

液态五元 Ni-Zr-Ti-Al-Cu 合金快速凝固过程的高速摄影研究*

徐山森 常健 吴宇昊 沙莎 魏炳波†

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2019年6月13日收到; 2019年7月10日收到修改稿)

采用电磁悬浮和自由落体两种无容器熔凝技术, 并借助高速摄影实时分析方法, 研究了液态五元 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金的深过冷能力和快速凝固机制. 在电磁悬浮条件下, 液态合金的过冷度可达 290 K ($0.21 T_L$). 当深过冷熔体快速凝固时, 高速摄影观察发现悬浮液滴表面呈现点状和环状两种区域形核方式. 合金的快速凝固组织由初生 Ni_3Ti 相、次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相和 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7+\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶组成. 初生 Ni_3Ti 相以枝晶方式生长, 枝晶生长速度随熔体过冷度的增大以幂函数关系单调递增, 最高可达 12 mm/s, 同时其体积分数逐渐减小至 13.4%, 并发生显著组织细化. 在自由落体条件下, 尽管合金液滴凝固组织的相组成并未发生变化, 但随着过冷度的增大, 初生 Ni_3Ti 相的生长被抑制, 凝固组织由晶态向非晶态转变, 且非晶相的体积分数线性增大. 当直径小于 275 μm 时, 合金液滴实现了完全非晶态凝固.

关键词: 电磁悬浮, 自由落体, 深过冷, 快速凝固**PACS:** 64.70.kd, 78.66.Bz, 81.05.Kf, 81.05.-t**DOI:** 10.7498/aps.68.20190910

1 引言

液态合金的深过冷与快速凝固研究是材料物理领域的重要课题. 近年来, 关于二元和三元合金的快速凝固已有广泛的研究^[1-6]. 但是, 随着合金组元数量的增多, 多元合金的凝固过程更加复杂, 不仅涉及多相间的竞争生长, 而且存在不易预测的相选择和组织演变特性^[7], 凝固理论面临新的挑战. 因此, 深入探索多元合金快速凝固机制具有重要的理论意义.

无容器处理技术可以消除金属凝固过程中的界面效应, 使熔体获得较大的过冷度, 从而实现深过冷快速凝固^[8-10]. 其中, 超声悬浮^[11,12]、气动悬浮^[13,14]、静电悬浮^[15,16]和电磁悬浮^[17,18]等无容器处理技术在凝固科学研究领域的应用已有很多年,

并已取得良好的研究进展; 自由落体^[19]快凝技术以高冷速、无容器和微重力等特性, 也为研究极限条件下合金的快速凝固机制提供了补充和拓展. 然而, 有关多元合金无容器深过冷快速凝固的原位实时观测研究仍然相对较少.

本文拟以五元 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金^[20]为研究对象, 分别采用电磁悬浮与自由落体两种无容器处理技术, 并借助高速摄影方法深入探索多元合金深过冷快速凝固过程中固-液界面推移行为, 进一步揭示合金的快速凝固机制和微观结构演变规律, 以期新型合金材料的研发提供理论依据.

2 实验方法

五元 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金由纯度为 99.99% 的高纯金属 Ni, Zr, Al, Ti 和 Cu 在超高真

* 国家自然科学基金 (批准号: 51771154, 51327901) 和陕西省重点研发计划 (批准号: 2019GY-152) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

空电弧炉内熔配而成, 样品质量约为 0.6 g, 直径约为 5 mm. 电磁悬浮无容器处理实验过程中, 先将样品置于悬浮线圈内, 抽真空至 10^{-5} Pa, 反充高纯 Ar 气至 10^5 Pa. 然后启用高频感应加热设备将样品加热熔化至约 300 K 过热度, 随之吹高压 He 气使合金熔体迅速降温进入深过冷快速凝固状态. 在合金快速凝固过程中, 通过对 He 气流速的调节可以控制冷却速率, 进而影响合金过冷度. 同时, 使用 Sensortherm GMBH M3 红外测温计测定合金的温度, 用高速摄像机拍摄合金的快速凝固过程.

落管无容器处理实验过程中, 先将质量约为 1.0 g 的 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 母合金置于底部开有 ϕ 0.5 mm 小孔的 ϕ 15 \times 140 mm 石英试管中. 再将试管固定于落管装置的顶部, 抽真空至 10^{-5} Pa, 反充高纯 Ar 气至 10^5 Pa. 然后使用高频感应加热设备将母合金加热至熔点以上约 150 K, 随即向试管中吹入高压 He 气使合金熔体从试管底部的小孔内喷出, 雾化为不同直径的合金液滴, 在自由落体过程中完成快速凝固.

实验结束后, 对合金样品进行收集、筛分和树脂镶嵌, 采用标准金相技术制备试样. 用 3HF:1HNO₃:6H₂O 溶液对金相试样进行浸蚀. 用 FEI Sirion 200 扫描电子显微镜分析合金的组织形态. 用 Rigaku D/max2500X 射线衍射仪 (XRD)、Oxford INCA Energy 3000 能谱分析仪和 Netzsch DSC 404C 差示扫描量热仪分别对合金的相组成、微区成分和热力学性质进行测试分析. 采用 Image-pro plus 软件对合金凝固组织参数进行统计.

3 结果与讨论

3.1 电磁悬浮状态下快速结晶动力学

3.1.1 合金相组成分析

为了解合金的相组成, 对不同过冷条件下获得的合金样品进行了 XRD 分析. 图 1(a) 为合金的 XRD 分析图谱, 图中展现了三种固相的衍射峰. 结合能谱分析可知, 尽管合金的过冷度各异, 但其相组成基本相同. 合金的凝固组织均由初生 Ni_3Ti 相、次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相和 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶组成.

借助 Netzsch DSC 404C 差示扫描量热仪对

$\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金的平衡相变温度进行了测试分析. 合金样品质量约 30 mg, 升温-降温速率均为 10 K/min. 图 1(b) 为合金的 DSC 分析结果. 可以看出, 合金的液相线和固相线温度分别为 1398 K 和 1263 K, 这与文献 [20] 的实验结果相一致. 在近平衡凝固条件下, 合金熔体在 1302, 1284 和 1266 K 处呈现出三次明显的放热峰, 分别对应着熔体在冷却过程中三种主要的相变过程. 其中, 1302 K 放热峰对应于初生 Ni_3Ti 相的析出, 1284 K 放热峰为次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相的生长, 1266 K 放热峰代表了 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶的形成, 当温度降至 1251 K 时合金凝固完毕.

