

# 深过冷 Ni-Sn 共晶合金凝固组织的演化及非规则共晶的形成\*

陈 达 杨根仓 刘 峰\*\* 杨长林 陈豫增 卢一平 刘 宁 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** 采用熔融玻璃净化配合循环过热方法使 Ni-Sn 共晶合金实现了深过冷快速凝固, 并对其凝固组织随初始过冷度( $\Delta T$ )的演化规律进行了研究. 发现当  $\Delta T < 65\text{ K}$  时, 凝固组织为规则层片状共晶或羽毛状共晶.  $\Delta T > 65\text{ K}$  时, 非规则共晶在凝固组织中出现, 随  $\Delta T$  的增大, 非规则共晶体积分数逐渐增大, 并在  $\Delta T > 140\text{ K}$  时, 凝固组织完全由非规则共晶组成. 利用单相枝晶再辉后的熔断理论, 解释了非规则共晶的形成机制.

**关键词** Ni-Sn 共晶合金 深过冷 非规则共晶

相对于传统的激冷快速凝固, 深过冷快速凝固技术既能有效地实现三维大体积液态金属的快速凝固, 又能在外界慢速冷却条件下深入研究快速凝固动力学, 从而使得定量描述凝固参量同凝固组织间的关系成为可能. 共晶合金作为常用的铸造合金, 其性能不仅取决于成分, 而且和它的凝固组织紧密相关. 因此, 深过冷快速凝固技术可以为制备高性能共晶材料提供新的途径. 近年来, 人们对大量共晶合金系, 如 Ni-Nb<sup>[1]</sup>, Co-Sn<sup>[2]</sup>, Ni-Sb<sup>[3]</sup> 等合金的凝固组织和凝固参量之间的关系进行了广泛研究. 研究中普遍发现在过冷度  $\Delta T$  大于某一临界值时, 非规则共晶形成, 随着  $\Delta T$  的增大, 非规则共晶所占的体积分数增多, 并最终得到完全的非规则共晶组织. 对于非规则共晶的形成机制, 目前存在着很多解释: Kattamis 等<sup>[4]</sup> 提出的针对 Ni-Sn 共晶合金的  $\alpha(\text{Ni})$  过饱和固溶体熔断分解机制, Jones<sup>[5]</sup> 提出的 Ni-Sn 和 Ag-Cu 合金中共晶相的非耦合生长机制, 魏炳波等<sup>[6]</sup> 认可的 Co-Sb 与 Ni-Sn 合金中共晶相独立形核及枝晶合作生长机制, 以及邢力谦等<sup>[7]</sup> 提出的 Ni-Sn 共晶合金中  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  枝晶簇优先生

长,  $\alpha(\text{Ni})$  相形成于枝晶簇内, 然后熔断粗化形成非规则共晶的机制等.

本文在前人工作基础上, 在宽过冷度范围内研究了 Ni-Sn 共晶合金的凝固组织演化规律, 并根据本实验结果探讨了非规则共晶的形成机制.

## 1 实验过程

选用高纯度的 Ni(99.7%) 与 Sn(99.9%) 在高频感应炉中进行原位熔配, 试样重 5 g. 用 WHF-655 光纤红外温度计进行非接触式测温, 响应时间为 1 ms. 实验开始时, 先将装有原料和  $\text{B}_2\text{O}_3$  净化剂的石英管放入感应线圈中, 关闭真空室并抽真空至  $10^{-3}\text{ Pa}$ , 再充入高纯 Ar 气至 0.04 MPa, 然后进行实验. 实验过程中的循环过热次数为 3—5 次, 每次循环需要在 1705 K (过热 300 K) 的温度下进行保温 3—4 min. 通过玻璃净化和循环过热的方法可以最大程度地消除异质核心对熔体形核的影响, 提高过冷度.

