

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0264-05

过冷 Ni-2Pb 单相偏晶合金的组织粒化^①

郑红星, 谢辉, 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了过冷 Ni-2Pb 单相偏晶合金的组织粒化机制。在 22~280 K 过冷度范围内, Ni-2Pb 合金组织发生两次粒化。当 $22\text{ K} < \Delta T < 66\text{ K}$ 时, 合金组织由普通树枝晶渐变为第一类粒状晶; 当 $\Delta T > 88\text{ K}$ 时, 合金组织由第一类粒状晶转变为深过冷树枝晶; 当 $\Delta T > 187\text{ K}$ 时, 合金组织骤然粒化为第二类粒状晶。BCT 模型分析表明: 第一类粒状晶的粒化机制为枝晶熔断-再结晶机制; 第二类为枝晶破碎-再结晶机制。

[关键词] 深过冷; 偏晶合金; 粒化机制

[中图分类号] TG111.4

[文献标识码] A

过冷单相合金普遍以枝晶方式生长, 近期研究^[1]表明, 此类合金存在 3 个临界过冷度 ΔT_1^* , ΔT_2^* , ΔT_3^* , 分别呈现普通树枝晶、第一类粒状晶、深过冷树枝晶、第二类粒状晶等 4 类不同的显微组织。第二类粒化现象被 Walker^[2]首次在过冷纯 Ni 熔体凝固过程中发现, 随后在 Cu-Ni^[3], Fe-Ni^[4] 和 Cu-O^[5] 等多种合金系中相继得到证实, 一致认为过冷单相合金凝固过程中的普遍现象^[6]。第一类粒化被认为是枝晶熔断-再结晶机制^[1], 而第二类粒化机制目前尚未达成共识, 先后提出了压力波形核^[7, 8]、枝晶重熔^[4, 9]、再结晶^[5]、临界生长速度^[3]等不同的粒化机制, 而且一直是凝固理论和凝聚态物理界研究的热点。Ni-Pb 合金系是一种实用合金, 易于获得深过冷, 其物性参数齐全, 是深过冷研究的理想偏晶合金系。本文作者选择 Ni-2Pb 单相偏晶合金为研究对象, 对照该合金不同过冷区间的组织特征, 从热力学计算及组织形态两方面阐述其组织演化规律, 着重分析其粒化机制。

1 实验方法

过冷实验在高频感应加热装置上进行。实验时首先将 B₂O₃ 玻璃净化剂在石英玻璃试管中熔化, 再加入 Ni, Pb 合金料(纯度均大于 99.99%), 在熔融玻璃保护下原位熔配成 Ni-2Pb 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, 从而获得深过冷。在预定的过冷度下, 用 Ni 针人工触发形核。合金的热历史由经标准双铂铑热电偶标定的红外温度计监测, 相对误差 $\pm 5\text{ K}$, 响应时间小于 1 ms。

试样质量约 8~10 g, 经 5% FeCl₃ 水溶液腐蚀后, 在 Neophot-1 型光镜下观察组织。

2 实验结果

在 22~280 K 过冷度区间内, Ni-2Pb 合金的显微组织发生 3 次变化, 呈现 4 类不同的显微组织。当 $22\text{ K} < \Delta T < 66\text{ K}$ 时, 合金组织由发达的普通树枝晶渐变为细小的、界面为不规则曲面的第一类粒状晶; 当 $\Delta T > 88\text{ K}$ 时, 合金组织由第一类粒状晶转变为深过冷树枝晶; 当 $\Delta T > 187\text{ K}$ 时, 合金组织骤然粒化为细小的第二类粒状晶。凝固组织如图 1 所示。

3 分析与讨论

根据 BCT 模型^[10], 对于 Ni-2Pb 二元合金, 凝固过程中枝晶尖端的过冷度由热过冷(ΔT_l)、成分过冷(ΔT_c)、曲率过冷(ΔT_r)和动力学过冷(ΔT_k) 4 部分组成, 即

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] 2000-08-01; [修订日期] 2000-10-14

