

3 573-578

Pb-Bi 亚共晶和包晶合金的快速凝固*

韩秀君 王楠 魏炳波
(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

摘要 采用硅油净化法使大体积 Pb-50%Bi 亚共晶合金和 Pb-29.2%Bi 包晶合金分别获得了 45 K(0.11T_L) 和 117 K(0.23T_L) 的过冷度, 并对这两种合金快速凝固过程中 ϵ 金属间化合物相的组织形态及随过冷度的变化规律进行了探讨。对于 Pb-50%Bi 亚共晶合金, 实验发现 ϵ 相以枝晶方式生长, 随着过冷度的增大, ϵ 相枝晶细化显著, 最大过冷度处一次和二次枝晶间距细化达一个数量级, 同时在过冷度达 45 K 的试样中发现了 ϵ 相的表面形核, 在试样内部 ϵ 枝晶相互交叉形成网状。对于 Pb-29.2%Bi 包晶合金, 当过冷度较小时包晶反应特征明显, 但当过冷度达到 117 K 时包晶反应被抑制, ϵ 相直接从液相中形成, 凝固组织为单相 ϵ 金属间化合物。为了进一步揭示亚共晶合金中 ϵ 相枝晶生长动力学特征和包晶合金中的相选择及组织变化规律, 根据经典形核理论和快速枝晶生长理论进行了分析计算。

关键词 Pb-Bi 合金, 快速凝固, 金属间化合物, 深过冷

中图分类号 TG111.4, TG113.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)06-0573-06

包晶合金, 亚共晶合金

RAPID SOLIDIFICATION OF UNDERCOOLED Pb-Bi HYPOEUTECTIC AND PERITECTIC ALLOYS

TG146.12

HAN Xiujun, WANG Nan, WEI Bingbo

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

Correspondent: HAN Xiujun, Tel: (029)8493350, Fax: (029)8492074, E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

Manuscript received 1999-10-13, in revised form 2000-02-23

ABSTRACT Bulk samples of Pb-50%Bi hypoeutectic and Pb-29.2%Bi peritectic alloy were undercooled up to 45 K(0.11T_L) and 117 K(0.23T_L) respectively with fluxing technique by using silicone oil as denucleating agent. The microstructure and growth characteristics of ϵ intermetallic compound in these two alloys were investigated. In Pb-50%Bi hypoeutectic alloy, ϵ phase grows in dendrite manner. With the increase of undercooling, the refinement phenomenon occurs to ϵ dendrite, whose first and second dendrite arm spacings were reduced by almost an order of magnitude at the maximum undercooling. Meanwhile, surface nucleation of ϵ phase was found, and ϵ dendrites cross each other inside the sample. In Pb-29.2%Bi peritectic alloy, ϵ phase grows around the coarse primary (Pb) in traditional manner of peritectic transformation at small undercooling. However, the peritectic transformation is suppressed and ϵ phase forms directly from liquid when undercooling attains 117 K. Calculations were also carried out according to the current dendrite growth model and the classic nucleation theory in order to shed further light on the growth kinetics of ϵ phase in Pb-50%Bi hypoeutectic alloy and the phase selection in Pb-29.2%Bi peritectic alloy.

KEY WORDS Pb-Bi alloy, rapid solidification, intermetallic compound, undercooling

Pb-Bi 合金是一种低熔点合金, 在工业上有重要的应用价值, 如作为热核发电厂安全反应堆初级和二级冷却循环中的理想金属冷却剂^[1], 同时还可以用于热处理炉涂料并能制作牙具等。本世纪初以来, 人们对其凝固行为进行

了大量的研究^[2], 但工作主要集中在定向凝固方面^[3-7], 而很少涉及快速凝固。因此对 Pb-Bi 合金快速凝固行为进行研究很有必要。

Pb-Bi 合金的一个突出特点在于其共晶转变和包晶转变中均涉及到 ϵ 金属间化合物相。亚共晶合金中 ϵ 金属间化合物相作为初生相是从液相中直接析出的, 而包晶反应由于涉及到原子在固相中的扩散, 一般反应不完全, 其生长规律与亚共晶合金中 ϵ 相的生长规律可能有明显的不同。然而, 在快速凝固条件下, 参加包晶反应的固相

