

金属微滴快速凝固的过冷度研究*

高玉来 官万兵 翟启杰 徐匡迪

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要 建立了金属微滴快速凝固过冷度的数学模型, 分析了金属微滴快速凝固过冷度的影响因素, 并定义参数 $\zeta = \sigma_{SL}^3/(T_L \Delta H^2)$ 为微滴凝固过冷度变化的影响因子. 研究表明, 金属微滴快速凝固的过冷度大小随着凝固条件不同而变化, 并主要是由于影响因子随条件不同发生改变所致, 影响因子越大, 可获得的相对过冷度也就越大. 快速凝固微滴的固液界面能、结晶潜热等参数会随微滴凝固条件的变化而发生改变.

关键词 微滴 快速凝固 相对过冷度 影响因子

1950 年Turnbull^[1]将Cu和Ni等 18 种金属弥散成直径为 10~100 μm 的微滴, 使其获得了 $0.18T_L$ 左右的大过冷度. Volkmann等人^[2]利用熔融玻璃净化技术使 Co-Pd合金过冷度达到了 $0.3T_L$. 而迄今在液态金属中获得的最大过冷度是 Perepezko^[3]利用乳化法使 20 μm 的Ga获得了 $0.58T_L$ 的过冷度. 深过冷是金属微滴快速凝固的一个重要参数, 通过深过冷熔融金属微滴能够获得非晶、准晶、微晶及单晶等特殊的凝固组织^[4].

众多研究表明^[5~10], 金属微滴快速凝固条件发生改变, 可以促使过冷度同时发生变化. Jian等人^[4]从形核速率出发, 对金属熔体异质形核进行了理论分析, 发现了液态金属最大过冷度不超过金属熔点的 $2/3$, 并受异质核心润湿角的影响. 然而, 金属微滴快速凝固的过冷度随凝固条件不同而变化的根源尚未可知, 亟待解决. 本文从临界形核功角度出发, 建立了金属微滴快速凝固均质形核过冷的数学模型, 定义了参数 $\zeta = \sigma_{SL}^3/(T_L \Delta H^2)$ 为微滴凝固过冷度的影响因子, 并对影响均质形核过冷度变化的因素进行了分析.

1 金属微滴快速凝固过冷度数学模型的建立

根据形核理论, 当液滴的单位体积中原子数为 N 时, 则晶胚数目为 N_i , 并可

收稿日期: 2005-01-18; 接受日期: 2005-07-01

* 国家自然科学基金(批准号: 50401023)和上海市科委专项计划(批准号: 0452nm062)资助项目

由Boltzmann公式求得^[11]:

$$N_i = N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT_N}\right), \quad (1)$$

式中, ΔG^* 为临界形核功, k 为Boltzmann常数, T_N 为凝固温度.

由(1)式可得

$$\Delta G^* = -kT_N \ln \frac{N_i}{N}. \quad (2)$$

又因为凝固温度可由下式表示^[12]:

$$T_N = T_L - \Delta T, \quad (3)$$

式中, T_L 为理论结晶温度, ΔT 为凝固过冷度.

把(3)式代入(2)式可得

$$\Delta G^* = -k(T_L - \Delta T) \ln \frac{N_i}{N}. \quad (4)$$

当金属微滴尺寸极小且无器壁接触时, 微滴内含有的异质形核核心极少, 可近似认为液滴均质形核, 同时在表面张力作用下, 液滴成球形. 此时, 微滴均质形核的临界形核功又可由下式求出^[13]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \sigma_{SL}^3 \left(\frac{T_L}{\Delta T \Delta H} \right)^2, \quad (5)$$

式中, σ_{SL} 为固液界面能, ΔH 为结晶潜热.

根据(4)和(5)式可得

$$-k(T_L - \Delta T) \ln \frac{N_i}{N} = \frac{16\pi}{3} \sigma_{SL}^3 \left(\frac{T_L}{\Delta T \Delta H} \right)^2. \quad (6)$$

经过整理, 公式可简化如下:

$$\Delta T^3 - T_L \Delta T^2 + \frac{16\pi \sigma_{SL}^3 T_L^2}{3k \Delta H^2 (\ln N - \ln N_i)} = 0. \quad (7)$$

根据(7)式, 金属微滴凝固的相对过冷度方程可表示为

$$\psi^3 - \psi^2 + \frac{16\pi \sigma_{SL}^3}{3k T_L \Delta H^2 (\ln N - \ln N_i)} = 0, \quad (8)$$

式中, ψ ($\psi = \Delta T/T_L$)定义为微滴凝固的相对过冷度, 由 ψ 的物理意义可知 $0 < \psi < 1$.

2 金属微滴快速凝固过冷度数学模型的求解

方程(8)的解即为金属微滴快速凝固的相对过冷度, 为了得到金属微滴快速凝固的过冷度, 需要对方程(8)进行数学求解.

