

微重力条件下 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的 凝固组织形态^{*}

刘日平^{①②} 赵建华^① 张湘义^① 贺端威^①

秦志成^① 许应凡^① 王文魁^①

(^①中国科学院物理研究所, 北京 100080; ^②燕山大学材料工程学院, 秦皇岛 066004)

摘要 研究了地面正常重力及卫星搭载微重力条件下 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的凝固组织形态的差异. 发现重力条件下的凝固组织为典型的树枝状初生相和典型的层片状共晶组织; 而微重力条件下的初生相呈粒块状, 共晶组织为网络状. 凝固组织形态的差异主要是由于合金类型(初生相 Pd_3Si 为化合物结构类型)以及重力引起的浮力对流增大了界面前沿液相原子的传递能力、减小了溶质边界层的厚度使得晶体长大速度增加造成的.

关键词 凝固 微重力 组织形态

$\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金是一种典型的易形成非晶的合金体系. 早期人们对 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的研究较多, 利用落管研究了它的凝固过程, 并获得了微米量级的非晶玻璃^[1, 2]. $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的正常凝固组织是由枝晶状的初生相 Pd_3Si 和两相共晶($\text{Pd} + \text{Pd}_3\text{Si}$)组成. 但在极端条件(如快速冷却、无容器、高压、微重力等)下, 其凝固过程中的相选择及所形成相的形态会发生明显变化. 利用挤压淬火的方法(squeeze quenching), Chen 和 Miller 获得了非晶态^[2], Lacy 利用落管也得到了非晶组织^[3]; 毛自力等人^[4, 5] 利用落管研究了 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的过冷、形核及亚稳相的形成, 在小于 400 μm 的小球中发现了 Pd 的固溶体相, 在较大的金属小球中则观察到了 Pd_3Si 金属间化合物相; 孙力玲等人^[6, 7] 也利用落管手段研究了该合金的凝固组织的演化过程. 采用分形分析的方法对不同直径合金小球凝固组织中的初生相形貌进行了定量描述.

虽然落管是地面模拟微重力环境的非常便利的手段, 但由于其微重力时间短, 凝固过程中的微重力效应往往被无容器效应所掩盖, 很难将微重力对凝固过程的影响从其中分离出来. 要想搞清楚微重力对凝固过程的影响, 空间微重力条件是最理想的手段. 本实验利用中国返回卫星搭载提供的微重力环境研究了 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金凝固过程中的微重力效应.

1 实验方法

制备 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的原材料 Pd, Au 和 Si 的纯度分别为 99.9%, 99.99% 和

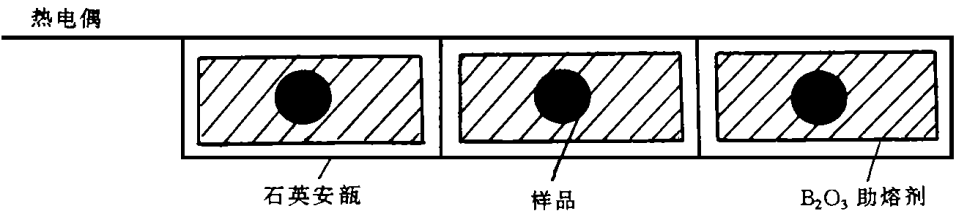


图 1 安瓿封装结构

99.999%，样品($\phi 3.5\text{mm}$)经氩弧炉内熔炼后真空封装于石英安瓿内(真空度为 10^{-4} Pa)，封装结构如图 1 所示．将安瓿置于加热炉内进行凝固实验，部分样品是利用中国返地卫星进行的搭载实验(微重力水平为 10^{-6} g)，其余样品是按同样加热-冷却条件(如图 2 所示)进行的地面正常重力水平下的比较实验．