* 国家自然科学基金资助项目 59871040

收到初稿日期: 1999-10-13, 收到修改稿日期: 2000-02-23

作者简介: 韩秀君, 男, 1975年生, 博士生

(Pb) 与包晶产物 ϵ 相会发生竞争形核及生长, 其结果是 ϵ 相的组织形态和生长规律将会发生很大的变化 [6]。因此, Pb-Bi 合金非常适宜于用来在快速凝固条件下进行金属间化合物相的组织形态及生长规律的研究。这也是选择该合金的一个重要原因。

实现液态金属的快速凝固主要有两种方法, 即传统的熔体急冷法和深过冷技术。前者是通过快速冷却金属熔体抑制晶体形核从而达到深过冷的动态过程, 而后者则是通过消除异质晶核并抑制均质形核从而使大体积液态金属获得大的过冷度 [9]。熔体急冷法和深过冷技术的有机结合可以加强快速凝固条件的获得。硅油净化法是一种深过冷技术, 而对金属熔体进行水淬则属于熔体急冷法的一种。本文利用硅油净化法并适当结合水淬对 Pb-50%Bi(质量分数、下同) 亚共晶合金快速凝固过程中 ϵ 金属间化合物枝晶生长动力学特征和 Pb-29.2%Bi 包晶合金中的相选择和组织演变等进行探讨, 以期揭示 ϵ 金属间化合物相的生长规律。

1 实验方法

Pb-50%Bi 和 Pb-29.2%Bi 两种成分母合金均由 99.99% 的纯 Bi 和 99.95% 的纯 Pb 配制而成。每个试样重约 5 g。实验过程中, 先将一定量的 Pb 和 Bi 分别装入直径 15 mm×17 mm×150 mm 盛有适量硅油的石英试管中, 将试样用管式电阻炉加热熔化, 剧烈振荡试管可使 Pb 和 Bi 中的杂质进入硅油中, 从而起到净化作用。此后, 用经净化处理的 Pb, Bi 按成分配制母合金, 装入相同规格并盛有 15 mL 硅油的石英试管中, 用电阻炉熔化并过热至液相线温度以上 100—150 K, 不断振荡试管使合金成分均匀。试样熔化后, 移去热源, 进行空冷或水冷。每一试样循环“过热-凝固”3—4 次, 逐步消除异质晶核以获得尽可能大的过冷度。用套有直径 4 mm×5 mm×100 mm 石英管的 NiCr-NiSi 热电偶直接插入到合金熔体中测定冷却曲线。实验结束后, 将试样剖开进行金相分析, 分析仪器为 XJG-05 光学显微镜。所用腐蚀剂有两种: 一种是 5 mL 冰醋酸 + 5 mL 浓硝酸 + 5 mL 浓度为 30% 的双氧水 + 12 mL 蒸馏水 (腐蚀剂 A), 另一种是 2 mL 盐酸 + 18 mL 蒸馏水 (腐蚀剂 B)。腐蚀剂 A 用于处理 Pb-50%Bi 亚共晶合金及 Pb-29.2%Bi 包晶合金小过冷度下的凝固组织, 而腐蚀剂 B 用于处理 Pb-29.2%Bi 包晶合金大过冷度下的凝固组织。

2 实验结果及分析

图 1 是 Pb-Bi 二元合金平衡相图的一部分 [10], 图中标了两种合金的成分及实验中所取得的最大过冷度。对于 Pb-50%Bi 亚共晶合金和 Pb-29.2%Bi 包晶合金分别获得了液相线温度以下 45 K ($0.11T_L$) 和 117 K ($0.23T_L$) 的最大过冷度。

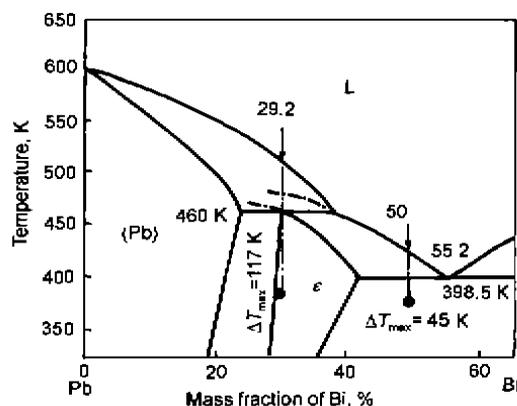


图 1 Pb-Bi 二元合金相图左侧部分
Fig.1 The left part of Pb-Bi binary alloy phase diagram

2.1 Pb-50%Bi 亚共晶合金快速凝固

Pb-50%Bi 亚共晶合金在不同过冷度下的组织形态如图 2 所示。图中深灰色相为 ϵ , 白色相为含 Pb 的 Bi 固溶体。实验表明, ϵ 金属间化合物作为初生相从液相中直接析出时以枝晶方式生长。当过冷度较小时 ($\Delta T = 2$ K), ϵ 金属间化合物相枝晶非常粗大, 一次枝晶主干直径达到 75 μm , 二次枝晶间距达到 80 μm (见图 2a)。随着过冷度的增大, ϵ 相枝晶细化显著, 且一次枝晶趋向于规则排列, 这使得一次枝晶间距的测量成为可能。在本文所取得的最大过冷度处 ($\Delta T_{\text{max}} = 45$ K), 一次枝晶间距和二次枝晶间距细化达到一个数量级。一次枝晶主干直径 D , 一次枝晶间距 L_1 及二次枝晶间距 L_2 与过冷度的关系如图 3 所示。实验数据拟合结果表明, L_1 和 L_2 与 ΔT 基本呈线性关系, 而 D 与 ΔT 则呈自然指数关系。在 $\Delta T = 45$ K 的试样中发现了由表面形核并呈放射状向试样内部生长的 ϵ 相枝晶 (图 2b)。在试样内部, ϵ 金属间化合物相枝晶相互交叉形成网络状 (见图 2c)。这是 ϵ 相在试样不同部位由表面形核并向内生长以致于相互交叉而形成的。

LKT/BCT 枝晶生长模型 [11,12] 是目前计算枝晶生长动力学最为成功的理论。为了进一步揭示 ϵ 金属间化合物相枝晶的生长规律, 利用该模型对枝晶生长速度 v , 枝晶顶端半径 R 与过冷度 ΔT 的关系进行了理论计算。计算中用到的参数见表 1, 计算结果如图 4a 所示。

图 4a 是 v , R 与 ΔT 的相互关系。计算结果表明, ϵ 相枝晶生长缓慢, 枝晶生长速度随着 ΔT 的增大而增大, 枝晶顶端半径则随过冷度的增大而减小。在本文所取得的最大过冷度处, 枝晶生长速度为 1.5 mm/s, 枝晶顶端半径约为 0.1 μm 。在 $\Delta T = 95$ K 时枝晶生长速度和枝晶顶端半径均出现一拐点。此拐点处组成过冷 ΔT_c 的作用明显下降, 热过冷 ΔT_h 的作用显著上升, ϵ 相枝晶在此处逐渐由溶质扩散控制生长向热扩散控制生长转变, 这在图 4b 整体过冷度 ΔT 与部分过冷度 ΔT_p 相互关系中

