

金属及合金非平衡凝固的热力学行为分析^①

曹 标 陈振华 高英俊

(中南工业大学非平衡材料研究所, 长沙 410083)

摘 要 运用 Pringogine 的非平衡热力学理论, 分析了金属及合金在非平衡凝固条件下凝固的热力学行为, 提出了非平衡凝固时, 获得亚稳组织的临界过冷度方程。运用此模型计算了合金的玻璃转变点, 并分析了各物性参量对玻璃转变点的影响, 结果与实验有较好的吻合。由此可以看出, 用非平衡热力学理论描述金属及合金的非平衡凝固是可行的。

关键词 非平衡凝固 非晶转变 非平衡热力学

中图法分类号 TG111.4

金属及合金在快速凝固时, 往往得到非晶、准晶及其它亚稳相, 而不再是平衡组织, 对这些现象, 人们已经难以运用平衡热力学的理论来作出完善的处理。事实上, 金属及合金的快速凝固是一种非线性非平衡现象, 当冷却速度达到一定程度后, 凝固的热力学行为可能发生改变, 因而, 本文的主要目的就是尝试运用 Pringogine 的非平衡热力学理论对金属及合金的非平衡凝固的热力学行为加以分析, 并将其运用到非晶转变中预测金属及合金的玻璃转变点 T_g 。

1 金属及合金非平衡凝固时的热力学行为

Pirngogine 指出^[1], 一个开放体系当远离平衡到一定程度后, 可能会变得失稳, 此时, 该体系发展的极限状态将不再是热力学平衡态, 而会通过非平衡相变形成新的有序结构, 其热力学判据为:

$$\delta_x P > 0, \text{ 稳定状态}$$

$$\delta_x P = 0, \text{ 临界状态} \quad (1)$$

$$\delta_x P < 0, \text{ 失稳状态}$$

$\delta_x P$ 为系统的超熵产。

考虑一个凝固反应: $l \rightarrow s$, 根据文献[2], 忽略由于成份不均匀所导致的扩散, 并只考虑形核, 凝固过程的超熵产为:

$$\delta_x P = \int dv \cdot (\delta X \cdot \delta J) \quad (2)$$

式中 X 是热力学形核力, J 是热力学形核流。 X 和 J 分别为

$$X = \frac{\Delta H_m \cdot \Delta T_r}{(1 - \Delta T_r) T_m} \quad (3)$$

$$J = \rho n v \quad (4)$$

上两式中, T_m 是熔点, ΔH_m 是凝固潜热, ΔT_r 是约化过冷度, ρ 是密度, n 是形核率, v 是临界核体积。

$$\text{设 } \Delta = \delta X \cdot \delta J \quad (5)$$

由凝固过程的物理性质及积分(2)式的性质可知, $\delta_x P$ 具有与 Δ 相同的符号, 因而, 可以用 Δ 的符号来判别凝固体系的稳定性。

由式(3), 可以得到:

① 收稿日期: 1996-12-06; 修回日期: 1997-03-17 曹 标, 男, 34岁, 博士生

$$\delta X = \frac{\Delta H_m}{T_m(1 - \Delta T_r)^2} \cdot \delta \Delta T_r \quad (6)$$

又根据 Turnbull^[3,4], 形核率 n 可表示为

$$n = \frac{K_n}{\eta} \cdot \exp \left[- \frac{16\pi}{3} \alpha^3 \beta / T_r \cdot \Delta T_r^2 \right] \quad (7)$$

式中 K_n 是常数, α 是约化表面张力, β 是约化溶解焓, T_r 是约化温度, $\Delta T_r = 1 - T_r$ 是约化过冷度, η 是粘度, 通常, 过冷熔体的粘度可用 Vogel-Fulcher 公式来描述^[5]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp[B/(T - T_0)] \quad (8)$$

式中 η_0 、 B 、 T_0 均为常数。

因此, 由式(4)、(7)及(8), 可以得出

$$\delta J = \rho_{nv} \cdot \left[\frac{16\pi\alpha^3\beta}{3} \cdot \frac{2 - 3\Delta T_r}{(1 - \Delta T_r)^2 \Delta T_r^3} - \frac{B}{T_m(1 - \Delta T_r - T_0/T_m)^2} \right] \cdot \delta \Delta T_r \quad (9)$$

