

落管中 Ni-Pb 偏晶型合金的快速凝固组织特征及形成机制

闫娜, 王伟丽, 魏炳波*

西北工业大学 应用物理系, 陕西 西安 710072

摘要: Ni 基偏晶合金是一种优良的自润滑耐磨材料, 其组织形成规律对力学性能的影响十分关键。在自由落体条件下, 对不同成分二元 Ni-Pb 偏晶型合金的快速凝固进行了实验研究。随着液滴直径的减小, Ni-20% Pb 亚偏晶合金中 α -Ni 枝晶生长经历“粗大枝晶 \rightarrow 等轴晶 \rightarrow 蠕虫状枝晶”的转变。Ni-31.4% Pb 偏晶合金的凝固组织以偏晶胞为主, 偏晶胞的体积分数随液滴直径的减小而增大。过偏晶合金的快速凝固过程中均发生液相分离。Ni-50% Pb 过偏晶合金中 L_2 (Pb) 相平均尺寸和最大尺寸均随液滴直径的减小先增大后减小。当液滴直径小于 400 μm 时, Ni-60% Pb 过偏晶合金由壳核组织演变为 L_2 (Pb) 相分布在 α -Ni 相枝晶间的偏析组织。根据 Borelius 脱溶模型、Gibbs-Thomson 关系和 LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) 理论, 分析了合金成分、液相分离时间和第二液相体积分数对凝固组织形成的作用机制。

关键词: 偏晶合金; 液相分离; 偏晶胞; 枝晶生长; 自由落体

中图分类号: V252; TG111 **文献标识码:** A

偏晶合金可用于制造自润滑耐磨材料和高温超导体等, 在航空航天领域有着广泛的研究价值和潜力^[1-7]。这类合金通常由熔点和密度相差较大的两种元素组成, 具有非常独特的力学性能以及电学性能。偏晶合金的凝固过程涉及两个不同密度液相的分离, 在常规条件下凝固容易发生宏观偏析现象, 降低和限制了该类合金的性能和应用。随着空间科学与技术的发展, 人们希望通过微重力环境制备第二相均匀弥散分布的偏晶合金。然而, 大量研究结果表明, 除重力作用导致宏观偏析外, 两液相间的界面能对第二液相的形核和生长也有重要影响。同时, 表面偏析势、坩埚的润湿效应、Brownian 运动和熔体对流等也是导致宏观偏析

的重要因素^[8-11]。落管可以提供无容器和微重力条件, 是地面模拟空间环境比较理想的实验方法。对于偏晶合金, 这种方法不仅消除了容器壁的润湿效应, 还可以减弱重力的影响, 有利于研究偏晶合金的液相分离和快速凝固机制。

二元 Ni-Pb 合金是典型的偏晶体系, 已有研究主要集中在熔融玻璃净化法和定向凝固等方面, 并针对偏晶胞的形成机制进行了探讨^[5]。本文采用落管中自由落体方法, 对 Ni-20% Pb 亚偏晶、Ni-31.4% Pb 偏晶以及 Ni-50% Pb 和 Ni-60% Pb 过偏晶合金的快速凝固机制进行实验研究, 分析液态合金的凝固组织特征, 探讨不同成分合金的组织演变规律, 揭示 Ni-Pb 偏晶合金的液相分离机制。

收稿日期: 2010-07-29; 退修日期: 2010-10-31; 录用日期: 2010-11-14; 网络出版时间: 2010-11-25 13:23

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20101125.1323.001.html

DOI: CNKI:11-1929/V.20101125.1323.001

基金项目: 国家自然科学基金(50971105); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2009JQ6002); 西北工业大学基础研究基金(JC201050)

* 通讯作者. Tel.: 029-88431666 E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

引用格式: 闫娜, 王伟丽, 魏炳波. 落管中 Ni-Pb 偏晶型合金的快速凝固组织特征及形成机制[J]. 航空学报, 2011, 32(2): 351-359.

Yan Na, Wang Weili, Wei Bingbo. Microstructure formation mechanism of Ni-Pb monotectic alloys rapidly solidified in drop tube[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica. 2011, 32(2): 351-359.

1 实验方法

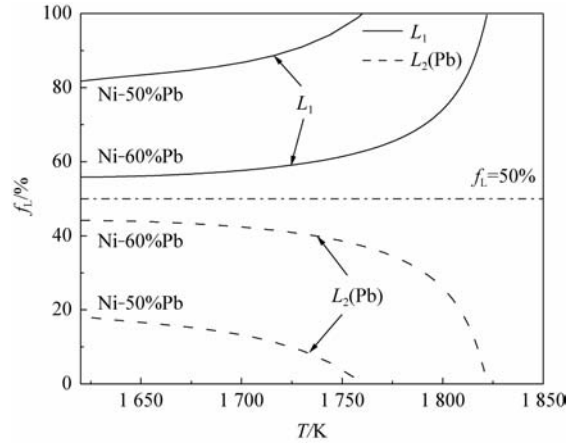
二元 Ni-Pb 偏晶型合金由高纯 Ni (99.99%) 和 Pb(99.99%) 在高频感应熔炼装置中配制而成, 每个试样质量约为 1 g。实验过程中, 首先将试样装入底部开有 $\varnothing 0.3$ mm 喷嘴、尺寸为 $\varnothing 16$ mm \times 150 mm 的石英试管中。然后将落管抽真空至 2×10^{-5} Pa, 反充高纯 Ar 和 He 气至 101 325 Pa。随后, 利用高频感应加热装置使合金样品熔化, 并过热至液相线温度以上 200 K 保温 2 min。在试管内吹入高压氩气使合金熔体分散成微小液滴自由下落。实验结束后, 将试样镶嵌并抛光, 用 4 g $\text{CuSO}_4 + 20$ ml $\text{HCl} + 20$ ml H_2O 溶液腐蚀 10 s。采用 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学显微镜对凝固组织进行观察分析。

