

文章编号: 1004-0609(2003)02-0339-05

深过冷 Ni-31.44%Pb 偏晶合金快速凝固行为^①

郑红星¹, 马伟增¹, 季诚昌¹, 郭学锋², 杨根仓³, 李建国¹

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030; 2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048;

3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用熔融玻璃净化和循环过热相结合的方法研究了 Ni-31.44%Pb 偏晶合金宽过冷区间的凝固组织演化规律; 从形核热力学和动力学两方面分析过冷熔体中稳定相(α)和亚稳相(L_2)两相的竞争形核规律。研究结果表明: 过冷 Ni-31.44%Pb 偏晶合金在快速凝固阶段本质上是以枝晶方式生长, 首先形成 α 枝晶骨架, 再辉重熔后分布于枝晶间的残余液相按照正常凝固模式进行分相/偏晶等后续反应。

关键词: 深过冷; Ni-Pb 偏晶合金; 形核理论; 枝晶生长

中图分类号: TG 292

文献标识码: A

深过冷技术作为研究非平衡条件下液固转变规律^[1]的重要手段, 已为材料学界所公认。截至目前, 合金熔体深过冷凝固行为的研究主要集中在固溶体类合金^[2, 3]、共晶类合金^[4, 5]、包晶类合金^[6, 7]和金属间化合物^[8]等方面。相对来说, 偏晶类合金研究较少^[9, 10]。近年来, 偏晶类合金以其独特的组织和性能而被材料学界争相研究^[11]。如 Al-Pb、Al-Bi 合金, 利用基体上第二相 Pb、Bi 粒子的柔顺性和减摩性, 可作为优良的自润滑轴瓦材料; 结构精细弥散的 Cu-Pb 合金具有超导性能, Bi-Ga 合金具有半导体性能等。但该类合金凝固过程中溶质分配、热力学和动力学过程以及如何通过控制凝固过程以获得组织均匀的材料尚不清楚。因此, 利用深过冷技术研究其凝固行为具有重要的理论价值和工程实用价值。

作者曾采用熔融玻璃净化和循环过热相结合的方法, 对 Ni-31.44%Pb 偏晶合金宽过冷区间凝固组织演化进行了分析^[10]。在此基础上, 本文作者从形核热力学和动力学两方面进一步分析过冷熔体中 α 和 L_2 两相的竞争形核规律, 研究其深过冷快速凝固行为机制。

1 实验

过冷实验在高频感应加热装置上进行。实验时首先将 B_2O_3 玻璃净化剂在石英玻璃管中熔化, 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-31.44%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、纯化合金中可能作为形核衬底的夹杂物, 以此获得深过冷。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。

将 8~10 g 试样经 5% $FeCl_3$ 水溶液腐蚀后, 在 Neophot-1 型光镜下进行组织观察。

2 结果分析

2.1 冷却曲线分析

过冷 Ni-31.44%Pb 合金熔体的典型冷却曲线如图 1 所示。在快速凝固阶段, 当合金熔体冷却至 T_N 时, 试样表面发生形核, 随之凝固界面迅速由形核点扫过整个试样并伴随着快速再辉, 体系温度回升至 T_R (T_L 为合金熔点), 随后进入慢速凝固阶段, 缓慢冷却至室温。

研究者认为每次再辉仅对应着一个新相的形成^[1]。从本实验冷却曲线(实验过冷范围内均只观察到一次再辉现象)与过冷单相合金冷却曲线极为类似这一点可以初步推断: 快速凝固阶段合金熔体必然处于 $L_1 \rightarrow \alpha$ 匀晶反应亚稳延伸区, 并按照过冷单相合金凝固模式首先快速形成 α 相。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171044)和国家杰出青年科学基金资助项目(50125101)

收稿日期: 2002-04-29 修订日期: 2002-06-24

作者简介: 郑红星(1978-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 李建国, 教授; 电话: +86-21-62933074; E-mail: lij@sjtu.edu.cn