于是, 由式(5)、(8)和(9), 可以得到

$$\Delta = \frac{\Delta H_m \cdot \rho_{nv}}{T_m(1 - \Delta T_r)^2} \cdot \left[\frac{16\pi\alpha^3\beta}{3} \cdot \frac{2 - 3\Delta T_r}{(1 - \Delta T_r)^2 \cdot \Delta T_r^2} - \frac{B}{T_m(1 - \Delta T_r - T_0/T_m)^2} \right] \cdot (\delta \Delta T_r)^2 \quad (10)$$

由式(10)可知, Δ 的符号是不确定的, 可以是正, 也可以是负; 从而 $\delta_X P$ 的符号也是不确定的, 也可以是正, 可以是负。这完全是由于形核率与过冷度之间复杂的非线性关系所致。根据式(1), 令 $\delta_X P = 0$, 即有 $\Delta = 0$ 。由式(10)可以得到:

$$\frac{32\pi\alpha^3\beta}{3} (1 - \Delta T_r - T_0/T_m)^2 - 16\pi\alpha^3\beta \cdot \Delta T_r (1 - \Delta T_r - T_0/T_m)^2 - \frac{B}{T_m} \cdot (1 - \Delta T_r)^2 \cdot \Delta T_r^3 = 0 \quad (11)$$

此方程即为金属及合金在非平衡凝固时获得亚稳组织的临界过冷度所满足的方程。

令

$$F(\Delta T_r) = \frac{32\pi\alpha^3\beta}{3} (1 - \Delta T_r - T_0/T_m)^2 - 16\pi\alpha^3\beta \cdot \Delta T_r \cdot$$

$$(1 - \Delta T_r - T_0/T_m)^2 - B/T_m \cdot (1 - \Delta T_r)^2 \cdot \Delta T_r^3 \quad (12)$$

用计算机定性地分析了 $F(\Delta T_r) \sim \Delta T_r$ 在 ΔT_r 为 $[0, 1]$ 之间的曲线的形状, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在金属及合金的非平衡凝固中, 确实存在一个过冷度, 当非平衡凝固的过冷度大于此值时, 凝固体系的热力学行为发生改变, 根据 Pringogine 的判据, 此时, 该体系将可能失稳, 其凝固产物不再是热力学平衡结构, 而是以非平衡相变的形式形成亚稳组织。

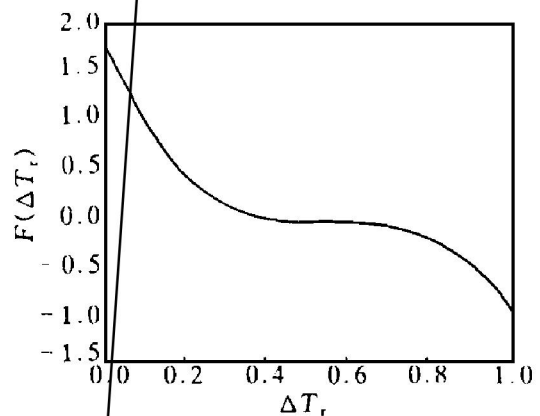


图 1 $F(\Delta T_r) \sim \Delta T_r$ 示意曲线

Fig. 1 Schematic diagram of $F(\Delta T_r) \sim \Delta T_r$

2 应用与讨论

考虑到非晶转变实际上是凝固体系在远离平衡条件下发生的一种非平衡相变, 非晶是非平衡相变的产物, 因而可以利用 Pringogine 所发展的非平衡热力学理论加以分析和讨论。运用方程(11), 我们计算了一些金属及合金的玻璃转变点及分析了材料的各物性参量对玻璃转变点的影响。

对方程(11), 引入约化玻璃转变点 $T_{rg} = T_g/T_m$, 即有 $T_{rg} = 1 - \Delta T_r$, 于是方程(11)可改写为:

$$\frac{32\pi\alpha^3\beta}{3} (T_{rg} - T_0/T_m)^2 - 16\pi\alpha^3\beta \cdot (1 - T_{rg}) \cdot (T_{rg} - T_0/T_m)^2 - B/T_m \cdot T_{rg}^2 (1 - T_{rg})^3 = 0 \quad (13)$$

