

基于成分连续变化计算黏度的合金系临界冷速模型^{*}

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)

(2006 年 3 月 17 日收到, 2006 年 8 月 21 日收到修改稿)

在大块非晶临界冷却速率的非等温转变计算模型基础上提出了基于成分连续变化计算黏度的合金系临界冷速模型. 依据此模型对 Zr-Ni-Al-Cu 四元合金的临界冷却速率进行了计算并预测了 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 合金系中容易形成非晶的成分范围. 计算值与实验值符合得较好. 计算结果表明, 此合金系具有很强的非晶形成能力, 特别是在靠近共晶点的中心区域, 临界冷却速率小于 100 K/s, 为容易形成非晶的成分范围. 冷却过程中, 在高于 1000K 温度区间, 没有发生明显的结晶现象, 而在 980 K 至 870 K 温度范围内, 结晶分数快速增大, 低于 870 K 时不再发生明显改变. 此外, 分析了合金系中 Al, Cu, Ni 原子摩尔分数的变化对临界冷速的影响.

关键词: 大块非晶, 黏度, 临界冷却速率, 非晶形成能力

PACC: 6470P, 6620, 4270C, 7520E

1. 引言

大块非晶作为一种新型材料, 具有极高的强度、韧性、耐蚀性以及软磁等优良特性, 引起了研究工作者的广泛关注^[1-5]. 但是由于目前所制备出的尺寸还比较小, 限制了非晶材料在工业中的应用. 因此, 需要进一步开发具有大的非晶形成能力(GFA)的新合金体系. 开发新合金体系的主要依据为 Inoue 经验规则^[6], 但此经验规则只能做为一种定性的参考. 目前主要采用经验式探索来寻找某一合金体系形成非晶的最佳成分, 即在选定的合金系中大批量制备合金, 通过差示扫描量热法(DSC)、差热分析法(DTA)及 X 射线等测试所得结果, 依据过冷液相区 ΔT_x 、约化玻璃转变温度 T_{fg} ^[6] 及变电子浓度^[7] 等判据从众多合金成分中挑选出最佳成分, 这需要投入大量的资金以及人力来支持实验设施的建立及实验过程. 因此, 人们期待着从理论上提出有效的方法对合金系的 GFA 进行评估.

已有的研究表明^[8], 合金的临界冷却速率(R_c)是评估合金 GFA 最直接且有效的参数, 所以, 从理论上探讨影响 R_c 的因素并建立预测实际合金的 R_c 是有意义的工作. 在我们前期研究中, 提出了大块

非晶临界冷却速率的非等温转变计算模型^[9], 利用该模型可以有效地计算合金的 R_c . 但是, 在该临界冷速计算模型中, 由于黏度计算公式中采用的是实验值, 因此只能对固定成分的合金进行计算. 本文在上述工作的基础上, 将 Morioka 模型^[10] 中表观激活能的计算方法引入黏度计算公式中, 实现了对成分连续变化的合金系 R_c 进行计算, 由此建立基于成分连续变化计算黏度的合金系临界冷速模型, 并利用此模型计算 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 合金系中各成分点的 R_c , 据此预测此合金系中容易形成非晶的成分范围.

2. 理论推导

2.1. 临界冷速计算

依据大块非晶临界冷却速率的非等温转变计算模型^[9], 合金系的临界冷速 R_c 为

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

式中 I, U 分别为形核率和生长率, T_g, 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

^{*} 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

(取 10^{-6}).

$$\kappa(T) = \frac{K_n}{\kappa(T)} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT_r T_m}\right) \left(\frac{4\pi\tau}{t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\pi^2\tau}{4t}\right), \quad (2)$$

$$U = \frac{K'_n}{\kappa(T)} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T_r}{RT_r T_m}\right)\right], \quad (3)$$

式中, $K_n = N_v kT(3\pi a_0^3)$ 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, $\kappa(T)$ 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. $K'_n = f kT(3\pi a_0^2)$ 为生长率动力学参数, f 为固相表面上能够沉积或去除原子的位置数. 文献 [11—13] 中给出了上述参数的计算方法.

2.2. 黏度计算

由 (1) 式至 (3) 式可以看出, 要计算某种合金的 R_c , 首先必须得到这种合金的黏度值. 而且由前期工作的分析可知^[9], 黏度是影响 R_c 的重要因素, 因此, 计算合金的黏度值是本模型必须解决的重要问题. 根据 Vogel-Fulcher-Tammann(VFT) 公式, 黏度可表示为

$$\kappa(T) = A \exp[B(T - T_0)], \quad (4)$$

式中, A, B 及 T_0 为与合金有关的系数.

