

旋转柱体法测定 $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金熔体 粘滞特性的实验研究

曹立军, 王静松, 黄书友, 王精华, 薛庆国

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 应用旋转柱体法测量了 $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金熔体粘度, 考察了其熔体粘度随温度变化的关系。粘度-温度曲线表明, 随着温度的下降, $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金熔体粘度呈指数增加, 基本符合阿雷尼乌斯公式。在 1 208~1 373 K 温度范围内, 根据粘度的变化情况可以将熔体状态划分为高温区、中温区和低温区。各温区间存在着不规则的突变点, 根据讨论激活能 E_v 值的变化可知, 在突变温度点处, 合金熔体可能发生了微观结构的变化。

关键词: $Zr_{50}Cu_{50}$; 熔体; 粘度; 旋转柱体法

中图分类号: TG146.1

文献标识码: A

文章编号: 1673-7180(2009)11-0802-4

Experimental study on viscosity properties of molten $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy by rotating cylinder method

Cao Lijun, Wang Jingsong, Huang Shuyou, Wang Jinghua, Xue Qingguo

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Sciences and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The dynamic viscosity of molten $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy was measured by using rotating cylinder method and its variation with temperature was explored. The experimental results showed that viscosity of the molten alloy increases with decreasing temperature and fits with Arrhenius formula. Between the temperature range from 1 208 K to 1 373 K, according to the change of viscosity, the molten alloy state can be divided into high-temperature region, mid-temperature region and low-temperature region. The two anomalous transition points were observed between the different temperature region in the viscosity and temperature graph. According to the changes of activation energy values, the microstructure of molten alloy could be changed.

Key words: $Zr_{50}Cu_{50}$; molten alloy; viscosity; rotating cylinder method

0 引言

Zr-Cu 合金作为典型的易形成非晶的二元合金体

系, 已引起人们的广泛关注^[1]。当前, 大多数 Zr-Cu 合金的研究重点都放在了其结构、晶化与相分离过程、电子性质以及热力学描述等方面, 对于其液态信息涉及甚

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(200800080017); 国家自然科学基金 (50774006)

作者简介: 曹立军(1977-), 男, 博士研究生

通信联系人: 薛庆国, 教授, xueqingguo@metall.ustb.edu.cn

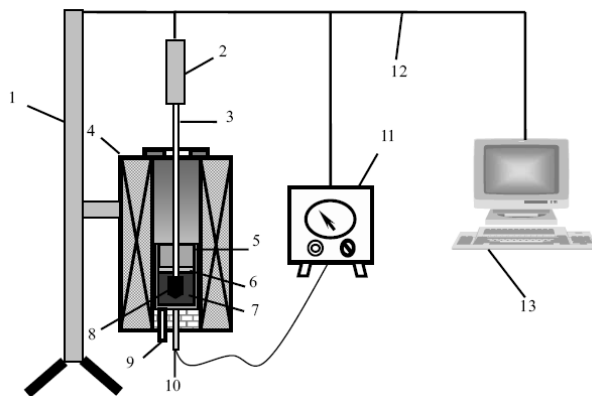
少^[2]，然而高温熔体作为随后形成的非晶体的母相，对非晶转变有着重要的影响。有研究者研究了非晶中的原子排布，认为液态金属中的原子团簇对于非晶的形成有着重要的作用，这些团簇大部分被保留至固态。文献[3]通过研究 Al₈₀Cu₂₀ 合金液态的非晶形成能力与液态微结构的关系，发现 Al₈₀Cu₂₀ 的液态粘度对其非晶形成能力有着重要的影响。因此研究二元 Zr-Cu 合金的液态结构具有重要的理论意义和实际意义。

Zr-Cu 合金具有较高的熔点和活泼的化学性质，在实验条件下很难对其液态结构直接进行检测，故通过对结构变化敏感参量的测定，间接探索其结构变化规律是目前行之有效的研究方法之一。粘度是高温熔体最敏感的物理性质之一，是液态金属原子迁移能力的一种表现，它反映了熔体中原子或原子集团间结合力的大小。高温熔体的粘度变化可以反映出熔体中短程有序的结构变化信息。所以对于熔体粘度的研究是认识熔体微观结构的重要手段之一。本文应用旋转柱体法测量了具有优异非晶形成能力的 Zr₅₀Cu₅₀ 合金^[4-5]熔体的粘度，研究了其粘度随温度的变化情况，为测量 Zr-Cu 合金熔体粘度提供了一种新方法。

1 实验

1.1 实验材料和设备

以纯度为 99.99% 的 Zr 和纯度为 99.999% 的 Cu 金属为原材料，按原子百分比配制成成分为 Zr₅₀Cu₅₀ 的合金，在氩气保护下采用真空电弧炉熔炼成 50 g 左右的合金锭，为保证成分均匀，每个合金锭反复熔炼 3 次。



1—框架；2—传感器；3—刚玉管；4—电阻炉；5—石墨坩埚；6—覆盖渣；7—合金熔体；8—柱体测头；9—氩气入口；10—热电偶；11—控温仪；12—电缆；13—计算机系统

图1 粘度测试仪的实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of viscosity measurement equipment

旋转柱体法是一种测定冶金熔体粘度的方法，其实验装置如图 1 所示。该粘度测量装置控温精度为 ± 0.5 °C，测试误差 < 1%。测量原理为：当柱体测头在盛有熔体的同心圆柱坩埚内匀速旋转时，柱体测头和坩埚壁之间的熔体会产生运动，在柱体测头和坩埚壁之间形成了速度梯度。由于粘滞力的作用，在柱体上将产生一个力矩 M 与其平衡。当液体为层流流动时，该粘滞力矩为

$$M = \frac{4\pi r h \omega}{\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2}} \quad (1)$$

式中： r 为柱体测头的半径，mm； R 为坩埚的内径，mm； h 为柱体测头浸入熔体的深度，mm； ω 为转动柱体的角速度，1/s； η 为熔体的粘度，Pas。

由扭矩传感器可精确的测定仪器主轴的扭矩和主轴的角速度，熔体的粘度可利用下式进行计算：

$$\eta = \frac{M \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right)}{4\pi h \omega} \quad (2)$$

当 r 、 R 、 h 、 ω 一定时，熔体粘度计算公式可改写为：

$$\eta = KM \quad (3)$$

由公式(3)可知，熔体粘度与粘滞力矩呈线性关系，在测量前首先在常温下用蓖麻油（粘度已知）测得常数 K ，然后通过测量合金熔体，即可直接得到粘度值。

1.2 实验过程

测量前将 Zr₅₀Cu₅₀ 合金料表面打磨抛光去掉表面的氧化皮，然后用酒精清洗表面并用电吹风吹干。

由于合金中的 Zr 是极易氧化元素，为防止在粘度测量过程中合金熔体氧化，本研究将覆盖渣技术引入到合金重熔中。重熔合金时，将覆盖渣置于高温合金熔体之上，覆盖渣在高温合金熔体表面形成一层连续的覆盖层，其既不与合金液发生化学反应又不相互溶解，使合金液与空气完全隔离。前期研究结果表明，选取 NaF : CaF₂ 质量百分比为 1 : 1 的配比配制覆盖渣，能够很好地起到覆盖保护作用，合金元素与覆盖渣不发生化学反应，且该覆盖渣熔点为 1 099 K。在合金熔点(1 208 K)处，渣子粘度仅为 0.03 Pa·s，不会对测量合金熔体粘度造成影响，故该渣子可以作为合金 Zr₅₀Cu₅₀ 的覆盖渣。

将覆盖渣放入石墨坩埚并置于管式电阻炉中，打开电源开始升温，并通 99.8% 的氩气保护，炉温设定为 1 373 K，覆盖渣熔化后用坩埚钳将母合金依次放入石墨坩埚，合金熔体温度升至设定炉温并保温 30 min，此时将旋转粘度计测头放入合金液内，启动马达，开始测量并进行数据采集，每降 10 °C，保温 30 min 后进行

连续读数,数据由计算机自动给出,并取其平均值。测至合金熔点温度时,停止测量,并绘制图形。

2 实验结果及分析

按照如上测试方法,测得 $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金熔体的粘度-温度曲线,如图2所示,测试温度区间为1208~1373K。有研究表明^[6-9],液态金属及合金的粘度随温度的变化大致都可近似的表现为 Arrhenius 关系:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right), \quad (4)$$