由(8)式可得

$$\psi^3 - \psi^2 = -\frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3kT_L\Delta H^2(\ln N - \ln N_i)}. \quad (9)$$

令

$$F(\psi) = \psi^3 - \psi^2, \quad (10)$$

$$\beta = -\frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3kT_L\Delta H^2(\ln N - \ln N_i)}, \quad (11)$$

将(10)式对 ψ 进行一次微分可得

$$F'(\psi) = 3\psi^2 - 2\psi. \quad (12)$$

令 $F'(\psi) = 0$, 则可得到

$$\psi = 2/3. \quad (13)$$

根据(10)和(11)式, 可得到如图 1 所示的金属微滴快速凝固均质形核过冷度的计算结果. 图 1 中 ψ_1 和 ψ_2 是方程(8)的两个数值解, 相对应的即为金属微滴快速凝固的相对过冷度. 当 $F'(\psi) = 0$ 时, $F(\psi)$ 取极值. 对于同一凝固条件而言, 微滴凝固的过冷度是一定值, 即只能在 $\psi = \psi_1$ 或 $\psi = \psi_2$ 两者中取其一. 由图 1 可见, 当 $F(\psi) \leq F(\psi)_{\text{ext}}$ 时, $F(\psi)$ 为单调减函数; 当 $F(\psi) \geq F(\psi)_{\text{ext}}$ 时, $F(\psi)$ 为单调增函数. 假设 $\psi = \psi_2$ 有实际意义, 即当 $F'(\psi) = 0$ 时, ψ_2 的值应为最小值, 意味着微滴在凝固时其最小相对过冷度为 $2/3$, 即 $\Delta T \geq 2/3 T_L$, 这显然与金属凝固实际情况不符. 因此, 当 $F'(\psi) = 0$ 时, ψ 的值应为最大值, 即对金属凝固的实际情况而言, ψ_1 有物理意义, 亦即 ψ_1 为微滴凝固过冷度的惟一解. 当 $F(\psi)$ 与 β 相切时, 金属微滴快速凝固过冷度方程(8)的解达到极值, 根据(12)和(13)式可得, 该解为 $\psi_{\text{ext}} = 2/3$. 此时, $\Delta T/T_L = 2/3$, 即 $\Delta T = 2/3 T_L$, 该过冷度就是金属微滴快速凝固均质形核所能达到的最大过冷度, 计算结果与文献 4 吻合, 进一步验证了本模型的合理性.

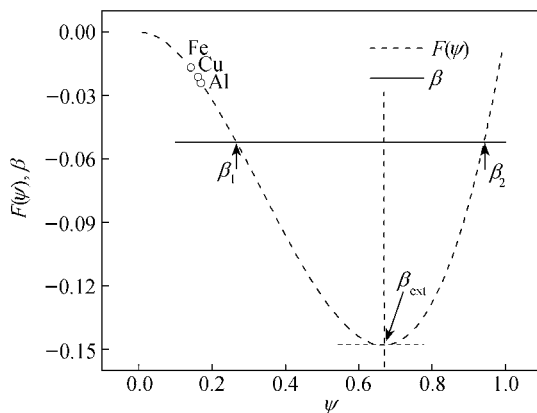


图 1 金属微滴快速凝固过冷度变化的数学求解

3 金属微滴快速凝固过冷度的影响因素讨论

冷却速率与合金成分是影响金属微滴快速凝固过冷度的主要因素. 金属微滴合金成分相同, 冷却速率不同, 过冷度大小不同^[14]. 同样, 冷却速率相同, 不同合金成分的微滴快速凝固过冷度大小也不同^[15].

从图 1 及(10)和(11)式可知, 不同条件下的金属微滴快速凝固的过冷度大小不同, 主要取决于 β 的变化, 而 β 中可变参数只有固液界面能 σ_{SL} 、结晶潜热 ΔH 、理论结晶温度 T_L 以及晶胚数目 N_i . 由于液滴的单位体积中的晶胚数远低于其中的原子数, 即 $N_i \ll N$, 故而 $\ln N_i \ll \ln N$, 因此晶胚数目 N_i 的变化而产生的影响基本上可以忽略. 因此, 对 β 变化起主要决定作用的是参数固液界面能 σ_{SL} 、结晶潜热 ΔH 以及液相线温度 T_L . 我们把这一过冷度的主要影响因素 $\zeta = \sigma_{SL}^3/(T_L \Delta H^2)$ 定义为过冷度变化的影响因子. 显然, 合金成分和冷却速率不同, 金属微滴快速凝固的过冷度大小不同, 根本在于合金成分与冷却速率的变化促使了过冷度影响因子 $\zeta = \sigma_{SL}^3/(T_L \Delta H^2)$ 的大小发生变化, 从而造成金属微滴快速凝固过冷度大小的差异.