2 结果与分析

二元 Ni-Pb 合金相图如图 1(a) 所示^[12]。选取 4 种成分合金, 分别为 Ni-20%Pb 亚偏晶、Ni-31.4%Pb 偏晶以及 Ni-50%Pb 和 Ni-60%Pb 过偏晶合金, 一并在相图中标出。图中: T_m 为偏晶转变温度; T_c 为临界点温度; ΔT_{ps} 为液相分离过冷度。根据杠杆定律, 由图 1(b) 所示的相图得到 L_1 和 $L_2(\text{Pb})$ 的液相体积分数 f_L 随温度的变化关系。

2.1 Ni-20%Pb 亚偏晶合金的枝晶生长特征

Ni-20%Pb 亚偏晶合金位于偏晶点的左侧, 如图 1(a) 所示, 液相线温度为 1 634 K。在平衡凝固条件下, 当温度降至 1 634 K 时, α -Ni 相开始



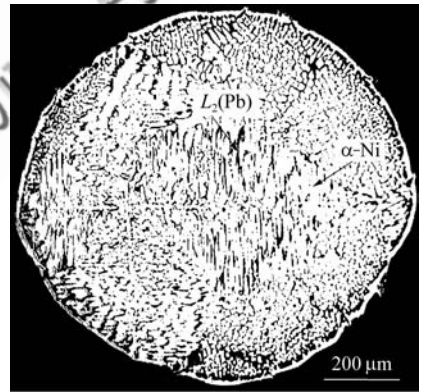
(b) Volume fraction of L_1 and $L_2(\text{Pb})$ liquid phases

图 1 4 种合金成分在相图中的位置和过偏晶合金两液相体积分数与温度的关系

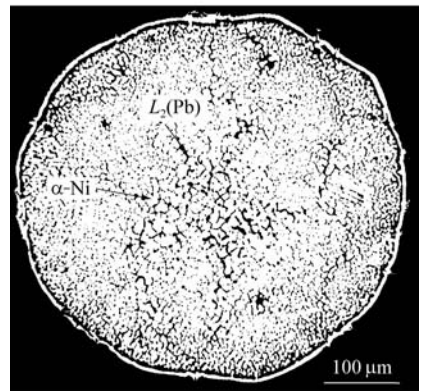
Fig. 1 Location of four different Ni-Pb alloys in phase diagram and volume fraction of liquid phases vs temperature

从均匀的液相 L 中析出。

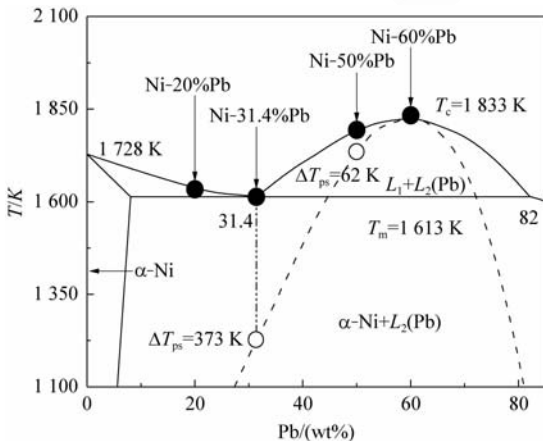
图 2 是落管中无容器条件下得到的 Ni-20% Pb 亚偏晶合金液滴的凝固组织, 其中白色相为 α -Ni 相, 黑色相为 $L_2(\text{Pb})$ 相。在自由落体过程中,



(a) $D=900 \mu\text{m}$



(b) $D=400 \mu\text{m}$



(a) Location of Ni-Pb alloys in phase diagram

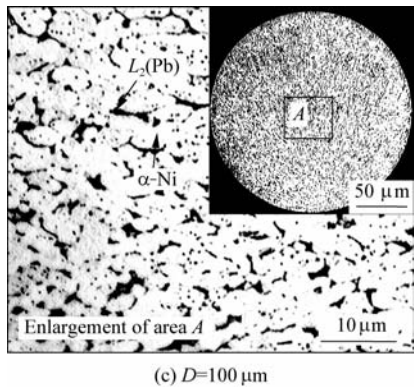


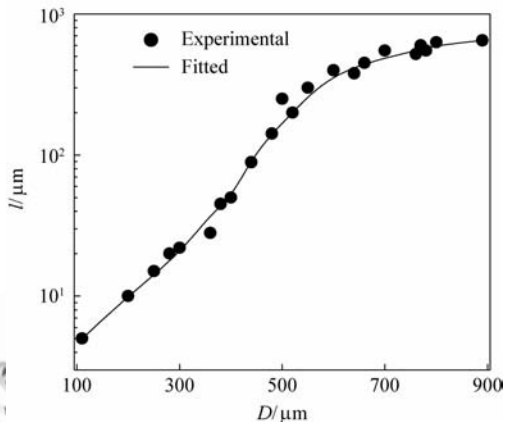
图 2 Ni-20%Pb 亚偏晶合金液滴的快速凝固组织形貌
Fig. 2 Rapid solidification microstructures of Ni-20% Pb hypomonotectic alloy droplets

