

Ni-Ag 偏晶合金凝固过程研究 *

赵 雷 赵九洲

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 对 Ni-Ag 偏晶合金开展了喷铸快速凝固实验, 获得了富 Ag 相粒子弥散分布于 Ni 基体相的复合凝固组织. 建立了 Ni-Ag 偏晶合金喷铸快速凝固过程中组织演变的动力学模型, 模拟分析了喷铸 Ni-Ag 合金凝固组织形成过程. 结果表明: 在喷铸快速凝固条件下, Ni-Ag 合金液-液相变过程中富 Ag 相液滴的 Ostwald 粗化作用很弱, 初生富 Ag 相粒子的弥散度主要由液-液相变过程中富 Ag 相液滴形核率决定, 初生富 Ag 相粒子的数量密度和平均半径与液-液相变过程中富 Ag 相液滴形核阶段熔体冷却速率间满足 $N \propto \dot{T}_{\text{Nuc}}^{1.8}$ 和 $\langle R \rangle \propto \dot{T}_{\text{Nuc}}^{-0.6}$ 的指数关系.

关键词 Ni-Ag 偏晶合金, 液-液相变, 快速凝固, 喷铸, 模拟

中图分类号 TG111.4, TF83 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2012)11-1381-06

STUDY OF THE SOLIDIFICATION OF Ni-Ag MONOTECTIC ALLOY

ZHAO Lei, ZHAO Jiuzhou

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHAO Jiuzhou, professor, Tel: (024)23971918, E-mail: jzzhao@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. u0837601, 51071159 and 51031003)

Manuscript received 2012-07-12, in revised form 2012-08-17

ABSTRACT The Ni-Ag alloy has good mechanical properties, high corrosion resistance and electrical conductivity. It is an excellent candidate to be used in many high-tech fields of aerospace, energy resource and chemical engineering etc. This alloy, however, is a typical monotectic system. Generally, the liquid-liquid phase transformation leads to the formation of a solidification microstructure with serious phase segregation. The manufacturing of this alloy is thus extremely difficult. Injection casting has already been carried out with the Ni-Ag monotectic alloy. The sample with composite microstructure, in which Ag-rich particles dispersed homogeneously in Ni matrix has been obtained. A model describing the microstructure evolution during injection casting of the Ni-Ag monotectic alloy has been proposed. The process of microstructure formation has been simulated and discussed in details. The results indicate that the Ostwald coarsening of Ag-rich droplets is very weak during cooling in miscibility gap under injection casting cooling conditions. The dispersivity of the primary Ag-rich phase is controlled by the nucleation of Ag-rich droplets during the liquid-liquid transformation. The number density (N) and average radius ($\langle R \rangle$) of primary Ag-rich particles depend exponentially on the cooling rate of the alloy during the nucleation of Ag-rich droplets (\dot{T}_{Nuc}) according to $N \propto \dot{T}_{\text{Nuc}}^{1.8}$ and $\langle R \rangle \propto \dot{T}_{\text{Nuc}}^{-0.6}$.

KEY WORDS Ni-Ag monotectic alloy, liquid-liquid transformation, rapid solidification, injection casting, simulation

Ni-Ag 合金具有良好的力学性能、耐蚀性和导电性, 适于在腐蚀或高温条件下应用, 在航空航天和能源化工等

许多高新技术领域具有重要的应用前景^[1-6]. 例如, Ni-Ag 合金可以作为卫星电源系统中共用压力容器 (CPV) 氢镍电池的极柱材料^[5]; 采用 Ni-Ag 合金、纯 Ag 和 Ag/CdO 合金的接触垫片组合可以满足 399—482 °C 的工作需要^[6]. 但是, Ni-Ag 合金是典型的偏晶合金体系, 在凝固过程中存在着液-液相变温度区间, 易于形成相偏析严重的凝固组织, 其制备和凝固过程研究极为困难.

近年来, 人们对偏晶合金凝固特性研究非常重视, 先

* 国家自然科学基金项目 u0837601, 51071159 和 51031003 资助

收到初稿日期: 2012-07-12, 收到修改稿日期: 2012-08-17

作者简介: 赵 雷, 男, 1981 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00422

后开展了大量研究工作^[7-12]. 然而, 由于 Ni-Ag 合金具有组元互溶温度较高, 体系临界温度较高等特性, 其研究和制备受到极大的限制, 通常, 人们采用机械合金化法和电化学沉积法制备 Ni-Ag 合金^[13,14]. 迄今为止, 尚未见有关 Ni-Ag 偏晶合金液-液相变过程的研究报道, Ni-Ag 合金的凝固组织演变机理尚不清楚. 本工作利用喷铸方法研究了 Ni-Ag 合金快速凝固行为, 并建立了 Ni-Ag 合金快速凝固过程模型, 实验与模拟相结合, 研究了快速凝固 Ni-Ag 合金的组织演变机制.