图 1(c) 为电磁悬浮状态 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金在不同过冷度下的冷却曲线. 在深过冷快速凝固条件下, 由于熔体降温速度快, 次生相析出数量少, 在冷却曲线上均未能呈现出次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相的凝固平台, 仅突显了初生 Ni_3Ti 相和 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶生长的温度回升. 当熔体过冷度从 115 K 增大至 273 K 时, 合金熔体的凝固时间由 15.26 s 锐减至 2.41 s, 缩短了 84%.

3.1.2 快速结晶过程的高速摄影观测

借助高速摄像手段并结合红外探测技术, 可以再现和分析过冷熔体的动态凝固过程. 图 2(a) 显示了过冷度为 238 K 时初生 Ni_3Ti 相生长界面的推移过程. 由于初生 Ni_3Ti 相的快速生长会导致凝固潜热的大量释放, 因此图 2(a) 中亮红色区域代表已经凝固的固相区域, 暗红色区域为待凝固的过冷熔体. 从图中可以看出, 凝固始于液滴右下部表面的单点形核, 白色箭头指向初生 Ni_3Ti 相的生长方向, 白色虚线为固-液界面. 当过冷熔体全部由暗红色转变为亮红色, 预示着再辉过程的结束. 作为对比, 当过冷度为 150 K 时, 熔体表面在凝固初期出现了三个圆形的再辉亮斑, 这说明过冷液滴表面整体处于多点形核状态, 见图 2(b). 实验发现, 在同一过冷度条件下, 具有多点状形核特征的熔体凝固时间会显著小于单点区域形核样品.

对于点状区域形核的样品, 无论是单点形核还是多点形核, 其在凝固过程中均处于一个相对稳定的悬浮状态. 而当液态合金在高压气流作用下发生快速旋转时, 过冷熔体的凝固行为会发生明显的变化. 在图 2(c) 中, 球状熔体沿子午线方向发生了快速旋转, 在凝固开始后 0.08 s 时刻, 熔体表面出现

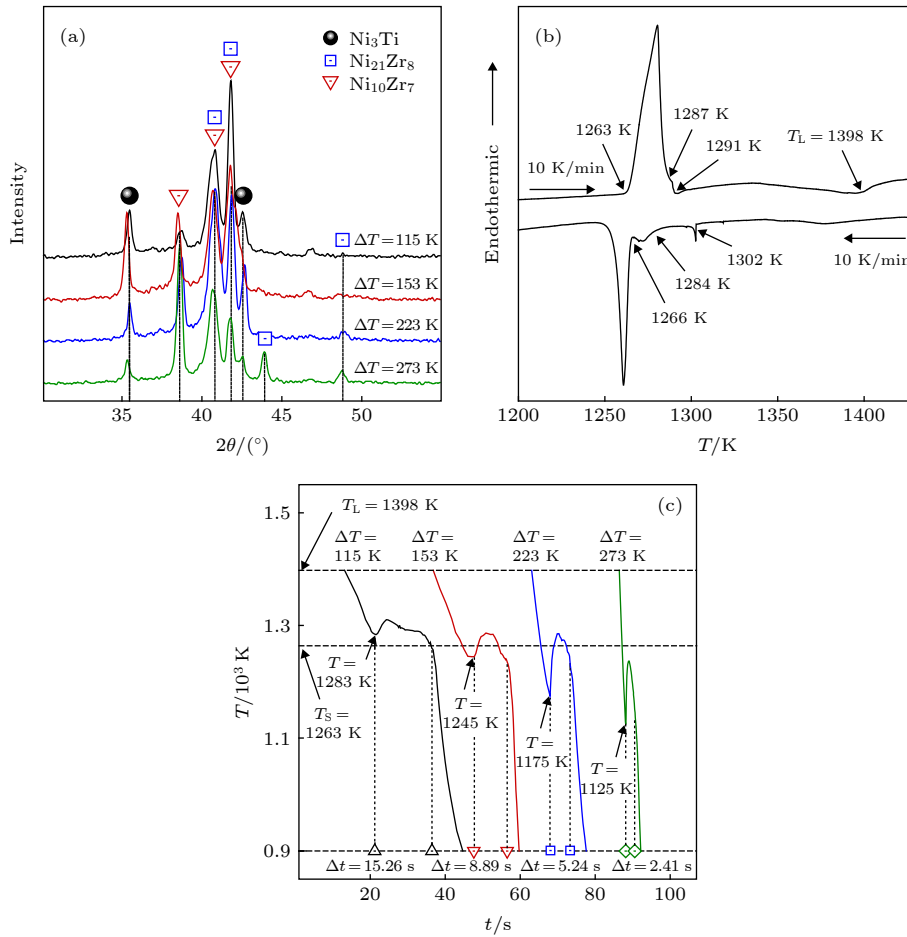


图 1 五元 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金的相组成和相变特征 (a) X 射线衍射图谱; (b) DSC 热分析曲线; (c) 电磁悬浮状态下的冷却曲线

Fig. 1. Phase constitution and transition characteristics of quinary $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ alloy: (a) XRD pattern; (b) DSC thermogram; (c) cooling curve at levitated state.

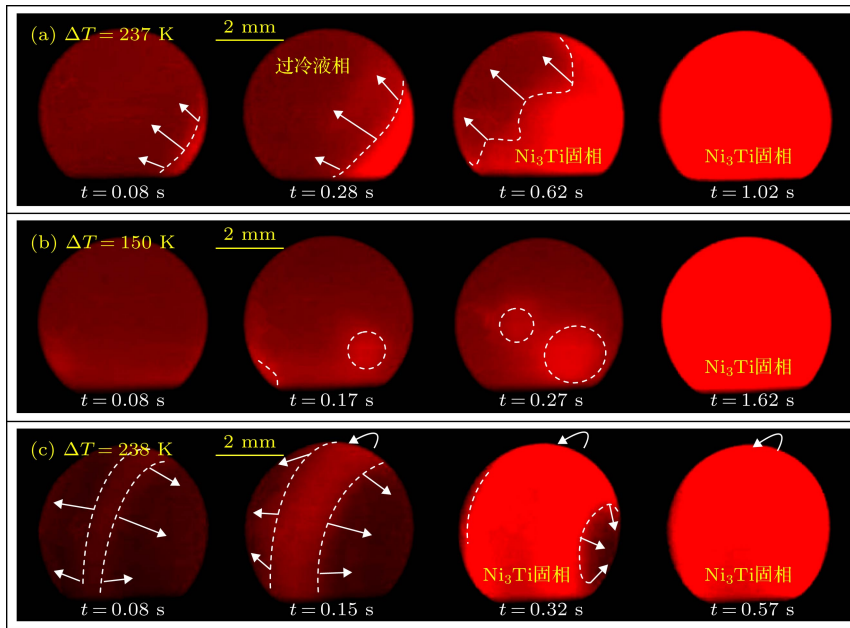


图 2 初生 Ni_3Ti 相快速生长引起的再辉过程 (a) 单点形核; (b) 多点形核; (c) 环区形核

Fig. 2. Recalescence process caused by rapid growth of primary Ni_3Ti phase (a) Single-point nucleation; (b) multi-point nucleation; (c) annular region nucleation.