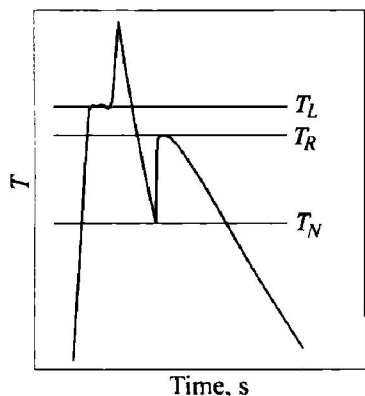


图 1 过冷 Ni-31.44% Pb 合金典型冷却曲线

Fig. 1 Typical cooling curve of undercooled Ni-31.44% Pb monotectic alloy melt

2.2 凝固组织分析

不同过冷度下 Ni-31.44% Pb 偏晶合金凝固组织如图 2 所示。

在小过冷度下 ($\Delta T < 50$ K), 按照平衡凝固理论推测, 过冷熔体理应首先发生偏晶反应。但从粗大的枝晶骨架组织来看, 快速凝固阶段显然是首先发生了类似单相合金的枝晶生长, 随后枝晶固相释放大 量结晶潜热, 体系快速再辉。在慢速凝固阶

段, 再辉后分布于枝晶间的残余液相 L_1 发生离异偏晶反应, 形成枝晶 $\alpha + L_2$ 。当温度冷却至共晶温度 (597 K) 时, L_2 发生离异共晶反应, 形成枝晶 $\alpha + \text{Pb}$ 。

在中等过冷区间内 (70~232 K), 合金熔体在快速凝固阶段同样首先形成初生 α 枝晶骨架。过冷度越大, 枝晶生长速度越高, 溶质截留现象越加明显, 以致于形成过饱和枝晶。过饱和枝晶在随后的冷却过程中通过固相脱溶, 于高温阶段发生偏晶反应, 形成均匀细小的 L_2 相, L_2 相最终发生离异共晶反应。快速凝固阶段结束后, 枝晶间的残余液相同样按照正常凝固模式进行后续反应。

$\Delta T > 242$ K 时, Ni-31.44% Pb 合金熔体在快速凝固阶段同样首先形成 α 枝晶, 与中等过冷区间比较, 此时初生枝晶溶质截留现象更加明显, 且残余液相量较少。慢速凝固阶段的后续凝固行为同上。在此过冷区间, 凝固组织发生了显著的枝晶粒化转变, 有关粒化机制的分析见文献[10]。