由此可见, 可变参数固液界面能 σ_{SL} 、结晶潜热 ΔH 及理论结晶温度 T_L 会随着合金成分和冷却速率的变化而改变, 从而导致过冷度影响因子 ζ 大小不同. 因此, 金属微滴合金成分不同, 固液界面能 σ_{SL} 、结晶潜热 ΔH 及理论结晶温度 T_L 都可能不同. 此外, 当微滴尺寸不够小时, 微滴表面效应可以忽略不计^[16], 理论结晶温度通常认为不变. 此时, 成分相同的金属微滴凝固冷却速率不同, 只有可变参数固液界面能 σ_{SL} 和结晶潜热 ΔH 发生改变.

为了验证上述分析结果, 根据(11)式, 代入相关热力学参数数据, 分别对金属Al, Cu和Fe的过冷度进行了计算, 结果如图 1 所示. 从图中可以得知, 金属Al, Cu和Fe的相对过冷度分别为 0.17, 0.162 和 0.142, 与文献^[17]报道的过冷度略有偏差, 主要是因为本文计算过程中未考虑微滴凝固的曲率效应产生的影响. 然而, 无论是本文的计算结果还是文献^[17]的报道, 所得的过冷度都相对较小, 这充分表明, 采用现有的热力学参数计算随凝固条件发生变化的过冷度是不合适的. 进一步分析可知, 此过冷度条件下的金属Al, Cu和Fe所对应的影响因子 ζ 分别为 1.05×10^{-24} , 8.42×10^{-25} 和 7.37×10^{-25} . 这一计算结果表明, 影响因子 ζ 越大, 相对过冷度越大.

4 结论

(i) 凝固条件不同, 金属微滴快速凝固的过冷度随之改变, 根本原因是由于影响因子 $\zeta = \sigma_{SL}^3/(T_L \Delta H^2)$ 随条件发生变化. 影响因子越大, 相对过冷度越大.

(ii) 金属微滴快速凝固的参数如理论结晶温度、结晶潜热和固液界面能等会随着凝固条件的不同而发生变化.

参 考 文 献

- 1 Turnbull D, Cech R E. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets. *J Appl Phys*, 1950, 21: 1022~1028
- 2 Volkmann T, Wilde G, Willnecker R, et al. Nonequilibrium solidification of hypercooled Co-Pd melts. *J Appl Phys*, 1998, 83(6): 3028~3034[DOI]
- 3 Perepezko J H. Nucleation in undercooled liquids. *Mater Sci Eng*, 1984, A65: 125~135
- 4 Jian Z Y, Chang F, Ma W H, et al. Nucleation and undercooling of metal melt. *Sci in China E*, 2000, 43: 113~119
- 5 Wang N, Wei B. Rapid solidification behaviour of Ag-Cu-Ge ternary eutectic alloy. *Mater Sci Eng*, 2001, A 307: 80~90[DOI]
- 6 Yao W J, Wang N, Wei B. Rapid solidification of highly undercooled Co-30%wtSn alloy. *J Mater Sci Lett*, 2002, 21: 357~360[DOI]
- 7 Liu R P, Volkmann T, Herlach D M. Undercooling and solidification of Si by electromagnetic levitation. *Acta Mater*, 2001, 49: 439~444[DOI]
- 8 Yao W J, Wang N, Wei B. Containerless rapid solidification of highly undercooled Co-Si eutectic alloys. *Mater Sci Eng*, 2003, A344: 10~19
- 9 Perepezko J H, Sebright J L, Wilde G. Undercooling and solidification of atomized liquid droplets. *Mater Sci Eng*, 2002, A326: 144~153
- 10 Biswas K, Phanikumar G, Chattopadhyay K, et al. Rapid solidification behaviour of undercooled levitated Fe-Ge alloy droplets. *Mater Sci Eng*, 2004, A 375-377: 464~467
- 11 Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*. 3rd edition. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1989
- 12 Chung M, Rangel R H. Parametric study of metal droplet deposition and solidification process including contact resistance and undercooling effects. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001, 44: 605~618[DOI]
- 13 Busch R, Gartner F, Borchers C, et al. Microstructure development during rapid solidification of highly supersaturated Cu-Co alloys. *Acta Metall Mater*, 1995, 43: 3467~3475[DOI]
- 14 李 强, 朱玉英, 何云华, 等. DSC 法研究 Ge 熔体的过冷及凝固. *中国科学, G 辑*, 2004, 34: 241~246
- 15 Liu Y Z, Chen Z H, Wang J N. Large undercooling rapid solidification and nucleation mechanism in multi-stage atomization. *Sci Tech Adv Mater*, 2001, 2: 181~184[DOI]
- 16 Iehinose N, Czaki Y, Kashu S. *Superfine Particle Technology*. London, Berlin Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1992
- 17 胡汉起. *金属凝固原理*. 第二版. 北京: 机械工业出版社, 2000