了纵向的环形亮纹. 随着凝固时间的延长, 环形亮纹迅速增宽. 固-液界面沿图中白色箭头向两极快速移动, 并在极短的时间内掠过液球表面. 与图 2(a) 中单点区形核相比, 环形区域固-液界面推移距离显著减小. 在相同的过冷度下, 环区形核的凝固时间约为单点区形核的一半.

本质上, 环区形核是点区形核的一个特例. 合金熔体的降温主要依赖于纵向氦气流的强制冷却, 氦气流越大, 熔体的冷却速度越大, 越容易获得较大的过冷度, 从而使过冷熔体的形核率增大. 同时, 当熔体表面承受的氦气流分布不均匀时, 液滴就会沿气流方向发生旋转, 并在子午线区域营造了与单点区域相似的传热与形核环境. 在高形核率的影响下, 点区形核在熔滴子午线处集中出现, 从而发生环区形核现象. 因此, 环区形核与熔滴获得大的过冷度和高的旋转速度是相互伴生的一种现象, 具有一定的必然性. 进一步的统计研究发现, 液滴旋转速度 ω_r 随液滴过冷度 ΔT 的增大线性增加, 并满足如下拟合关系:

$$\omega_r = 2.2 \times 10^{-4} \Delta T^{1.9} \quad (\text{rad/s}). \quad (1)$$

分布关系如图 3 所示. 可以看出, 出现环区形核现象的合金液滴过冷度均在 208 K 以上, 旋转速度也相对较大, 且最小转速已高达 7.8 rad/s.

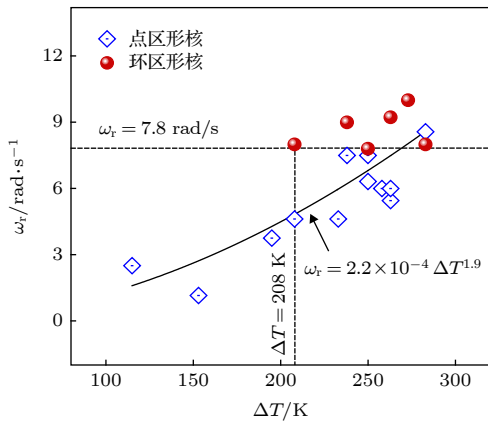


图 3 悬浮状态下合金液滴的旋转速率与过冷度关系
Fig. 3. Rotation rate versus undercooling of levitated alloy droplet.

通过对合金液滴尺寸及相关凝固参数的测量和计算, 可以对液态合金的凝固行为做量化研究. 图 4(a) 为实验测定的初生 Ni_3Ti 相生长速度随过冷度的变化. 可以看出, 随过冷度的增加, 两类形核方式所对应的初生相平均生长速度均快速

单调递增, 当过冷度从 63 K 增至 290 K 时, 单点区域形核的初生相生长速度提升了约 7 倍. 但是在相同过冷度下, 二类形核区域初生相生长速度十分接近, 且与过冷度 ΔT 关系满足:

$$V = 1.5 \times 10^{-6} \Delta T^{2.8} \quad (\text{mm/s}), \quad (2)$$

这说明形核方式对初生枝晶生长速度的影响较小.

3.1.3 快速凝固组织特征

图 5 为电磁悬浮条件下 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金的微观组织. 在母合金中, 凝固组织中初生 Ni_3Ti 相以枝晶方式生长, 生长形态比较粗大, 最大长度可达约 1.2 mm, 如图 5(a) 所示. 图 5(b) 为 $\Delta T = 115 \text{ K}$ 时合金的凝固组织. 其由初生 Ni_3Ti 枝晶、次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相和 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶组成. 在凝固初期, Ni_3Ti 相优先形核, 以枝晶方式快速生长, 形成发达的树枝晶组织, 二次枝晶清晰可见. 图 5(b) 中 A 区域的局部放大显示, 在粗状的树枝晶间隙中, 分布着形态粗大的不规则的次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相和细密的层片状 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 两相共晶组织. 随着过冷度的增大, 凝固组织会发生显著细化. 当熔体过冷度增大至 200 K 时, 初生 Ni_3Ti 枝晶形态趋于消失, 代之以蠕虫状形态弥散的分布于基体之中, 次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相也发生了明显细化. 同时, $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶在显著细化的同时, 部分规则层片共晶转变为弥散分布的非规则共晶. 随着熔体过冷度的进一步增大, 合金的凝固组织更加细化和均匀化. 当 $\Delta T = 290 \text{ K}$ 时, 在凝固组织中, 已很难找到次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相的痕迹, 少量的初生 Ni_3Ti 相均布于 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶组织之间, 如图 5(d) 所示. 此时, $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 层片共晶形态已不复存在, Ni_3Ti 、 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 和 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 三相呈现出竞争生长的态势, 凝固组织以三元不规则共晶为特征.

图 4(b) 为不同过冷度下初生 Ni_3Ti 枝晶长度及其所占的体积分数. 当 $\Delta T = 115 \text{ K}$ 时, 初生 Ni_3Ti 枝晶的最大长度可达 650 μm . 随着过冷度的增加, 初生 Ni_3Ti 枝晶的长度迅速减小. 当熔体过冷度达到 150 K 时, 初生 Ni_3Ti 枝晶最大长度已锐减至 258 μm . 当过冷度进一步增大至 200 K 时, 初生 Ni_3Ti 枝晶已变为蠕虫状, 其最大尺寸为 9.55 μm . 在最大过冷度 290 K 下, 初生 Ni_3Ti 相的最大尺寸仅有 3.25 μm . 另外, 在晶粒尺寸不断减小的同时, 初生 Ni_3Ti 相在凝固组织中所占体积分数也随过