制备的试样经镶嵌、打磨、抛光、腐蚀后分别采用 PMG3 Olympus 光学显微镜和 INCAX-sight

2005-07-12 收稿, 2005-08-30 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50395103, 50271057, 50501020)

\*\* 通讯作者, E-mail: chda2000@sina.com

能谱仪来进行微观组织鉴定分析. 所用腐蚀剂配比为  $\text{CuSO}_4 : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 10 \text{ g} : 50 \text{ mL} : 50 \text{ mL} : 50 \text{ mL}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 过冷 Ni-Sn 共晶合金的凝固组织演化

过冷 Ni-Sn 共晶合金的凝固组织与其在不同过冷度下的凝固机制有关. 在较低过冷度下凝固时, 生长驱动力较小, 生长速度较慢, 因此固/液界面前沿富

集的 Ni 与 Sn 原子可充分扩散. 另外,  $\alpha(\text{Ni})$  与  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  的生长速率在小的生长驱动力下相差不大. 以上生长和溶质扩散条件使得  $\alpha(\text{Ni})$  与  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  的耦合生长成为可能, 最终生长成规则层片状共晶. 如图 1(a) 所示, 当  $\Delta T < 31 \text{ K}$  时, Ni-Sn 共晶合金的凝固组织呈现为由很多共晶团组成的规则层片状共晶, 其中深色相为  $\alpha(\text{Ni})$ , 浅色相为  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ . 当  $31 \text{ K} < \Delta T < 65 \text{ K}$  时, 生长和溶质条件的满足变得较困难, 微观组织逐渐演变为羽毛状共晶, 如图 1(b) 所示.

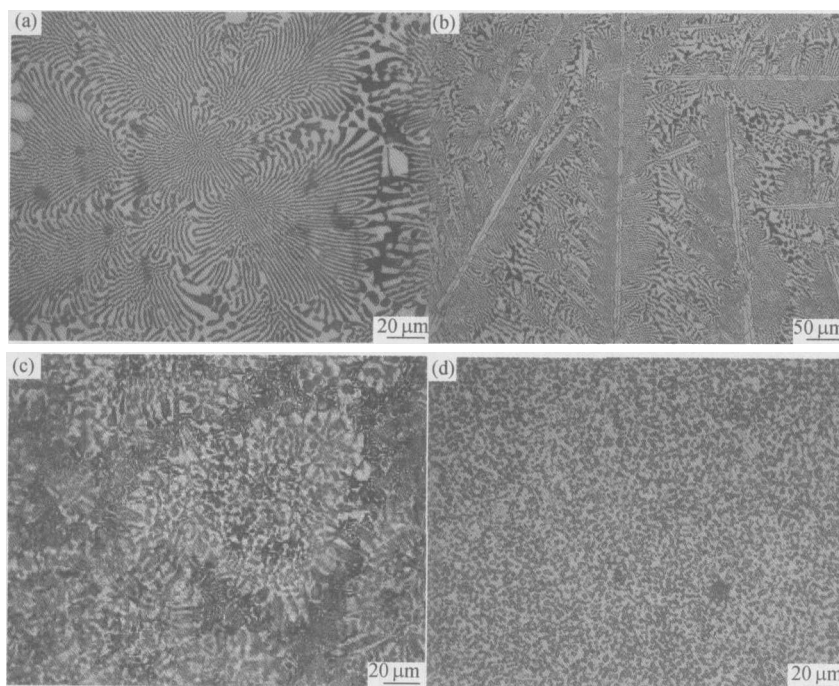


图 1 不同过冷度下 Ni-Sn 共晶合金的凝固组织形貌

(a) 过冷度  $\Delta T = 26 \text{ K}$ , 规则层片状共晶; (b) 过冷度  $\Delta T = 55 \text{ K}$ , 羽毛状共晶; (c) 过冷度  $\Delta T = 110 \text{ K}$ , 非规则共晶+层片状共晶; (d) 过冷度  $\Delta T = 185 \text{ K}$ , 完全的非规则共晶

当  $65 \text{ K} < \Delta T < 140 \text{ K}$  时, 两相耦合生长的溶质条件被完全破坏, 试样形核后, 非规则共晶得以快速生长, 快速再辉而释放出大量的结晶潜热, 导致整个试样温度升高. 残存液相在较低过冷度下以近平衡方式完成凝固, 生长成为规则层片状共晶. 因此, 此时凝固组织形态为层片状共晶+非规则共晶, 如图 1(c) 所示. 随着过冷度的逐渐增大, 非规则共晶所占凝固组织的体积分数提高. 最终在过冷度超过  $140 \text{ K}$  时, 凝固组织完全由非规则共晶组成, 如图 1(d) 所示. 过冷 Ni-Sn 共晶合金中非规则共晶的体积分数与过冷度之间的关系如图 2 所示.

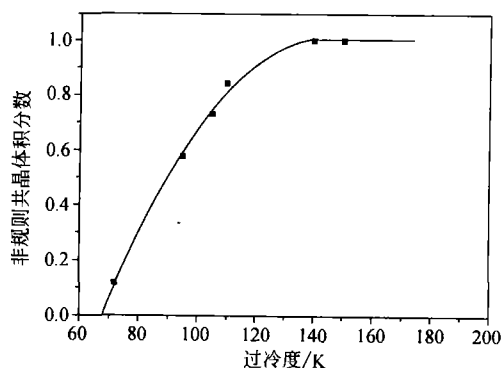


图 2 过冷 Ni-Sn 共晶合金中非规则共晶的体积分数随初始过冷度的变化曲线

## 2.2 深过冷 Ni-Sn 共晶合金的非规则共晶形成机制

如图3所示, 深过冷快速凝固阶段对应于其凝固曲线的  $T_n$ - $T_r$  段. 一方面, 在深过冷状态下, Ni-Sn 共晶组织中的  $\alpha$  (Ni) 固溶体和金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相具有不同的晶体结构和熔化熵, 因此晶体结构简单的  $\alpha$  (Ni) 固溶体比复杂的  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相更易满足晶体生长所必需的成分起伏, 也就具有更大的生长速率<sup>[8,9]</sup>. 这说明, 在深过冷条件下, 两相不再满足耦合生长的条件, 破坏了“搭桥”生长机制所形成的对称结构. 另一方面, 深过冷状态所导致的大的凝固驱动力使熔体的固/液界面偏离平衡, 此时溶质的扩散过程将不能充分进行. 以上两个因素共同作用, 导致共晶合金中的  $\alpha$  (Ni) 固溶体作为初生相并以枝晶状深入过冷熔体中, 并被剩余液相所包围. 在再辉的热冲击下,  $\alpha$  (Ni) 枝晶从颈缩处(溶质富集区)熔断, 形成等轴或棒状晶粒. 随后的凝固过程中(图3的  $T_r$ - $T_s$  阶段), 上述枝晶碎片发生熟化, 并被随后生长出来的  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相所包围, 进而形成非规则共晶.

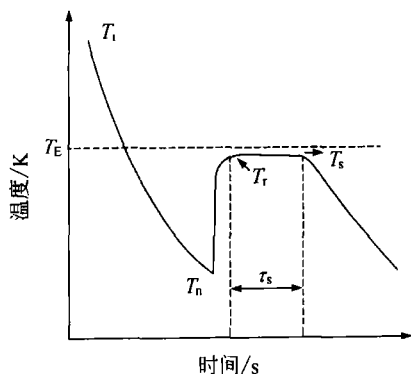


图3 深过冷 Ni-Sn 共晶合金的凝固曲线

当  $65\text{ K} < \Delta T < 140\text{ K}$  时,  $\alpha$  (Ni) 的一次枝晶间距相对较大, 枝晶间的残存液相成分受  $\alpha$  (Ni) 固溶体枝晶生长的影响较小, 同共晶点成分相近, 因此它们在快速再辉后的近平衡慢速凝固过程中, 生长和溶质条件均得到满足, 得到层片状的规则共晶, 并分布在  $\alpha$  (Ni) 固溶体枝晶熔断生成的非规则共晶周围. 而当  $\Delta T > 140\text{ K}$  时, 随着过冷度的增大, 一次枝晶间距大大减小, 同时,  $\alpha$  (Ni) 固溶体枝晶布满了整个试样, 残存液相主要存在于二次枝晶臂间, 其再辉后的慢速凝固必然受到  $\alpha$  (Ni) 固溶体枝

晶生长的影响: 残存液相含 Ni 量减小, 并且溶质扩散不充分. 同  $65\text{ K} < \Delta T < 140\text{ K}$  时的情况相比, 此时残存液相中共晶耦合生长的溶质条件被破坏, 因此生长成  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ , 并包围住熔断的  $\alpha$  (Ni) 固溶体枝晶碎片, 得到完全的非规则共晶组织. 在图4中, 可以清楚地看见  $\alpha$  (Ni) 枝晶的熔断痕迹(如图中箭头所示), 从而证实了本文所提出的非规则共晶形成模型.

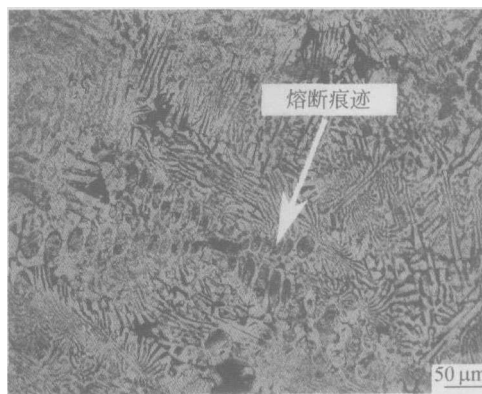


图4 过冷 Ni-Sn 共晶合金的组织形貌 ( $\Delta T = 72\text{ K}$ )

## 3 结论

(1) 通过对不同过冷度下 Ni-Sn 共晶合金试样进行分析, 发现其凝固组织演化规律是: 当  $\Delta T < 31\text{ K}$  时, 凝固组织为规则层片状共晶,  $31\text{ K} < \Delta T < 65\text{ K}$  时, 凝固组织为羽毛状共晶. 初始过冷度  $\Delta T > 65\text{ K}$  时, 非规则共晶在凝固组织中出现, 随着  $\Delta T$  的增大, 非规则共晶体积分数逐渐增大, 最终当  $\Delta T > 140\text{ K}$  时, 凝固组织完全由非规则共晶组成.

(2) 在深过冷快速凝固条件下, 由于 Ni-Sn 共晶合金中  $\alpha$  (Ni) 枝晶生长速度比  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  快, 所以  $\alpha$  (Ni) 枝晶率先长入熔体并被剩余液相包围, 然后由于  $\alpha$  (Ni) 枝晶生长导致的快速再辉, 使  $\alpha$  (Ni) 枝晶熔断并被随后生长出来的  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  相包围, 最终形成了非规则共晶.

## 参 考 文 献

- 1 Leonhardt M, Loeser W, et al. Solidification kinetics and phase formation of undercooled eutectic Ni-Sb melts. *Acta Mater.* 1999, 47(10): 2961—2968
- 2 Wei B, Herlach D M. Rapid solidification of undercooled eutec-

- tic and monotectic alloys. *Mater Sci Engineering A*, 1993, A173 (1—2): 357—361
- 3 Han X J, Wei B. Microstructural characteristics of eutectic alloys under substantial undercooling and containerless solidification conditions. *Metall Mater Trans*, 2002, 33(4): 1221—1228
- 4 Kattamis T Z, Flemings M C. Structure of undercooled Ni-Sn eutectic. *Metall Trans*, 1970, 1: 1449—1451
- 5 Jones B L. Growth mechanisms in undercooled eutectics. *Metall Trans*, 1971, 2: 2950—2951
- 6 Wei B, Herlach D M, Feierbacer B, et al. Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys. *Acta Metal*, 1993, 41: 1801—1809
- 7 Xing L Q, Zhao D Q, et al. Solidification of undercooled Ni-32.5wt%Sn eutectic alloy. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 2733—2737
- 8 Li M, Nagashio K, Kuribayashi K. Reexamination of the solidification behavior of undercooled Ni-Sn eutectic melts. *Acta Materialia*, 2002, 50: 3239—3250
- 9 Li M, Nagashio K, Ishikawa T, et al. Microtexture and macrotexture formation in the containerless solidification of undercooled Ni-18.7%Sn eutectic melts. *Acta Materialia*, 2005, 53: 731—741

(上接第 242 页)

(3) 了解神经信息的处理的信息学机制和分子生物学基础: 因本年度经费有限, 2005—2006 年度将暂不受理涉及神经信息方面的课题, 所以本项研究内容暂缺。

(4) 重要生命信息过程中物理、化学规律的理论探讨和新技术的运用: 探求运用非生命物质世界普适的物理、化学和数学的原理、规律来研究阐发重要生命信息过程中的重大科学问题; 开发运用各种新技术, 如细胞实时监测与仿真技术, 新型细胞染料和标记物, 细胞瞬时成像、仿真和虚拟等技术。

## 2 2005 年度项目情况及 2006 年度支持的主要研究方向

2005 年是本重大研究计划执行第四年。年度资助计划总经费 1200 万元。资助 2005 年度申请项目 9 项, 使用经费 315 万元, 单项平均强度 39 万元。对 2002 年执行 15 项进展良好的课题追加经费 540 万元; 另预留课题组织实施管理费 40 万元。总计 895 万元。与该重大研究计划年度预算相比, 节余 305 万元。拟结转到本重大研究计划 2006 年经费预算中。

本研究计划 2006 年度重点支持以下几个方面:

- (1) 基因组中遗传信息编制的结构格式、编码元件与非编码序列的信息学特征和功能分析;
- (2) 转录组及蛋白质组信息的关联和系统性分析;
- (3) 采用合适的模式动物研究细胞信号转导通路中的有关因子及其功能;
- (4) 真核生物信息、信息传递过程能量学特征研究, 包括化学能与物理能的变化及他们相关性研究。

## 3 申请注意事项

在填报申请书前应认真阅读《真核生物重要生命活动的信息基础重大研究计划》指南。本计划旨在将相关研究联系起来, 成为一个协调的综合“研究计划”。申请书应论述与项目指南最接近的科学问题, 以及对解决核心科学问题和实现项目总体目标的贡献。完全不符合项目指南的申请将不予受理。为避免重复资助, 申请人如已承担国家和部门其他相关研究项目, 项目申请书应如实说明其申请与其他相关研究项目的联系与区别。

本重大研究计划希望能为各领域的科学家开展多学科交叉研究提供平台。鼓励和资助有创新探索研究、跨科学部交叉研究。欢迎数学、物理、化学、信息科学等学科的科学家提出申请。

本重大研究计划鼓励采用合适的模式动物系统研究真核生物生命活动过程的信息学问题。

2006 年是本重大研究计划执行第五年。本年度资助计划总经费 1245 万元, 计划资助面上项目 18 项, 平均单项强度 50 万元; 项目执行期一般为 3 年。追加经费预算 345 万元, 用于对 2003 年批准项目中进展良好课题的追加。

请申请者注意 2002、2003、2004 及 2005 年资助项目的有关信息。已资助的研究方向或课题, 原则上不再受理与资助, 可参考前四年资助项目情况。

本研究计划由生命科学部、信息科学部、化学科学部、数理科学部组成联合工作组, 负责组织申请项目的评审。