

文章编号: 1004-0609(2003)02-0349-04

准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金在特殊涂层中的深过冷及其凝固组织^①

刘新宝, 杨根仓, 樊建锋, 王锦程

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 研究了 Si-Zr-B 模壳涂层对准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金过冷度与凝固组织的影响规律。通过使用 Si-Zr-B 涂层模壳, 在 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金中获得了不同大小的过冷度, 其最大值达到 195 K。根据经典形核理论, 计算了熔体与涂层内壁间的润湿角。研究表明: Si-Zr-B 涂层对过冷准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体具有较强的抑制形核作用, 因而可使大体积合金熔体获得深过冷。

关键词: Al-Ni-Co 合金; 准晶; 深过冷; 涂层

中图分类号: TG 244

文献标识码: A

快速凝固过程中, 合金熔体形核前所获得的过冷度是影响凝固组织和材料性能的重要因素。然而在传统急冷快速凝固过程中, 合金的形核温度与冷却速度通常难以测量, 只能根据凝固组织与冷却速度的关系间接估算, 因而使得其精确度无法保证。当前为使合金熔体获得深过冷, 可通过如下两种途径: 1) 通过急冷快速凝固过程中强制性的热对流而获得动力学过冷; 2) 通过有效去除合金熔体中以及熔体与坩埚内壁间的异质晶核而获得热力学过冷^[1~3]。文献[4]报道了在形成准晶的合金系中通常含有非常活泼的化学元素, 例如 Al, Ti 和 Mg 等元素。这些元素易于氧化而形成稳定氧化物, 从而激发熔体中异质形核的发生。因此, 对于准晶合金通过熔盐净化工艺往往难以获得理想的过冷度。

截至目前, 有关抑制模壳内壁对熔体触发形核作用的研究报道甚少。本文作者主要研究了 Si-Zr-B 涂层模壳对准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金过冷度与凝固组织的影响规律。

1 实验

高纯 Al, Ni, Co 组元(纯度 $\geq 99.99\%$) 在真空电弧炉中熔配成母合金 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$, 为了保证成分及相的均匀性, 每个试样均熔化 4 次。模壳涂层原料为不同粒度的石英砂(SiO_2)、刚玉粉(粒度小于 71 μm , Al_2O_3 含量大于 99.0%)、非晶态石英玻璃

粉(粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$, SiO_2 含量 $\geq 99.0\%$)、分析纯氧化锆(ZrO_2 含量 $\geq 99.0\%$) 和分析纯氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 含量 $\geq 99.0\%$)。首先, 使用模壳成型工艺^[5], 利用以上给定的氧化物制备坩埚模壳。随后通过溶胶固凝技术, 在制备出的模壳内壁上涂挂一层非晶态溶胶薄膜。详细制备工艺见文献[5]。

过冷实验在高真空电磁感应加热装置上进行。首先将制备出的母合金放入 Si-Zr-B 涂层坩埚中, 然后将真空室抽到 10^{-4} Pa 后冲入高纯度的 Ar 气(纯度 $\geq 99.99\%$) 予以保护, 依靠 Si-Zr-B 模壳内壁的惰性涂层和循环过热工艺来去除、分解合金中可能成为形核衬底的夹杂物, 从而获得深过冷。合金的热历史用经过标准铂铑热电偶标定的红外光学高温计测定, 其绝对误差小于 5 K^[6]。凝固后试样从形核点处剖开, 用氢氟酸和硝酸的水溶液腐蚀后进行电子扫描和金相组织分析。粉末 X 射线衍射分析采用 Rigaku 衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管压为 40 kV。

2 实验结果

在纯 Ni 和 Ni-Cu 合金中, 通过使用 Si-Zr-B 涂层坩埚和循环过热工艺, 分别获得了 300 K 和 260 K 的深过冷^[7]。然而对于准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金来说, 由于 Al 组元的存在, 使得熔体过冷能力受到了限制。熔体过热度越高, 这种限制作用就越明显。因此, 准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体的过热度通常控制

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971036, 50291013), 国家重点基础研究资助项目(G2000007202) 和西北工业大学博士论文创新基金资助项目
收稿日期: 2002-08-03 修订日期: 2002-11-03 作者简介: 刘新宝(1976-), 男, 博士研究生。
通讯联系人: 刘新宝, +86-29-8491484, xblu-npa@sohu.com

在 200~ 300 K。本研究中通过使用 Si-Zr-B 涂层模壳, 在 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金中获得了 195 K 过冷度, 从而为制备高质量、块体单准晶开辟了一条新途径。

图 1 给出了不同过冷度下 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的凝固组织。首先, 在过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体中, 当熔体过冷度小于 60 K 时, CsCl 型 β 相首先从熔体中凝固析出, 随后与剩余的熔体通过包晶反应形成十面体准晶相(DQC)^[8]。图 1(a) 中均匀分布的白色部分代表初始相, 而其余部分为次生相。从凝固组织形貌以及图 2 中的粉末 X 射线衍射谱可以看出, 初始相为 β 相, 次生相为 DQC 相。其次, 当熔体过冷度大于 60K 时, 从图 2 中的粉末 X 射线衍射谱可以看出, DQC 相已直接从熔体中凝固析出并形成单相组织^[8]。图 1(b), (c) 和(d) 分别为此时不同过冷度下 DQC 相的凝固组织形貌。同时, 随着过冷度的增加, DQC 相的组织形态以及生长模式也发生变化。当 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体的过冷度较低时, DQC 相沿准周期方向侧向生长, 最终形成条状的台阶组织(如图 1(b))^[9]。随着过冷度的逐渐增加, DQC 相生长方式随之发生改变, 从原来侧向生长转变为优先沿十次轴周期方向的连续生长, 最终形成等轴晶组织(如图 1(c), (d))^[9]。此外, 随着过冷度的进一步增加, 凝固组织在 120 K 过冷度时, 出现了因初始枝晶骨架重熔而使晶粒细化的现象^[10]。

3 分析与讨论

3.1 Si-Zr-B 涂层结构的影响

从图 4 中 Si-Zr-B 涂层的粉末 X 射线衍射谱可知, 该涂层主要由大量非晶结构组成。本课题组以前在 Ni-Cu 和 Al-Cu-Co 等合金的过冷研究中发现, 涂层中非晶相含量越高, 熔体越易获得深过冷^[7]。因此, 可以得出, Si-Zr-B 涂层中晶体相含量越少, 该涂层对准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体的形核惰性就越好。

3.2 理论分析

根据晶格匹配模型^[11], 熔体与晶核间的润湿角对过冷熔体中的形核过程起着很大作用, 并在很大程度上决定了熔体过冷能力。因而润湿角越小, 对抑制过冷熔体中的形核作用就越强。现已报道, 在过热条件下, ZrO_2 坩埚、 Al_2O_3 坩埚与纯 Ni 熔体间的润湿角分别为 118° , 128° ^[12]。根据经典形核理论, 异质形核率为^[13]

$$I_s = \frac{k_B T x N_L}{3 \eta(T) a_0^3} \exp\left(-\frac{16\pi f(\theta) \sigma^3}{k_B T \Delta G_V^2}\right) \quad (1)$$

式中 k_B —Boltzmann 常数; N_L —Avogadro 常数; a_0 —相邻原子间距; T —熔体绝对温度; $\eta(T)$ —过冷熔体在绝对温度 T 时的粘度系数; x —熔体中

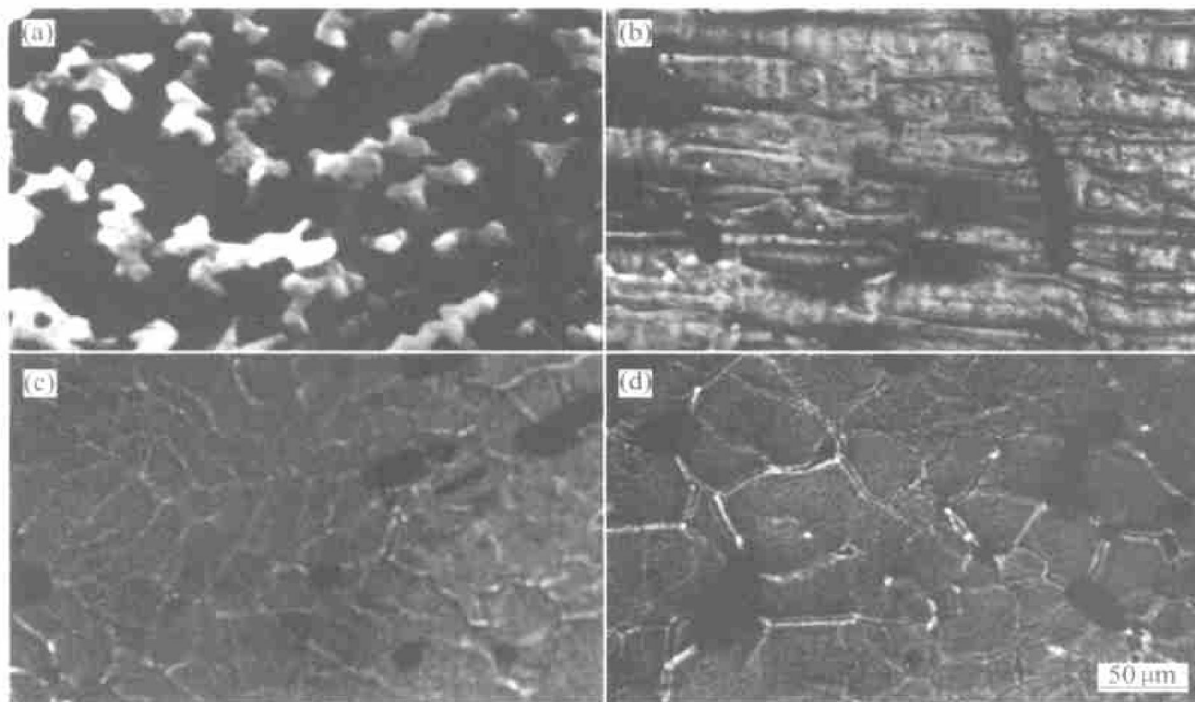


图 1 不同过冷度下 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的凝固组织

Fig. 1 Microstructures of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy undercooled by ΔT of 30 K (a), 70 K (b), 120 K (c) and 195 K (d)

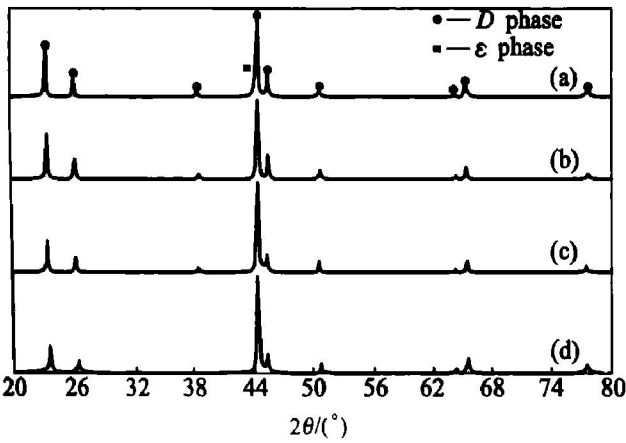


图 2 不同过冷度下 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金凝固组织的粉末 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy undercooled by ΔT

of 30 K (a), 70 K (b), 120 K (c) and 195 K (d)

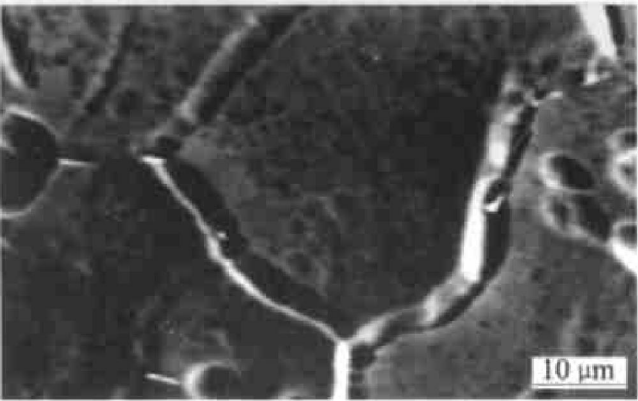


图 3 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金在 $\Delta T = 120$ K 时的凝固组织

Fig. 3 Scanning electron micrograph of refined microstructure of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy undercooled by $\Delta T = 120$ K

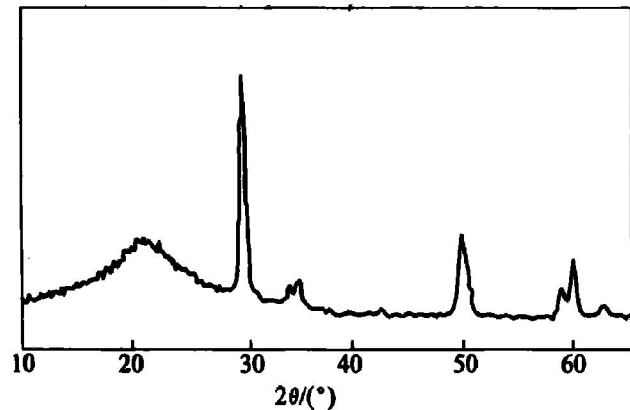


图 4 Si-Zr-B 模壳涂层的粉末 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD pattern of inner surface of Si-Zr-B shell mold in contact with $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy melt

ΔG_V —液、固两相单位体积 Gibbs 自由能差。Al 合金在异质形核条件下, 通常熔体中能够形核的摩尔分数为 10^{-10} , 即 $x = 10^{-10}$ [14]。由 Vogel-Fulcher-Tammann 模型 [15] 可知, 粘度系数 $\eta(T)$ 可表示为

$$\eta = 10^{-4.3} \exp \left[\frac{3.34 T_L}{T - T_0} \right] \quad (2)$$

式中 T_L —合金熔点; T_0 —理论玻璃转变温度, 这里取 $T_0 \approx T_L/2$ 。液、固两相单位体积 Gibbs 自由能差 ΔG_V 的计算如下:

$$\Delta G_V = \Delta S_f \Delta T - \frac{\Delta S_f}{\ln(T_L/T_0)} \left[\Delta T - T \ln \left(\frac{T_L}{T} \right) \right] \quad (3)$$

式中 ΔS_f —熔体的熔化熵。由几何推导可知:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (4)$$

此外, 由 Thompson-Spaepen 负熵模型 [16], 过冷熔体与固相晶核间的界面能 σ 随温度变化的关系为

$$\sigma = \alpha \frac{\Delta S_f T}{(N_L V_m^2)^{1/3}} \quad (5)$$

式中 V_m —熔体摩尔体积; α —与晶体结构有关的参数, 对于十面体准晶结构, $\alpha = 0.48$ 。

假定在开始凝固的 t_N 时间内, 体积为 V 的熔体中只有一个晶核形成, 也就是模壳涂层失去抑制熔体形核作用的临界条件如下:

$$I_S(T_N) V t_N \geq 1 \quad (6)$$

式中 T_N 为熔体形核温度; V 为合金熔体体积。而凝固时间 t_N 可计算为:

$$t_N = \frac{T_L - T_N}{dT/dt} \quad (7)$$

在异质形核条件下, 将表 1 中提供的有关参数分别代入式 (1) ~ (7), 可以求解出过冷熔体与模壳涂层内壁间的润湿角。计算结果表明: 在 195 K 的深过冷准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金中, 过冷熔体与模壳涂层内壁间的润湿角为 $(75 \pm 5)^\circ$ 。远小于 ZrO_2 或 Al_2O_3 与 Ni 基合金间的润湿角; 同时进一步证明 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体中 DQC 相的形核是由于其它异质晶核引起的, 而非 Si-Zr-B 模壳中的涂层颗粒。

表 1 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的有关物性参数

Table 1 Physical parameters of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy [13, 17]

$\Delta S_f /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$a_0 /$ 10^{-10} m	$T_L /$ K	$V_m /$ ($10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	α	$t_N /$ s
7.6	2.4	1385	8.3	0.48	9

从以上分析可知, Si-Zr-B 涂层对过冷准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体具有较强地抑制形核作用, 因而可

形核摩尔分数, 匀质形核时, $x = 1$, 异质形核时, $x \ll 1$; σ —临界晶核界面能; $f(\theta)$ —异质形核系数;

使大体积熔体获得深过冷,同时也使制备块体单准晶成为可能。

4 结论

1) 随着过冷的增加,由于 DQC 相生长模式和凝固过程的变化, $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的凝固组织形态也随之变化。

2) 通过经典形核理论与晶格匹配模型的分析, Si-Zr-B 涂层对过冷准晶 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体具有较强的抑制形核作用,因而可使大体积熔体获得深过冷。

REFERENCES

- [1] Kui H W, Greer A L. Formation of bulk metallic glass by fluxing[J]. *App Phys Lett*, 1984, 45(6): 615 - 616.
- [2] Kattamis T Z, Flemings M C. Solidification of highly undercooled castings[J]. *Modern Casting*, 1967, 31: 97 - 104.
- [3] Tarshis L A, Walker J L. Experiments on the solidification structure of alloy castings[J]. *Metall Trans A*, 1971, 2: 2589 - 2595.
- [4] Tsai A P, Inoue A. Stable decagonal quasicrystals[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1987, 26: L505 - 510.
- [5] Guo X F, Liu Y C. High undercooling and heredity of Cu-Ni-Fe alloys in special coating materials[J]. *Chin J Mater Res*, 1998, 12(6): 598 - 603.
- [6] Li J F, Yang G C. Mode of dendrite growth in undercooling alloy melts[J]. *Mater Res Bull*, 1998, 33(1): 141 - 148.
- [7] Liu F, Guo X F. Special shell mold for solidification of undercooled nickel-based alloy melts[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 300: 190 - 195.
- [8] LIU X B, YANG G C. Solidification behavior of decagonal quasicrystal in undercooled $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy melt[J]. *J Mater Sci*, in press.
- [9] Liu Y C, Guo X F. Decagonal quasicrystal growth in the undercooled $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 209: 963 - 968.
- [10] LIU X B, YANG G C. Microstructural evolution of decagonal quasicrystal in the undercooled $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy melts[J]. *J Non-Cryst Solid*, in press.
- [11] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 504.
HU H Q. Solidification Processing[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1991. 504.
- [12] 钱长学, 史月英. 有色金属熔炼[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 231.
QIAN C X, SHI Y Y. The Metallurgy of Nonferrous Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 231.
- [13] Christian J W. The Theory of Transformation in Metals and Alloys[M]. Oxford: Pergamon, 1975, 418.
- [14] Holland-Moritz D. Undercooling and solidification behavior of melts of the quasicrystal-forming Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co [J]. *Acta Mater*, 1998, 46(5): 1601 - 1615.
- [15] Battezzati L. The temperature dependence of the viscosity of melts[J]. *J Mater Sci*, 1989, 24: 2324 - 2330.
- [16] Spaepen F. Calculation on the interfacial energy of the bcc and fcc crystal structures[J]. *Acta Mater*, 1975, 23: 729 - 740.
- [17] Holland-Moritz D, Lu I R. Melting entropy of Al-based quasicrystals[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 250 - 252: 829 - 832.

High undercooling and microstructure of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy in special Si-Zr-B shell mold

LIU Xin-bao, YANG Gen-cang, FAN Jian-feng, WANG Jin-cheng
(State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstracts: The preparation of Si-Zr-B shell mold and its effect on the undercooling and the microstructure of the quasicrystal-forming $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy were investigated. Various undercoolings of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy in the special Si-Zr-B shell mold were obtained, and the maximum undercooling of 195K was achieved. Based on the classical nucleation theory, the wetting angle between alloy melt and inner surface of the shell mold was calculated. The results indicate that the Si-Zr-B shell mold has an ideal non-catalytic nucleation inhibition for the quasicrystal-forming $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ melt, and makes the bulk melt be highly undercooled.

Key words: Al-Ni-Co alloy; quasicrystal; high undercooling; coating

(编辑 龙怀中)