

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 0835 - 05

# 深过冷 Ni-P 共晶合金凝固组织的形成和转变<sup>①</sup>

蒲 健, 王敬丰, 肖建中, 甘章华, 易回阳

(华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

**摘 要:** 采用玻璃熔覆法使 Ni-P 共晶合金实现了深过冷。随着过冷度的增加, 其凝固组织发生了一系列的变化: 晶粒逐渐细化, 凝固组织从规则棒状共晶向异常粒状共晶组织转化, 最后得到显微结构细小的胞状共晶团组织。利用单相枝晶状共晶的熔断模型, 解释了过冷熔体形成异常粒状共晶团的形成原因。熔体在深过冷条件下形成的胞状共晶组织则可以固/液界面稳定性理论来描述。

**关键词:** Ni-P 共晶合金; 深过冷; 异常共晶; 界面稳定性

**中图分类号:** TG 132

**文献标识码:** A

共晶合金是常用的铸造用合金, 其性能不仅取决于成分, 而且和它的凝固组织有重要的联系。深过冷技术为研究和制备高性能的共晶合金提供了新的途径。其特点是能够将熔体净化和无容器凝固结合起来, 可以在控制形核的条件下实现快速凝固。相对于传统的快速淬火, 深过冷熔体在固/液界面处具有负的温度梯度, 因而它的凝固速率不受外界环境的限制, 只与过冷熔体的导热能力和界面动力学有关。这种远离平衡态的凝固将使共晶合金的凝固行为发生极大的转变。

通过玻璃熔覆、落管和磁悬浮等深过冷技术, 许多的共晶合金的凝固组织和过冷度之间的关系已经被广泛研究, 如 Ni-Sn<sup>[1]</sup>、Ni-Sb<sup>[2]</sup>、Co-Sn<sup>[3]</sup>、Ni-Nb<sup>[4]</sup> 等合金。并发现在一定的过冷度下, 共晶合金将会发生层片状共晶向异常共晶转化等物理现象, 但对其形成机制并无深入探讨。本文作者利用玻璃熔覆法得到不同过冷度下的 Ni-P 共晶合金的凝固组织, 对该合金远离平衡态的凝固行为进行较为细致的研究, 并从理论上进一步解释该合金在不同过冷条件下的凝固组织转变。

## 1 实验

选用高纯的 Ni(99.999%) 与 Ni<sub>2</sub>P(99.99%) 按摩尔比在真空电弧炉中熔炼成 Ni<sub>81</sub>P<sub>19</sub> 的共晶成分合金铸锭。抽真空至 10<sup>-3</sup> Pa 后在熔炼室中充入高纯氩气至 0.1 MPa, 然后进行熔炼。

将 Ni<sub>81</sub>P<sub>19</sub> 合金铸锭用已脱水的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包裹, 放入一个干净的石英管中。石英管用气枪(氧气与液化气混合燃烧)加热到 1 394 K ( $T_m + 300$  K), 保温 4 h, 同时用机械泵抽真空至 10<sup>-1</sup> Pa。经过多次“过热-保温-冷却-过热-保温”的循环热处理, 熔体达到一个稳定的过冷度。将装有熔体的石英管移入一个温度恒定的电阻炉中, 可以通过预设炉温的方法, 使熔体在指定过冷度下结晶, 通过热电偶检测熔体的结晶行为。用净化剂包裹的样品可以避免由于真空度不高而造成样品的氧化, 加上净化剂本身的去除杂质的作用, 可以最大限度地减小异质形核对熔体的影响。

最后, 样品被金刚石锯片切开、磨平、抛光, 并用 V(HNO<sub>3</sub>): V(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = 1: 1 的腐蚀液腐蚀样品。通过 PMG3-613u 型金相显微镜, JSM-5510LV 型扫描电子显微镜和 JEOL 透射电子显微镜观察样品在不同过冷度的显微组织。用 Philips X'PERT MPD PRO 型 X 射线衍射仪(CuK $\alpha$  辐射)进行样品相结构分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 过冷 Ni-P 共晶合金的凝固组织演化