在以往的成分固定的合金黏度计算中, 首先结合实验手段来获得这一合金的 A, B 和 T_0 的值, 之后再带入 VFT 公式中进行计算. 由此可以看出, 若采用传统的方法计算黏度, 只能对固定成分的合金 R_c 进行计算. 为计算成分连续变化的合金系的 R_c , 不能采用上述方法确定 A, B 和 T_0 . 故需要提出新的方法对黏度进行计算.

文献 [8] 中给出了黏度与表观激活能之间的关系

$$E(T) = R \frac{d[\ln(\eta)]}{d(1/T)} = \frac{RBT^2}{(T - T_0)^2}, \quad (5)$$

式中, R 为气体常数, 根据 Morioka 提出的模型^[10], 表观激活能可以由下式计算得出:

$$E(T) = \sum x_i E^i + E_{\text{mix}}, \quad (6)$$

$$E^i = \frac{H^i_{\text{evap}}}{Z_i}, \quad (7)$$

$$E_{\text{mix}} = -\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{Z_{\text{mix}}}, \quad (8)$$

其中, x_i 为 i 组元的摩尔分数, H^i_{evap} 为 i 组元的蒸发

焓 ΔH_{mix} 为混合焓, Z_i, Z_{mix} 为经验参数.

联立 (4) 式至 (8) 式, 即得出黏度的计算公式

$$\kappa(T) = A \exp\left[\left(\sum \frac{x_i H^i_{\text{evap}}}{Z_i} - \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{Z_{\text{mix}}}\right)(T_m - T_0)\right] \left/\left((T - T_0)RT_m^2\right)\right]. \quad (9)$$

通常取 $\kappa(T_g) = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\kappa(T_m) = 3.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 代入 (9) 式中即可求出 A, T_0 , 进而即可计算黏度.

(9) 式中的混合焓, 可采用如下公式进行计算 (以 Al-Cu-Ni-Zr 四元合金系为例):

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{Al-Cu-Ni}}^{\text{mix}} + \Delta H_{\text{Al-Cu-Zr}}^{\text{mix}} + \Delta H_{\text{Al-Ni-Zr}}^{\text{mix}} + \Delta H_{\text{Cu-Ni-Zr}}^{\text{mix}}. \quad (10)$$

三元合金系之间的混合焓 $\Delta H_{\text{Al-Cu-Ni}}^{\text{mix}}, \Delta H_{\text{Al-Cu-Zr}}^{\text{mix}}, \Delta H_{\text{Al-Ni-Zr}}^{\text{mix}}, \Delta H_{\text{Cu-Ni-Zr}}^{\text{mix}}$ 的计算见文献 [14].

3. 模型验证

3.1. 黏度

为了验证黏度计算公式的准确性, 首先对 $\text{Zr}_{66}\text{Al}_8\text{Ni}_{26}$ 合金在冷却过程中, 不同温度下的黏度值进行了计算, 并与文献 [8] 中的实验结果进行了对比, 如图 1 所示. 由图可以看出, 本文导出的黏度计算公式得到的结果与实验值符合较好. 因此, 本黏度计算公式可用于计算冷却过程中合金的黏度曲线.

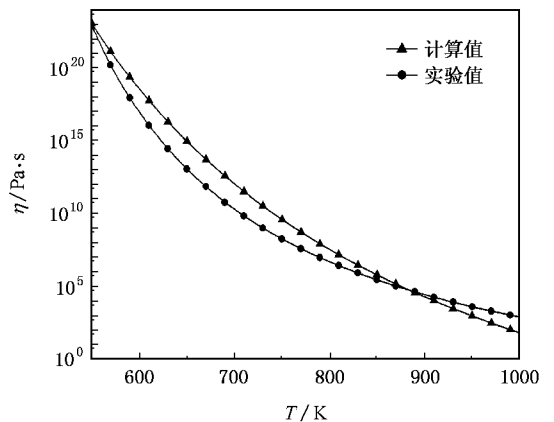


图 1 本文计算出的黏度值与实验值对比

3.2. 临界冷速

为了进一步验证模型的准确性, 对 $\text{Zr}_{66}\text{Al}_8\text{Ni}_{26}$,

$Zr_{66}Al_8Cu_7Ni_{19}$, $Zr_{66}Al_8Cu_{12}Ni_{14}$, $Zr_{66}Al_9Cu_{16}Ni_9$ 四种合金的 R_c 进行了计算,并与实验结果^[8]进行了对比,如图 2 所示.由图可以看出,本文提出的模型计算得到的结果与实验值符合得较好.因此,本模型可用于计算合金的 R_c ,预测合金系容易形成非晶的成分范围.

