

金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的动态粘度和稳态粘度

郑 福 前

贵金属研究所, 昆明, 650221

1990 年 4 月 30 日收到

本文测量了金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的动态粘度和稳态粘度。结果表明, 由于结构弛豫的影响, 动态粘度随升温速率的减小而线性增加。在玻璃转变温度 T_g 以下, 动态粘度与温度的关系可以用 Arrhenius 方程进行描述, 稳态粘度与温度的依赖关系满足 Fulcher-Vogel 方程。从 4 种不同升温速率的高温 (结晶开始温度 T_c) 动态粘度值, 给出金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的平衡粘度。在 630—670 K 温度范围内, 平衡粘度与温度的依赖关系可以用 Fulcher-Vogel 方程进行描述。

PACC: 6140; 5110; 6470P

一、引 言

粘度能直接反映金属玻璃的生成规律、结构特征、原子间相互作用情况及相应的变化规律。因此, 在金属玻璃的研究中, 粘度作为一个非常重要的宏观物理参量被引入。

快速淬火得到的金属玻璃在热力学上是不稳定的, 结构弛豫的结果使体系自由能连续降低, 其结构向平衡组态变化, 粘度增加。因此, 通过测量粘度变化研究金属玻璃的结构弛豫过程, 已经有很多很好的研究工作报道^[1-4]。

接近玻璃转变温度, 金属玻璃中类液型原子集团数目增加, 原子集团长大, 自由体积增大, 从而出现快速流变^[5]。但是由于不可避免的结晶的出现, 使高温下玻璃态金属的稳态和等组态粘度的测量变得非常困难。因而近年发展起来的动态粘度测量, 即在等速升温过程中测量流变速率的变化, 是研究金属玻璃高温粘滞流变规律的一种比较有效的办法^[6-9]。

结晶开始, 流变速率显著降低。随结晶过程的发展, 流变速率不断降低, 最后完全失去玻璃态特性。晶化过程是金属玻璃的有序化过程, 新晶粒的形成堵塞了流变通道, 并伴随着自由体积下降, 表现为宏观收缩。因而, 研究晶化过程中的流变过程是很困难的。

本文研究了金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 在不同升温速率下动态粘度与温度的关系, 并给出高温下的平衡粘度与温度的关系, 用蠕变法测量了该合金在低温下的稳态粘度。用缺陷运动观点讨论了动态粘度、稳态粘度与平衡粘度之间的关系。

二、实验方法

金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 条带是用单辊急冷法制备的, 宽度为 0.6 mm, 厚度为 0.02 mm,

经 X 射线衍射观察证明为非晶态结构。

动态粘度和稳态粘度测量均采用原淬态样品, 拉伸实验是在同一台自制的小型拉伸试验机上进行的, 氩气保护。被测样品的原始长度为 50 mm, 样品伸长用精度为 $\pm 3 \mu\text{m}$ 的差动变压器, 输进 X-Y 记录仪进行连续记录。

动态粘度测量采用 0.15, 0.8, 3, 10, 30 K/min 等 5 个不同的升温速率, 采用的负荷范围为 5—50 MPa。动态流变实验中样品伸长包括流变伸长及热膨胀的影响。因而又测量了相应升温速率下的膨胀曲线。在每个温度点对拉伸实验中样品的伸长进行修正, 即可得到动态拉伸时样品的相对流变伸长量 $\Delta L/L$ 。之后再对升温过程中的时间进行微分, 即可得到动态流变速率 $\dot{\epsilon}$, 详见文献 [7]。

稳态粘度是采用蠕变法进行测量的, 测量的温度范围为 250—330℃, 样品随炉升温, 以设备最大可能的升温速率 ($\beta > 30\text{K/min}$) 升到预定的温度再加荷, 采用的负荷范围为 10—100 MPa。稳态流变速率采取瞬蠕变之后紧接着的稳态流变值。稳态流变只是一个相对的稳定状态, 此时样品的组态并未达到平衡态, 结构弛豫还在进行。不同温度下达到稳态流变的时间差别很大, 可以从几分钟到几十个小时。

两种粘度计算都采用均匀流变时粘度 η 与所加应力 σ , 以及所产生的流变速率 $\dot{\epsilon}$ 之间的关系 ($\eta = \frac{1}{3} \sigma / \dot{\epsilon}$) 进行计算的。