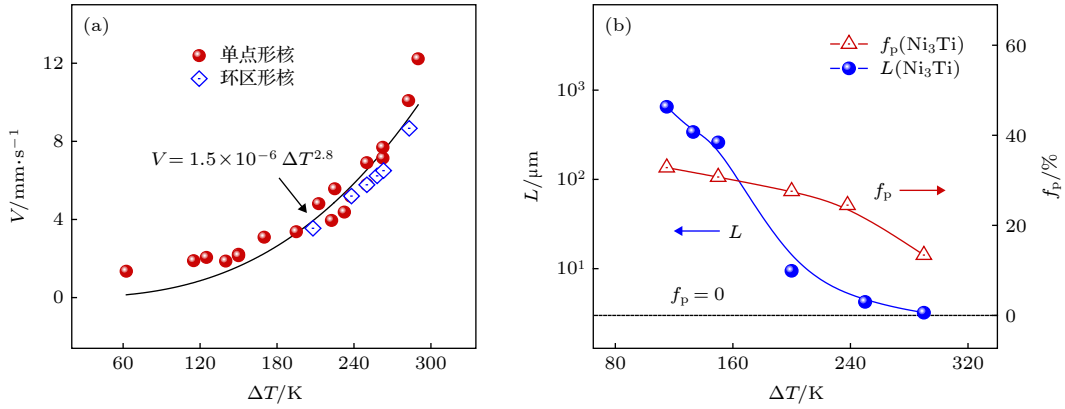


图 4 初生 Ni_3Ti 相枝晶生长与组织特征 (a) 枝晶生长速度; (b) 最大尺寸和体积分数

Fig. 4. Dendritic growth and microstructure of primary Ni_3Ti phase: (a) Dendritic growth velocity; (b) maximum length and volume fraction.

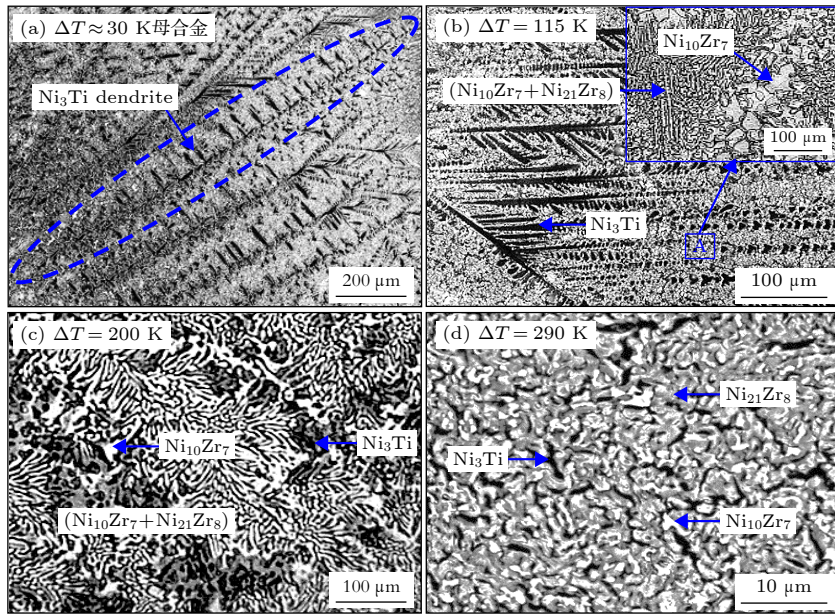


图 5 电磁悬浮条件下 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金的微观组织形态 (a) 母合金; (b) $\Delta T=115\text{ K}$; (c) $\Delta T=200\text{ K}$; (d) $\Delta T=290\text{ K}$

Fig. 5. Solidification microstructures of electromagnetically levitated $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ alloy. (a) Master alloy; (b) $\Delta T=115\text{ K}$; (c) $\Delta T=200\text{ K}$; (d) $\Delta T=290\text{ K}$.

冷度的增大而持续减少. 在 115—290 K 过冷度范围内, 随着过冷度的增大, 初生 Ni_3Ti 相的体积分数由 32.8% 减小至 13.4%. 合金相尺寸和数量随过冷度的变化规律是过冷熔体发生竞争形核与生长的必然结果. 大的过冷度不仅会使合金相的生长速度加快, 而且在竞争生长过程中合金相的数量也将趋于减少.

3.2 落管中合金液滴的非晶态凝固机制

电磁悬浮实验结果表明, $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金具有强烈的深过冷倾向. 在无容器处理条件下, 块体合金可以获得 290 K 的过冷度. 随着合金

体积的进一步减小, 必然展现出超强的深过冷潜力. 在自由落体条件下, 由于高冷速、无容器和微重力条件的共同作用, 合金液滴可以获得很大的过冷度. 因此, 设计完成了 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金的自由落体无容器实验, 以期全面探索合金的深过冷快速凝固机制.

3.2.1 合金液滴的过冷度计算

实验得到 100—2000 μm 直径的合金颗粒, 并发现了最大直径为 275 μm 的非晶颗粒. 假定此尺寸为合金液滴发生均质形核最小尺寸, 即与之对应的润湿角因子 $f(\theta) = 0$. 结合 Lee 和 Ahn [21] 建立

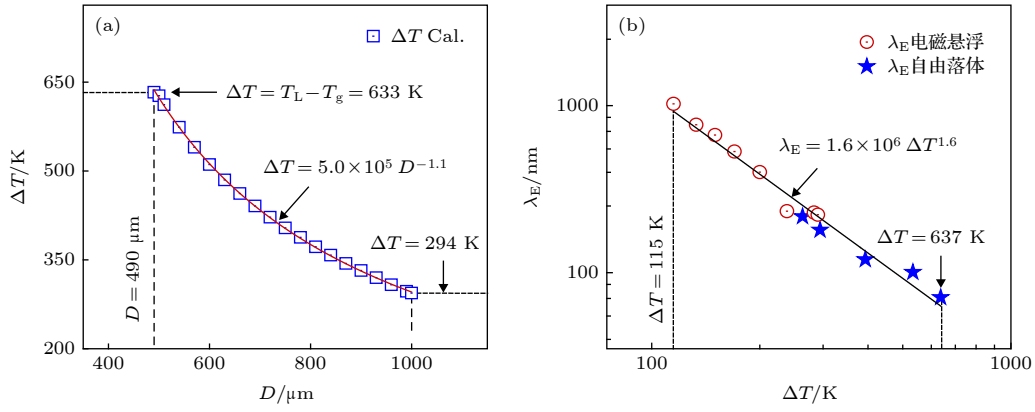


图 6 合金液滴深过冷与共晶生长特征 (a) 过冷度随液滴直径变化; (b) 共晶间距随过冷度变化

Fig. 6. Liquid undercooling and eutectic growth of alloy droplets: (a) Estimated undercoolings of freely falling alloy droplets; (b) average eutectic spacing versus undercooling.