图 1(a) 所示是 Ni-P 共晶合金在过冷度  $\Delta T = 26$  K 时等温结晶得到的凝固组织形貌, 可以看出: 样品为 100% 的规则棒状共晶; 由于形核位置和生长的方向不同, 在一个样品中会出现几个不同位相

① 基金项目: 华中科技大学校基金资助课题

收稿日期: 2003-02-14; 修订日期: 2003-04-08

作者简介: 蒲 健(1972-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 蒲 健, 博士研究生; 电话: 027-87552435; E-mail: pitiger@sina.com.cn

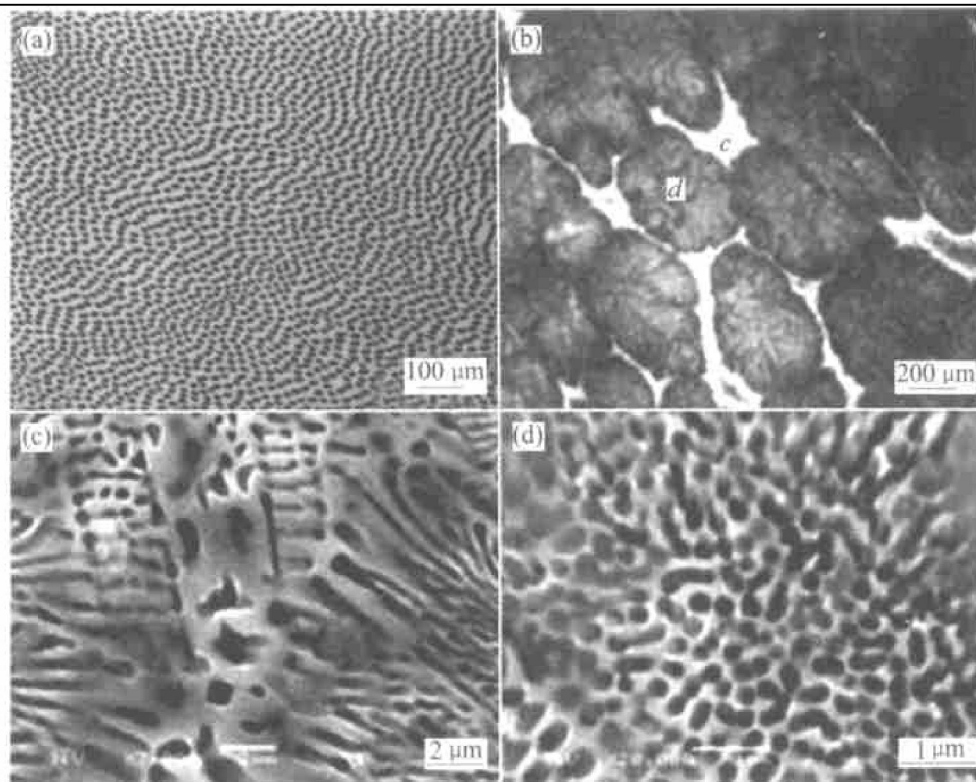


图 1 不同过冷度下 Ni-P 共晶合金的凝固组织形貌

Fig. 1 Cross-sectional eutectic growth morphologies of as-solidified Ni-P eutectic alloy under different undercooling levels

(a)  $-\Delta T = 26$  K, regular eutectic(rod); (b)  $-\Delta T = 290$  K, mixed eutectic microstructure consisting of rod and anomalous eutectics; (c) Fine rod eutectic microstructure in (b); (d) Anomalous eutectic colony in (b)

的棒状共晶区域。据平衡相图的杠杆定律,可以求出镍相的体积分数在共晶中占 24%,从界面能的角度,此时更易形成棒状共晶。随过冷度的增加, Ni-P 共晶合金的相间距不断减小。由于此时熔体的凝固属于平衡或近平衡凝固范畴,可以用经典的“JH 理论”和“TMK 理论”来解释规则共晶生长过程中相间距  $\lambda$  和过冷度  $\Delta T$  之间的关系<sup>[5]</sup>

$$\lambda \Delta T = K \quad (1)$$

式中  $K$  为取决于合金物性参数的常数。在快速共晶生长过程中, TMK 模型指出  $K$  将不再为常数,而是共晶生长速度和 Peclet 数的函数。熔体在低过冷度凝固时,热扩散在规则共晶生长过程中起着非常重要的作用。

随着熔体过冷度增大, Ni-P 共晶合金的凝固组织发生变化。图 1(b) 所示为 Ni-P 共晶合金在过冷度  $\Delta T = 290$  K 时的典型凝固组织,其组织由两部分组成,一部分为不规则的粒状共晶团,而另一部分为规则的棒状共晶。图 1(c) 和 (d) 分别是两种共晶组织的放大图。整个组织形态为两种共晶的混合物,棒状共晶在粒状共晶团之间生长。其中粒状共晶一般呈球状或近球状,也有颗粒呈现出不规则的形状。粒状共晶沿一定方向排布,从形核点沿凝固

方向朝周围辐射生长。随着过冷度增大,不规则的粒状共晶团在凝固组织中所占的体积分数越来越大,并且两种不同形态的共晶组织都被大大细化。图 2 所示是粒状共晶团随过冷度变化在凝固组织中所占的体积分数变化的实验值及其拟合曲线。

讨论上述凝固组织的形成机制必须考虑深过冷 Ni-P 共晶合金的凝固行为。如图 3 所示,该合金凝固曲线包括动力学特征不同的两个阶段:凝固初期,大量晶核迅速形成并以极大速度向过冷熔体中生长,结晶速度不受外部散热条件的控制,是伴随再辉现象的快速凝固阶段;当潜热释放引起的再辉使合金升高到熔点附近时,结晶速度主要受外部冷却条件的控制,冷却曲线呈现恒温凝固平台,通常为慢速凝固阶段。图 3 中慢速凝固的时间  $t_a$  随熔体过冷度的增加而不断减少。对照凝固曲线可以判定,粒状共晶团是快速凝固的产物,快速凝固组织的变化主要受过冷度而不是散热条件的控制,因此随过冷度增加粒状共晶团被逐渐细化。在熔体凝固过程尚未完成之前,由于熔体再辉的作用,粒状共晶团之间的残余液体进行慢速凝固,形成了棒状共晶组织。

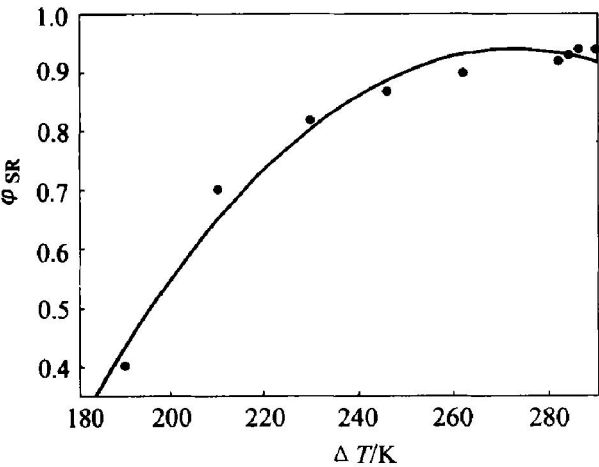


图 2 粒状共晶团(快速凝固组织)在过冷 Ni-P 共晶合金凝固中的体积分数

Fig. 2 Volume fraction of anomalous eutectic in undercooling melt of Ni-P eutectic alloy

如果将快速凝固阶段作绝热过程处理, 则有<sup>[6]</sup>

$$w_{SR} = \Delta T / \Delta T_h \tag{2}$$

式中  $w_{SR}$  为快速凝固组织的结晶质量分数,  $\Delta T_h$  为熔体进入超冷状态的过冷度。从式(1)可以看出, 如果熔体达到超冷状态, 图 3 中的慢速凝固平台将消失, 从而得到全部的快速凝固组织。

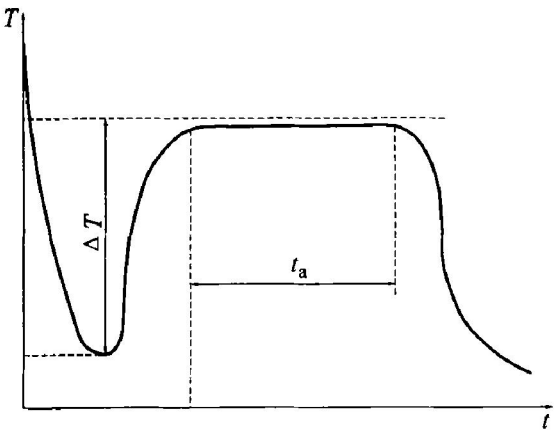


图 3 过冷 Ni-P 共晶合金的典型冷却曲线

Fig. 3 Cooling curve of undercooled Ni-P alloy

2.2 粒状共晶团的形核和生长模型

过冷 Ni-P 共晶合金凝固形成的粒状共晶团组织与其凝固机制有关。在较低过冷度的慢速凝固阶段(图 4(a)), 熔体在一定过冷度下形核, 然后在负的温度梯度作用下, 在纵向, 其晶核向四周生长; 在横向, 熔体满足溶质的扩散要求, 共晶中的两相按“搭桥”生长方式使两个共晶相不断增殖, 这样一个晶核就可以长成一个规则的共晶团(层片或棒状共晶)。在深过冷的快速凝固阶段(图 4(b)), 深过冷状态将使熔体具有很大的形核和生长的驱动力,

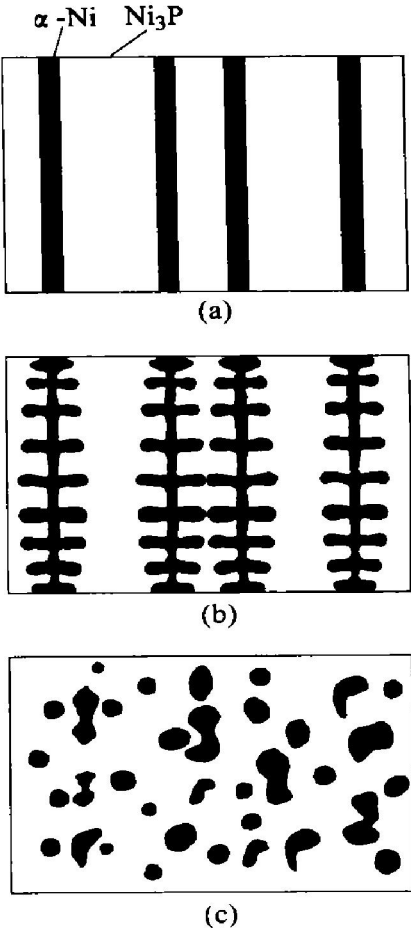


图 4 过冷 Ni-P 共晶合金凝固组织中粒状共晶团的形核与长大模型

Fig. 4 Nucleation and growth model of anomalous eutectic colony with granular particle morphology of undercooling Ni-P eutectic alloy

(a) —Slow solidification; (b) —Deep undercooling;  
(c) —Formation of granular eutectic clusters

因此共晶的生长方式将发生变化。由于 Ni-P 共晶组织中的两相镍固溶体与 Ni<sub>3</sub>P 化合物具有不同晶体结构和熔化熵, 这就意味着具有简单晶体结构的镍固溶体比复杂的 Ni<sub>3</sub>P 化合物更容易满足晶体生长所需的成分起伏的要求, 同时也就具有更大的生长速率。由于两相不再满足协调生长的形位限制, 有可能破坏“搭桥”生长机制所形成的对称结构。另一方面, 深过冷熔体的液/固界面将偏离平衡, 进入亚稳平衡状态, 此时溶质的扩散过程将不能充分进行。进而导致共晶合金的镍固溶体相在生长过程中溶质分布不均, 形成枝晶状的镍固溶体相。在随后的过程中, 由于熔体结晶潜热的释放, 使镍相枝晶从颈缩处(溶质富集区)被熔断, 形成一段段小的等轴或棒状晶粒。然后这些枝晶碎片在 Ostwald 的熟化过程作用下进一步球化, 形成了粒状的共晶团。如果杂质在组成相中的分配系数很小, 则杂质元素

也将促使枝晶颈缩与熔断。在图 5 中, 可以清楚地看到正在被熔断的镍相枝晶, 而粒状共晶的分布并不十分规整, 这是由于熔体开始阶段形成的枝晶不规则所引起的。粒状共晶强烈地沿生长方向排列, 也证明了粒状的共晶团是由镍相枝晶的熔断机制所引起的。深过冷条件下形成的枝晶在再辉发生后极不稳定, 很可能发生枝晶熔断而导致晶粒细化, 这在深过冷 Cu-Ni 共晶合金的凝固中可以得到证实<sup>[7]</sup>。

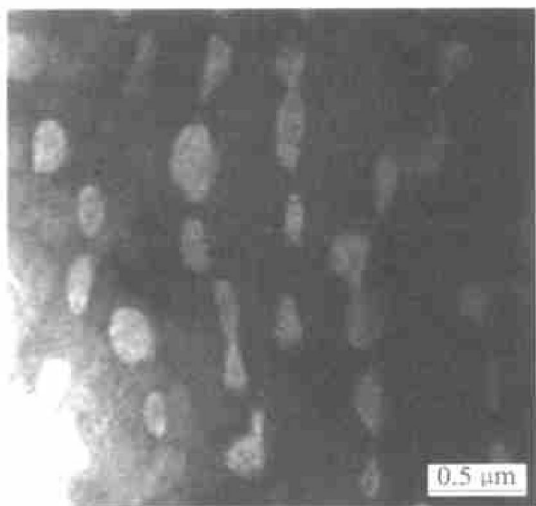


图 5 Ni-P 共晶合金的 TEM  
显微组织(  $\Delta T = 254$  K)

Fig. 5 TEM micrograph of Ni-P eutectic alloy solidified at undercooling of  $\Delta T = 254$  K

### 2.3 深过冷 Ni-P 共晶合金凝固的界面稳定性分析

当 Ni-P 共晶合金的过冷度  $\Delta T = 300$  K 时, 其凝固组织形貌进一步发生了变化。如图 6 所示, 样品由许多规则的胞状共晶团所组成, 在共晶团内部, 为规则的共晶组织, 胞状共晶团之间的凝固组织为棒状共晶。随着过冷度增加, 共晶的间距越来越小, 从图 6(b) 中可以看出, 其两相间距约为 200 nm。这种变化可以用 Mullins 和 Sekerka<sup>[8~10]</sup> 所提出的固/液界面稳定性理论来解释。Herlach 等<sup>[11]</sup> 对 Fe-Si 合金及 Co-Si 合金的深过冷凝固速度测量及理论计算表明, 金属-金属间化合物在深过冷的条件下, 凝固方式为典型的短程扩散方式, 在该凝固方式下的共晶生长为溶质的扩散所控制。

随着过冷度增加, 固/液界面的扰动波长逐渐变小, 固/液界面能促进界面稳定的作用逐渐变大<sup>[10, 11]</sup>。当溶质的扩散距离接近溶质的毛细现象长度, 将出现平界面的绝对稳定性。其原因随着过冷度提高, 扩散距离变窄, 扩散变得越来越局域化, 毛细现象成为过程的决定性特征。在某一个临

界生长速率下, 显微组织对于横向的扩散过程已变得太粗, 从而导致平界面的稳定性。如果界面能够保持稳定的平面前沿形状, 就可以得到规则共晶或(和)规则共晶相似的结构。如果固/液界面仍处在失稳状态, 但扰动波长和振幅比较小, 则出现如图 6 所示的胞状共晶结构。

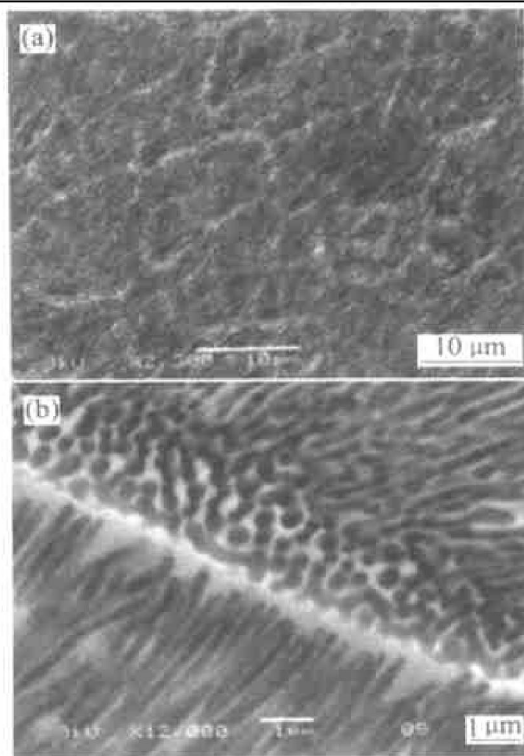


图 6 过冷 Ni-P 共晶合金的  
凝固组织形貌(  $\Delta T = 300$  K)

Fig. 6 Microstructures of Ni-P eutectic alloy solidified at undercooling of  $\Delta T = 300$  K

(a) —Low magnification;  
(b) —High magnification

熔体在小过冷度平衡态与深过冷条件下远离平衡态的凝固, 所得到的都是规则的共晶凝固组织, 但后者的凝固组织远比前者细小。对两种凝固组织进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示, 发现两者的相结构是相同的, 都是由镍固溶体和  $\text{Ni}_3\text{P}$  化合物相组成, 没有亚稳的第三相出现。随着过冷度增大, 镍固溶体的对应峰略微向右偏移, 这说明其晶格常数发生了变化, 其原因在于熔体在深过冷条件下的快速凝固增加了磷在镍中的固溶度, 使晶格常数增大。平衡态与远离平衡态的凝固组织的 X 射线衍射强度也发生了明显的变化, 这可能与熔体在深过冷条件下的凝固组织具有明显的定向生长特征和样品内部存在第二类内应力有关<sup>[12]</sup>。

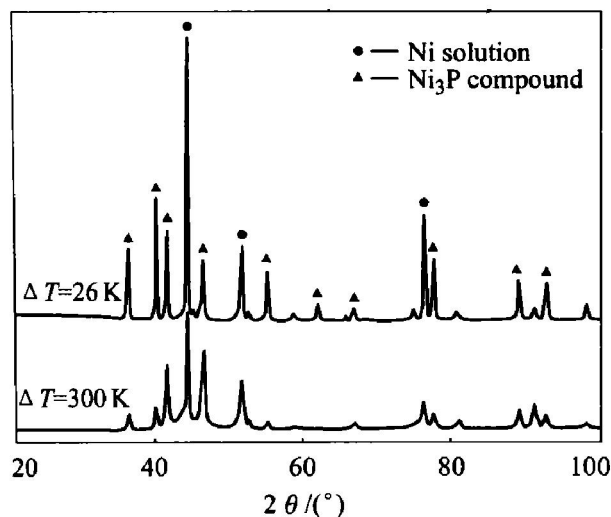


图7 Ni-P共晶合金在不同过冷度的X射线衍射谱

**Fig. 7** X-ray diffraction patterns of as-solidified Ni-P eutectic samples at different undercooling levels

### REFERENCES

- [1] Nagashio K, Kuribayashi K, Li Ming-jun. Reexamination of the solidification behavior of undercooled Ni-Sn eutectic melts [J]. *Acta Mater*, 2002, 50(12): 3239 - 3250.
- [2] Han X J, Wei B. Microstructural characteristics of Ni-Sb eutectic alloys under substantial undercooling and containerless solidification conditions [J]. *Metall Mater Trans*, 2002, 33(4): 1221 - 1228.
- [3] Wei B, Herlach D M. Rapid solidification of undercooled eutectic and monotectic alloys [J]. *Mater Sci Engineering A*, 1993, A173(1-2): 357 - 361.
- [4] Leonhardt M, Loeser W, Lindenkreuz H G. Solidification kinetics and phase formation of undercooled

eutectic Ni-Nb melts [J]. *Acta Mater*, 1999, 47(10): 2961 - 2968.

- [5] Trivedi R, Magnin P, Kurz W. Theory of eutectic growth under rapid solidification conditions [J]. *Acta Metall*, 1987, 35(4): 971 - 980.
- [6] 魏炳波, 董长星. 液态 Ni-Fe 合金的超过冷与热力学性质 [J]. *金属学报*, 1996, 32(4): 357 - 362.  
WEI Bing-bo, DONG Chang-xing. Hypercooling and thermodynamic properties of liquid Ni-Fe alloy [J]. *Acta Metall Sinica*, 1996, 32(4): 356 - 362.
- [7] Xiao J Z, Kui H W. Solidification of undercooled molten Cu<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> [J]. *J Mater Res*, 1999, 14(5): 1771 - 1781.
- [8] Mullins W W, Sekerka R F. Morphological stability of a particle growing by diffusion of heat flow [J]. *J Appl Phys*, 1963, 34: 323 - 329.
- [9] Mullins W W, Sekerka R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy [J]. *J Appl Phys*, 1964, 35: 444 - 451.
- [10] Sekerka R F. Morphological stability [J]. *J Crystal Growth*, 1968, 3/4: 71 - 78.
- [11] 张振忠, 宋广生, 杨根仓, 等. 深过冷 Fe-B-Si 共晶块体纳米材料的凝固组织特征 [J]. *金属学报*, 1996, 35(7): 357 - 362.  
ZHANG Zhen-zhong, SONG Guang-sheng, YANG Gen-cang, et al. The microstructure characteristic of high undercooled bulk nanocrystalline Fe-B-Si eutectic alloy [J]. *Acta Metall Sinica*, 1996, 35(7): 693 - 697.
- [12] 范雄. X射线金属学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.  
FAN Xiong. X-ray Diffraction Applied in Metal and Alloy [M]. Beijing: China Machine Press, 1981.

## Formation and transition of solidification structure in high undercooled Ni-P eutectic alloy

PU Jian, WANG Jir-feng, XIAO Jian-zhong, GAN Zhang-hua, YI Hui-yang  
(State Key Laboratory of Plastic Forming Simulation and Die and Mould Technology,  
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The high undercooling of the Ni-P eutectic alloys was achieved by glass fluxing technique. With increasing undercooling, the solidification microstructures of the alloys have changed, for example, grain refinement, transformation from regular rod eutectic structure to spherical anomalous eutectic grain structure with particulate morphology; while at higher undercooling, fine regular eutectic structure was observed. The reason of formation of anomalous eutectic group can be explained by the model of single dendritic eutectic phase growth and fusion. Fine regular cellular-like eutectic microstructure formed at high undercooling can be depicted by solid/liquid interface stability theory.

**Key words:** Ni-P eutectic alloy; high undercooling; anomalous eutectics; interface stability

(编辑 黄劲松)