通过方程 (13)，并运用文献[6]所提供的有关数据，计算了 15 种金属及合金的玻璃转变点，并与实验结果进行了比较，结果如表 1 所示。从表 1 可以看到，由方程 (13) 所计算的 T_g 及 T_{rg} 与实验值有比较好的吻合，还可以注意到，由该理论模型所计算的数据比实验数据均偏高，这主要是由于本文中所采用的理论模型过于简化的原因。

为了了解材料的物性参量对玻璃转变点的影响规律，讨论了方程式 (13) 中各个参量对 ΔT_{rg} 的影响，并根据 Turnbull^[3, 4] 的研究结果，视约化表面张力 α 为常数；还选择了 $Fe_{83}B_{17}$ 、 $Pd_{82}Si_{18}$ 及 $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ 三种合金，定性地讨论了 β 、 T_m 、 B 、 T_0 对 T_{rg} 的影响规律。

表 1 一些金属及合金的玻璃转变点的
理论计算值与实验值

Materials	T_m /K	T_g / K		T_{rg}	
		Exp	Cal	Exp	Cal
Te	723	290	368	0.40	0.51
Ge	1210	750	810	0.62	0.67
$Fe_{91}B_9$	1628	600	895	0.37	0.55
$Fe_{89}B_{11}$	1599	640	862	0.40	0.54
$Fe_{83}B_{17}$	1448	760	883	0.52	0.61
$Pd_{82}Si_{18}$	1071	657	696	0.61	0.65
$Fe_{41.5}Ni_{41.5}B_{17}$	1352	720	838	0.53	0.62
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	1393	785	877	0.56	0.63
$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$	1340	782	858	0.58	0.65
$Ni_{75}Si_8B_{17}$	1340	782	858	0.58	0.64
$Fe_{80}P_{13}B_7$	1258	736	805	0.59	0.64
$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$	875	500	551	0.57	0.63
$Ni_{62.5}Nd_{33.6}$	1442	945	995	0.66	0.69
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	1015	653	680	0.64	0.67
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	916	602	632	0.66	0.69

计算时取 $\alpha = 0.45$

图 2 是约化熔解焓对约化玻璃转变点的影响。从图中可以看出，随着约化熔解焓 β 的增加， T_{rg} 下降。因为，根据式 (7) 可知， β 增加， n 减小，从而有利于非晶的形成。这与 Yavar^[7] 及 Weinberg^[8] 给出的结果是一致的。

图 3 表明了合金熔点 T_m 对其约化玻璃转变点 T_{rg} 的影响，结果表明：熔点增加， T_{rg} 下降，即低熔点的合金有利于非晶的形成。这已

为大量的实验事实所证实。例如，对二元合金系来讲，共晶点附近的合金更易形成非晶，并且共晶成份点越深，形成非晶越易，这是因为这些合金有更低的熔点，有利于非晶的形成。

过冷熔体的粘度通常可以用 Vogel-Fulcher

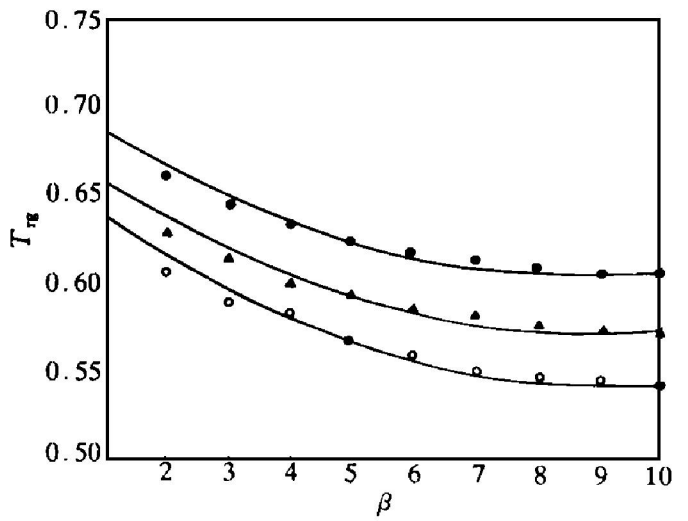


图 2 约化熔解焓 β 对约化玻璃转变点 T_{rg} 的影响

Fig. 2 Influences of reduced latent heat β on reduced glass transition temperature T_{rg}