式中: A 为常数; E_v 为激活能, J/mol; R 为气体常数; T 为绝对温度, K。

由图2的测试结果可以看出,在1373~1208 K范围内,随着温度的下降,其熔体粘度增加,整体呈现指数变化规律,大致符合 Arrhenius 分布。

对公式(4)两边取对数可得:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_v}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (5)$$

由公式(5)可以看出 $\ln \eta$ 和 $1/T$ 之间呈线性关系。图3为 $\ln \eta$ - $1/T$ 变化曲线,可以看到,粘度的 Arrhenius 图由一些间断的直线构成,粘度出现了不连续的突变点,对应各段的温度,可以大致将其划分为高温区、中温区和低温区。对于每条直线的温度区间,粘度分别符合 Arrhenius 定律,突变温度点分别在1233 K和1313 K附近。由图3各段直线的斜率可以直观的表达出 E_v 的大小,在本研究的整个测试温度区间内,激活能并不是一个常数,由斜率可以看出,从高温区、中温区直至低温区,激活能是不断变大的。各温区的激活能 E_v 值如表1所示。

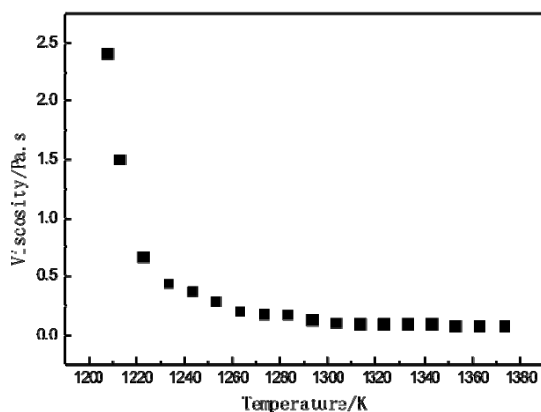


图2 $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金熔体的粘度-温度曲线

Fig. 2 Temperature dependence of dynamic viscosity of molten $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy

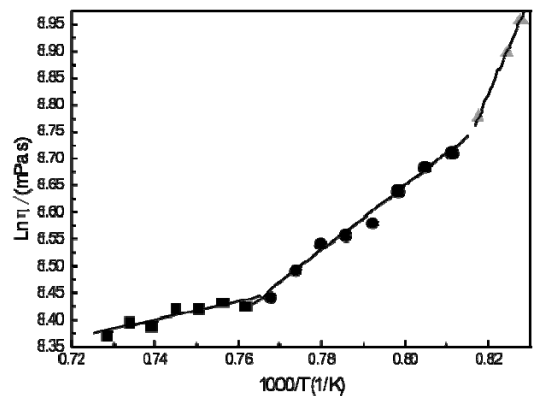


图3 $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金熔体的 $\ln \eta$ - $1/T$ 曲线

Fig.3 Relationship between $\ln \eta$ and $1/T$ of molten $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy

表1 合金熔体各温区激活能 E_v 值

	region			
	温区	高温区	中温区	低温区
$E_v(J \cdot mol^{-1})$	66 235	270 141	1 048 038	

E_v 值的大小反映的是熔体在不同温度下原子或原子集团之间相互束缚能力的大小^[10-11],其值的差异表明了相互束缚的原子或原子集团变为自由原子或原子集团所需的能量的差异。在高温区 E_v 值相对较小,这是由于:从微观角度来讲,液体的一个最大特征在于原子的高度流动性,随着温度的上升,熔体中的原子随温度起伏和能量起伏而加剧运动,从而使得较大的原子集团分解成小的原子集团,原子排列更加趋于无序,熔体的宏观体积的膨胀及微观团簇体积的减小使得熔体中的自由体积增加,从而导致原子集团间的束缚能力很小,破坏这种束缚力所需的能量也较小,宏观表现为粘滞力较小。随着温度的下降进入中温区至低温区, E_v 值迅速增加,表明原子集团的束缚力增大,原子或原子团运动受到相邻原子或原子团的摩擦力变大,具体表现为粘滞力变大。

