

大块深过冷 Ni 基合金的细晶化^①

李德林 杨根仓 周尧和

(西北工业大学 72 号信箱, 西安 710072)

摘 要

用玻璃熔剂净化大体积 $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 合金液实行深过冷, 以研究大块深过冷合金细晶化与过冷度、再辉形态及冷却速率的关系。实验发现, 大体积深过冷合金细晶化具有明显的不均匀性。提出了造成这一结果的原因及解决途径。

关键词: Ni 基合金 深过冷 再辉 细晶化

近期的研究表明: 深过冷液态金属的凝固组织形态与急冷快速凝固具有很好的相似性^[1,2], 采用深过冷技术在缓冷条件下可获得三维尺寸的金属玻璃^[3]。基于这两个方面的原因, 四十年前由 Turnbull^[4] 开创的深过冷研究又重新成为现代凝固科学的前沿课题, 并取得了突破性进展, 即全面地考察了深过冷合金液凝固组织形貌的一系列转变: 平衡相→亚稳相, 规则共晶→非规则共晶, 粗晶→微晶。特别是深过冷合金凝固组织的细晶化已引起了研究者的广泛兴趣。在熔滴直径为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 和 $<2\ \text{mm}$ 的乳化法和落管等实验中, 随着初始过冷度的提高, 这种小尺寸试样的凝固组织均匀地细晶化, 而且当达到某一临界过冷度时, 将出现细晶化的急速转变^[5,6]。然而, 大体积合金液的深过冷环境、再辉行为对凝固的影响与微小试样存在较大的差别, 因此大块深过冷合金细晶化研究对于全面认识其组织形态以及深过冷技术在实际生产中的推广应用均有重要意义。

本研究采用熔融玻璃净化大体积 $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 液态合金, 获得深过冷试样, 并着重考察大

块试样中凝固组织细晶化的不均匀性。

1 实验方法

由 99.9 wt.-% 的 Ni、99.99 wt.-% 的 Si 和 99.999 wt.-% 的 B 在氩气保护下于石英坩埚内熔配成母合金, 再将特制的净化玻璃 B_2O_3 颗粒与 $2\sim 5\ \text{g}$ $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 合金料装入石英试管, 于 $2.7\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 高真空下, 经高频感应加热熔化后, 使液态合金包裹于熔融玻璃中实行净化处理。这时合金试样呈半悬浮状态, 并且还要在净化剂中进行 $2\sim 3$ 次“加热熔化—过热保温—冷却凝固”的热循环。随后, 切断高频电源, 让试样自然冷却, 再用红外测温系统测得冷却曲线, 该系统由 $\text{PtRh}_{30}-\text{PtRh}_6$ 热电偶标定。

2 实验结果

2.1 凝固组织与过冷度的关系

深过冷合金的凝固组织对形核前的过冷度, 即初始过冷度 ΔT_i 的依赖关系是十分显著的, 即大体积 $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 合金液的凝固组织随

① 本课题属国家自然科学基金资助课题; 本文于 1993 年 3 月 10 日收到初稿

ΔT_i 增加而不断细化。当 $\Delta T_i = 20$ K 时, $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 的凝固组织中产生较粗大的 Ni_3B 枝晶, 其尺寸约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。在 $\Delta T_i = 82$ K 条件下, Ni_3B 晶粒尺寸降至 $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。当 ΔT_i 达 280 K ($0.22 T_L$) 时, 凝固组织基本微晶化以致在一般光学显微镜下难于观察。图 1 为该样品的宏观组织和扫描电镜下各部位的不同凝固形貌。 Ni_3B 枝晶呈颗粒状, 其直径约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。晶粒尺寸随初始过冷度的这一变化规律与 Kattamis^[7], Herlach^[8] 等的研究结果是完全一致的。然而, 大块深过冷合金内部的细晶化程度存在较大的

差异。

2.2 细晶化的不均匀性

图 1 清楚地展示了 $\Delta T_i = 280\text{ K}$ 时, $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 液态金属的再辉形态(纵截面)以及显微组织随距离 Z 的变化情况。显然, 再辉开始于试样上表面的 0 点, 并呈辐射状向下推进。在 $Z = 0 \sim 10\text{ mm}$ 之间, 合金液几乎完全形成极细小的 $\alpha\text{-Ni}$ 、 Ni_3B 、 $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ 三元共晶组织, 其层间距为 $0.1 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$, 如图 1(a) 所示。再辉中的晶体生长是以这种共晶簇方式进行的。随再辉前沿温度的不断升高, 沿 Z 方向呈现出丰富多

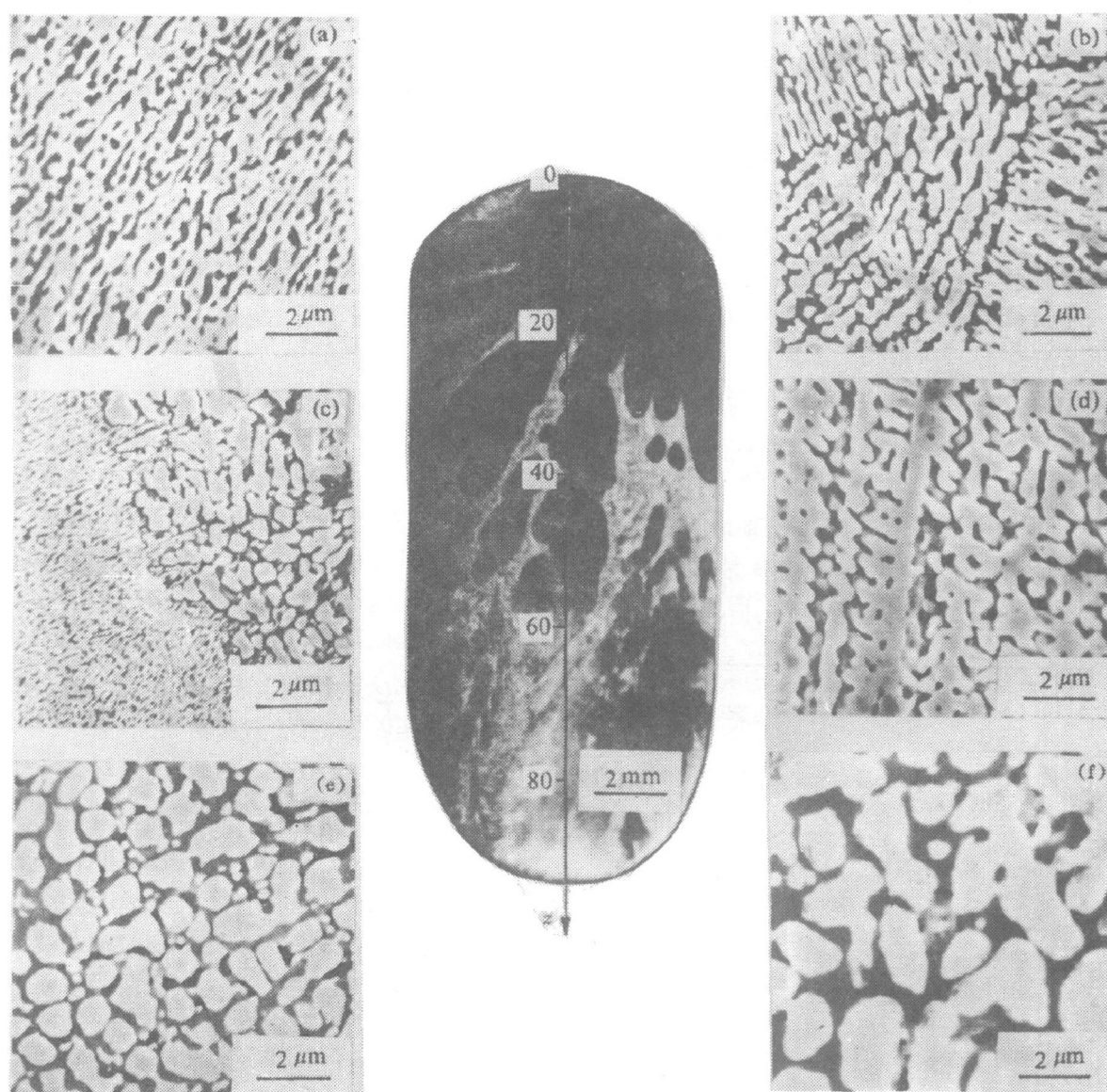


图 1 深过冷 $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 合金液的再辉形态以及各位置的凝固组织, $\Delta T_i = 280\text{ K}$