1 实验方法

以纯度大于 99.99% 的 Ni 和 Ag 为实验原料, 按 Ni-7%Ag(质量分数, 下同) 合金成分进行配料, 通过采用 Ar 气保护下的水冷 Cu 坩埚电弧熔炼技术对合金进行多次熔炼, 获得实验用母合金. 取适量的母合金置于底部带有喷嘴的石英管中, 使用高频感应加热重熔母合金; 然后, 向石英管中充入 Ar 气使合金熔体喷射到 Cu 模具内, 获得长度为 50—60 mm, 直径为 4 mm 的圆柱型样品. 沿轴向切割样品, 制备金相试样, 利用金相显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察凝固组织, 利用能谱仪 (EDS) 分析试样成分.

2 实验结果与分析

2.1 凝固组织分析

图 1 为 Ni-7%Ag 合金表面和心部的显微组织. 可见, 白色的第二相粒子均匀分布于基体相中. EDS 成分分析表明, 第二相粒子为富 Ag 相, 基体为富 Ni 相. 定量金相分析给出的粒子尺寸分布如图 2 所示. 可见, 粒子尺寸呈现双峰分布. 其中, 表面和心部较细小粒子的平均直径分别约为 0.15 和 0.18 μm , 与粒子尺寸分布曲线上左边峰值所对应的直径值基本一致. 它们由偏晶反应过程生成的第二相液滴凝固而成, 是固/液界面附近基体熔体发生偏晶反应的产物 (简称为偏晶粒子). 因为它们形成后很快即被固/液界面所吞并, 长大时间很短, 因此尺寸较小, 在合金中分布均匀. 表面和心部较粗大粒子的平均直径分别约为 0.28 和 0.64 μm , 与粒子尺寸分布曲线上右边峰值所对应的直径值接近. 它们为合金液-液相变过程中形成的第二相液滴的凝固产物 (简称为初生粒子). 因为它们形成后具有较长的时间进行长大、粗化和空间迁移, 因此, 尺寸较大, 易于发生偏聚现象而导致微观组织偏析, 是决定 Ni-Ag 合金能否形成弥散型凝固组织的关键. 图 1 中试样表面的初生粒子较心部更细小, 这是因为试样表面与

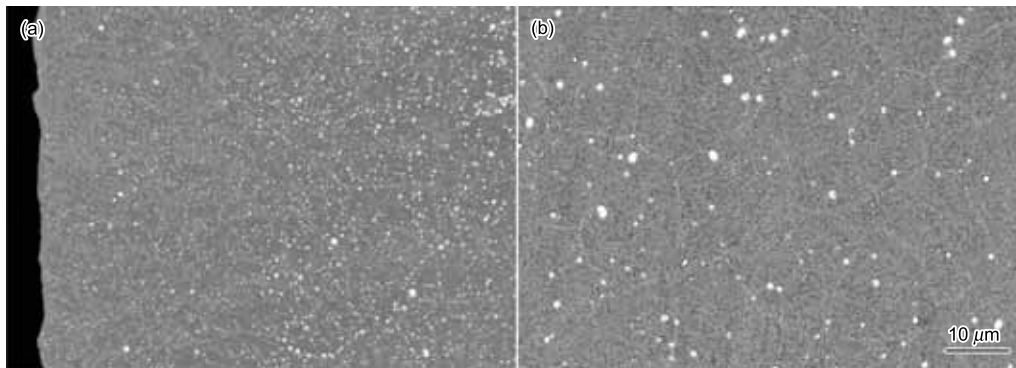


图 1 Ni-7%Ag 合金表面和心部的凝固组织

Fig.1 Solidification microstructure in the surface region (a) and center region (b) of the Ni-7%Ag alloy