合金液滴的散热主要依靠辐射和环境气体的对流。据牛顿冷却模型以及 Lee 和 Ahn 建立的热传输模型可知^[13],合金液滴直径越小,过冷度与冷却速率越大。

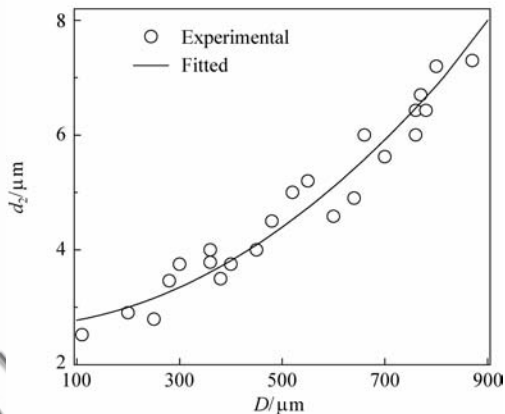
由图 2(a)可以看出,当液滴直径 $D=900\ \mu\text{m}$ 时,凝固组织呈现出 $\alpha\text{-Ni}$ 相粗大枝晶和等轴晶共存的现象,一次枝晶主干和二次分枝清晰可辨, $L_2(\text{Pb})$ 相主要分布在 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶间。由于液滴边缘的温度较低,冷速较大,出现较多碎断枝晶和等轴晶。随着液滴直径的减小,枝晶组织显著细化。当液滴直径 $D=400\ \mu\text{m}$ 时, $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶发生碎断,凝固组织以等轴晶为主,见图 2(b)。实验观察发现,直径在 $400\sim 900\ \mu\text{m}$ 范围内的液滴,最外层形成厚度约为 $4\sim 7\ \mu\text{m}$ 的完整 $\alpha\text{-Ni}$ 壳层。这是由于液滴在下落过程中,表面温度急剧下降, $\alpha\text{-Ni}$ 相在液滴表面形核,并向内部快速生长,最终形成完整壳层。在 $\alpha\text{-Ni}$ 层内部,由于凝固潜热的释放, $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶组织逐渐粗化。当液滴直径 $D=100\ \mu\text{m}$ 时,由图 2(c) 所示整体照片可以看出,凝固组织全部由蠕虫状枝晶组成, $L_2(\text{Pb})$ 相主要分布在 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶间和枝晶内。

图 3 所示为 Ni-20%Pb 亚偏晶合金中 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶的一次枝晶长度 l 和二次枝晶间距 d_2 与液滴直径的关系。当液滴直径 $D=900\ \mu\text{m}$ 时,一次枝晶主干十分明显,长度达到 $650\ \mu\text{m}$,二次枝晶也较为粗大,其枝晶间距为 $7.3\ \mu\text{m}$ 。随着液滴直径的减小,一次枝晶长度和二次枝晶间距显著减小。当液滴直径 $D<400\ \mu\text{m}$ 时,一次枝晶长度为 $50\ \mu\text{m}$,二次枝晶间距为 $3.7\ \mu\text{m}$,凝固组织以等

轴晶和碎断枝晶为主。在直径为 $100\ \mu\text{m}$ 的合金液滴中,一次枝晶长度为 $5\ \mu\text{m}$,二次枝晶间距为 $2.5\ \mu\text{m}$,晶粒尺寸显著减小。



(a) Primary dendritic trunk length



(b) Secondary dendritic arm spacing

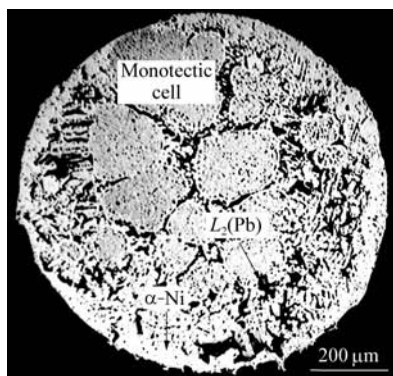
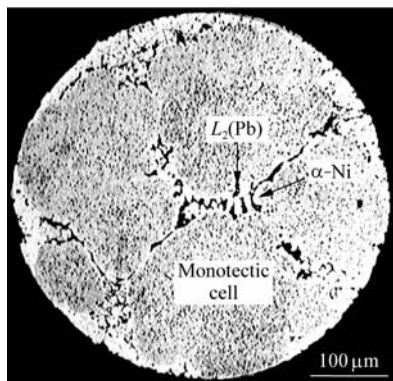
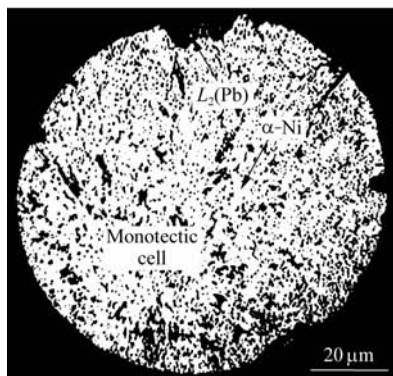
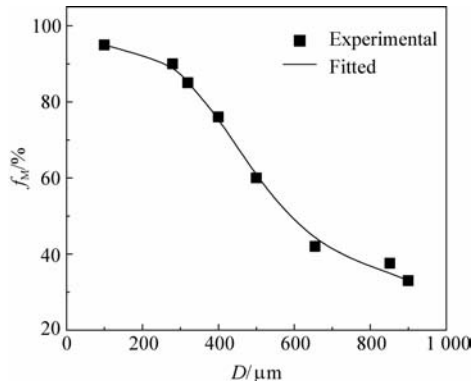
图 3 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶特征尺寸与液滴直径的关系
Fig. 3 $\alpha\text{-Ni}$ dendrite sizes vs droplet diameter

2.2 Ni-31.4%Pb 偏晶合金的快速凝固组织

Ni-31.4%Pb 合金位于相图中的偏晶点,在平衡凝固条件下,当合金熔体 L 的温度达到 $T_m=1\ 613\ \text{K}$ 时,发生偏晶转变 $L\rightarrow\alpha\text{-Ni}+L_2(\text{Pb})$ 。

图 4 所示为 Ni-31.4%Pb 偏晶合金在自由落体条件下的快速凝固组织。图 4(a) 是直径为 $900\ \mu\text{m}$ 的液滴凝固组织,可以看出,液滴中存在多个形状不规则的偏晶胞,其体积约占液滴总体积的 33%。偏晶胞组织形成于快速凝固过程中,是深过冷条件下快速偏晶转变的产物^[3,5]。偏晶胞内部是 $\alpha\text{-Ni}$ 与 $L_2(\text{Pb})$ 相的共生组织, $L_2(\text{Pb})$ 相呈颗粒状均匀细密地分布在 $\alpha\text{-Ni}$ 的基体上。偏晶胞之间和液滴边缘的粗大 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶是慢速