三、实验结果与数据分析

稳态粘度 (η_s) 和不同升温速率下的动态粘度 (η_a) 曲线如图 1 所示。图 1 中虚线代表在不同升温速率下玻璃转变温度 T_g 的连线。从 5 种升温速率的动态粘度曲线可以看到, 动态粘度大小与升温速率密切相关。升温速率越快, 动态粘度越低, 偏离稳态粘度越远。

在低温 ($T < T_g$) 下, 动态粘度与温度的依赖关系满足 Arrhenius 方程。以升温速率

$$\beta = 0.15\text{K/min}$$

为例, 粘度-温度关系的拟合结果如下:

$$\eta_a(T) = 6.4 \times 10^8 \exp \frac{12820}{RT} \quad (1)$$

由此可以得到, 金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 低温下的动态粘滞性流变激活能 $\Delta E_{\eta_i} = 54\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在 T_g 温度以下, 取两个温度点 ($T = 553\text{K}$ 和 573K) 为例, 将动态粘度的对数对升温速率的对数作图, 如图 2 所示。可以看到, 两个温度下的 $\log \eta_a$ 对 $\log \beta$ 作图, 均呈线性关系, 并具有相同的斜率。以本实验中最低升温速率值, $\beta = 0.15\text{K/min}$ 为基准, 对其它升温速率进行归一化处理。通过线性回归, 可以得到金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 在同一温度点, 不同升温

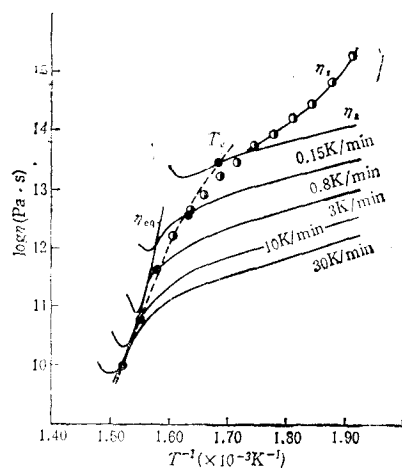


图 1 金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的动态粘度 (η_a)、稳态粘度 (η_s) 和平衡粘度 (η_{eq}) 与温度 T 的关系

速率时的动态粘度与升温速率关系式如下:

$$\log \eta_a(T, \beta) = \eta_a(T) - 0.85 \log \beta / \beta_{0.15}.$$

当 $\beta = \beta_{0.15}$ 时, 上式等号右端第二项等于零. 因此, $\eta_a(T)$ 的表达式即为 (1) 式. 由此可以得到

$$\log \eta_a(T, \beta) = \log \left(6.4 \times 10^8 \exp \frac{12820}{RT} \right) - 0.85 \log \beta / \beta_{0.15}. \quad (2)$$

该方程即为低温下 ($T < T_g$) 金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 在不同升温速率时的动态粘度 $\eta_a(T, \beta)$ 与温度 T 、升温速率 β 依赖关系的统一表达式. 对一个确定的升温速率, (2) 式等号右端第二项为常数. 因此, 对各种升温速率, 动态粘度与温度的关系均为 Arrhenius 形式、粘滞性流变激活能不变. 因为升温速率为时间的函数, 因此 (2) 式也可以看成是动态粘度与温度和时间关系.

在 250—350°C 温度范围内, 测量了金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的稳态粘度, 如图 1. 可以看到, 在低温 ($T < T_g$) 下, 稳态粘度高于动态粘度, 即稳态粘度较动态粘度更趋近平衡态粘度, 但还远没有达到平衡态粘度. 随升温速率降低, 动态粘度逐渐趋近稳态粘度. 高温时, 动态粘度与稳态粘度逐渐接近.

在 300°C 以下, 稳态粘度与温度的关系可以用 Fulcher-Vogel 方程进行描述, 图 1 中的实线即为拟合曲线. 在 250—300°C 温度范围内, 稳态粘度与温度的关系如下:

$$\eta_s(T) = 2 \times 10^{11} \exp \frac{740}{T - 442}. \quad (3)$$

这里 740 为一个与粘滞性流变激活能有关的常数; 442 为稳态流变中的特征温度. 此方程只在拟合的温度范围内适用.