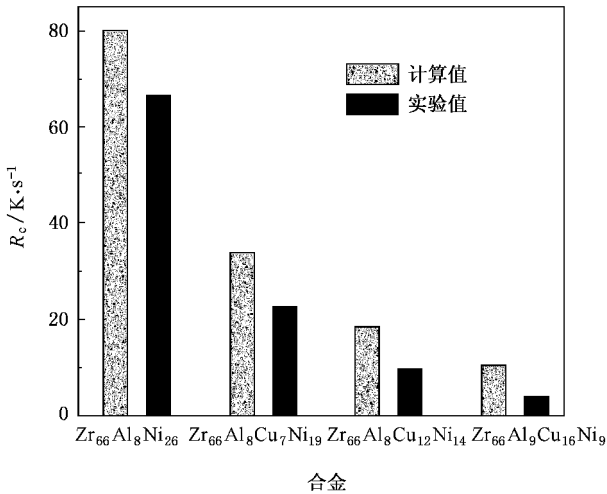


图 2 本文计算出的 R_c 值与实验值对比

4. 计算结果与分析

4.1. $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 合金系临界冷速值

文献^[15]给出了 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系的液相线投影图.为简化计算假设在此合金系在各区域熔点成线性变化,从而将液相线投影图简化为图 3.由图可知,在温度为 1125 K 时,成分 O 点存在伪三元共晶反应 $L \rightarrow Zr_2Cu + Zr_2Ni + Zr_6NiAl_2$.

由本模型计算出的 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系各成分的 R_c 值如图 4 所示,由图可以看出,此合金系在各成分点的 R_c 值均小于 600 K/s,这说明此合金系具有很强的 GFA,特别是在中心区域,临界冷速小于 100 K/s,为容易形成非晶的成分范围,对比图 3 以及图 4 可以看出,对于 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系而言,共晶点附近的成分范围 R_c 较小,即具有大的 GFA,靠近 Zr_2Al , Zr_2Cu , Zr_2Ni 的成分所对应的 R_c 较大,GFA 相对较小,其中最不容易形成非晶的成分为 Zr_2Al .