凝固的产物。当液滴直径为 $400\ \mu\text{m}$ 时,偏晶胞的体积分数显著增大,约为 76% , $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶的数量明显减少,枝晶间 $L_2(\text{Pb})$ 相显著细化,如图 4(b) 所示。当液滴直径减小至 $100\ \mu\text{m}$ 时,偏晶胞的体积分数约为 95% , $L_2(\text{Pb})$ 相呈颗粒状或纤维状均匀弥散分布于 $\alpha\text{-Ni}$ 的基体上,见图 4(c)。结晶潜热的释放使得部分 $L_2(\text{Pb})$ 相粗化,液滴内部不再出现粗大的 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶。根据二维金相分析软件,可以定量分析不同直径液滴中偏晶胞所占体积分数 f_M ,如图 4(d) 所示。显然,随着液滴直径的减小,偏晶胞的体积分数不断增大。

(a) $D=900\ \mu\text{m}$ (b) $D=400\ \mu\text{m}$ (c) $D=100\ \mu\text{m}$ 

(d) Volume fraction of monotectic cells

图 4 Ni-31.4%Pb 偏晶合金液滴凝固组织形态和偏晶胞体积分数随液滴直径的变化关系

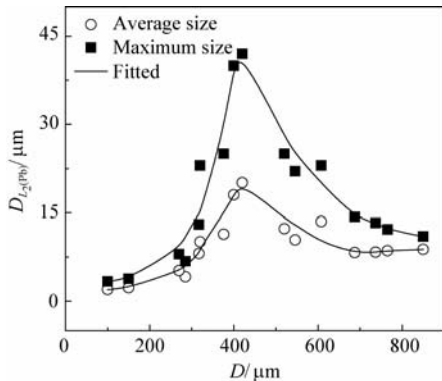
Fig. 4 Solidification microstructures and volume fraction of monotectic cells vs droplet diameter in various Ni-31.4%Pb monotectic alloy droplets

2.3 Ni-50%Pb 过偏晶合金的液相分离特征

在平衡凝固条件下,当 Ni-50%Pb 过偏晶合金熔体的温度达到液相线温度 $1\ 797\ \text{K}$ 时,合金熔体进入液相分离区 ($L \rightarrow L_1 + L_2(\text{Pb})$)。通过图 1(b) 可以看出,随着温度的降低, $L_2(\text{Pb})$ 液相的体积分数不断增大, L_1 液相的体积分数不断减小。在偏晶反应发生之前, $L_2(\text{Pb})$ 液相的体积分数约为 18% , L_1 液相的体积分数约为 82% 。

Ni-50%Pb 过偏晶合金液滴的快速凝固组织如图 5 所示。图 5(a) 是直径为 $900\ \mu\text{m}$ 的液滴凝固组织, $L_2(\text{Pb})$ 相液滴均匀弥散分布于 $\alpha\text{-Ni}$ 基体上。由 A 区域组织放大照片可以清晰地看到基体 L_1 液相的凝固组织仍以偏晶胞为主,偏晶胞边缘是粗大的 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶, $L_2(\text{Pb})$ 相主要分布在偏晶胞内部和 $\alpha\text{-Ni}$ 相枝晶间。随着液滴直径的减小, $L_2(\text{Pb})$ 相液滴尺寸不断增大。当直径 $D=400\ \mu\text{m}$ 时, $L_2(\text{Pb})$ 相液滴向中心区域聚集粗化。从液滴边缘到中心 $L_2(\text{Pb})$ 相液滴由小变大,这种情况是由 Marangoni 对流引起的。在液相分离过程中,由于液滴边缘温度低于中心温度, $L_2(\text{Pb})$ 相液滴在界面能的驱动下向液滴中心高温区域迁移,在迁移过程中 $L_2(\text{Pb})$ 相液滴发生碰撞而凝聚长大,形成图 5(b) 所示组织形貌。当液滴直径进一步减小时, $L_2(\text{Pb})$ 相液滴均匀弥散分布在 $\alpha\text{-Ni}$ 基体上,见图 5(c)。

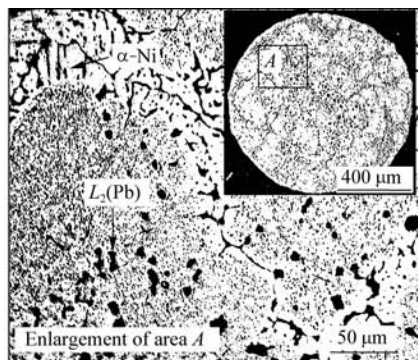
对合金液滴中 L_2 (Pb) 相液滴的尺寸 $D_{L_2(Pb)}$ (包括平均尺寸和最大尺寸) 与液滴直径 D 的关系进行定量分析, 结果如图 5(d) 所示。随着液滴直径的减小, L_2 (Pb) 相液滴的平均尺寸和最大尺寸先增大后减小。当 $D=400 \mu\text{m}$ 时, L_2 (Pb) 相液滴的平均尺寸和最大尺寸达到最大值, 分别为 $42 \mu\text{m}$ 和 $20 \mu\text{m}$, L_2 (Pb) 相液滴的粗化程度最大。当液滴直径 $D>600 \mu\text{m}$ 和 $D<300 \mu\text{m}$ 时, L_2 (Pb) 相液滴的平均尺寸和最大尺寸相差很小, L_2 (Pb) 相液滴均匀弥散分布在 α -Ni 相的基体上。



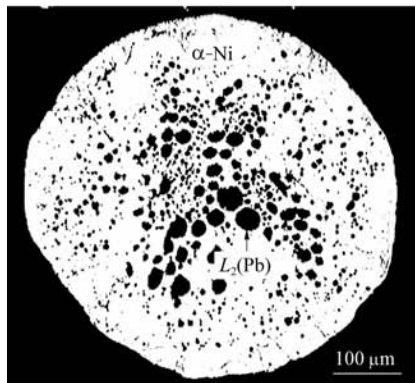
(d) Average and maximum sizes of L_2 (Pb) phase

图 5 Ni-50%Pb 过偏晶合金液滴微观组织形貌和 L_2 (Pb) 相尺寸随液滴直径的变化关系

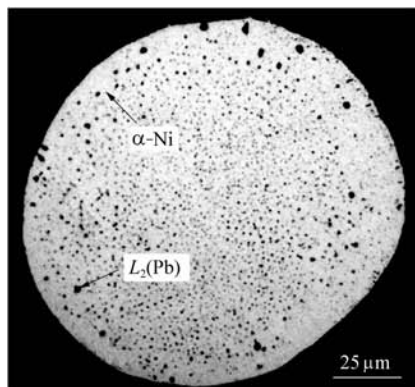
Fig. 5 Typical microstructures and grain size of L_2 (Pb) phase vs droplet diameter in various Ni-50% Pb hypermonotectic alloy droplets



(a) $D=900 \mu\text{m}$



(b) $D=400 \mu\text{m}$



(c) $D=100 \mu\text{m}$

2.4 Ni-60%Pb 过偏晶合金的宏观偏析组织

由平衡相图可知, 当温度达到 $T_c=1\ 833 \text{ K}$ 时, Ni-60%Pb 合金熔体中发生液相分离: $L \rightarrow L_1 + L_2$ (Pb)。随着温度的降低, L_2 (Pb) 液相体积分数不断增大, L_1 液相体积分数不断减小。当温度降至 $T_m=1\ 613 \text{ K}$ 时, L_2 (Pb) 液相的体积分数约为 45%, L_1 液相的体积分数约为 55%。

图 6 是 Ni-60%Pb 过偏晶合金在落管实验条件下的典型凝固组织。当合金液滴直径为 $900 \mu\text{m}$ 时, 如图 6(a) 所示, 凝固组织为规则的 3 层壳核组织, 核心和外壳均为 L_2 (Pb) 相, 中间层为 α -Ni 相。在核心和外壳层的 L_2 (Pb) 相中分布着 α -Ni 相的枝晶和小球, 在中间层 α -Ni 相中分布少量的 L_2 (Pb) 相。当合金液滴直径减小为 $400 \mu\text{m}$ 时, 如图 6(b) 所示, 凝固组织出现 L_2 (Pb) 相包裹 α -Ni 相的两层壳核组织, α -Ni 相中分布着大量粗大的 L_2 (Pb) 相液滴。壳核组织的形成是表面偏析势和 Marangoni 迁移共同作用的结果。在表层区域, 表面偏析势起主要作用, 表面张力较小的 L_2 (Pb) 相优先在表面聚集。在靠近液滴的中心位置, 表面偏析势显著减弱, L_2 (Pb) 相液滴在界面张力梯度引起的 Marangoni 迁移下向液滴中心聚集。当合金液滴直径 $D<400 \mu\text{m}$ 时, 不再出现宏观偏析的壳核组织。图 6(c) 给出了直径为 $100 \mu\text{m}$ 合金液滴的凝固组织形貌, α -Ni 相主要以枝晶方式生长, 部分 α -Ni 枝晶发生碎断和

重熔形成小球, $L_2(\text{Pb})$ 相分布在 $\alpha\text{-Ni}$ 枝晶间。

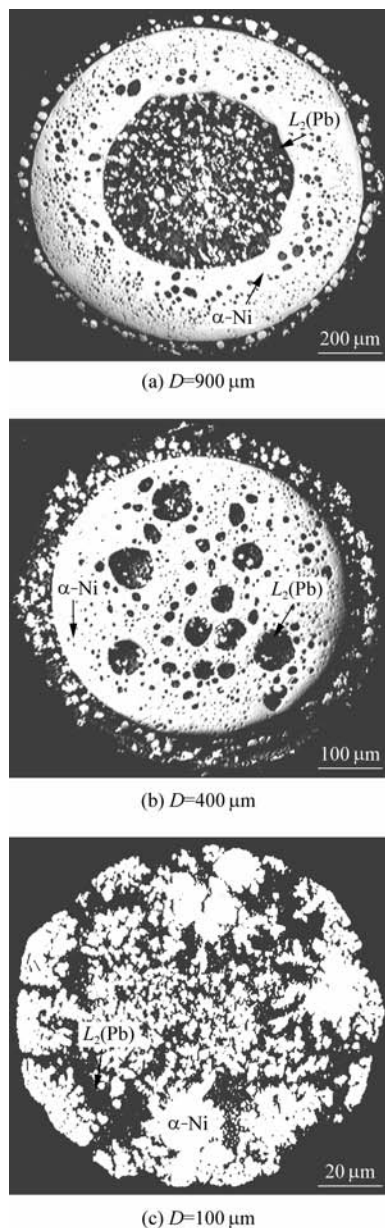


图6 Ni-60%Pb 过偏晶合金液滴的凝固组织
Fig. 6 Microstructural morphology of Ni-60%Pb hypermonotectic alloy droplets

2.5 合金成分对液相分离的影响

液相分离是偏晶合金凝固过程的一个典型特征,为了深入研究不同成分合金的液相分离规律,对 Ni-Pb 合金的热力学特性进行分析。根据二元偏晶合金的吉布斯自由能模型, Ni-Pb 合金中液相的吉布斯自由能可以表示为^[14]

$$G = G_{\text{Ni}}x_{\text{Ni}} + G_{\text{Pb}}x_{\text{Pb}} + RT(x_{\text{Ni}}\ln x_{\text{Ni}} + x_{\text{Pb}}\ln x_{\text{Pb}}) + \Omega x_{\text{Ni}}x_{\text{Pb}} \quad (1)$$

式中: G_{Ni} 和 G_{Pb} 分别为各组元的液相吉布斯自由能; x_{Ni} 和 x_{Pb} 分别为各组元的摩尔分数; R 为气体常数; Ω 为各组元之间的相互作用参数。

根据吉布斯自由能函数的二次导数为零,即 $\partial^2 G/\partial x^2 = 0$, 可以求出 Ni-Pb 二元合金的调幅分解线,如图 1(a)中虚线所示。根据 Borelius 脱溶模型^[14],当合金熔体进入调幅分解线以后,液相形核没有障碍,任何浓度起伏都是稳定的,这将导致液相分离的自发进行。在液相分离过程中,合金熔体的自由能不断降低,体系逐渐趋于稳定。因此,从热力学角度分析, Ni-60%Pb 过偏晶合金的液相分离过程发生在调幅分解线之内,液相分离过冷度 $\Delta T_{\text{ps}} = 0$ K,均匀的合金熔体不需要克服形核势垒,可以迅速分离成两个液相。在 Ni-50%Pb 过偏晶合金液滴中, $L_2(\text{Pb})$ 相的形核需要达到液相分离过冷度 $\Delta T_{\text{ps}} = 62$ K 才能自发进行。然而,对于 Ni-31.4%Pb 偏晶合金,进入调幅分解线需要 373 K 的临界过冷度,远远超过了实验所达到的最大过冷度^[5]。对于 Ni-20%Pb 亚偏晶合金液滴,进入调幅分解区需要达到的临界过冷度更大,液相分离在 Ni-20%Pb 亚偏晶合金中出现的 possibility 很小。因此, Ni-20%Pb 亚偏晶和 Ni-31.4%Pb 偏晶合金液滴均没有发生液相分离,分别形成以 $\alpha\text{-Ni}$ 相枝晶和偏晶胞为主的凝固组织,而在 Ni-50%Pb 和 Ni-60%Pb 过偏晶合金中均发生了不同程度的液相分离。这表明合金自发形核所需要的临界过冷度越小,越易于发生液相分离,也就是说液相分离主要存在于合金成分接近不混溶间隙最高点的过偏晶合金中。

2.6 液相分离时间与宏观偏析程度的相关性

液相分离一旦发生, $L_2(\text{Pb})$ 相液滴就在体系自由能的驱动下不断运动。当合金熔体达到一定过冷度 ΔT 时, $\alpha\text{-Ni}$ 相开始形核生长, $L_2(\text{Pb})$ 相液滴的运动受到抑制,液相分离过程结束。液相分离时间 t_{ps} 定义为液相分离过程所经历的时间,即 $t_{\text{ps}} = (\Delta T - \Delta T_{\text{ps}})/v_c$, 其中, v_c 为合金液滴的冷却速率。根据不同直径合金液滴的过冷度和冷却速率以及液相分离的热力学特征,计算得到液相分离时间 t_{ps} 与液滴直径的关系,如图 7 所示。

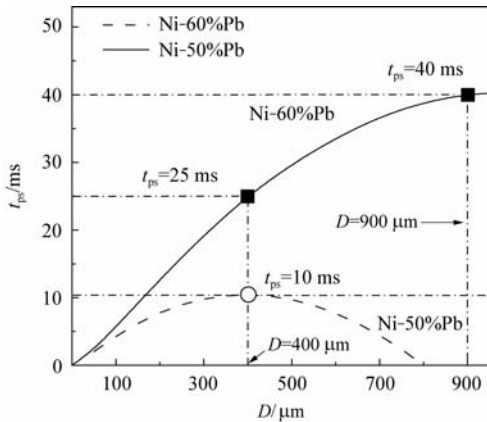


图7 液相分离时间随液滴直径的变化
Fig.7 Phase separation time vs droplet diameter

对于 Ni-50%Pb 过偏晶合金,随液滴直径增大,液相分离时间先增长后减短。当液滴直径达到 400 μm 时,液相分离时间最长 $t_{ps} = 10$ ms,液滴粗化程度最大,这与图 5 所示凝固组织符合较好。对于 Ni-60%Pb 过偏晶合金,液滴直径越大,液相分离的时间越长。当液滴直径为 400 μm 时,液相分离时间 $t_{ps} = 25$ ms;当液滴直径为 900 μm 时,液相分离时间 $t_{ps} = 40$ ms。对比两种成分合金液滴的液相分离时间可知,在相同液滴直径条件下,Ni-60%Pb 过偏晶合金的液相分离时间更长, L_2 (Pb)液滴可以充分地进行凝并、迁移和长大,这有利于形成如图 6(a)和图 6(b)所示的宏观偏析组织。

当调幅分解形成的 L_2 (Pb)液相和 L_1 液相达到平衡后,不同液滴的表面溶解度 c_r 与平界面溶解度 c 的差值将导致溶质原子由小液滴扩散到大液滴,即 Ostwald 粗化。液滴表面溶质原子的溶解度可以用 Gibbs-Thomson 关系式描述为

$$c_r = c \left(1 + \frac{2\sigma V}{r k_B T} \right) \quad (2)$$

式中: σ 为不混溶两液相间的界面能; V 为第二相 L_2 (Pb)的平均原子体积; r 为 L_2 (Pb)液滴的半径; k_B 为玻尔兹曼常数。

对于无限稀释的溶液,如果仅考虑原子的扩散,经过长时间的粗化过程,液滴的大小分布将不再随时间变化。根据 LSW(Lifshitz-Slyozo-Wagner)理论^[15-16],液滴平均半径与初始半径和时间有如下关系

$$(\bar{r})^3 - r_0^3 = \frac{8}{9} \cdot \frac{\sigma V D_L x_{Pb}^0 t_{ps}}{k_B T (x_{Pb}^{L_1} - x_{Pb}^{L_2})} = K_c t_{ps} \quad (3)$$

式中: \bar{r} 为 L_2 (Pb)液滴的平均半径; r_0 为 L_2 (Pb)液滴的初始半径; D_L 为 L_2 (Pb)液滴在 L_1 液相中的扩散系数; x_{Pb}^0 为合金熔体的初始成分; $x_{Pb}^{L_1}$ 和 $x_{Pb}^{L_2}$ 分别为 L_1 和 L_2 (Pb)液相中的含 Pb 量; K_c 为 Ostwald 粗化速度常数。

图 8 所示为 L_2 (Pb)液滴平均半径与初始半径之比随初始半径的变化关系。由图 8 可知,随着液滴初始半径的增大,平均半径与初始半径的比值不断减小。当 L_2 (Pb)液滴的初始半径为 1 μm,液滴粗化时间为 40 ms 时,粗化后 L_2 (Pb)液滴的平均半径与初始半径的比值为 2, L_2 (Pb)液滴的平均半径为 2 μm。当 L_2 (Pb)液滴的初始半径为 3 μm,液滴经历相同的粗化时间后, L_2 (Pb)液滴的平均半径与初始半径的比值为 1.3, L_2 (Pb)液滴的平均半径为 4.2 μm,计算结果表明 Ostwald 粗化过程主要发生在液滴初始半径和过饱和度都很小的阶段。

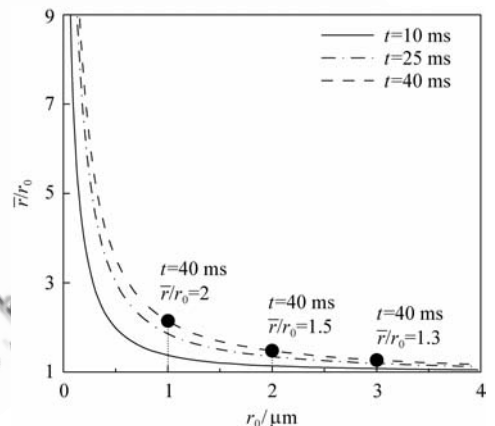


图8 L_2 (Pb)液滴平均半径与初始半径之比随初始半径的变化关系
Fig.8 Ratio of average radius to initial radius of L_2 (Pb) vs initial radius

随着液滴初始半径的增大,液滴的表面溶解度逐渐趋近于平界面溶解度,Ostwald 粗化的驱动力明显减弱,小液滴向大液滴的扩散凝并运动被抑制。此外,随着液相分离时间的延长, L_2 (Pb)液滴的平均半径不断增大。这说明液相分离时间越长越利于 L_2 (Pb)液滴的粗化。在界面能梯度的作用下,Ostwald 粗化形成的 L_2 (Pb)液滴向液滴中心作 Marangoni 迁移。 L_2 (Pb)液滴的平均半径越大,Marangoni 迁移速率越大^[3],液滴的聚集程度越大。因此,液相分离时间越长,凝固组织的宏观偏析程度越大。

另一方面,在 Ni-50%Pb 和 Ni-60%Pb 过偏晶合金中, Ni-60%Pb 合金的 L_2 (Pb)液相体积分数显著升高。随着 L_2 (Pb)液相体积分数的增大, Ostwald 粗化速度常数 K_c 显著增大,液滴粗化程度加剧,这有利于宏观偏析组织的形成。因此,与 Ni-50%Pb 过偏晶合金相比, Ni-60%Pb 过偏晶合金液滴易于形成宏观偏析的壳核组织,如图 6(a)和图 6(b)所示。

合金液滴的凝固组织特征和理论分析结果表明,过偏晶合金的第二液相体积分数越大,液相分离时间越长,越利于形成宏观偏析的壳核组织。在 Ni-20%Pb 亚偏晶、Ni-31.4%Pb 偏晶以及 Ni-50%Pb 和 Ni-60%Pb 过偏晶合金中, Ni-60%Pb 过偏晶合金位于不混溶间隙的最高点,第二液相体积分数较大,液相分离时间较长,更易于形成宏观偏析的壳核组织。

3 结论

(1) 对于 Ni-20%Pb 亚偏晶合金,凝固组织以 α -Ni 相枝晶为主要特征, L_2 (Pb)相分布在 α -Ni 枝晶间。随着液滴直径的减小,初生 α -Ni 相的生长形貌发生“粗大枝晶—等轴晶—蠕虫状枝晶”的转变,晶粒尺寸显著细化。

(2) Ni-31.4%Pb 偏晶合金形成 α -Ni 与 L_2 (Pb)相共生的偏晶胞组织,偏晶胞的体积分数随液滴直径的增大而减小。当达到临界过冷度 373 K 时,合金液滴有可能发生液相分离。

(3) Ni-50%Pb 合金液滴的凝固组织中 L_2 (Pb)相的最大尺寸和平均尺寸均随液滴直径增大呈现先增大后减小的变化趋势。当液滴直径 $D = 400 \mu\text{m}$ 时,液相分离时间 $t_{ps} = 10 \text{ms}$, L_2 (Pb)相的最大尺寸和平均尺寸分别为 $42 \mu\text{m}$ 和 $20 \mu\text{m}$,液滴粗化程度最大。

(4) 在直径大于 $400 \mu\text{m}$ 的 Ni-60%Pb 合金液滴中,主要形成规则壳核组织。当液滴直径小于 $400 \mu\text{m}$ 时,凝固组织演变为 L_2 (Pb)相分布在 α -Ni 相枝晶间的偏析组织。Ni-60%Pb 合金位于不混溶间隙的最高点,第二液相体积分数较大,液相分离时间较长,更易于形成壳核组织。

致谢

实验和分析过程中得到刘向荣、王海鹏和臧

渡洋等同事的帮助,在此一并致谢。

参考文献

- [1] Tostmann H, DiMasi E, Shpyrko O G, et al. Microscopic structure of the wetting film at the surface of liquid Ga-Bi alloys[J]. *Physics Review Letters*, 2000, 84(19): 4385-4388.
- [2] Tai K P, Dai X D, Liu B X. Spinodal decomposition induced in a highly immiscible Ag-Mo system by ion irradiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(18): 184103.
- [3] 刘向荣,王楠,魏炳波. 无容器条件下 Cu-Pb 偏晶的快速生长[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1671-1677.
Liu Xiangrong, Wang Nan, Wei Bingbo. Rapid growth of Cu-Pb monotectics under containerless condition[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1671-1677. (in Chinese)
- [4] Banerjee R, Puthucode A, Bose S, et al. Nanoscale phase separation in amorphous immiscible copper-niobium alloy thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(2): 021904.
- [5] 王海鹏,曹崇德,魏炳波. 自由落体条件下的快速偏晶凝固[J]. *科学通报*, 2004, 49(3): 220-224.
Wang Haipeng, Cao Chongde, Wei Bingbo. Rapid monotectic solidification during free fall in a drop tube[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(3): 220-224. (in Chinese)
- [6] 罗炳池,王海鹏,魏炳波. 自由落体条件下三元 Ni-Pb-Cu 偏晶合金的快速凝固[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(2): 279-285.
Luo Bingchi, Wang Haipeng, Wei Bingbo. Rapid solidification of ternary Ni-Pb-Cu monotectic alloy under free fall conditions[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(2): 279-285. (in Chinese)
- [7] Fang F, Shu X L, Deng H Q, et al. Modified analytic EAM potentials for the binary immiscible alloy systems [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 355(1-2): 357-367.
- [8] Peter V C, Keir E N. Computer simulations of domain growth and phase separation in two-dimensional binary immiscible fluids using dissipative particle dynamics[J]. *Physical Review E*, 1996, 54(5): 5134-5141.
- [9] Mansky P, Russell T P, Hawker C J, et al. Interfacial segregation in disordered block copolymers: effect of tunable surface potentials[J]. *Physics Review Letters*, 1997, 79(2): 237-240.
- [10] Zhao J Z, Gao L L, He J. Effect of Brownian coagulation on the microstructure evolution in rapidly solidified immiscible alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(13): 131905.
- [11] Guo J J, Liu Y, Jia J, et al. Coarsening mode and microstructure evolution of Al-In hypermonotectic alloy during

- rapidly cooling process[J]. Scripta Materialia, 2001, 45 (10): 1197-1204.
- [12] Nash P. Binary alloy phase diagrams[M]. Ohio: ASM, Metals Park, 1986: 2837-2839.
- [13] Lee E, Ahn S. Solidification progress and heat transfer analysis of gas-atomized alloy droplets during spray forming[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42 (9): 3231-3243.
- [14] 石霖. 合金热力学[M]. 1 版. 北京: 机械工业出版社, 1992: 209-252.
Shi Lin. Alloy thermodynamics[M]. 1st ed. Beijing: Mechanical Industry Press, 1992: 209-252. (in Chinese)
- [15] Lifshitz J C, Slyozov V V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961, 19(1-2): 35-50.
- [16] Wanger C Z. Theory of precipitate change by redissolution

[J]. Elektrochemical, 1961, 65: 581-591.

作者简介:

闫娜(1982—) 女,博士研究生。主要研究方向:无容器条件下偏晶合金的快速凝固。

Tel: 029-88431669

E-mail: yanna@mail.nwpu.edu.cn

王伟丽(1972—) 女,博士,工程师。主要研究方向:超常条件下复相合金的快速凝固。

Tel: 029-88431668

E-mail: wliwang@nwpu.edu.cn

魏炳波(1964—) 男,博士,教授,博士生导师。主要研究方向:空间材料科学与技术。

Tel: 029-88431666

E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

Microstructure Formation Mechanism of Ni-Pb Monotectic Alloys Rapidly Solidified in Drop Tube

YAN Na, WANG Weili, WEI Bingbo *

Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

Abstract: Four different Ni-Pb binary monotectic alloys have been rapidly solidified during free fall in drop tube. With the decrease of droplet diameter, the primary α -Ni dendrite in Ni-20% Pb hypomonotectic droplets shows a morphology transition of "coarse dendrite \rightarrow equiaxed dendrite \rightarrow vermiculate dendrite". The solidification microstructure of Ni-31.4% Pb monotectic alloy is mainly composed of monotectic cells, the volume fraction of which increases with the decrease of droplet diameter. Liquid phase separation has happened during the rapid solidification of both Ni-50% Pb and Ni-60% Pb hypermonotectic alloys. The grain size of L_2 (Pb) phase in Ni-50% Pb alloy increases and then decreases when the droplet diameter decreases. The microstructures of Ni-60% Pb alloy droplets display a "core-shell \rightarrow dendrite" transformation as the droplet diameter becomes smaller than 400 μm . Theoretical analyses of Borelius model, Gibbs-Thomson equation and Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) theory reveal that alloy composition, phase separation time and volume fraction of minor phase play important roles in the formation of core-shell microstructure.

Key words: monotectic alloy; phase separation; monotectic cell; dendritic growth; free fall

Received: 2010-07-29; Revised: 2010-10-31; Accepted: 2010-11-14; Published online: 2010-11-25 13:23

URL: www.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20101125.1323.001.html DOI: CNKI:11-1929/V.20101125.1323.001

Foundation items: National Natural Science Foundation of China(50971105); National Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China(2009JQ6002); Fundamental Research Foundation of Northwestern Polytechnical University(JC201050)

* Corresponding author. Tel.: 029-88431666 E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn