

Ni-Ni₃Si 系近共晶合金深过冷形核规律 *

惠增哲 杨根仓 吕衣礼 周尧和

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要 采用大体积液态金属的微观净化技术, 在 Ni-Ni₃Si 合金系中使 Ni-(6.07 — 19.7)%Si 和 Ni-(20.5 — 22)%Si 两组合金分别获得了最大达 344 和 265 K 的极限形核过冷度, 并使其极限过冷度保持 20 个循环过热周期不衰减. 实验发现, Ni-Ni₃Si 系近共晶合金深过冷凝固时, Ni₃Si 总是领先于 α (Ni) 相形核. 根据实验数据和表面异质形核速率模型, 求得 Ni₃Si 和 α (Ni) 相异质形核时的异质形核因子 $f(\theta)$ 分别为 0.069 和 0.28; 求得过冷熔体中 Ni₃Si 和 α (Ni) 相等形核速率时的温度-成分曲线完全处于共晶点左侧, 表明在近共晶成分过冷熔体中, 小平面相 Ni₃Si 易于 α (Ni) 形核.

关键词 Ni-Si 合金, 深过冷, 形核, 异质形核因子

中图分类号 TG111.4, TG146.15, O551.2, O614.81

THE NUCLEATION OF HIGHLY UNDERCOOLED Ni-Ni₃Si ALLOY CLOSED TO EUTECTIC COMPOSITION

XI Zengzhe, YANG Gencang, LÜ Yili, ZHOU Yaohe

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: XI Zengzhe, Tel: (029)8493940, 8491484, E-mail: gencangy@nwpu.edu.cn

Manuscript received 1997-05-27, in revised form 1997-08-18

ABSTRACT The micro-denucleation technique of bulk melt was applied to Ni-Ni₃Si alloy system. In two composition ranges of Ni-(6.07 — 19.7)%Si and Ni-(20.5 — 22)%Si, the alloys were undercooled up to the highest undercooling of 344 and 265 K respectively. The highest undercooling could be held for 20 melting—superheating—cooling circles. The experimental results indicated that, during the solidification of the alloys with compositions closed to the eutectic composition in Ni-Ni₃Si alloy system, Ni₃Si was always nucleated heterogeneously ahead of α (Ni) phase. The catalytic factors $f(\theta)$ of Ni₃Si and α (Ni) were 0.069 and 0.28 respectively, calculated with the experimental data and the kinetic model of heterogeneous surface nucleation. The temperature vs composition curve with the same nucleation rate for Ni₃Si and α (Ni) lay on the left side of eutectic point completely, which indicated that in the undercooled melts closed to the eutectic composition the nucleation of faceted Ni₃Si phase was easier than that of α (Ni) phase.

KEY WORDS Ni-Si alloy, high undercooling, nucleation, catalytic factor

近共晶合金是工业生产中最常用的铸造合金, 其凝固规律的研究具有重大的理论和工程意义. 在近平衡凝固中, 近共晶成分的合金往往以共晶方式凝固成伪共晶组织, 共晶两相中的一

* 国家自然科学基金资助项目 59431011

收到初稿日期: 1997-05-27, 收到修改稿日期: 1997-08-18

相为领先形核相. 由非小平面和小平面相形成的二元共晶系以共晶或伪共晶方式凝固时, 小平面相一般为领先形核相. 最近作者关于 Ni-Ni₃Si 共晶合金深过冷凝固的研究结果^[1]表明, 在远离平衡的深过冷条件下, Ni-Ni₃Si 共晶合金往往不以共晶方式凝固, 但其领先形核相仍为小平面 Ni₃Si 相. 在上述研究的基础上, 本文研究了 Ni-Ni₃Si 系近共晶合金在深过冷条件下的形核规律, 分别计算了 $\alpha(\text{Ni})$ 和 Ni₃Si 异质形核时的异质形核因子 $f(\theta)$ 及 Ni₃Si 和 $\alpha(\text{Ni})$ 等形核速率时的温度 - 成分曲线. 从理论上进一步解释了该合金系近共晶合金在深过冷条件下的形核规律.