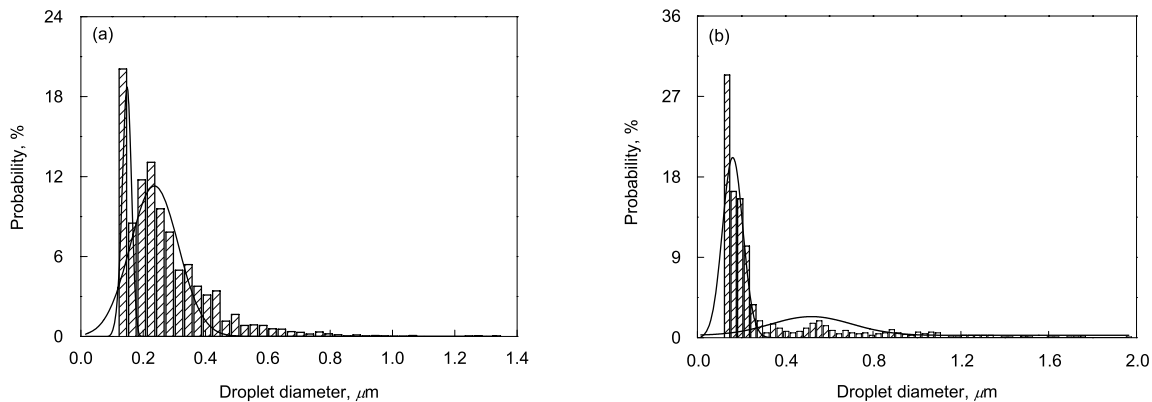


图 2 Ni-7%Ag 合金中富 Ag 相粒子尺寸分布

Fig.2 2D size distributions of Ag-rich particles in the surface region (a) and center region (b) of the Ni-7%Ag alloy

Cu 模相接触，熔体冷却速率较大、液 - 液相变过程中第二相液滴的形核率较高，长大、粗化时间较短。

2.2 Ni-Ag 偏晶合金凝固过程分析

2.2.1 凝固过程模型 群体动力学模拟方法适合于偏晶合金凝固过程模拟，已成功用于 Al-Pb, Al-Bi 和 Cu-Fe 等偏晶合金体系凝固过程研究 [12,15,16]，本工作基于该方法建立喷铸快速凝固条件下 Ni-Ag 合金的凝固模型，并结合实验开展模拟，研究 Ni-Ag 合金的凝固组织形成过程。

喷铸样品的冷却过程是依靠合金熔体和 Cu 模具间的对流换热进行的 [17]。喷铸样品内部温度场和边界条件满足：

$$\begin{cases} \nabla \cdot (\lambda_{\text{mix}} \nabla T) + Q_{S/L} - \frac{4\pi}{3} \nabla \cdot [\int_0^\infty u_M F \cdot (\rho_\beta C_P^\beta - \rho_m C_P^m) T R^3 dR] = \frac{\partial(\rho_{\text{mix}} C_P^{\text{mix}} T)}{\partial t} \\ T(t=0, r) = T_0 \\ -\lambda_{\text{mix}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = h(T_s - T_m) \\ \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (1)$$

式中， λ_{mix} 、 ρ_{mix} 和 C_P^{mix} 分别为合金熔体的导热率、密度和比热容； ρ_m 和 C_P^m 分别为基体熔体的密度和比热容； ρ_β 和 C_P^β 分别为富 Ag 相液滴的密度和比热容； u_M 为温度梯度导致的富 Ag 相液滴 Marangoni 迁移速度； $Q_{S/L} = \rho_{\text{mix}} L V_{S/L}$ ，为固/液界面上凝固潜热释放速率（其中， L 为凝固潜热， $V_{S/L}$ 为凝固界面推移速度）； r_s 为样品半径（ $r_s=2$ mm）； h 为对流换热系数； T_s 为铸件表面温度； T_m 为模具温度； T_0 为初始时刻熔体的温度（ $T_0=1873$ K）； R 为富 Ag 相液滴的半径； F 为富 Ag 相液滴的半径分布函数， $F(R, r, t) dR$ 给出 t 时刻、位置 r 处单位体积熔体内半径在 R 到 $R + dR$ 范围内富 Ag 相液滴的数量。温度场左边第 1 项表示热传导的贡献，第 2 项表示固/液界面上凝固潜热释放的影响，第 3 项表示富 Ag 相液滴运动迁移导致的热量传输；温度场右边为熔体温度随时间的变化。由于液 - 液相变潜热很小，与凝固潜热相比可忽略不计，因此，温度场计算中忽略液 - 液相变潜热的影响。