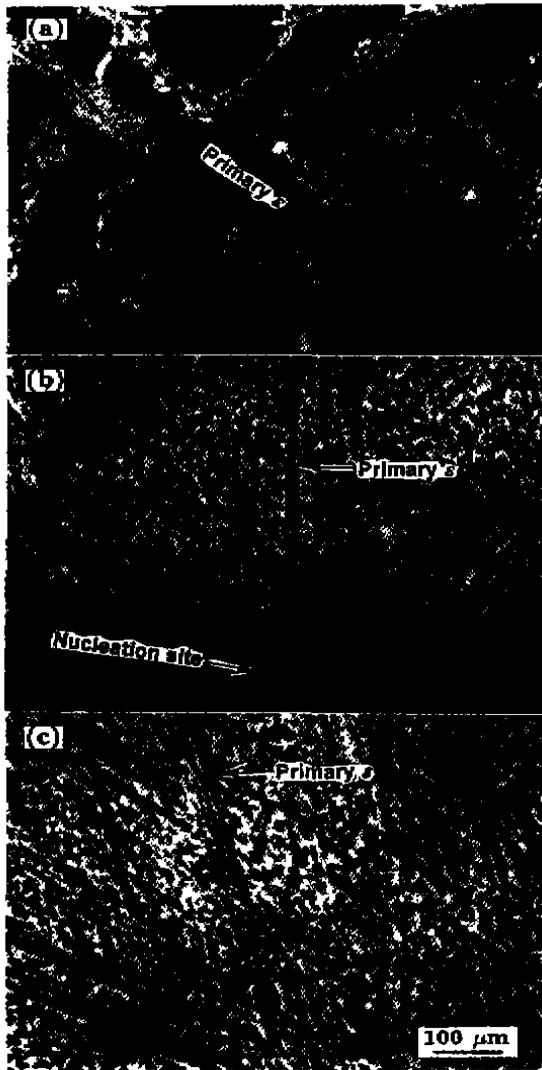


图 2 不同过冷度下 Pb-50%Bi 亚共晶合金的组织形貌
 Fig.2 Microstructural morphologies of Pb-50%Bi alloy at various undercoolings
 (a) $\Delta T=2$ K (b) $\Delta T=45$ K, the surface of the sample
 (c) $\Delta T=45$ K, the inner part of the sample

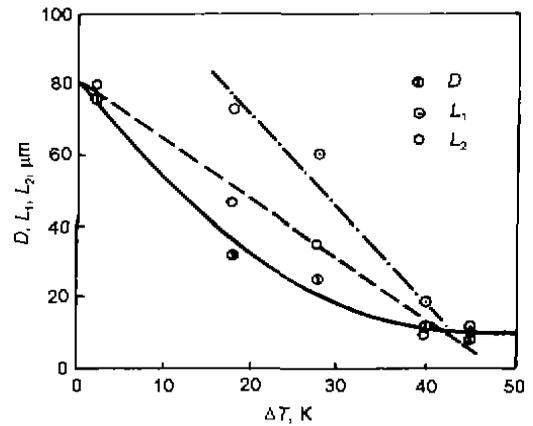


图 3 ϵ 相枝晶特征尺寸与过冷度的关系
 Fig.3 Characteristic size of ϵ phase dendrites vs undercooling

可以很容易看出. 计算结果表明, 在本文所获得的过冷度范围内组成过冷 ΔT_c 起主导作用, 说明 ϵ 相枝晶生长主要受溶质扩散的控制.

2.2 Pb-29.2%Bi 包晶合金中 ϵ 相的生长

由平衡相图可知, 在凝固过程中包晶合金将首先从液相中析出 (Pb) 相, 460 K 时将发生包晶反应: $L+(Pb) \rightarrow \epsilon$. ϵ 是一种没有理想配比的金属间化合物, 其含 Bi 量随温度变化非常大. 图 5 是不同过冷度下 Pb-29.2%Bi 包晶合金的凝固组织. 图中灰色相为 ϵ , 黑色相为初生 (Pb). 当接近平衡凝固时 ($\Delta T=5$ K), 包晶产物 ϵ 相分布在初生 (Pb) 枝晶周围, 是典型的包晶组织 (图 5a). 在这种小过冷情况下, 包晶产物 ϵ 相是以围绕在初生 (Pb) 相周围并逐渐增厚的方式生长的.

由于在小过冷情况下包晶反应进行的时间较长, 因此包晶产物的“壳层”较厚. 因为原子在 (Pb) 固溶体枝晶内扩散困难, 所以反应不完全, (Pb) 枝晶非常粗大. 随着过冷度的增大, (Pb) 枝晶逐渐细化, ϵ 所占体积分数

表 1 Pb-50%Bi 亚共晶和 Pb-29.2%Bi 包晶合金物性参数
 Table 1 Physical parameters of Pb-50%Bi hypoeutectic alloy and Pb-29.2%Bi peritectic alloy used for calculation

	ϵ (primary phase)	(Pb)	ϵ (peritectic phase)
Alloy composition, C_0 (mass fraction of Bi, %)	50	29.2	29.2
Equilibrium partition coefficient, K_e	0.423	0.57	0.66
Slope of liquidus line, m_L (K/%)	-3.67	-5.0	-2.95
Characteristic length of diffusion, a_0 (m)	7×10^{-9}	7×10^{-9}	7×10^{-9}
Heat of fusion, ΔH (J/m ³)	4.10×10^8	3.03×10^8	3.18×10^8
Activation energy for diffusion, Q (J/mol)	21.286×10^3	21.347×10^3	21.347×10^3
Thermal diffusion coefficient, α_L (m ² /s)	8.87×10^{-6}	9.40×10^{-6}	9.19×10^{-6}
Solid/liquid interfacial tension, σ (J/m ²)		0.062	0.059
Hypercooling limit, ΔT_h (K)	249	247	245
Sound velocity, γ_0 (m/s)	2×10^3	2×10^3	2×10^3

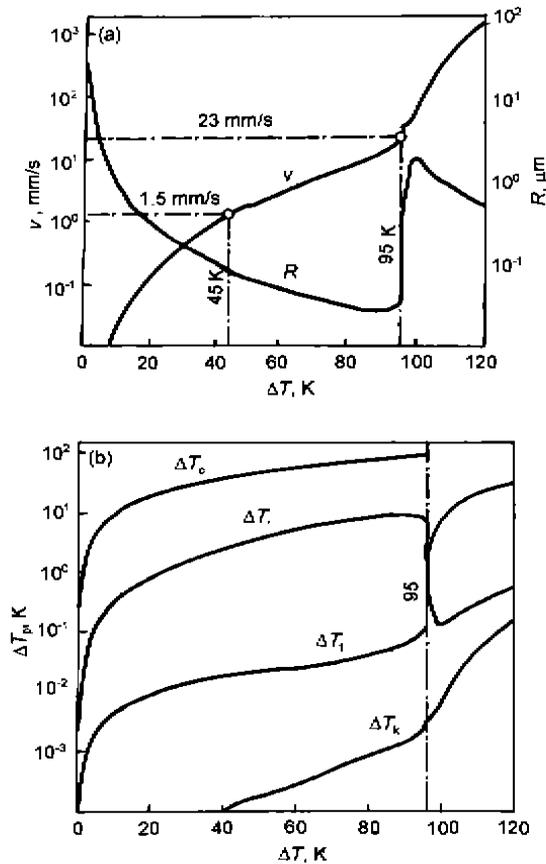


图4 ϵ 相枝晶生长过程的理论计算结果

Fig.4 Calculated results of ϵ phase dendrite growth
(a) growth velocity, and dendrite tip radius vs undercooling
(b) partial undercoolings vs bulk undercooling

也逐渐加大,表明过冷度的增强不但导致了初生相的细化,而且促进了包晶反应的进程。随着 ΔT 的进一步增大, ϵ 相的形核驱动力急剧增加,有可能从液相中直接形核。图 5b 是 $\Delta T=117 \text{ K}$ 时的组织形貌,凝固组织为单相 ϵ , 并且 ϵ 相有明显的晶界,因为在平衡条件下,包晶产物是通过围绕在初生相周围并逐渐增厚的方式长大的,不可能有明显的晶界。在这种情况下可以推断,这些 ϵ 相是直接由液相中形成的。形成方式与 Pb-50%Bi 亚共晶合金中 ϵ 相从液相中直接析出类似。

深过冷熔体结晶的特征之一是各相的竞争形核及生长。包晶合金快速凝固过程中两个固相同样也将发生竞争形核及生长^[5]。 ϵ 相从液相中直接形成就是 (Pb) 相和 ϵ 相竞争形核及生长的结果。不同相之间的竞争形核及生长会使凝固组织呈现出不同的形态。为了进一步分析该合金的这种相选择变化及组织生长规律,对 (Pb) 枝晶和 ϵ 金属间化合物相的形核率及生长速度随过冷度的变化规律分别用经典形核理论和 LKT/BCT 枝晶生长理论进行

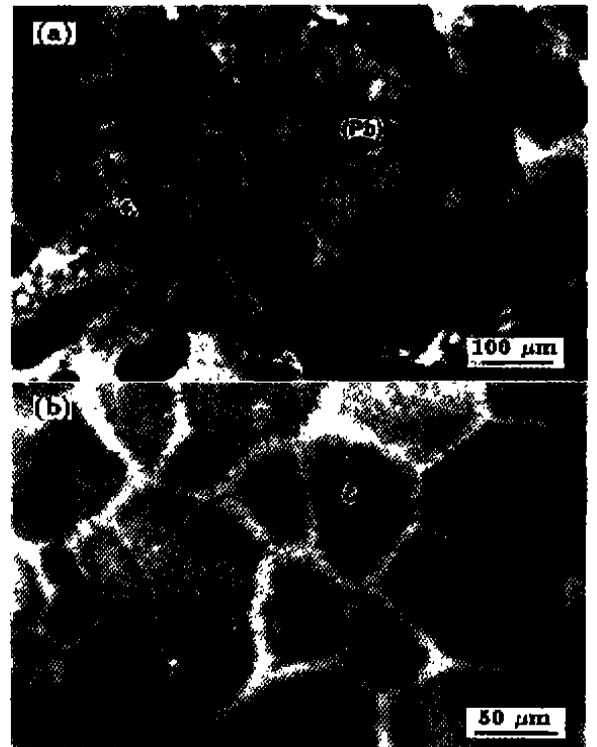


图5 Pb-29.2%Bi 包晶合金不同过冷度下的凝固组织

Fig.5 Microstructural transition of undercooled Pb-29.2%Bi peritectic alloy
(a) $\Delta T=5 \text{ K}$, etched by 5 mL CH_3COOH (glacial)+5 mL HNO_3 +5 mL 30% H_2O_2 +12 mL H_2O
(b) $\Delta T=117 \text{ K}$, etched by 2 mL HCl +18 mL H_2O

了计算。

形核率的表达式^[13]为

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_{\text{ls}}^V)^2 kT} f(\theta)\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1)$$

其中, I_0 是形核率系数, 约为 $10^{41} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$; ΔG_{ls}^V 为单位体积的相变驱动力, J/m^3 , 计算时采用常用的 Turnbull 线形模型; k 是 Boltzman 常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{k}$; Q 为扩散激活能, J ; $f(\theta)$ 为润湿角因子, $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$; σ 为界面张力, J/m^2 , 可根据 Spaepen 的界面模型^[14,15] 计算出来。

图 6a 是 ϵ 相和 (Pb) 相均质形核率 I 的计算结果, 计算中用到的热力学参数列于表 1。可见, 过冷度为 117 K 时, 两相的形核率都远小于 $1 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。因此, 尽管实验中所取得的最大过冷度已经超过了经典形核理论中发生均质形核的临界过冷度 $0.2T_L$, 但仍然发生异质形核。

合金要凝固, 在试样中至少要有有一个晶核形成, 即要满足下列条件

$$IV_0 t \geq 1 \quad (2)$$

其中, V_0 与 t 分别为试样的体积和凝固时间。本文实验

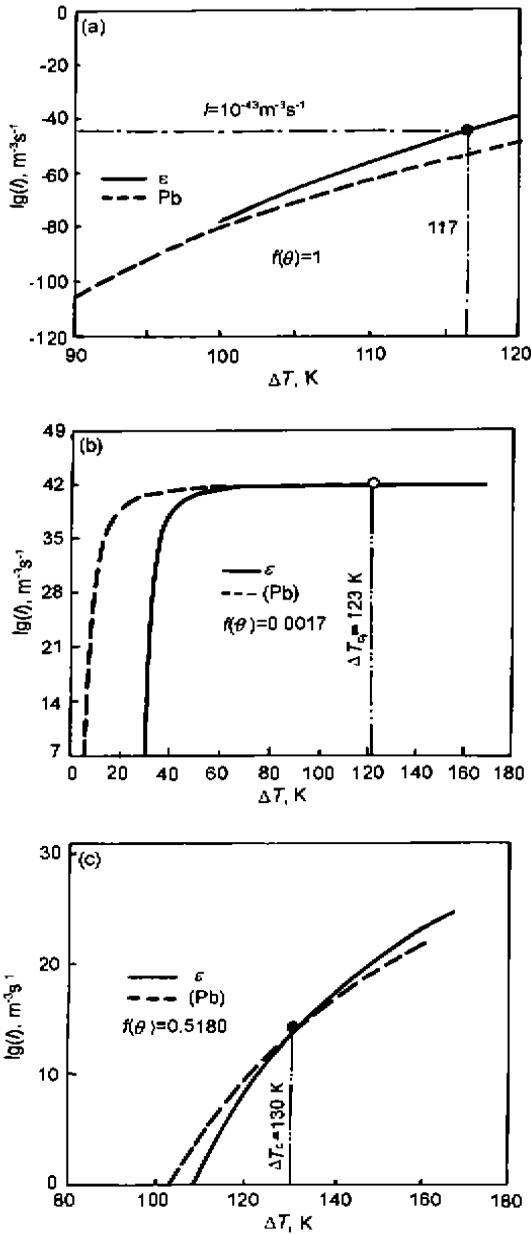


图 6 ε 相和 (Pb) 相形核率计算结果

Fig.6 Calculated nucleation rates of ε and (Pb) phases (a) homogeneous nucleation rate vs undercooling (b), (c) heterogeneous nucleation rate vs undercooling

中, 试样为 5 g, 且由冷却曲线可知过冷度为 5 K 的试样凝固时间约为 60 s, 而过冷度为 117 K 的试样凝固时间约为 1.2 s. 由式 (1) 可以推断出 (Pb) 相的最大润湿角因子 $f(\theta)$ 应介于 0.0017 和 0.5180 之间. 图 6b, c 是在 (Pb) 相与 ε 相有相同润湿角这一假定条件下异质形核率的计算结果. 由此可见, 对应于 $f(\theta_1)=0.0017$, 当过冷度较小时, (Pb) 相的形核率大于 ε 相的形核率, 但随着过冷度的增大, ε 相的形核率逐渐接近并且最终将超过 (Pb) 相, 临界过冷度 ΔT_{c1} 为 123 K. 对应于 $f(\theta_2)=0.5180$,

临界值 $\Delta T_{c2}=130$ K. 因此, 对于介于 θ_1 和 θ_2 之间的润湿角 θ_3 , 当 $\Delta T < \Delta T_{c3}$ 时 (Pb) 相将优先形核, 此时对应的组织为初生 (Pb) 和包晶产物 ε; 当 $\Delta T \geq \Delta T_{c3}$ 时, ε 相将从液相中直接形成. 对于 θ_1 和 θ_2 , 虽然理论计算结果略大于实验中的过冷度 117 K, 但如果考虑到冰水混合物的激冷作用, ε 相在过冷度为 117 K 时从液相中直接形核还是很有可能的.

相选择除了要考虑相互竞争着的两相形核率以外, 还要考虑到两相的生长速度. 利用 LKT/BCT 枝晶生长理论 [11,12] 对 (Pb) 相和 ε 相的生长速度进行计算时, ε 相的液相线和固相线如图 1 平衡相图中虚线所示. 计算结果见图 7, 计算中用到的热力学参数见表 1. 计算结果表明, $\Delta T=61$ K 时 ε 相的生长速度已经达到 (Pb) 相的生长速度 0.305 m/s. 此后, $v_\epsilon > v_{(Pb)}$. 当 $\Delta T=117$ K 时, ε 相的生长速度达到 23.7 m/s, 大于 (Pb) 相的 22.2 m/s, 这对 ε 相从液相中直接形核是很有利的. 可见, 理论计算结果与凝固组织随过冷度的变化规律有较好的对应关系, ε 相在 117 K 的过冷度下从液相中直接形核在理论上也是可能的.

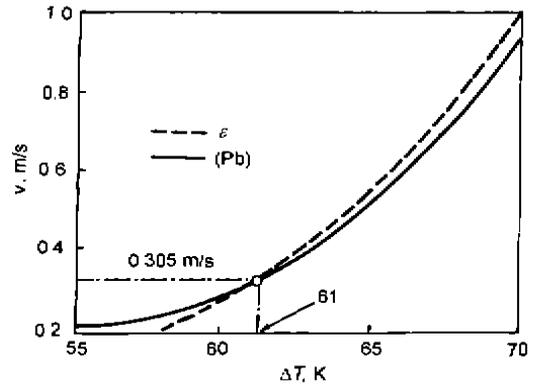


图 7 ε 和 (Pb) 相枝晶生长速度与过冷度的关系

Fig.7 Calculated dendrite growth velocity of ε and (Pb) phases vs undercooling

3 结论

(1) 用硅油净化法使 Pb-50%Bi 亚共晶合金和 Pb-29.2%Bi 包晶合金分别获得了 45 K(0.11 T_L) 和 117 K(0.23 T_L) 的最大过冷度.

(2) Pb-50%Bi 亚共晶合金中, ε 相作为初生相从液相中直接析出, 是以枝晶方式生长的. Pb-29.2%Bi 包晶合金中 ε 相的生长方式取决于过冷度的大小. 过冷度较小时, ε 相通过包晶反应形成, 围绕在初生 (Pb) 相周围并逐渐增厚, 生长过程涉及原子在固相中的扩散. 这与亚共晶合金中 ε 相的生长方式明显不同. 但在深过冷条件下, (Pb) 相与 ε 相发生竞争形核及生长, 当过冷度达到 117 K 时包晶反应受到抑制, ε 相直接从液相中形成.

这与亚共晶合金中 ϵ 相的生长方式相似。

(3) 对 Pb-50%Bi 亚共晶合金中 ϵ 相的枝晶生长动力学特征进行了探讨。实验发现, 随着过冷度的增大, ϵ 相枝晶细化显著, 最大过冷度处一次和二次枝晶间距细化达一个数量级。同时在 $\Delta T=45$ K 的试样中出现 ϵ 相的表面形核, 在试样内部 ϵ 枝晶相互交叉形成网状。LKT/BCT 枝晶生长理论计算结果表明, 在最大过冷度处 ϵ 相枝晶生长速度为 1.5 mm/s, 在本文所取得的过冷度范围内 ϵ 相枝晶生长主要受溶质扩散的控制。

(4) 对于 Pb-29.2%Bi 包晶合金, 当过冷度较小时凝固组织具有明显的包晶反应特征, 但在实验所获得的最大过冷度处包晶反应被抑制, 凝固组织为单相 ϵ 。用经典形核理论和 LKT/BCT 枝晶生长理论对相选择进行了探讨, 计算结果表明, 深过冷条件有利于 ϵ 相从液相中直接形成。计算结果同时表明, 虽然 117 K 的过冷度已经超过了经典形核理论中发生均质形核的临界过冷度 $0.2T_L$, 但 Pb-29.2%Bi 包晶合金仍然发生异质形核。

参考文献

- [1] Belomytsev Y S, Chekunov V V. *At Energ*, 1994; 76: 332
- [2] Kapp A W. *Ann Phys*, 1901; 6: 754
- [3] Billia B, Jamgotchian N, Capella L. *Acta Metall*, 1981; 29: 1785
- [4] Barker N J W, Hellowell A. *Met Sci*, 1974; 8: 353
- [5] Tokieda K, Yasuda H, Ohnaka I. *Mater Sci Eng*, 1999; A262: 238
- [6] Cheese R, Cantor B. *Mater Sci Eng*, 1980; 45: 83
- [7] Kurz W, Trivedi R. *Metall Trans*, 1996; A27: 625
- [8] Gao J R, Wei B. *J Alloy Comp*, 1999; 285: 229
- [9] Cao C D, Lu X Y, Wei B. *Chin Sci Bull*, 1999; 44: 1338
- [10] Massalski T B. In: *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd ed, U.S.A: ASM International, 1990: 773
- [11] Lipton J, Kurz W, Trivedi R. *Acta Metall*, 1987; 35: 957
- [12] Trivedi R, Lipton J, Kurz W. *Acta Metall*, 1987; 35: 965
- [13] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*. 3rd ed, Netherlands: Switzerland-Germany-UK-USA Trans Tech Publications, 1989: 28
- [14] Spaepen F. *Acta Metall*, 1975; 23: 729
- [15] Spaepen F, Meyer R B. *Scr Metall*, 1976; 10: 257