的热传输模型, 可以得到自由落体条件下不同直径合金液滴可能达到的最大过冷度. 图 6(a) 为液滴最大过冷度随液滴直径的变化, 可以看出, 1000 μm 直径合金液滴所能达到的最大过冷度为 294 K, 这说明自由落体实验可以对电磁悬浮实验进行有效地补充和完善. 在自由落体实验中, 合金液滴所能达到的最大过冷度随液滴直径的减小迅速增大, 并满足:

$$\Delta T = 5 \times 10^5 D^{-1.1} \text{ (K)}, \quad (3)$$

当合金液滴直径减小至 490 μm 时, 液滴可以获得的最大过冷度高达 633 K. 如此大的过冷度很有可能使液滴过冷至非晶转变温度 T_g 以下, 形成具有非晶结构的合金颗粒.

3.2.2 合金液滴的传热过程分析

合金液滴在自由下落过程中, 不仅过冷度显著增大, 而且会获得较大的冷却速率, 从而对合金的凝固过程产生影响. 为探索液滴内温度场对凝固组织的影响, 以液滴几何中心为原点, 采用三维传热模型^[22]对液滴的传热过程进行理论计算. 简化后的能量主控方程为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right); \quad (4)$$

液滴在自由下落过程中初始条件和边界条件分别为

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (5)$$

$$-\kappa \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=\frac{D}{2}} = \varepsilon_h \sigma_{SB} (T_S^4 - T_i^4) + h(T_S - T_i); \quad (6)$$

液滴内部径向温度梯度为

$$G_L = \frac{\partial T}{\partial r}; \quad (7)$$

液滴内各点平均冷却速率为

$$R_c = \frac{T - T_0}{t - t_0}. \quad (8)$$

其中, T 为液滴内任意点的温度, T_S 为液滴表面温度, α 为合金液滴的热扩散系数, h 为合金熔体与外部环境的对流换热系数, ε_h 为合金熔体热辐射系数, r 为液滴内部不同点与液滴中心距离, T_0 和

表 1 理论计算用热物性参数^[23]

Table 1. Physical parameters used in calculations.

物理参数	数值
初始温度, T_0 /K	1500
环境温度, T_i /K	298
热导率, κ /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	65.4
液相线温度, T_L /K	1400
Stefan-Boltzmann常数, σ_{SB} /W·m ⁻² ·K ⁻⁴	5.67×10^{-8}
熔体密度, ρ /kg·m ⁻³	6.15×10^3
位置参数, r/r_0	0.1—1.0
熔体热辐射系数, ε_h	0.2
熔体比热, C_p , /J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	601

t_0 分别为合金液滴下落初始温度及初始时间, k_B 为玻尔兹曼常数, T_i 为环境温度. 理论计算用物性参数详见表 1.

图 7 为理论计算获得的不同直径合金液滴的温度场、温度梯度和冷却速率. 图中 r_0 为合金液滴半径, r/r_0 为合金液滴内部位置参数. 图 7(a) 和图 7(b) 分别为合金液滴的温度场和温度梯度分布曲线. 可以看出, 合金液滴内部温度分布并非均匀: 在 $t =$

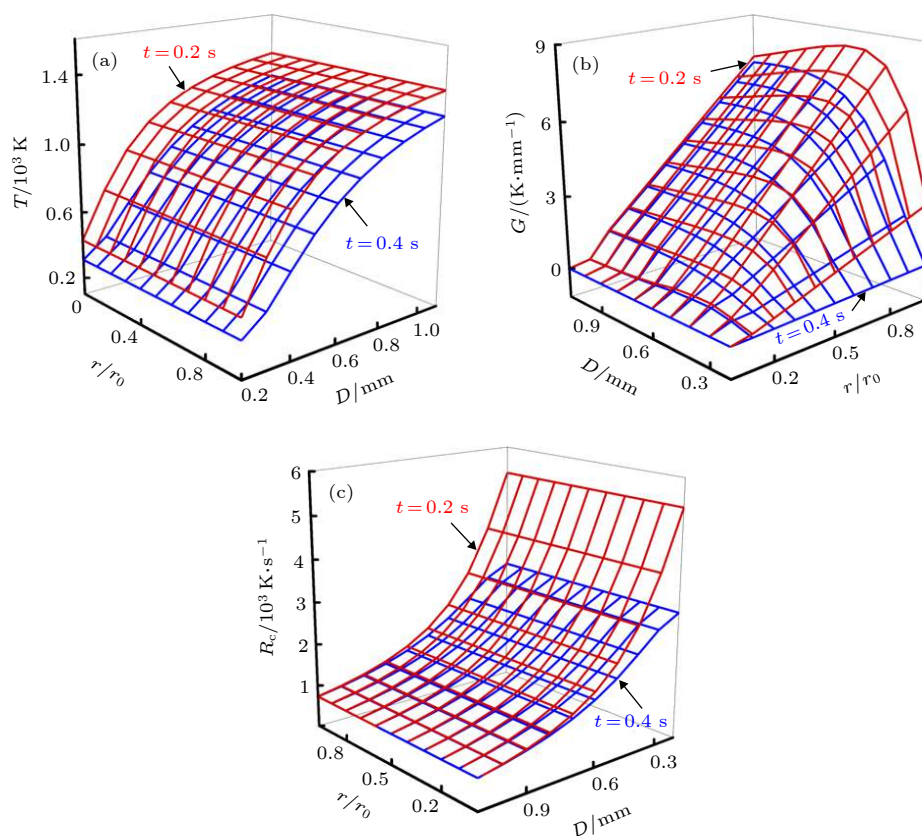


图 7 合金液滴内部温度场随直径和位置的变化关系 (a) 温度分布; (b) 温度梯度; (c) 冷却速率

Fig. 7. Internal temperature field of alloy droplet versus diameter and location (a) Temperature distribution; (b) temperature gradient; (c) cooling rate.

0.2 s 时刻, 500 μm 直径合金液滴的中心与外部温度差为 1 K, 液滴中心附近 ($r/r_0 = 0.1$) 温度梯度为 7 K/mm, 表面 ($r/r_0 = 1$) 温度梯度为 6 K/mm. 图 7(c) 为合金液滴的冷却速率曲线. 可知, 200 μm 直径的合金液滴在 $t = 0.2$ s 下落时刻平均冷却速率高达 5300 K/s, 而同一时刻 1100 μm 直径的合金液滴平均冷却速率则为 700 K/s. 作为对比, $t = 0.4$ s 时, 200 μm 直径的液滴已完全凝固, 而 1100 μm 直径合金液滴仍为过冷态熔体, 其冷却速率并未发生明显的变化. 以上结果说明, 在自由落体条件下, 合金液滴直径越大冷却速率越小.

3.2.3 非晶态凝固组织

图 8 为不同直径合金颗粒的微观组织形态. 可知, 凝固组织依然由初生 Ni_3Ti 相、次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相和 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶组成. 在图 8(a) 中, 直径为 957 μm 的合金颗粒在凝固过程中发生了明显的分层现象, 如图中虚线所示. 图 8(b) 为图 8(a) 中 A 区域的局部放大. 可以看出, 合金颗粒内部的凝固组织主要由少量的初生 Ni_3Ti 相和分布其间的大量 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶组成, 由于冷却速

率 (过冷度) 较大, 初生 Ni_3Ti 相的生长形态不甚规则. 图 8(c) 为图 8(a) 中 B 区域的局部放大. 该区处于合金颗粒的最外层, 凝固组织主要由 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_7$ 枝晶和枝晶间更加细密的 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶组成, 而未能观察到 Ni_3Ti 相的存在. 这说明在自由落体条件下, 液滴表层的冷却速率 (过冷度) 大于内部, Ni_3Ti 相的析出被抑制. 该结果与电磁悬浮实验结果相一致.

实验发现, 伴随着液滴直径不断减小, 合金颗粒的微观结构会发生显著的变化. 图 8(d) 为 428 μm 直径合金颗粒的凝固组织. 可以看出, 在液滴内部形成了大片的非晶相区. 这些非晶相分散在合金颗粒内部, 镶嵌于晶体相之间. 由于熔体的过冷度较大, 初生 Ni_3Ti 相的生长被抑制, 合金的凝固组织由条状 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相、细密的 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶和非晶相组成, 如图中箭头所示. 图 8(e) 和图 8(f) 分别为图 8(d) 中 C 区和 D 区的局部放大. 可以看出, C 区的凝固组织由 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 等轴晶和晶间海藻状 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶组成. 相应地, D 区的凝固组织由相对粗大的 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 等轴晶和周围粒

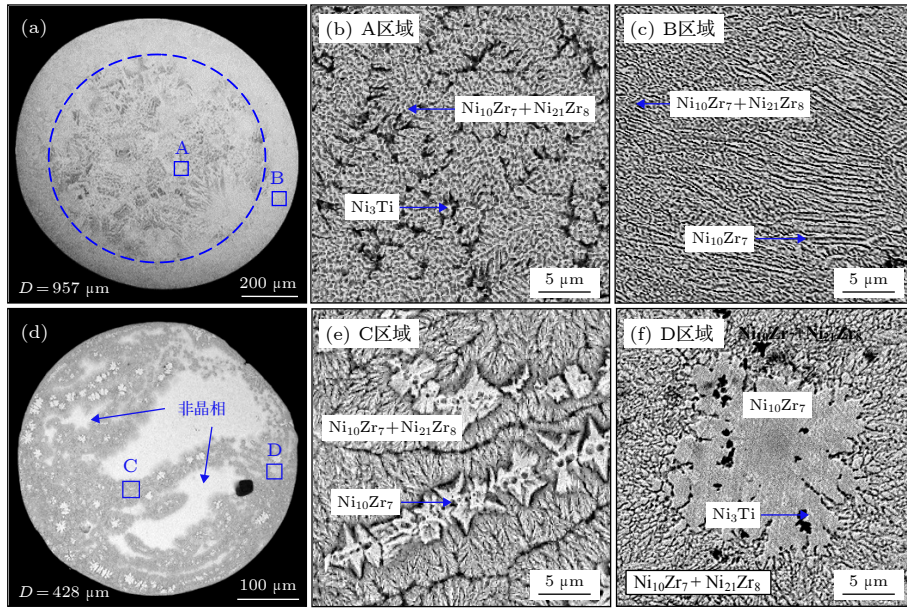


图 8 自由落体条件下不同直径合金液滴的凝固组织形貌 (a) 957 μm 直径; (b) A 区放大; (c) B 区放大 (d) 428 μm 直径; (e) C 区放大; (f) D 区放大

Fig. 8. Microstructural morphology of solidified alloy droplets with different diameters. (a) 957 μm diameter; (b) Enlarged A in (a); (c) Enlarged B in (a) (d) 428 μm diameter; (e) Enlarged C in (d); (f) Enlarged D in (d).

状 ($\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$) 共晶组成. 对比发现, D 区凝固组织中存在极少量的 Ni_3Ti 相, 且无论是 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相还是 ($\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$) 共晶, 其尺寸均明显的大于 C 区凝固组织.

从 $D = 428 \mu\text{m}$ 合金颗粒的凝固组织可以看出, 在同一合金液滴内, 各区域过冷度各不相同, 谓之局域过冷度. 局域过冷度与传热过程、微观扰动和微观流动等因素有关, 直接影响各微观区域的凝固行为. 实验证明, 在直径更小的合金颗粒中, 局域过冷度对合金微观组织的影响愈加显著. 图 9 为不同直径合金颗粒中非晶相的分布规律. 其中, 白色区域为非晶相区, 灰色区域为晶体相区. 可以看出, 非晶相主要在合金液滴的中心区域出现. 随着合金颗粒直径的减小, 非晶相所占比例逐渐增大. 当合金颗粒直径减小至 $275 \mu\text{m}$ 时, 获得了完全的非晶颗粒. 非晶相从合金颗粒内部开始形成, 随着合金颗粒直径的不断减小, 非晶相逐渐增多, 直至形成单一的非晶颗粒. 非晶相从合金颗粒内部首先出现, 是非晶合金与传统合金凝固行为的一个重要区别. 这主要是由于非晶合金本身具有易过冷的特性, 而过冷熔体的形核行为往往出现在液滴表层, 较慢的组织生长速度会导致内部熔体在开始凝固时具备更高的局域过冷度, 进而导致这种特殊现象的出现. 研究发现, 非晶相在合金内部优先出现

在其他非晶合金体系中依然存在, 具有一定的普遍性, 相关研究工作会在以后的工作总结中报道.

为了定量研究合金颗粒中非晶相的形成规律, 对合金颗粒中非晶相所占体积分数进行了统计分析, 分析结果如图 10(a) 所示. 为便于阐述, 分别以 R_{c1} 和 R_{c2} 代表非晶形成临界冷速和非晶完全转变临界冷速. 实验发现, 当 $D > 498 \mu\text{m}$ 时, 合金颗粒中并未发现有非晶相的存在. 而当 $D < 498 \mu\text{m}$ 时, 合金颗粒中开始出现少量的非晶相, 与之对应的 $R_{c1} = 2100 \text{ K/s}$. 当颗粒直径减小至 $475 \mu\text{m}$ 时, 非晶相体积分数达到 22.5%, 其形貌已清晰可辨. 随着颗粒直径 (D) 的减小, 合金凝固组织中非晶相的体积分数 (f_a) 呈线性增大, D 和 f_a 满足:

$$f_a = 7.9 \times 10^2 - 2.5D, \quad (9)$$

可知, 当 $D = 275 \mu\text{m}$ 时, 非晶相所占体积分数已达到 100%, 其所对应 $R_{c2} = 4000 \text{ K/s}$.

上述结果表明, 当合金液滴的冷却速率大于 R_{c1} 时, 熔体局域过冷度将决定非晶相的形成. 合金液滴冷却速率越大, 熔体过冷至非晶转变温度 T_g 的概率越高, 当冷却速率达到 R_{c2} 时, 熔体过冷至 T_g 的概率将达到 100%. 需要指出的是, 对于不同种类的合金, 其非晶形成临界冷速有着明显的差异. 根据非晶形成的三个经验原则^[24], 随着合金组元数的增多和原子半径差的增大, 合金熔体的过冷

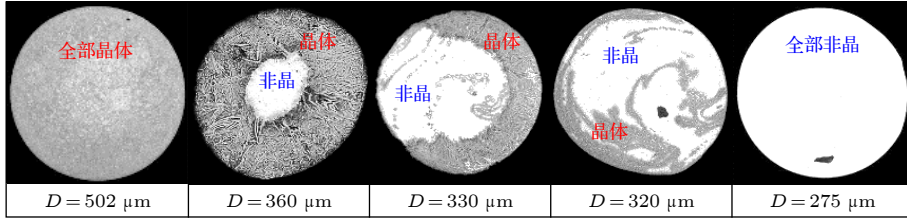


图 9 合金液滴凝固组织中非晶相分布规律

Fig. 9. Amorphous phase distribution versus alloy droplet diameter.

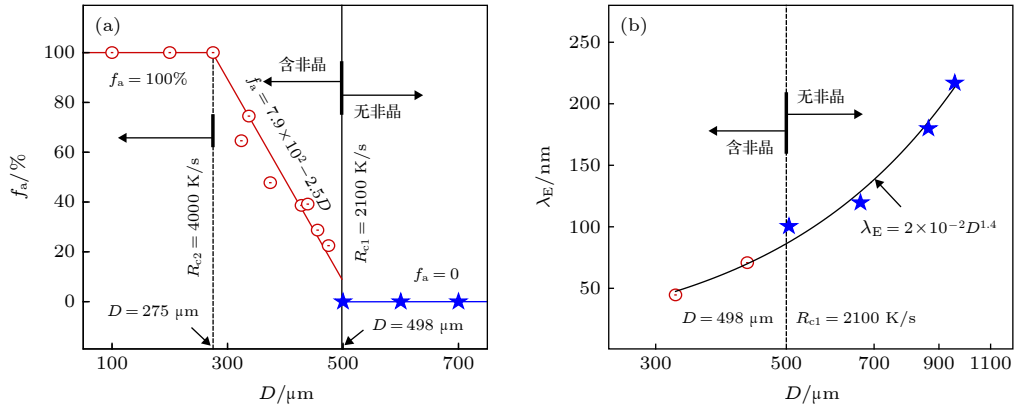


图 10 合金凝固组织特征随液滴直径变化规律 (a) 非晶相体积分数; (b) 共晶相平均间距

Fig. 10. Variation of solidification microstructures with alloy droplets diameter: (a) Typical structure parameters; (b) average eutectic spacing.

倾向趋于增大, 非晶形成临界冷速也会降低.

图 10(b) 为合金颗粒中共晶相平均间距 (λ_E) 随颗粒直径 (D) 的变化. 从图中可以看出, $D = 957 \mu\text{m}$ 时共晶相平均间距为 217 nm. 随着 D 的减小, λ_E 单调递减, 且满足

$$\lambda_E = 2 \times 10^{-2} D^{1.4} \text{ (nm)}, \quad (10)$$

当合金颗粒直径减小至 $324 \mu\text{m}$ 时, 共晶相平均间距仅为 44.8 nm.

结合图 6(a) 中液滴最大过冷度 ΔT 随液滴直径 D 变化规律, 可以得到 λ_E 与 ΔT 之间的关系. 与电磁悬浮实验结果对比发现, 合金中共晶相平均间距 λ_E 随过冷度 ΔT 的增加以幂函数单调递减, 且满足:

$$\lambda_E = 1.6 \times 10^6 \Delta T^{-1.6} \text{ (nm)}, \quad (11)$$

如图 6(b) 所示. 根据经典的二元共晶生长 Jackson-Hunt 模型^[25] 和 TMK 快速共晶生长模型^[26], 液滴过冷度 ΔT 和共晶层片间距 λ 之间满足

$$\lambda = k_E \Delta T^{-1} \text{ (nm)}, \quad (12)$$

其中, k_E 为与合金物理性质相关的常数^[25]. 由于 Jackson-Hunt 模型和 TMK 模型严格适用于二元

合金体系, 对于多元合金的共晶生长只能间接参考. 对比发现, 五元 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金共晶相平均距离 λ_E 随过冷度 ΔT 的变化与经典共晶生长模型在指数上存在较大的偏离. 这说明多元合金中共晶生长呈现出更为复杂的动力学特性.

4 结 论

1) 采用电磁悬浮和自由落体二种无容器处理技术实现了五元 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金的深过冷快速凝固, 合金熔体获得的最大过冷度远高于 290 K, 以至可以形成非晶合金. 较低过冷度下合金的凝固组织由初生 Ni_3Ti 相、次生 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相和 $(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8)$ 共晶构成. 随着过冷度的增大, 凝固组织经历了初生相和共晶组织显著细化、初生相被抑制、合金相数量减小乃至形成非晶的演变过程.

2) 高速摄影结果显示, 悬浮态过冷熔体随过冷度的增大依次存在三种形核方式: 单点形核、多点形核和环区形核. 其中点区形核样品悬浮状态相对稳定, 而环区形核现象仅发生于过冷度大于 208 K 的高速旋转的合金样品中.

3) 在电磁悬浮条件下, 随着过冷度的增大, 点区形核和环区形核对应的初生相平均生长速度均单调增大, 但在相同过冷度下, 两种形核方式并未对熔体的凝固速率产生明显的影响.

4) 在自由落体条件下, 合金液滴的过冷度显著大于电磁悬浮合金熔体. 当液滴直径减小至 498 μm 时, 熔体内局域过冷度显著增大, 合金颗粒中开始出现非晶相. 非晶相所占体积分数随颗粒直径的减小呈线性增大, 当液滴直径进一步减小至 275 μm ($\Delta T = 633 \text{ K}$) 时, 过冷合金液滴将完全凝固成为非晶颗粒.

5) 实验得到了五元 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ 合金的共晶相平均间距随过冷度变化规律. 对比发现, 多元合金中共晶生长呈现出更为复杂的动力学特性.

在此感谢耿德路、吕鹏、蔡晓和吴文华等同事在实验和分析过程中提供的帮助, 谨致谢忱!

参考文献

- [1] Zhao P, Heinrich J C, Poirier D R 2005 *Int. J. Numer. Meth. Fluids* **49** 233
- [2] Sánchez Lamazares J L, Sanchez T, Santos J D, Pérez M J, Sanchez M L, Hernando B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 4358
- [3] Wu M, Liu T, Dong M, Sun J M, Dong S L, Qiang W 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 064901
- [4] Lü P, Wang H P 2017 *Scr. Mater.* **137** 31
- [5] Chen F, Zhang T Q, Wang J, Zhang L T, Zhou G F 2015 *J. Alloy. Compd.* **640** 375
- [6] Zhai Q Y, Yang Y, Xu J F, Guo X F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6118 (in Chinese) [翟秋亚, 杨扬, 徐锦锋, 郭学锋 2007 物理学报 **56** 6118]
- [7] Haein C Y, Xu D H, William L J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1030
- [8] Duwez P, Willens R H, Klement J W 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1137
- [9] Sha S, Wang W L, Wu Y H, Wei B 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 046402 (in Chinese) [沙莎, 王伟丽, 吴宇昊, 魏炳波 2018 物理学报 **67** 046402]
- [10] Greaves G N, Wilding M C, Fearn S, Langstaff D, Kargl F, Cox S, Vu Van Q, Majerus O, Benmore C J, Weber R, Martin C M, Hennet L 2008 *Science* **322** 566
- [11] Kavouras A, Krammer G 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 4468
- [12] Baer S, Andrade M A, Esen C, Adamowski J C, Schweiger G, Ostendorf A 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 105111
- [13] Wall J J, Weber R, Kim J, Liaw P K, Choo H 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **445** 219
- [14] Skinner L B, Benmore C J, Weber J K R, Du J, Neuefeind J, Tumber S K, Parise J B 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157801
- [15] Lan S, Blodgett M, Kelton K F, Ma J L, Fan J, Wang X L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 831
- [16] Yang S J, Wang W L, Wei B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 056401 (in Chinese) [杨尚京, 王伟丽, 魏炳波 2015 物理学报 **64** 056401]
- [17] Royer Z L, Tackes C, Lesar R, Napolitano R E 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 214901
- [18] Lee J, Rodriguez J E, Hyers R W, Matson D M 2015 *Metall. Mater. Trans. B* **46** 2470
- [19] Cao L, Cochrane R F, Mullis A M 2015 *Intermetallics* **60** 33
- [20] Xu D, Duan G, Johnson W L, Garland C 2004 *Acta Mater.* **52** 3493
- [21] Lee E S, Ahn S 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 3231
- [22] Wang W L, Li Z Q, Wei B 2011 *Acta Mater.* **59** 5482
- [23] Alford T L, Gale W F, Totemeir T C 2015 *Smithells Metals Reference Book* (Elsevier) 8–2
- [24] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [25] Jackson K A, Hunt J D 1988 *Dyna. Curv. Front.* 236363
- [26] Kurz W, Trivedi R 1991 *Metall. Trans. A* **22** 3051

Rapid solidification mechanism of liquid quinary Ni-Zr-Ti-Al-Cu alloy investigated by high-speed cinematography*

Xu Shan-Sen Chang Jian Wu Yu-Hao Sha Sha Wei Bing-Bo[†]

(MOE Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 13 June 2019; revised manuscript received 10 July 2019)

Abstract

The ability to undercool and solidification mechanism of liquid quinary $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{28.5}\text{Ti}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_5$ alloy are investigated by electromagnetic levitation (EML) and drop tube (DT) technique. Under the EML condition, the maximum undercooling of levitated alloy can reach up to 290 K ($0.21 T_L$). Under the DT condition, the alloy achieves higher undercooling than EML, and solidifies finally into metallic glass. At lower undercooling, the solidification structure of the alloy is composed of primary Ni_3Ti phase, secondary $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ phase and eutectic ($\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7+\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$) phase. With the rise of undercooling, the solidification structure displays the following evolution events: phase morphology refinement, primary phase inhibition, phase number reduction, and amorphous phase formation.

By using the high-speed cinematography technique, three nucleation modes are distinctly observed on the levitated alloy melt surface at the beginning of solidification, that is, single-point nucleation, multi-point nucleation and annular nucleation. The levitation state corresponding to single-point mode nucleation is relatively stable, and the alloy undercooling is also relatively low. The annular nucleation only occurs in the case with high rotation speed, and the undercooling is greater than 208 K. The discrepancy between nucleation modes is due to the He gas flow for forced cooling.

The theoretical calculations indicate that the alloy droplets achieve high undercooling and large cooling rate under the DT condition. The experimental results show that when the droplet diameter decreases to 498 μm , the amorphous phase begins to appear in the alloy particles. It is noteworthy that the amorphous phase is preferentially formed inside the droplet, but not on the outer surface. The morphology of solidification structure reveals that different regions of the droplet have various local undercoolings, which result in the distribution characteristics of amorphous phase. The volume fraction of amorphous phase increases linearly with the decrease of particle diameter. When the droplet diameter decreases to 275 μm , the alloy droplets are completely frozen into glassy particles.

The average eutectic spacing values are also measured at different alloy undercoolings. Compared with the classical binary eutectic growth model, the experimental eutectic growth law exhibits a large deviation in index. This indicates that the eutectic growth in multicomponent alloys displays more complex kinetic characteristics.

Keywords: electromagnetic levitation, drop tube, undercooling, rapid solidification

PACS: 64.70.kd, 78.66.Bz, 81.05.Kf, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.68.20190910

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51771154, 51327901) and the Key Research and Development Program of Shaanxi (Grant No. 2019GY-152).

[†] Corresponding author. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn