

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0077- 04

玻璃净化剂组分对 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金熔体过冷度稳定性的影响^①

郭学锋^{1, 2}, 杨根仓¹

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072; 2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 在高真空下, 研究了净化剂 B_2O_3 , 79% $\text{SiO}_2 + 12.5\% \text{B}_2\text{O}_3 + 2.2\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.6\% \text{CaO} + 5.7\% \text{Na}_2\text{O}$ (简称为 Na-Ca-Al-B-Si) 和 50% $\text{Na-Ca-Al-B-Si} + 50\% \text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_{14}$ 对 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金熔体在循环过热过程中的过冷度及其稳定性的影响。结果表明, B_2O_3 的净化过程为纯物理净化, 合金熔体在循环过热过程中不能获得稳定的深过冷; Na-Ca-Al-B-Si 玻璃的净化过程为物理- 化学复合净化, 但由于该净化剂粘度大, 在循环过热的冷却过程中因发生合金熔体与净化剂分离, 使合金熔体表面氧化, 导致合金熔体同样不能获得稳定深过冷; 50% $\text{Na-Ca-Al-B-Si} + 50\% \text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_{14}$ 玻璃的净化过程为物理- 化学复合净化, 该净化剂粘度适中, 合金熔体在循环过热过程中可以获得稳定深过冷。

关键词: 玻璃净化剂; Cu-Ni 合金; 深过冷; 物理净化; 化学净化

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

液态金属深过冷快速凝固, 不仅是研究金属熔体凝固过程中形核与生长基本规律的重要手段^[1~3], 而且是制备三维大体积快速凝固新材料的唯一方法^[3]。尤其值得重视的是, 它可以实现负温度梯度下的快速定向凝固^[4], 获得细晶和亚稳相材料^[5]。因此, 液态金属深过冷快速凝固引起了凝聚态物理和材料界的高度重视^[6~8]。目前, 深过冷快速凝固的研究工作主要集中在基础理论方面, 在实验过程中不需要追求合金熔体过冷度的稳定性, 因此, 直至目前, 尚未有关于合金熔体深过冷稳定性的报道。然而, 为制备块体快凝材料, 实现特殊涂层中过冷度的遗传性^[9, 10], 必须首先获得具有稳定过冷度的合金熔体。因此, 本文就玻璃净化剂的组分与结构对合金熔体循环过热过程中获得深过冷的能力及过冷度稳定性进行了初步研究。

1 实验方法

$\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金试样由纯度为 99.95% 的 Cu 和纯度为 99.987% 的 Ni 在熔融玻璃保护下, 于高频感应炉中原位熔配而成, 坩埚为石英玻璃坩埚。净化剂分别为 B_2O_3 , 79% $\text{SiO}_2 + 12.5\% \text{B}_2\text{O}_3 + 2.2\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.6\% \text{CaO} + 5.7\% \text{Na}_2\text{O}$ (略作 Na-Ca-Al-B-Si) 和 50% $\text{Na-Ca-Al-B-Si} + 50\% \text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_{14}$ 。 B_2O_3 和

$\text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_{14}$ 玻璃分别由分析纯 B_2O_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_{14} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 烧制而成。三种玻璃的软化温度分别为 837, 1043 和 956 K^[11]。合金熔体的温度和过冷度由经标准双铂铑热电偶标定的红外温度计测量, 其响应时间为 1 ms, 绝对精度 $\pm 15 \text{ K}$ 。熔化程序为: (1) 将金属料放入坩埚中, 在金属料的上、下表面加适量净化剂; (2) 抽真空至 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后加热到 1173 ~ 1273 K, 使净化剂融包在金属表面; (3) 升温至 1673 K 左右, 保温 2 min 除气; (4) 过热至 1823 K, 保温 2 min, 进行“凝固-重熔-过热”循环处理, 并监测循环过程中的过冷度。实验装置见图 1。

2 实验结果

图 2 是合金熔体循环过热过程中, 在不同净化剂下过冷度范围的实验结果, 图中曲线 (1) 为循环过热过程中的最大过冷度, 曲线 (2) 为循环过热过程中的最小过冷度。可以看出: 用 B_2O_3 净化合金熔体, 可以获得 280 K 的深过冷(图 2(a)), 最大过冷度一般出现在循环过程的第 2 到第 4 个回合, 但循环过热过程中过冷度不稳定。以 Na-Ca-Al-B-Si 净化合金熔体, 在循环处理的第一回合便可获得深过冷, 或最大过冷(图 2(b))。但由于 Na-Ca-Al-B-Si 玻璃粘度过大, 在金属熔体冷却过程中, 容易发生

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59871041 及陕西省自然科学基金资助项目 98C13

收稿日期: 1999- 01- 15; 修订日期: 1999- 07- 11

作者简介: 郭学锋(1963-), 男, 工学博士, 副教授

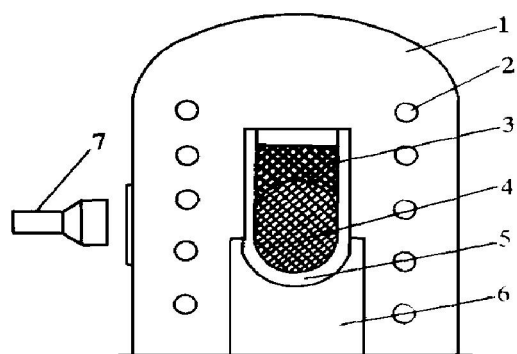


图 1 熔化与净化装置

Fig. 1 Melting and denucleation setup

1—Vacuum chamber; 2—Induction coils; 3—Fused slag;

4—Melt; 5—Quartz crucible;

6—Aluminous refractory; 7—Infrared pyrometry

合金熔体与玻璃的分离, 在二次重熔过程中, 因金属表面氧化, 导致过冷度降低或消失。因此, 以 Na-Ca-Al-B-Si 玻璃净化合金熔体, 过冷度仍不够稳定。以 50% $\text{Na-Ca-Al-B-Si} + 50\% \text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_4$ 玻璃净化合金熔体, 在第 2~5 个循环过程中可以获得稳定的深过冷, 过冷度范围为 230~270 K (图 2(c))。

3 分析与讨论

一般认为, 玻璃净化一方面是依靠熔融玻璃保护金属熔体表面, 隔绝空气与金属液面, 防止金属氧化物形成而激发形核; 另一方面, 通过熔融玻璃的粘性吸附和(或)化学反应使合金熔体与金属氧化物分离, 以实现物理和(或)化学净化^[12]。

由于 Cu_2O 和 NiO 不能与 B_2O_3 单元系玻璃直接反应, 因此, 以 B_2O_3 净化合金熔体不可能通过改变 B_2O_3 以 $[\text{BO}_3]$ 三角体的连接方式起到化学净化的作用, 而只能通过 B_2O_3 在高温下的粘性吸附和包容起到物理净化的功效。包容到玻璃熔体内部的杂质符合 Poisson 分布^[2]:

$$X = \exp(-mV) \quad (1)$$

式中 X —非形核体积的分数, m —单位体积内的平均形核质点数, V —体积。然而, 随机分布的金属氧化物只需有一点出现在金属熔体/玻璃界面上时, 就将起到异质核心的作用, 从而激发合金熔体凝固, 如图 3 所示。因此, 用 B_2O_3 净化 Cu-Ni 合金熔体时, 大过冷度的出现具有随机性。

根据玻璃形成过程中结构与成分的关系^[13]:

$$\xi^* = \frac{c(\text{Na}_2\text{O}) - c(\text{Al}_2\text{O}_3)}{c(\text{B}_2\text{O}_3)} \quad (2)$$

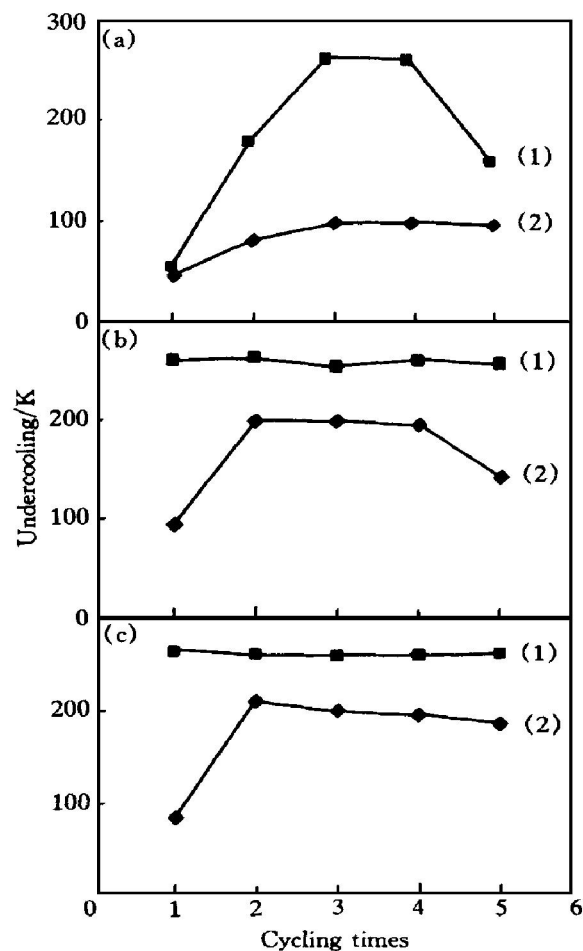


图 2 不同净化剂下合金熔体在循环过热过程中的过冷度范围

Fig. 2 Undercooling range results during cycle superheating and cooling processing by different denucleating agents

(a)— B_2O_3 ; (b)— Na-Ca-Al-B-Si ;(c)—50% $\text{Na-Ca-Al-B-Si} + 50\% \text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_4$ 

图 3 异质核心触发形核

Fig. 3 Solidification by one heterogeneity

式中 c —组分的成分。如果 $\xi^* \gg 1$, 中间体 Al_2O_3

和玻璃形成体 B_2O_3 将以 $[\text{AlO}_4]^-$ 和 $[\text{BO}_4]^-$ 四面体的形式进入石英玻璃的 $[\text{SiO}_4]$ 网络结构, 非网络体 Na^+ 和 Ca^{2+} 离子围绕在 $[\text{AlO}_4]^-$ 和 $[\text{BO}_4]^-$ 周围, 金属氧化物只能通过物理吸附的方式进入熔融玻璃, 否则, 将导致玻璃熔体的电负性失衡。如果 $0 < \xi^* < 1$, 说明非网络形成体的金属阳离子不足以使中间体 Al_2O_3 和玻璃形成体 B_2O_3 全部形成带负电荷的四面体 $[\text{AlO}_4]^-$ 和 $[\text{BO}_4]^-$, 部分 B_2O_3 以中性 $[\text{BO}_3]$ 进入网络结构(图 4)。在这种情况下, 合金熔体/玻璃界面上吸附的氧化物将溶入玻璃形成新的玻璃结构, 起到化学净化作用。对于 Na-Ca-Al-B-Si 玻璃, 其 $\xi^* = 0.34$, 在合金熔体与熔融玻璃的界面上不会有残存固体氧化物, 合金熔体应能获得稳定的深过冷。但由于该净化剂的粘度大, 在循环过热过程中会发生合金熔体/玻璃界面的分离, 二次重熔过程中熔体的氧化将导致合金过冷度的降低或消失。

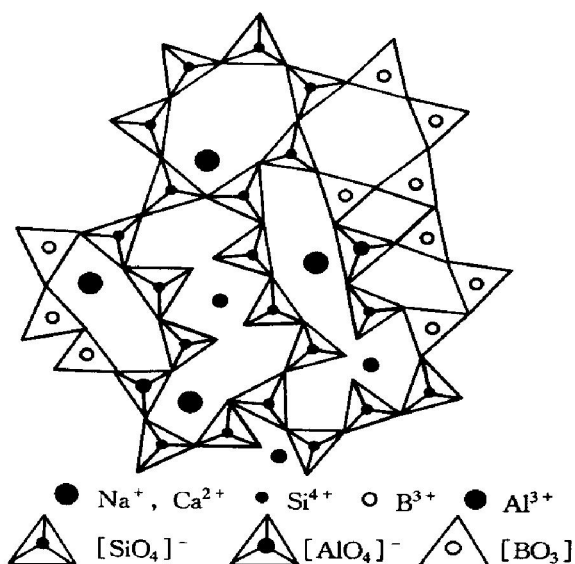


图 4 50% Na-Ca-Al-B-Si + 50% $\text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_4$ 玻璃结构

Fig. 4 Structure of denucleating glass of 50% Na-Ca-Al-B-Si + 50% $\text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_4$

在 Na-Ca-Al-B-Si 玻璃中加入 50% $\text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_4$ 玻璃, 能降低净化玻璃的粘度, 增加净化剂网络结构中 $[\text{BO}_3]$ 的含量, 使净化剂溶解 Cu^{2+} 和 Ni^+ 离子的能力加强, 因此, 过冷度在较长的时间内可以被稳定保留下来。

4 结论

1) 以 B_2O_3 , Na-Ca-Al-B-Si 和 50% Na-Ca-Al-B-Si + 50% $\text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_4$ 净化 Cu-Ni 熔体均可以获得 200

~ 280 K 的深过冷。

2) 以 B_2O_3 为净化剂, 净化过程为纯物理净化, 合金熔体在循环过热过程中的过冷度不稳定。

3) 以 Na-Ca-Al-B-Si 净化 $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金熔体为物理和化学复合净化, 但由于净化剂的粘度大, 循环过热过程中因发生合金熔体/玻璃界面的分离, 合金熔体过冷度仍不稳定。

4) 以 50% Na-Ca-Al-B-Si + 50% $\text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_4$ 为净化剂, 净化过程为物理—化学复合净化, 玻璃粘度适中, 合金熔体在 5 次循环过程中可以获得稳定的深过冷。

REFERENCES

- [1] Turnbull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets [J]. J Chem Phys, 1952, 20(3): 411 ~ 424.
- [2] Perepezko J H. Kinetic processes in undercooled melts [J]. Mater Sci Eng, 1997, A226~ 228: 374~ 382.
- [3] Merz G D. Mechanical behavior of cast single phase alloys solidified from undercooled melts [J]. Metall Trans A, 1977, 8A: 295~ 298.
- [4] GUO Xuefeng (郭学锋), LÜ Yili (吕衣礼) and YANG Genchang (杨根仓). 深过冷 Cu-Ni-Fe 三元合金自定向快速凝固 [J]. Journal of Xi'an University of Technology(西安理工大学学报), 1999, 15(1): 94~ 97.
- [5] Koseki T and Flemings M C. Solidification of undercooled Fe-Cr-Ni alloys: Part 2 [J]. Metal Mater Trans A, 1996, 27A: 3226~ 3240.
- [6] Willnecker R, Gorler G P and Wilde G. Appearance of a hypercooled liquid region for completely miscible alloys [J]. Mater Sci Eng, 1997, A226~ 228: 439~ 442.
- [7] Herlach D M. Solidification from undercooled melts [J]. Mater Sci Eng, 1997, A226~ 228: 348~ 356.
- [8] Tournier S, Barth M, Herlach D M, et al. Competitive formation of b. c. c. and σ -phase in undercooled Co-V and Re-W melts [J]. Acta Mater, 1997, 45(1): 191~ 199.
- [9] GUO Xuefeng (郭学锋), LÜ Yili (吕衣礼) and YANG Genchang (杨根仓). Cu-Ni-Fe 三元合金在特殊涂层中的深过冷及其遗传性 [J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1998, 12(6): 598~ 603.
- [10] GUO Xuefeng (郭学锋), LÜ Yili (吕衣礼) and YANG Genchang (杨根仓). 获得 Cu-Ni-Fe 熔体深过冷的烧结坩埚涂层 [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University(西北工业大学学报), 1999, 17(1): 48~ 52.
- [11] Tianjing Institute of Chemical Engineering(天津市化工研究院). Inorganic Salts Industrial Handbook(无机盐

- 工业手册) [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 1979: 262.
- [12] Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B *et al.* Nucleation in bulk undercooled Ni-based alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 1988, 98: 85~ 88.
- [13] GAN Fu-xi(干福熹). *Modern Glass Science and Technology(现代玻璃科学技术)* [M]. Beijing: Science And Technology Press, 1986: 39.

Effect of glass composition on undercooling stability of

Cu₅₀Ni₅₀ alloy melts

GUO Xue-feng^{1,2}, YANG Gen-cang¹

1. *State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China;*

2. *College of Materials Science and Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China*

Abstract: The undercooling and its stability of Cu₅₀Ni₅₀ alloy melts were investigated in vacuo using different glass slags, B₂O₃, 79% SiO₂+ 12.5 B₂O₃+ 2.2% Al₂O₃+ 0.6% CaO+ 5.7% Na₂O (simplified as Na-Ca-Al-B-Si), and 50% Na-Ca-Al-B-Si+ 50% Na₂B₇O₄. The results showed that different glass slag has different denucleating mechanism. The purification of B₂O₃ glass is only a physical process. The alloy melts can not obtain stable undercooling during superheating-cooling cycle. Taking 79% SiO₂+ 12.5% B₂O₃+ 2.2% Al₂O₃+ 0.6% CaO+ 5.7% Na₂O as purifying agent, the denucleating mechanism is a comprehensively physicochemical process. Yet the stability of undercooling is still low because of the separation between melt and glass occurred during cooling process of superheating-cooling cycle. Stable undercooling can be obtained by physicochemical denucleating processes of 50% Na-Ca-Al-B-Si+ 50% Na₂B₇O₄ molten glass because of its appropriate viscosity.

Key words: glass denucleating agent; Cu-Ni alloy melts; high undercooling; physical purification; physicochemical purification

(编辑 袁赛前)