

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0148- 04

过偏晶合金 Ni-40%Pb 深过冷凝固组织^①

郑红星, 陈倬麟, 郭学锋

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

[摘 要] 采用熔融玻璃净化与循环过热相结合的方法研究过冷 Ni-40% Pb(质量分数) 过偏晶合金的组织演化规律。结果发现: 过偏晶合金在快速凝固阶段本质上是以枝晶方式生长; 当 $\Delta T < 50$ K 时, 合金组织为粗大枝晶+枝晶间 Pb 相+团块状 Pb 相; 当 $100 < \Delta T < 198$ K 时, 合金组织宏观偏析严重; 当 $\Delta T = 292$ K 时, 合金组织呈粒状晶, 第二相均匀弥散分布。分析表明: 凝固组织宏观偏析与快速凝固阶段固液相变速率和体系残余液相分数有关; 粒状晶粒化机制属于枝晶碎断-再结晶机制。

[关键词] 深过冷; Ni-Pb 过偏晶合金; 枝晶生长; 组织粒化

[中图分类号] TG111.4

[文献标识码] A

偏晶合金属于难混溶合金, 其相图中存在一个不混溶区, 当高温熔体进入该区时, 密度相差显著的两种液相在重力作用下便会出现严重的两相分离现象, 所以地面常规技术常无法制备出具有实用价值的均质偏晶合金^[1]。目前偏晶合金的研究主要集中在分析地面重力和微重力条件下导致的两种液相难混溶机制方面^[2~6], 相对来说, 非平衡快速凝固条件下的凝固行为研究较少^[7~9]。深过冷技术作为实现快速凝固的方法之一, 凝固过程易于控制且合金熔体深过冷的获得, 原则上不受其体积限制, 因而成为研究非平衡条件下合金熔体形核与生长规律^[10, 11]的重要手段。作者选择 Ni-40% Pb(质量分数, 下同) 过偏晶合金作为研究对象, 采用熔融玻璃净化与循环过热相结合的方法使其获得深过冷, 通过分析不同过冷区间的组织演化, 研究其快速凝固生长机制。

1 实验过程

过冷实验在高频感应加热装置上进行。实验时首先将 B₂O₃ 玻璃净化剂在石英坩埚中熔化, 再加入预先称量好的 Ni, Pb 合金料(纯度均大于 99.99%), 在熔融玻璃保护下原位熔配 Ni-40% Pb 合金, 随即进行循环过热, 依靠净化剂的吸附作用和循环过热去除、分解、钝化合金中可能作为形核衬底的夹杂物, 以此获得深过冷。在预定的过冷度

下, 用 Ni 针人工触发试样表面形核。温度由经标准双铂铑热电偶标定的红外温度计监测, 相对误差 ± 5 K, 响应时间小于 1 ms。

试样 8~ 10 g, 经 5% FeCl₃ 水溶液腐蚀后, 在 Neophot-1 型光学显微镜下观察组织并用 TN-5400 能谱仪分析微区成分。

2 实验结果

过偏晶合金 Ni-40% Pb 在 0~ 292 K 过冷度范围内呈现 3 类不同的凝固组织。当 $\Delta T < 50$ K 时, 凝固组织由粗大枝晶、枝晶间 Pb 相和团块状 Pb 相组成, 且过冷度越大, Pb 团分布越均匀、越圆整(图 1(a), (b))。当 $100 < \Delta T < 198$ K 时, 基体凝固组织由细密枝晶、枝晶臂上的细密 Pb 颗粒和枝晶间 Pb 相组成, 且过冷度越大, 枝晶臂上的 Pb 颗粒分布越细密(图 1(c), (d)); 另外在此过冷区间, 可以清楚地观察到试样顶部有 L₂ 相被“挤出”, 挤出部分的金相组织由 Pb 基体和少量破碎枝晶组成(图 1(e))。当 $\Delta T = 292$ K 时, 凝固组织中枝晶发生明显粒化, 凝固组织由粒状晶、均匀弥散分布的细小 Pb 颗粒和少量尺寸较大的 Pb 颗粒组成(图 1(f))。EDS 分析微区成分结果表明: $\Delta T = 176$ K 时基体内枝晶 Pb 含量为 17.26%(质量分数, 下同); $\Delta T = 292$ K 时粒状晶内部 Pb 含量为 28.94%, 平直晶界(图 1(f)中箭头所示处)和重熔区域分别为 32.42% 和 73.26%。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59871041); 陕西省教委科研基金资助项目(99JK223)

