

液态 Pd-Si 基合金的粘度^①

郭文全 王景唐

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室)

摘 要

用坩埚扭摆法和改进的 Roscoe 绝对粘度计算式: $(\lambda - \lambda_f) / \rho = A(\eta / \rho)^{1/2} - B(\eta / \rho) + C(\eta / \rho)^{3/2}$, 测、算了液态 Pd₈₁Si₁₉, Pd₈₄Si₁₆ 和 Pd₇₈Cu₆Si₁₆ 的粘度与温度的关系。在 1 073~1 323 K 的温度范围内, 这种关系可表示为:

$$\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}: \lg \eta / = -2.77 + 1\ 709 / T$$

$$\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}: \lg \eta = -2.65 + 1\ 462 / T$$

$$\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}: \lg \eta = -3.53 + 2\ 314 / T$$

讨论了不同作者的实验结果具有明显偏差的主要原因。

关键词: Pd-Si 基合金 液态粘度 坩埚扭摆法测量 流变激活能

液态金属及合金的粘度, 在冶炼, 铸造及凝固过程中, 起着重要作用, 是探讨液态金属微观结构及其宏观流动性的重要参量, 又是非晶态形成能力的重要影响因素。随着非晶态合金形成及其性质研究的深入, 相应液态合金的粘度等物理性质的研究已越来越引起人们的重视。

Pd-Si 基合金是人类较早用于研究非晶态形成及其性质的合金系^[1-3], 但对其液态物理性质的研究较少, 已见报导的实验结果也相差很大^[3-8]。本所快速凝固非平衡合金国家重点实验室学委会国外委员, 英国 Sheffield 大学的 Davies 教授, 对于文献中的 Pd₇₈Cu₆Si₁₆ 合金粘度结果有异议, 并建议我们进行此项研究。

为了获得准确的粘度计算结果, 本文作者曾对 Roscoe 绝对粘度计算公式^[9,10], 进行了较深入的研究, 并提出了将原式中的 λ_0 改为

λ_f 及其取值方法 (详见文献[11])。在此基础上测量了 Pd₈₁Si₁₉, Pd₈₄Si₁₆ 和 Pd₇₈Cu₆Si₁₆ 液态合金的密度 (另文发表) 和粘度, 以期全面研究非晶形成合金的物理性质及其内在联系, 并与文献中的结果比较, 分析了不同文献中结果悬殊的原因。

1 实验方法

Pd-Si 基合金样品是用高纯 (99.99 wt.-%) 的海绵 Pd 粉和 Si, 经电弧熔炼制成母合金后, 再配制成所需成分 (Cu 纯度也是 99.99 wt.-%) 的合金。合金成分经我所分析室测定, 粘度 η 采用坩埚扭摆法实验^[11]。

振动对数衰减率为

$$\lambda = \{ \ln(\varphi_0 / \varphi_N) + \ln(\varphi_1 / \varphi_{N+1}) + \dots + \ln(\varphi_n / \varphi_{N+n}) \} / N(n+1) \quad (1)$$

式中 $N=20$; $n=9$

ϕ —振幅

粘度计算公式为

$$(\lambda - \lambda_f) / \rho = A(\eta / \rho)^{1/2} - B(\eta / \rho) + C(\eta / \rho)^{3/2} \quad (2)$$

$$A = \pi^{3/2} (1 + R / 4H) HR^3 \tau^{1/2} / I$$

$$B = \pi(3 / 2 + 4R / \pi H) HR^2 \tau / I$$

$$C = \pi^{1/2} (3 / 8 + 9R / 4H) HR \tau^{3/2} / 2I$$

式中 λ_f —假想空坩埚状态的振动对数衰减率, 其求法见文献[11]; I —悬吊系的转动惯量; H —液态合金的深度; R —坩埚的内半径; τ —振动周期; η —粘度(Pa.S)。上述各参数的取值范围与文献[11]相同; ρ 为液态合金的密度, 取自文献[12]。即

$$\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}: \rho = 2500 / T + 7.165$$

$$\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}: \rho = 2500 / T + 7.240$$

$$\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}: \rho = 1724 / T + 8.000$$