3 形核理论分析

3.1 形核热力学分析

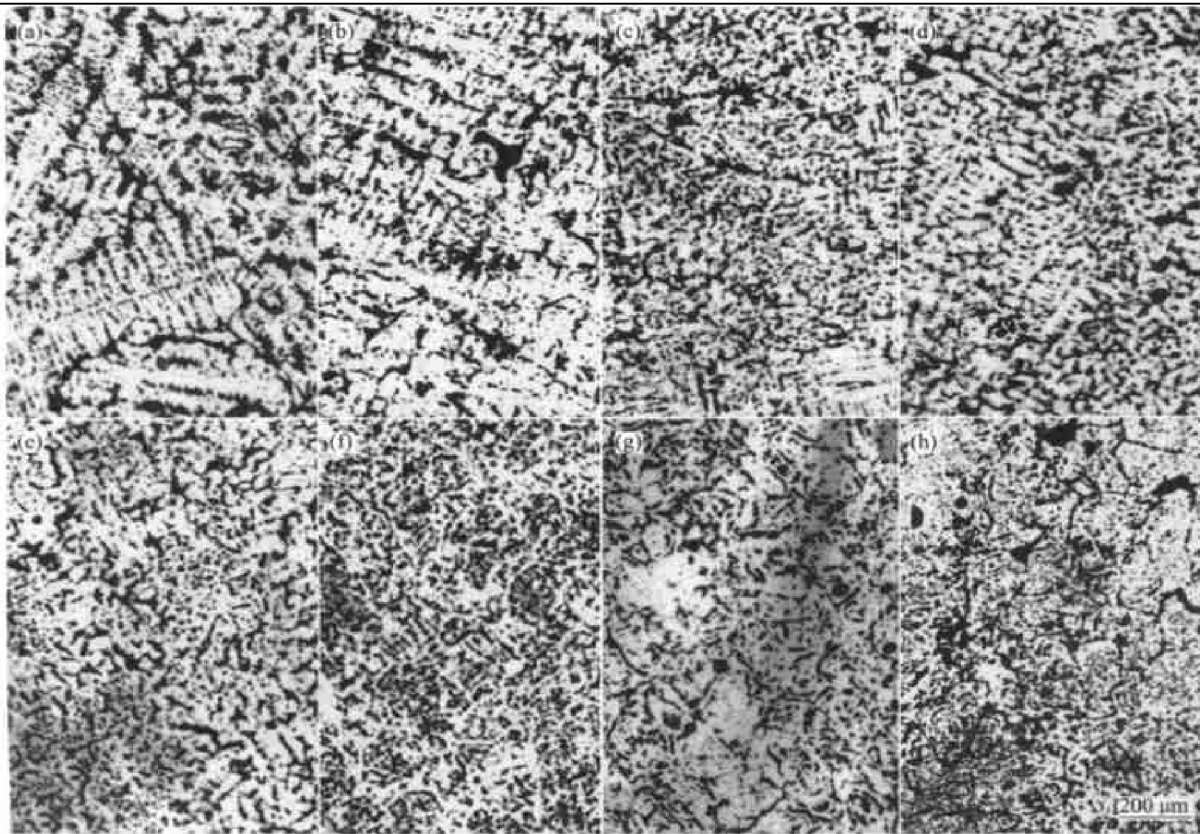


图 2 不同过冷度下 Ni-31.44% Pb 偏晶合金凝固组织

Fig. 2 Structures of Ni-31.44% Pb monotectic alloy under different undercooling

(a) $-\Delta T = 10$ K; (b) $-\Delta T = 50$ K; (c) $-\Delta T = 70$ K; (d) $-\Delta T = 110$ K;
(e) $-\Delta T = 154$ K; (f) $-\Delta T = 203$ K; (g) $-\Delta T = 242$ K; (h) $-\Delta T = 286$ K

根据规则溶液模型, Ni31.44% Pb 偏晶合金熔体中各相 Gibbs 自由能计算结果如图 3 所示。计算用热力学参数见表 1^[12]。由图 3 可见, 合金熔体中 α 为稳定相, L_2 为亚稳相。仅从热力学条件来看, 非平衡条件下更有利于 α 枝晶生长。从合金深过冷快速凝固阶段枝晶生长模式来看, 实验结果与热力学计算结果相符。

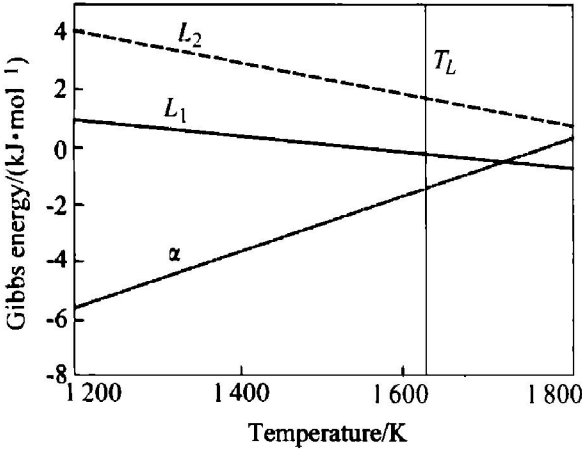


图 3 Ni31.44% Pb 合金中各相 Gibbs 自由能

Fig. 3 Calculated Gibbs energies of two competing phases in Ni31.44% Pb monotectic alloy melt

由经典形核理论知, 非均质形核时形成临界晶核的形核功为

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_L^2}{3\Delta H_m^2 \Delta T} f(\theta) \quad (1)$$

式中 ΔH_m 为合金熔化焓; σ 为固液界面能; T_L 为合金熔点; ΔT 为熔体过冷度; $f(\theta)$ 为形核因子, 本文选取 $f(\theta) = 0.2$ 。

表 1 Ni-Pb 合金中各相的 Gibbs 自由能及交互作用参数

Table 1 Gibbs energy functions and interaction parameters used in Ni-Pb system			
Lattice stability parameters		Interaction parameters	
$G(L)/$ (kJ·mol ⁻¹)	$G(\text{fcc})/$ (kJ·mol ⁻¹)	$B(L)$	$B(\text{fcc})$
Ni	Pb	Ni	Pb
0	0	-17 614.1 + 10.209 T	-4 800 + 7.993 3 T

表 2 Ni31.44% Pb 偏晶合金热物性参数

Table 2 Thermodynamic parameters of Ni31.44% Pb monotectic alloy							
	$\Delta H/$ (J·m ⁻³)	$T_L/$ K	$S_m/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$a/$ m	$d_a/$ m	$\sigma/$ (J·m ⁻²)	$x_{L, \text{eff}}$
α	2.740×10^9	1700	10.62	2.54×10^{-10}	3.52×10^{-10}	0.240	0.70
L_2	1.220×10^9	1615	6.258	3.50×10^{-10}	4.40×10^{-10}	0.120	0.10

图 4 所示为 Ni31.44% Pb 偏晶合金非均匀形核时形成稳定相和亚稳相 L_2 临界晶核形核功与熔体过冷度的关系。计算用热物性参数见表 2^[13]。从表 2 可以看出, 随过冷度的增大, 两相的临界形核功均急剧降低, 熔体越不稳定。临界形核功说明了形成晶核的难易程度, 从这一角度来讲, 对于 Ni31.44% Pb 合金, 稳定相 α 始终比亚稳相 L_2 更容易形成, 支持快速凝固阶段合金熔体首先快速形成 α 枝晶骨架这一凝固模式。

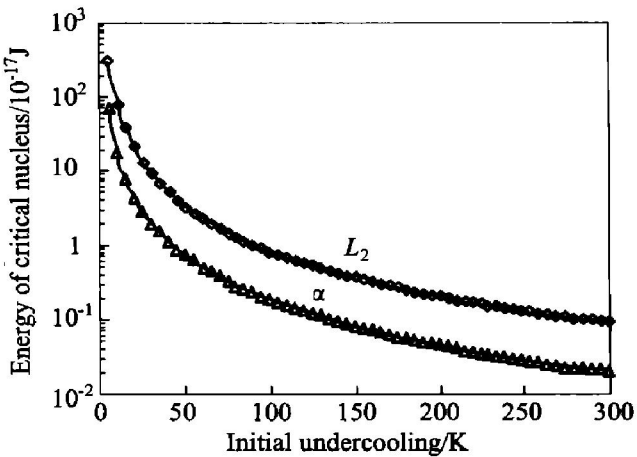


图 4 Ni31.44% Pb 合金临界形核功与熔体过冷度关系

Fig. 4 Energy of critical nucleus of two competing phases vs initial undercooling of Ni31.44% Pb alloy melt

图 4 Energy of critical nucleus of two competing phases vs initial undercooling of Ni31.44% Pb alloy melt

在过冷熔体中, 非均匀形核率 I_{hs} ^[14] 为

$$I_{hs} = I_0 \exp \left[- \frac{\Delta G_n^*}{k_B T} \right] \exp \left[- \frac{Q}{R_g T} \right] \quad (2)$$

式中 I_0 为形核率系数, 约 $10^{41} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; k_B 为 Boltzmann 常数; R_g 为气体常数; Q 为扩散激活能。

Ni31.44% Pb 合金两相稳态形核率与熔体过冷度的关系计算结果如图 5 所示。可以看出, 一方面, 两相在过冷态下均存在一定的形核率, 充分说明了过冷熔体中存在着相竞争。另一方面, 稳定相 α 形核率要比亚稳相 L_2 高得多, 尤其是在 $\Delta T > 100 \text{ K}$ 后, 两相形核率均急剧增大, 在实验范围内稳定相 α 形核率相对于亚稳相 L_2 形核率要高 19 个数量

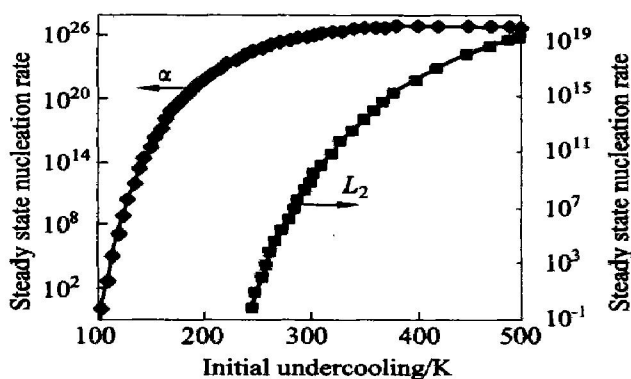
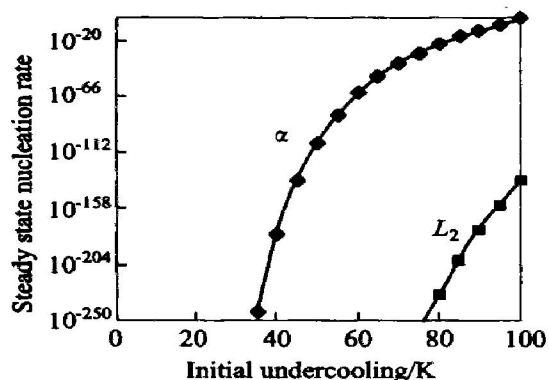


图 5 Ni-31.44%Pb 偏晶合金两竞争相稳态形核率与熔体过冷度的关系

Fig. 5 Steady state nucleation rates of two competing phases vs initial undercooling of Ni-31.44%Pb monotectic alloy melt

级以上。竞争形核的结果是形核率大的相作为初生相首先从熔体中形成, 即 α 相作为初生相首先形成, 在快速凝固阶段首先发生 α 枝晶快速生长。

3.2 形核动力学分析

瞬态形核理论是在考虑过冷熔体的溶质扩散系数与粘度的耦合关系后, 提出利用过冷熔体中不同相的形核孕育时间分析相选择规律。形核孕育时间与熔体过冷度之间关系为^[15]

$$\tau = \frac{7.2Rf(\theta)}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{a^4}{d_{\alpha L, \text{eff}}^2} \cdot \frac{T \cdot T_L}{DS_m \Delta T^2} \quad (3)$$

式中 S_m 为合金摩尔熔化熵; a 为原子跃迁距离; $x_{L, \text{eff}}$ 为有效合金熔体摩尔分数, 愈接近于 1, 表示形核相成分愈接近于合金熔体成分; d_a 为固态原子间距; D 为过冷熔体中的扩散系数, 可通过 Stokes-Einstein 方程计算

$$\frac{\eta}{T} = \frac{k}{6d_a} \quad (4)$$

$$\eta(T) = 10^{-3.3} \exp\left[\frac{3.34T_L}{T - T_g}\right] \quad (5)$$

$$T_g = 0.25T_L \quad (6)$$

Ni-31.44%Pb 熔体中两相的形核孕育时间与过冷度的关系如图 6 所示。过冷熔体中相的形核孕育时间越短, 亦即它所对应的形核速度越快。在热力学条件允许的情况下越容易形成并长大, 因此, 形核孕育时间的计算可以更充分的反应过冷熔体中各相的竞争形核关系。由图 6 可以看出, 随着过冷度的增大, 合金中两竞争相的形核孕育时间均急剧减小, 且 α 相的形核孕育时间始终要小于 L_2 相形核孕育时间。这同样支持 Ni-31.44%Pb 偏晶合金在快速凝固阶段按照过冷单相合金凝固模式进行这一观点。

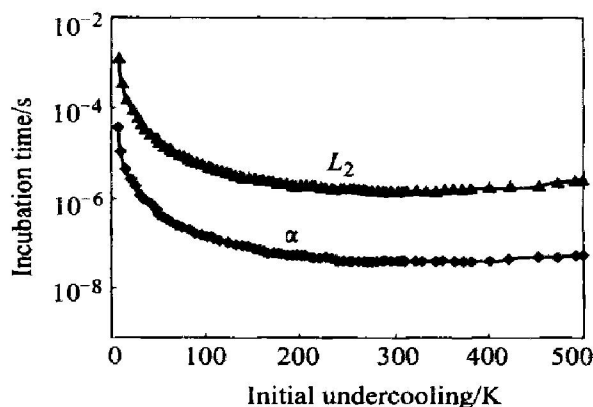


图 6 形核孕育时间与 Ni-31.44%Pb 熔体过冷度的关系

Fig. 6 Incubation time of two competing phases vs initial undercooling of Ni-31.44%Pb alloy melts

4 结论

过冷 Ni-31.44%Pb 偏晶合金在快速凝固阶段本质上是以枝晶方式生长, 首先形成 α 枝晶骨架, 再辉重熔后分布于枝晶间的残余液相按照正常凝固模式进行分相/偏晶等后续反应。

REFERENCES

- [1] Li D L, Yang G C, Zhou Y H. A new approach to preparing dimensional amorphous alloys [J]. Mater Sci Lett, 1992, 11: 1033 - 1035.
- [2] Ludwig A, Wanger L, Lackmann L, et al. Undercooling of superalloy melts: basis of a new manufacturing technique for single crystal turbine blades [J]. Mater Sci Eng A, 1994, 178A: 299 - 303.