[收稿日期] 2000- 12- 08; [修订日期] 2001- 04- 16

[作者简介] 郑红星(1978-), 男, 硕士。

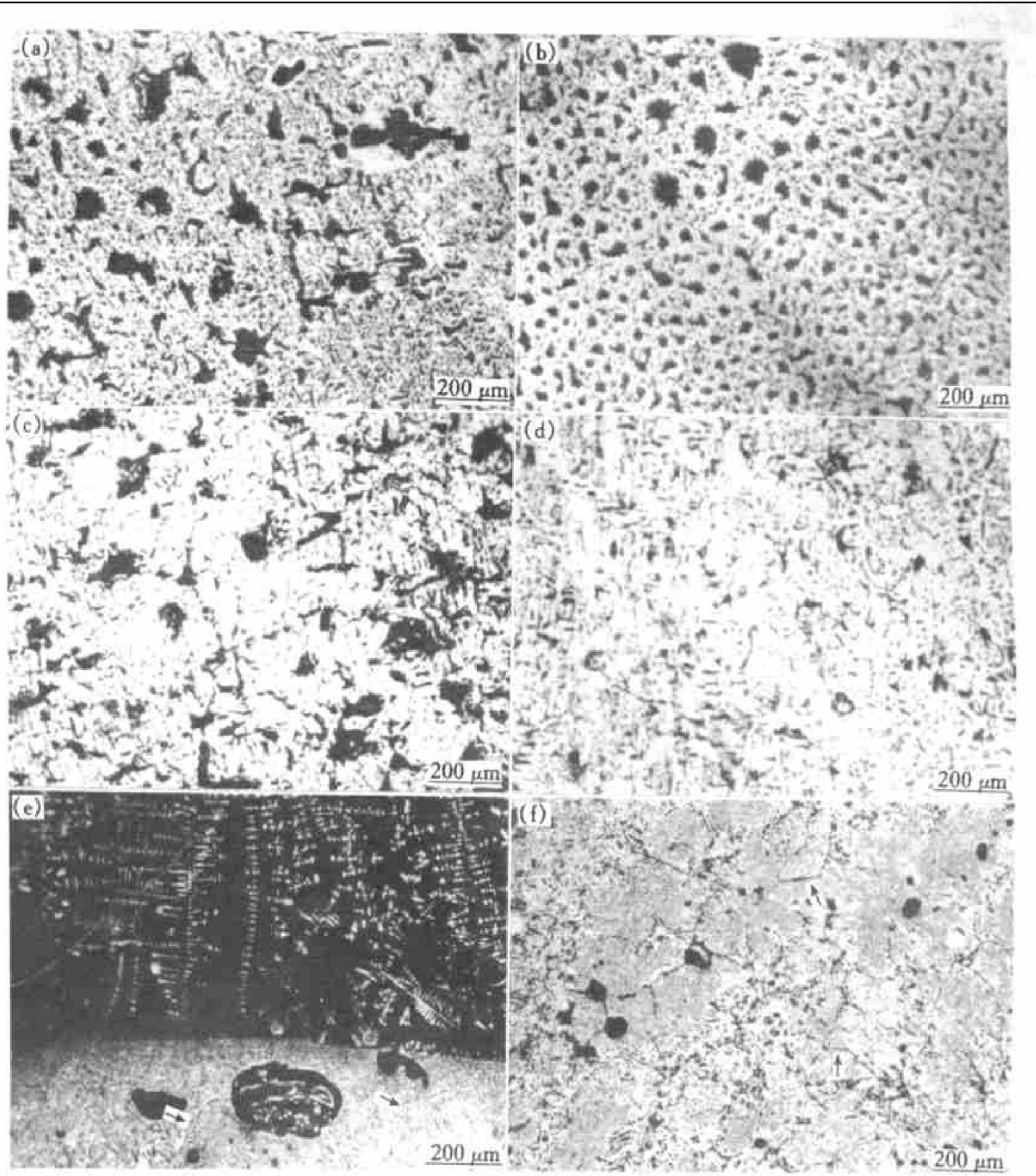


图 1 不同过冷度下 Ni40% Pb 过偏晶合金的凝固组织

Fig. 1 Solidification structures of Ni40% Pb(mass fraction)
hypermonotectic alloys under different undercoolings

(a) $-\Delta T = 33\text{ K}$; (b) $-\Delta T = 55\text{ K}$; (c) $-\Delta T = 100\text{ K}$; (d) $-\Delta T = 176\text{ K}$; (e) $-\Delta T = 176\text{ K}$; (f) $-\Delta T = 292\text{ K}$

3 分析与讨论

对于 Ni40% Pb 过偏晶合金，小过冷凝固组织由粗大枝晶、枝晶间 Pb 相和团块状 Pb 相组成。由 Ni-Pb 偏晶相图可知，过偏晶合金在小过冷条件下按照平衡凝固模式应该首先发生熔体分相，即 $L \rightarrow L_1 + L_2$ 。但从凝固组织来看，凝固前并未发生这一分相过程，而是在快速凝固阶段首先形成枝晶组织，类似于单相合金凝固模式。然而，理论上在小

过冷条件下过偏晶合金不应形成初生枝晶，可能实验过程中由于过冷熔体中的某种扰动，引起局域枝晶形核，从而发生枝晶的深过冷快速凝固。目前该过冷区间凝固行为正处于研究阶段。

中等过冷范围内(100~ 198 K)，合金熔体的起始形核过冷度已经远低于偏晶反应的平衡温度，按照传统凝固理论，凝固过程应该首先发生偏晶反应，但从凝固组织可以看出，基体凝固组织与单相合金凝固过程中形成的枝晶组织类似。分析认为，合金熔体在该过冷区间已进入单相亚稳延伸区域，

快速凝固阶段按照单相合金的匀晶凝固模式进行, 首先形成初生枝晶, 随后体系快速再辉, 温度回升, 分布于初生枝晶间的残余液相按照平衡凝固模式发生分相/ 偏晶等后续反应。L₂ 相在共晶温度 (597 K) 附近发生共晶反应, 形成 $\alpha + (\text{Pb})$ 。在该过冷区间, 枝晶生长速度很高, $\Delta T = 176 \text{ K}$ 时的能谱分析结果说明此时溶质截留现象已很明显, 形成的初生细密枝晶含 Pb 量严重过饱和, 导致最终基体凝固组织中的枝晶臂上弥散析出的 Pb 颗粒非常细密; 另外由于液固相变驱动力较大, 且快速凝固阶段残余液相仍然较多, 出现液相被“挤出”现象, 整个“挤出”的动态过程自始至终清晰可见, 挤出时顺势带出部分初生枝晶, 枝晶在挤出过程中发生破碎 (图 1(e))。

当 $\Delta T = 292 \text{ K}$ 时, 试样表面没有发现液相被“挤出”现象, 这主要是大过冷状态下, 枝晶生长过程中发生严重溶质截留, $\Delta T = 292 \text{ K}$ 时粒状晶内部 Pb 含量已高达 28.94%, 而且快速凝固阶段枝晶间残余液相甚少, 因此, 没有熔体被“挤出”, 而且凝固组织发生了显著的粒化转变。图 1(f) 中可清楚地观察到再辉重熔的痕迹呈树枝状, 再辉重熔后体系的少量残余液相在随后的缓慢冷却过程中局部偏聚于晶界附近, 形成个别尺寸较大的 Pb 颗粒。对于枝晶粒化机制, 目前主要有枝晶碎断-再结晶^[12~14]和枝晶重熔^[15, 16]等观点, 显然根据组织演化, 该过冷粒化不应归咎于枝晶重熔, 否则将无法解释中、小过冷区间枝晶形貌保持完整这一事实; 另外从图 1(f) 中可以看出部分晶界明显不位于重熔区域, 能谱分析结果表明: 平直晶界与粒状晶内部的 Pb 含量接近, 而与重熔区域的差别较大, 也进一步说明粒状晶晶界不是枝晶重熔后枝晶段外延生长的产物。实验中, 伴随着再辉过程的进行, 试样发出强烈爆鸣声, 说明液固相变速率极高, 枝晶固相不同部位的不均匀收缩以及枝晶骨架间高速流动的熔体对枝晶的冲刷都必将引起枝晶内应力骤然升高; 另外, 枝晶生长速度很高时, 组织中的点、线、面缺陷也很多^[14], 大量溶质截留、因晶格畸变而产生的巨大能量以缺陷形式存在于晶粒内部, 所有这一切的共同作用, 促使枝晶变形、断裂甚至发生全面碎断, 随后在高温阶段枝晶段移动、合并, 晶界形成并发生迁移, 据此作者支持枝晶碎断-再结晶机制这一观点。

从图 1(e) 还可以发现, 试样基体的边缘组织 (约 600 μm) 与图 1(f) 中的过冷粒状晶组织类似, 在此局部区域内细小 Pb 颗粒均匀弥散分布, 而且可

以发现有个别晶界正欲萌芽形成 (图 1(e) 中箭头所示), 但尚未形成单个枝晶块单元。分析认为: 这主要是因为熔体凝固时边缘固相 (初始凝固区) 内应力较大引起的局部枝晶碎断所致, 而基体内部的内应力尚不足以引起初生枝晶发生全面碎断, 因此基体组织仍保持枝晶的完整形貌, 这一现象同样出现在过冷度 154 K 和 198 K 试样的凝固组织中。

4 结论

1) 采用熔融玻璃净化与循环过热相结合的方法使大体积 Ni40% Pb 过偏晶合金获得 292 K 大过冷度。

2) Ni40% Pb 过偏晶合金在快速凝固阶段本质上是以枝晶方式生长; 当 $\Delta T < 50 \text{ K}$ 时, 合金组织为粗大枝晶+ 枝晶间 Pb 相+ 团块状 Pb 相; 当 $100 < \Delta T < 198 \text{ K}$ 时, 合金组织宏观偏析严重; 当 $\Delta T = 292 \text{ K}$ 时, 合金组织呈粒状晶, 第二相均匀弥散分布, 粒状晶粒化机制属于枝晶碎断-再结晶机制。

[REFERENCES]

- [1] Chadwick G A. Monotectic solidification [J]. *Br J App Phys*, 1965, 66: 1095– 1097.
- [2] Carlbery T, Fredriksson H. The influence of microgravity on the solidification of Zr-Bi immiscible alloys [J]. *Metall Trans*, 1980, 11A: 1665– 1676.
- [3] ZHAO Jiuzhou (赵九州). Zr-Pb 偏晶合金液-液相分离机制及凝固行为 [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1994.
- [4] Predel B. Constitution and thermodynamics of monotectic alloys—a survey [J]. *JPE*, 1997, 18(4): 327– 337.
- [5] Witt A F, Gatos H C, Lichtensteiger M, et al. Crystal growth and steady state segregation under zero gravity: InSb [J]. *J Electrochem Soc*, 1975, 22: 276: 283.
- [6] Stoecker C, Ratke L. New ‘ Jackson-Hunt ’ model for monotectic composite growth [J]. *J Cryst Growth*, 1999, 203(4): 582– 593.
- [7] LIU Yuan (刘 源), GUO Jing-jie (郭景杰), JIA Jun (贾 均), et al. 快速凝固 Al-In 偏晶合金的显微结构 [J]. *Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*, 2000, 36 (12): 1233– 1236.
- [8] Munitz A, Abbaschian R. Liquid separation in Cu-Co and Cu-Co-Fe alloys solidified at high cooling rates [J]. *J Mater Sci*, 1998, 33: 3639– 3649.
- [9] SUN Zhan-bo (孙占波), SONG Xiao-ping (宋晓平), HU Zhu-dong (胡柱东), et al. 深过冷条件下 Cu-Co 合

- 金的液相分解 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2001, 11(1): 68–73.
- [10] Perepezko J H. Nucleation in undercooled liquids [J]. Mater Sci Eng, 1984, 65: 125–135.
- [11] Lipton J, Kurz W, Trivedi R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys [J]. Acta Metall Mater, 1987, 35(4): 957–964.
- [12] LIU Feng, GUO Xue-feng, YANG Gen-cang. Recrystallization mechanism for the grain refinement in undercooled DD3 single-crystal superalloy [J]. J Cryst Growth, 2000, 219: 489–494.
- [13] ZHENG Hong-xing, XIE Hui, GUO Xue-feng, et al. Structural evolution of undercooled single-phase Ni-2% Pb monotectic alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica(English letters), 2001, 14(1): 72–78.
- [14] GUO Xue-feng(郭学锋). 单相合金深过冷惰性涂层及涂层中的组织选择 [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 1999.
- [15] Kattamis T Z, Flemings M C. Dendrite structure and grain size of undercooled melts [J]. TMS-AIME, 1966, 236: 1523–1531.
- [16] Jackson K A, Hunt J D, Uhlmann D R, et al. On the origin of the equiaxed zone in castings [J]. TMS-AIME, 1966, 236: 149–158.

Solidification structures in deep undercooled Ni-40% Pb hypermonotectic alloys

ZHENG Hong-xing, CHEN Zhuo-lin, GUO Xue-feng

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology,
Xi'an 710048, P. R. China)

[Abstract] Structural evolution in undercooled Ni-40% Pb(mass fraction) hypermonotectic alloys was investigated systematically by employing the method of molten glass purification combined with superheating cycling. Within the achieved undercooling range of 0 to 292 K, the structures were classified into three categories. When the undercooling was less than 50 K, coarse dendrites and interdendritic lead lumps comprised the major characteristics of hypermonotectic alloys. With increasing the undercoolings into the range of 100 K to 198 K, the macrosegregation was serious. When the undercooling was up to 292 K, the granular grains formed, and the refined lead particles distributed homogeneously in the whole sample. Analytical result shows that the degree of macrosegregation is related to the solid/liquid phase transition velocity and the residual liquid fraction during the rapid solidification stage. The granulation mechanism of undercooled granular grains is owing to the dendrite breaking-up and recrystallization.

[Key words] deep undercooling; Ni-Pb hypermonotectic alloy; dendrite growth; structural granulation

(编辑 朱忠国)