4.2. 结晶分数以及黏度随温度的变化曲线

冷却过程中, $Zr_{66.67}(Ni_{0.2}Al_{0.2}Cu_{0.6})_{33.33}$ 合金不同

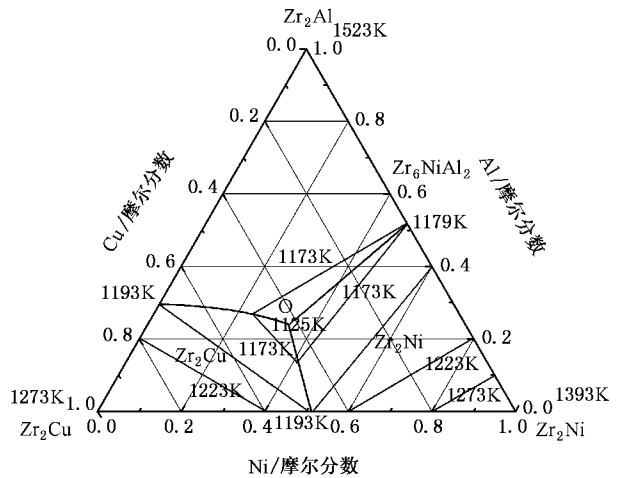


图 3 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系的液相线投影图

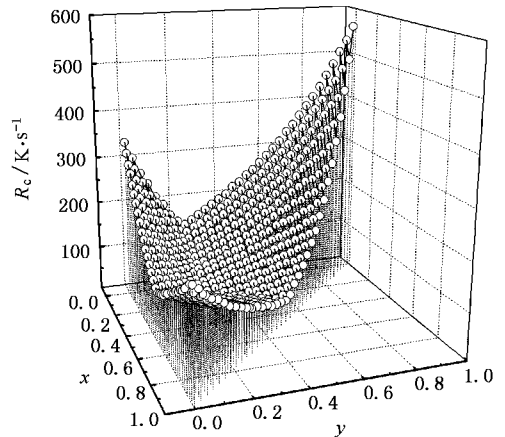


图 4 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系各成分的 R_c 值

冷速条件下结晶分数随温度的变化曲线如图 5 所示,由图可以看出,在温度高于 1000 K 的很宽温度区间,无论冷速大小,均没有发生明显的结晶现象.在 980 K 至 870 K 温度范围内,结晶分数快速增大,而且随着冷却速率增大,结晶分数增长的速率减小.温度低于 870 K 时结晶分数不再发生明显改变.从图中还可以看出,若以 52 K/s 的速率进行冷却,凝固结束后,总的结晶分数大于临界结晶分数 1×10^{-6} ,即发生了明显结晶现象,最终会形成晶态;若以 56 K/s 的速率冷却,凝固结束时的结晶分数等于临界结晶分数,因此 56 K/s 是形成非晶的临界冷却速率.若以 60 K/s,64 K/s 的速率冷却时,凝固结束时的结晶分数均小于临界结晶分数,最终会形成非晶.

图 6 为计算得出 $Zr_{66.67}(Ni_{0.2}Al_{0.2}Cu_{0.6})_{33.33}$,

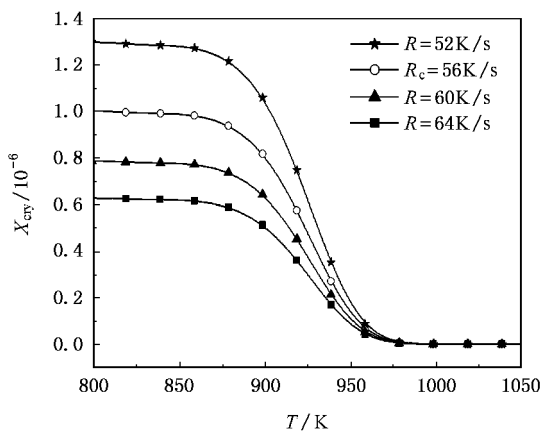


图 5 $Zr_{66.67}(Ni_{0.2}Al_{0.2}Cu_{0.6})_{33.33}$ 合金结晶分数随温度的变化曲线

$Zr_{66.67}(Ni_{0.4}Al_{0.4}Cu_{0.2})_{33.33}$, $Zr_{66.67}(Ni_{0.1}Al_{0.1}Cu_{0.8})_{33.33}$, $Zr_{66.67}(Ni_{0.2}Al_{0.1}Cu_{0.7})_{33.33}$ 四种合金的黏度值随温度的变化曲线。由图可以看出,随温度降低,黏度值急剧增大。在温度为 870 K 时, $Zr_{66.67}(Ni_{0.2}Al_{0.2}Cu_{0.6})_{33.33}$ 合金的黏度值已接近 10^4 数量级。高黏度使得熔体中原子难于在短时间内发生扩散,因此阻碍了形核以及长大。这是图 3 中所显示的温度低于 870 K 时 $Zr_{66.67}(Ni_{0.2}Al_{0.2}Cu_{0.6})_{33.33}$ 合金的结晶分数不再发生明显改变这一现象出现的主要原因。

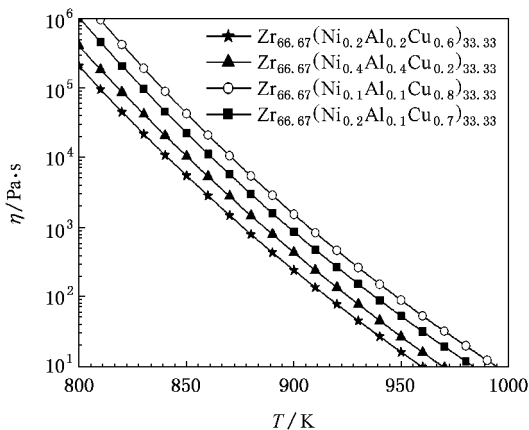


图 6 四种合金黏度值随温度的变化曲线

4.3. 第四组元的添加对临界冷速的影响

图 7 为 $Zr_{66.67}(Ni_{5z}Al_yCu_z)_{33.33}$, $Zr_{66.67}(Ni_{2z}Al_yCu_z)_{33.33}$, $Zr_{66.67}(Ni_zAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金中,Al 摩尔分数与临界冷速关系曲线。由图可以看出,在 Zr-Ni-Cu 三元合金中加入少量 Al 可以降低 R_c ,即提高了 GFA。对于 Al 的这种作用机理,可以从拓扑短程

有序方面解释。一般认为,合金的堆垛密度越大,其稳定性越高。Zr,Al,Cu,Ni 四种元素的原子半径分别为 0.16,0.143,0.128,0.125 nm,原子半径处于中间的 Al 元素加入到原子半径相差较大的 Zr-Ni-Cu 三元合金系中,正好填充了混乱结构中的空位,从而使合金的堆垛密度增加,进而增大了过冷液体的热稳定性,使得 GFA 增大。从图中还可以看出,当加入大量 Al 临界冷速反而增大,这一现象也可以从上述观点给予解释, $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系中 Zr 含量大,Al 元素的原子半径和 Zr 元素比较接近,当加入大量 Al 时,不利于形成紧密堆垛结构,因而降低了 GFA。

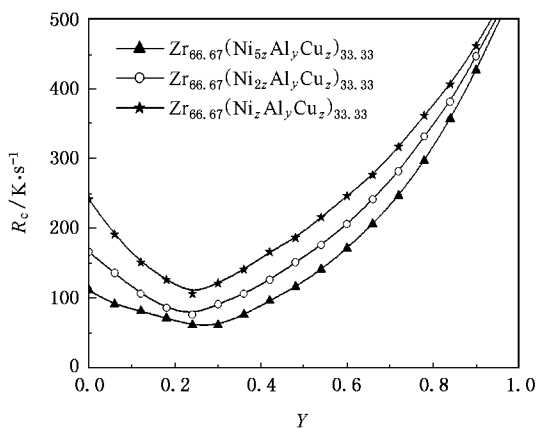


图 7 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系中 Al 含量对 R_c 的影响

图 8 为 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{6x}Cu_z)_{33.33}$, $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{3x}Cu_z)_{33.33}$, $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{2x}Cu_z)_{33.33}$ 四元合金中,Cu 摩尔分数与临界冷速关系曲线。由图可以看出,对于 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{6x}Cu_z)_{33.33}$ 合金, R_c 随 Cu 摩尔分数的增加呈先减小后增大的趋势。 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{6x}Cu_z)_{33.33}$ 合

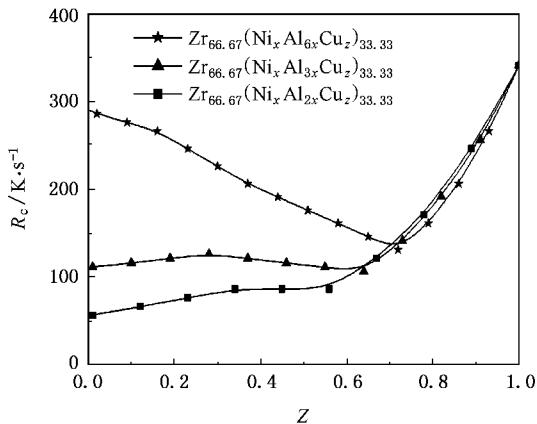


图 8 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系中 Cu 含量对 R_c 的影响

金中主要为原子尺寸较大的 Zr, Al 原子, 故加入尺寸较小的少量 Cu 有利于非晶的形成. 随着合金中原子尺寸较大的 Al 原子减少, 而与 Cu 原子半径相仿的 Ni 原子含量增加, 如合金 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{3-x}Cu_z)_{33.33}$ 加入少量 Cu 对 GFA 影响不大, 加入大量 Cu 不利于形成紧密堆垛结构, 会增大临界冷速. 当合金中 Ni 原子含量进一步增加, 如 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{2-x}Cu_z)_{33.33}$ 合金, 向其中加入 Cu 则不利于形成紧密堆垛结构, 会增大 R_c .

图 9 为 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{6-z}Cu_z)_{33.33}$, $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{3-z}Cu_z)_{33.33}$, $Zr_{66.67}(Ni_xAl_{2-z}Cu_z)_{33.33}$ 四元合金中 Ni 摩尔分数与临界冷速关系曲线. 由图可以看出, 在 Zr-Al-

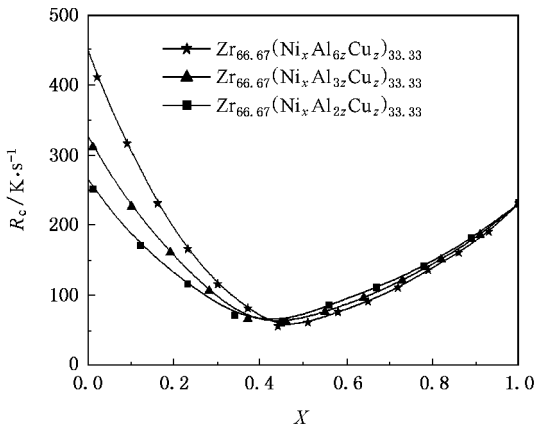


图 9 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系中 Ni 含量对 R_c 的影响

Cu 三元合金中加入少量 Ni 可以迅速降低 R_c , 即提高了 GFA. 在 $X = 0.4-0.5$ 成分范围内, R_c 达到最小值. 进一步增加 Ni 的含量则会使 R_c 增大.

5. 结 论

1. 在大块非晶临界冷却速率的非等温转变计算模型基础上, 提出了基于成分连续变化计算黏度的合金系临界冷速模型. 依据此模型对 $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ 四元合金系 R_c 进行计算. 计算结果表明, 此合金系具有很强的 GFA, 特别是在共晶点附近的中心区域, R_c 小于 100 K/s, 为容易形成非晶的成分范围.

2. $Zr_{66.67}(Ni_{0.2}Al_{0.2}Cu_{0.6})_{33.33}$ 合金在凝固过程中, 温度高于 1000 K 的很宽温度区间, 无论冷速大小, 均没有发生明显的结晶现象, 而在 980 K 至 870 K 温度范围内, 结晶分数快速增大, 温度低于 870 K 时, 结晶分数不再发生明显改变. 在温度为 870 K 时, 黏度值已接近 10^4 数量级, 高黏度使得熔体中原子扩散困难, 因此阻碍了形核以及长大, 从而抑制结晶.

3. 在 Zr-Ni-Cu 三元合金中加入 Al 或在 Zr-Al-Cu 三元合金中加入 Ni 元素, R_c 均呈现先减小后增大的现象, 而在 Al 含量比较大的 Zr-Al-Ni 合金中加入 Cu, R_c 则先减小而后增大; 当 Zr-Al-Ni 合金中 Ni 含量达到一定程度后, 增加 Cu 含量使 R_c 增大.

[1] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
 [2] Yan Z J, Li J F, Wang H H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1867 (in Chinese) [闫志杰、李金富、王鸿华等 2003 物理学报 **52** 1867]
 [3] Zhao Z F, Zhang Z, Li Z *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese) [赵作峰、张 志、李 正等 2004 物理学报 **53** 850]
 [4] Gebert A, Ekert J, Kuhn U *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 540
 [5] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM.* **31** 177
 [6] Inoue A 1998 *Bulk Amorphous Alloys-Preparation and Fundamental Characteristics* (Netherlands: Trans Tech Publications) p1-116
 [7] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 378 (in Chinese) [王 清、羌建兵、王英敏等 2006 物理学报 **55** 378]

[8] Hng H H, Li Y, Ng S C *et al* 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **208** 127
 [9] Wang Z Y, Yang Y S, Tong W H *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 397 (in Chinese) [王珍玉、杨院生、董文辉等 2006 物理学报 **55** 397]
 [10] Morioka S 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **362** 223
 [11] Kelton K F, Greer A L, Thompson C V 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 6261
 [12] 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]
 [13] Uhlmann D R 1972 *J. Non-Cryst. Solids* **7** 337
 [14] Shindo T, Waseda Y, Inoue A 2002 *Mater. Trans.* **43** 2502
 [15] Swenson D J, Bhattiprolu S 2001 *Mat. Res. Soc.* **644** 441

A new model for calculating critical cooling rates of alloy systems based on viscosity calculation^{*}

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 17 March 2006 ; revised manuscript received 21 August 2006)

Abstract

Based on the model for calculating the critical cooling rate of bulk metallic glasses under non-isothermal condition , a new model for calculating the critical cooling rate of alloy systems based on viscosity calculation is put forward in this paper. The critical cooling rates of Zr-Ni-Al-Cu quaternary alloys were calculated and the glass forming range in $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ quaternary alloy system is predicted. The results are in good agreement with the experimental values. The calculation results show that there is high glass forming ability in $Zr_{66.67}(Ni_xAl_yCu_z)_{33.33}$ quaternary alloy system. The glass forming range is near eutectic point in which critical cooling rates are less than 100 K/s. There is not crystallization in the temperature range higher than 1000K , the fraction of crystals increases rapidly in the temperature range from 980 K to 870 K , and it is not changed in the temperature range below 870 K. In addition , the effects of Al ,Cu ,Ni mole fraction on the critical cooling rate are analyzed in this paper.

Keywords : bulk metallic glass , viscosity , critical cooling rate , glass forming ability

PACC : 6470P , 6620 , 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