接近玻璃转变温度, 直至结晶开始, 动态粘度与稳态粘度随温度升高快速降低, 流变加速, 粘度-温度关系不再满足低温时的拟合方程. 快速流变区粘度的测量是非常有兴趣的, 它可以反映出玻璃转变过程和结晶过程的特征和实质. 同时, 高温时玻璃组态很快可

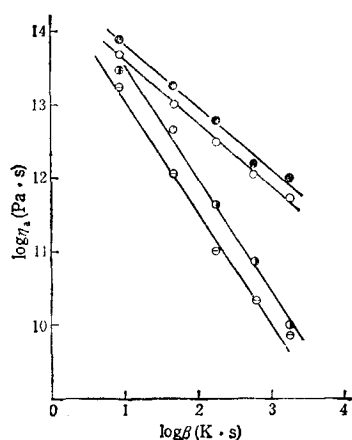


图 2 金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的动态粘度 (η_a) 与升温速率 (β) 的关系. $\circ$ 为 η_{100} ; $\bullet$ 为 η_{200} ; $\ominus$ 为 $\eta_{\min}$

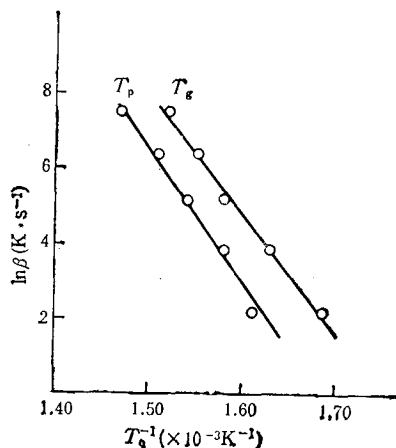


图 3 金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的转变特征温度 (T_g 和 T_p) 与升温速率的关系

以达到平衡,从而可以研究近似于平衡态玻璃的流变规律.

在玻璃转变温度,不同升温速率时的动态粘度 $\eta_{T_g,a}$ 的对数与升温速率 β 的对数是线性相关的,如图 2 所示. 其关系式如下:

$$\log \eta_{T_g,a}(\beta) = 13.68 - 1.58 \log \beta / \beta_{0.15}. \quad (4)$$

由图 3 可以看到,特征转变温度 T_g 和 T_p (结晶峰值温度)与升温速率的对数也是线性相关的. 因此, $\log \eta_a$ 与 T_g^{-1} 的关系如下:

$$\log \eta_a(T_g) = -22 + 21100 \frac{1}{T_g}, \quad (5)$$

即玻璃转变温度处动态粘度的对数与 T_g^{-1} 线性相关.

随着温度升高,开始晶化过程. 因而在动态粘度曲线上出现粘度极小值. 粘度极小值所对应的温度被定义为粘滞流变过程中的结晶峰值温度 T_p . 动态粘度极小值 $\eta_{a \min}$ 与升温速率 β 的关系如下:

$$\log \eta_{a \min} = 13.06 - 1.47 \log \beta / \beta_{0.15}. \quad (6)$$

由于 $\log \beta$ 与 T_p^{-1} 为线性相关的,所以 $\log \eta_a(T_p)$ 与 T_p^{-1} 也具有与 (5) 式类似的线性关系. 可见,动态粘度、玻璃转变温度和结晶温度等都是与升温过程有关的动态物理参量.

因为 T_g , T_p 与 $\ln \beta$ 存在线性关系,由公式 $\Delta E = -R d \ln \beta / d(T_g^{-1})^{[10]}$, 可以得到: 玻璃转变激活能 $\Delta E_{T_g} = 262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和结晶峰值激活能

$$\Delta E_{T_p} = 307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

四、结果讨论

升温过程动态粘度与温度的关系实际上反映了金属玻璃在升温过程中经历的三种结构变化过程: 结构弛豫、玻璃转变和结晶过程. 在升温过程中,三个过程是相继重叠发生的,并表现出不同的流变特性,在实验上严格分离各自对流变的影响是困难的,动态粘度只能定性的反映出金属玻璃在升温过程中的结构变化情况.

一般来说,稳态粘度较动态粘度更接近于平衡粘度. 但是在接近玻璃转变温度和玻璃转变温度以上,稳态粘度的测量是非常困难的,通过动态粘度测量可以近似地给出高温时的平衡粘度-温度关系.

金属玻璃在应力作用下的流变过程,实际上是缺陷的运动和变化过程. 在金属玻璃中,过剩自由体积的存在是普遍被接受的概念,也即是缺陷的来源. 一些学者又把这些缺陷具体化成张应力区 (n 型缺陷) 和压应力区 (p 型缺陷)^[11],或者是类液区和类固区^[9],总之这些缺陷都是一些结构类型不同的原子团.

在均匀牛顿流变范围内, Spaepen 等人^[3]给出粘度 η 与缺陷浓度 n_f 及其运动变化情况之间的关系如下:

$$\eta = kT / n_f k_f (\gamma_0 v_0)^2. \quad (7)$$

这里 k_f 为无应力下缺陷跳动频率; γ_0 为一个缺陷每跳动一次产生的切应变; v_0 为缺陷体积; n_f 为流变缺陷的数目,与结构弛豫相联系的非平衡粘度变化即与 n_f 的变化相

关联. 结构弛豫过程即是流变缺陷的湮没或建立的过程. 高温流变仍然与 n_f , $\gamma_0 v_0$ 的变化相关连.

1. 低温下的动态粘度与稳态粘度

在玻璃转变温度 T_g 以下, 体系中可以流变的缺陷数目 n_f 很小, 由(7)式可以看到, 粘度值则比较高, 流变不易进行. 影响低温下粘滞流变行为的主要原因是结构弛豫过程. 按 Spaepen 的单分子和双分子模型, 在结构弛豫过程中, 流变缺陷数目随时间的变化速率为 $\dot{n}_f = -k n_f^2$ 或 2 . 在温度比较低时, n_f 偏离平衡值 $n_{f,eq}$ 比较远, 可以预示粘度随时间线性增加.

本实验在低温下测量的动态粘度和稳态粘度都远低于平衡粘度值. 即在实验条件下, 金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的组态还远离平衡组态, 流变过程伴随着结构弛豫过程. 只是相对来说稳态粘度较动态粘度更接近于平衡态粘度.

在动态粘度测量中, 升温速率的大小即代表弛豫时间的长短. 升温速率越慢, 样品在同样的温度间隔内停留的时间越长, 弛豫时间也越长, 因此动态粘度随升温速率的降低而增加. 并且, 实验中还观察到, 在 T_g 温度以下任何一个温度, 金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的动态粘度 η_a 随升温速率 β 的增加呈线性下降, 即 $\eta_a \propto \beta^{-1}$. 动态粘度测量是在等速升温过程中进行的, 如经历同样一个温度间隔, 则有 $\beta \propto t^{-1}$ (t 为时间). 由此可以得到, $\eta_a \propto t$. 与 Spaepen 理论预示的结果是一致的, 即在低温结构弛豫过程中, 粘度随时间的增加而线性增加.

2. 接近玻璃转变温度和玻璃转变范围内的粘滞流变规律

从图 1 中的实验结果可以看到, 接近玻璃转变温度时, 流变开始加速, 动态粘度和稳态粘度都快速降低, 这用缺陷运动模型很容易进行解释. 按 Chen 的玻璃转变模型^[9], 在玻璃转变过程中, 类液型原子集团迅速增加, 当达到渗流阈值时, 将发生玻璃态-液态转变, 表现出很大的流动性, 从而使粘度降低. 按 Spaepen 的缺陷运动模型可预言, 当接近玻璃转变温度时, (7) 式中的 n_f 和 $\gamma_0 v_0$ 开始快速增加, 从而粘度降低.

按 Tsao 等人^[9]的观点, 在接近玻璃转变温度时, 由于结构弛豫使粘度发生非线性变化. 文中采用两种组态的 PdCuSi 样品, 测量粘度随时间的增加或降低, 最后趋近于同一个平衡粘度值, 并由此得到该温度下的平衡粘度. 在玻璃转变温度以下 35°C 温度范围内给出平衡粘度-温度关系具有 Fulcher-Vogel 方程式. Chen 等人^[12]用蠕变法测量同种材料, 结果在同样温度下粘度值低一个数量级. 可想而知, 本工作测得的稳态粘度也远低于平衡粘度.

在 T_g 温度以上, 直到结晶开始, 平衡粘度的直接测量还未见报道. 本文通过不同升温速率下动态粘度的测量, 可以给出上述温度范围内的平衡粘度-温度关系.

在 T_g 温度以上, 原子的活动性增大, 体系很快便可以达到动平衡, 材料由玻璃态变成过冷液态, 这时测得的动态粘度非常接近该温度下的平衡粘度. 这样, 取不同升温速率下动态粘度曲线上 $d\eta_a/dt$ 的极大值连线, 即可以代表在这个温度范围内的平衡粘度-温度关系, 如图 1 所示. 这里, $\beta = 0.15\text{K/min}$ 的升温速率过慢, 晶化影响严重, 故被略去.

由动态粘度测量得到的平衡粘度-温度关系曲线明显地可以用 Fulcher-Vogel 方程进行拟合, 结果如下:

$$\eta_{eq}(T) = 3.1 \times 10^5 \exp \frac{1046}{T - 564}. \quad (8)$$

这里 $T_0 = 564\text{K}$, 与以前我们用 DSC 测量给出的金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的理想玻璃转变温度 ($T_0 = 562\text{K}$) 非常一致^[7]; $B = 1046$, 是一个与激活能有关的参数。

3. 晶化过程中的粘滞流变行为

动态粘度和稳态粘度测量到一定温度都出现晶化。晶化的结果在玻璃基体中出现一些长程有序区, 相当于在软的玻璃基体中产生一些硬块, 阻碍了流变的进行, 流变速率 $\dot{\epsilon}$ 开始下降。当结晶到一定量时, 粘度出现极小值。动态过程晶化发展很快, 晶粒也长得比较大。所以, 升温晶化过程的粘度变化不能用 Einstein 公式进行描述。晶化使金属玻璃在升温过程中的粘滞流变行为复杂化。如能实现像制备金属玻璃的冷却速率那么快的升温速率, 即可避免晶化, 快速流变一直持续到熔点, 体系达到稳定平衡。

五、结 论

在低温 ($T < T_g$), 金属玻璃 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 的动态粘度与温度及升温速率的关系可以用 Arrhenius 方程进行描述; 稳态粘度与温度的关系可以用 Fulcher-Vogel 方程进行描述。随升温速率增加, 动态粘度偏离稳态粘度越远。由于结构弛豫的结果, 动态粘度随时间呈线性增加。

接近玻璃转变温度, 动态粘度与稳态粘度急骤下降。玻璃转变过程伴随着快速流变过程。在快速流变区, 由不同升温速率的动态粘度曲线上的 $d\eta_a/dt$ 极大值连线, 给出在 $630-670\text{K}$ 温度范围内, 亚稳平衡粘度与温度的依赖关系, 拟合结果满足 Fulcher-Vogel 方程。

晶化使流变速率明显下降, 并使动态粘度出现极小值。动态粘度极小值所对应的温度, 即为该升温速率下的结晶峰值温度。

邓德国副研究员对本工作给予了热情支持, 并进行过一些有益的讨论, 谨此致谢。

- [1] F. Spaepen, *Acta Metall.*, **25**(1977), 407.
- [2] A. I. Taub and F. Spaepen, *Acta Metall.*, **28**(1980), 1781.
- [3] S. S. Tsao and F. Spaepen, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, (1981), p. 463.
- [4] S. S. Tsao and F. Spaepen, *Acta Metall.*, **33**(1985), 881.
- [5] H. S. Chen, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, (1981), p. 495.
- [6] 郑福前、廖宗尧、胡健松, 金属学报, **21**(1986), B15.
- [7] Zheng Fu-Qian, *Mater. Sci. Eng.*, **97**(1988), 487.
- [8] P. M. Anderson III and A. E. Lord, *Mater. Sci. Eng.*, **43**(1980), 267.
- [9] Wang Jingtang, Ding Bingzhe, Li Shuling, Wei Xueli, Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg, 1984), p. 1361.
- [10] G. Yiqun, Z. Fuqian, L. Xiong, N. Yuantao, Proc. 4th Conf. on Rapidly Quenched Metals Sendai, (1982),

p. 727.

[11] T. Egami, K. Maeda and V. Vitek, *Phil. Mag.*, **A41**(1980), 883.

[12] H. S. Chen, M. Goldstein, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 1642.

DYNAMIC AND STEADY-STATE VISCOSITY OF THE METALLIC GLASS $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$

ZHENG FU-QIAN

Institute of Precious Metals, Kunming, 650221

(Received 30 April 1990)

ABSTRACT

The dynamic viscosity and the steady-state viscosity are measured for the metallic glass $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$. The dynamic viscosity increases linearly with the decrease of the heating rate as a result of the structural relaxation, and the temperature dependence of the dynamic viscosity can be described by the Arrhenius equation in the temperature range below T_g . The temperature dependence of the steady-state viscosity satisfies the Fulcher-Vogel equation at temperatures below T_g . From the high temperature at temperature of the onset of crystallization dynamic viscosity values with four heating rates, the equilibrium viscosity is determined. Over the temperature range of 630 to 670K, the temperature dependence of the equilibrium viscosity is well described by the Fulcher-Vogel equation.

PACC: 6140; 5110; 6470P