

文章编号: 1004-0609(2004)01-0093-06

Sr-Sb 包晶合金的快速凝固^①

关翔锋, 朱定一, 陈丽娟, 汤 伟
(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

摘 要: 设计了一种用于 Sr-Sb 等滑动轴承合金的无容器接触深过冷快速凝固装置。并以热流分析为基础, 利用传热模型和物理模型计算了 Sr-16% Sb(质量分数) 过包晶合金在本装置中的冷却速度。结果表明: 在粒子直径为 4mm 时, 粒子的冷却速度为 3.1×10^2 K/s; 当粒子直径为 0.1mm 时, 冷却速度达到了 10^5 K/s。Sr-Sb 包晶合金组织显著细化, 初生相 SnSb 化合物高度弥散化。

关键词: Sr-Sb 包晶合金; 无容器凝固装置; 快速凝固; 晶粒细化

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

Rapid solidification of Sr-Sb peritectic alloy

GUAN Xiang-feng, ZHU Ding-yi, CHEN Li-juan, TANG Wei

(School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A new containerless rapid solidification device used to prepare Sr-Sb journal bearing alloys was developed. Based on the theory of heat flux, the cooling rate of Sr-16% Sb hyperperitectic alloy prepared by the device was calculated by means of modes of heat transfer and physics. The calculation results indicate that the cooling rate of a 4mm size droplet is 3.1×10^2 K/s and the cooling rate of a 0.1mm size droplet is 10^5 K/s. The experiment results show that the rapidly-solidified Sr-16% Sb hyperperitectic alloy exhibits notably refined grain and highly dispersed primary intermetallic SnSb phase, indicating that the device achieved grain refinement effects.

Key words: Sr-Sb peritectic alloy; containerless solidification device; rapid solidification; grain refinement

Sr-Sb 包晶合金, 也称巴氏合金, 是工业领域中一种重要的滑动轴承材料, 具有广泛的应用价值。Sr-Sb 合金的磨损性能与作为硬质点的初生相 SnSb 相的数量和形态有关。一般来说, SnSb 相的数量越多, 合金的耐磨性也越好。但是随着 SnSb 相的数量增多, SnSb 相的尺寸也变大, 在磨损时大尺寸的 SnSb 相容易脱落, 加剧合金磨损失效。因此, 细化 SnSb 相的尺寸成为提高 Sr-Sb 合金耐磨性的有效途径之一^[1, 2]。深过冷和快速凝固技术能够显著细化合金的微观结构尺寸^[3]。落管无容器处理快速凝固技术是将合金熔体在充有一定气体介质的管子中自由下落并完成冷却与凝固过程。落管技

术制备出的快速凝固粒子直径一般在 $25 \sim 2 \times 10^3$ μm , 粒子尺寸范围窄^[4-6]。要研究尺寸较大的液态金属粒子的凝固需要增加落管的高度, 但由于这些装置造价极高, 因此大尺寸液态金属粒子的研究及应用受到限制。本文作者设计了一种用于 Sr-Sb 滑动轴承合金的无容器接触深过冷快速凝固装置, 可制备出直径为 0.1~5mm 范围的 Sr-Sb 深过冷快速凝固合金粒子; 模拟计算了 Sr-16% Sb 合金快速凝固粒子在本装置采用的硅油冷却介质及目前落管采用的氮气冷却介质中的冷却速度, 并进行了比较; 采用数学模型研究了 Sr-16% Sb 合金快速凝固粒子的冷却速度及形核过冷度与粒子直径之间的关系。

① 基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(A0210008)

收稿日期: 2003-02-26; 修订日期: 2003-05-23

作者简介: 关翔锋(1979-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 关翔锋, 电话: 0591-7893540; E-mail: guanxf97@sohu.com

1 实验

1.1 实验方法

采用纯度为 99.99% (质量分数) 的纯 Sn 和 99.99% (质量分数) 的纯 Sb, 按质量比配制 Sn-16% Sb 合金。

利用硅油净化配制好的金属, 减少合金中的杂质。将净化后的合金作无容器接触深过冷快速凝固实验, 实验装置如图 1 所示。将净化好的合金放入玻璃熔炼室中加热, 待合金熔化后, 通过压力泵施加压力使液态合金直接喷入直立式充满硅油的冷凝落管中, 最后在落管底部收集凝固后的金属粒子。组织微观 MM6 型宽视场金相显微镜进行观察。

1.2 实验装置

图 1 所示为设计的无容器接触深过冷快速凝固装置示意图。可以看出, 实验是将 Sn-Sb 等滑动轴承合金在硅油中净化熔炼, 并直接喷入充满硅油的直立式落管中, 使其在自由沉降过程中实现无容器接触深过冷快速凝固。整个熔炼和凝固过程均在超洁净的环境中完成, 凝固的金属粒子表面无任何氧化, 表面光亮洁净, 凝固过程不与固态容器壁接

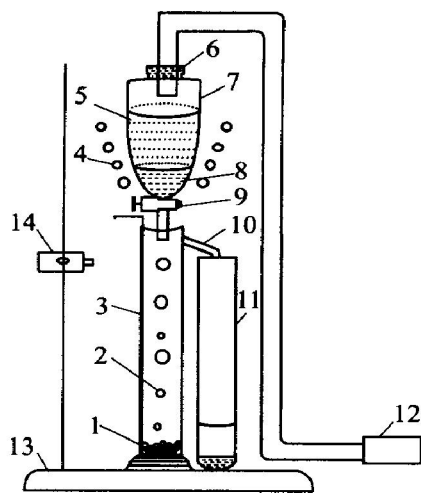


图 1 无容器接触深过冷快速凝固装置示意图

Fig. 1 Sketch of containerless rapid solidification device

- 1—Collector; 2—Room-temperature silicone oil;
3—Glass tube; 4—Heat generator;
5—High-temperature silicone oil;
6—Sealing plug; 7—Glass smelting chamber;
8—Liquid metal; 9—Rotary valve;
10—Overflow hole; 11—Silicone oil receptor;
12—Force pump; 13—Fixed base;
14—Infrared thermoscope

触, 因而防止了氧化及容器壁异质晶核诱发形核的影响, 使液态金属在凝固前获得了深过冷。

2 传热分析

2.1 传热类型的确定

液滴快速凝固过程中的热流问题可以分为牛顿冷却与非牛顿冷却 2 种方式, 为了定量区分这 2 种传热类型, 可用一无量纲比奥数 B_i 表示^[7]:

$$B_i = \frac{hL_c}{k} \quad (1)$$

式中 L_c 为特征长度, 等于液滴半径的 $1/3$; k 为液滴的导热系数; h 为表面向环境的热转换系数。 h 可以通过以下公式进行计算^[8]:

$$h = \left(\frac{k_f}{D} \right) \{ 2 + 0.6 \left[\left(\frac{vD\rho_f}{\eta_f} \right)^{0.5} \left(\frac{c_f \eta_f}{k_f} \right)^{0.3} \right] \} \quad (2)$$

式中 D 为粒子直径; k_f 为冷却介质热传导系数; ρ_f 为冷却介质的密度; η_f 为冷却介质粘度; c_f 为冷却介质比热容; v 为粒子下落速度。

当 $B_i < 0.01$ 时, 属于牛顿冷却; 当 $B_i > 0.01$ 时, 属于非牛顿冷却。

2.2 热流分析

在牛顿冷却条件下, 从熔体内部通过界面传到冷却介质中去的热流速率可表示为

$$\frac{dQ}{dt} = hA_0(T - T_A) \quad (3)$$

式中 A_0 为热流通过的界面面积; T 为熔体温度; T_A 为冷却介质温度, 假定它在凝固过程中保持不变, 熔体冷却需要传出的热流速率为^[9]

$$\frac{dQ_2}{dt} = c_p \cdot \rho \cdot A_0 \cdot L_c \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (4)$$

式中 c_p 为熔体的定压比热; ρ 为熔体密度。

将液滴近似当作球体, 则 $L_c = \frac{1}{6}D$, D 为液滴直径。上式即为

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{1}{6} c_p \cdot \rho \cdot A_0 \cdot D \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (5)$$

在熔体开始凝固前, 即 $T_N < T < T_m$ 时, 其中 T_N 为开始形核温度, T_m 为熔体温度, 热流平衡可表示为

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{dQ_2}{dt} \quad (6)$$

即

$$hA_0(T - T_A) = c_p \cdot \rho \cdot A_0 \cdot L_c \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)$$

因此, 在熔体开始凝固前, 冷却速度 v 可根据下式

计算:

$$v = \frac{dT}{dt} = \frac{6h(T - T_A)}{c_p \cdot \rho \cdot D}$$

(7)

3 形核过冷度的确定

根据经典的形核理论, 稳态形核率可以根据下面的公式进行计算^[10]:

$$I_{ss}(T) = I_0 \cdot \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3(T_L)^2}{3(\Delta H_m)^2(\Delta T)^2kT} f(\theta) \right] \times \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

(8)

式中 I_0 为形核率系数, 约为 $10^{41} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; σ 为液固界面能; ΔH_m 为熔化潜热; R 为摩尔气体常数; k 为 Boltzmann 常数; Q 为扩散激活能; θ 为液相对异质晶核的润湿角, 润湿角因子可通过下式计算:

$$f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4$$

(9)

在某一过冷度下的稳态形核率可以通过下面公式计算:

$$I_{ss} \cdot V \cdot \Delta t = n$$

(10)

式中 V 为给定的体积; Δt 为样品的凝固时间; n 为给定体积中的等轴晶的数目。

假定当第 1 个晶核形成时, 表示粒子的形核过程的开始。根据式(10), 形核开始的临界条件可以表达为^[11]

$$V_p \cdot \int_{T_N}^{T_L} \frac{I_{ss}}{v_p} dT = 1$$

(11)

式中 V_p 为粒子的体积; T_N 为形核温度; T_L 为液相温度; v_p 为粒子的冷却速度。

根据 Hirth^[12] 的推导, 可将上式简化为

$$\frac{0.01 I_{ss}(T_N) V_p (T_L - T_N)}{v_p} \approx 1$$

(12)

结合式(8)和(12), 就可得出形核温度 T_N , 从而得到形核过冷度 $\Delta T = T_L - T_N$ 。

4 结果与讨论

4.1 数值模拟

通过计算可知, 粒子直径小于 6mm 的 Sn-16% Sb 过包晶合金在硅油和氮气中的比奥数 B_i 均小于 0.01, 所以, 可以利用式(7)计算粒子在这 2 种冷却系统中的形核前冷却速度。计算所用数据见表 1, 2。

图 2 所示为 Sn-16% Sb 过包晶合金粒子冷却速

表 1 Sn-16% Sb 过包晶合金热物性参数^[13]

Table 1 Thermophysical properties of Sn-16% Sb hyperperitectic alloy

$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$c_p / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
69.936	7213.8	231.1
$\sigma / (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	T_L / K	$Q / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.118	581	1136.1

表 2 硅油及氮气的热物性参数

Table 2 Thermophysical properties of silicone oil and N₂ gas

Quenching medium	$k / (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
Silicone oil ^[14]	0.145	884.10
N ₂ gas ^[15]	0.026	1.16
Quenching medium	$\eta / (\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2})$	$c_p / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Silicon oil ^[14]	0.486	1.909
N ₂ gas ^[15]	1.780×10^{-5}	1.040

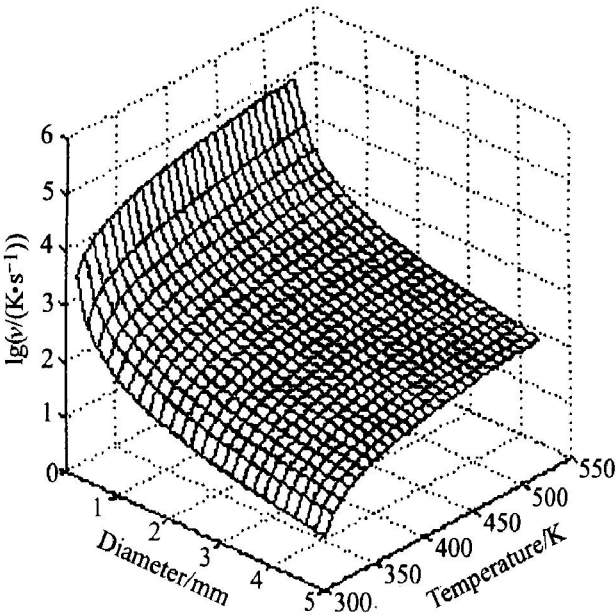


图 2 粒子冷却速度与粒子直径及形核温度之间的关系

Fig. 2 Relationships of cooling rate vs droplet diameter and nucleation temperature

度与粒子直径及形核温度之间的关系。可见, 在形核温度相同的情况下, 随着粒子直径的增大, 冷却速度不断减小; 对同一直径的粒子, 随着温度的降低, 冷却速度也呈下降趋势。

图 3 所示为 Sn-16% Sb 过包晶合金在形核温度

为 550K 时粒子直径与冷却速度的关系。可以看出, 当液滴直径为 4mm 时, 冷却速度为 3.1×10^2 K/s; 当液滴直径为 0.1mm 时, 冷却速度达到了 1×10^5 K/s。

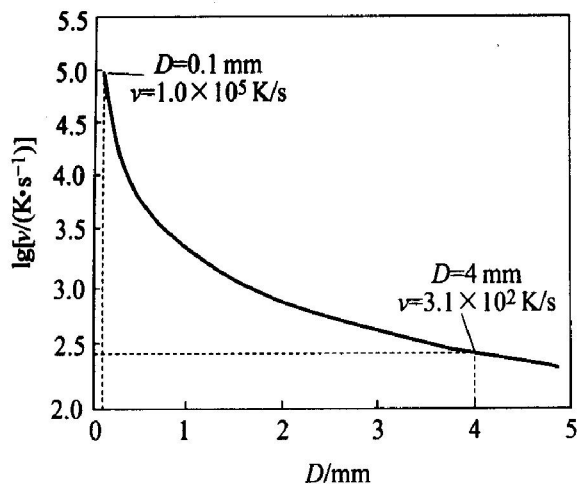


图 3 形核温度 550K 时粒子直径与冷却速度的关系

Fig. 3 Relationship of cooling rate vs diameter of droplets at 550K

图 4 所示为在硅油和氮气 2 种不同的冷却介质中, 快速凝固粒子直径与冷却速度的关系。可以看到, 在粒子直径相同的情况下, 硅油中粒子的冷却速度比在氮气中的冷却速度大了约 1 个数量级。因此, 本实验装置的冷却能力超过了目前氮气冷却系统的冷却能力。

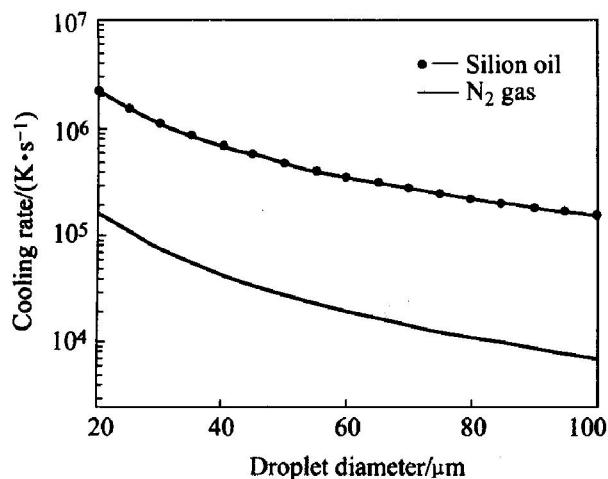


图 4 不同冷却介质中凝固粒子直径与冷却速度的关系

Fig. 4 Relationships of cooling rate vs diameter of droplets in different quenching mediums

图 5 所示为不同润湿角条件下, 快速凝固粒子的尺寸与过冷度之间的关系。可以看出, 润湿角相同时, 随粒子直径的增大, 所获得的过冷度变小。

当粒子尺寸小于 1mm 时, 过冷度变化幅度较大。相同直径条件下, 当润湿角增大时, 粒子的过冷度迅速变大。润湿角 θ 越大, 即润湿角因子 $f(\theta)$ 值越大, 表示粒子中异质形核的影响越小, 粒子就能获得更大的过冷度。因此, 实验中合金的净化程度直接影响到快速凝固粒子的过冷度。

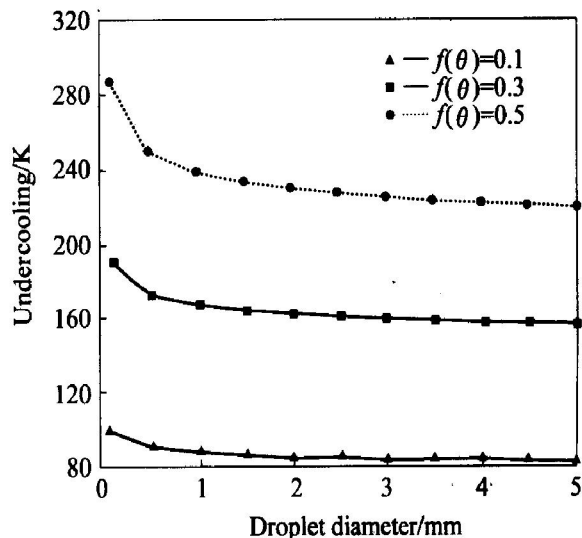


图 5 不同润湿角条件下快速凝固粒子形核过冷度与粒子直径的关系

Fig. 5 Relationships of nucleation undercooling vs droplet diameter with different catalyst

4.2 凝固组织

图 6 所示为根据实验测量值做出的粒子尺寸分布图, 其曲线呈典型的正态分布。可见, 制备出的粒子大部分尺寸都在 1~4mm 范围内。

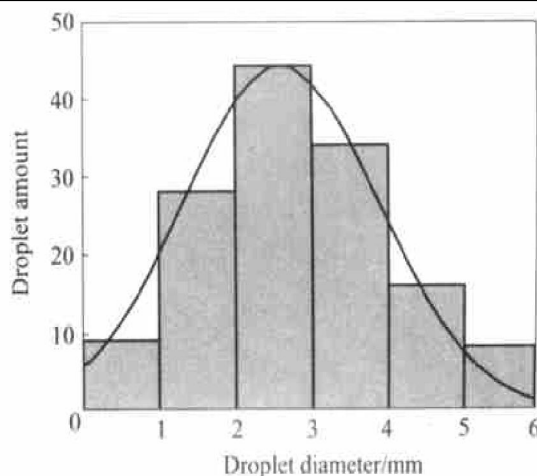


图 6 Sr-16% Sb 过包晶合金粒子尺寸的正态分布

Fig. 6 Particle size normal distribution of Sr-16% Sb hyperperitectic alloy

图 7 所示为快速凝固实验制备出的部分大尺寸 Sr-16% Sb 过包晶合金快速凝固粒子形貌。可以看

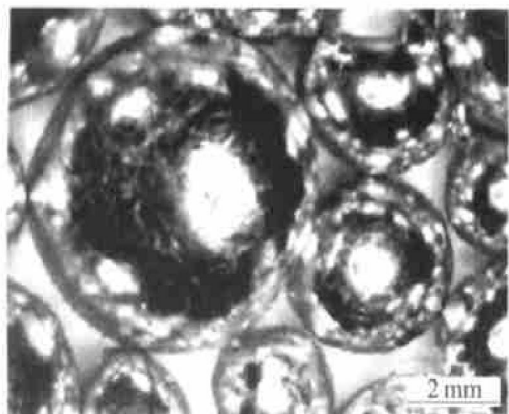


图 7 部分大尺寸 Sr-16% Sb 过包晶合金快速凝固粒子形貌

Fig. 7 Morphology of some large size droplets of Sr-16% Sb hyperperitectic alloy

到, 制备出的粒子表面光亮, 无任何氧化。

图 8 所示为 Sr-Sb 包晶合金相图。可以看出, Sr-16% Sb 包晶合金属过包晶合金, 熔点温度为 581 K。平衡结晶组织由初生相 SnSb 化合物和 β 固溶体组成。

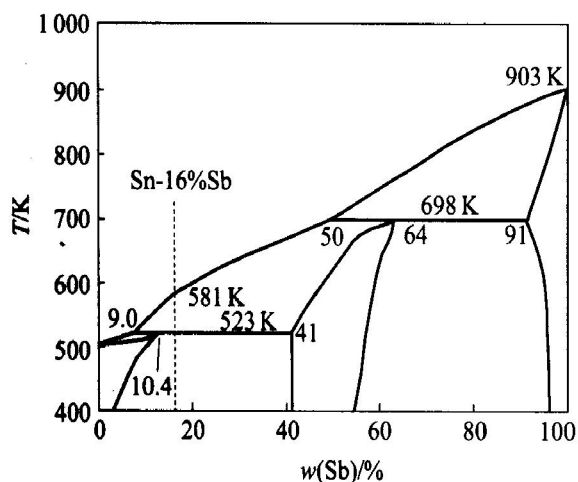


图 8 Sr-Sb 合金相图

Fig. 8 Phase diagram of Sr-Sb alloy

图 9(a) 所示为 Sr-16% Sb 合金在普通工业条件下缓慢凝固的组织。初生相 SnSb 化合物形成粗大尖角块状相, 尺寸约为 $100\mu\text{m}$ 。Sr-16% Sb 滑动轴承合金在普通工业条件下凝固时, 发生了密度偏析, 密度大的 Sn 沉到坩埚的底部, 而密度较小的 SnSb 化合物浮于上部, 造成材料组织的宏观不均匀分布(图 9(b))。

图 10 所示为直径 3.7mm 和 0.1mm 液滴在深过冷快速凝固条件下形成的组织。可以看到, 随着凝固粒子直径的减小即过冷度的增大, SnSb 初生相的尺寸逐渐细化, 均匀细小分布在基体中, 并且

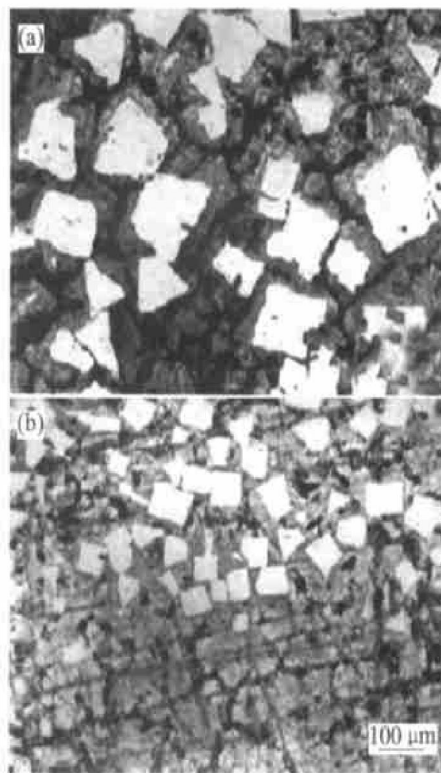


图 9 Sr-16% Sb 过包晶合金在不同过冷度下形成的缓慢凝固组织

Fig. 9 Microstructures of Sr-16% Sb hyperperitectic alloys at different undercoolings

(a) $-\Delta T = 3\text{K}$, slow solidification structure;
(b) $-\Delta T = 12\text{K}$, macroscopic segregation structure

其形貌由尖角块状相转变为细小粒状, 图 10(a) 中初生相 SnSb 的尺寸被细化至 $30\mu\text{m}$, 图 10(b) 中初生相 SnSb 的尺寸平均为 $3\mu\text{m}$, 为缓慢凝固条件下尺寸的 $1/30$, 呈现弥散状分布于合金的基体中。细化效果十分显著, 已达到了目前国内外高真空落管对组织的细化水平。另外, 在普通工业条件下凝固出现的宏观偏析组织已经消除(图 10)。

5 结论

1) 通过自行设计的无容器快速凝固装置, 可制备出直径为 0.1~5mm 的 Sr-Sb 包晶合金快速凝固粒子。粒子表面光亮, 无任何氧化。

2) 在本实验条件下, 当粒子直径为 4mm 时, 粒子的冷却速度为 $3.1 \times 10^2 \text{ K/s}$; 当直径为 0.1mm 时, 粒子的冷却速度达到了 10^5 K/s , 表现出快速凝固的特征。

3) 获得的 Sr-16% Sb 过包晶合金快速凝固粒子, 组织显著细化, 初生相 SnSb 化合物高度弥散,

Fig. 10 Microstructures of rapid solidification droplets of Sn-16% Sb hyperperitectic alloys

(a) $D = 3.7\text{mm}$, faceted primary intermetallic phase;
(b) $D = 0.1\text{mm}$, highly dispersed primary particles

消除了宏观偏析组织。

REFERENCES

- [1] Beshai M H N, Habib S K, Yassein A M, et al. Effect of SnSb particle size on creep behaviour under power law regime of Sn-10% Sb alloy [J]. Cryst Res Technol, 1999, 34(1): 119 - 126.
- [2] Allen W P, Perepezko J H. Solidification of undercooled Sn-Sb peritectic alloys (part I): microstructural evolution [J]. Metall Mater Trans A, 1991, 22: 753 - 764.
- [3] 朱定一, 杨晓华, 魏炳波. Cu-Cr 二元过共晶合金的深过冷及快速凝固 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 891 - 896.
ZHU Ding-yi, YANG Xiao-hua, WEI Bing-bo. Rapid solidification microstructures of Cu-Cr binary hypereutectic alloy at deep undercooling [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 891 - 896.
- [4] 许应凡, 陈红, 王文魁. 20m 落管中 Pd-Ni-P 合金的过冷与过饱和固溶相的形成 [J]. 物理学报, 1992, 41(7): 1111 - 1118.
- 速凝固冷却速率的估算 [J]. 上海交通大学学报, 1997, 31(4): 40 - 43.
- SUN Bao-de, LI Ding-qiang, XU Ying, et al. Calculation of cooling rate of melt spun NiAl intermetallics [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1997, 31(4): 40 - 43.
- [10] Han X J, Yang C, Wei B, et al. Rapid solidification of highly undercooled Ni-Cu alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 307: 35 - 41.
- [11] Shukla P, Mandal R K, Nojha S. Non-equilibrium solidification of undercooled droplets during atomization process [J]. Bull Mater Sci, 2001, 25(5): 547 - 554.
- [12] Hirth J P. Nucleation, undercooling and homogeneous structures in rapidly solidified powders [J]. Metall Mater Trans A, 1978, 9: 401 - 404.
- [13] Kreith F, Bohn M S. Principles of Heat Transfer [M]. New York: Harper & Row Publishers Inc, 1986. 649 - 650.
- [14] 中国科学院兰州化学物理研究所. 硅油 [M]. 兰州: 甘肃人民出版社, 1973. 110 - 112.
The Chemical Physics Institute of Chinese Academy of Sciences. Silicone Oil [M]. Lanzhou: Gansu People Publishing Company, 1973. 110 - 112.
- [15] Lienhard J H. A Heat Transfer Text Book [M]. New Jersey: Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, 1981. 502 - 503.

(编辑 陈爱华)