 73: 462–463.
- [64] Egly I, Lohöfer G, Seyhan I, *et al. Int J Thermophys*[J], 1999, 20: 1005–1015.
- [65] Wunderlich R K, Fecht H J. *J Jpn Soc Microgravity Appl*[J], 2003, 20: 192–205.
- [66] Damaschke B, Samwer K. *Appl Phys Lett*[J], 1999, 75: 2220–2222.
- [67] Wilde G, Görler G P, Willnecker R. *J Appl Phys*[J], 2000, 87: 1141–1152.
- [68] Cohen M H, Grest G S. *Phys Rev B*[J], 1979, 20: 1077–1098.
- [69] Platzek D, Notthoff C, Herlach D M, *et al. Appl Phys Lett*[J], 1995, 65: 1723–1724.
- [70] Fecht H J, Wunderlich R K, Glade S C, *et al. MRS Proceedings*[J], 2001, 644: I4. 5. 1–I4. 5. 6.
- [71] Martinez L M, Angell C A. *Nature*[J], 2001, 410: 663–667.
- [72] Tang C G, Harrowell P. *Nature Mater*[J], 2013, 12: 507–511.
- [73] Galenko P K, Hanke R, Paul P, *et al. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*[J], 2017, 192(1): 012028\_1–11.
- [74] Tang Meibo(汤美波), Zhao Deqian(赵德乾), Pan Mingxiang(潘明祥), *et al. Chin Phys Lett*(中国物理快报)[J], 2004, 21: 901–903.

- [75] Wang Q, *et al.* *Phys Rev B*[J], 2011, 83: 014202.
- [76] Kobold R. *Thesis for Doctorate*[D]. Bochum; Ruhr-University, 2016.
- [77] Wang H, Herlach D M, Liu R P. *Europhysics Letters*[J], 2014, 105 (3): 36001.
- [78] Liu Riping(刘日平), Zhao Jianhua(赵建华), Zhang Xiangyi(张湘义), *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 1998, 47: 1571–1578.
- [79] Liu R P, Sun L L, Zhao J H, *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 1997, 71: 64–65.
- [80] Liu R P, Zhou Z H, Sun L L, *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 264: 167–171.
- [81] Liu Riping(刘日平), Zhao Jianhua(赵建华), Zhang Xiangyi(张湘义), *et al.* *Science in China Ser A*(中国科学: A 辑)[J], 1999, 42: 74–79.
- [82] Steinberg J, Lord A E, Lacy L L, *et al.* *J Appl Phys Lett*[J], 1981, 38: 135–137.
- [83] Lee M C, Kendall J M, Johnson W L. *Appl Phys Lett*[J], 1982, 40: 382–384.
- [84] Xu Y F, Wang W K. *J Mater Sci*[J], 1991, 36: 1677–1682.
- [85] Evans C A, Robinson J A, *et al.* *International Space Station Science Research Accomplishments During the Assembly Years: An Analysis of Results from 2000–2008*, NASA TP–2009–213146 Rev. A [R]. 2009.
- [86] Matson D M, Xiao X, Rodriguez J, *et al.* *Int J Microgravity Sci Appl*[J], 2016, 33: 330206\_1–11.
- [87] Egly I, VOSS D. *J Jpn Soc Microgravity Appl*[J], 2010, 27: 178–182.
- [88] Hofmann D. Study of Mushy-Zone Development in Dendritic Microstructures with Glass-Forming Eutectic Matrices[EB/OL]
- [89] Hofmann D C, Roberts S N. *npj Microgravity*[J], 2015, 1: 15003.

(编辑 惠 琼)