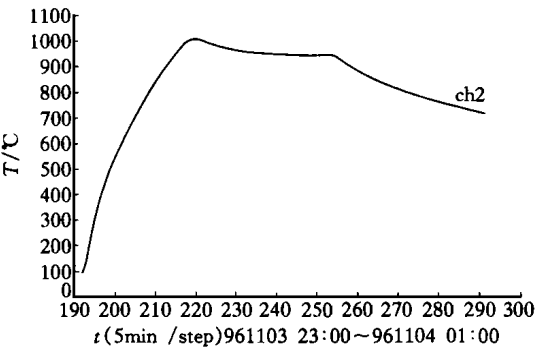


图 2 加热冷却曲线

2 实验结果

X 射线衍射结果表明在正常重力条件和微重力条件下的凝固组织中只存在两个相即 Pd_3Si 和 Pd ．显微组织观察(如图 3 所示)显示两种条件下得到的组织组成为初生相 Pd_3Si 和共晶组织 $\text{Pd}_3\text{Si} + \text{Pd}$ 固溶体，但其形貌却有明显不同．在重力条件下，其初生相呈现出树枝状特征，共晶组织是典型的层片状；微重力条件下，初生相为粒状或长块状，无树枝状特征，其共晶组织是包围初生相的网络状．

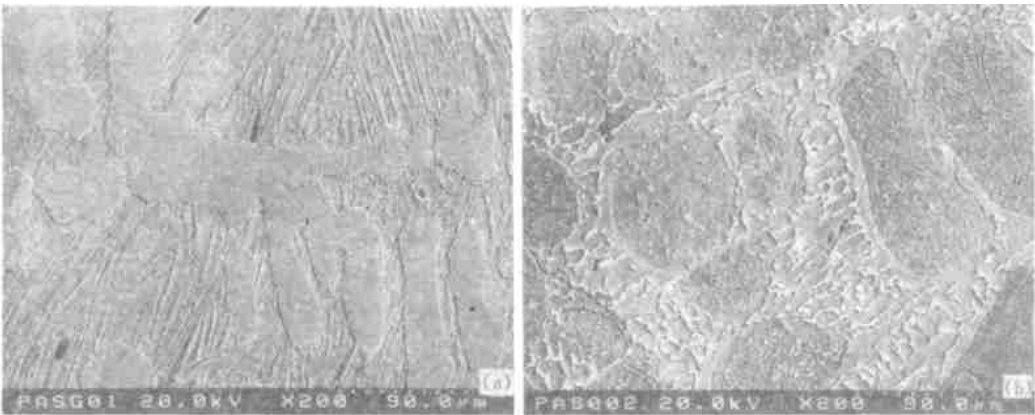


图 3 重力条件(a)及微重力条件(b)下凝固组织特征

3 结果讨论

3.1 重力及微重力条件下固-液界面前沿溶质原子的分布

考虑图 4(a)所示的二元模型合金体系，对于正在生长着的初生相的前沿，由于合金凝固

过程中的分凝特征, 必然会造成固-液界面前沿溶质原子的富集, 其富集程度对于一定的合金成分和在特定的冷却条件下主要取决于界面前沿溶质原子的传递能力. 当固-液界面前沿液相存在强烈对流(如搅拌)时, 溶质原子的传输会因此而大大增强, 界面前沿溶质的富集也会大大降低; 而当界面前沿只存在溶质扩散时, 原子输运能力降低, 将会造成固-液界面前沿溶质原子的严重富集. 微重力条件克服了地面上由于重力引起的浮力对流作用, 液相中的溶质传递

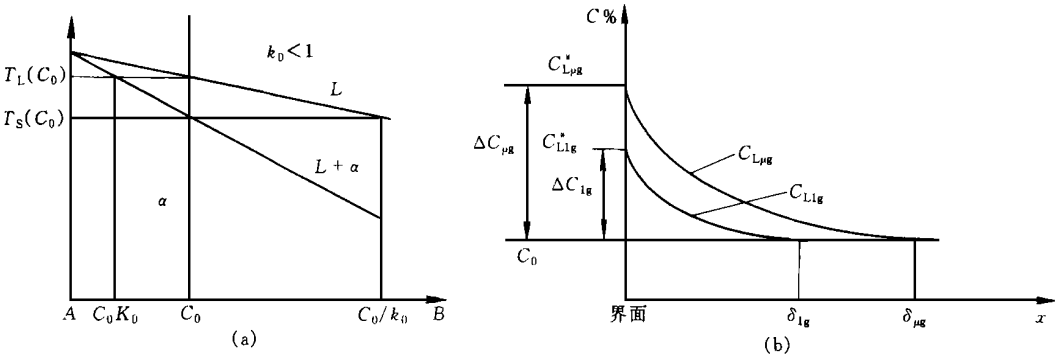


图 4 A-B 二元模型合金相图(a)及其在重力和微重力条件下的溶质分布示意图(b)