样的组织形态。再辉束之间的残留合金液凝固为 Ni_3B 枝晶, 图 1(b)、(c) ($Z=10\sim 30\text{ mm}$) 就分别显示了三元共晶团之间的枝晶结构以及共晶—枝晶的界面形态。在 $Z=42\text{ mm}$ 处, 残留合金液凝固为发达的枝晶结构, 且有不同生长方向, 见图 1(d)。当 Z 增至 $80\sim 90\text{ mm}$, 再辉完成后该部位温度较高, 图 1(e)、(f) 均为此条件下慢速凝固的产物。与细小三元共晶相比, 晶粒尺寸粗化了一个数量级。

3 结果分析

3.1 不均匀细晶化与过冷行为的关系

图 2 为深过冷 $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 合金液的三种冷却曲线, 时间零点取自连续冷却中的任意时刻。这类曲线包括液态合金冷却段 un_1 , 再辉段 n_1t_1 , 曲线 B 的凝固平台段 t_1t_3 以及固相降温段 t_3f 。总的凝固时间为再辉与平台时间之和。

在低过冷度下 ($\Delta T_i < 200\text{ K}$), 合金液偏离平衡态较小, 再辉速率慢, 因而曲线 A 对应试样将形成基本均匀的凝固组织, 但较粗大。当 $\Delta T_i \geq 330\text{ K}$ 时, 冷却曲线的平台段也将消失, 即整个凝固过程完成于快速再辉之中 (曲线 C), 这样可获得全部微晶化的快凝组织, 如图 1(a) 所示。 $\Delta T_i = 280\text{ K}$ 的曲线 B 是一种典型的冷却曲线。为分析之, 有必要引入瞬时过冷

度 ΔT_c :

$$\Delta T_c = T_L - T(t) \quad (1)$$

式中 T_L —液相线温度; $T(t)$ —再辉中试样的温度。再辉开始部位的合金液处于最大瞬时过冷度 n_1 点, 因此其凝固组织显著细晶化。随着 ΔT_c 的减小和再辉速率的下降, 再辉束间的残留合金液比例不断增加。 n_2 、 n_3 点可视为与图 1(b)、(c) 的共晶/枝晶混合组织相对应。再辉结束后的 t_1 到 t_3 点, 为慢速凝固的平台阶段。分布于共晶簇之间的残留合金液具有适应 Ni_3B 枝晶生长的低瞬时过冷度, 所以, t_1 、 t_2 和 t_3 点定性地表示了图 1(d)、(e) 和 (f) 组织的凝固条件。

3.2 深过冷合金液的晶体生长

依据过冷熔体固液前沿两种极端的动力学行动: 扩散限定和碰撞限定, Greer^[9] 计算出 Ni 基合金在等温条件下, 形核率 I 、生长速度 U 等参数随过冷度的变化曲线, 见图 3。若忽略凝固潜热, 晶粒尺寸 d 与 I 、 U 的关系为:

$$d = (U/I)^{1/4} \quad (2)$$

由图 3 可见, 深过冷下晶粒尺寸大幅度细化, 但其前提是, 再辉过程不能抑制进一步的形核。对于大块深过冷试样, 潜热释放速率将等于或大于向外界散热的速率 (用冷却速率 $\dot{T}$ 表示)。达到两者相等的时间, 即达到凝固平台的时间 t^* :

$$t^* = (d^3 C_L \dot{T} / (24 U^3 L))^{1/2} \quad (3)$$

式中 C_L 和 L 分别为合金液比热和潜热。如果凝固时间 $t = d/2U$ 满足下式:

$$d/2U < 3L/C_L \dot{T} \quad (4)$$

则潜热释放对细晶化无重要影响。图 3 中水平点线为 $3L/C_L \dot{T}$ 对应的时间, 并在其上注明冷却速率。如果凝固时间位于某一水平点线之下, 那么潜热将阻止深过冷合金的细晶化。对于碰撞限定机制, 即使 $\dot{T} \geq 10^6\text{ K/s}$, 此影响依然存在。而在扩散限定动力学中, 潜热作用不大, 并且 $\dot{T} \geq 10^6\text{ K/s}$ 时, 还可能形成金属玻璃。

人们提出了不少理论来解释深过冷合金凝固组织的细晶化转变, 诸如均质形核、再结晶、应力机制等。目前, 普遍倾向于枝晶碎裂理论

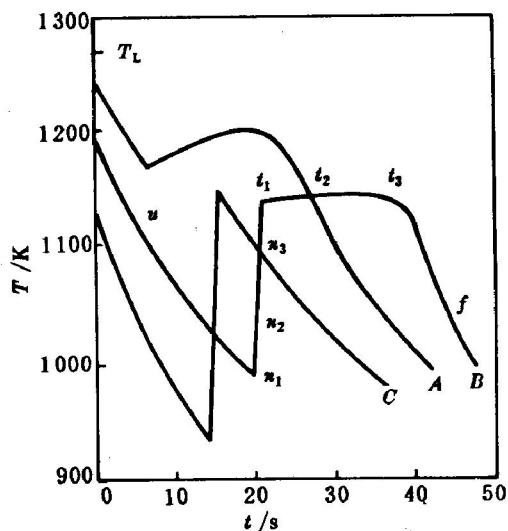


图 2 深过冷 Ni 基合金液的三类冷却曲线

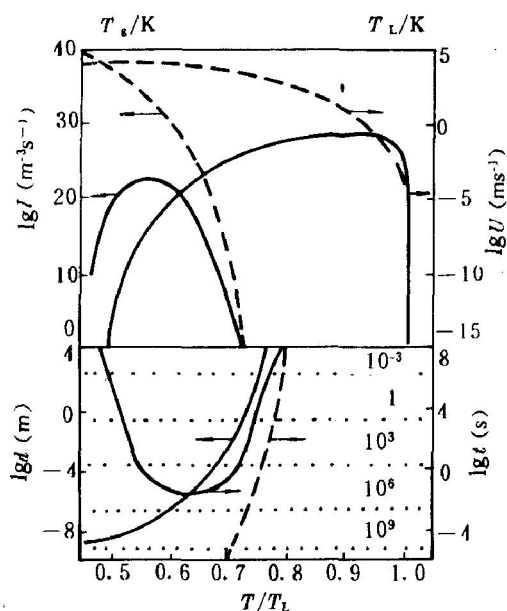


图3 扩散限定(实线)和碰撞限定(虚线)界面动力学^[9]

(I 、 U 、 d 、 t 分别是形核率、生长速度、晶粒尺寸、凝固时间)

(Dendrite Disintegration)^[10], 其观点是: 由于温度梯度和凝固收缩引起的液相流动, 使枝晶碎裂, 从而细化或球化凝固组织。但是, 该理论至少就本文的研究结果而论不符合大块深过冷合金的细晶化机制。图1有力地证明了大幅度细晶化是深过冷合金液凝固初期, 即再辉中发生快速凝固的结果。对于这种快速生长的动力学系统, 潜热将阻止进一步细晶化, 故凝固后期, 发生枝晶形成、熔断, 即所谓碎裂。因此, 可得出结论: 深过冷细晶化归功于熔体远离平衡条件下的快速凝固, 而再辉后的平台段缓慢凝固是大块试样细晶化不均匀的主要原因。如果消除凝固平台: 进一步提高初始过冷度或再辉后的冷速(快淬), 可获取大块深过冷合金均

匀的细晶化组织。当然, 增加过冷度是解决大体积金属熔体细晶化不均匀的更有效的途径。

4 结论

1 随着初始过冷度 ΔT_i 的提高, 合金的平均晶粒尺寸不断减小。

2 $\Delta T_i = 280$ K 的大体积 $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ 合金液, 再辉开始于试样表面, 并首先形成层间距约 $0.1 \mu\text{m}$ 的三元共晶组织, 再辉结束后的残留合金液凝固为 Ni_3B 枝晶, 其尺寸为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

3 大块深过冷合金显著细晶化归因于再辉期间的快速凝固, 而后平台段的慢速凝固导致了细晶化的不均匀性。进一步增加过冷度或冷却速率, 消除潜热影响, 可达到均匀细晶化的目的。

参考文献

- 1 Caesar C *et al.* Mater Sci Eng, 1988, 98(2): 339.
- 2 李德林等. 航空学报, 1991, 12(9): A506.
- 3 Kui H W *et al.* Appl Phys Lett, 1984, 45(6): 615.
- 4 Turnbull D *et al.* J Appl Phys, 1950, 21(8): 804.
- 5 Mueller B A. Doctoral Thesis USA: University of Wisconsin—Madison, 1986.
- 6 Abbaschian G J. AD—A120770, 1982.
- 7 Kattamis T Z *et al.* Rapidly Quenched Metals V, Vol. 1. North—Holland: Elsevier Science Publishers, 1985, 51.
- 8 Cochrane R F *et al.* Mater Sci Eng, 1991, A133(3): 706.
- 9 Greer A L. Mater Sci Eng, 1991, A133(3): 16.
- 10 Femings M C *et al.* Mater Sci Eng, 1984, 65(4): 157.