1 实验方法

选择含量为 6.07 — 22%Si (原子分数, 下同) 的不同成分的 Ni-Si 合金为试验合金. 试样重 20 g, 由纯度为 99.983% 的镍板和 99.9999% 的单晶硅在高频感应炉中熔配而成. 合金在石英坩埚中进行熔融玻璃净化和循环过热以获得深过冷. 净化剂为 (质量分数) 80%B₂O₃+15%Na₂B₄O₇+5%Na₂SiO₃, 由分析纯试剂在电阻炉内配制. 大量实验结果表明, 采用熔融玻璃净化剂保护, 以 380 — 460 K 的过热度进行熔化 - 过热 - 冷却循环时, 起初合金的过冷度随循环过热次数的增加而增大, 当达到一定过冷度时, 随循环次数的增加, 过冷度不再改变, 其值可保持 20 个循环周期不衰减, 本文定义它为“极限过冷度”. 用 SCIT-II 型红外温度计实时测量合金温度并记录其冷却曲线. 分别在每个试样的最终冷却曲线上测量其从液相线温度冷却至形核温度所用的时间作为其形核时间. 用附膜法测量试样与熔融玻璃间的接触面积. 用 JSM-840 扫描电镜分析试样外表面及内部组织.

2 实验结果与分析

2.1 Ni-Ni₃Si 系合金的极限形核过冷度与成分的关系

图 1 为 Ni-Si 富 Ni 端相图^[2]. 根据文献 [2] 给出的 Ni-Si 液相的过剩焓和过剩熵以及 Ni₃Si 相的生成焓和生成熵, 分别计算 Ni 和 Si 在液相和 Ni₃Si 中的化学位. 根据平衡条件, 分

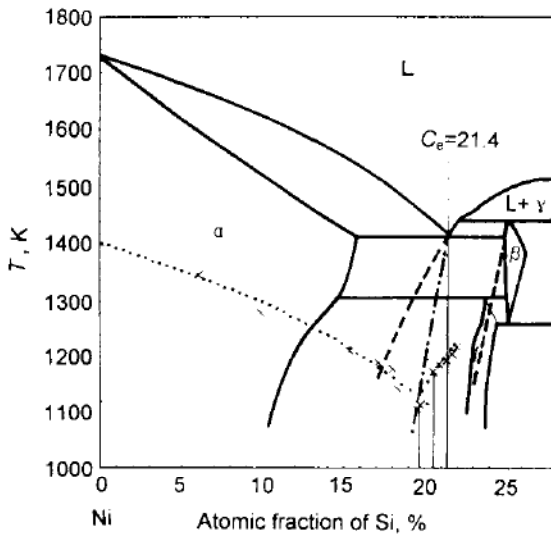


图 1 Ni-Si 富 Ni 端相图

Fig.1 Phase diagram of Ni-Si at Ni-rich side experimental points

--- metastable liquidus (left) and solidus (right) of Ni₃Si

--- T-C curve with the same nucleation rate for $\alpha(\text{Ni})$ and Ni₃Si

· · · curve of minimal temperature of nucleation corresponded to the calculated $f(\theta)$ (left $f(\theta)=0.28$, right $f(\theta)=0.069$) assuming $J_s=0.0259 \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$

别将 Ni₃Si 的液相线和固相线延长至共晶线以下, 即得到 Ni₃Si 的亚稳液相线和亚稳固相线. 图中还标出了实验测得的不同成分合金的极限过冷度 (图中未将其连成线, 以免线条繁多). 可以看出, 成分小于 19.7%Si 的合金其极限过冷度随成分的分布几乎平行于 $\alpha(\text{Ni})$ 的平衡液相线, 而成分大于 20.5%Si 的合金其极限过冷度分布也近似平行于 Ni₃Si 的平衡液相线及其亚稳延长线. 在上述两个成分范围内, 前者所得到的极限过冷度比后者的高出 100 K 左右. 由此可以推断, 在上述两个成分范围内合金的极限形核过冷度分别对应着一个特定相的形核.

2.2 形核点形貌分析

对不同合金在极限过冷度下凝固的试样的表面观察发现, 每个试样仅有一个形核点, 其形核点出现于试样与熔融玻璃相接触的界面上. 图 2 为不同成分试样的形核点形貌. 图 2a 为远离共晶点的亚共晶成分, 领先形核相为 $\alpha(\text{Ni})$; 图 2b 为近共晶点的亚共晶成分, 其领先形核相为 Ni₃Si; 图 2c 为近共晶点的过共晶成分, 领先形核相仍为 Ni₃Si.

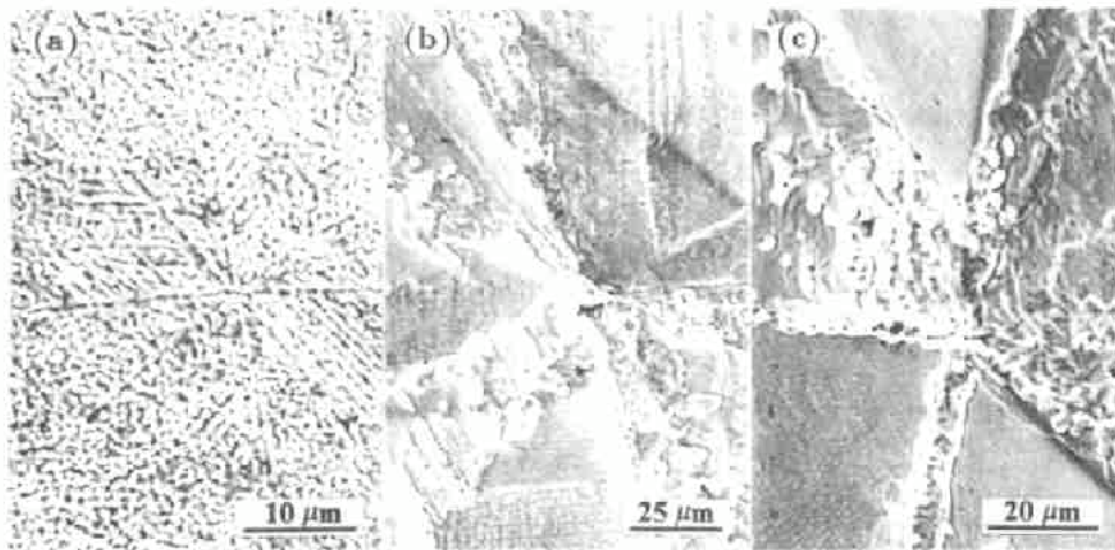


图 2 形核点形貌

Fig.2 Microstructure morphologies of nucleation points

(a) Ni-15.38%Si (b) Ni-20.53%Si (c) Ni-21.69%Si

2.3 异质形核因子 $f(\theta)$ 的确定

Ni-Si 同 Ni-Sn(已另文发表) 合金类似, 经充分净化后, 试样的极限过冷度可保持 20 个循环过热周期不衰减, 这说明在极限过冷度下, 熔体中总是有某一种质点在促发某一特定相的形核. Herlach^[3,4] 在研究 Ni-Cu 和 Ni-Fe 合金的深过冷时发现, NiO 的促发形核作用使合金的过冷度不能超过某一极限值. 由此不难推断, Ni-Ni₃Si 系合金中, NiO 亦可能是对应极限形核过冷度的促发质点.

根据经典形核理论, 表面异质形核速率可表示为^[5]:

$$J_s = \frac{10^{21}}{\eta(T)} \exp\left[-\frac{16\pi}{3kT} \cdot \frac{f(\theta)\sigma^3}{\Delta G_v^2}\right] \quad (1)$$

式中 $\eta(T)$ 为随温度变化的熔体粘度 (Pa·s), $f(\theta)$ 为异质形核因子, σ 为晶体与熔体间的界面能 ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$), ΔG_v 为晶体与熔体间的单位体积自由能差 ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$), $T = T_1 - \Delta T$ 为形核温度 (K),

T_1 为合金的液相线温度 (K), ΔT 为实验测得的极限形核过冷度 (K), k 为 Boltzmann 常数.

$\eta(T)$ 和 σ 可采用 Thompson^[6] 方法求得:

$$\eta(T) = 10^{-4.3} \exp[3.34T_1/(T - T_g)] \quad (2)$$

其中

$$T_g = 0.25[(1 - C_1)T_m^A + C_1T_m^B] \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{\alpha_m \Delta S_f}{(N_0 V^2)^{\frac{1}{3}}} T \quad (4)$$

其中

$$\Delta S_f = (1 - C_N)\Delta S_f^A + C_N\Delta S_f^B \quad (5)$$

$$V = (1 - C_N)V^A + C_NV^B \quad (6)$$

以上各式中, T_g 为合金的玻璃化温度 (K), T_m^A, T_m^B 分别为纯组元 A, B 的熔点 (K), C_1 为合金成分 (%), ΔS_f 为熔化熵 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), $\alpha_m=0.86^{[6,7]}$, N_0 为 Avogadro 常数, V 为合金的摩尔体积 ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), C_N 为晶核成分 (%), $\Delta S_f^A, \Delta S_f^B$ 分别为纯组元 A, B 的熔化熵 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), V^A, V^B 分别为纯组元 A, B 的摩尔体积 ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

采用规则溶液模型, 当固液自由能差 ΔG_v 最大时, 晶核成分 C_N 可表示为^[8]

$$C_N = \frac{C_1 \exp(y)}{1 - C_1 + C_1 \exp(y)} \quad (7)$$

$$y = \frac{T_1}{T} \ln\left[\frac{(1 - C_1)C_s}{(1 - C_s)C_1}\right] - \frac{T_1 - T}{RT} (\Delta S_f^A - \Delta S_f^B) \quad (8)$$

ΔG_v 可表示为^[6]

$$\Delta G_v = \frac{1}{V} [(T_1 - T)\Delta S_f^A + RT \ln\left(\frac{1 - C_1}{1 - C_N}\right) - RT \ln\left(\frac{1 - C_1}{1 - C_s}\right)] \quad (9)$$

式中: R 为气体常数, y 为中间变量, C_s 为对应于液相成分 C_1 的平衡固相成分 (%).

对于 $C_1 \leq 19.7\% \text{Si}$ 和 $21.4\% \text{Si} \leq C_1 \leq 22\% \text{Si}$ 的合金, 计算 C_N 和 ΔG_v 时, T_1 分别取 $\alpha(\text{Ni})$ 和 Ni_3Si 的平衡液相线温度, C_s 分别取 $\alpha(\text{Ni})$ 和 Ni_3Si 的平衡固相线成分; 对于 $20.5\% \text{Si} \leq C_1 \leq 21.4\% \text{Si}$ 的合金, 计算 C_N 和 ΔG_v 时, T_1 取 Ni_3Si 的亚稳液相线温度, C_s 取 Ni_3Si 的亚稳固相线成分.

在外界慢速冷却条件下, 过冷液相中形成一个晶核时就会失稳, 因而形核条件为^[9]:

$$J_s \cdot \tau \cdot S = 1 \quad (10)$$

式中, S 为形核面积, 即试样与熔融玻璃的接触面积 (cm^2), τ 为形核时间 (s).

对图 1 中的液、固相线采用多项式拟合 (相关系数大于 0.9899), 可以得出:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{l\alpha} = -13275.7C_{l\alpha}^3 + 726.465C_{l\alpha}^2 - 997.627C_{l\alpha} + 1730.09 \\ T_{l\beta} = -33234.1C_{l\beta}^2 + 18737.7C_{l\beta} - 1071.71 \\ T_{s\alpha} = 861.458C_{s\alpha}^3 + 1590.03C_{s\alpha}^2 - 2248.06C_{s\alpha} + 1728.69 \\ T_{s\beta} = 13500C_{s\beta} - 1958.85 \end{array} \right. \quad (11)$$

式中, 下标 α, β 分别表示 $\alpha(\text{Ni})$ 和 Ni_3Si ; l, s 分别表示液、固相线。

采用表 1 给出的物理参数和表 2 的实验结果, 联立 (1) — (11) 式, 可以求得, $\alpha(\text{Ni})$ 领先形核时的平均异质形核因子 $f(\theta)_\alpha=0.28$; Ni_3Si 领先形核时, 平均异质形核因子 $f(\theta)_\beta=0.069$ 。

表 1 物理参数^[2,10]

Table 1 Physical data of Ni and Si

Element	T_m, K	$\Delta S_f, \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$V, \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Ni	1728.15	10.2498	6.59663
Si	1687.15	30.0296	12.05408

表 2 实验结果

Table 2 Experimental data

$C_1, \%$	$\Delta T, \text{K}$	S, cm^2	τ, s	Nucleation phase
6.072	321.64	4.3578	144.0	$\alpha(\text{Ni})$
9.911	344.61	4.9595	132.0	$\alpha(\text{Ni})$
15.381	333.13	4.3578	108.0	$\alpha(\text{Ni})$
17.132	321.64	4.3578	118.8	$\alpha(\text{Ni})$
17.994	315.9	4.3578	132.0	$\alpha(\text{Ni})$
18.337	344.62	4.3578	151.2	$\alpha(\text{Ni})$
19.694	344.62	4.3578	147.0	$\alpha(\text{Ni})$
20.531	265.85	2.6772	66.0	Ni_3Si
20.864	243.6	4.3578	71.0	Ni_3Si
21.361	224.0	4.3578	82.2	Ni_3Si
21.69	221.56	4.3578	69.0	Ni_3Si
22.0	218.26	4.3578	108.0	Ni_3Si

采用上述求得两个平均异质形核因子, 取 $J_s=0.0259 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 通过解方程 (1), 分别求得一条 Ni-Ni₃Si 系合金的最低形核温度 - 成分曲线 (如图 1 点状虚线所示), 与极限形核过冷度的实验点相吻合。该二曲线相交于 19.7%Si 处, 亦与实验结果相吻合。

比较 $f(\theta)$ 值可见, Ni-Ni₃Si 系中, 共晶成分的合金深过冷凝固时, Ni₃Si 易于 $\alpha(\text{Ni})$ 形核。但对于近共晶成分的合金, 还需考察共晶两相形核速率相等时的成分 - 温度曲线来判断哪个相领先形核。

2.4 等形核速率的 $T-C_1$ 关系

对于由 A, B 二组元组成的共晶系合金, 两相的异质形核速率可分别表示为

$$J_\alpha = \frac{10^{21}}{\eta(T)} \exp \left[- \frac{16\pi}{3kT} \cdot \frac{f(\theta)_\alpha \sigma_\alpha^3}{\Delta G_{v\alpha}^2} \right]$$

$$J_\beta = \frac{10^{21}}{\eta(T)} \exp \left[- \frac{16\pi}{3kT} \cdot \frac{f(\theta)_\beta \sigma_\beta^3}{\Delta G_{v\beta}^2} \right]$$

α, β 表示组成共晶系的两相. 令 $J_\alpha = J_\beta$ 并整理得

$$\frac{f(\theta)_\alpha \sigma_\alpha^3}{\Delta G_{v\alpha}^2} = \frac{f(\theta)_\beta \sigma_\beta^3}{\Delta G_{v\beta}^2} \quad (12)$$

将 α, β 相各自对应的 (4), (5), (6), (9) 式代入 (12) 式并整理

$$\begin{aligned} & \frac{[(1 - C_{N_\alpha})\Delta S_f^A + C_{N_\alpha}\Delta S_f^B]^{\frac{3}{2}} [f(\theta)_\alpha]^{\frac{1}{2}}}{(R \ln \frac{1-C_1}{1-C_{N_\alpha}} - \Delta S_f^A)T + (\Delta S_f^A - R \ln \frac{1-C_1}{1-C_{N_\alpha}})T_{l\alpha}} \\ &= \frac{[(1 - C_{N_\beta})\Delta S_f^A + C_{N_\beta}\Delta S_f^B]^{\frac{3}{2}} [f(\theta)_\beta]^{\frac{1}{2}}}{(R \ln \frac{1-C_1}{1-C_{N_\beta}} - \Delta S_f^A)T + (\Delta S_f^A - R \ln \frac{1-C_1}{1-C_{N_\beta}})T_{l\beta}} \end{aligned} \quad (13)$$

(13) 式就表示了共晶两相等形核速率时的成分 C_1 与形核温度 T 的关系.

将 (7), (8), (11) 与 (13) 式联立, 并采用表 1 和 Ni-Ni₃Si 相图的数据, 通过数值计算, 用迭代法求得 T 和 C_1 的关系, 如图 1 中点划线所示. 该曲线穿过两条最低形核温度 - 成分曲线的交点. 在其左侧, $\alpha(\text{Ni})$ 领先形核; 在其右侧, Ni₃Si 领先形核. 从而解释了近共晶成分合金深过冷凝固时 Ni₃Si 领先形核这一实验结果.

3 结 论

(1) 采用大体积液态金属的微观净化技术, 在 Ni-Ni₃Si 系中, 使 Ni-(6.07 — 19.7)%Si 和 Ni-(20.5 — 22)%Si 两组合金分别获得了 344 和 265 K 的极限形核过冷度, 并使其极限形核过冷度保持 20 个循环过热周期不衰减.

(2) 在 Ni-Ni₃Si 系的过冷熔体中, $\alpha(\text{Ni})$ 领先形核时, 异质形核因子为 0.28, Ni₃Si 领先形核时, 异质形核因子为 0.069.

(3) 理论计算表明, Ni-Ni₃Si 系近共晶合金深过冷凝固时, Ni₃Si 将领先于 $\alpha(\text{Ni})$ 形核.

参 考 文 献

- 1 Xi Z Z, Yang G C, Zhou Y H. *Prog Nat Sci*, 1997; 7: 624
- 2 Nash P. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1991: 299
- 3 Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B. *Mater Sci Eng*, 1988; 98: 85
- 4 Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B. *Appl Phys Lett*, 1986; 49: 1339
- 5 Jacobson L A, McKittrick J. *Mater Sci Eng*, 1994; R11(8): 355
- 6 Thompson C V, Spaepen F. *Acta Metall*, 1983; 31: 2021
- 7 Spaepen F, Meyer R B. *Scr Metall*, 1976; 10: 257
- 8 Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 1994; R12(4-5): 177
- 9 Perepezko J H. *Mater Sci Eng*, 1984; 65: 125
- 10 Kubaschewki O, Alcock C B. *Metall Thermochem*. Oxford: Pergamon Press, 1979: 244