过程近于扩散过程, 界面前沿液相浓度 $C_{L\mu g}^* = C_0/k_0$, 溶质边界层厚度为 $\delta_{\mu g}$; 在地面正常重力条件下, 如果重力作用足以引起固-液界面前沿的溶质对流, 则在对流作用下, 固-液界面前沿的溶质分布将发生变化, 固-液界面处液相浓度 $C_{Llg}^* < C_0/k_0$, 且 $\delta_{lg} < \delta_{\mu g}$, 说明微重力条件更容易造成固-液界面前沿溶质原子的富集, 如图 4(b)所示. 根据固-液界面前沿溶质原子的分布规律^[8], 生长达到稳定状态时两种条件下的界面前沿浓度分布分别为

$$C_{L\mu g} = C_0 \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) e^{-\frac{v}{D_L} x} \right], \tag{1}$$

$$\frac{C_{Llg} - C_0}{C_{Llg}^* - C_0} = 1 - \frac{1 - e^{-\frac{v}{D_L} x}}{1 - e^{-\frac{v}{D_L} \delta_{lg}}}, \tag{2}$$

正是由于微重力条件加重了固-液界面前沿的溶质富集必然会引起比正常重力条件下更为严重的成分过冷从而更易导致界面失稳, 其结果是导致晶体发展为发达的树枝晶. 但实际结果表明, 微重力条件下获得了粒块状初生相, 而重力条件下却得到了典型的树枝晶形态, 恰与上述以热力学为基础的成分过冷判据的分析结果相反. 作者认为, 成分过冷判据只能说明热力学上存在这样的趋势, 但不能描述晶体生长的动力学过程. 由于动力学因素决定着生长过程, 因此更应该从动力学方面着手来分析微重力条件对晶体形态的影响^[9~12].

3.2 重力及微重力条件下晶体生长过程的动力学分析

金属及合金的凝固结晶过程主要包含两个阶段, 即形核与长大. 在过冷液相中的形核过程往往决定了所形成相的类型, 而后续的长大过程是决定其相形态的更重要的因素. 晶核一旦形成之后, 为使其继续长大, 液相原子必须穿过液-固界面向固相附着. 因此晶体的进一步长大受着原子向固-液界面附着动力学条件的影响. 这包含两个方面的影响, 一是界面本身接纳来自液相原子的能力, 另一方面是液相供应生长所需原子的能力.

3.2.1 固-液界面前沿溶质原子的输运能力 凝固过程中固-液界面前沿存在着一个溶质边界层,在边界层内溶质原子的输运过程依靠扩散进行,边界层以外的流体内溶质原子的输运过程不仅要依靠扩散过程更重要的是要依靠对流的贡献.为了方便地展示重力及微重力条件对溶质原子输运能力的影响,Froberg 和 Tensi^[13,14] 等人将对流对溶质传递的作用看作对有效溶质传递系数的贡献.即

$$D_L^{\text{eff}} = D_L^{\text{a}} + D_L^{\text{conv}}, \quad (3)$$

或者针对重力及微重力条件下

$$D_{L1g}^{\text{eff}} = D_{L1g}^{\text{a}} - D_L^{\text{bconv}}, \quad (4)$$

其中 D_L^{eff} 为溶质有效或综合传输系数, D_L^{a} 为纯扩散系数, D_L^{conv} 为各种对流的贡献部分, D_{L1g}^{eff} 为微重力条件下的溶质传输系数, D_{L1g}^{a} 为重力条件下的溶质传输系数, D_L^{bconv} 为浮力对流对溶质传输的贡献部分,可见,地面正常重力条件下由于重力诱发浮力对流的存在而使固-液界面前沿溶质原子的输运能力增加.对 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金的地、空对比实验结果表明,地面正常重力条件下的溶质原子的输运系数是空间微重力条件下的 1.5~2.0 倍^[10].