[作者简介] 郑红星(1978-), 男, 硕士。

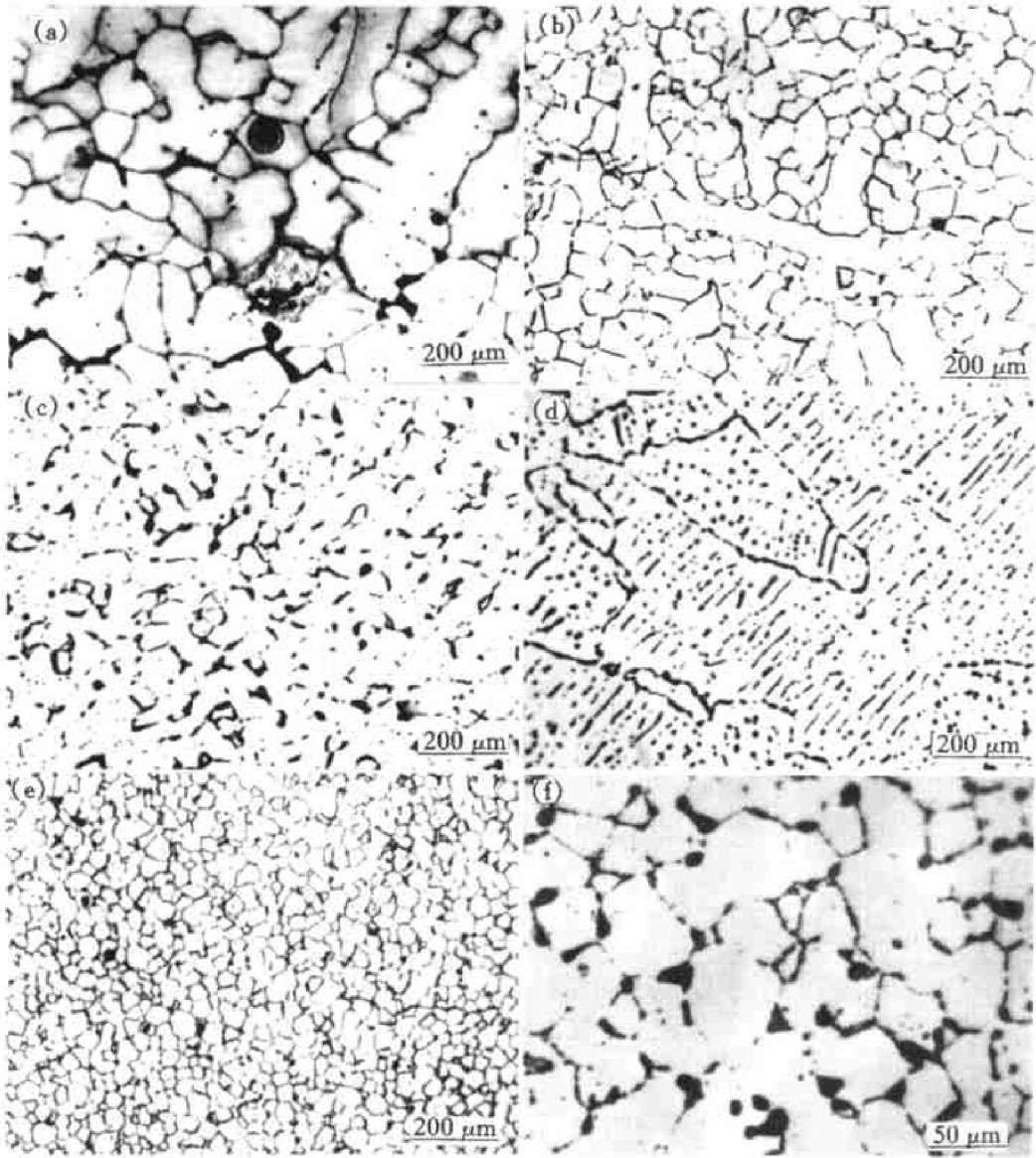


图 1 不同过冷度下 Ni2Pb 合金的微观组织

Fig. 1 Microstructures of Ni2Pb alloy under different undercoolings(a) $-\Delta T = 22 \text{ K}$; (b) $-\Delta T = 66 \text{ K}$; (c) $-\Delta T = 88 \text{ K}$; (d) $-\Delta T = 132 \text{ K}$; (e) $-\Delta T = 187 \text{ K}$; (f) $-\Delta T = 280 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k \\ &= \frac{\Delta H}{c_p} \text{Iv}(P_t) + m_L C_0 \cdot \\ &\quad \left[1 - \frac{m/m_L}{1 - (1-k) \text{Iv}(P_c)} \right] + \frac{2\Gamma}{R} + \frac{v}{\mu} \end{aligned} \quad (1)$$

式中^[11]

$$k = \frac{k_0 + (a_0/D)v}{1 + (a_0/D)v} \quad (2)$$

$$m = m_L \left[1 + \frac{k_0 - k(1 - \ln(k/k_0))}{1 - k_0} \right] \quad (3)$$

$$\mu = \frac{\Delta H v_0}{k_B T_L^2} \quad (4)$$

枝晶尖端半径 R 为^[12]

$$R = \frac{\sigma / (\Delta S \sigma^*)}{\frac{P_t \Delta H}{c_p} \xi_\alpha + \frac{2mP_c C_0 (k-1)}{1 - (1-k) \text{Iv}(P_c)} \xi_\alpha} \quad (5)$$

式中

$$\xi_\alpha = 1 - 1 / \sqrt{1 + (\sigma^* P_t^2)^{-1}} \quad (6)$$

$$\xi_\alpha = 1 + 2k / (1 - 2k - \sqrt{1 + (\sigma^* P_c^2)^{-1}}) \quad (7)$$

枝晶尖端液固相成分 C_L^* , C_S^* 分别为^[13]

$$C_L^* = \frac{C_0}{1 - (1-k) \text{Iv}(P_c)} \quad (8)$$

$$C_S^* = k C_L^* \quad (9)$$

快速凝固过程中的固相分数 f_s 为

$$f_s = \frac{C_L^* - C_0}{C_L^* (1-k)} \quad (10)$$

假设再辉过程中试样处于绝热状态, 严重的重熔和充分扩散使液固成分在再辉结束后的 T_R 温度下分别达到了均匀化^[13], 根据质量守恒定律得:

$$f_s^R C_S^R + (1 - f_s^R) C_L^R = C_0 \quad (11)$$

$$C_L^R = C_0 + (T_R - T_L) / m_L \quad (12)$$

$$C_S^R = k_0 C_L^R \quad (13)$$

再辉结束后固相分数 f_s^R 为^[14]

$$f_s^R = \frac{T_R - T_N}{\Delta H / c_p} \quad (14)$$

再辉过程中枝晶重熔分数 Δf_s 为

$$\Delta f_s = f_s^S f_s^R \quad (15)$$

再辉过程中无量纲过热度 ΔT_h 为

$$\Delta T_h = \frac{T_R - T_S}{m_L C_S^* (1 - 1/k_0)} \quad (16)$$

T_S 为快速凝固过程中枝晶成分 C_S^* 对应的平衡固相线温度。不同过冷度下凝固过程中体积变化速率^[14] 为

$$Q_L - Q_S = \frac{4}{3} \pi \frac{C_L^* - C_0}{C_L^* (1 - k)} \left| \frac{\Delta Q_m}{1 + \Delta Q_m} \right| \cdot v^3 \quad (17)$$

式中

$$\Delta Q_m = (1 - C_S^*) \Delta Q_{Ni} + C_S^* \Delta Q_{Pb} \quad (18)$$

以上式中各参数的物理意义分别为: ΔH 和 ΔS 分别为合金的熔化焓和熵; c_p 合金的比热容; I_v 为 Ivantsov 函数; μ 为界面动力学生长系数; m_L 和 k_0 为平衡时液相线斜率和溶质分配系数; k 和 m' 是与凝固速度相关的溶质分配系数和液相线斜率; P_L 和 P_c 分别为合金的热和溶质 Peclet 数; C_0 为合金成分; $\Gamma = \sigma / \Delta S$ 为 Gibbs-Thomson 系数; σ 为固液界面能; v 为枝晶尖端生长速度; v_0 为合金熔体中的声速; $\sigma^* = 1/4 \pi^2$ 为稳定性常数; a_0 为合金晶体原子间距; D 为合金原子扩散系数; T_N 为形核温度; C_L^R 和 C_S^R 分别为再辉温度为 T_R 时体系的平衡液、固相成分; ΔQ_{Ni} 和 ΔQ_{Pb} 分别为纯组元 Ni, Pb 熔化过程中的体积变化率。

图 2~ 6 所示为由式(1)~ (18)计算得到的枝晶尖端半径、各过冷度分量、枝晶尖端液固相的成分、再辉无量纲过热度、快速凝固过程中的固相分数和再辉结束后的固相分数以及再辉结束后固相的重熔分数、液固体积变化速率与总过冷度的关系。计算过程中所用热物性参数^[15] 如下: $\Delta H = 2.74 \times 10^9 \text{ J/m}^3$, $\alpha = 3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $\sigma = 0.240 \text{ J/m}^2$, $c_p = 7.5 \times 10^6 \text{ J/(m}^3 \cdot \text{K)}$, $m_L = -15.92 \text{ K/\%}$, $D = 6.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_0 = 0.1685$, $a_0 = 3.50 \times 10^{-10} \text{ m}$, $v_0 = 2000 \text{ m/s}$, $T_L = 1717 \text{ K}$, $\Delta Q_{Ni} = 4.5\%$, $\Delta Q_{Pb} = 3.5\%$ 。

在 $22 \text{ K} < \Delta T < 47 \text{ K}$ 的过冷度区间内, 枝晶生长过程由溶质扩散控制(见图 2)。随着过冷度的增大, 枝晶尖端半径开始显著减小, 当过冷度达到 47 K 时达到极小值, 然后随着过冷度增大, 枝晶尖端

半径虽有一定程度的增大, 但仍处于极小值区间(见图 5)。枝晶尖端液固成分中低熔点组元 Pb 的含量偏差(见图 3)则随过冷度增大而增大, 在 42 K

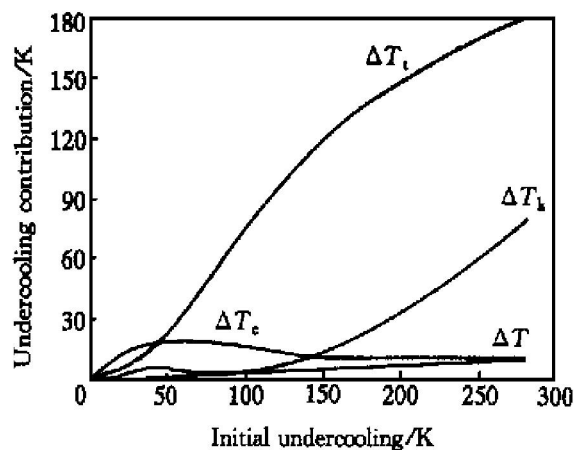


图 2 熔体过冷度和分过冷度的关系

Fig. 2 Undercooling contributions of melt vs initial undercooling

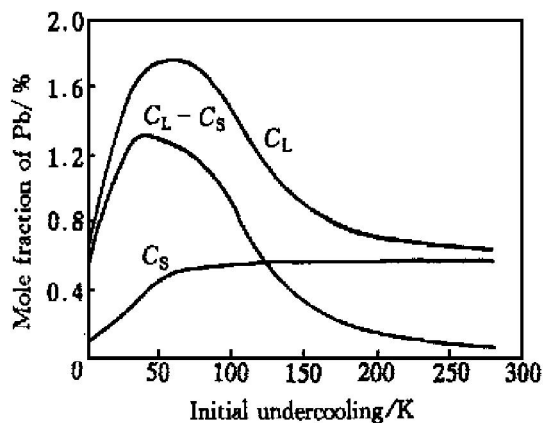


图 3 熔体过冷度与枝晶尖端液、固相成分的关系

Fig. 3 Compositions of liquid and solid phase at dendrite tip vs initial undercooling of melt

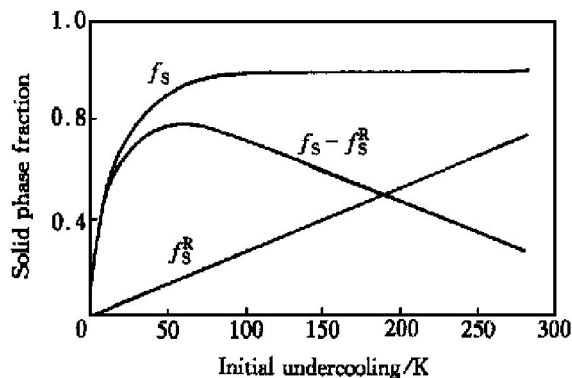


图 4 熔体过冷度与固相分数的关系

Fig. 4 Solid phase fractions vs initial undercooling of melt

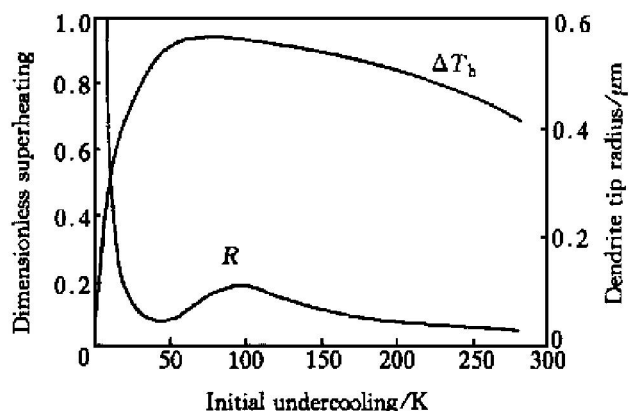


图 5 无量纲过热度与枝晶尖端半径与熔体过冷度的关系

Fig. 5 Dimensionless superheating and dendritic tip radius vs initial undercooling of melt

时达到最大值, 而枝晶重熔分数(见图 4)和再辉过热度(见图 5)升高。因此, 在该过冷度区间, 随着过冷度升高, 枝晶发生严重重熔, 组织由低过冷度时的发达的普通树枝晶渐变为细小的、界面为曲面的不规则亚稳态晶界粒状晶。过冷度越大, 枝晶段越小, 其比表面积越大, 界面能越高, 在界面能的驱动下, 不规则晶界在冷却过程中于高温阶段发生移动和合并, 所以第一类粒状晶可认为是再结晶的产物。 $\Delta T > 47\text{ K}$ 后, 枝晶生长过程由溶质扩散控制(ΔT_c)逐步转变为热扩散控制(ΔT_t)(图 2)。过冷度越大, ΔT_t 越大, 越有利于凝固过程中枝晶尖端潜热的消散。因过冷熔体吸热, 再辉过热度与枝晶尖端液相低熔点组元 Pb 含量偏差减小, 枝晶重熔分数降低, 熟化程度渐渐被抑制。在 $47\text{ K} < \Delta T < 88\text{ K}$ 的过冷度范围内, 熟化尚不能完全抑制初生枝晶的粒化, 凝固组织仍然为粒状晶。由此可见, 第一类粒状晶的粒化机制为枝晶熔断-再结晶机制。

当 $88\text{ K} < \Delta T < 187\text{ K}$ 时, 枝晶熟化被高度抑制, 形成枝晶组织。在此过冷度范围内, 凝固过程中再辉的热量绝大部分被熔体自身吸收, 热过冷的作用占据主导地位, 而且固液相的成分偏差显著减小(见图 3), 所有这些因素的综合作用, 使得枝晶的重熔程度已不足以破坏枝晶的原貌, 致使最终的凝固组织保持快速凝固过程中的枝晶组织。

当 $\Delta T > 187\text{ K}$ 时, 枝晶尖端半径 R 约 $5.18 \times 10^{-8}\text{ m}$ (见图 5), 液固成分偏差($C_L - C_S$) $< 0.2\%$ (见图 3), 而且随着过冷度增大, 固相分数越高(见图 4), 与中等过冷度相比, 重熔程度更不足以使枝晶发生全面的碎断, 可以断定, 第二类粒状晶不可能是熔断后枝晶段的再结晶组织。

$\Delta T = 32\text{ K}$ 与 $\Delta T = 187\text{ K}$ 相比, 一方面后者使

液固体积变化速率(见图 6)提高了 5 个数量级, 枝晶各部位的不均匀收缩必将引起固相内应力的骤然升高, 导致枝晶必定会从某一薄弱处发生全面碎断; 另一方面, 生长速度(见图 6)由 0.6575 m/s 增大到 41.643 m/s , 在如此高的生长速度下, 枝晶缺陷必然增多, 碎断后的枝晶块在应变能的驱动下发生再结晶, 形成第二类粒状晶, 而且过冷度越大, 枝晶中的缺陷越多, 应变能越高, 晶界的生长和移动越快, 组织中的孪晶成分也就越多。由此可见, 第二类粒状晶的形成机制在应力的作用下, 枝晶发生全面“碎断”, 并在应变能的驱动下使晶界移动发生再结晶的结果, 即枝晶碎断-再结晶机制。

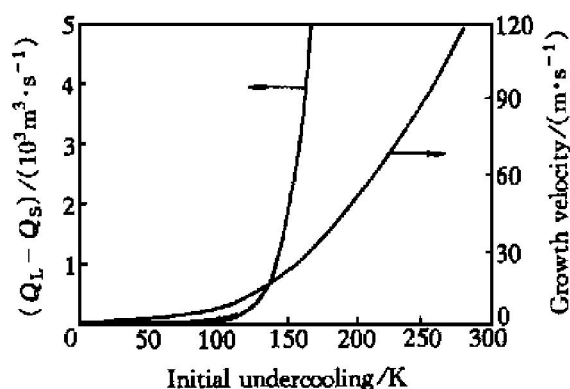


图 6 液固相体积转变速率和枝晶生长速度与熔体过冷度的关系

Fig. 6 $(Q_L - Q_S)$ and dendrite growth velocity vs initial undercooling of melt

4 结论

1) 利用熔融玻璃净化与循环过热相结合的方法, 使 Ni-2Pb 合金获得 280 K 的过冷度。当 $22\text{ K} < \Delta T < 66\text{ K}$ 时, 合金组织由普通树枝晶渐变为第一类粒状晶; 当 $\Delta T > 88\text{ K}$ 时, 合金组织由第一类粒状晶转变为深过冷树枝晶; 当 $\Delta T > 187\text{ K}$ 时, 合金组织骤然粒化为第二类粒状晶。

2) 在 $22 \sim 280\text{ K}$ 过冷度区间内, 合金凝固组织发生两次粒化。第一类粒化机制为枝晶熔断-再结晶机制; 第二类粒化机制为枝晶碎断-再结晶机制。

[REFERENCES]

- [1] GUO Xue-feng(郭学锋), LIU Feng(刘峰), YANG Gen-cang(杨根仓), et al. 过冷 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 熔体凝固组织的第一类粒状晶 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 2000, 4: 351-355.
- [2] Walker J L. The Physical Chemistry of Process Metallur-

- gy, Part 2 [M]. New York: Interscience Publisher, 1959. 845.
- [3] Herlach D M. Nonequilibrium of undercooled metallic melts [J]. Mater Sci Eng, 1994, R12(45): 177– 172.
- [4] Kattamis T Z and Flemings M C. Dendrite structure and grain size of undercooled melts [J]. TMS-AIME, 1966, 236: 1523– 1532.
- [5] Powell G L F and Hogan L M. The influence of oxygen content on the grain size of undercooled silver [J]. Trans Met Soc AIME, 1969, 245: 407.
- [6] Schwarz M, Karma A, Eckler K, et al. Physical mechanism of grain refinement in solidification of undercooled melts [J]. Phys Rev Lett, 1994, 73(10): 1380– 1383.
- [7] Hovay G J. The tension field created by a spherical nucleus freezing into its less dense undercooled melt [J]. Heat Mass Transfer, 1965, 8: 195.
- [8] Glickman M E. Dynamic effects arising from high-speed solidification [J]. Acta Metall, 1965, 13: 1231.
- [9] Jackson K A, Hunt J D, Uhlmann D R, et al. On the origin of the equiaxed zone in casting [J]. Trans Metall Soc AIME, 1966, 236: 149.
- [10] Boettinger W J, Coriell S R and Trivedi R. Rapid Solidification Processing Principles and Technologies IV [M]. Baton Rouge, LA: Claitor's Publishing Division, 1988. 13.
- [11] Aziz M J. Model for solute redistribution during rapid solidification [J]. J Appl Phys, 1982, 53: 1158.
- [12] Trivedi R, Lipton J and Kurz W. Rapid dendrite growth in undercooled alloys [J]. Acta Metall, 1987, 35: 957.
- [13] Suzuki M, Piccone T J, Flemings M C, et al. Solidification of highly undercooled Fe-P alloys [J]. Metall Trans, 1991, 22A: 2761– 2768.
- [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. 75.
- [15] Eric A B and Smithells. Metals Reference Book [M]. Robert Hartholl Ltd, 1983. 1– 8.

Granulation mechanism in undercooled Ni-2Pb single-phase monotectic alloy

ZHENG Hong-xing, XIE Hui, GUO Xue-feng

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

[Abstract] By using molten glass purification and superheating cycle, granulation mechanisms of undercooled Ni-2Pb single phase monotectic alloy were studied systematically. Within the achieved undercooling range of 22 to 280 K, the solidification structure underwent three changes at 22 K, 88K and 187 K, respectively. With the increase of undercooling, common dendrites, the first granular grains, undercooled dendrites and the second granular grains came out one after the other. Analytical results show that the granulation mechanism of the first granular grain is owing to dendrite remelting and recrystallizing, and the second is owing to dendrite breaking-up and recrystallizing.

[Key words] undercooling; monotectic alloy; granulation mechanism

(编辑 龙怀中)