在 Zr-Cu 合金熔体中,合金熔体由原子团簇及自由原子组成^[12-13]。其中原子团簇包括 Zr-Zr、Zr-Cu、Cu-Cu 原子团,随着温度的下降,各团簇之间的结合力会变得不同,从而导致熔体出现微观的不均匀性,当较多的团簇类型转变在某一温度区间集中发生时,就会导致其宏观粘度发生非连续性变化,具体表现为粘度-温度曲线上面的突变点。

3 结论

(1) 应用旋转柱体法测得了 $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金熔体的粘度-温度曲线, 基本符合 Arrhenius 关系;

(2) 在 1 208~1 373 K 范围内, 根据粘度的变化情况可以将熔体状态划分为高温区、中温区和低温区。

(3) $Zr_{50}Cu_{50}$ 合金熔体的粘度随温度的变化呈现出明显的不连续性, 在 1 233 K 和 1 313 K 附近出现了突变点, 根据讨论激活能 E_v 值的变化可知, 在温度突变点处, 合金熔体可能发生了微观结构的变化。

[参考文献](References)

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride [J]. Nature 410, 2001, 63: 63-64.
- [2] 张均艳, 王焕荣, 石志强, 等. 液态和非晶态 Cu-Zr 合金的研究进展[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(3): 461-464.
Zhang Junyan, Wang Huanrong, Shi Zhiqiang, et al. Survey and expectation of liquid and amorphous Cu-Zr alloy [J]. Materials science and engineering, 2002, 20(3):461-464. (in Chinese)
- [3] 孙民华, 边秀房, 王艳, 等. Al80Cu20 合金液态原子微观结构及其与非晶形成能力的关系[J]. 金属功能材料, 2001, 8 (4): 33-37.
Sun Minhua, Bian Xiufang, Wang Yan, et al. Relationship between microstructure of liquid Al80Cu20 alloy and its glass forming ability [J]. Metallic functional materials, 2001, 8(4): 33-37. (in Chinese)
- [4] Wang W H, Lewandowski J J, Greer A L. Understanding the glass-forming ability of $Cu_{50}Zr_{50}$ alloys in terms of a metastable eutectic [J]. J Mater Res, 2005; 20:2307-2313.
- [5] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Binary Cu-Zr Bulk Metallic Glasses [J]. Chin. Phys. Lett., 2004, 21: 901-903.
- [6] Suzuka Nishimura, Satoru Matsumoto, Kazutaka Terashima. Variation of silicon melt viscosity with boron addition [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 273-239:1667-1670.
- [7] Wu Yuqin, Bian Xiufang, Meng Qingge, et al. A critical transition state in liquid metals [J]. Materials Letters, 2007, 61:2434-2438.
- [8] 杨中喜, 耿浩然, 陶珍东, 等. 液态 Sn 的粘度及其熔体微观结构的变化[J]. 原子与分子物理学报, 2004, 21(4): 663-666.
Yang Zhongxi, Geng Haoran, Tao Zhendong, et al. Viscosity of molten Sn and transition in the microstructure [J]. Journal of atomic and molecular physics, 2004, 21(4):663-666. (in Chinese)
- [9] Takaimchi Iida, Roderich I L. Guthrie. 液态金属的物理性能[M]. 沈爱平, 王连文. 北京: 科学出版社, 2006.
Takaimchi Iida, Roderich I L. Guthrie. The physical properties of liquid metals [M]. Interpreted by Xian Aiping, Wang Lianwen . Beijing: Science press, 2006. (in Chinese)
- [10] Bian Xiufang, Sun Minhua, Lei Wu, et al. Variation of activation energy in Al-Ni-based alloy melts [J]. Materials Reaearch Bulletin 2002, 37:1451-1458.
- [11] Sun Chunjing, Geng Haoran, Yang Zhongxi. Viscous and structural behaviors of molten In-Sn alloys [J]. Materials Characterization, 2005, 55: 383-387.
- [12] 边秀房, 刘相法, 马家骥. 铸造金属遗传学[M], 济南: 山东科学技术出版社, 1998.
Bian Xiufang, Liu Xiangfa, Ma Jiaji. Genetics of foundry metals [M]. Jinan: Shandong science and technology press, 1998. (in Chinese)
- [13] 王玉青. 合金熔体的黏滞特性研究[D]. 山东: 山东大学, 2007.
Wang Yuqing. Investigation of viscous characteristics for alloy melts [D]. Shandong: Shandong University, 2007. (in Chinese)