3.2.2 固-液界面接纳液相原子的能力与晶体类型 经典的凝固理论中固-液界面形态可简单地分为粗糙界面和光滑界面两种形式,并相应地出现连续生长和侧面生长两种模式.以往关于晶体生长的理论研究,较多地侧重界面形态以及界面过冷度对生长速度的影响.实际上,晶体生长是一个非常复杂的物理过程,它还与相类型、溶质浓度等因素有关,尤其对于具有化合物结构类型的结晶相,其生长过程显著不同于纯金属、固溶体等相的生长过程.金属间化合物具有特定的晶体结构和较为严格的原子配比,例如 Pd-Si 系合金中的 Pd_3Si 为斜方晶, Pd 与 Si 的原子比为 3:1. 其生长过程中需将多余的溶质或溶剂的原子排斥到固-液界面前沿并形成多余原子的富集层.

假如由 A 和 B 组成的二元体系凝固过程中形成化合物 AB(原子比为 1:1). 为了简化分析,以图 5 所示二维生长模型为例.当界面上出现一个 A 原子的空位位置,如果忽略 A、B 原子间的键能作用,单从原子占据空间位置的几何关系出发,那么由液态中 A 原子跃迁而占据该空位的可能性必将与界面前沿液相的浓度有关系. A 原子的浓度越高,该空位被 A 原子占据的可能性越大.

在化合物的生长过程中,多余的原子被排斥到固-液界面前沿造成原子富集并增加了错排的可能性,从而降低了化合物的生长速度.

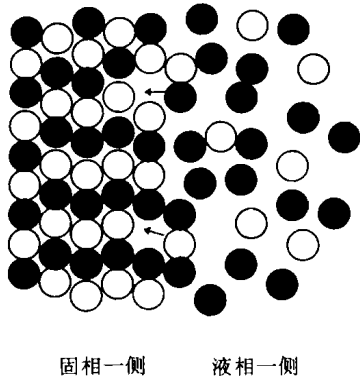


图 5 金属间化合物 A-B 长大示意图

基于上述分析,经典的晶体生长速度的关系

式中应当增加一个晶体结构(包括原子配比)和固-液界面前沿液相浓度等造成的影响因子 $f(s, c)$,形成化合物时 $f(s, c) < 1$;界面前沿溶质富集越严重, $f(s, c)$ 越小;微重力条件比重力条件下界面前沿溶质富集更严重,使 $f(s, c)$ 变小从而造成晶体生长速度的降低. $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_{6.5}\text{Si}_{16.5}$ 合金在凝固过程中首先要析出初生相 Pd_3Si ,属于具有较为严格的原子配比的化合物结构类型,由上述分析可见,生长过程中固-液界面前沿溶质原子富集

严重且长大速度慢.

3.3 重力对 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金凝固组织形貌的影响

虽然从热力学上分析, 微重力条件下初生相 Pd_3Si 更具有发展为发达的树枝晶的趋势. 但从动力学上看, 微重力条件降低了有效溶质传输系数 D_L^{eff} , 使初生相化合物生长过程中 Pd 原子富集在固-液界面前沿, 从而影响了其生长速度. 当晶体长大前方出现突出部分, 由于该突出部分前沿溶质浓度最高, 使该部位生长速度变慢, 抑制了该突出部位的长大速度, 凝固过程的进一步发展只有依靠远处化学成分合适的区域再次形核, 最终造成 Pd_3Si 成长为颗粒状的形态且晶体数量多. 与此相反, 在重力条件下, 一方面由于重力条件使有效溶质输运系数增大直接引起了晶体长大速度的增加, 另一方面它又使得界面前沿溶质富集程度减弱又间接增加了晶体长大速度, 一旦晶体长大前方出现突出部分也因该区域界面前沿溶质富集程度较轻而有利于化合物在这些部位的生长, 最终形成发达的树枝形态.

同样的分析可用来解释微重力条件及重力条件对共晶组织形貌的影响. 初生相的生长造成残余液相成分越来越接近共晶成分, 一旦达到共晶成分, 将发生共晶反应. 共晶凝固过程中 Pd_3Si 和 Pd 固溶体两相将协调生长. 地面正常重力条件下, 由于浮力对流的存在使得固-液界面前沿液相溶质原子有效传输系数增加, 直接增加了两晶体的生长速度, 另一方面也因浮力对流削弱了固-液界面前沿溶质原子的富集, 有利于两相的协调生长. 另外, 两相协调生长过程中, 界面前沿原子的横向扩散能力也因对流的存在而加强. 因此在地面上得到了典型的层片状共晶组织特征. 而微重力条件下, 由于无重力引起的浮力对流的作用使得界面前沿液相中出现了严重的溶质富集, 进一步向前生长会遇到更大困难, 而在侧向的溶质富集程度较弱, 生长较快, 使得每相的生长中会改变方向, 而形成子图中所示奇异的网络状特征.

4 结论

(1) 重力及微重力条件下 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的凝固组织均为初生相 Pd_3Si 和两相共晶 ($\text{Pd}_3\text{Si} + \text{Pd}$ 固溶体) 组成.

(2) 不同的重力水平获得了不同的相形貌. 微重力条件下, 初生相呈粒块状, 共晶组织为网络状; 重力条件下, 初生相呈典型的树枝状, 共晶组织为典型的层片状.

(3) 相形貌的差异主要是由于初生相为化合物类型, 生长过程易受固-液界面前沿动力学因素影响而造成的. 重力引起的浮力对流增加了界面前沿液相原子的传递能力, 减小了溶质边界层的厚度, 增加了晶体长大速度从而形成了典型的树枝状组织特征. 而在微重力条件下界面前沿的溶质原子富集严重, 影响了初生相生长过程中所需原子的供应和多余原子的迁移, 抑制了其生长速度, 最终形成了粒块状形态.

参 考 文 献

- 1 Steinberg J, Lacy L L, John J. Production of bulk amorphous $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ in a containerless low-gravity environment. Appl Phys Lett, 1981, 38: 135 ~ 137
- 2 Chen H S, Miller C E. A rapid quenching technique for the preparation of thin uniform films of amorphous solids. Rev Sci Instr, 1970, 41: 1 237 ~ 1 238

- 3 Lacy L L, Robinson M B, Rathz T J. Containerless undercooling and solidification in drop-tubes. *J Cryst Growth*, 1981, 51: 47~60
- 4 Mao Z L, Li C R, Wang W K, et al. Phase formation in drop-tube processing from undercooled $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ melt. *J Mater Sci*, 1993, 28: 4 850~4 854
- 5 毛自力, 李超荣, 王文魁, 等. 落管中 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的固化动力学及亚稳相的形成. *物理学报*, 1992, 41: 1 753~1 758
- 6 Sun L L, Wu Q, Wang W K, et al. Microstructure of $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ alloy droplet solidified in a drop-tube process. *J Mater Sci Technol*, 1996, 12: 385~388
- 7 Sun L L, Wu Q, Wang W K, et al. Decomposition of metastable phases and formation of amorphous silicon in $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ alloy. *J Mater Sci Lett*, 1996, 15: 922~924
- 8 胡汉起. 金属凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 117~171
- 9 王深强, 李庆春, 贾 均. 重力及微重力条件下二元合金凝固界面稳定性分析. 见: 全国微重力科学和应用学术会议文集. 苏州, 1991. 97~100
- 10 Liu R P, Sun L L, Wang W K, et al. Evaluation of effective mass transport coefficients through comparison of solidification on the ground and on board a satellite. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 64~65
- 11 Liu R P, Sun L L, Wang W K, et al. Solidification characteristics of $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ alloy under microgravity condition. *Science in China, Ser A*, 1997, 40(7): 662~667
- 12 Liu R P, Sun L L, Wang W K, et al. Differences in microstructure and solute distribution of $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ alloy solidified in space and on the ground. *Microgravity Q*, 1996, 2-3: 139~141
- 13 Tensi H M, Rosch R. Large thermoconvection at dendritic-eutectic solidification of an AlSi11-alloy. In: *Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D-2*. Bonn, DARA, 1995. 394~399
- 14 Froberg G. *Materials Science in Space*. Berlin: Springer-Verlag, 1986. 118~122