液 - 液相变过程中，溶质通过扩散和富 Ag 相液滴的空间迁移进行传输。根据溶质守恒关系，熔体内的浓度场满足如下方程：

$$\begin{cases} \nabla \cdot [D(1 - \phi) \nabla S] - \frac{4\pi}{3} \nabla \cdot [\int_0^\infty u_M F (C_\beta - C_m) R^3 dR] = \frac{\partial C_{\text{mix}}}{\partial t} \\ C_m(t=0, r) = C_0 \\ \frac{\partial C_m}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = \frac{\partial C_m}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial r} \Big|_{r=r_{S/L}} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

式中， C_{mix} 为两液相混合物的浓度； C_m 和 C_β 分别为基体熔体和富 Ag 相液滴的浓度； $S = C_m - C_{\text{me}}$ ，为基体

熔体的过饱和度（其中， C_{me} 为基体熔体的平衡浓度）； D 为溶质扩散系数； ϕ 为富 Ag 相液滴的体积分数； C_0 为合金初始浓度（ $C_0=7\%$ ）。浓度场左边第 1 项表示溶质在基体中扩散导致的溶质传输，第 2 项表示富 Ag 相液滴空间迁移对浓度场的影响；浓度场右边表示合金熔体中的溶质浓度随时间的变化。

在偏晶合金液 - 液相变过程中，半径分布函数是弥散相液滴形核、扩散长大、空间迁移及其导致的碰撞凝并等因素共同作用的结果。液滴的碰撞凝并是由液滴的 Brownian 运动、Stokes 运动和 Marangoni 迁移所引起的。研究表明，当液滴平均半径小于 $1 \mu\text{m}$ 时，Stokes 运动和 Marangoni 迁移导致的碰撞凝并作用很弱 [18]，快速凝固过程中，液滴的 Brownian 运动导致的碰撞凝并也很弱 [19]。由实验结果可知，本实验条件下 Ni-7%Ag 合金液 - 液相变过程中绝大部分弥散相液滴半径小于 $1 \mu\text{m}$ （图 2），因此，液滴间碰撞凝并作用可以忽略。在富 Ag 相液滴形核、扩散长大和空间运动的共同作用下，液滴半径分布函数满足如下连续方程：

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot (u_M F) + \frac{\partial}{\partial R}(\nu F) = \frac{\partial I}{\partial R} \Big|_{R=R_C} \\ F(R, t=0, r) = F(R=0, t, r) = \\ F(R \rightarrow \infty, t, r) = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial F}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = 0 \end{cases} \quad (3)$$

式中， ν 和 I 分别为富 Ag 相液滴的扩散长大速度和形核率 [20,21]， R_C 为富 Ag 相液滴的临界形核半径。连续方程左边第 1 项表示液滴半径分布函数随时间的变化，第 2 项和第 3 项分别表示富 Ag 相液滴空间迁移和扩散长大对分布函数的影响；连续方程右边表示富 Ag 相液滴形核对分布函数的贡献。

采用有限体积法对温度场式 (1)、浓度场式 (2) 和半径分布函数连续性方程式 (3) 进行离散、数值求解，并与 Ni-Ag 相图相耦合，可以模拟 Ni-Ag 合金凝固组织形成过程。本模拟中，假设偏晶反应生成的液滴形成后即被固/液界面所吞并，不影响液 - 液相变过程中形成液滴的长大、粗化和偏析等。

2.2.2 模拟中所用的主要参数 液 - 液相变的驱动力和 Ni-Ag 相图可直接由 Gibbs 自由能函数计算给出。二元 Ni-Ag 合金体系的 Gibbs 自由能表达式为 [22]：

$$G_m^\theta = {}^0G_{\text{Ag}}^\theta x_{\text{Ag}} + {}^0G_{\text{Ni}}^\theta x_{\text{Ni}} + k_B N_A T (x_{\text{Ag}} \ln x_{\text{Ag}} + x_{\text{Ni}} \ln x_{\text{Ni}}) + L_{\text{Ag,Ni}}^\theta x_{\text{Ag}} x_{\text{Ni}} \quad (4)$$

$$L_{\text{Ag,Ni}}^\theta = \sum_{v=0}^n (x_{\text{Ag}} - x_{\text{Ni}})^v \cdot {}^vL_{\text{Ag,Ni}}^\theta \quad (5)$$

式中， ${}^0G_{\text{Ag}}^\theta$ 和 ${}^0G_{\text{Ni}}^\theta$ 分别为纯组元 Ag 和 Ni 的 θ 相摩尔 Gibbs 自由能； θ 相为液相或 fcc 固相； x_{Ag} 和 x_{Ni} 分别为组元 Ag 和 Ni 的摩尔分数； N_A 为 Avogadro 常数；

k_B 为 Boltzmann 常数; T 为热力学温度; $L_{Ag,Ni}^0$ 为二元相互作用系数, 是温度和成分的函数, 由表 1^[22] 给出. 纯组元的摩尔 Gibbs 自由能取自 SGTE (scientific group thermodata europe) 元素数据库^[23].

Ni-Ag 偏晶合金液-液界面能尚未见实验数据或理论计算的报道. 以往研究表明, 液-液界面能与温度之间通常存在如下关系^[24,25]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{1.26} \quad (6)$$

式中, σ_0 为常数. 相图计算表明, Ni-Ag 合金体系的临界温度 $T_C=2880$ K. 式 (6) 中只有 σ_0 为未知, 本工作通过对实验结果进行拟合计算的方法确定 σ_0 ; 根据试样某位置处的冷却曲线进行模拟计算, 使计算给出的弥散相粒子尺寸分布与实验测定值相一致, 从而确定 σ_0 .

基体熔体的动力学黏度近似采用纯 Ni 的动力学黏度, 表达式为^[26]:

$$\eta_m = 0.1663 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{50.2 \times 10^3}{k_B N_A T}\right) \quad (7)$$

Ni 的自扩散系数可以通过 Stoke-Einstein 方程与 Ni 熔体的动力学黏度相联系^[27]:

$$D_{Ni} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_m r_{Ni}} \quad (8)$$

式中, r_{Ni} 为 Ni 的离子半径.

溶质 Ag 在液态 Ni 中的扩散系数可利用 Ni 的自扩散系数确定^[28,29]:

$$D_{Ag} = \frac{r_{Ni}}{r_{Ag}} D_{Ni} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_m r_{Ag}} \quad (9)$$

式中, r_{Ag} 为 Ag 的离子半径.

根据 Louzguine-Luzgin 等^[30] 实验测定的镍基合金喷铸过程中熔体的冷却曲线, 通过选取不同的对流换热系数进行拟合计算, 最终确定合金熔体与 Cu 模具之间的对流换热系数约为 10^4 W/(m²·K).

2.2.3 模拟与讨论 图 3 为计算给出的喷铸样品表面和心部的冷却曲线. 合金熔体充型后, 表面温度急剧

下降, 很快降低至 Ni-Ag 合金偏晶反应温度. 在此温度下, 固相开始析出、释放凝固潜热, 因此, 冷却速率急剧降低, 温度曲线出现平台. 试样心部温度开始时缓慢降低, 随热传导过程的进行冷却速率逐渐增大, 试样表面开始凝固后, 随着固/液界面由表面向心部移动, 心部的冷却速率又逐渐下降, 直至降至偏晶反应温度时, 温度曲线出现平台. 凝固潜热释放后, 表面和心部的平均冷却速率逐渐接近. 由图 3 可见, 在液-液相变过程中, 试样心部冷却速率低于表面冷却速率. 模拟计算表明, 当 $\sigma_0=224$ mJ/m² 时, 计算给出的试样表面初生富 Ag 相粒子的二维平均直径约为 $0.28 \mu\text{m}$, 与实验统计结果符合得很好, 因此, 界面能取 $\sigma = 224(1 - T/T_C)^{1.26}$ mJ/m². 应用此界面能开展模拟计算给出的喷铸样品其它位置处初生富 Ag 相粒子二维平均直径值也与实验统计结果符合得很好, 如图 4 所示. 这表明所建凝固过程模型能较好地描述快速凝固条件下 Ni-Ag 合金液-液相变的组织演变过程.

当合金熔体冷却进入组元不混溶温度区间时, 它趋于发生液-液相变. 随着冷却的进行, 合金熔体的过冷度和相变驱动力不断增大, 当过冷度达到一临界值时, 富 Ag

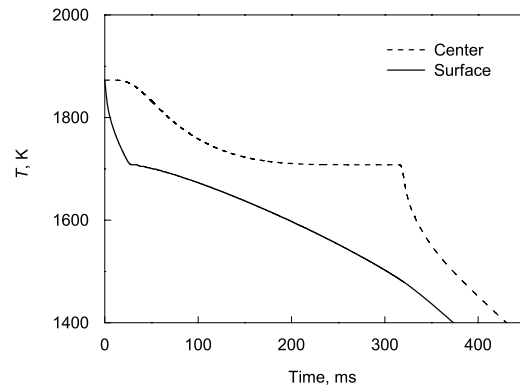


图 3 喷铸样品表面和心部温度曲线

Fig.3 Temperature curves in the surface region and center region of the specimen

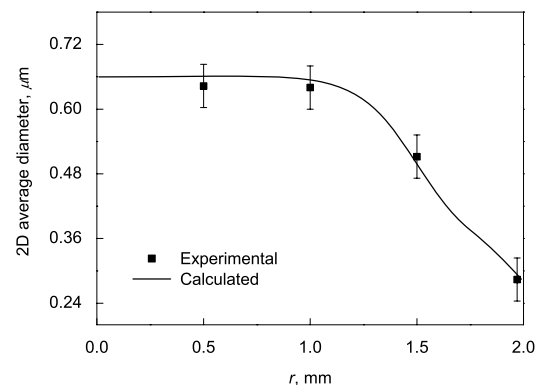


图 4 实验和计算的初生富 Ag 相粒子二维平均直径随径向位置变化曲线

Fig.4 Experimental and calculated 2D average diameters of primary Ag-rich particles along the radial direction of the specimen

表 1 Ni-Ag 体系的热力学参数^[22]

Table 1 Thermodynamic parameters of the Ni-Ag system^[22]

| Phase | System | Parameter, J/mol |
|--------|--------|--|
| Liquid | Ag-Ni | ${}^0L_{Ag,Ni}^{liquid} = +54055.6 - 2.2T$ |
| | | ${}^1L_{Ag,Ni}^{liquid} = -1910$ |
| fcc | Ag-Ni | ${}^0L_{Ag,Ni}^{fcc} = +54620.4 + 3.1T$ |
| | | ${}^1L_{Ag,Ni}^{fcc} = +2800$ |

相液滴开始形核, 如图 5 所示. 此后, 合金熔体过冷度的变化由两方面决定: 连续冷却倾向于使过冷度增加, 而富 Ag 相液滴的形核和长大倾向于使过冷度降低. 在液-液相变初期, 富 Ag 相液滴的形核率较小、数量密度较低, 冷却导致的过冷度增加相对较强, 合金熔体的过冷度不但下降, 反而有所上升. 过冷度的升高导致富 Ag 相液滴的形核率和数量密度迅速上升. 因此, 液-液相变开始后不久, 富 Ag 相液滴的形核和长大成为合金熔体过冷度变化的主宰因素, 合金熔体的过冷度降低, 富 Ag 相液滴的形核率迅速减小、停止. 富 Ag 相液滴形核持续的时间很短, 在富 Ag 相液滴形核过程中, 由于小液滴不断形成, 富 Ag 相液滴的平均半径增加很慢; 形核停止后, 富 Ag 相液滴在较高的过饱和度的作用下快速长大, 致使富 Ag 相液滴平均半径和体积分数迅速增加, 合金熔体的过冷度不断下降, 富 Ag 相液滴的长大速度也随之逐渐减小. 图 6 给出富 Ag 相液滴平均半径和数量密度随时间的变化关系. 形核停止后, 表面富 Ag 相液滴的数量密度略有减小, 心部富 Ag 相液滴的数量密度几乎保持不变. 这是由于表面区域径向温度梯度相对较大, 富 Ag 相液滴在 Marangoni 迁移作用下向内部迁移, 而心部温度梯度较小, 液滴的迁

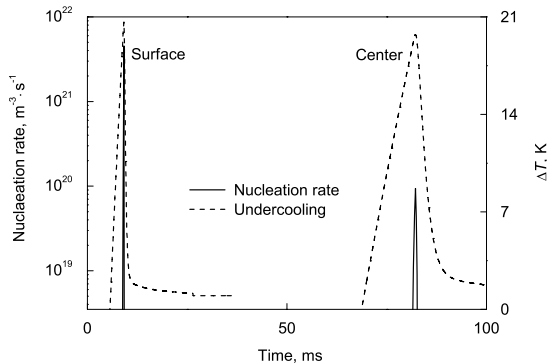


图 5 富 Ag 相液滴形核率和过冷度随时间变化曲线

Fig.5 Nucleation rate of Ag-rich droplets and undercooling of the alloy melt in the surface region and center region of the specimen

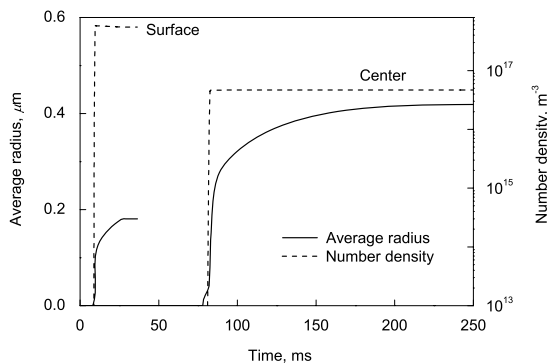


图 6 富 Ag 相液滴平均半径和数量密度随时间变化曲线

Fig.6 Average radius and the number density of Ag-rich droplets in the surface region and center region of the specimen

移速度很小. 总体来看, 在本实验条件下, 由于熔体冷却较快, 熔体液-液相变过程中富 Ag 液滴形核率较大, 液滴数量密度较高、尺寸很小, 富 Ag 相液滴 Marangoni 迁移的作用较弱. 试样表面和心部富 Ag 相液滴的数量密度形核后随时间变化很小也表明富 Ag 相液滴的 Ostwald 粗化作用亦很弱.

相对而言, 试样表面的熔体的冷却速率较快, 因此, 试样表面富 Ag 相液滴的形核率和数量密度远大于试样心部. 计算表明, 由表面到心部富 Ag 相液滴形核阶段的熔体冷却速率减小, 形核阶段过冷度减小, 富 Ag 相液滴的最大形核率也相应减小. 对计算结果进行整理和分析, 表明液-液相变过程中富 Ag 相液滴的最大形核率 I_{Max} , 凝固后初生富 Ag 相粒子的数量密度 N 和平均半径 $\langle R \rangle$ 与形核阶段的熔体冷却速率 \dot{T}_{Nuc} 之间分别满足如下指数关系: $I_{Max} = C_1 \dot{T}_{Nuc}^{2.96}$, $N = C_2 \dot{T}_{Nuc}^{1.8}$ 和 $\langle R \rangle = C_3 \dot{T}_{Nuc}^{-0.6}$, 其中 C_1 , C_2 和 C_3 为常数, 如图 7 所示.

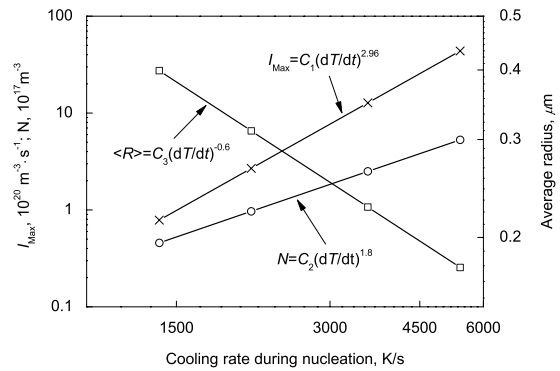


图 7 液-液相变过程中富 Ag 相液滴最大形核率、凝固后初生富 Ag 相粒子数量密度及平均半径与形核阶段的熔体冷却速率之间的关系

Fig.7 Dependence of maximum nucleation rate (I_{max}) of Ag-rich droplets during the liquid-liquid transformation, number density (N) and average radius ($\langle R \rangle$) of primary Ag-rich particles on cooling rate of the alloy during nucleation period of the liquid-liquid transformation

3 结论

对 Ni-Ag 偏晶合金开展了喷铸快速凝固实验, 建立了 Ni-Ag 偏晶合金喷铸快速凝固过程中组织演变的动力学模型, 拟合计算了 Ni-Ag 体系的液-液界面能, 根据实验条件, 模拟分析了 Ni-Ag 合金快速凝固的微观组织形成过程. 主要结论如下:

- (1) 利用喷铸法制备了富 Ag 相粒子弥散分布于 Ni 基体的 Ni-Ag 合金.
- (2) 在喷铸快速凝固条件下, 液-液相变过程中富 Ag 相液滴的 Ostwald 粗化的作用很弱.
- (3) 初生富 Ag 相粒子的数量密度和平均半径与形核阶段熔体冷却速率满足指数关系, 可表示为 $N \propto \dot{T}_{Nuc}^{1.8}$ 和 $\langle R \rangle \propto \dot{T}_{Nuc}^{-0.6}$.

参考文献

- [1] Tsuji K, Inada H, Kojima K, Satoh M, Higashi K, Miyanami K, Tanimura S. *J Mater Sci*, 1992; 27: 1179
- [2] Michal R, Saeger K E. *IEEE Trans Comp Hybrids Manuf Technol*, 1989; 12: 1
- [3] Zhang Z Y, Nenoff T M, Huang J Y, Berry D T, Provencio P P. *J Phys Chem*, 2009; 113C: 1155
- [4] Xie M, Zheng F Q, Wei J, Liu J L, Hu J S, Gu J Z, Li X. *Precious Met*, 1997; 18: 1
(谢明, 郑福前, 魏军, 刘建良, 胡建松, 顾江镇, 李雄. 贵金属, 1997; 18: 1)
- [5] Liu Z J, Cao J, Qu X H, Huang B Y, Li Z Y, Chen S Q, Lei C M. *Chin Pat*, 00103911.3, 2000
(刘志坚, 曹健, 曲选辉, 黄伯云, 李志友, 陈仕奇, 雷长明. 中国专利, 00103911.3, 2000)
- [6] Dawson A W, Malik K L. *US Pat*, 5497133, 1996
- [7] Cui H B, Guo J J, Su Y Q, Wu S P, Li X Z, Fu H Z. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 907
(崔红保, 郭景杰, 苏彦庆, 吴士平, 李新中, 傅恒志. 金属学报, 2007; 43: 907)
- [8] Shi R P, Wang Y, Wang C P, Liu X J. *Appl Phys Lett*, 2011; 98: 204106
- [9] Wang W L, Li Z Q, Wei B. *Acta Mater*, 2011; 59: 5482
- [10] Zhou F M, Sun D K, Zhu M F. *Acta Phys Sin*, 2010; 59: 3394
(周丰茂, 孙东科, 朱鸣芳. 物理学报, 2010; 59: 3394)
- [11] Zuo X W, Wang E G, Han H, Zhang L, He J C. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1219
(左小伟, 王恩刚, 韩欢, 张林, 赫冀成. 金属学报, 2008; 44: 1219)
- [12] Zhao J Z, Gao L L, He J, Wang J T, Chen G Y. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 113
(赵九洲, 高玲玲, 何杰, 王江涛, 陈桂云. 金属学报, 2006; 42: 113)
- [13] Qin G Y, Wang J H, Zhao H Z, Ning Y T, Xu S Y, Guo J X. *Chin J Nonferrous Met*, 2009; 19: 286
(秦国义, 王剑华, 赵怀志, 宁远涛, 许思勇, 郭锦新. 中国有色金属学报, 2009; 19: 286)
- [14] Kuntiyi O I, Olenych R R. *Russ J Appl Chem*, 2005; 78: 556
- [15] Zhao J Z, Li H L, Xing C Y, Zhang X F, Wang Q L, He J. *Comput Mater Sci*, 2010; 49: 121
- [16] He J, Zhao J Z, Ratke L. *Acta Mater*, 2006; 54: 1749
- [17] Hu Z Q, Zhang H F. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 1391
(胡壮麒, 张海峰. 金属学报, 2010; 46: 1391)
- [18] Zhao J Z, Guo J J, Jia J, Li Q C. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1995; 5: 85
- [19] Zhao J Z, Gao L L, He J. *Appl Phys Lett*, 2005; 87: 131905
- [20] Zhao J Z, Ratke L, Feuerbacher B. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 1998; 6: 23
- [21] Granasy L, Ratke L. *Scr Metall Mater*, 1993; 28: 1329
- [22] Liu X J, Gao F, Wang C P, Ishida K. *J Electron Mater*, 2008; 37: 210
- [23] Dinsdale A T. *Calphad*, 1991; 15: 317
- [24] Kaptay G. *Mater Sci Forum*, 2006; 508: 269
- [25] Kaban I G, Hoyer W. *Phys Rev*, 2008; 77B: 125426
- [26] Brandes E A, Brook G B. *Smithells Metals Reference Book*. 7th Ed, Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd., 1992: 14-7
- [27] Pommrich A I, Meyer A, Holland-Moritz D, Unruh T. *Appl Phys Lett*, 2008; 92: 241922
- [28] Roy A K, Chhabra R P. *Metall Mater Trans*, 1988; 19A: 273
- [29] Su X P, Yang S, Wang J H, Tang N-Y, Yin F C, Li Z, Zhao M X. *J Phase Equilib Diffus*, 2010; 31: 333
- [30] Louzguine-Luzgin D V, Setyawan A D, Kato H, Inoue A. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 251902

(责任编辑: 毕淑娟)