

大块非晶临界冷却速率的非等温转变计算模型^{*}

王珍玉 杨院生[†] 童文辉 李会强 胡壮麒

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

(2005 年 7 月 11 日收到, 2005 年 10 月 13 日收到修改稿)

在非等温转变理论以及非稳态形核理论上提出了计算大块非晶合金连续冷却转变曲线和临界冷却速率的新模型, 以用于评估合金的非晶形成能力. 依据此模型对 Zr 基和 Pd 基 8 种合金进行了计算, 计算结果与实验值符合较好. 计算结果表明, 影响临界冷却速率的主要因素为黏度、临界形核功和临界结晶分数. 随着黏度增大, 临界冷却速率降低, 随临界形核功增大, 临界冷却速率急剧降低, 随临界结晶分数增大, 临界冷却速率起初降低较快, 达到一定程度后下降速率趋于缓慢.

关键词: 临界冷却速率, 非晶形成能力, 大块非晶, 连续冷却转变曲线

PACC: 6470P, 4270C, 7520E

1. 引 言

大块非晶具有独特的物理和力学性能, 具有广阔的应用前景^[1, 2]. 目前研究工作集中于寻找具有大的非晶形成能力(GFA)的新合金系, 以期制备出尺寸较大的大块非晶. 由于合金系的 GFA 是制备大块非晶合金的关键, 因此, 国内外学者提出了多种用于评估 GFA 的参数, 其中主要有 Inoue 经验规则、经验参数如过冷液相区 ΔT_x 和约化玻璃转变温度 T_{rg} 以及临界冷却速率 R_c ^[3]. 此外, 文献 4, 5 从动力学角度探讨了合金系具有大的 GFA 的原因. 但采用经验参数评估合金 GFA 尚有局限性, 如文献 6, 7 指出 ΔT_x 不能有效地评估 Zr-Ti-Cu-Ni-Be, Cu-Zr-Ti, Cu-Hf-Ti 等合金系的 GFA; 文献 8, 9 指出 T_{rg} 不能用于评估 Fe-(Co, Cr, Mo, Ga, Sb)-P-B-C, $Mg_{65}Cu_{15}M_{10}Y_{10}$ ($M = Ni, Al, Zn, Mn$) 等合金系的 GFA. 从动力学的观点看, 合金形成非晶的关键是液态金属以一定的冷却速率(大于 R_c)冷却到非晶转变温度以下而不发生结晶. 由此可见, R_c 应是表征合金系 GFA 的最直接且可靠的参数.

在已有的研究中, 提出了多种方法来得到 R_c . 如 Barandiaran 和 Colmenero^[10] 通过实验测量非晶样

品加热熔化结束时的温度以及在不同冷速条件下的凝固开始温度, 通过线性回归得到 R_c . Takeuchi 和 Inoue^[11] 提出计算合金 R_c 的经验公式, 计算了多种合金的 R_c , 但对于某些合金(如 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ 等)的计算值与实验值偏离较大. Uhlmann^[12] 以等温转变动力学和稳态形核生长理论为基础计算出合金等温凝固转变(TTT)曲线, 然后根据公式 $R_c = (T_m - T_n)/t$ (式中 T_m, T_n, t 分别为熔点、TTT 曲线鼻点所对应的温度和时间)计算 R_c . 该方法已应用于多种合金临界冷速的计算^[13, 14]. 但是 Weinberg 等^[15] 指出, 用这种方法计算出的 R_c 比实验值大, 主要原因在于采用的等温结晶温度区间远大于实际结晶温度区间. Hng 等^[13] 引用经验规律由 TTT 曲线构造出连续冷却转变(CCT)曲线, 进而计算 R_c . 这一计算方法比 Uhlmann 的方法更符合实际, 但计算中采用的经验规律是依据碳素共析钢的研究结果总结得到的, 具有一定的局限性.

本文结合非等温转变理论以及非稳态形核理论, 提出一种计算 R_c 的新方法, 以求对 R_c 进行更准确的计算. 除此之外, 分析了黏度、临界形核功、临界结晶分数对 R_c 的影响, 探讨了合金系具有大的 GFA 的内在因素, 从而为寻找具有大的 GFA 的合金系提供指导和判据.

^{*} 国家自然科学基金重大项目(批准号: 50395100)资助的课题.

[†] E-mail: ysyang@imr.ac.cn

2. 临界冷却速率的非等温转变计算模型

非晶合金液-固转变动力学过程采用 Johnson, Mehl 和 Avrami 提出的模型以及文献 [16] 提出的非等温转变理论来表述,

$$X(t) = 1 - \exp[-\varphi(t)], \quad (1)$$

$$\varphi(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t X(t') \left(\int_{T'}^T U(t'') dt'' \right)^3 dt', \quad (2)$$

式中 X 为体结晶分数, $\varphi(t)$ 为扩张体积, I 和 U 分别为形核率和生长率.

把 (2) 式中中对时间 t 的积分转换成对温度 T 的积分, 代入 (1) 式, 并取冷却速率为常数, 则在液-固转变过程中, 形成非晶所需的临界冷却速率 R_c 可表达为

$$R_c^4 = \frac{4\pi}{3(1 - X_c)} \int_{T_1}^{T_g} K(T) \left(\int_T^{T_g} U(T') dt' \right)^3 dT, \quad (3)$$

式中 T_g 和 T_1 分别为玻璃化转变温度和液相线温度, X_c 为临界结晶分数 (取 10^{-6}).

快速冷却或大过冷条件下的合金凝固是典型的非稳态过程, 因此形核率计算采用非稳态形核率公式 [17]

$$K(T) = I_s \left(\frac{4\pi\tau}{t} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\pi^2\tau}{4t}\right), \quad (4)$$

$$I_s = \frac{K_n}{\gamma(T)} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT_r T_m}\right), \quad (5)$$

式中 I_s 为稳态形核率, $K_n = N_v kT(3\pi a_0^3)$ 为形核动力学参数, N_v 为单位体积的原子数, k 为玻尔兹曼常数, a_0 为原子直径; $\gamma(T)$ 为合金的黏度; ΔG^* 为临界形核功; $T_r = T/T_m$ 为约化温度, T_m 为熔点, $\Delta T_r = 1 - T_r$ 为约化过冷度; τ 为孕育时间.

$$\tau = -\frac{24RTn^*}{\pi^2 \beta \Delta H_m \Delta T_r T_r}, \quad (6)$$

$$\beta = 24Da_0^{-2} n^{*2/3}, \quad (7)$$

式中 R 为气体常数, n^* 为临界晶核中的原子数, ΔH_m 为摩尔熔解热, D 为扩散系数.

利用 Einstein 关系 [18]

$$D = kT(3\pi a_0 \gamma(T)), \quad (8)$$

根据 Uhlmann [12] 的分析, 当 $\Delta T_r = 0.2$ 时合金系的 ΔG^* 为 $50 kT$, 由此可推出 ΔG^* 的计算公式,

$$\Delta G^* = \frac{1.024kT}{\Delta T_r^2 T_r^3}. \quad (9)$$

生长率可采用下式进行计算:

$$U = \frac{K'_n}{\gamma(T)} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T_r}{RT_r T_m}\right) \right], \quad (10)$$

式中

$$K'_n = f k T (3\pi a_0^2)$$

为生长率动力学参数, 其中 f 为固相表面上能够沉积或去除原子的位置数,

$$f = 0.2(1 - T_r).$$

利用 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 公式计算黏度,

$$\gamma(T) = A \exp[BK(T - T_0)], \quad (11)$$

式中 A , B 和 T_0 均为经验参数, 其数值见表 1.

表 1 VFT 黏度计算公式中的参量取值

合金	A	B	T ₀	数据来源
Pd ₈₂ Si ₁₈	6.32 × 10 ⁻⁵	3.73 × 10 ³	557	文献 [19]
Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	3.5 × 10 ⁻⁶	1.219 × 10 ⁴	363.8	文献 [13]
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	3.6 × 10 ⁻⁶	1.223 × 10 ⁴	347.1	文献 [13]
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	3.0 × 10 ⁻⁶	1.258 × 10 ⁴	340.3	文献 [13]
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	2.3 × 10 ⁻⁶	1.319 × 10 ⁴	326.2	文献 [13]
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	2.57 × 10 ⁻⁵	3.82 × 10 ³	553	文献 [19]
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	1.5 × 10 ⁻⁵	3.6 × 10 ³	509	文献 [19]
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	4.0 × 10 ⁻⁵	8.444 × 10 ³	372	文献 [19]

3. 计算结果与分析

3.1. 模型验证

为了验证模型的准确性, 首先对 Zr 基、Pd 基 8 种合金的 R_c 进行了计算, 并与实验结果进行了对比 (图 1). 作为比较, 图 1 中还给出了文献 [13] 利用 Uhlmann [12] 方法和 Hng [13] 方法得到的计算值. 从图 1 可以看出, 本文提出的模型计算得到的结果 (三角形点) 与实验值 (矩形点) 符合得较好. 因此, 这一计算方法可更加有效地评估合金的 GFA. 用 Uhlmann 方法计算某些合金的 R_c 时出现偏差, 其主要原因有三点: (1) 将凝固过程简化为等温转变过程; (2) 采用经典形核公式计算形核率; (3) 在计算时假定在 T_m 至 T_n 整个温度范围内形核, 而实际凝固过程中存在一定的过冷度. 与 Uhlmann 方法相比, Hng 方法减少了计算误差, 但应用到 Zr₆₆Al₈Ni₂₆, Zr₆₆Al₉Cu₁₆Ni₉ 合金时计算值与实验值之间存在较大的差别.

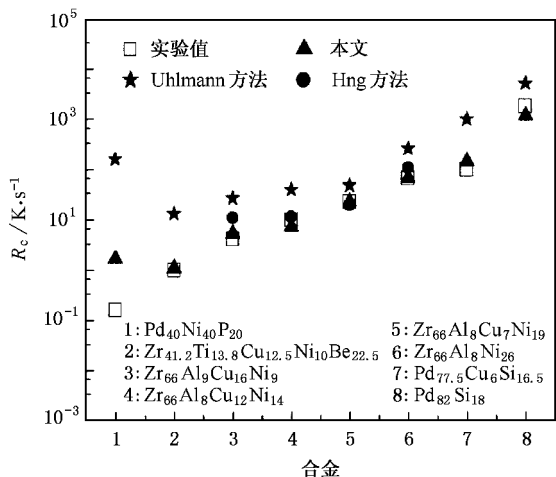


图 1 三种方法计算得到的 R_c 值及与实验值的对比

3.2. 合金的 CCT 曲线和临界冷却速率

用本文模型计算得到的 Zr 基、Pd 基几种合金的 CCT 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,在约化温度为 0.8—0.72 时,随温度下降 CCT 曲线上的点所对应的过冷液相向晶相转变所需要的孕育期急剧缩短。当约化温度为 0.72 时,孕育期最短,即过冷液相向晶相转变速率最快。约化温度低于 0.7 以下时,孕育期又开始增长。这是因为过冷液相向晶相转变速率受形核率及生长速率控制,而形核率及生长速率受形核功及原子扩散的影响。这两个因素导致在 CCT 曲线鼻点温度以上,转变主要受形核驱动力所控制,随过冷度增大转变速率增大;在鼻点温度以下,转变主要受原子扩散速率所控制,随着过冷度增大转变速率减小。合金 Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5}, Zr₆₆Al₈Ni₂₆,

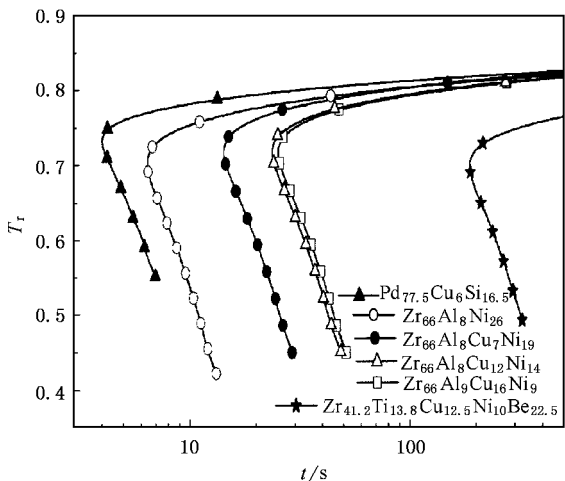


图 2 Zr 基和 Pd 基合金的 CCT 曲线

Zr₆₆Al₈Cu₇Ni₁₉, Zr₆₆Al₈Cu₁₂Ni₁₄, Zr₆₆Al₉Cu₁₆Ni₉ 和 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} 的 CCT 曲线鼻点所对应的时间依次增长,即在凝固过程中这几种合金液相向晶体转变的难度依次增大。

图 3 为计算得到的 Zr₆₆Al₈Ni₂₆, Zr₆₆Al₈Cu₇Ni₁₉ 合金 R_c 随约化温度变化曲线。由图 3 可见,在约化温度大于 0.82 的很大温度范围内 R_c 值很小,而在 0.82—0.72 约化温度区间 R_c 急剧增大,在约化温度低于 0.72 后 R_c 基本恒定。这是由于在 0.8—0.72 约化温度区间内,过冷液相向晶相转变所需要的孕育期快速缩短,从而转变速率急剧增加。

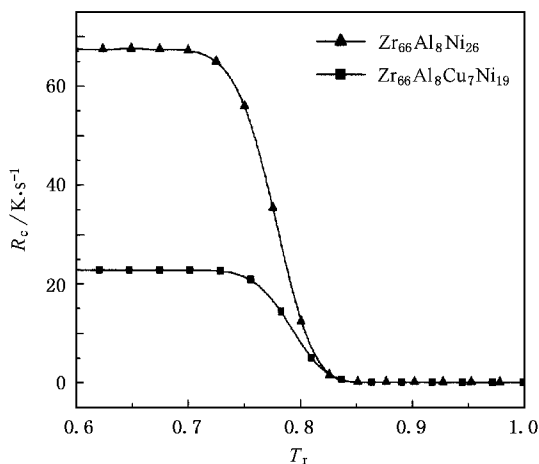


图 3 Zr₆₆Al₈Ni₂₆, Zr₆₆Al₈Cu₇Ni₁₉ 合金 R_c 随 T_r 变化曲线

3.3. 影响 CCT 曲线和临界冷却速率的主要因素

3.3.1. 合金熔体黏度的影响

图 4 为计算得到的 Zr₆₆Al₈Ni₂₆, Zr₆₆Al₈Cu₇Ni₁₉ 两

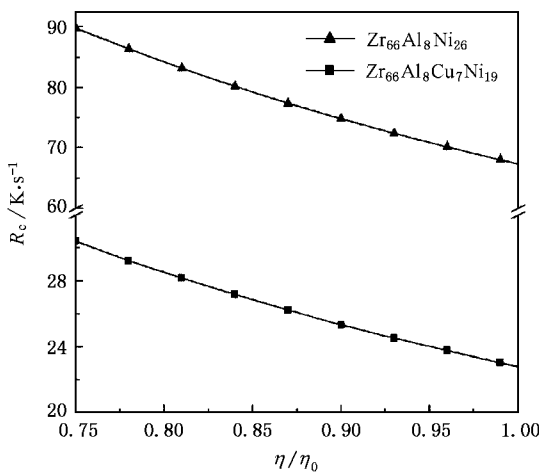


图 4 Zr₆₆Al₈Ni₂₆, Zr₆₆Al₈Cu₇Ni₁₉ 合金 R_c 随黏度变化曲线

种合金 R_c 随黏度变化的曲线. 从图 4 中可见, 随黏度增大, R_c 值变小. 这是由于黏度增大使形核率和生长速率均减小, 过冷液相向晶相转变难度加大, 从而有利于合金熔体转变为非晶. 因此, 如果合金液相中存在大量的异类原子偏聚区域及原子紧密堆垛结构, 使液相黏度增加, 则比较容易形成非晶.

3.3.2. 临界形核功的影响

图 5 为对应于不同临界形核功 ΔG^* 计算得到 $Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$ 合金的 CCT 曲线. 由图 5 可见, 随临界形核功增大, CCT 曲线右移, 即在凝固过程中液相向晶相转变的开始温度降低, 转变速率减小. 这是因为临界形核功的增大使形核的难度增加, 从而转变孕育期增长.

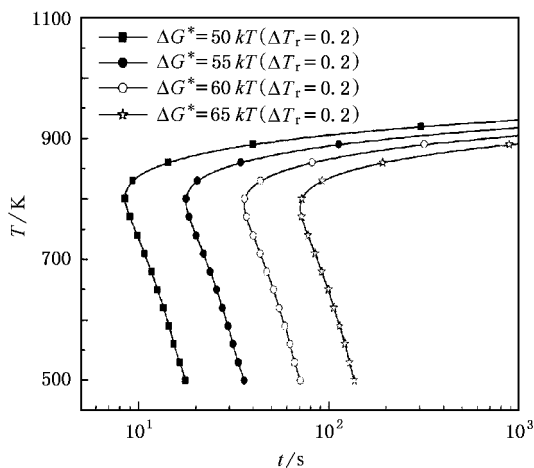


图 5 不同临界形核功条件下 $Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$ 合金的 CCT 曲线

图 6 给出了 $Zr_{66}Al_8Ni_{26}$, $Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$ 两种合金的临界冷却速率 R_c 随 ΔG^* 的变化曲线. 由图 6 可见, 随 ΔG^* 增大 R_c 急剧降低. 如 $\Delta T_r = 0.2$ 处临界形核功由 $50kT$ 增大到 $62kT$ 时, $Zr_{66}Al_8Ni_{26}$ 合金的 R_c 由 $67.3 K/s$ 降低至 $4 K/s$. 因此, 在合金的液-固转变过程中采取措施增大临界形核功(例如通过有效的净化手段避免或消除合金熔体中异质晶核的形核作用)将有利于非晶的形成.

3.3.3. 临界结晶分数的影响

在不同临界结晶分数条件下计算得到的 $Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$ 合金 CCT 曲线如图 7 所示. 由图 7 可见, 随着临界结晶分数的增大, CCT 曲线右移, 合金熔体的液-固转变开始温度降低, 孕育期增加, 转变速率减小.

图 8 为计算得到的 $Zr_{66}Al_8Ni_{26}$, $Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$ 两

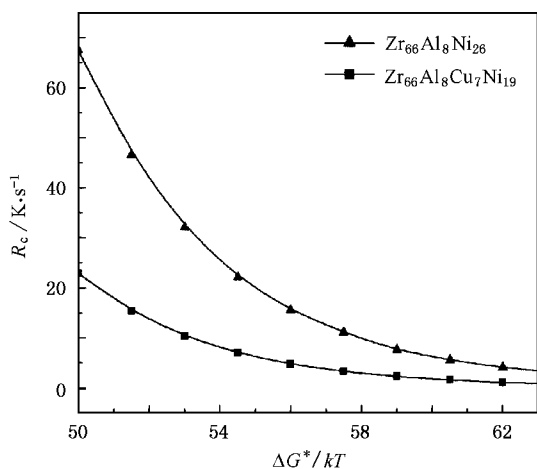


图 6 $Zr_{66}Al_8Ni_{26}$, $Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$ 合金 R_c 随 ΔG^* 变化曲线 $\Delta T_r = 0.2$

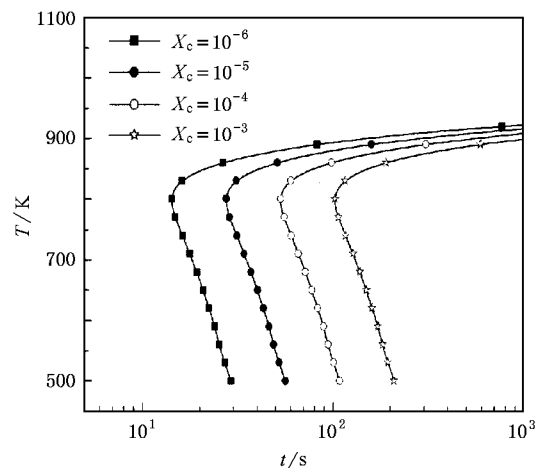


图 7 不同临界结晶分数条件下 $Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$ 合金的 CCT 曲线

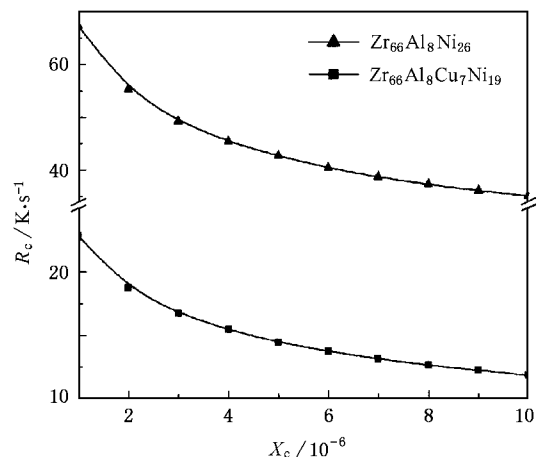


图 8 $Zr_{66}Al_8Ni_{26}$, $Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$ 合金 R_c 随临界结晶分数变化曲线

种合金 R_c 随临界结晶分数变化曲线. 从图 8 可以

看出, 临界结晶分数增大, R_c 起初降低较快, 达到一定程度后降低的速率趋于缓慢. 例如对于 $Zr_{66}Al_8Ni_{26}$ 合金, 取临界结晶分数 $X_c = 10^{-6}$ 时, R_c 为 67.3 K/s, 当 $X_c = 4 \times 10^{-6}$, R_c 降低为 45.4 K/s. 临界结晶分数进一步增大, R_c 降至约 35 K/s.

4. 结 论

1) 基于非等温转变和非稳态形核理论提出了计算大块非晶合金 R_c 的新模型, 并对 Zr 基和 Pd 基合

金进行了计算, 计算值与实验值符合较好.

2) 对于计算的合金, 在凝固初期 R_c 很小, 而在 0.82—0.72 约化温度区间内 R_c 急剧增大, 约化温度小于 0.72 后 R_c 不再发生明显改变.

3) 黏度、临界形核功和临界结晶分数是影响合金 R_c 的主要因素. 计算结果表明, 随黏度增大, R_c 减小; 随临界形核功增大, R_c 急剧降低; 随临界结晶分数增大, R_c 起初降低较快, 达到一定程度后降低速率趋于缓慢.

- [1] Wang H R, Ye Y F, Min G H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 523 (in Chinese) [王焕荣、叶以富、闵光辉等 2001 物理学报 **50** 523]
- [2] Jing Q, Liu R P, Shao G J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1440 (in Chinese) [景 勤、刘日平、邵光杰等 2004 物理学报 **53** 1440]
- [3] Inoue A 1998 *Bulk Amorphous Alloys—Preparation and Fundamental Characteristics* (Netherlands : Trans. Tech. Publications) pp1—116
- [4] Chen Z H, Liu L J, Zhang B *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3839 (in Chinese) [陈志浩、刘兰俊、张 博等 2004 物理学报 **53** 3839]
- [5] Zhang C J, Wu Y S, Dong S Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2575 (in Chinese) [张川江、吴佑实、董守义等 2002 物理学报 **51** 2575]
- [6] Waniuk T A, Schroers J, Johnson W L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1213
- [7] Inoue A, Zhang W, Zhang T *et al* 2001 *J. Mater. Res.* **16** 2836
- [8] Shen T D, Schwarz R B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 49
- [9] Marty B S, Hono K 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1538
- [10] Barandiaran J M, Colmenero J 1981 *J. Non-cryst. Solids* **46** 277
- [11] Takeuchi A, Inoue A 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **304—306** 446
- [12] Uhlmann D R 1972 *J. Non-cryst. Solids* **7** 337
- [13] Hng H H, Li Y, Ng S C *et al* 1996 *J. Non-cryst. Solids* **208** 127
- [14] Xu Y F, Wang W K 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 555 (in Chinese) [许应凡、王文魁 1990 物理学报 **39** 555]
- [15] Weinberg M C, Uhlmann D R 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 2054
- [16] Tkatch V I, Limanovskii A I, Kameneva V Y 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 5669
- [17] Kelton K F, Greer A L, Thompson C V 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 6261
- [18] Geng X G, Chen G, Fu H Z 2002 *Acta Metal. Sin.* **38** 225 (in Chinese) [耿兴国、陈 光、傅恒志 2002 金属学报 **38** 225]
- [19] Takeuchi A, Inoue A 2001 *Mater. Trans.* **42** 2374

A new model for calculating the critical cooling rate of bulk metallic glass under non-isothermal condition^{*}

Wang Zhen-Yu Yang Yuan-Sheng[†] Tong Wen-Hui Li Hui-Qiang Hu Zhuang-Qi

(*Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China*)

(Received 11 July 2005 ; revised manuscript received 13 October 2005)

Abstract

Based on the non-isothermal transformation theory and non-steady state nucleation theory , a new method for calculating the continuous cooling transformation curve and the critical cooling rate of bulk metallic glass alloys is put forward in this paper. The continuous cooling transformation curves of Zr- and Pd-based alloys are calculated and the results are in good agreement with the experimental values. It is suggested that the method can be used to evaluate glass forming ability of alloy systems more effectively. In addition , the calculation results show that the main factors effecting the critical cooling rate are the viscosity of melt , nucleation barrier and critical volume fraction of the crystal , the critical cooling rate is reduced with the increase of the viscosity , nucleation barrier and critical volume fraction of crystal.

Keywords : critical cooling rate , glass forming ability , bulk metallic glass , continuous cooling transformation curve

PACC : 6470P , 4270C , 7520E

^{*} Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50395100).

[†] E-mail : ysyang@imr.ac.cn