- [3] Li J F, Liu Y C, Lu Y L, et al. Structural evolution of undercooled Ni-Cu alloys [J]. J Cryst Growth, 1998, 192: 462 - 470.
- [4] Trivedi R, Magnin P, Kurz W. Theory of eutectic growth under rapid solidification conditions [J]. Acta Metall, 1987, 35 (4): 971 - 980.
- [5] Xi Z Z, Yang G C, Zhou Y H. Growth morphology of Ni₃Si in highly undercooled Ni-Si eutectic alloy [J]. Prog Nat Sci, 1997, 7(5): 624 - 631.
- [6] Umeda T, Okane T, Kurz W. Phase selection during solidification of peritectic alloys [J]. Acta Mater, 1996, 44(10): 4209 - 4216.
- [7] Langer W, Herlach D M. Theoretical treatment of the solidification of undercooled Fe-Cr-Ni melts [J]. Metall Mater Trans A, 1992, 23A(5): 1585 - 1591.
- [8] Barth M, Wei B, Herlach D M. Dendritic growth velocity of the intermetallic compounds Ni₂TiAl, NiTi, Ni₃Sn, Ni₃Sn₂ and FeAl [J]. Mater Sci Eng A, 1997, A226 - 228: 770 - 773.
- [9] 郑红星, 陈倬麟, 郭学锋. 过偏晶合金 Ni-40% Pb 深过冷凝固组织 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S2): 148 - 151.
- ZHENG Hong-xing, CHEN Zhuo-Lin, GUO Xue-feng. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S2): 148 - 151.
- [10] ZHENG H X, XIE H, GUO X F. Nonequilibrium solidification of undercooled Ni-31.44% Pb monotectic alloy melts [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(1): 38 - 42.
- [11] Dwyer Z B. Factors affecting stable planar growth during the directional solidification of hypermonotectic aluminum indium alloys [D]. Birmingham University of Alabama, 1995, 179.
- [12] Nash P. Nickel-lead [A]. Nash P. PDBNA [C]. OH: Materials Park, 44073, 1991, 247.
- [13] Eric A B. Smithells Metals Reference Book, Sixth ed [M]. Robert Hartholl Ltd, 1983. 8 - 1.
- [14] Herlach D M, Gillessen F, Volkman T, et al. Phase selection in undercooled quasicrystal-forming Al-Mn alloy melts [J]. Phys Rev B, 1992, 46: 5203 - 5210.
- [15] Shao G, Tsakiroopoulos P. Prediction of phase selection in rapid solidification using time dependent nucleation theory [J]. Acta Metall Mater, 1994, 42: 2937 - 2942.

Solidification behavior of highly undercooled Ni-31.44% Pb monotectic alloy melts

ZHENG Hong-xing¹, MA Wei-zeng¹, JI Cheng-chang¹,
GUO Xue-feng², YANG Gen-cang³, LI Jiann-guo¹

(1. School of Materials Science and Engineering,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2. School of Materials Science and Engineering,
Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

3. State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: By using the method of molten glass denucleating combined with superheating cycle, structural evolution of undercooled Ni-31.44% Pb monotectic alloy was systematically investigated within the achieved undercooling range from 10 to 286 K. The phase selection of high temperature melts was calculated by adopting steady state and transient state nucleation theories, respectively. The calculation results of nucleation theories show that the undercooled Ni-31.44% Pb monotectic alloy melts solidify in the same mode of the undercooled single-phase alloy melts, i. e., undercooled Ni-31.44% Pb monotectic alloy solidifies in the form of dendrite essentially during the stage of rapid solidification and after recalescence, the interdendritic residual melts solidify in the equilibrium mode.

Key words: high undercooling; Ni-Pb monotectic alloy; nucleation theory; dendritic growth

(编辑 龙怀中)