2 结果及讨论

图1是800℃下 $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ 的 λ_f 实验结果及误差范围。Pd-Si基液态合金粘度随温度的变化规律见图2。可见其近似符合一般的指数规律, 将 $\lg \eta$ 与其 $1/T$ 作图(图3), 显然这是典型的 Arrhenius 曲线, 这些线性关系可用下列方程表示:

$$\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}: \lg \eta = 1709 / T - 2.770 (1073 \sim 1323 \text{ K})$$

$$\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}: \lg \eta = 1462 / T - 2.650 (1073 \sim 1273 \text{ K})$$

$$\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}: \lg \eta = 2314 / T - 3.530 (1123 \sim 1323 \text{ K})$$

从而求出各自流变的激活能为:

$$\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16} \quad E = 32.60 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16} \quad E = 27.91 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19} \quad E = 44.14 \text{ kJ/mol}$$

图4列出本实验及某些文献结果^[3-8]。其中实线为本实验结果, 各合金的上标为文献号, 图中文献[4]和[5]的结果是 Masumoto 等于1978年和1980年发表的结果, 但是其间确

相差100倍。本实验 $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ 熔体的粘度与文献[5]的结果相近; 在低温区则与文献[8]的结果相近。

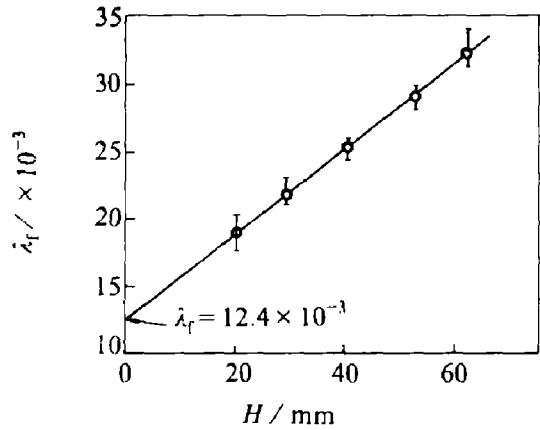


图1 800℃下 $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ 的 λ_f 及误差范围

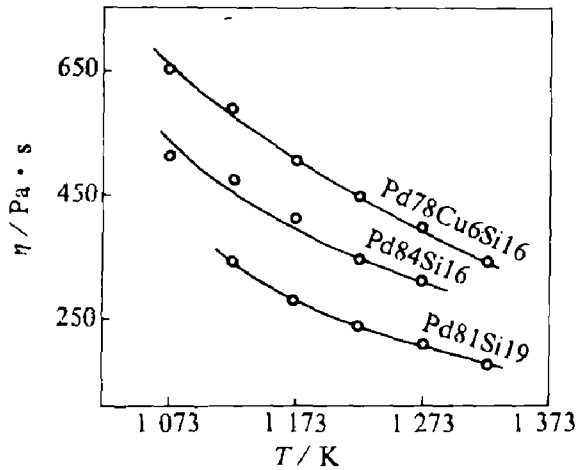
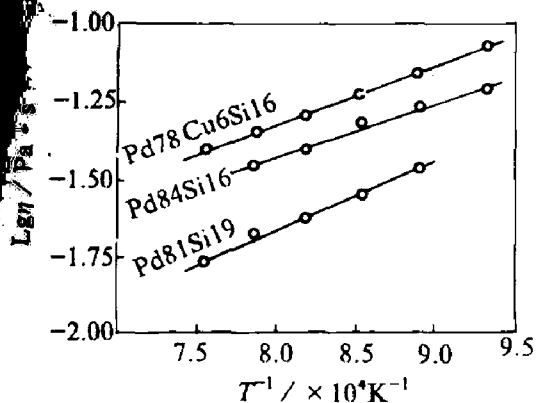
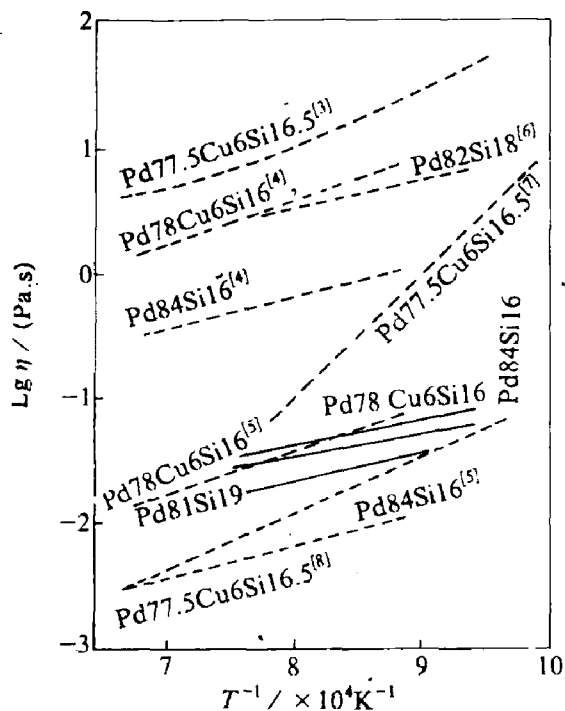


图2 Pd-Si合金粘度 η 随温度 T 的变化规律

一般地说, 实验方法不同, 所得结果可能由于系统(方法)误差导致相互偏离; 但是即使采用相同的实验方法, 也可能由于选用不同的计算公式而导致实验结果相差甚大, 例如 Steinberg 等^[6]采用与本实验相同的方法, 但使用了不同的计算公式, 而且在他们的公式中直接代入了空坩埚时的振动对数衰减率, 未曾考虑液态金属的作用, 致使其结果偏高。而 Chen 等^[3]从非晶粘滞流变外延到液态温区的结果, 也明显偏高; Spaepen 等^[13]还认为他的非晶粘度不是平衡粘度。

Iida 和 Morita 已经注意到不同研究者的结果相差颇大的现象, 并做过一些实验工作^[10],

图3 $\lg \eta$ 与 $1/T$ 的关系图4 本实验及某些文献的($\lg \eta - T^{-1}$)

他们提出在使用 Roscoe 绝对公式计算粘度时需要引入修正因子 ζ 。作为本工作的一部分,作者曾从理论和实验两方面对 Roscoe 绝对粘度计算公式进行了更深入的研究,证明修正因子 ζ 乃至 λ_0 的引入,仍然是近似处理,未能从根本上解决公式计算与实验结果不符的问题,从而将过去采用的 Roscoe 公式更正为前述公式(2)的形式,并经实验验证^[11]。

综上所述,本实验采用的粘度测量方法通用性强,粘度计算公式准确,实验结果可靠。

3 结论

(1) 实验中所采用的经过改进的粘度计算公式准确,测量结果可靠;

(2) 液态 Pd-Si 基合金粘度及其流变激活能分别为:

$\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$:

$$\lg \eta = 1907 / T - 2.770 (1073 \sim 1323 \text{ K})$$

$$E = 32.60 \text{ kJ/mol}$$

$\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$:

$$\lg \eta = 1462 / T - 2.650 (1073 \sim 1273 \text{ K})$$

$$E = 27.91 \text{ kJ/mol}$$

$\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$:

$$\lg \eta = 2314 / T - 3.530 (1123 \sim 1323 \text{ K})$$

$$E = 44.14 \text{ kJ/mol}$$

参考文献

- Masumoto T, Maddin R. Acta Met., 1971, 19: 725.
- Maddin R, Masumoto T. Mater. Sci. Eng., 1972, 9: 152.
- Chen H S, Goldstein M. J. Appl. Phys., 1972, 43: 1642.
- Naka M, Nishi Y, Masumoto T. In: Cantor B ed, Proc. 3rd Inter. Conf. On Rapidly Quenched Metals. 1978, 1: 231.
- Nishi Y, Kayama N, Kiuchi S, Suzuki K, Masumoto T. J. Japan Inst. Metals, 1980, 44: 1336.
- Steinberg J, Tyagi S, Lord A E, Jr. Acta Metall., 1981, 29: 1309.
- Steinberg J, Tyagi S, Lord A E, Jr. Appl. Phys. Letter, 1981, 36: 878.
- Davies H A, Aucote J, Hull J B. Scripta Metall., 1974, 8: 1179.
- Roscoe R. Proc. Phys. Soc., 1958, 72: 576.
- Iida T, Satoh, Ishiura S, Ishiuro S and Morita Z. J. Japan Inst. Metals, 1980, 44: 443.
- 郭文全, 王景唐. 金属学报, 1992, 28: A160.
- 郭文全. 博士学位论文. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1992.
- Tsao S S, Spaepen F. Acta Metall., 1985, 33: 881.