○— Fe_3B_{17} ; ●— $Pd_{87}Si_{18}$; ▲— $Co_{75}Si_{15}B_{10}$

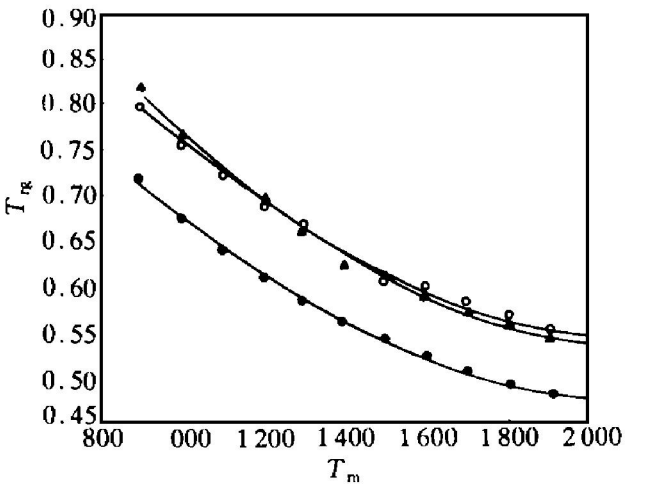


图 3 熔点 T_m 对约化玻璃转变点 T_{rg} 的影响

Fig. 3 Influences of melting temperature T_m on reduced glass transition temperature T_{rg}

○— $Be_{83}B_{17}$; ●— $Pd_{87}Si_{18}$; ▲— $Co_{75}Si_{15}B_{10}$

公式^[5]来描述:

$$\eta = \eta_0 \exp[B/(T - T_0)] \quad (15)$$

大量的实验已经表明: 粘度是影响合金形成非晶态的能力的重要因素之一, 高的粘度、大的粘度随温度的变化率有利于非晶的形成。为此, 探讨了材料的物性参量 B/T_m 及 T_0/T_m 对约化玻璃转变点的影响, 分别如图 4 和图 5 所示。由图 4 和图 5 可以知道, 大的 B 值及 T_0 值将使材料的 T_{rg} 增加, 从而有利于非晶的形成。因为, 由式(15)可知, 大的 B 值及 T_0 值意味着高的粘度及大的粘度随温度的变化率, 故有利于非晶的形成。比较图 4 与图 5 可以看出,

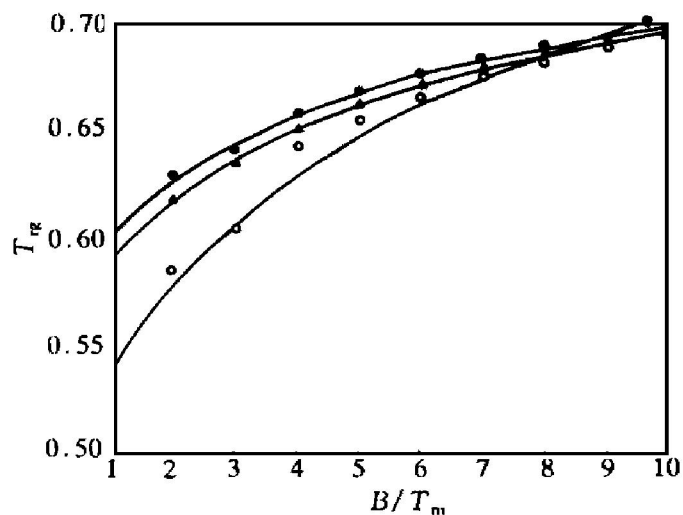


图 4 物性参量 B 对约化玻璃转变点 T_{rg} 的影响

Fig. 4 Influences of physical parameter B on the reduced glass transition temperature T_{rg}

○— $\text{Fe}_{85}\text{B}_{17}$; ●— $\text{Pd}_{87}\text{Si}_{18}$; ▲— $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$

T_0 的影响更大, T_0 的增加, 使 T_{rg} 近乎成线性地增加, 这个结果与文献[9]所给出的结果具有一致性。

3 总结

金属及合金的非平衡凝固过程在过冷度大到某一值后, 凝固体系的热力学行为发生改变。通过运用 Pringogine 的非平衡热力学理论, 并结合 Turnbull 所提出的形核率公式, 得

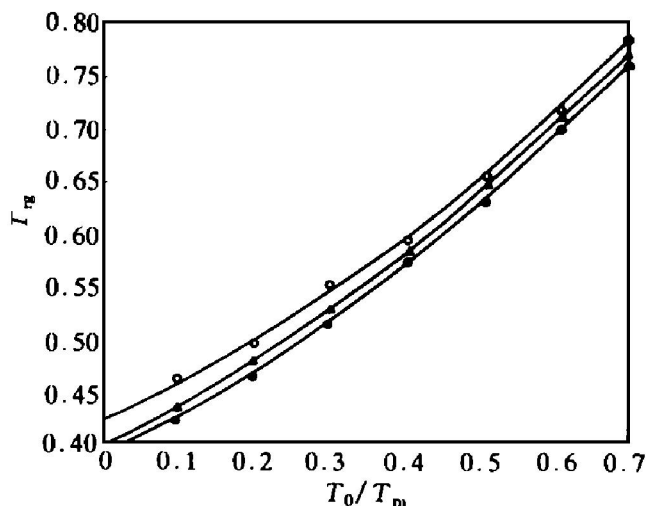


图 5 物性参量 T_0 对合金约化玻璃转变点 T_{rg} 的影响

Fig. 5 Influences of physical parameter T_0 on reduced glass transition temperature T_{rg}

○— $\text{Fe}_{85}\text{B}_{17}$; ●— $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$; ▲— $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$

到了金属及合金在非平衡凝固时, 获得亚稳组织的临界约化过冷度方程。由此方程所计算的玻璃转变点及所分析的各材料参数对玻璃转变点的影响与实验有较好的吻合。因而, 用 Pringogine 的非平衡热力学理论来分析、讨论非晶转变是可行的。

REFERENCES

- 1 Nicolis G and Pringogine I. Self-organization in Non-equilibrium System. Wiley, New York, 1977.
- 2 Guo Junqing (郭俊清). PhD Thesis (博士学位论文). Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 1990.
- 3 Turnbull D. Metall Trans, 1981, (A12): 695.
- 4 Turnbull D. Contemp Phys, 1969, (10): 473.
- 5 Fulcher G S. J Am Ceram Soc, 1925, (8): 339.
- 6 Davis H A. In: Cantor B ed. Proc 3rd Int Conf on Rapidly Quenched Metals, London, 1978.
- 7 Yavari A R. In: Von Allernen M ed. Les Editions de Physique, 1984, 37.
- 8 Weinberg M C, Zelinski B J and Uhlmann D R. J Non-Cryst Solids, 1990, (123): 90.
- 9 Richert R and Bassler H. J Phys Condens Matter. 1990, (2): 2273.

THERMODYNAMIC BEHAVIOR OF NONEQUILIBRIUM SOLIDIFICATION OF METALS AND ALLOYS

Cao Biao, Chen Zhenhua and Gao Yingjun

Research Institute for Non-equilibrium Material Science and Engineering

Central South University of Technology, Changsha, Hunan 410083, P. R. China

ABSTRACT The thermodynamic behavior of nonequilibrium solidification of metals and alloys has been analysed, and an equation met by the critical reduced supercooling at which the solidification system may become unstable and the solidification product will be not the equilibrium structure but the metastable structure was proposed. Based on this model, the glass transition temperatures of some metals and alloys have been calculated and the influences of material parameters on glass transition temperature have been discussed. The results are in good agreement with the experiments. It has been shown feasible to describe the nonequilibrium solidification by using Pringoginé's nonequilibrium thermodynamic theory.

Key words nonequilibrium solidification glass transition nonequilibrium thermodynamics

(编辑 朱忠国)